

ной ячейки и степени тетрагональности с ростом x . Показано, что увеличение степени замещения приводит к смещению фазового перехода в область более низких температур. Это сопровождается увеличением максимального значения диэлектрической проницаемости (ϵ_{max}) вблизи фазового перехода. При $0.05 \leq x \leq 0.07$ независимо от типа р.з.э. переход в спонтанно-поляризованное состояние наблюдается ниже комнатной температуры. В параэлектрической области синтезированные материалы демонстрируют высокие значения диэлектрической проницаемости ($\epsilon \approx 12000$ — 16000 на частоте 1 МГц) и незначительные диэлектрические потери ($\text{tg}\delta \approx 2$ — $4 \cdot 10^{-1}$).

SUMMARY. Structure and properties of solid solutions $\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) have been investigated at $0.05 \leq x \leq 0.07$. Both the unit cell volume and tetragonality factor have been found to decrease with x . An increase in the substitution degree was shown to shift the phase transition towards lower temperatures. This is accompanied by increasing maximum value of permittivity (ϵ_{max}) in the vicinity of the phase transition. When $0.05 \leq x \leq 0.07$ regardless of the rare-earth element the transition to spontaneously polarized state is observed below the room temperature. In the paraelectric state the synthesized materials demonstrate high values of permittivity

($\epsilon \approx 12000$ — 16000 at the frequency of 1 MHz) and low dielectric loss ($\text{tg}\delta \approx 2$ — $4 \cdot 10^{-1}$).

1. *Hippel A.R.* In *Dielectrics and Waves*. -Wiley: New York, 1954.
2. *Smolenskii G.A., Isupov V.A.* // *Zhurn. Tekhn. Fiziki*. -1954. -**24**, № 1375. -P. 20—211.
3. *Rupprecht G., Bell R.O.* // *Permittivity of Ferroelectrics*, *Phys. Rev.* -1964. -**135**, № A748. -P. 145—150.
4. *Sakabe Y., Minai K., Wakino K.* // *Jpn. J. Appl. Phys. Suppl.* -1981. -**20**, № 20, -P. 147—150.
5. *Kishi H., Mizuno Y., Chazono H.* // *Jpn. J. Appl. Phys.* -2003. -**42**, № 1. -P. 1—15.
6. *Dreksler O., Shat V.K.* // *Conf. British Ceram. Soc. and the Nederlandse Keramische Vereniging*, 26–30 June 1961, Oxford (UK). -P. 48—59.
7. *Sakabe Y., Wada N., Hiramatsu T., Tonogaki T.* // *Jpn. J. Appl. Phys.* -2002. -**41**, № 11B. -P. 6922—6925.
8. *Morrison F.D., Sinclair D.C., Skakle J.M.S., West A.R.* // *J. Amer. Ceram. Soc.* -1998. -**81**. -P. 1957.
9. *Morrison F.D., Sinclair D.C., Skakle J.M.S., West A.R.* // *Ibid.* -1998. -**81**, № 7. -P. 1957—1960.
10. *Поплавко Ю.М.* Фізика діелектриків. -Київ: Виц. шк., 1980.
11. *Belous A.G., Ovchar O.V., Valant M., Suvorov D.* // *J. Appl. Phys.* -2002. -**92**, № 7. -P. 3917—3922.

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ

Надійшла 26.05.2008

УД 541.128.3 + 542.943.7

В.Я. Забуга, Г.Г. Цапюк, В.Є. Діюк, А.В. Яцимирський

КАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ ОКСИДІВ КОБАЛЬТУ В РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ САЖІ

Досліджено окиснення сажі киснем повітря у присутності оксидів кобальту при атмосферному тискові у діапазоні температур 673—723 К. Визначено константи швидкості каталітичного процесу. Одержано порівняльні характеристики активності оксидів кобальту, марганцю і міді.

У попередніх роботах [1, 2] нами запропонований варіант визначення константи швидкості каталітичної реакції вуглецю сажі з киснем повітря шляхом вичленення реакції із сумарного процесу і оцінена активність оксидів марганцю та міді в реакції окиснення сажі. За міру активності приймалося відношення констант швидкості каталітичного і некаталітичного процесів.

