

РЕЗЮМЕ. Синтезовано комплекси включення типу "господар-гість", які утворюються між β -циклодекстрином та саліциловою кислотою, що є нестероїдним лікарським препаратом з широким спектром протизапальної дії. За допомогою ІЧ- та УФ-спектроскопії, рентгенофазового та термогравіметричного аналізу доказано, що аксиальні комплекси "хвіст вперед" складу 1:1 утворюються шляхом дисперсійних взаємодій внутрішньої гідрофобної порожнини молекули β -циклодекстрина з ароматичним ядром саліцилової кислоти. Стабілізація саліцилової кислоти досягається у результаті розміщення її карбоксильної групи в площині верхнього краю молекули β -циклодекстрина, а також шляхом слабого водневого зв'язку між фенільним гідроксилом та глікозидним атомом кисню. В результаті капсулювання саліцилової кислоти відбувається зміна її кристалічної структури і термостабільності.

SUMMARY. The inclusion complexes of the "host-guest" type between β -cyclodextrin and nonsteroid antiphlogistic drug (salicylic acid) have been synthesized. It was proved the formation of axial "tail first" complexes of 1:1 composition through dispersion interactions of inner hydrophobic cavity of β -cyclodextrin and aromatic ring of salicylic acid using IR spectroscopy, spectrophotometry, X-ray diffraction and thermogravimetric analysis with programmed heating. Stabilization of salicylic acid is accounted for by the location of carboxylic group in a plane of the upper edge of β -cyclodextrin molecule and the occurrence of weak hydrogen bond between phenolic hydroxyl and glycosidic oxygen atom. The crystalline structure and thermal stability of salicylic acid are changed as a result of its encapsulation.

1. *Машковский М.Д.* Лекарственные средства. -М.: Изд-во "Новая волна", 2000.
2. *Belyakova L.A., Varvarin A.M., Lyashenko D.Yu.,*

- Khora O.V.* // Ads. Sci. Techn. -2005. -**23**, № 9. -P. 703—719.
3. *Hedges A.R.* // Chem. Rev. -1998. -**98**, № 5. -P. 2035—2044.
4. *Uekama K., Hirayama F., Irie T.* // Ibid. -1998. -**98**, № 5. -P. 2045—2078.
5. *Rao C.N.R.* Ultra-violet and Visible Spectroscopy Chemical Applications. -London: Butterworths, 1961.
6. *Brand J.C.D., Eglinton G.* Applications of Spectroscopy to Organic Chemistry. - London: Oldbourne Press, 1965.
7. *Fernandes C.M., Vieira M.T., Veiga F.J.B.* // Eur. J. Pharm. Sci. -2002. -**15**. -P. 79—88.
8. *Calabro M.L., Tommasini S., Donato P. et al.* // J. Pharm. Biomed. Analysis. -2004. -**35**. -P. 365—377.
9. *Харитонов Ю.А., Туїєбахова З.К.* // Докл. АН СССР. -1989. -**307**, № 6. -С. 1423—1428.
10. *Chemical Applications of Spectroscopy* / Ed. by W. West. -New York; London: Interscience, 1956.
11. *Phan T.N.T., Bacquet M., Laureyns J., Morcellet M.* // Phys. Chem. Chem. Phys. -1999. -**1**. -P. 5189—5195.
12. *Gao Z.-W., Zhao X.-P.* // J. Colloid Interface Sci. -2005. -**289**. -P. 56—62.
13. *Huang M.-J., Watts J.D., Bodor N.* // Int. J. Quant. Chem. -1997. -**65**. -P. 1135—1152.
14. *Netto-Ferreira J.C., Ilharco L.M., Garcia A.R., Vieira Ferreira L.F.* // Langmuir. -2000. -**16**, № 26. -P. 10392—10397.
15. *Хора О.В., Ляшенко Д.Ю., Белякова Л.О.* // Зб. наук. праць десятої наук. конф. "Львівські хімічні читання – 2005". -Львів: Видавничий центр Львів. націон. ун-ту ім. Івана Франка, 2005. -О36.
16. *Mura P., Zerrouk N., Faucci M.T. et al.* // Eur. J. Pharm. Biopharm. -2002. -**54**. - P. 181—191.
17. *Haiyun D., Jianbin C., Guomei Z. et al.* // Spectrochim. Acta A. -2003. -**59**. -P. 3421—3423.
18. *Wen X., Tan F., Jing Z., Liu Z.* // J. Pharm. Biomed. Analysis. -2004. -**34**. P. 517—523.

