

УДК 544.47.665.777.2

**В. Я. Забуга, Г. Г. Цапюк, О. А. Бєда, М. Ю. Безуглий,
Т. О. Шпадківська, Т. В. Карташова,
Б. Г. Місчанчук (г. Київ)**

**Каталітична активність оксиду міді,
введеного в зразок у вигляді
мідь-полімерного карбоксилатного
комплексу, в реакції окиснення сажі**

Вивчено каталітичну активність оксиду міді в реакції сажі з киснем повітря при введенні каталізатора в зразок різними способами. Показано, що оксид міді, введений у зразок у вигляді ацетату міді з ефірного розчину, прискорює окиснення сажі при 700 К приблизно в 110 разів, із водного розчину – в 300 разів, а введений у вигляді мідь-полімерного карбоксилатного комплексу – в 460 разів. Зроблено припущення, що різниця в каталітичній активності оксиду міді, введеного різними способами, зумовлена нерівномірністю його розподілу по поверхні сажі.

Ключові слова: сажа, каталізатор, оксид міді, спосіб введення.

Термічна стійкість високодисперсних алмазів, в тому числі і наноалмазів, залежить не лише від їх дисперсності, а й від домішок, які до них потрапляють під час синтезу та очищення. Ці домішки можуть діяти як каталізatori в реакції алмазу з киснем повітря і тим самим зменшувати його термореакційну стійкість. Вивчати каталітичну дію компонентів домішок доцільніше на таких модельних зразках, як сажа, її реакційна здатність дуже подібна до реакційної здатності наноалмазів. Переваги модельного зразка при вивченні каталізаторів пов'язані також із відсутністю в ньому інших каталітично активних домішок та з більшою доступністю і дешевизною вуглецевого матеріалу.

В реакціях твердого реагенту з газами активність твердого каталізатора залежить не лише від його хімічної природи, а й від способу введення в зразок [1]. В реакціях пористої сажі з киснем це пов'язано, зокрема, з малою рухливістю молекул як каталізатора, так і реагенту, що перешкоджає рівномірному розподіленню каталізатора по внутрішній поверхні зразка. Зменшення вмісту каталізатора в зразку з метою забезпечення мономолекулярного його розміщення по поверхні проблеми не вирішує, оскільки це призводить до зростання похибки експериментального визначення константи швидкості каталітичного процесу [2] в силу особливостей математичного зв'язку між константами швидкості каталітичної і некаталітичної реакцій і вмістом каталізатора. При збільшенні вмісту каталізатора зростання похибки спричинено порушенням умови існування моношару вже при незначних “концентраціях” каталізатора.

В роботі вивчали каталітичну активність оксиду міді в реакції сажі з киснем повітря при введенні каталізатора в зразок у вигляді мідь-полімерного карбоксилатного комплексу. Було використано сажу марки К-354 з питомою

поверхнею $88 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ і зольністю 0,05 %. Для введення міді було обрано водорозчинний прищеплений кополімер – декстран-поліакрилову кислоту [3]. Молекулярна маса декстранового ядра складає 70 000, молекулярна маса кополімеру $\sim 3\,000\,000$. У водний розчин розрахованої кількості нітрату міді вносили розраховану кількість кополімеру (співвідношення $\text{Cu}^{2+} : -\text{COOH} = 1:10$, концентрація кополімеру – 0,1 % (за масою)). До цього розчину додавали наважку сажі з розрахунку на 0,1 % (за масою) міді у кінцевому продукті. Такий вміст каталізатора в зразку було обрано за даними [2], де показано, що відносна похибка визначення константи швидкості каталітичної реакції δk_Z залежить від вмісту каталізатора і найменше значення цієї похибки є при вмісті каталізатора в межах 0,025–0,25 % (за масою). Розчин упарювали при постійному перемішуванні за температури його кипіння до моменту, коли перемішування ставало вже неможливим. Після цього вологий зразок висушували у сушильній шафі при 120°C до сталої маси. Одержаний таким способом зразок в подальшому позначено як “Cu-полімер”.

Кінетику окиснення зразка вивчали гравіметричним методом із використанням зразка “вугілля в стаканчику” [4–7].