У даній роботі досліджено каталітичну активність кобальту в реакції окиснення сажі марки К354 з питомою поверхнею $88 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ і зольністю 0.05 % мас. Як і в попередніх роботах, константу швид-

кості каталітичного процесу k_Z оцінювали вичлененням її з ефективної константи k_{ef} , що характеризує сумарний процес і визначається при обробці експериментальної кінетичної кривої. Експеримент виконували при малому вмісті каталізатора в зразку. Каталізатор вводили змочуванням сажі водним розчином ацетату кобальту, що сприяє рівномірному його розміщенню на поверхні часточок сажі у вигляді йонів, а після висушування і термічного розкладу солі — у вигляді молекул оксиду.

Константу швидкості каталітичного процесу розраховували за формулою:

© В.Я. Забуга, Г.Г. Цапюк, В.Є. Діюк, А.В. Яцимирський, 2008

$$k_Z = k_C + \frac{k_{ef} - k_C}{\theta}, \quad (1)$$

де $\theta = \frac{\omega N_A C}{MS(1-C)} = B \cdot \frac{C}{1-C}$ — ступінь покриття поверхні сажі молекулами каталізатора; $\omega = \left(\frac{M}{dN_A}\right)^{2/3}$ — посадковий майданчик молекули, см²; d — густина речовини каталізатора, г·см⁻³; N_A — число Авогадро, моль⁻¹; M — молекулярна маса, г·моль⁻¹; S — питома поверхня сажі, см²·г⁻¹; C — масова частка каталізатора у вихідному зразку.

Кінетичний експеримент виконували на гравіметричній установці з використанням зразка “вугілля в стаканчику” [3]. Обробку результатів здійснювали за допомогою рівняння кінетичної кривої (2):

$$t = t_1 + \frac{(g_1 - g) \left(G - \frac{g_1 + g}{2}\right)}{A C_{O_2}} + \frac{1}{k_{ef} C_{O_2}} \ln \frac{\text{sh}(h_1)}{\text{sh}(h)}, \quad (2)$$

де k_{ef} — константа швидкості сумарного процесу, см³·моль⁻¹·хв⁻¹; $A = \frac{2}{x+1} 60MS^2\rho D$ і $A^* = A\eta^2$ — дифузійні константи в газовій фазі і в зразку, г²·см³·моль⁻¹·хв⁻¹; G — ефективна ємність стаканчика, виражена масою сажі в грамах; g_0 , g_1 і g — вихідна, початкова і поточна маси зразка, г; $h_1 = (g_1 - g_0 C) \sqrt{k_{ef}/A^*}$ і $h = (g - g_0 C) \sqrt{k_{ef}/A^*}$ — початкова і поточна безрозмірні висоти зразка; t_1 і t — початковий і поточний час, хв; D — коефіцієнт дифузії кисню в повітрі, см²·с⁻¹; ρ — насипна маса зразка, г·см⁻³; η — поруватість зразка; x — частка СО₂ в продуктах окиснення вуглецю; $M=12$ — атомна маса вуглецю, г·моль⁻¹; C_{O_2} — концентрація кисню у газі, моль·см⁻³.

Ефективні константи швидкості визначали двома різними способами. Перший з них полягав в мінімізації цільової функції F :

$$F = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(1 - \frac{t_i}{f_i}\right)^2, \quad (3)$$

де t_i — вимірний час; f_i — час, розрахований за рівнянням (2); N — кількість експериментальних точок на кінетичній кривій. Знайдена цим способом константа k_{min} являє собою найбільш імовірне середнє значення ефективної константи швидкості для

всього оброблюваного відрізка кінетичної кривої.

Другим способом ефективну константу швидкості розраховували за рівнянням:

$$k_i = \frac{\ln \frac{\text{sh}(h_1)}{\text{sh}(h)}}{(t - t_1) C_{O_2} - \frac{(g_1 - g) \left(G - \frac{g_1 + g}{2}\right)}{A}}. \quad (4)$$

У цьому випадку розрахунок здійснювали ітераційним методом до сталого значення k_i , визначаючи в кожному циклі параметри h_1 і h з використанням значення k_i , знайденого в попередньому циклі. Цей спосіб дозволяє визначити константу швидкості в кожній експериментальній точці і, таким чином, оцінити ступінь її постійності по ходу кінетичної кривої. Середнє арифметичне значення констант k_i позначено k_{iter} . Цей спосіб дозволяє також розрахувати середньоквадратичне відхилення і відносну похибку ефективної константи швидкості.

Каталітичний вплив води враховували, визначаючи константу k_C при окисненні сажі, попередньо замоченої водою і висушеної в тому ж режимі, що і зразки з каталізатором.