Институт химии поверхности НАН Украины, Киев

Поступила 22.12.2006

УДК 541.128.3 + 542.943.7

В.Я. Забуга, Г.Г. Цапук, В.К. Яцимирський, А.В. Романівська, Т.Г. Вербецька

КАТАЛІТИЧНА АКТИВНІСТЬ ОКСИДІВ МІДІ В РЕАКЦІЇ ОКИСНЕННЯ САЖІ

Досліджено окиснення сажі киснем повітря у присутності оксидів міді при атмосферному тиску у діапазоні температур 633—703 К. Визначено константи швидкості каталітичного процесу. Знайдено оптимальний діапазон значень вмісту каталізатора в зразку, за межами якого похибки константи швидкості значно зростають. Одержано порівняльні характеристики активності оксидів міді і марганцю.

Визначення активності гетерогенних каталізаторів у реакціях вуглецю з газами наштовхується на ряд об'єктивних труднощів, пов'язаних з малою рухливістю молекул як каталізатора, так і

© В.Я. Забуга, Г.Г. Цапук, В.К. Яцимирський, А.В. Романівська, Т.Г. Вербецька, 2007

одного з реагентів, а також з відносно високою хімічною активністю вуглецю. Ці обставини унеможливають усунення некаталітичного процесу, що відбувається паралельно з каталітичним, а також зумовлюють істотний вплив макрофакторів, які не завжди вдається усунути або врахувати. Через зазначені та ряд інших труднощів на сьогодні відсутні достатньо обґрунтовані методи оцінки активності каталізаторів в реакціях вуглецю з газами, а опубліковані різними авторами ряди їх активності не завжди співпадають між собою.

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

У даній роботі досліджували каталітичну активність міді в реакції окиснення сажі марки К354 з питомою поверхнею $88 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ і зольністю 0.05 %. Як і в попередній, оцінювали константу швидкості каталітичного процесу, вичленивши її з ефективної константи k_{ef} , яка 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 міді, що сприяє рівномірному його розміщенню на поверхні часточок сажі у вигляді йонів, а після висушування і термічного розкладу солі — у вигляді молекул оксиду. Ступінь покриття поверхні сажі молекулами каталізатора розраховували за формулою:

$$\theta = \frac{\omega N_A C}{MS(1-C)} = B \frac{C}{1-C}, \quad (1)$$

де N_A — число Авогадро, моль⁻¹; M — молекулярна маса каталізатора, г·моль⁻¹; S — питома поверхня сажі, см²·г⁻¹; C — масова частка каталізатора в вихідному зразку; ω — посадковий майданчик молекули каталізатора, см², розрахований за формулою

$$\omega = \left(\frac{M}{dN_A} \right)^{2/3}, \quad (2)$$

де d — густина речовини каталізатора, г·см⁻³.

Кінетичне рівняння окиснення зразка (в кінетичному режимі) приймали у вигляді:

$$-\frac{dg}{dt} = k_C g(1-\theta)C_{O_2} + k_Z g \theta C_{O_2} =$$

$$= k_{ef} g C_{O_2}, \quad (3)$$

де k_C і k_Z — константи швидкості некаталітичного і каталітичного процесів відповідно; g — маса зразка, г; C_{O_2} — концентрація кисню в повітрі, моль·см⁻³.

Зв'язок між константами швидкості виражається формулою:

$$k_Z = k_C + \frac{k_{ef} - k_C}{\theta}. \quad (4)$$

При вивченні активності каталізаторів окиснення вугілля істотне значення має величина вмісту каталізатора в зразку. Можна показати, що відносна похибка константи швидкості каталітичного процесу виражається формулою:

$$\delta k_Z = \frac{2 + \theta}{\gamma - 1 + \theta} \delta k_C + \frac{\gamma - 1}{\gamma - 1 + \theta} \delta \theta, \quad (5)$$

де $\gamma = k_{ef}/k_C$; $\delta \theta = \Delta \theta / \theta$ — відносна похибка ступеня покриття поверхні вугілля каталізатором.

