

**В. Я. Забуга, Г. Г. Цапюк, Т. В. Карташова, Е. В. Ищенко,  
В. К. Яцимирский** (г. Киев)

### **Окисление сажи в присутствии оксидного Cu—Co—Fe катализатора**

*Исследована кинетика окисления беззольной сажи марки К354 в исходном состоянии, после ее модификации концентрированной азотной кислотой и последующего введения в нее каталитически активной добавки. Получены кинетические параметры процесса окисления сажи с катализатором. Показано, что константа скорости каталитической реакции на три порядка больше, чем у реакции окисления сажи, обработанной азотной кислотой.*

**Ключевые слова:** оксиды переходных металлов, каталитическое окисление сажи.

Исследование кинетики реакции углеродных материалов с газами является актуальным как в научном плане, так и при решении ряда практических проблем, таких как химическая переработка твердого топлива, оптимизация технологии сжигания пылеподобного угля, разработка ингибиторов для борьбы со взрывами угольной пыли, окисление сажи в автомобильных выхлопных газах и другое [1, 2].

Известный из предыдущих работ [3] оксидный Cu—Co—Fe катализатор реакции окисления СО проявил определенную активность в реакции окисления карбона [4]. Высокая его активность объясняется присутствием фазы  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ , в которой ионы меди частично замещены ионами железа и кобальта (в дальнейшем — активная фаза или просто  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ ) [3]. Поскольку каталитически активная фаза формируется из нитратов металлов, то логично исследовать влияние азотной кислоты на реакционную способность сажи. Поэтому целью данной работы было исследование кинетики окисления углеродного материала, а именно, беззольной сажи в исходном состоянии, сажи, модифицированной концентрированной азотной кислотой и сажи с каталитически активной фазой  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ .

Использовали сажу марки К354 с удельной поверхностью  $88 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  и зольностью 0,01 %. Для получения модифицированного образца навеску сажи выдерживали в растворе концентрированной азотной кислоты при температуре 353 К два часа, затем высушивали при  $T = 393 \pm 5 \text{ К}$  в течение 12 часов (сажа +  $\text{HNO}_3$ ). Образец с активной фазой готовили методом пропитки модифицированного образца раствором нитратов Cu, Co, Fe (соотношение металлов составляло Cu:Co:Fe = 90,25:4,75:5,00 % (по массе)), с последующим высушиванием при  $T = 393 \pm 5 \text{ К}$  в течение 12 часов (сажа +  $\text{HNO}_3/\text{AF}$ ). Количество катализатора составляло 0,1 % (по массе), что является оптимальным для определения его активности в реакции окисления сажи [5].

Кинетику изучали гравиметрическим методом с использованием образца “уголь в стаканчике” [6—9]. Тонкостенный цилиндрический стакан из нержавеющей стали (объемом  $V = 0,29 \text{ см}^3$ , с внутренним разрезом  $S =$

0,3848 см<sup>2</sup>) заполняли исследуемым образцом измельченного углеродного материала и подвешивали к плечу электронных весов в нагретую до температуры эксперимента тигельную печь. Для окисления образцов использовали кислород воздуха при атмосферном давлении, величину которого измеряли барометром и учитывали при обработке кинетических кривых. Воздух подавали в печь снизу со скоростью 300 см<sup>3</sup>·мин<sup>-1</sup>. Данные о весе образца и температуре эксперимента фиксировали в компьютере с периодичностью в 1 мин и точностью 1 мг.

