

На правах рукописи

**Сотникова Наталья Ивановна**

**МОДИФИЦИРОВАНИЕ ГОПКАЛИТА  
КАК МЕТОД ПОВЫШЕНИЯ ЕГО ЗАЩИТНОЙ  
МОЩНОСТИ ПО ОКСИДУ УГЛЕРОДА**

05.17.01 – Технология неорганических веществ

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва 2013

Работа выполнена в ОАО "ЭНПО "Неорганика" и РХТУ им. Д.И. Менделеева

**Научный руководитель:**

кандидат химических наук  
**Киреев Сергей Георгиевич**  
ведущий научный сотрудник  
ОАО «ЭНПО «Неорганика»  
лаборатория активных углей,  
эластичных сорбентов и  
катализаторов

**Научный консультант:**

доктор технических наук, профессор  
**Грунский Владимир Николаевич**  
РХТУ им. Д.И. Менделеева  
заведующий кафедрой общей  
химической технологии

**Официальные оппоненты:**

доктор химических наук, с.н.с.  
**Алехина Марина Борисовна**  
РХТУ им. Д.И. Менделеева  
профессор кафедры технологии  
неорганических веществ

доктор химических наук  
**Ларин Александр Васильевич**  
Институт физической химии и  
электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН  
ведущий научный сотрудник

**Ведущая организация:**

Химический факультет  
МГУ им. М.В. Ломоносова

Защита диссертации состоится 13 ноября 2013 г. в 11 часов на заседании Диссертационного совета Д 212.204.05, созданного на базе РХТУ им. Д.И. Менделеева по адресу: 125047, Москва, Миусская пл., д. 9, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно- библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева

Автореферат разослан \_\_\_\_ октября 2013 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
Д 212.204.05

О. В. Яровая

## 1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Гопкалит – твердый катализатор, основой которого является диоксид марганца, а роль промотора выполняет оксид меди. Одной из основных областей применения этого каталитического контакта было и остается использование в качестве шихтового компонента средств защиты органов дыхания человека от оксида углерода. И в этой связи повышение защитной мощности гопкалита, несомненно, является важной и актуальной задачей, решение которой осложняется тем фактом, что для реакции окисления оксида углерода кислородом, катализируемой гопкалитом, вода является сильным каталитическим ядом. Поэтому изучение сорбционных взаимодействий в системе «гопкалит-вода» имеет важное значение как в практическом смысле, так и в теоретическом плане.

Сегодняшний уровень развития науки дает возможность исследовать механизмы гетерогенных процессов и устанавливать причинно-следственную связь между физико-химическими свойствами и эксплуатационными характеристиками катализаторов. Но современные методы предъявляют высокие требования к чистоте поверхности объектов исследования, которой промышленный продукт, в частности, гопкалит, представляющий собой многокомпонентную и многофазную систему, как правило, не обладает. В этом случае возрастает роль новых подходов при интерпретации данных, полученных рутинными методами, а также корректности исходных рабочих гипотез, что и обуславливает обоснованность выводов.

Описанные в литературе способы повышения защитной мощности гопкалита ГФГ используют технические приемы воздействия на его вторичную супрамолекулярную структуру с изменением текстурных характеристик, что обусловлено изменением химического и фазового состава объекта. Но это позволяет повысить эффективность катализатора всего на 15-25 %. Одним из путей дальнейшей оптимизации каталитического контакта представляется изменение объекта исследования на низших иерархических структурных уровнях вплоть до молекулярного.

Цель работы. Повышение защитной мощности гопкалита ГФГ по оксиду углерода посредством модифицирования катализатора без изменения его супрамолекулярной структуры, химического и фазового состава.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- определить текстурные характеристики гопкалита ГФГ различного химического и фазового состава, а также его компонентов;
- исследовать влияние химического и фазового состава гопкалита ГФГ на его адсорбционную способность в отношении паров воды – каталитического яда реакции окисления оксида углерода как в равновесных, так и в динамических условиях;
- установить корреляционные соотношения между физико-химическими свойствами и эксплуатационными характеристиками гопкалита ГФГ;
- исследовать влияние технологических параметров на супрамолекулярную структуру промотированного диоксида марганца и защитную мощность гопкалита, полученного на его основе;
- установить возможность повышения защитной мощности гопкалита ГФГ (времени защитного действия по оксиду углерода) посредством модифицирования катализатора без изменения его супрамолекулярной структуры, химического и фазового состава.

Научная новизна. С использованием адсорбционных методов, методов изотермической и политермической кинетики, рентгеноструктурного анализа, измерений каталитической активности, определения технических и эксплуатационных характеристик катализаторов на основании систематического изучения физико-

химических свойств гопкалита ГФГ различного химического и фазового состава, а также его компонентов, впервые:

– определены текстурные характеристики компонентов гопкалита ГФГ: диоксида марганца, оксида меди и связующего вещества – бентонитовой глины, удельная поверхность которых составляет 59, 83 и 40 м<sup>2</sup>/г, соответственно. Обнаружена более высокая термическая устойчивость MnO<sub>2</sub> по сравнению с CuO. Рассчитан суммарный объем пор гопкалита ГФГ и марганецоксидного катализатора Carulite и определен объем транспортных пор, составляющих, соответственно: 0,357-0,424 и 0,143-0,217 см<sup>3</sup>/г для ГФГ различного химического и фазового состава, и 0,760 и 0,227 см<sup>3</sup>/г для карулита;

– показано, что защитная мощность гопкалита ГФГ по оксиду углерода при отработке в условиях газовой воздушного потока, содержащего пары воды, симбатна удельной поверхности катализатора и прямо пропорциональна его адсорбционным характеристикам в отношении паров воды: как равновесным, так и кинетическим;

– установлено, что при газовой гидратации гопкалита ГФГ после быстрой стадии физической адсорбции паров воды происходит медленный процесс хемосорбции, сопровождаемый усилением взаимодействия между адсорбатом и адсорбентом, при этом определенный инструментальными методами изотермической и политермической кинетики вклад хемосорбционного канала в процесс гидратации составляет 8-15 %;

– показано, что при получении гопкалита с использованием в качестве основы катализатора диоксида марганца варьирование условий проведения процесса осаждения оксида меди приводит как к адсорбционному синергическому эффекту, обусловленному стабилизацией на поверхности MnO<sub>2</sub> наноразмерных первичных частиц оксида меди, так и к аддитивности адсорбционных характеристик на поверхности фаз с разными удельными адсорбционными свойствами;

– обоснован способ структурного модифицирования гопкалита ГФГ, позволяющий в 1,5 раза увеличить время защитного действия ГФГ по оксиду углерода без изменения химического и фазового состава катализатора. Выдвинута гипотеза о влиянии на механизм дезактивации сорбционных прекурсоров каталитического яда, образование и деструкция которых обусловлена характером ближайшего окружения активных центров катализатора в первой координационной сфере. Подтверждением такой гипотезы служит обнаруженная симбатность между обусловленным отсрочкой блокировки активных центров ростом времени защитного действия гопкалита ГФГ с 30-31 до 43-45 мин и увеличением рассчитанных с использованием методов политермической кинетики значений констант скорости дегидратации с  $(5,4-6,2) \cdot 10^{-3}$  до  $(8,8-9,0) \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ .

Практическая ценность работы. Установлена возможность получения гопкалита ГФГ с повышенной в 1,5 раза защитной мощностью без изменения химического и фазового состава катализатора. Промышленное использование метода структурного модифицирования может быть рекомендовано на базе действующего производства гопкалита ГФГ – цеха № 4 ОАО ЭХМЗ (г. Электросталь Московской обл.).