При виведенні формули (5) приймали, що $\delta k_C = \delta k_{ef}$. Формула показує, що зменшення вмісту каталізатора приводить до зростання похибки константи швидкості каталітичного процесу. Справді, кожен із двох доданків у правій частині формули прямує до безмежності, коли вміст каталізатора прямує до нуля. Перший доданок — через те, що знаменник прямує до нуля (коли $C \rightarrow 0$, то і $\theta \rightarrow 0$, а $\gamma \rightarrow 1$), другий — через те, що $\gamma - 1$ в чисельнику скорочується з $\gamma - 1 + \theta$ в знаменнику, а $\delta \theta = \frac{dC}{C(1-C)} \rightarrow \infty$.

В останній колонці табл. 1 наведені відносні похибки δk_Z при температурі 690 К, розраховані за формулою (5) з використанням параметрів рівняння Арреніуса, представлених у табл. 2.

Величину відносної похибки ефективної константи швидкості приймали рівною $\delta k_C = 0.004$. В третій і четвертій колонках табл. 1 приведені ступені покриття поверхні сажі каталізатором, від-

Т а б л и ц я 1

Залежність відносної випадкової похибки k_Z від вмісту каталізатора у зразку згідно з формулою (5) і експериментально знайденим значенням γ при температурі 690 К

C_0	δC	θ_0	θ_t	γ	δk_Z
0.00025	0.016	0.0016	0.0022	1.7	0.027
0.0005	0.0080	0.0032	0.0046	2.4	0.014
0.001	0.0040	0.0065	0.015	4.2	0.0063
0.0025	0.0016	0.016	0.107	26	0.0019

повідно, у вихідних і у частково окиснених зразках, що відповідають відрізням кінетичної кривої, з яких визначали ефективні константи швидкості. Обидві величини розраховували за формулою (1), використовуючи або початковий вміст каталізатора C_0 , або фактичний його вміст на оброблюваному відрізку кінетичної кривої C_t .

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

$$C_i = \frac{g_0}{g_i} C_0, \quad (6)$$

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

Температурну залежність C_t виражали рівнянням:

$$\ln C_t = a_0 + \frac{a_1}{T}, \quad (7)$$

за допомогою якого перераховували C_t на необхідну температуру.

При збільшенні вмісту каталізатора і за умови, що каталізатор розміщується на поверхні часточок сажі моношаром, граничне значення похибки (при досягненні $\theta=1$) повинно було б виражатися формулою:

$$\delta k_Z = 3\delta k_{ef} + \left(1 - \frac{k_C}{k_{ef}}\right) \delta C. \quad (8)$$

Насправді ж умова моношару порушується уже при незначних “концентраціях” каталізатора, що спричиняє зростання похибки δk_Z при збільшенні C . Отже, повинен існувати досить вузький інтервал “концентрацій” каталізатора, сприятливий для визначення його активності. Приймаючи $\theta=1$, за формулою (1) можна розрахувати вміст каталізатора, достатній для покриття всієї поверхні сажі моношаром.

Якщо припустити, що мідь у каталізаторі знаходиться у вигляді CuO , то $C_m=0.1338$. Експериментально було знайдено, що відхилення k_Z від середнього значення різко зростають, коли вміст каталізатора стає меншим за 0.00025 і коли стає більшим за 0.0025. Слід також мати на увазі, що формула (5) характеризує лише випадкову похибку k_Z , яка визначається випадковою похибкою k_{ef} в межах даної кінетичної кривої, а також випадковою похибкою C . Систематична ж похибка k_Z , зумовлена не достатньою відтворюваністю всіх параметрів кінетичної кривої при повторенні експериментів, може бути значно більшою.