Скорость реакции окисления образцов описывается кинетическим уравнением

$$W = -\frac{dg}{dt} = \frac{C_{O_2}}{\frac{G-g}{A} + \frac{1}{\sqrt{kA^*} \operatorname{th}(h)}} \quad (1)$$

и уравнением кинетической кривой

$$t = t_1 + \frac{(g_1 - g) \left( G - \frac{g_1 + g}{2} \right)}{AC_{O_2}} + \frac{1}{kC_{O_2}} \ln \frac{\operatorname{sh}(h_1)}{\operatorname{sh}(h)}, \quad (2)$$

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

В этих уравнениях  $k$  — константа скорости реакции кислорода с углеродом образца, см<sup>3</sup>·моль<sup>-1</sup>·мин<sup>-1</sup>;  $A = \frac{2}{x+1} 60MS^2 \rho D$  и  $A^* = A\eta^2$  — диффузионные константы в газовой фазе и внутри образца, г<sup>2</sup>·см<sup>3</sup>·моль<sup>-1</sup>·мин<sup>-1</sup>;  $\eta = 1 - \frac{g_0}{V\rho_0}$ , — пористость образца;  $\rho$  и  $\rho_0$  — насыпная масса образца и удельная масса углеродного материала, г·см<sup>-3</sup>;  $x$  — коэффициент в уравнении реакции  $C + \frac{x+1}{2} O_2 = xCO_2 + (1-x)CO$ ;  $M = 12$  — атомная масса углерода, г·моль<sup>-1</sup>;  $G = \gamma g_0$  — эффективная емкость стаканчика, выраженная массой образца, г;  $\gamma$  — эмпирический коэффициент;  $g_0$ ,  $g_1$  и  $g$  — исходная, начальная и текущая массы образца, г;  $D$  — коэффициент диффузии кислорода в воздухе, см<sup>2</sup>·с<sup>-1</sup>;  $h_1 = (g_1 - g_0 C) \sqrt{\frac{k}{A^*}}$  и  $h$  — начальная и текущая безразмерная высоты образца;  $t_1$  и  $t$  — начальное и текущее время, мин;  $C$  — весовая доля минеральной примеси (зола и катализатора вместе) в углеродном материале;  $C_{O_2}$  — концентрация кислорода в газе, моль·см<sup>-3</sup>.

Константу скорости окисления сажи можно определить в том случае, если процесс происходит в кинетическом или в переходном между кинетическим и внутридиффузионным режимах. Критерием выбора режима является величина аргумента гиперболической функции ( $0,2 \leq h \leq 2$ ).

Определение констант скорости осуществляли двумя способами [5]. Один

из них заключался в минимизации целевой функции  $F1 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left( 1 - \frac{t_i}{f_i} \right)^2$ .

Найденные этим способом константы обозначены  $k_{\min}$  и представляют собой

наиболее вероятные средние значения константы скорости. Параллельно эти же константы рассчитывали итерационным методом в каждой точке кинетической кривой до постоянства  $k_i$  по уравнению (1), решенному относительно  $k$ . Среднее арифметическое этих констант обозначено  $k_{\text{iter}}$ .

На рис. 1 приведены кинетические кривые окисления сажи при температуре 723 К. Кривые имеют четко выраженный ниспадающий характер. Кинетические параметры представлены в табл. 1.

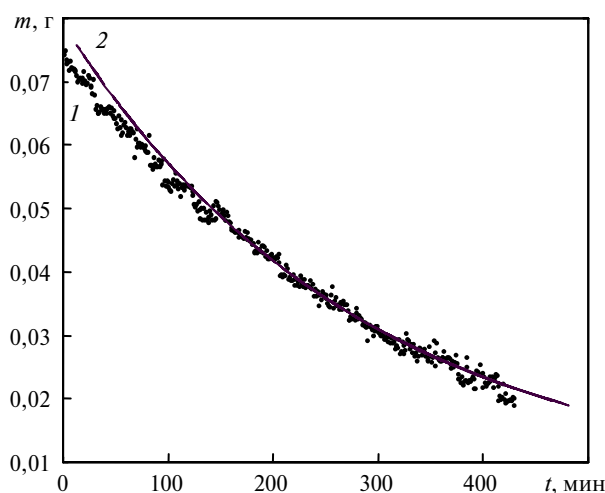


Рис. 1. Кинетическая кривая, окисления сажи при температуре 723 К: 1 — экспериментальные точки, 2 — кривая рассчитана по уравнению (2).