На защиту выносятся:

– результаты определения текстурных характеристик гопкалита ГФГ различного химического и фазового состава, а также его компонентов;

– результаты определения адсорбционных характеристик гопкалита ГФГ различного химического и фазового состава в отношении паров воды;

– результаты расчета полученных методами изотермической и политермической кинетики констант, характеризующих сорбционное взаимодействие гопкалита ГФГ с парами воды;

– результаты определения величины вклада хемосорбционного канала в процесс гидратации гопкалита;

– обоснование предположения об обуславливающей синергический адсорбционный эффект стабилизации первичных наноразмерных частиц оксида меди на диоксиде марганца при промотировании последнего;

– обоснование влияния на механизм дезактивации гопкалита ГФГ парами воды сорбционных прекурсоров каталитического яда, образование и деструкция которых обусловлены характером ближайшего окружения активных центров катализатора в первой координационной сфере.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены и обсуждены на: XIV Всероссийском симпозиуме с участием иностранных ученых «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности» (Москва, 2010 г.); научной конференции «Физическая химия поверхностных явлений и адсорбции» (Иваново, 2010 г.); Всероссийской конференция с элементами научной школы для молодежи «Нано- и супрамолекулярная химия в сорбционных и ионообменных процессах» (Белгород, 2010 г.); XI Международной конференции «Современные проблемы адсорбции» (Москва, 2011 г.); XV Всероссийском симпозиуме с участием иностранных ученых «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности».

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в 10 печатных работах.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, методической главы, четырех экспериментальных глав, списка литературы, включающего 164 источника. Работа изложена на 155 стр. машинописного текста, содержит 31 таблицу и 40 рисунков.

## 2. ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

2.1. В первой главе представлен обзор литературы, на основании анализа которой сделаны следующие основные выводы: 1) гопкалит как основной шихтовой компонент в средствах защиты органов дыхания от оксида углерода не имеет в настоящее время адекватной замены; необходимость повышения защитной мощности очевидна, поскольку речь идет о продлении ресурса работы средств защиты органов дыхания человека от оксида углерода; 2) в настоящее время экономичные и экологически приемлемые промышленные технологии производства гопкалита с повышенной защитной мощностью отсутствуют; 3) ограниченность литературной информации по гопкалиту, а также противоречивость и неоднозначность интерпретации результатов изучения его физико-химических свойств требуют организации систематических исследований гопкалита и его компонентов.

2.2. Во второй главе приведено описание экспериментальных установок и изложены методики проведения исследований. Текстуальные характеристики изучали методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием автоматической установки ASAP 2020, рентгеновские исследования поликристаллических образцов были выполнены при комнатной температуре на дифрактометре «STOE Powder Diffraction System». Наряду с современным оборудованием были использованы и рутинные методики и аппаратура: измерение равновесной адсорбции паров воды, исследование изотермической кинетики, а также политермической кинетики методом программированной термодесорбции, гравиметрические и пикнометрические методы. Определение технических и эксплуатационных характеристик гопкалита ГФГ, таких как время защитного действия (ВЗД), прочность, фракционный состав и др., проводили по общепринятым в исследовательской и производственной практике методикам.

Объектами исследования настоящей работы были: образцы промышленного гопкалита ГФГ различного химического и фазового состава, применяемые в

промышленном производстве компоненты гопкалита: электролитический диоксид марганца (ЭДМ), химический диоксид марганца (ХДМ) и используя в качестве связующего вещества при экструзионном формовании гранул катализатора бентонитовая глина (БГ), а также лабораторные образцы, приготовленные с использованием цеховых полуфабрикатаов.

2.3. Третья глава посвящена исследованию взаимосвязи пористой структуры с защитной мощностью гопкалита ГФГ. Были выбраны четыре образца с различным ВЗД, химическим и фазовым составом. В качестве основы катализаторов для приготовления обр. № 1 и №№ 2-3 использовали электролитический диоксид марганца ЭДМ-1 и ЭДМ-2, соответственно.

На основании результатов рентгенографических исследований, представленных на рис. 1, обе основы могут быть идентифицированы, в целом, как смесь двух разных кристаллических модификаций диоксида марганца:  $\beta$ - $MnO_2$  – тетрагональной и  $\gamma$ - $MnO_2$  – орторомбической.

Проведенная количественная оценка дает следующее соотношение  $\beta/\gamma$ : 2/1 для ЭДМ-1 и 1/2 для ЭДМ-2. Образец № 3 содержал ЭДМ-2 и ХДМ в соотношении 2:1, а обр. № 4 – только ХДМ.

Изотермы низкотемпературной адсорбции азота на гопкалите ГФГ представлены на рис. 2. Экспериментальные результаты удовлетворительно линейризуются в рамках модели БЭТ. В табл. 1 приведены рассчитанные по уравнению БЭТ емкость монослоя ( $a_m$ ); константа, характеризующая энергетику адсорбции (C); удельная поверхность (A); в той же таблице приведены значения сорбционного объема ( $V_s$ ) и ВЗД ( $\Theta$ ).

Таблица 1. Характеристика пористой структуры гопкалита ГФГ.

Образец	$a_m$		C	A, м <sup>2</sup> /г	$V_s$		$\Theta$ , мин
	см <sup>3</sup> /г НТД	ммоль/г			см <sup>3</sup> /г НТД	см <sup>3</sup> /г	
1	29,1	1,30	121	126,8	111,3	0,168	30
2	39,0	1,74	104	169,7	152,0	0,228	37
3	40,5	1,81	92	176,2	157,7	0,238	47
4	49,5	2,21	111	215,4	143,2	0,217	54

Между защитной мощностью и удельной поверхностью гопкалита ГФГ наблюдается определенное соответствие: при увеличении A возрастает и время защитного действия. Прямой пропорциональной зависимости нет, но есть все основания констатировать симбатность удельной поверхности и защитной мощности гопкалита ГФГ независимо от его состава.

Для характеристики процесса полимолекулярной адсорбции, графически отображаемого прямолинейным участком на изотерме в интервале относительных

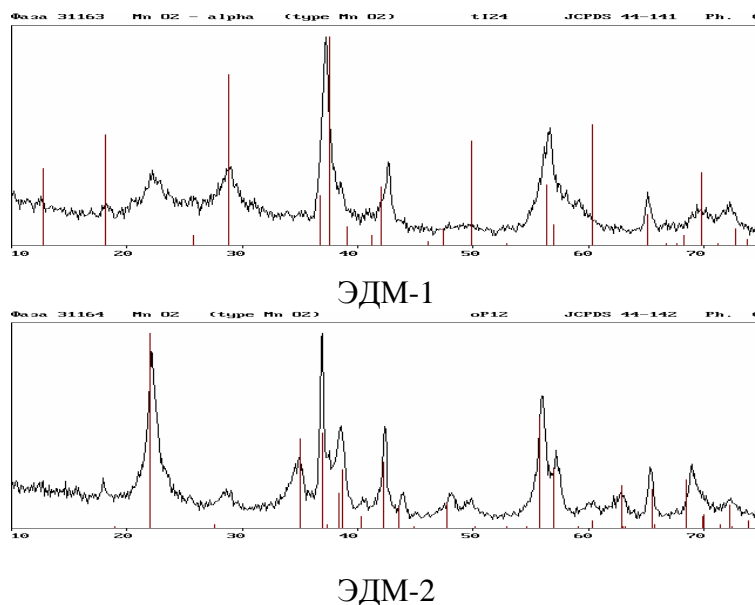


Рис. 1. Дифрактограммы ЭДМ – основы обр. № 1 и обр. №№ 2-4

давлений адсорбата от 0,1 до 0,4  $p/p_0$ , была использована первая производная функции адсорбции  $f'(a)$ , численное значение которой рассчитывали по формуле

$$f'(a) = \frac{a_{0,4} - a_{0,1}}{(p/p_0)_{0,4} - (p/p_0)_{0,1}}. \quad (1)$$

Величине  $f'(a)$ , нормированной к значению емкости монослоя, был придан физический смысл адсорбционного потенциала. Для всей серии, как следует из данных, приведенных в последнем столбце табл. 2,  $\delta = 3,81\%$ . Таким образом,  $f'(a)$  может быть использована в качестве характеристики адсорбционных систем различного генезиса. Например, для исследованных нами образцов  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$  эта величина заметно ниже и составляет 1,71 и 1,50, соответственно.