Кінетичний експеримент виконували на гравіметричній установці з використанням зразка “ву-

гілля в стаканчику” [2]. Обробку результатів здійснювали за допомогою рівняння кінетичної кривої (9):

$$t = t_1 + \frac{(g_1 - g) \left(G - \frac{g_1 + g}{2}\right)}{A C_{O_2}} + \frac{1}{k_{ef} C_{O_2}} \ln \frac{\text{sh}(h_1)}{\text{sh}(h)}, \quad (9)$$

де k_{ef} — константа швидкості сумарного процесу, $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1}$; $A = \frac{2}{x+1} 60 M S^2 \rho D$ і $A^* = A \eta^2$

— дифузійні константи в газовій фазі і в зразку, $\text{г}^2 \cdot \text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1}$; G — ефективна ємність стаканчика, виражена вагою 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, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; ρ — насипна маса зразка, $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$; η — поруватість зразка; x — частка CO_2 в продуктах окиснення вуглецю; $M=12$ — атомна маса вуглецю, $\text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$.

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

$$F = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(1 - \frac{t_i}{f_i}\right)^2, \quad (10)$$

де t_i — вимірний час; f_i — час, розрахований за рівнянням (9); N — кількість експериментальних точок на кінетичній кривій.

Знайдена цим способом константа позначена k_{mir} . Вона являє собою найбільш імовірне середнє значення ефективної константи швидкості для всього оброблюваного відрізка кінетичної кривої.

Окрім цього, ефективні константи швидкості розраховували за рівнянням:

$$k_i = \frac{\frac{\text{sh}(h_1)}{\ln \frac{\text{sh}(h_1)}{\text{sh}(h)}}}{(t - t_1) C_0 - \frac{(g_1 - g) \left(G - \frac{(g_1 + g)}{2}\right)}{A}}. \quad (11)$$

В останньому 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 середньо-

квадратичне відхилення і відносну похибку ефективної константи швидкості, середня величина якої ($\delta k_{ef} = 0.004$) була використана вище.

Каталітичний вплив води враховували, визначаючи константу k_C при окисненні сажі, попередньо замоченої водою і висушеної в тому ж режимі, що й зразки з каталізатором. Оскільки температури експерименту при каталітичному і не каталітичному окисненні не співпадають, константи k_C і k_{ef} знайдені при різних температурах, обробляли з допомогою рівняння Арреніуса і далі обчислювали для однієї і тієї ж температури.

Через значну каталітичну активність оксидів міді на кінетичних кривих мають місце перегини [3], 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} , приведені в табл. 2.

З використанням параметрів рівняння Арреніуса, представлених у табл. 2, розраховували ефективні константи швидкості каталітичного процесу $k_{ef,min}$ і $k_{ef,iter}$ при тій чи іншій температурі і константи швидкості некаталітичного процесу $k_{C,min}$ і $k_{C,iter}$ при тій же температурі. За формулою (4) розраховували константи швидкості каталітичного процесу k_Z з використанням у формулі (1) як початкового значення вагової частки каталізатора в зразку C_0 , так і фактичного вмісту каталізатора на оброблюваному відрізку кінетичної кривої C_t . В табл. 3 для прикладу приведені їх значення при температурі 690 К.

Видно, що при використанні початкового вмісту каталізатора в зразку C_0 розраховані величини k_Z зростають при збільшенні C_0 . У випадку

Т а б л и ц я 3

Значення констант k_Z , розрахованих із k_{min} при температурі 690 К на основі різних гіпотез щодо величини C у формулі (1)

Вагова частка каталізатора у 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	0.00034	39000	29000
0.0005	0.00070	38000	27000
0.001	0.0023	44000	20000
0.0025	0.037	140000	21000
$(k_Z)_{серед} \pm \Delta k_Z$		65000 ± 50000	23000 ± 4000
Відносна похибка $(k_Z)_{серед}$		0.76	0.18

лінійної апроксимації вільні члени не значимі, а коефіцієнт при C_0 демонструє залежність констант від вмісту каталізатора.

$$k_{Z,min}(C_0) = (1.5 \pm 5.4) \cdot 10^4 + (4.8 \pm 3.9) \cdot 10^7 \cdot C_0; \\ R_{xy} = 0.9650; \quad (12)$$

$$k_{Z,iter}(C_0) = (1.4 \pm 5.4) \cdot 10^4 + (4.8 \pm 3.9) \cdot 10^7 \cdot C_0; \\ R_{xy} = 0.9653. \quad (13)$$

Альтернативний розрахунок k_Z з використанням у формулі (1) фактичного вмісту C_t показав, що залежність константи від вмісту каталізатора відсутня, оскільки коефіцієнти при C_t не значимі. Натомість значимими стали вільні члени, які за змістом являються константами k_Z .