**Таблица 1. Параметры уравнения Аррениуса (предэкспонента  $k^0$ ,  $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$  и энергия активации  $E$ ,  $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ), рассчитанные разными методами**

Образец	$k_{\text{min}}^0$	$E_{\text{min}}$	$k_{\text{iter}}^0$	$E_{\text{iter}}$	$k_{\text{МНК}}^0$	$E_{\text{МНК}}$	$k_{\text{Точ}}^0$	$E_{\text{Точ}}$
Сажа	$2,60 \cdot 10^{15}$	$173 \pm 8$	$2,60 \cdot 10^{15}$	$173 \pm 8$	—	—	—	—
Сажа + $\text{HNO}_3$	$4,57 \cdot 10^{10}$	$107 \pm 5$	$4,56 \cdot 10^{10}$	$107 \pm 4$	$1,97 \cdot 10^{10}$	$102 \pm 10$	$1,68 \cdot 10^{10}$	$101 \pm 11$
Сажа + $\text{HNO}_3/\text{AF}$	$0,55 \cdot 10^{13}$	$123 \pm 2$	$0,54 \cdot 10^{13}$	$123 \pm 6$	$1,09 \cdot 10^{13}$	$126 \pm 8$	$1,28 \cdot 10^{13}$	$127 \pm 8$

Кинетика окисления сажи, обработанной азотной кислотой, имеет существенные отличия в сравнении с чистой сажей. Как видно из рис. 2, длительное время (в данном случае 182 мин или 61 % всей кинетической кривой) наблюдается потеря массы образца с большей скоростью, чем на обрабатываемом отрезке. Объяснить большую начальную скорость окисления образца сажа +  $\text{HNO}_3$  можно, предположив, что кроме реакции углерода с кислородом воздуха происходит также дополнительное его взаимодействие с остаточными нитрат-ионами. Этого вклада достаточно, чтобы изменить характер начального отрезка кинетической кривой, т. е. процесс отклоняется от модели, для которой выведено уравнение (2). На этом отрезке скорость окисления больше, чем на обрабатываемом, а константа скорости по ходу кривой уменьшается, достигая постоянных значений на обрабатываемом отрезке.

Другим существенным отличием кинетики окисления сажи, обработанной азотной кислотой, есть меньшие значения энергии активации и предэкспо-

ненциального множителя по сравнению с необработанной сажей (см. табл. 1.) При этом разница в величинах констант скорости в исследуемом интервале температур остается незначительной. Это приводит к необычному соотношению скоростей окисления образцов — до температуры 732 К скорость окисления образца сажа +  $\text{HNO}_3$  больше, чем образца сажи, а при более высоких температурах меньше.

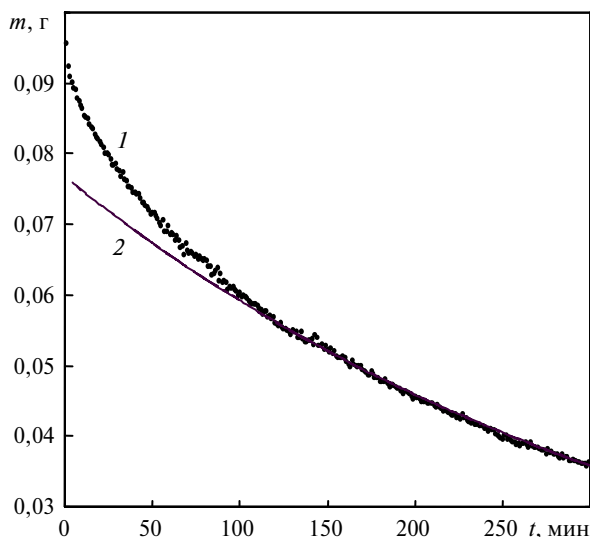


Рис. 2. Кинетическая кривая окисления образца сажа +  $\text{HNO}_3$  при температуре 726 К: 1 — экспериментальные точки, 2 — кривая рассчитана по уравнению (2).