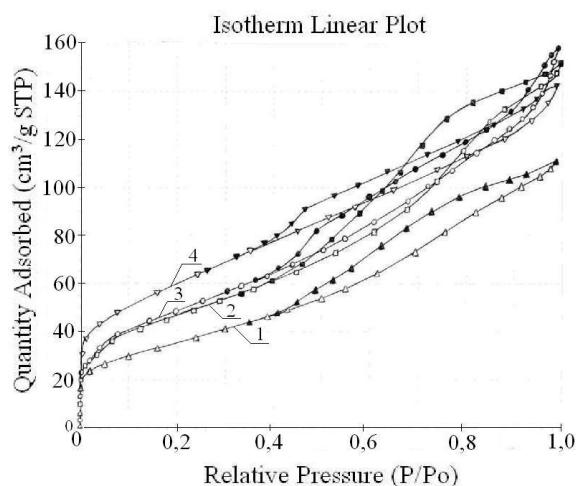


Рис. 2. Изотермы адсорбции азота на образцах №1 (1), № 2 (2), № 3 (3) и № 4 (4).

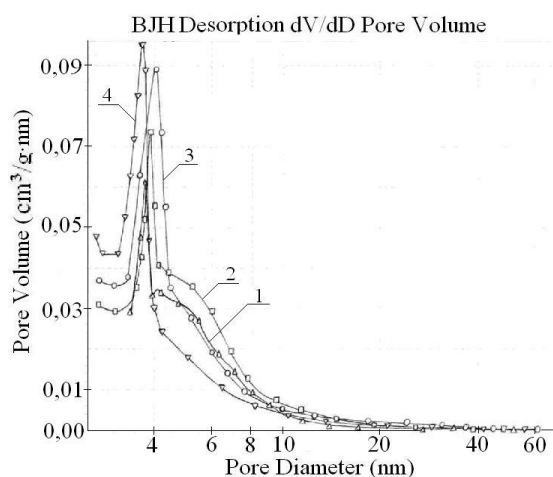


Рис. 3. Распределение пор по размерам для ГФГ. Обозначения как на рис. 1.

Таблица 2. Полимолекулярная адсорбция азота на гопкалите ГФГ.

Образец	$a_m$ , см <sup>3</sup> /г НТД	$a_{0,1}$ , см <sup>3</sup> /г НТД	$\Delta$ , %	$a_{0,4}$ , см <sup>3</sup> /г НТД	$f'(a)$	
					см <sup>3</sup> /г НТД	отн. ед.
1	29,1	29,9	2,68	47,2	56,7	1,93
2	39,0	40,0	2,50	61,0	70,0	1,79
3	40,5	40,7	0,49	64,6	79,7	1,97
4	49,5	50,1	1,21	78,4	94,3	1,91

Различия между обр. №№ 1-4 проявляются не только в области малых и средних заполнений, но и при высоких давлениях адсорбата, когда протекают процессы капиллярной конденсации и освобождения сорбционного объема от молекул адсорбата; подтверждением служат результаты, представленные на рис. 3.

Характер капиллярно-конденсационного гистерезиса (см. рис. 2) не позволяет отнести петли гистерезиса к какому-либо одному из принятых в научной практике типов: Н3 – для сорбентов, образованной щелевидными порами, либо Н4 – цилиндрическими. Принимая промежуточное положение между типами Н3 и Н4, можно полагать, что текстура гопкалита ГФГ представляет собой сложную систему взаимосвязанных пор различного генезиса. С другой стороны, для  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$  петли гистерезиса отвечают типу Н1, характерному для структур, состоящих из глобул, достаточно близких по размеру и однородно упакованных.

Придав отношению  $(V_S - a_{0,4})/V_S$  физический смысл вклада капиллярной конденсации в заполнение сорбционного объема адсорбента можно отметить еще одно отличие гопкалита ГФГ от высокопористых оксидов:

Адсорбент	Обр. № 1	Обр. № 2	Обр. № 3	Обр. № 4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
$(V_S - a_{0,4})/V_S$	0,576	0,599	0,590	0,423	0,845	0,872

Для образцов №№ 1-3 такой вклад невелик, для Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub> он гораздо выше. Использование только ХДМ в качестве основы катализатора приводит к аномальному эффекту – вклад обр. № 4 на 29,4 % ниже, чем у образца только на основе ЭДМ. Имея практически одинаковую удельную поверхность с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (179,7 м<sup>2</sup>/г) и SiO<sub>2</sub> (185,3 м<sup>2</sup>/г), гопкалит ГФГ значительно уступает им по сорбционному объёму (0,650 и 0,788 см<sup>3</sup>/г, соответственно) и величине вклада капиллярной конденсации в заполнение V<sub>S</sub>, что может быть обусловлено особенностями пористой структуры.

2.4. С самого начала практического использования гопкалита было обнаружено, что вода является сильным каталитическим ядом для реакции окисления СО. В данной главе рассмотрены результаты исследования сорбционных взаимодействий в системе «гопкалит-вода».

2.4.1. Изотермы адсорбции паров воды на обр. №№ 1 и 4, измеренные при комнатной температуре, представлены в качестве примера на рис. 4, изотермы для обр.

№№ 2 и 3 эквидистантны представленным. Использование в качестве адсорбата азота позволяет измерить полную изотерму адсорбции-десорбции на ГФГ за сутки, тогда как при исследовании адсорбции паров воды время установления равновесия в области малых заполнений составляет несколько суток для одного значения р/р<sub>0</sub>. Это может быть связано с процессом хемосорбционного взаимодействия молекул воды с гопкалитом ГФГ. Экспериментальные данные удовлетворительно линеаризуются в координатах уравнения БЭТ, результаты расчета приведены в табл. 3.

Величины сорбционного объёма по воде для обр. №№ 1-4 коррелируют с V<sub>S</sub> по азоту. Но последние заметно меньше, что может быть связано с внедрением молекул воды в структурный каркас катализатора при гидратации гопкалита ГФГ. Расхождения между ними, рассчитанные по формуле

$$\Delta = \frac{V_S^{H_2O} - V_S^{N_2}}{V_S^{N_2}}, \quad (2)$$

приведены в последнем столбце табл. 3. Эти величины для обр. №№ 1 и 2 заметно отличаются, что, вероятно, может быть связано с использованием в качестве основы катализатора ЭДМ различного фазового состава (см. рис. 1), приводящим к отличиям в характере гидратации MnO<sub>2</sub>. Переход от ЭДМ к ХДМ (обр. № 2 → обр. № 4) приводит к снижению Δ практически вдвое. Этот эффект может служить подтверждением меньшей склонности ХДМ к гидратации по сравнению с ЭДМ.