$$k_{Z,min}(C_t) = (2.8 \pm 1.3) \cdot 10^4 - (3.1 \pm 9.6) \cdot 10^6 \cdot C_t; \\ R_{xy} = 0.6958; \quad (14)$$

$$k_{Z,iter}(C_t) = (2.8 \pm 1.3) \cdot 10^4 - (3.0 \pm 9.6) \cdot 10^7 \cdot C_t;$$

Т а б л и ц я 2

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

Вміст каталізатора, ваг. ч.	Температурний інтервал, 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	28.6	244 ± 23	26.4	244 ± 23
0.00025	693–773	0.649	220 ± 16	0.631	220 ± 15
0.0005	673–743	4.10	228 ± 22	3.67	228 ± 22
0.001	664–723	0.0376	198 ± 23	0.0391	198 ± 23
0.0025	613–653	0.0000599	151 ± 24	0.0000637	151 ± 23

$$R_{xy} = 0.6903. \quad (15)$$

Наведені в табл. 3 результати показують, що розходження в величинах k_Z , розрахованих різними методами, зростають при збільшенні вмісту каталізатора. Тому можна було думати, що надійніші результати будуть одержані, якщо екстраполювати k_Z на нульовий вміст каталізатора. І справді, як видно з рівнянь (14) і (15), вільні члени близькі до середнього значенням k_Z , розрахованого з використанням у формулі (1) фактичного вмісту каталізатора (див. табл. 3).

Таким чином, урахування того факту, що на відрізьку кривої, з якого визначається k_{ef} вуглець в зразку частково уже вигорів і фактичний вміст каталізатора став більшим, ніж був початковий, дозволяє одержати k_Z з кращими статистичними характеристиками.

Як видно з табл. 3, відносне значення середньоквадратичного відхилення $k_{Z,min}(C_t)$ значно менше, ніж $k_{Z,min}(C_0)$.

Константа швидкості хімічної реакції не повинна залежати від концентрації реагентів. І справді, незалежність константи швидкості окиснення чистої сажі від її маси підтверджується постійністю $k_{C,iter}$ в межах оброблюваного відрізьку кінетичної кривої. У випадку каталітичного процесу константа не повинна залежати також і від вмісту каталізатора в зразку. Як уже зазначалося, залежність значно зменшується, якщо при розрахунку константи замість C_0 використовувати C_t . Але і ця величина є лише наближеною оцінкою фактичного вмісту каталізатора, оскільки вона є усередненою не тільки по відрізьку кінетичної кривої, але і в кожній точці кривої, де вона є середньою величиною для працюючого шару зразка, в якому ступінь вигорання вуглецю зменшується при заглибленні в зразок. Тому більш обґрунтованою повинна бути формула:

$$C_{ef} = (1 - \alpha)C_0 + \alpha C_t. \quad (16)$$

Ця формула дає середньозважене значення ефективного вмісту каталізатора C_{ef} . Величину коефіцієнта α , який визначає внески C_0 і C_t при оцінці k_Z , 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 $(\Delta k_Z / (k_Z)_{серед})^2$. В подальшому константа $(k_Z)_{серед}$ знайдена з використанням формули (16), позначається як $(k_Z)_\alpha$.

Т а б л и ц я 4

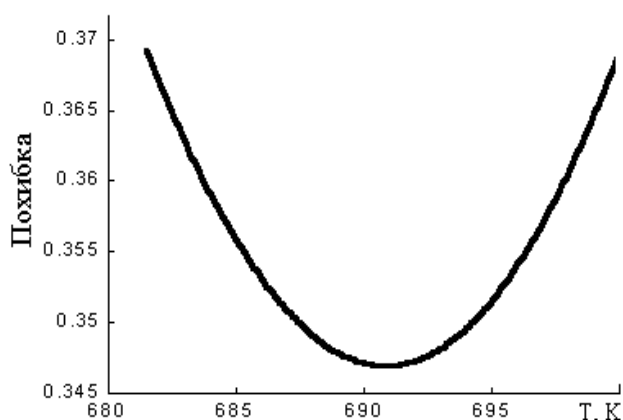
Значення констант $(k_Z)_\alpha$, розрахованих із k_{min} при температурі 690 К з використанням у формулі (1) $C=C_{ef}$, а у формулі (16) $\alpha_{min}=0.6122$