Швидкість реакції описували макрокінетичним рівнянням

$$W = -\frac{dg}{dt} = \frac{C_{\text{O}_2}}{\frac{G-g}{A} + \frac{1}{\sqrt{kA^*} \text{th}(h)}}, \quad (1)$$

де

$$h = (g - g_0 C) \sqrt{\frac{k}{A^*}}, \quad (2)$$

а кінетичну криву – рівнянням

$$t = t_1 + \frac{(g_1 - g) \left(G - \frac{g_1 + g}{2} \right)}{AC_{\text{O}_2}} + \frac{1}{k_{\text{еф}} C_{\text{O}_2}} \ln \frac{\text{sh}(h_1)}{\text{sh}(h)}. \quad (3)$$

В цих рівняннях $k_{\text{еф}}$ – константа швидкості реакції кисню з вуглицем зразка, $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1}$; $A = \frac{2}{x+1} 60MS^2 \rho D$ і $A^* = A\eta^2$ – дифузійні сталі в газовій

фазі і всередині зразка, $\text{г}^2 \cdot \text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1}$; $\eta = 1 - \frac{g_0}{V\rho_0}$ – поруватість зразка, V –

об’єм стаканчика, см^3 ; ρ і ρ_0 – насипна маса зразка і питома маса вуглецевого матеріалу, $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$; x – коефіцієнт в рівнянні реакції

$C + \frac{x+1}{2} \text{O}_2 = x\text{CO}_2 + (1-x)\text{CO}$, $M = 12$ – атомна маса вуглецю, $\text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$, $G =$

γg_0 – ефективна ємність стаканчика, що виражена вагою зразка в грамах, γ – емпіричний коефіцієнт, S – внутрішній переріз стаканчика, см^2 , g_0 , g_1 і g – вихідна, початкова і поточна маси зразка, г ; D – коефіцієнт дифузії кисню в

повітрі, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; $h_1 = (g_1 - g_0 C) \sqrt{\frac{k}{A^*}}$ і h – початкова і поточна безрозмірні ви-

соти зразка, t_1 і t – початковий і поточний час, хв ; C – вагова частка мінеральної домішки (золи і каталізатора разом) у вуглецевому матеріалі; C_{O_2} – концентрація кисню у газі, $\text{моль} \cdot \text{см}^{-3}$.

В ході кінетичного експерименту температуру поблизу зразка і його масу вимірювали щохвилини і їх значення автоматично передавали в комп'ютер. Обробку експериментальних кінетичних кривих з метою визначення константи швидкості здійснювали за рівнянням кінетичної кривої (3) наступним чином. Попередньо криві згладжували за допомогою спеціально розробленої програми, після чого, використовуючи іншу програму, перебирали всі можливі відрізки кінетичної кривої, визначаючи на кожному з відрізків константу швидкості і її дисперсію. Вибирали такий відрізок кінетичної кривої, що забезпечував найменшу дисперсію константи швидкості і найменший довірчий інтервал енергії активації в рівнянні Арреніуса.

Визначення констант швидкості здійснювали двома різними способами. Один з них полягав в мінімізації цільової функції

$$F = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(1 - \frac{t_i}{f_i} \right)^2, \quad (4)$$

де t_i – вимірюваний час; f_i – час, розрахований за рівнянням (3); N – кількість експериментальних точок на оброблюваному відрізку кінетичної кривої.

Знайдені цим способом константи позначені k_{\min} . Паралельно ці ж константи розраховували в кожній точці кінетичної кривої ітераційним методом до сталого значення k_1 , визначаючи в кожному циклі параметри h_1 і h з використанням значення k_1 , отриманого в попередньому циклі (середнє арифметичне цих констант позначено $k_{\text{ітер}}$):

$$k_i = \frac{\ln \frac{\text{sh}(h_1)}{\text{sh}(h)}}{(t - t_1)C_{\text{O}_2} - \frac{(g_1 - g) \left(G - \frac{g_1 + g}{2} \right)}{A}}. \quad (5)$$

На рис. 1 як приклад наведено кінетичну криву окиснення зразка Су-полімер при температурі 656 К в координатах маса зразка–час. Крапками позначені експериментальні значення, суцільна лінія розрахована за рівнянням (3). Криві при інших температурах – подібні. Відрізки кінетичної кривої, які найкращим чином задовольняють наведеним вище критеріям (дисперсія константи швидкості і довірчий інтервал енергії активації мають найменші значення), досить протяжні – їх довжина становить 80–88 % від всієї кінетичної кривої.