Через значну каталітичну активність оксидів кобальту на кінетичних кривих мають місце перегини [4], пов'язані з переходами від верхнього термічного режиму до нижнього при досягненні певного ступеня вигорання вуглецю. Константи швидкості визначали лише з тих відрізків кінетичних кривих, які відповідають нижньому режиму. Параметри рівняння Арреніуса, знайдені за ефективними константами швидкості k_{ef} , приведено в табл. 1.

Оскільки температури експерименту при каталітичному і не каталітичному окисненні не спів-

Т а б л и ц я 1

Параметри рівняння Арреніуса для ефективних констант швидкості k_{min} та k_{iter}

Вміст каталізатора, мас.ч.	T, К	Передекспоненти і енергії активації			
		$k_{min}^0 \cdot 10^{-19}$, см ³ ·моль ⁻¹ ·хв ⁻¹	E_{min} , кДж·моль ⁻¹	$k_{iter}^0 \cdot 10^{-19}$, см ³ ·моль ⁻¹ ·хв ⁻¹	E_{iter} , кДж·моль ⁻¹
0	703–776	28.60	244 ± 23	26.40	244 ± 23
0.00025	673–723	1.66	220 ± 9	1.80	220 ± 12
0.0005	673–713	0.048	198 ± 6	0.044	197 ± 9
0.001	673–713	0.012	187 ± 10	0.019	189 ± 14

падають, константи k_C і k_{ef} знайдені при різних температурах, обробляли з допомогою рівняння Арреніуса і далі з використанням одержаних параметрів розраховували ефективні константи швидкості каталітичного процесу $k_{ef,min}$ і $k_{ef,iter}$ при тій чи іншій температурі і константи швидкості не каталітичного процесу $k_{C,min}$ і $k_{C,iter}$ при тій же температурі. За формулою (1) розраховували константи швидкості каталітичного процесу k_Z з використанням як початкового значення вагової частки каталізатора в зразку C_0 , так і фактичного вмісту каталізатора на оброблюваному відрізку кінетичної кривої C_t . У табл. 2 для прикладу приведені їх значення при температурі 650 К.

Вміст каталізатора в зразку в окремій точці кінетичної кривої розраховували за формулою:

$$C_t = \frac{g_0}{g_t} C_0, \quad (5)$$

а величину C_t знаходили як середнє арифметичне вмісту каталізатора в першій і останній точках оброблюваного відрізка.

Температурну залежність C_t виражали рівнянням:

$$\ln C_t = a_0 + \frac{a_1}{T}, \quad (6)$$

за допомогою якого перераховували C_t на необхідну температуру.

Із табл. 2 видно, що при застосуванні початкового вмісту каталізатора в зразку C_0 розраховані величини k_Z дещо зменшуються при збільшенні C_0 . Якщо ж використовувати знайдений на оброблюваному відрізку кінетичної кривої вміст каталізатора C_t , залежність константи від вмісту каталізатора значно зростає. Кількісним критерієм незалежності k_Z від вмісту каталізатора може слугувати середньоквадратичне відхилення середнього значення. Як видно з таблиці, ця статистична характеристика у $k_{Z,min}(C_0)$ на порядок менша, ніж у $k_{Z,min}(C_t)$. Отже, у кобальта, на відміну від міді і марганцю [1, 2], ефективний вміст каталізатора в працюючому шарі зразка менший не лише за фактичний C_t , а навіть і за початковий C_0 .

Із табл. 2 видно, що різниця між $k_{Z,min}(C_0)$ і $k_{Z,min}(C_t)$ зменшується із зниженням вмісту каталізатора в зразку. Тому припустили, що надійніші значення констант можна одержати екстраполяцією їх на нульовий вміст каталізатора. При використанні лінійної апроксимації $k_{Z,min}(C_0)$ вільний член виявляється значимим, а коефіцієнт при C_0 не є значимим. У $k_{Z,min}(C_t)$ статистична

Т а б л и ц я 2

Значення констант k_Z , розрахованих із k_{min} , при температурі 650 К на основі різних гіпотез щодо величини C у формулі (1)

Вагова частка каталізатора в зразку		k_Z при різних C у формулі (3)	
Початкова, C_0	На оброблюваному відрізку, C_t	$C=C_0$	$C=C_t$
0.00025	0.000275	17700	16100
0.0005	0.000557	16700	15000
0.001	0.001957	16300	8300
$(k_Z)_{\text{середнє}} \pm \Delta k_Z$		16900 ± 700	13200 ± 4200
Відносна похибка $(k_Z)_{\text{середнього}}$		0.044	0.32