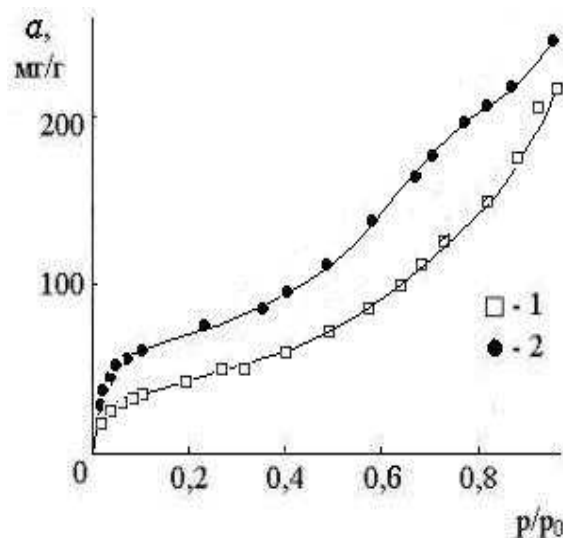


Рис. 4. Изотермы адсорбции паров воды на обр. № 1 (1) и № 4 (2).



Таким образом, адсорбционная способность гопкалита ГФГ в отношении паров воды пропорциональна удельной поверхности, а химический и фазовый составы катализатора не оказывают сколько-нибудь заметного влияния на величину адсорбционной площадки воды, которая составляет 0,10-0,12 нм<sup>2</sup>.

Таблица 3. Адсорбционные характеристики гопкалита ГФГ

Образец	a <sub>m</sub> ,		C	V <sub>s</sub> ,			ω, нм <sup>2</sup>	Δ, %
	мг/г	ммоль/г		мг/г	ммоль/г	см <sup>3</sup> /г		
1	33,7	1,87	76	213,8	11,9	0,214	0,113	27,4
2	43,8	2,43	89	271,0	15,1	0,272	0,116	19,3
3	50,9	2,83	93	277,5	15,4	0,278	0,104	16,8
4	57,9	3,22	95	238,5	13,3	0,239	0,111	10,1

Как следует из представленных в табл. 4 данных, рост величины f'(a) при переходе от системы «гопкалит-азот» к системе «гопкалит-вода» с 1,91 до 2,23-2,40 свидетельствует о более сильном взаимодействии адсорбата с поверхностью. Это, вероятно, связано с сильной гидратирующей способностью гопкалита и подтверждает возможность использования функции f'(a) для оценки адсорбционного потенциала как системы «гопкалит-азот», так и системы «гопкалит-вода».

Таблица 4. Полимолекулярная адсорбция паров воды на гопкалите ГФГ.

Образец	a <sub>0,1</sub> , мг/г	a <sub>0,4</sub> , мг/г	f'(a)/A		f'(a)		
			Мг/г	См <sup>3</sup>	мг/г	См <sup>3</sup>	отн. ед.
1	32,7	60,5	0,731	0,910	92,7	115,4	2,83
2	42,4	72,3	0,591	0,735	100,3	124,8	2,37
3	50,3	84,0	0,637	0,793	112,3	139,8	2,23
4	56,7	97,5	0,631	0,786	136,0	169,2	2,40

Для обр. № 2 на кривой распределения пор по размерам имеется максимум при 7 нм, а для обр. № 4 максимум становится более интенсивным и смещается до 4,1 нм. То

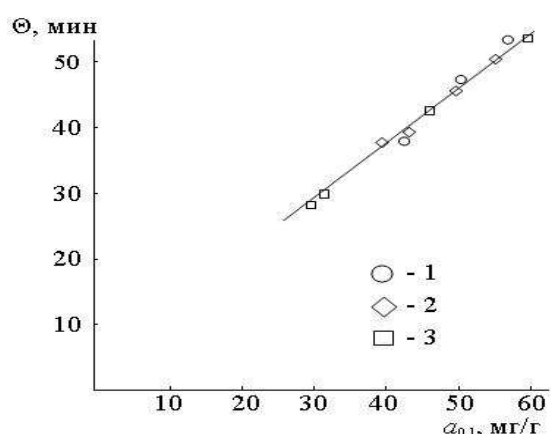


Рис. 5. Адсорбционная способность и защитная мощность гопкалита ГФГ.

есть вторичная супрамолекулярная структура гопкалита ГФГ чувствительна к составу катализатора при использовании в качестве адсорбата как паров воды при комнатной температуре, так и азота.

Приведенные на рис. 5 данные свидетельствуют, что чем лучше гопкалит ГФГ адсорбирует каталитический яд, тем выше его защитная мощность. Причиной этого явления может быть то, что лобовые слои катализатора в процессе отработки по оксиду углерода играют роль осушителя увлажненного газовоздушного потока до момента отработки адсорбционной емкости по воде.

Обобщая данные, изложенные в настоящем разделе, можно заключить, что ВЗД гопкалита ГФГ по оксиду углерода, независимо от химического и фазового состава катализатора, прямо пропорционально адсорбционной способности в отношении каталитического яда.

2.4.2. Кинетику адсорбции паров воды на ГФГ изучали в проточной системе в слое толщиной в одно зерно в условиях, исключающих влияние внешнедиффузионных затруднений. Кинетические кривые характеризуются резким подъемом, а затем медленным ходом к величине предельной адсорбции ( $a_{пр}$ ). Время полуотработки ( $\tau_{1/2}$ ) для обр. №№ 2 и 4 составляет 1 и 1,5 мин, соответственно. Наблюдается быстрое поглощение адсорбата и медленный выход на состояние насыщения. Поскольку физическая адсорбция завершается в течение нескольких минут, можно предположить возможность хемосорбционного взаимодействия молекул воды с гопкалитом ГФГ. Вероятно, для системы «гопкалит-вода» сорбционный процесс является многоканальным.

Обработку первичной кинетической информации проводили по уравнению зависимости адсорбции от времени в случае хемосорбции на однородной поверхности

$$a = ns[1 - \exp(-k_a t)] \quad (3)$$

где  $a$  – величина адсорбции;  $k_a$  – константа скорости адсорбции;  $t$  – время. в полулогарифмических координатах;

а также в рамках модели равномерного распределения центров по энергиям активации (интегральная форма уравнения Рогинского-Зельдовича)

$$a = k^* \ln t + C \quad (4)$$

где  $a$  – величина адсорбции;  $k^*$  – эффективная константа скорости адсорбции;  $t$  – время;  $C$  – постоянная интегрирования.

На рис. 6 показаны результаты математической обработки инструментальных данных. В начале процесса экспериментальные данные линейризуются в координатах уравнения (3), что указывает на первый порядок процесса. Этот период охватывает интервал только до степени отработки адсорбционной ёмкости 0,3 и предположение об энергетической однородности поверхности представляется малоприемлемым.

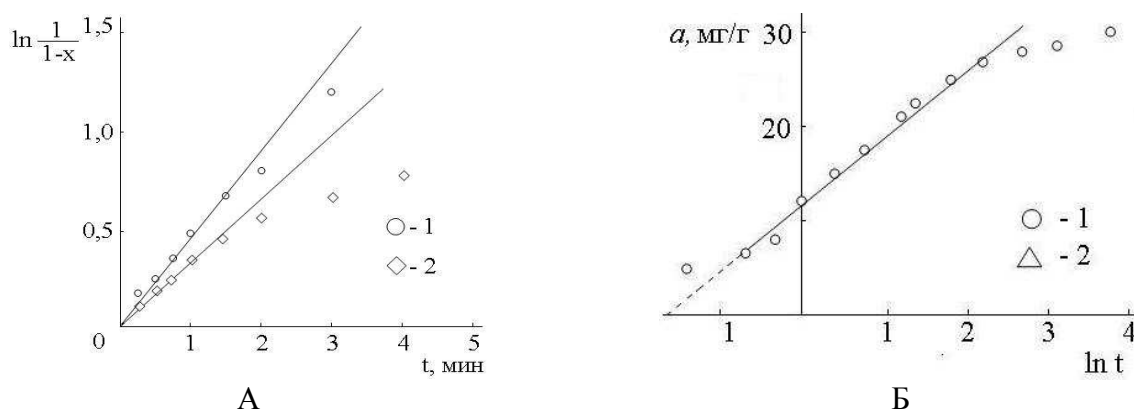


Рис. 6. Обработка первичных кинетических данных в координатах уравнения 3 (А) и 4 (Б).