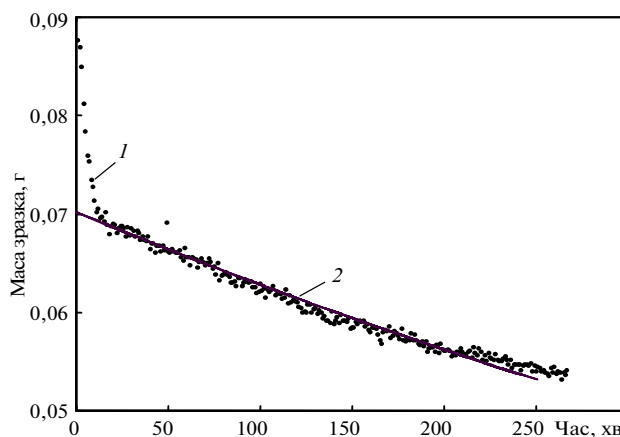


Рис. 1. Кінетична крива окиснення зразка Су-полімер при температурі 656 К: 1 – експериментальні точки; 2 – крива, розрахована за рівнянням (3).

Температурний інтервал проведення кінетичного експерименту становив 624–694 К, він обирався таким чином, щоб основні макрохарактеристики процесу були найбільш сприятливими для визначення констант швидкості. Вплив зовнішньодифузійного гальмування був незначний, в указаному інтервалі температур він становив 0,1–5,0 %. Режим всередині зразка – перехідний між кінетичним і внутрішньодифузійним, близький до кінетичного, про це свідчать аргументи гіперболічних функцій h , значення яких $\sim 0,2$. Коефіцієнти використання внутрішньої поверхні близькі до одиниці. Одержані результати представлено в табл. 1.

Таблиця 1. Константи швидкості реакції, екстрапольовані на t_0 маси зразка Си-полімер і відносне початкове зменшення маси Δg_0

T, K	k_{\min}	$k_{\text{тер}}$	g_{lim}	Δg_0
623,9	73,3±2	74,9±3	0,0834	0,0031
635,4	123±3	130±4	0,0922	0,0039
656,4	300±8	306±10	0,0702	0,0202
663,8	378±10	383±13	0,0738	0,0215
675,6	590±16	608±20	0,0711	0,0227
684,2	793±22	796±27	0,0625	0,0305
694,4	1240±32	1260±39	0,0668	0,0258
$k^0 \cdot 10^{-13}, \text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1}$	5,76	4,71	$(\Delta g_0)_{\text{середнє}} = 0,0182 \pm 0,0106$	
$E, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	142±5	141±6		

В табл. 1, крім констант швидкості і параметрів рівняння Арреніуса, які характеризують температурну залежність констант, наведено також значення маси зразка g_{lim} , одержані екстраполяцією кінетичної кривої за допомогою рівняння (3) на $t = 0$, а також втрата маси зразка $\Delta g_0 = \frac{g_0 - g_{\text{lim}}}{g_0}$, віднесена до

зразка масою 1 г. Як видно, кінетичні криві окиснення зразка Си-полімер характеризуються значеннями $\Delta g_0 \approx 2\%$, що відповідає масовому вмісту легкого компоненту в зразку. Отже, початкова швидка втрата маси зразка може бути пов'язана як з десорбцією фізично адсорбованих летких сполук, так і, головним чином, з деструкцією полімеру, який легко розкладається при температурах кінетичного експерименту.

Як видно з табл. 1, два суттєво різні способи обробки кінетичних кривих приводять до практично однакових значень констант швидкості k_{\min} і $k_{\text{тер}}$ і відповідних значень параметрів Арреніуса. Не маючи аргументів щодо переваг того чи іншого способу, автори використовували усереднені значення, усереднюючи енергії активації арифметично, а передекспоненційні множники – геометрично. В результаті для зразка Си-полімер одержали рівняння Арреніуса в такому вигляді:

$$k_{\text{Си-полімер}} = 5,21 \cdot 10^{13} \exp\left(\frac{-141400}{RT}\right). \quad (6)$$

Судити про активність каталізатора можливо, співставляючи швидкості реакцій каталітичної і некаталітичної. В табл. 2 наведено параметри рівняння Арреніуса для констант швидкості реакцій окиснення як вихідної сажі, так і сажі, попередньо змоченої ефіром чи водою і висушеної в тому ж режимі, який застосовували для приготування зразка з каталізатором, а також ефекти-

вних констант швидкості реакцій окиснення сажі в присутності каталізаторів, що введено у зразок у вигляді ацетату міді із ефірного чи водного розчину та мідь-полімерного карбоксилатного комплексу із водного розчину.