Вагова частка каталізатора у зразку		$(k_Z)_{\alpha,min}$ $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1}$
Початкова, C_0	Ефективна, C_{ef}	
0.00025	0.00030	32200
0.0005	0.00062	30300
0.001	0.0018	25200
0.0025	0.0109	31900
$(k_Z)_\alpha, \text{серед}$		29900 ± 3300
Відносна похибка $(k_Z)_\alpha, \text{серед}$		0.109

В табл. 4 наведені значення нормуючого множника α_{min} ефективного вмісту каталізатора C_{ef} та константи швидкості каталітичного процесу $(k_Z)_\alpha, min$ при температурі 690 К. Цікаво відзначити, що середньоарифметичне значення цієї константи $((k_Z)_\alpha, min, \text{серед} = 29893 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1})$ практично збігається з вільним членом у рівнянні (14), який за змістом є граничним значенням $k_{Z,min}$ ($27524 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1}$) при нульовому вмісті каталізатора. Таке ж добре узгодження має місце і у констант, знайдених з використанням k_{iter} :

$$\begin{aligned} (k_Z)_{\alpha,iter,серед} &= 29858 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1}, \\ (k_Z)_{iter}(C \rightarrow 0) &= 27517 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1} \\ (\alpha_{iter} &= 0.6180). \end{aligned}$$

Величина нормуючого коефіцієнта α зменшується з температурою. Пояснюється це зміною перехідного режиму в зразку в напрямку від кінетичного до внутрішньодифузійного. За кінетичного режиму відбувається вигорання вуглецю по всьому об'єму зразка, що призводить до збільшення концентрації каталізатора. Оскільки в цьому випадку весь каталізатор розподілений по об'єму зразка рівномірно і, отже, повністю використовується, то $C=C_t$ і коефіцієнт α в рівнянні (16) повинен дорівнювати одиниці. При високих температурах процес стає внутрішньодифузійним (область Зельдовича), вигорання вуглецю відбувається в тонкому шарі біля зовнішньої поверхні зразка, каталізатор, що знаходився в цьому шарі, звільняється від вуглецю і в подальшому участі в реакції не приймає. Отже, при високих температурах процес весь час перебігає в тонкому шарі при концентрації каталізатора, близькій до початкової, і кое-



Температурна залежність відносної похибки $(k_Z)_{\alpha, min}$.

фіцієнт α в рівнянні (16) повинен бути малим.

При зміні температури відносна величина середньоквадратичного відхилення $(k_Z)_{\alpha, min}$ від її середньоарифметичного значення при різних вмістах каталізатора проходить через мінімум при температурі 691 К (рисунок). Приблизно на цю ж температуру (690.5 К) приходиться мінімальне відхилення і константи $(k_Z)_{\alpha, iter}$. Отже, незалежність констант швидкості каталітичного процесу $(k_Z)_{\alpha}$ від вмісту каталізатора найкраще реалізується при цих температурах. Наявність оптимальної температури для оцінки активності каталізатора, при відхиленні від якої в той чи інший бік статистичні характеристики погіршуються, зумовлена різницею температурних інтервалів, в яких було можливе визначення кінетичних параметрів некаталітичного і каталітичного процесів.

Параметри рівняння Арреніуса каталітичного процесу знаходили із температурної залежності констант швидкості. Для цього використовували

значення похідних $\frac{d \ln(k_Z)_{\alpha}}{d(1/T)}$, знайдених при вказа-

них вище температурах. При 691 К величина константи швидкості $(k_Z)_{\alpha, min} = 30600 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1}$, енергії активації — $186.6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, передекспоненційного множника — $4.01 \cdot 10^{18} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1}$. При обробці результатів експерименту ітеративним методом одержані такі значення: $(k_Z)_{\alpha, iter} = 30570 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1}$ (при 690.5 К), $(E_Z)_{\alpha, iter} = 185.8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $(k_Z^0)_{\alpha, iter} = 3.48 \cdot 10^{18} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1}$. Якщо каталітичну активність домішки характеризувати відношенням констант швидкості каталітичного і некаталітичного процесів, то її температурна залежність виразиться рівнянням Арреніуса:

$$A_{\alpha, min} = \frac{(k_Z)_{\alpha, min}}{k_{C, min}} = 0.014 \exp\left(\frac{57800}{RT}\right); \quad (17)$$

$$A_{\alpha, iter} = \frac{(k_Z)_{\alpha, iter}}{k_{C, iter}} = 0.014 \exp\left(\frac{58200}{RT}\right). \quad (18)$$