характеристика вільного члена гірша, а коефіцієнта при C_t і лінійної кореляції — дещо краща. В обох випадках величини вільних членів близькі до наведеного в табл. 2 середнього значення $k_{Z,min}(C_0)$, що свідчить про можливість їх використання для оцінки константи швидкості каталітичного процесу.

$$k_{Z,min}(C_0) = (1.8 \pm 0.7) \cdot 10^4 - (0.2 \pm 1.0) \cdot 10^7 C_0; \quad R_{xy} = 0.91; \quad (7)$$

$$k_{Z,min}(C_t) = (1.9 \pm 1.8) \cdot 10^4 - (1 \pm 3) \cdot 10^7 C_t; \quad R_{xy} = 0.98, \quad (8)$$

де R_{xy} — коефіцієнт лінійної кореляції.

Статистичні характеристики лінійної апроксимації $k_{Z,min}(C_0)$ змінюються з температурою. Як видно з рис. 1, температурна залежність відносної похибки вільного члена проходить через мінімум при 640.8 К. Можна вважати, що саме цій температурі відповідають найнадійніші оцінки констант k_Z , а тому вони й були використані для визначення параметрів рівняння Арреніуса каталітичного процесу. Останні знаходили із температурної залежності констант швидкості. Для цього використовували значення похідних $d \ln k_{Z,min} / d(1/T)$, знайдених при вказаних вище температурах. При температурі 640.8 К величина константи швидкості $k_{Z,min}$ дорівнює $1 \cdot 10^4 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1}$, енергії активації — $219 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, передекспоненційного множника — $7.2 \cdot 10^{21} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1}$. При обробці результатів експерименту ітераційним методом найменше значення відносної похибки вільного члена лінійної апроксимації має місце при 646.4 К, а константи при цій темпера-

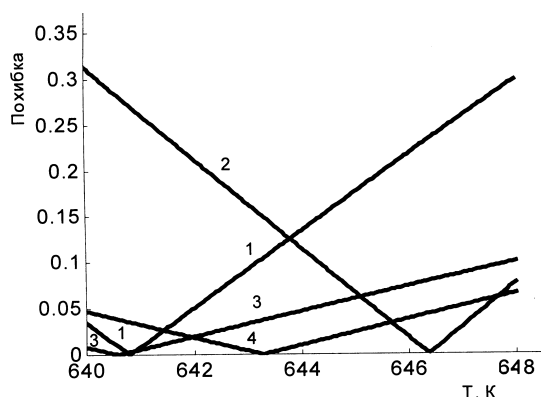


Рис. 1. Температурна залежність відносних похибок констант швидкості каталітичного процесу, визначених різними методами: 1 — $\Delta k_{Z,min}(C \rightarrow 0)/k_{Z,min}(C \rightarrow 0)$; 2 — $\Delta k_{Z,iter}(C \rightarrow 0)/k_{Z,iter}(C \rightarrow 0)$; 3 — $\Delta(k_Z)_{\alpha,min}/(k_Z)_{\alpha,min}$; 4 — $\Delta(k_Z)_{\alpha,iter}/(k_Z)_{\alpha,iter}$.

турі і параметри Арреніуса такі: $k_{Z,iter} = 1.6 \cdot 10^4 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1}$, $(E_Z)_{\alpha,iter} = 212 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $k_{Z,iter}^0 = 2.2 \cdot 10^{21} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1}$.

Описані вище розрахунки проведені з урахуванням того, що кобальт в зразку знаходиться у вигляді CoO . Проте не можна виключати, що при проведенні реакції ступінь його окиснення інший. Щоб перевірити, як позначиться на оцінці каталітичної активності оксиду кобальту гіпотеза щодо ступеня його окиснення, були проведені розрахунки в припущенні, що в умовах реакції кобальт перебуває в основному у вигляді Co_3O_4 або Co_2O_3 , або навіть у вільному стані. Виявилось,

Т а б л и ц я 3

Параметри рівняння Арреніуса для константи $k_Z(C \rightarrow 0)$ і каталітична активність гіпотетичних форм каталізатора при температурі 650 К