Таблиця 2. Передекспоненційний множник і енергія активації констант швидкості окиснення зразків

Зразок	k^0 , $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1}$	E , $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
Сажа вихідна	$4,0 \cdot 10^{14}$	167 ± 7
Сажа, змочена ефіром	$1,3 \cdot 10^{15}$	175 ± 8
Сажа, змочена водою	$5,6 \cdot 10^{14}$	164 ± 8
Сажа + $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ – з ефіру	$1,0 \cdot 10^{18}$	209 ± 40
Сажа + $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ – з води	$6,1 \cdot 10^{16}$	188 ± 20
Cu-полімер	$5,2 \cdot 10^{13}$	141 ± 6

Активність каталізаторів наближено можна характеризувати відношенням констант швидкості окиснення зразків з каталізатором і без каталізатора. Оскільки енергії активації реакцій не однакові, то вказане відношення залежить від температури. Порівнювати швидкості найбільш коректно в тому інтервалі температур, в якому їх вимірювали експериментально. Через значну різницю в швидкостях реакцій температурні інтервали, оптимальні для визначення констант швидкості, для реакцій з каталізатором і без нього не співпадають. Каталітичну реакцію досліджували в інтервалі 624–694 К, а інтервали дослідження вихідної сажі і попередньо змоченої водою дорівнювали 713–874 і 703–874 К відповідно. За таких обставин автори вважали найдоцільнішим проводити порівняння в інтервалі 690–710 К, екстраполяція до якого за допомогою рівнянь Арреніуса для всіх зразків найкоротша і отже похибки порівняння в цьому інтервалі мають бути найменшими. Розрахунки показують, що швидкість окиснення обробленої водою сажі порівняно з вихідною в інтервалі 690–710 К більша в 2,33–2,31 рази, що, можливо, пов'язано з каталітичною дією води, сліди якої можуть залишатися в зразку після його висушування. Реакція окиснення сажі, каталізована міддю із мідь-полімерного карбоксилатного комплексу, в цьому ж інтервалі температур має більшу швидкість порівняно з реакцією окиснення вихідної сажі в 11,4–10,1 рази, а з реакцією окиснення обробленої водою сажі – в 4,90–4,38 раз.

На рис. 2 наведено залежності логарифмів констант швидкості окиснення вихідної сажі, сажі, попередньо змоченої водою і висушеної, і зразка Cu-полімер. Для порівняння на рисунку також показані константи швидкості окиснення сажі, попередньо обробленої ефіром, і сажі з CuO , що введено в зразок у вигляді ацетату міді як з водного, так і з ефірного розчинів.

Ефективна константа швидкості окиснення сажі з каталізатором, введеним із мідь-полімерного карбоксилатного комплексу, значно більша не тільки константи швидкості окиснення сажі як вихідної, так і замоченої водою, але й сажі з міддю, введеною у вигляді ацетату міді.

Наближеність оцінок активності каталізатора за величинами ефективних констант швидкості полягає в тому, що при окисненні сажі в присутності каталізатора фактично відбуваються два паралельні процеси: каталітичний і некаталітичний, а ефективна константа $k_{\text{еф}}$ характеризує проміжне значення швидкостей цих двох процесів. Вичленити константу швидкості лише каталітичного процесу k_Z можна за допомогою рівняння [8]

$$k_Z = k_C + \frac{k_{\text{еф}} - k_C}{\theta}, \quad (7)$$

в якому k_C і $k_{\text{еф}}$ – константи швидкості окиснення сажі без каталізатора і з каталізатором відповідно; θ – ступінь покриття поверхні частинок сажі каталізатором, яку можна розрахувати за формулою

$$\theta = \frac{\omega N_A C}{MS_{\text{пит}}(1-C)}, \quad (8)$$

де $\omega = \left(\frac{M}{dN_A}\right)^{\frac{2}{3}}$ – посадковий майданчик молекули каталізатора, см^2 ; N_A – число Авогадро, моль^{-1} ; M – молярна маса каталізатора, $\text{г}\cdot\text{моль}^{-1}$; $S_{\text{пит}}$ – питома поверхня сажі, $\text{см}^2\cdot\text{г}^{-1}$; C – масова частка каталізатора в зразку; d – густина речовини каталізатора, $\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$.