Объяснить небольшие значения параметров Аррениуса у обработанной кислотой сажи можно с позиций теории В. И. Архарова [10], если предположить, что акты взаимодействия хемосорбированных нитрат-ионов с углеродом заканчиваются более сильным точечным разрушением кристаллической решетки сажи, чем при актах взаимодействия с молекулярным кислородом. Образовавшиеся менее координированные атомы углерода являются более активными центрами реакции, чем атомы на термодинамически равновесной поверхности сажи. В ходе реакции сверхравновесные активные центры исчезают тем быстрее, чем выше температура. Архаров В. И. показал, что при уменьшении количества активных центров на поверхности твердого реагента с температурой в гетерогенных реакциях наблюдается уменьшение кажущейся энергии активации и предэкспоненциального множителя.

Небольшие значения кажущейся энергии активации в свою очередь порождают необычные макрокинетические характеристики процесса окисления: влияние внешнедиффузионного торможения незначительно (5—6 %), внутридиффузионное торможение тоже мало ( $h < 0,2$ ), коэффициент использования внутренней поверхности — 99 %, следовательно режим процесса внутри образца практически кинетический. Такие характеристики дают основания для возможности использования при математической обработке кинетических кривых окисления образца сажа +  $\text{HNO}_3$  уравнения

$$t = t_1 + \frac{1}{kC_0} \ln \frac{g_1}{g} \quad (3)$$

Константу скорости по этому уравнению, как и по уравнению (2), также определяли двумя разными способами: использованием метода наименьших

квадратов (МНК) (полученные константы обозначены  $k_{\text{МНК}}$ ); расчетом константы в каждой точке кинетической кривой по формуле (3) и усреднением результата ( $k_{\text{точ}}$ ).

Как видно из табл. 1, результаты, полученные обработкой кинетических данных по уравнениям (2) и (3), хорошо согласуются между собой, что является дополнительным подтверждением того, что окисление сажи, обработанной азотной кислотой, в исследуемом интервале температур происходит в режиме близком к кинетическому.

Исследована также кинетика окисления сажи в присутствии активной фазы. Кинетические кривые окисления этого образца и сажи, окисленной  $\text{HNO}_3$ , похожи. Каталитическую активность  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$  определяли, сравнивая константы скорости окисления модифицированной сажи без катализатора и после введения в нее активной фазы. Окисление сажи в присутствии катализатора происходит со значительно большей скоростью, чем чистой сажи или сажи, обработанной азотной кислотой. Соотношение соответствующих констант при температуре 725 К представлено в табл. 2.

**Таблица 2. Средние значения параметров Аррениуса ( $\bar{k}^0$ ,  $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$  и  $\bar{E}$ ,  $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ) и кинетические параметры ( $\bar{k}$ ,  $k_z$ ,  $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}$  и  $A$ ), характеризующие окисление сажи при  $T = 725 \text{ К}$**

Образец	$\bar{k}^0$	$\bar{E}$	$\bar{k}$	$A_{\text{ef}} = \frac{k_{\text{ef}}}{k_c}$	$k_z$	$A_z = \frac{k_z}{k_c}$
Сажа	$2,60 \cdot 10^{15}$	$173 \pm 8$	1105	—	—	—
Сажа + $\text{HNO}_3$	$4,56 \cdot 10^{10}$	$107 \pm 8$	854	0,78	—	—
Сажа + $\text{HNO}_3$ /AF	$0,55 \cdot 10^{13}$	$123 \pm 6$	6960	9,69	$1,13 \cdot 10^6$	$1,36 \cdot 10^3$

Полученные макрокинетические характеристики свидетельствуют, что процесс окисления образца сажа +  $\text{HNO}_3$ /AF происходит в режиме близком к кинетическому. Поэтому параллельно была проведена обработка кинетических кривых с помощью уравнения (3) (см. табл. 1). Константы скорости и параметры уравнения Аррениуса, полученные обработкой кинетических кривых по уравнениям (2) и (3), в пределах доверительных интервалов согласуются между собою.