Иная картина наблюдается в предположении равномерного распределения центров по энергиям активации: область линейризации охватывает гораздо более широкий интервал – до степени отработки адсорбционной емкости  $\sim 0,9$ . Можно предположить, что в области, близкой к периоду полуотработки и далее практически до окончания процесса, возможно протекание хемосорбции, при этом гопкалит ГФГ характеризуется равномерным распределением центров по энергиям активации. В табл. 5 сведены результаты расчётов, подтверждающих симбатность между защитной мощностью гопкалита ГФГ и такими его физико-химическими характеристиками как начальная скорость адсорбции паров воды ( $w_0$ ) и величина предельной адсорбции при заданном давлении паров адсорбата ( $a_{пр}$ ). При этом, чем больше  $w_0$  и  $a_{пр}$ , тем выше защитная мощность – чем выше отравляемость катализатора, тем выше его ВЗД. Вероятно,

подавление активности в окислении оксида углерода обусловлено блокировкой молекулами воды активных центров, а не их изменениями, обуславливающими снижение скорости химической реакции. Чем выше адсорбционная способность катализатора, тем больше отсрочка его дезактивации.

Таблица 5. Кинетические адсорбционные характеристики

Образец	$a_{пр}$ , мг/г	$w_o$ , мг/г·мин	Расчет по (4)		Расчет по (5)	
			$10^3 \cdot k_L$ , с <sup>-1</sup>	$E_{адс}$ , кДж/моль	$10^3 \cdot k$ , с <sup>-1</sup>	$E_{адс}$ , кДж/моль
1	31,2	0,21	5,33	32,5	7,60	-
2	39,6	0,24	5,40	44,8	7,90	59,3
3	50,1	0,27	5,40	55,4	9,30	-
4	57,6	0,33	5,93	-	12,6	57,2

Свидетельством сильного взаимодействия «адсорбат-адсорбент» может служить также малая продолжительность десорбционного процесса и степень десорбции. Но эти данные имеют характер, скорее всего установочных, что является следствием определенной ограниченности методов изотермической кинетики. С целью получения дополнительной информации исследования были продолжены с использованием метода политермической кинетики, а именно: программированной термодесорбции.

2.4.3. Современные методы исследования твердых тел предъявляют достаточно жесткие требования к чистоте и однородности поверхности объектов исследования. Для промышленного гофкалита ГФГ, содержащего примеси и имеющего обусловленные нормативами определенные колебания по составу и свойствам, привлекательным остается классический рутинный метод температурно-программированной десорбции при его относительной аппаратной простоте и достаточно высокой информативности.

Процессы термодесорбции в системе «гофкалит-вода» удовлетворительно описываются в рамках классических представлений. Зависимость энергии активации десорбции от количества предварительно адсорбированной воды представлена на рис. 7.

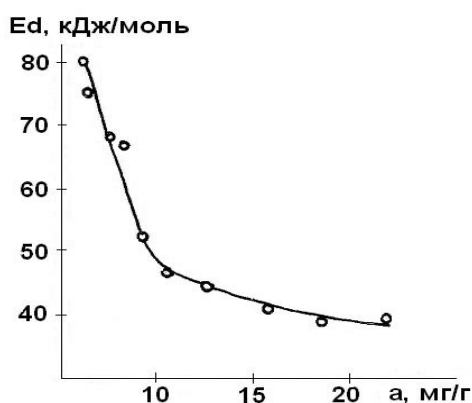


Рис. 7. Зависимость энергии активации десорбции от преадсорбции

С ростом величины преадсорбции ( $n_{адс}$ ) с 4 до 22 мг/г  $E_d$  снижается от 80 до ~ 40 кДж/моль. Общий вид кривой свидетельствует о неоднородности поверхности ГФГ. С ростом количества предварительно адсорбированной воды, например, с 6,9 до 14 мг/г, температура максимума пика снижается со 146 до 123 °С, что, в целом, соответствует общепринятым представлениям.

Линейная зависимость энергии активации от величины преадсорбции служит подтверждением результатов обработки по уравнению (4) данных, полученных методом

изотермической кинетики. Подтверждением неоднородности поверхности катализатора могут также служить данные табл. 6. Так, по сравнению с опытом 1 величина адсорбции в опыте 2 в три раза выше, а отношение количеств десорбированной воды к адсорбированной ( $n_{дес}/n_{адс}$ ) изменяется незначительно. Но при этом количество адсорбата, удаленного с образца при нагреве, увеличивается всего в 1,9 раза, а при продувке – на порядок. Иная картина наблюдается при экспозиции образца, при этом снижаются как количество десорбированной воды по всем позициям, так и величина

отношения  $n_{\text{дес}}/n_{\text{адс}}$ . Такой факт можно интерпретировать как усиление связи «адсорбат-адсорбент» с течением времени, обусловленное протеканием процесса хемосорбции воды при гидратации гопкалита во время длительной экспозиции.

Таблица 6. Термодесорбция в системе «гопкалит-вода».

№№ п/п	Время экспозиции, сут	$\beta$ , $\text{К} \cdot \text{мин}^{-1}$	$n_{\text{адс}}$ , мг	$n_{\text{дес}}$ , мг			$\frac{n_{\text{дес}}}{n_{\text{адс}}}$	$T_{\text{М}}$ , °С
				всего	продувка	нагрев		
1	-	11,2	1,79	0,71	0,06	0,65	0,40	146
2	-	12,1	5,46	1,95	0,71	1,24	0,36	128
3	1	9,0	5,56	1,45	0,49	0,96	0,26	120
4	2	9,6	5,52	1,07	0,30	0,77	0,19	123
5	7	9,3	5,54	0,91	0,20	0,71	0,16	130

На рис. 8 представлены зависимости влияния величины преадсорбции паров воды на степень десорбции в случае проведения десорбционного опыта сразу после насыщения образца и после экспозиции, которая приводит к заметному снижению степени десорбции при тех же величинах преадсорбции, что может быть оценено как усиление взаимодействия «адсорбат-адсорбент» и связано с хемосорбцией воды.

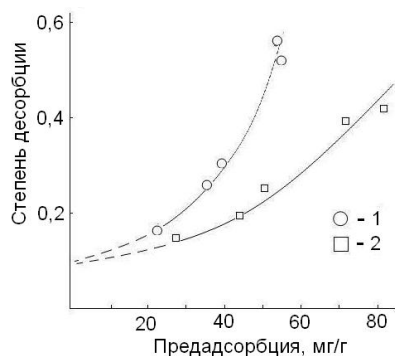


Рис. 8. Зависимость степени десорбции от величины преадсорбции сразу после насыщения (1) и после экспозиции (2).

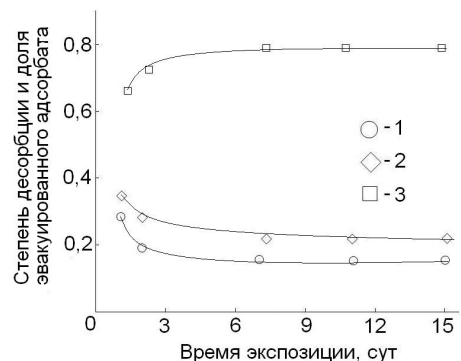


Рис. 9. Влияние продолжительности экспозиции на степень десорбции (1) и долю эвакуированного адсорбата при продувке (2) и термодесорбции (3).