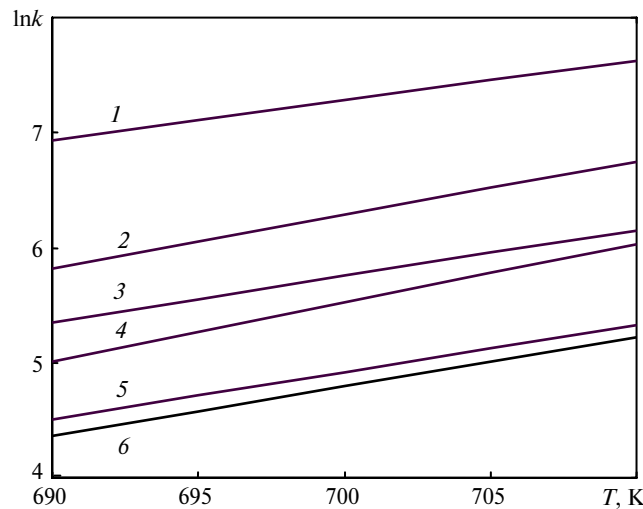


Рис. 2. Залежність логарифмів констант швидкості окиснення досліджених зразків від температури: 1 – сажа + Cu-полімер; 2 – сажа + H_2O + $\text{Cu}(\text{Ac})_2$; 3 – сажа + ефір + $\text{Cu}(\text{Ac})_2$; 4 – сажа + H_2O ; 5 – сажа; 6 – сажа + ефір.

Масову частку каталізатора в зразку в кожній точці оброблюваного відрізка кінетичної кривої можна розрахувати за формулою $C_i = \frac{g_0}{g_i} C_0$, але питан-

ня, чи саме її слід використовувати у (8), залишається відкритим. В [8, 9] показано, що принцип незалежності константи k_Z від вмісту каталізатора в зразку вимагає використання його ефективного вмісту $C_{\text{еф}}$, який відрізняється як від початкового вмісту C_0 , так і від фактичного вмісту C_i в i -й точці кінетичної кривої. Для визначення $C_{\text{еф}}$ необхідно дослідити залежність швидкості реакції від вмісту каталізатора в зразку. Оскільки в даній роботі експеримент виконували лише при одному початковому вмісті каталізатора, то обмежились спрощеним розрахунком, використовуючи у формулі (8) $C = C_0 = 0,001$.

Каталізатор в окисно-відновних реакціях, поперемінно реагуючи з окисником і відновником, безперервно змінює ступінь свого окиснення і, отже, k_Z треба описувати різними формулами, але в [8, 9] показано, що величина k_Z не залежить істотно від прийнятої гіпотези щодо оксиду. Автори використовув-

вали такі параметри для CuO: $M = 79,545 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$, $d = 6,45 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, $\omega = 7,49 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$.

В табл. 3 наведено значення константи швидкості каталітичної реакції окиснення сажі k_Z в присутності оксиду міді, введеного в зразок різними способами. Як видно на рис. 2, попередня обробка сажі ефіром або водою впливає на швидкість її окиснення, тому за k_C використовували константу швидкості окиснення сажі, змоченої ефіром, якщо каталізатор вводили з ефірного розчину, або змоченої водою, якщо каталізатор вводили з водного розчину.

Таблиця 3. Константа швидкості каталітичної реакції окиснення сажі в присутності оксиду міді, введеного в зразок різними способами

T, K	$k_Z \cdot 10^{-5}, \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1}$		
	Cu(CH ₃ COO) ₂		Cu-полімер
	ефір	вода	вода
690	0,072	0,36	1,0
710	0,23	0,85	2,0

Як видно з табл. 3, в інтервалі температур 690–710 К оксид міді, введений із мідь-полімерного карбоксилатного комплексу, в 2,9–2,4 рази активніший в реакції окиснення сажі, ніж введений у вигляді ацетату міді з водного розчину, і в 14–8,5 рази – з ефірного розчину. Порівняння констант швидкості каталітичних і некаталітичних реакцій представлено в табл. 4.

Таблиця 4. Активність мідного каталізатора при різних способах введення його в зразок, виражена співвідношенням констант швидкості каталітичної і некаталітичної реакцій

T, K	k_Z/k_C		
	Cu(CH ₃ COO) ₂		Cu-полімер
	ефір	вода	вода
690	92	330	490
710	130	270	430

Результати, наведені в табл. 4, показують, що оксид міді, введений у зразок у вигляді ацетату міді з ефірного розчину, прискорює окиснення сажі при 700 К приблизно в 110 разів, з водного розчину – в 300 разів, а введений у вигляді мідь-полімерного карбоксилатного комплексу – в 460 разів.