Оксид	k_{ef}	E , кДж·моль ⁻¹	$k^0 \cdot 10^{-21}$, см ³ ·моль ⁻¹ ·хв ⁻¹	A_{650}
Co	k_{min}	219.1	7.4	2830
	k_{iter}	217.4	5.4	2820
CoO	k_{min}	219.1	7.2	2760
	k_{iter}	217.4	5.3	2750
Co ₃ O ₄	k_{min}	219.1	1.1	4020
	k_{iter}	217.4	7.7	4000
Co ₂ O ₃	k_{min}	219.1	8.4	3190
	k_{iter}	217.4	6.1	3180
Середнє по оксидам	k_{min}	219.1	8.3	3200
	k_{iter}	217.4	6.0	3200
Середнє по оксидам	k_{min} і k_{iter}	218.2	7.1	3200

що температури, при яких відносна похибка вільного члена проходить через мінімум, не залежать від гіпотези щодо ступеня окиснення кобальту в умовах перебігу реакції. Параметри рівняння Арреніуса константи швидкості каталітичного процесу, знайдені екстраполяцією на нульовий вміст каталізатора, і каталітичні активності гіпотетичних форм каталізатора при температурі 650 К наведено в табл. 3. За міру активності прийняті відношення констант швидкості каталітичного процесу до констант швидкості окиснення сажі без каталізатора.

Прийняті значення густини кобальту і його оксидів [5], а також розраховані значення посадкових майданчиків наведено в табл. 4.

Т а б л и ц я 4

Параметри гіпотетичних форм кобальтового каталізатора

Оксид	M , г·моль ⁻¹	d , г·см ⁻³	$\omega \cdot 10^{16}$, см ²
Co	58.93	7.25	5.67
CoO	74.93	6.20	7.38
Co ₃ O ₄	240.80	6.07	16.31
Co ₂ O ₃	165.86	5.18	14.14

Дані табл. 3 засвідчують, що енергія активації і передекспоненційний множник константи швидкості каталітичного процесу k_Z мало залежать від того, яка форма оксиду приймається при розрахунку константи. Те ж можна сказати і про активність, середня величина якої по всім оксидам при 650 К дорівнює 3190 ± 530 . Використовуючи середньоарифметичне значення E і середньогометричне k^0 для всіх чотирьох форм, одержали формулу температурної залежності каталітичної активності оксидів кобальту в реакції окиснення сажі:

$$A_{lim} = \frac{(k_Z)_{lim}}{k_C} = 25.7 \exp\left(\frac{26000}{RT}\right). \quad (9)$$

Окрім описаного вище методу визначення константи швидкості каталітичного процесу шляхом екстраполяції її на нульовий вміст каталізатора, був використаний також описаний в попередніх роботах [1,2] метод, в якому використовується ефективний вміст каталізатора, знайдений за формулою:

$$C_{ef} = (1 - \alpha)C_0 + \alpha C_t. \quad (10)$$

Величину коефіцієнта α знаходили такою, щоб вона найкращим чином забезпечувала незалежність константи k_Z від вмісту каталізатора в зразку. Кількісним критерієм цього слугувала величина відносного середньоквадратичного відхилення k_Z від її середньоарифметичного значення при різних вмістах каталізатора, тобто величина $(\Delta k_Z / (k_Z)_{\text{серед}})^2$. У подальшому константа $(k_Z)_{\text{серед}}$ знайдена з використанням формули (10), позначається як $(k_Z)_\alpha$.

В табл. 5 наведені значення нормуючого множника α_{min} ефективного вмісту каталізатора C_{ef}

Т а б л и ц я 5

Значення констант швидкостей $(k_Z)_\alpha$, розрахованих із k_{min} при температурі 650 К з використанням у формулі (1) $C = C_{\text{ef}}$, а у формулі (10) $\alpha_{\text{min}} = -0.0649$

Вагова частка каталізатора у зразку		$(k_Z)_{\alpha, \text{min}}$ см ³ ·моль ⁻¹ ·хв ⁻¹
Початкова, C_0	Ефективна, C_{ef}	
0.00025	0.000248	17900
0.0005	0.000496	16800
0.001	0.000938	17400
$(k_Z)_{\alpha, \text{серед}}$		17400 ± 2200
Відносна похибка $(k_Z)_{\alpha, \text{серед}}$		0.126