Кривые, изображенные на рис. 8, удовлетворительно описываются экспоненциальной зависимостью

$$\left( a_{\text{дес}} / a_{\text{адс}} \right) = A \cdot e^{B \cdot \left( \frac{a_{\text{адс}}}{a_{\text{м}}} \right)}, \quad (5)$$

где  $a_{\text{адс}}$  – емкость монослоя, мг/г.

Для исходного и экспонированного образцов величины  $A$  составляют 0,071 и 0,083, соответственно. Предэкспоненциальный множитель отличается всего на 14 %, и, таким образом, может служить характеристикой общего свойства, присущего как исходному, так и экспонированному образцам. Продувка потоком сухого газа-носителя приводит к эвакуации, в основном, физически адсорбированной воды. Придадим точке пересечения кривых с осью ординат (при нулевой преадсорбции) физический смысл количества неудаляемого при продувке адсорбата и примем, что это хемосорбированная вода. Сходимость кривых при нулевой абсциссе удовлетворительная и можно по величине  $A$  оценить вклад хемосорбционного канала в гидратацию гопкалита, составляющий ~ 8 %.

Результаты исследования политермической кинетики приведены на рис. 9. При росте времени экспозиции степень десорбции при продувке при комнатной температуре

снижается, но при этом растет степень десорбции при нагреве. Оценка вклада хемосорбционного канала дает величину ~ 15 %. Полученные оценочные величины имеют один порядок и для кинетических результатов могут быть признаны удовлетворительными.

Таким образом, при газофазной гидратации гопкалита ГФГ после быстрой стадии физической адсорбции паров воды происходит медленный процесс хемосорбции, сопровождаемый усилением взаимодействия между адсорбатом и адсорбентом, при этом вклад хемосорбционного канала в процесс гидратации составляет 8-15 %.

Подводя итог охарактеризованным выше исследованиям, можно констатировать, что описанный в литературе принцип текстурного модифицирования гопкалита, основанный на изменении супрамолекулярной структуры вследствие изменения химического и фазового состава катализатора, состоит в повышении адсорбционной способности в отношении каталитического яда. Таким образом, усиливается осушительная способность лобовых слоев катализатора, что и приводит к росту защитной мощности. Очевидно, что модифицирование гопкалита без изменения его текстуры потребует более детального изучения физико-химических свойств его компонентов: диоксида марганца, оксида меди и бентонитовой глины, а также особенностей их межчастичного взаимодействия, чему и посвящена следующая глава.

2.5. Изотермы низкотемпературной адсорбции азота на отдельных компонентах гопкалита, в целом, аналогичны таковым, приведенным на рис. 1. Экспериментальные данные также удовлетворительно описываются в рамках модели БЭГ, результаты расчетов представлены в табл. 7. Удельная поверхность  $MnO_2$ ,  $CuO$  и БГ заметно ниже, чем ГФГ, а по величине  $V_S$  и значению  $f'(a)$ , БГ значительно уступает ГФГ; для  $MnO_2$  и  $CuO$  эти значения сопоставимы с гопкалитом. С другой стороны, для всех компонентов вклад капиллярной конденсации в заполнение сорбционного объема существенно выше, чем у гопкалита.

Таблица 7. Адсорбционные характеристики компонентов гопкалита.

Образец	$a_m$ , см <sup>3</sup> /г НТД	С	А, м <sup>2</sup> /г	$V_S$		$a_{0,1}$ , см <sup>3</sup> /г НТД	$a_{0,4}$ , см <sup>3</sup> /г НТД	$f'(a)$		$\frac{(V_S - a_{0,4})}{V_S}$
				см <sup>3</sup> /г НТД	см <sup>3</sup> /г			см <sup>3</sup> /г НТД	отн. ед.	
$MnO_2$	13,5	99	58,6	123,3	0,185	13,6	21,8	27,3	2,01	0,823
$CuO$	18,9	15	82,5	184,1	0,276	19,7	30,9	37,3	1,90	0,832
БГ	9,3	19	40,4	45,7	0,069	10,0	14,2	14,0	1,40	0,689

Известно, что каталитическими центрами гопкалитовых катализаторов являются места контактов частиц  $MnO_2$  и  $CuO$ , причем на число и свойства таких центров в значительной мере влияет путь их создания. В табл. 8 приведена характеристика пористой структуры лабораторных образцов, полученных при механическом смешении оксидов ( $MnO_2:CuO$ ) и при осаждении  $CuO$  в щелочной среде в присутствии суспензии диоксида марганца ( $MnO_2/CuO$ ). Для механических смесей оксидов правило аддитивности фаз с различными адсорбционными свойствами, в целом, соблюдается. Иная картина наблюдается для образца  $MnO_2/CuO$ , который практически при том же сорбционном объеме имеет почти в три раза большую величину удельной поверхности. Эволюция основы катализатора  $MnO_2 \rightarrow MnO_2/CuO$  сопровождается также изменением супрамолекулярной структуры: максимум распределения пор по размерам смещается с 8,0 до 3,8 нм, интенсивность пика возрастает почти в 4 раза.

Величина поверхности образующегося оксида меди, как известно, со временем снижается в результате срастания первичных частиц, первоначально представляющих

собой кристаллы размером до 40 Å. Можно предположить, что при получении образца MnO<sub>2</sub>/CuO первичные частицы практически сразу осаждаются на поверхности диоксида марганца, стабилизируются и в гораздо меньшей степени срастаются.

Таблица 8. Характеристика пористой структуры промотированного MnO<sub>2</sub>.

Образец	Состав		a <sub>m</sub> , см <sup>3</sup> /г НТД	С	А, м <sup>2</sup> /г	V <sub>s</sub> ,	
	MnO <sub>2</sub>	CuO				см <sup>3</sup> /г НТД	см <sup>3</sup> /г
MnO <sub>2</sub> :CuO	0,60	0,40	14,8	142	64,5	134,9	0,202
MnO <sub>2</sub> :CuO	0,88	0,12	15,4	125	67,2	134,9	0,202
MnO <sub>2</sub> /CuO	0,88	0,12	42,4	99	184,6	144,2	0,216

Таким образом, при получении гопкалита с использованием в качестве основы катализатора ЭДМ, последний может претерпевать значительные эволюционные изменения, обусловленные стабилизацией на поверхности матрицы MnO<sub>2</sub> наноразмерных первичных частиц оксида меди. Для механических смесей оксидов Mn и Cu, а также при смешении промотированного диоксида марганца со связующим веществом при получении гопкалита ГФГ выполняется правило аддитивности величин адсорбции на поверхности фаз с разными удельными адсорбционными свойствами.

2.6. Анализ полученных в главе 5 результатов свидетельствует о значительном внутреннем потенциале развития физико-химической системы «MnO<sub>2</sub>-CuO», одним из проявлений которого является возможность синергического адсорбционного эффекта, проявляющегося при варьировании режимов технологической операции промотирования диоксида марганца. Причем существенные различия в супрамолекулярной структуре полученного на основе MnO<sub>2</sub>:CuO и MnO<sub>2</sub>/CuO гопкалита ГФГ не влияют на его защитную мощность. С другой стороны, изменение агрегатного состояния одного из реагентов при получении оксида меди, приводит к существенному различию в величине ВЗД. Ниже приведены данные, характеризующие: контрольный образец ГФГ-I – аналог промышленного продукта, для которого CuO получали при добавлении твёрдого CuSO<sub>4</sub> к водно-щелочной суспензии диоксида марганца и опытный – ГФГ-II, где к водно-щелочной суспензии MnO<sub>2</sub> добавляли раствор сульфата меди.