При окислении сажи в присутствии катализатора фактически происходят два параллельных процесса: каталитический и некаталитический. Из экспериментальной кинетической кривой можно определить эффективную константу  $k_{\text{ef}}$ , которая характеризует суммарный процесс и является суммой двух констант. Такие представления о механизме процесса окисления сажи в присутствии катализатора позволяют оценить константу скорости только каталитической реакции [5], рассчитав ее по формуле

$$k_z = k_c + \frac{k_{\text{ef}} - k_c}{\theta}, \quad (4)$$

где  $k_c$  и  $k_z$  — константы скорости некаталитического и каталитического процессов соответственно,  $\theta$  — степень покрытия поверхности сажи катализатором,  $\theta = 0,00642$ . Активность катализатора по отношению к чистой саже и окисленной азотной кислотой приведена в табл. 2.

Можно предположить, что высокая каталитическая активность примеси  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$  связана с наличием адсорбированного кислорода в молекуляр-

ной и атомарной формах, о чем свидетельствуют данные по термодесорбции [3]. Эти формы характеризуются малыми энергиями десорбции ( $E_d = 110$  Дж/моль), что является положительным фактором для процесса окисления сажи.

Итак, при окислении сажи в присутствии оксидного Cu—Co—Fe катализатора фактически происходят два процесса: каталитический и некаталитический. Вычлененная из суммарного процесса константа скорости только каталитической реакции на три порядка больше, чем реакции окисления сажи, обработанной азотной кислотой.

1. Курко Д., Прюво К., Жилинская Е. А., Абукаис А. Возможности оксидных катализаторов, содержащих медь и калий, в окислении сажи // Кинетика и катализ. — 2004. — **45**, № 4. — С. 614—621.
2. Mul G., Neeft J. P. A., Kapteijn F. et al. Soot oxidation catalyzed by Cu/K/Mo/Cl catalyst: evaluation of the chemistry and performance of the catalyst // Appl. Catal. B: Environmental. — 1995. — **6**, N 4. — P. 339—352.
3. Яцимирський В. К., Іщенко О. В., Гайдай С. В. Fe—Co—Cu оксидні каталізатори в реакції окиснення СО // Хімія, фізика і технологія поверхності. — 2004. — Вып. 10. — С. 128—131.
4. Гайдай С. В., Карташова Т. В. Оксидні Fe—Co—Cu каталізатори, нанесені на окиснений КАВ, в реакції окиснення СО // Фізико-хімія конденсованих систем і міжфазних границь. — Київ: Київський ун-т, 2005. — Вып. 2. — С. 61—64.
5. 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.
6. Забуга В. Я., Цапюк Г. Г., Бударин В. Л., Яцимирський В. К. Макрокінетика окиснення сажі // Там само. — 2003. — **69**, № 9. — С. 22—26.
7. Забуга В. Я., Даценко Д. Ф., Цапюк Г. Г. и др. Гравиметрический метод исследования окисления угля // Химия твердого топлива. — 1983. — № 5 — С. 41—44.
8. Забуга В. Я., Цапюк Г. Г., Даценко Д. Ф., Долинская Л. П. Кинетика окисления угля для модели “уголь в стаканчике” // Там же. — 1983. — № 4. — С. 48—51.
9. Забуга В. Я., Цапюк Г. Г., Яцимирський В. К. Кінетика окиснення вуглецевих матеріалів // Фізико-хімія конденсованих систем і міжфазних границь. — Київ: Київський ун-т, 2003. — С. 18—22.
10. Архаров В. И. Окисление металлов при высоких температурах. — Свердловск-М.: Металлуриздат, 1945. — 171 с.

Киевский национальный ун-т  
им. Тараса Шевченко

Поступила 30.09.09