та константи швидкості каталітичного процесу $(k_Z)_{\alpha, \text{min}}$ при температурі 650 К. Цікаво відзначити, що середньоарифметичне значення цієї константи ($(k_Z)_{\alpha, \text{min, серед}} = 17400$ см³·моль⁻¹·хв⁻¹) практично збігається з вільним членом у рівнянні (7), який за змістом є граничним значенням $k_{Z, \text{min}}$ (18000 см³·моль⁻¹·хв⁻¹) при нульовому вмісті каталізатора. Добре узгодження має місце і у констант k_Z , знайдених з використанням k_{iter} : $(k_Z)_{\alpha, \text{iter, серед}} = 1730$ см³·моль⁻¹·хв⁻¹, а $(k_Z)_{\text{iter}}(C \rightarrow 0) = 19400$ см³·моль⁻¹·хв⁻¹ ($\alpha_{\text{iter}} = -0.0802$).

При зміні температури відносна величина середньоквадратичного відхилення $(k_Z)_{\alpha, \text{min}}$ від її середньоарифметичного значення при різних вмістах каталізатора проходить через мінімум при температурі 640.6 К (рис. 1). Приблизно на цю ж температуру (643.3 К) приходиться мінімальне відхилення і констант $(k_Z)_{\alpha, \text{iter}}$. Отже, незалежність констант швидкості каталітичного процесу $(k_Z)_\alpha$ від вмісту ка-

талізатора найкраще реалізується при цих температурах. Параметри рівняння Арреніуса каталітичного процесу знаходили з використанням значення похідних $d \ln(k_Z)_\alpha / d(1/T)$, знайдених при вказаних температурах. При 640.6 К величина константи швидкості $(k_Z)_{\alpha, \text{min}}$ дорівнює 9900 см³·моль⁻¹·хв⁻¹, енергії активації — 202 кДж·моль⁻¹, передекспоненційного множника — $3.1 \cdot 10^{20}$ см³·моль⁻¹·хв⁻¹. При обробці результатів експерименту ітераційним методом одержані такі значення: $(k_Z)_{\alpha, \text{iter}} = 11600$ см³·моль⁻¹·хв⁻¹ (при 643.3 К), $(E_Z)_{\alpha, \text{iter}} = 206$ кДж·моль⁻¹, $(k^0_Z)_{\alpha, \text{iter}} = 6.3 \cdot 10^{20}$ см³·моль⁻¹·хв⁻¹.

Із табл. 6 видно, що параметри Арреніуса константи швидкості $(k_Z)_\alpha$, як і константи швидкості $k_Z(C \rightarrow 0)$, а також значення відповідної активності практично не залежать від того, яка форма оксиду приймається при розрахунку константи. Середня величина активності по всім оксидам при 650 К дорівнює 3060 ± 510 . Формула температурної залежності каталітичної активності оксидів кобальту в реакції окиснення сажі, одержана з використанням середньоарифметичного значення E і середньгеометричного k^0 для всіх чотирьох форм, має вигляд:

$$A_\alpha = \frac{(k_Z)_\alpha}{k_C} = 1.84 \exp\left(\frac{40000}{RT}\right). \quad (11)$$

Величини активності, знайдені двома різними методами (з використанням як $k_Z(C \rightarrow 0)$, так і

Т а б л и ц я 6

Параметри рівняння Арреніуса для константи $(k_Z)_\alpha$ і каталітична активність гіпотетичних форм каталізатора при температурі 650 К

Оксид	k_{ef}	E , кДж·моль ⁻¹	$k^0 \cdot 10^{-20}$, см ³ ·моль ⁻¹ ·хв ⁻¹	A_{650}
Co	k_{min}	202.3	3.18	2700
	k_{iter}	206.1	6.44	2700
CoO	k_{min}	202.3	3.10	2630
	k_{iter}	206.1	6.28	2640
Co ₃ O ₄	k_{min}	202.3	4.51	3830
	k_{iter}	206.1	9.13	3840
Co ₂ O ₃	k_{min}	202.3	3.59	3050
	k_{iter}	206.1	7.26	3050
Середнє по оксидам	k_{min}	202.3	3.56	3050
	k_{iter}	206.1	7.20	3060
Середнє по оксидам	k_{min} і k_{iter}	204.2	5.06	3060

$(k_Z)_\alpha$), добре узгоджуються між собою. Враховуючи це, а також неможливість віддати перевагу тому чи іншому методу, усереднену (геометрично) формулу для активності оксидів кобальту в реакції окиснення сажі можна представити в такому вигляді:

$$A = 6.9 \exp\left(\frac{33000}{RT}\right). \quad (12)$$

Використовуючи результати двох попередніх робіт [1, 2], можна порівняти активності оксидів марганцю, міді та кобальту. На рис. 2 представлені температурні залежності каталітичної активності оксидів цих металів у температурному інтервалі, в якому проводилися експериментальні дослідження. На краях інтервалу співвідношення активності такі: при 650 К $A_{Cu}:A_{Mn}:A_{Co} = 1:2.0:4.5$; при 700 К $A_{Cu}:A_{Mn}:A_{Co} = 1:1.6:5.6$.

