

УДК 66.097.3

## УДЕЛЬНАЯ ПОВЕРХНОСТЬ И ТЕПЛОТА ПОГРУЖЕНИЯ ГОПКАЛИТА

А. В. Завадский\*, С. Н. Ткаченко, С. Г. Киреев\*\*, В. М. Мухин\*\*, В. В. Чебыкин\*\*,  
В. Н. Клушин\*, Д. Э. Тепляков\*

(кафедра физической химии)

**Исследована взаимосвязь удельной поверхности, теплоты погружения и адсорбционной способности гопкалита. Показано, что указанные характеристики катализатора зависят от способа его получения. Установлено, что увеличение температуры предварительной термообработки с 300 до 700° приводит к значительному уменьшению удельной поверхности гопкалита, однако удельная теплота погружения изменяется при этом незначительно.**

Гопкалит, катализатор на основе диоксида марганца и оксида меди, начиная с 20-х годов прошлого столетия используют для окисления оксида углерода, а в последние десятилетия и для разложения озона. Причем, с одной стороны, при окислении оксида углерода гопкалит отравляется парами воды, а с другой – его активность при разложении озона во влажном потоке заметно уменьшается [1]. По этой причине исследование системы «гопкалит–вода» представляет интерес как в теоретическом плане, так и с практической точки зрения. Из литературы известно, что активность в окислении оксида углерода пропорциональна адсорбционной способности гопкалита по отношению к парам воды [2], т.е. каталитический яд выступает в роли индикатора активных центров. Было бы логично предположить, что наблюдаемая корреляция связана со свойствами поверхности гопкалита. При этом энергетика взаимодействий в системе «гопкалит–вода» может быть оценена с помощью измерения теплоты погружения в жидкий адсорбат. Этот метод не требует сложного оборудования и в то же время достаточно информативен [3]. Изучению взаимосвязи удельной поверхности, адсорбционной способности гопкалита и его теплоты погружения в воду посвящена настоящая работа.

### Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были использованы гопкалит ГФГ [4], а также гопкалит MSA (США) и гопкалит Moleculite (Великобритания).

Для измерения теплоты погружения ( $Q$ ) использовали установку, состоящую из стеклянного пикнометра, снабженного точным термометром и размещенном в воздушном термостате. Измерения проводили при температуре 20°. Тепловые эффекты были измерены с точностью 2,5–5,0%. Перед погружением в жидкий адсорбат находящиеся в герметичных стеклянных ампулах прокаленные образцы термостатировали при температуре опыта в течение 2 ч. Удельную поверхность ( $S_{уд}$ ) определяли методом тепловой десорбции азота и на основании полученных данных рассчитывали удельную теплоту погружения ( $Q_{уд}$ ). Адсорбционную способность в отношении паров воды ( $a$ ) оценивали по методике, описанной в работе [2]. Перед началом измерений образцы катализаторов предварительно прокаливали в течение 2 ч при температуре от 180 до 700°.

В работе было исследовано влияние температуры термообработки на величину удельной поверхности гопкалита ГФГ и его адсорбционную способность. Результаты представлены на рис. 1.

\* РХТУ им. Д.И. Менделеева; \*\* ГУП ЭНПО «Неорганика», г. Электросталь Московской области.

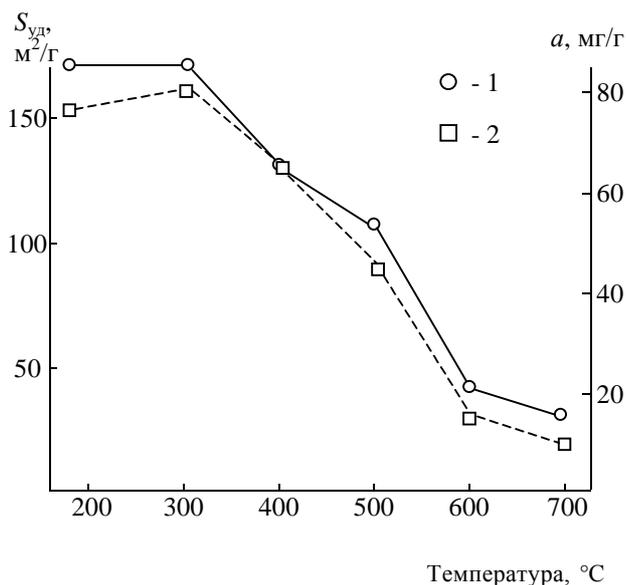


Рис. 1. Влияние температуры термообработки на удельную поверхность (1) и адсорбционную способность (2) гопкалита