На думку авторів, різниця в каталітичній активності оксиду міді, введеного різними способами, зумовлена нерівномірністю його розподілу по поверхні сажі. Чим більша нерівномірність, тим більша кількість молекул оксиду буде утворювати агрегати, в результаті значна кількість молекул не буде контактувати з атомами вуглецю. В полімерному комплексі концентрація міді дуже мала, тому після його деструкції молекули оксиду міді знаходяться на значній відстані одна від одної і ймовірність утворення агрегатів зменшується.

Изучена каталитическая активность оксида меди в реакции сажи с кислородом воздуха при введении катализатора в образец разными способами. Показано, что оксид меди, введенный в образец в виде ацетата меди из эфирного раствора, ускоряет окисление сажи при 700 К приблизительно в 110 раз, при введении ацетата меди из

водного раствора – в 300 раз, а при введении в виде медь-полимерного карбоксилатного комплекса – в 460 раз. Сделано предположение, что разница в каталитической активности оксида меди, введенного различными способами, обусловлена неравномерностью его распределения по поверхности сажи.

Ключевые слова: сажа, катализатор, оксид меди, способ введения.

The catalytic activity of copper oxide in the carbon black reaction with air oxygen has been studied with the catalyst addition to a sample by different methods. It has been shown that copper oxide added as copper acetate from the ether solution accelerates the carbon black oxidation at 700 K approximately by a factor of 110, copper acetate added from a water solution accelerates the carbon black oxidation by a factor of 300, and if the catalyst is added as a copper-polymer carboxylated complex, the carbon black oxidation is accelerated by a factor of 460. It has been assumed that the difference in catalytic activity of copper oxide added by various methods is caused by the nonuniformity of the copper distribution over the carbon black surface.

Keywords: carbon black, catalyst, copper oxide, method of introducing.

1. Забуга В. Я., Цапюк Г. Г., Іценко О. В. та ін. Залежність каталітичної активності оксидів міді та кобальту в реакції окислення сажі від способу їх введення в зразок // Сверхтв. материалы. – 2011. – № 5. – С. 42–47.
2. Забуга В. Я., Цапюк Г. Г., Яцимирський В. К. та ін. Каталітична активність оксидів міді в реакції окиснення сажі // Укр. хім. журн. – 2007. – 73, № 11. – С. 22–26.
3. Kutsevol N., Bezugla T., Bezuglyi M., Rawiso M. Branched polyelectrolytes dextran-graft-(polyacrylamide-copolyacrylic acid) as perspective materials for nanotechnology // Macromolecular Symposia. – 2012. – 317–318, N 1. – P. 82–90.
4. Забуга В. Я., Цапюк Г. Г., Даценко Д. Ф., Долинская Л. П. Кинетика низкотемпературного окисления угля для модели “уголь в стаканчике” // Химия твердого топлива. – 1983. – № 4. – С. 48–51.
5. Забуга В. Я., Даценко Д. Ф., Цапюк Г. Г. и др. Гравиметрический метод исследования окисления угля // Химия твердого топлива. – 1983. – № 5. – С. 41–44.
6. Забуга В. Я., Цапюк Г. Г., Бударин В. Л., Яцимирський В. К. Макрокінетика окиснення сажі // Укр. хім. журн. – 2003. – 69, № 9. – С. 22–26.
7. Забуга В. Я., Цапюк Г. Г., Яцимирський В. К. Кінетика окиснення вуглецевих матеріалів // Фізико-хімія конденсованих систем і міжфазних границь: Зб. наук. пр. – Київ, 2003. – С. 18–22.
8. Забуга В. Я., Цапюк Г. Г., Романівська А. В. та ін. Каталітична активність оксидів марганцю в реакції окиснення сажі // Укр. хім. журн. – 2006. – 72, № 9. – С. 20–25.
9. Забуга В. Я., Цапюк Г. Г., Дюк В. Є. та ін. Каталітична активність оксидів кобальту в реакції окиснення сажі // Укр. хім. журн. – 2008. – 74, № 11. – С. 31–36.

Київський Національний ун-т
ім. Тараса Шевченка

Надійшла 19.10.12

Ін-т надтвердих матеріалів
ім. В. Н. Бакуля НАН України

Національний медичний ун-т
ім. О. О. Богомольця

Ін-т хімії поверхні НАН України
ім. О. О. Чуйка НАН України