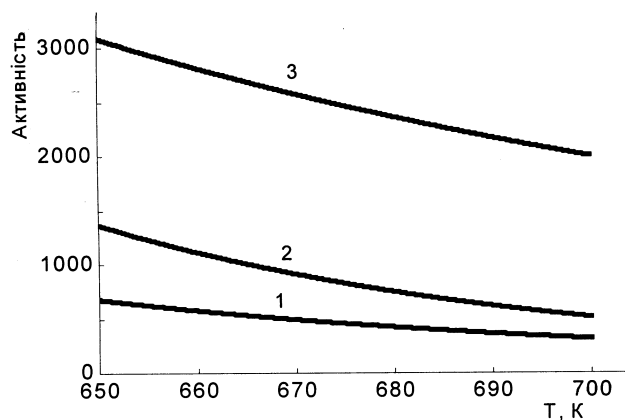


Рис. 2. Температурна залежність каталітичної активності оксидів металів в реакції окиснення сажі: 1 — мідь; 2 — марганець; 3 — кобальт.

Менше значення енергії активації каталітичного окиснення сажі, порівняно з не каталітичним, призводить до зменшення активності каталізатора з підвищенням температури.

Висока каталітична активність оксидів кобальту поряд з малою їх рухливістю в зразку може бути причиною малих значень ефективного вмісту каталізатора C_{ef} навіть менших за початковий вміст C_0 . Оскільки через високу активність каталізатора вуглець, що з ним контактує, виго-

рає з великою швидкістю, а через малу рухливість контакт між каталізатором і твердим реагентом відновлюється повільно, то в результаті в ході реакції в безпосередньому контакті з вуглецем знаходиться лише частина оксиду. Можливо, що у випадку менш активних оксидів марганцю і міді частина каталізатора C_{ef} , яка в ході реакції стаціонарно перебуває в контакті з вуглецем, є меншою лише від фактичного вмісту C_r , а збільшення каталітичної активності при переході до оксидів кобальту приводить до подальшого зменшення контактуючої частини каталізатора.

У попередніх роботах [1, 2] зменшення нормуючого коефіцієнта α в рівнянні (10) з температурою ми пояснювали зміною перехідного режиму в зразку в напрямку від кінетичного до внутрішньодифузійного. Не заперечуючи такого пояснення і зараз, можна додати, що в світлі одержаних в цій роботі даних другою причиною зменшення α може бути зростання швидкості каталітичної реакції з температурою і в результаті зменшення кількості контактів між каталізатором і твердим реагентом.

РЕЗЮМЕ. Исследовано окисление сажи кислородом воздуха в присутствии оксидов кобальта при атмосферном давлении в диапазоне температур 673—723 К. Определены константы скорости каталитического процесса. Получены сравнительные характеристики активности оксидов кобальта марганца и меди.

SUMMARY. The soot oxidation by air oxygen in presence of cobalt oxides at atmospheric pressure in temperature interval 673—723 K is investigated. It is estimated rate constants of oxidation. Comparative characteristics of activity of oxides of cobalt, manganese and copper are obtained.

1. Забуга В.Я., Цапюк Г.Г., Романівська А.В. та ін. // Укр. хім. журн. -2006. -72, № 9. -С. 20—25.
2. Забуга В.Я., Цапюк Г.Г., Яцимирський В.К. та ін. // Там же. -2007. -73, № 11. -С. 41—47.
3. Забуга В.Я., Даценко Д.Ф., Цапюк Г.Г. и др. // Химия тв. топлива. -1983. -№ 5. -С. 41—44.
4. Забуга В.Я., Цапюк Г.Г., Бударин В.Л. та ін. // Укр. хім. журн. -2004. -70, № 3. -С. 32—35.
5. Справочник химика. -Л-М: Химия, 1964. -2.