Образец	S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г	10 <sup>3</sup> ·k, с <sup>-1</sup>	a <sub>пр</sub> , мг/г	Δ, г/дм <sup>3</sup>	Θ, мин
ГФГ-I	145,6	5,51	29,6	961	30
ГФГ-II	145,5	5,43	30,1	965	45

Опытный образец ГФГ не отвечает установленной ранее тенденции – пропорциональности ВЗД гопкалита его адсорбционной способности в отношении каталитического яда и обладает в 1,5 раза большей защитной мощностью, чем контрольный. По техническим показателям качества в соответствии с ТУ 6-16-2432-2005: насыпной плотности, фракционному составу, массовой доле влаги и прочности контрольный и опытный образцы гопкалита ГФГ практически не отличаются друг от друга. Идентичными оказались и рентгенограммы. Как показали результаты адсорбционных измерений, изотермы низкотемпературной адсорбции азота контрольного и опытного образцов также практически совпадают.

На рис. 10 показаны профили аксиального распределения каталитического яда в отработанных по оксиду углерода слоях гопкалита ГФГ-I, ГФГ-II и обр № 4, имеющих различную защитную мощность: 30, 45 и 54 мин. Отличие образца, обладающего повышенным ВЗД по сравнению с контрольными, заключается в повышенном содержании H<sub>2</sub>O в замыкающем слое отработанного катализатора, который оставался активным при гораздо большем содержании каталитического яда. Вероятно, одним из

основных факторов, определяющих механизм дезактивации ГФГ, является характер сорбционных взаимодействий молекул воды с этим катализатором.

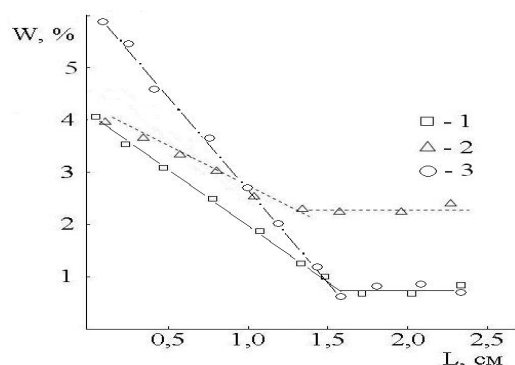


Рис. 10. Профили концентрации каталитического яда в ГФГ-I (1), ГФГ-II (2), и обр. № 4 (3), отработанных в окислении оксида углерода.

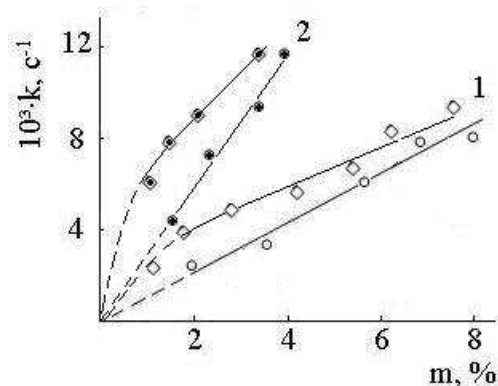
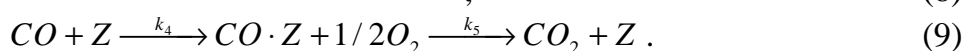


Рис. 11. Дегидратация опытного (○) и контрольного (◇) образцов гопкалита ГФГ при температуре 150 (1) и 200 (2) °C.

Предположим, что после локализации молекулы адсорбата на активном центре образуется адсорбционный прекурсор. При взаимодействии паров воды и активного центра на поверхности гопкалита ГФГ (Z) схему процесса в первом приближении можно представить следующим образом:



После образования сорбционного прекурсора (6) его эволюция может проходить двумя путями: десорбции молекулы в газовую фазу (7), либо переход к закреплению предсорбированной молекулы (8). В первом случае активный каталитический центр доступен для молекул оксида углерода и может участвовать в каталитическом превращении (9). Во втором случае происходит блокировка активного центра, он исключается из процесса по (9), происходит дезактивация гопкалита ГФГ и наблюдается проскок субстрата за слой катализатора.

Приведенные на рис. 11 данные иллюстрируют отличия между контрольным и опытным образцами. Прежде всего, это нелинейность функции дегидратации в области малых заполнений. Другим отличием является более высокое значение константы скорости у опытного образца и этот факт указывает на рост десорбционной способности. Результатом этого будет увеличение вклада канала (7) по сравнению с каналом (8), что приводит к росту числа циклов каталитической реакции (9) до дезактивации. При температуре 200 °C и величине предадсорбции паров воды ~20 мг/г значения констант скорости дегидратации для контрольного и опытного образцов составили  $(6,2 \pm 0,65) \cdot 10^{-3}$  и  $(9,0 \pm 0,45) \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ , соответственно.

Была проведена повторная серия опытов на образцах, полученных с использованием ЭДМ другой заводской партии с идентичным, в целом, фазовым составом. Время защитного действия контрольного и опытного образцов этой серии: 31 и 43 мин, соответственно. Исследование дегидратации дало следующие значения констант скорости:  $(5,4 \pm 0,37) \cdot 10^{-3}$  и  $(8,8 \pm 0,91) \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ , соответственно. Различия несущественны, но надежно регистрируются рутинными инструментальными методами.

Следует отметить, что изменения объекта на молекулярном уровне приводят к эффектам, регистрируемым рутинным инструментальным методом на высшем

иерархическом уровне супрамолекулярной структуры – элементе слоя зерен твёрдого тела. Этот факт служит наглядным подтверждением взаимосвязи иерархических уровней системы, зависимости свойств гопкалита от факторов, непосредственно связанных с особенностями проведения технологического процесса его получения, и указывает на уникальность физико-химической системы « $MnO_2-CuO$ ».

Полученные в настоящей работе результаты создают реальные предпосылки для реализации промышленного варианта технологии гопкалита ГФГ, обладающего в 1,5 раза повышенной защитной мощностью, причем указанный эффект достигается без изменения химического и фазового состава катализатора. Практическое применение метода структурного модифицирования представляется наиболее целесообразным на базе действующего производства гопкалита ГФГ – цеха № 4 ОАО ЭХМЗ (г. Электросталь Московской обл.), поскольку концептуальных изменений существующей технологии не намечается, а цех имеет достаточные резервы производственных мощностей. Это потребует определенных капитальных затрат, однако ожидаемый эффект – существенное увеличение ресурса средств защиты органов дыхания человека, оправдывает эти затраты.

## ВЫВОДЫ

1. Установлено, что защитная мощность гопкалита ГФГ по оксиду углерода при отработке в условиях газоздушного потока, содержащего пары воды – каталитического яда в реакции окисления оксида углерода кислородом, симбатна удельной поверхности катализатора и прямо пропорциональна его адсорбционным характеристикам в отношении паров воды: как равновесным – ёмкости монослоя по БЭТ, так и кинетическим – константе скорости адсорбции, рассчитанной на основании данных изотермической кинетики в слое толщиной в одно зерно, независимо от химического и фазового состава катализатора.

2. Показано, что при отработке гопкалита ГФГ в проточном реакторе идеального вытеснения профиль аксиального распределения каталитического яда в слое отработанного катализатора, представляет собой линейную функцию независимо от его химического и фазового состава. Это может быть обусловлено последовательной отработкой лобовых слоев катализатора в качестве осушителя, вызывающей отсрочку дезактивации адсорбционной блокировкой активных центров молекулами воды.

3. Впервые определены текстурные характеристики компонентов отечественного гопкалита ГФГ – электролитического диоксида марганца, оксида меди и связующего вещества – бентонитовой глины, удельная поверхность которых составляет 59, 83 и 40  $m^2/g$ , соответственно. Обнаружена более высокая термическая устойчивость  $MnO_2$  по сравнению с  $CuO$ , характеризующаяся меньшей величиной снижения удельной поверхности и сорбционного объема при повышении температуры термовакуумной обработки, сопровождаемого существенным смещением максимума распределения мезопор в сторону больших размеров.