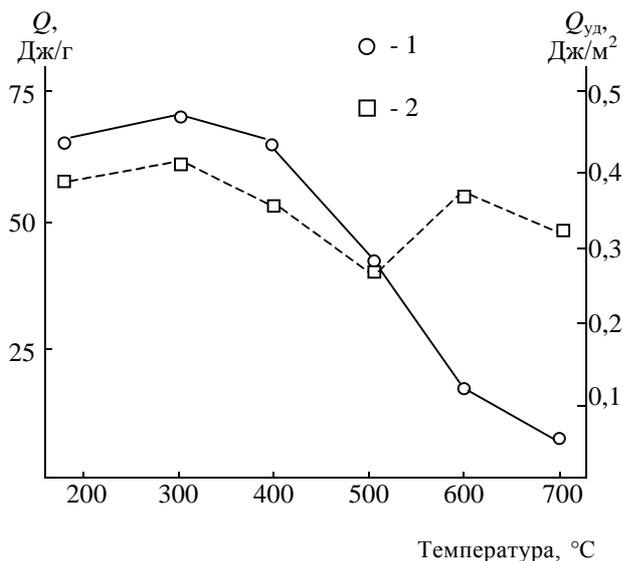


Рис. 2. Влияние температуры термообработки на теплоту (1) и удельную теплоту (2) погружения гопкалита

Увеличение температуры прокаливания со 180 до 300° не влияет на величину удельной поверхности, последняя начинает снижаться после термообработки при 400°, а после прокаливания при 700° – уменьшается уже в 5,5 раза. Причиной наблюдаемого эффекта является спекание частиц катализатора, характерное для оксидных систем с развитой поверхностью. Наиболее значительное снижение  $S_{уд}$  обнаружено в интервале температур 500–600°. Это можно объяснить тем, что при 530–565° происходит фазовый переход  $MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3$  [5], а поскольку диоксид марганца является основным компонентом гопкалита ГФГ (70 мас.%), то это сказывается на свойствах катализатора в целом.

При повышении температуры прокаливания от 180 до 300° адсорбционная способность ГФГ незначительно увеличивается. Очевидной причиной этого является удаление физически адсорбированной воды и освобождение дополнительного количества адсорбционных центров, поскольку изменение удельной поверхности не обнаружено. В интервале температур 400–700° величина адсорбции снижается в 8 раз, что практически пропорционально изменению  $S_{уд}$ .

Таким образом, обнаруженная в работе [2] корреляция может быть дополнена и сформулирована следующим образом: активность гопкалита в окислении оксида углерода пропорциональна его удельной поверхности.

Поскольку  $S_{уд}$  и  $a$  изменяются симбатно, то возникает предположение о равномерности изменения свойств поверхности гопкалита при его термообработке. Это можно проверить, исследуя влияние температуры прокаливания на энергетику поверхности (теплоту погружения в жидкий адсорбат). Результаты представлены на рис. 2, где показано, что после прокаливания ГФГ при 180–500° характер изменения  $Q$  и  $Q_{уд}$  одинаков.

Теплота погружения незначительно увеличивается после термообработки при 300°, что связано с удалением физически адсорбированной воды. Уменьшение теплоты погру-

жения при 400 и 500° обусловлено дегидроксилированием поверхности и спеканием частиц катализатора. Прокалка при 600° приводит к увеличению  $Q_{уд}$ , в то же время  $Q$  продолжает уменьшаться. Наиболее вероятной причиной этого представляется изменение фазового состава образца, рассмотренное выше. Следовательно, образование новой фазы повышает энергетику поверхности, а снижение удельной теплоты погружения после термообработки при 700° может быть обусловлено спеканием частиц, в том числе и вновь образовавшейся фазы.

Сопоставление результатов настоящей работы с литературными данными обнаруживает значительное расхождение в величине теплоты погружения. По данным работы [6], двухкомпонентный гопкалит (70%  $MnO_2$  и 30%  $CuO$ ) после термообработки при температуре 180° имеет теплоту погружения 29,5 Дж/г. После прокаливания при той же температуре значение  $Q$  для ГФГ составляет 65,4 Дж/г. Более чем двукратное превышение требует подробного рассмотрения возможных причин такого расхождения.

Одной из причин может быть разный состав образцов. ГФГ состоит из 70%  $MnO_2$ , 15%  $CuO$  и 15% бентонитовой глины. Последняя, как показали результаты измерений, сама по себе имеет заметную теплоту погружения, равную 35,1 и 40,0 Дж/г после прокаливания при 180 и 300°. Можно предположить, что наличие связующего в ГФГ способствует формированию более развитой пористой структуры, которая способствует повышению энергетики поверхности.