4. Выявлено, что получаемый методом экструзионного формования гопкалит ГФГ является высокопористым твердым телом с удельной поверхностью по БЭТ порядка 130-220  $m^2/g$ . Его супрамолекулярная структура представлена системой взаимосвязанных пор переменного сечения сложного генезиса, причём обусловленный высокотемпературной обработкой процесс спекания катализатора сопровождается увеличением размеров структурообразующих частиц на порядок без существенного изменения структурного каркаса.

Впервые инструментальным методом оценен суммарный объем пор гопкалита ГФГ и марганецоксидного катализатора Carulite и определен объем транспортных пор,



составляющие, соответственно, 0,357-0,424 и 0,143-0,217 см<sup>3</sup>/г для ГФГ, имеющего различный химический и фазовый состав, и 0,760 и 0,227 см<sup>3</sup>/г для Carulite. Показано, что марганецоксидные катализаторы типа ГФГ характеризуются высокой долей транспортных пор, составляющей более половины суммарного объёма пор.

5. Обнаружено, что адсорбционный потенциал гопкалита ГФГ по отношению к азоту, выражаемый численным значением первой производной функции адсорбции, нормированной к величине ёмкости монослоя, не зависит от химического и фазового состава катализатора. Адсорбционный потенциал гопкалита ГФГ по отношению к парам воды зависит от его состава, определяемого, в основном, фазовым составом основы катализатора – электролитического диоксида марганца, и превышает адсорбционный потенциал по отношению к азоту, что свидетельствует о специфическом взаимодействии молекул воды с адсорбционными центрами поверхности.

6. При газофазной гидратации гопкалита ГФГ после быстрой стадии физической адсорбции паров воды констатируется медленный процесс хемосорбции, сопровождаемый усилением взаимодействия между адсорбатом и адсорбентом, при этом определенный инструментальными методами изотермической и политермической кинетики вклад хемосорбционного канала в процесс гидратации составляет 8-15 %.

7. Доказано, что при получении гопкалита с использованием в качестве основы катализатора диоксида марганца варьирование условий проведения процесса осаждения оксида меди приводит как к адсорбционному синергическому эффекту, обусловленному стабилизацией на поверхности MnO<sub>2</sub> наноразмерных первичных частиц оксида меди, так и к аддитивности адсорбционных характеристик на поверхности фаз с разными удельными адсорбционными свойствами. Сопровождающая синергизм эволюция вторичной супрамолекулярной структуры основы катализатора характеризуется ростом удельной поверхности в 2,5 раза при сохранении практически неизменным сорбционного объёма, а также смещением максимума распределения пор с 7-8 до 4 нм.

8. На основании охарактеризованных методами равновесной адсорбции азота и паров воды, рентгеноструктурного анализа, изотермической и политермической кинетики результатов предложен отличный от описанных в литературе методов текстурного модифицирования способ структурного модифицирования гопкалита ГФГ и предложен наиболее рациональный технический приём его промышленной реализации, позволяющий повысить устойчивость к воздействию каталитического яда, в 1,5 раза увеличить время защитного действия ГФГ по оксиду углерода без изменения химического и фазового состава катализатора, обуславливающих адсорбционные свойства в отношении каталитического яда.

9. Выдвинута гипотеза влияния на механизм дезактивации гопкалита ГФГ парами воды сорбционных прекурсоров каталитического яда, образование и деструкция которых обусловлены характером ближайшего окружения активных центров катализатора в первой координационной сфере. Её обоснованием является впервые обнаруженная симбатность между обусловленным отсрочкой блокировки активных центров ростом времени защитного действия гопкалита ГФГ с 30-31 до 43-45 мин и увеличением рассчитанных с использованием методов политермической кинетики значений констант скорости дегидратации с  $(5,4-6,2) \cdot 10^{-3}$  до  $(8,8-9,0) \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ .

10. Комплексом исследований, характеризующих стандартизованные технические и эксплуатационные свойства полученного методом структурного модифицирования гопкалита ГФГ в виде совокупности превышающих нормативные значения прочности при истирании и времени защитного действия, обоснованы его высокие эксплуатационные свойства и сформулированы предложения, связанные с аппаратурной и технологической модернизацией действующего производства.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Сотникова Н.И., Киреев С.Г., Мухин В.М., Клушин В.Н., Ткаченко С.Н. Эволюция системы «гопкалит-вода» // **Сорбционные и хроматографические процессы.** – 2011. т. 11., вып. 6. с. 926-929.
2. Сотникова Н.И., Киреев С.Г., Мухин В.М., Клушин В.Н., Ткаченко С.Н. Исследование пористой структуры гопкалита и его компонентов методом низкотемпературной адсорбции азота // **Сорбционные и хроматографические процессы.** – 2012. т. 12., вып. 1. с. 139-148.
3. Сотникова Н.И., Мухин В.М., Грунский В.Н., Киреев С.Г. Дезактивация гопкалита ГФГ и его текстурное и структурное модифицирование // **Химическая промышленность сегодня.** – 2013. № 4. с. 7-10.
4. Сотникова Н.И., Киреев С.Г., Мухин В.М. Исследование влияния химического и фазового состава на адсорбционное равновесие в системе «гопкалит-вода» // **Материалы XIV Всероссийского симпозиума с участием иностранных ученых «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности».** 26-30 апреля 2010 г., Москва-Клязьма. РАН – ИФХЭ РАН. М. – 2010. – с. 141.
5. Сотникова Н.И., Киреев С.Г., Мухин В.М. Кинетические адсорбционные характеристики системы «гопкалит-вода» // **Материалы XIV Всероссийского симпозиума с участием иностранных ученых «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности».** 26-30 апреля 2010 г., Москва-Клязьма. РАН – ИФХЭ РАН. М. – 2010. – с. 142.
6. Сотникова Н.И., Киреев С.Г., Мухин В.М. и др. К вопросу о хемосорбции паров воды на гопкалите // **Материалы XIV Всероссийского симпозиума с участием иностранных ученых «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности».** 26-30 апреля 2010 г., Москва-Клязьма. РАН – ИФХЭ РАН. М. – 2010. – с. 143.
7. Сотникова Н.И., Киреев С.Г., Мухин В.М. и др. Исследование системы «гопкалит-вода» // **Труды научной конференции «Физическая химия поверхностных явлений и адсорбции»** 28.06-03-07.2010 г. г. Иваново, ГОУ ВПО Ивановский гос. химико-технологический университет. – 2010. – с. 89-92.
8. Сотникова Н.И. Исследование текстурных характеристик гопкалита ГФГ и его компонентов // **Нано- и супрамолекулярная химия в сорбционных и ионообменных процессах: Материалы Всерос. конф. с элементами научной школы для молодежи (Белгород, 14-17 сентября 2010 года) / под ред. д-ра техн. наук, проф. А.И. Везенцева.** – Белгород: 2010. – с. 139-143.
9. Сотникова Н.И., Киреев С.Г., Мухин В.М., Клушин В.Н., Ткаченко С.Н. Текстурные характеристики гопкалита и его компонентов // **Материалы XI Международной конференции «Современные проблемы адсорбции»**, 24-28 октября 2011 г., г. Москва. – М.: ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН, 2011. – с. 280-281.
10. Сотникова Н.И., Киреев С.Г., Мухин В.М. Влияние условий промотирования на адсорбционные свойства диоксида марганца // **Материалы XV Всероссийского симпозиума с участием иностранных ученых «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности».** 15-19 апреля 2013 г., Москва-Клязьма. РАН – ИФХЭ РАН. М. – 2013. – с. 120.