Кроме того, технология производства гопкалита, исследованного в настоящей работе, отличается от классической схемы, предусматривающей отдельный синтез  $MnO_2$  и  $CuO$ , а также их последующее смешение. Исследованный в настоящей работе гопкалит ГФГ получен так называемым «ионообменным» способом [7] и имеет  $S_{уд} = 172$  м²/г, в то время как, например, для «классического» гопкалита, исследованного в работе [8], удельная

**Удельная поверхность, теплота погружения и адсорбционная способность гопкалита при температуре прокалики 300°**

Номер образца	Образец	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$Q$ , Дж/г	$Q_{уд}$ , Дж/м <sup>2</sup>	$a$ , мг/г
1	MSA	151	76,4	0,506	79,8
2	Moleculite	132	48,1	0,364	36,4
3	ГФГ	172	70,1	0,408	49,9

поверхность составляет около 60 м<sup>2</sup>/г. Учитывая, что при снижении удельной поверхности ГФГ от 172 до 31 м<sup>2</sup>/г изменение величины удельной теплоты погружения составляет не более 30%, можно сделать следующий вывод: энергетика гопкалита определяется величиной его удельной поверхности.

Однако  $S_{уд}$  – это только один из параметров, влияющих на свойства гопкалита. Не менее важным обстоятельством является способ получения диоксида марганца – основного компонента катализатора. Известно, что физико-химические свойства MnO<sub>2</sub> в значительной степени зависят от способа и условий его получения и могут существенно различаться [9]. В таблице в качестве примера такой зависимости приведены результаты, показывающие взаимосвязь удельной поверхности, адсорбционной способности и теплоты погружения ГФГ, MSA и Moleculite.

Для гопкалита MSA обнаружена наибольшая теплота погружения, несколько меньшая (на 8%) для ГФГ и значительно меньшая (на 37%) для Moleculite. Рассмотрение удельных величин дает несколько иную картину. По сравнению с образцом 1 снижение удельной теплоты

погружения у образца 3 составляет 19%, а у образца 2 – 28%. В то же время различие в адсорбционной способности у этих образцов гораздо заметнее. Адсорбция паров воды на гопкалите MSA по сравнению с ГФГ и Moleculite выше в 1,6 и в 2,2 раза соответственно. Существует общая закономерность: чем больше  $Q_{уд}$ , тем выше  $a$ , однако пропорциональности здесь не наблюдается. При этом, имея меньшую удельную поверхность, MSA значительно превосходит ГФГ по адсорбционной способности.

Способы получения MnO<sub>2</sub>, входящего в состав указанных образцов, различны. ГФГ производят с использованием электролитического диоксида марганца (ЭДМ), получаемого при электролизе раствора сульфата марганца в серной кислоте [10]. Для приготовления гопкалита MSA используется MnO<sub>2</sub>, получаемый при окислении сернокислого марганца перманганатом калия в концентрированной серной кислоте. В состав двухкомпонентного гопкалита входит MnO<sub>2</sub>, получаемый окислением сернокислого марганца перманганатом калия в растворе азотной кислоты. Совокупность перечисленных факторов, по-видимому, и является причиной отличий в свойствах исследованных нами образцов.

Таким образом, свойства поверхности гопкалита во многом зависят от способа получения диоксида марганца, являющегося основным компонентом катализатора. При этом повышение температуры термообработки гопкалита ГФГ с 300 до 700° приводит к существенному (в 5,5 раза) уменьшению его удельной поверхности, а изменение удельной теплоты погружения незначительно (не более 30%) и обусловлено спеканием частиц катализатора, а также изменениями его фазового состава.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лукин В.В., Попович М.П., Ткаченко С.Н. Физическая химия озона. М., 1998. С. 427.
2. Киреев С.Г., Мухин В.М. Актуальные проблемы адсорбционных процессов // Материалы IV Всероссийского симпозиума. М., 1998. С. 102.
3. Вагина М.Л., Воронцов Б.С., Филистеев О.В. Современные теоретические модели адсорбции в пористых средах // Материалы V Всероссийского симпозиума. М., 1999. С. 114.
4. Мухин В.М., Киреев С.Г. и др. Патент РФ № 2054322.
5. Алексеевский Е.В. Активная двуокись марганца. Л., 1937. С. 10.
6. Шурмовская Н.А., Брунс Б.П. // ЖФХ. 1937. 9, № 2. С. 310.
7. Шевченко А.О., Ивахнюк Г.К., Ивахнюк К.Г. Современное состояние и перспективы развития теории адсорбции // Материалы IX Международной конференции по теоретическим вопросам адсорбции и адсорбционной хроматографии. М., 2001. С. 120.
8. Попович М.П. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. Химия. 1988. 29. С. 427.
9. Родэ Е.Я. Кислородные соединения марганца. М., 1953. С. 2, 260.
10. Мухин В.М., Киреев С.Г. и др. Патент РФ № 2064977.

Поступила в редакцию 28.06.01