Менше значення енергії активації каталітичного окиснення сажі, порівняно з некаталітичним, приводить до зменшення активності каталізатора з підвищенням температури.

Механізми окисно-відновних реакцій, що прискорюються сполуками перехідних металів, зазвичай стадійні, а каталізатор, поперемінно реагуючи з окисником і відновником, безперервно змінює ступінь свого окиснення. Описані вище розрахунки проведені з урахуванням того, що мідь в зразку знаходиться у вигляді CuO . Проте не можна виключати, що в умовах проведення реакції ступінь її окиснення менший. Щоб перевірити, як позначиться на оцінці каталітичної активності оксиду міді гіпотеза щодо ступеня її окиснення, були проведені розрахунки в припущенні, що під час проведення реакції мідь перебуває в основному у вигляді закису Cu_2O або навіть у вільному стані. Виявилось, що температури, при яких спостерігається найменша залежність k_Z від вмісту каталізатора в зразку, не залежать від гіпотези щодо ступеня окиснення міді в умовах перебігу реакції.

Прийняті значення густини міді і її оксидів [4, 5], а також розраховані значення посадкових майданчиків наведені в табл. 5.

Т а б л и ц я 5

Параметри гіпотетичних форм мідного каталізатора

Каталізатор	M , г·моль ⁻¹	d , г·см ⁻³	$\omega \cdot 10^{16}$, см ²
Cu	63.546	8.93	5.19
Cu ₂ O	143.091	5.8	11.9
CuO	79.545	6.45	7.49

Дані табл. 6 засвідчують, що енергія активації і передекспоненційний множник константи швидкості каталітичного процесу k_Z практично не залежать від того, яка форма оксиду приймається при розрахунку константи. Те ж можна сказати і про активність, середня величина якої по всім оксидам при 690 К дорівнює 365 ± 27 . Використовуючи середньоарифметичне значення E і середньогеометричне k^0 для всіх трьох форм, одержали формулу температурної залежності каталітичної активності оксидів міді в реакції окиснення сажі:

$$A = \frac{k_Z}{k_C} = 0.015 \exp\left(\frac{58000}{RT}\right). \quad (19)$$

Якщо скористатися даними попередньої ро-

Т а б л и ц я 6

Параметри рівняння Арреніуса, константи (k_z)_a і каталітичні активності гіпотетичних форм каталізатора при температурі 690 К

Оксид	k_{ef}	E , кДж·моль ⁻¹	$k^0 \cdot 10^{18}$, см ³ ·моль ⁻¹ ·хв ⁻¹	A_{690}
Cu	k_{min}	186.6	4.60	385
	k_{iter}	185.8	3.99	385
Cu ₂ O	k_{min}	186.6	4.52	378
	k_{iter}	185.8	3.92	378
CuO	k_{min}	186.6	4.01	333
	k_{iter}	185.8	3.48	334
Середнє по оксидам	k_{min}	186.6	4.37	365
	k_{iter}	185.8	3.79	365
Середнє по оксидам	k_{min} і k_{iter}	186.2	4.07	365

боти [1], то співвідношення між активностями оксидів марганцю і міді можна виразити формулою:

$$\frac{A_{MnO}}{A_{CuO}} = 0.105 \exp\left(\frac{16000}{RT}\right). \quad (20)$$

Оптимальна температура для визначення активності оксидів марганцю становила 666—667 К. При цих температурах марганець активніший за мідь в 1.88 раз, при температурі 690 К — в 1.70 раз.

РЕЗЮМЕ. Исследовано окисление сажи кислородом воздуха в присутствии оксидов меди при атмосферном давлении в диапазоне температур 633—703 К. Определены константы скорости каталитического процесса. Найден оптимальный диапазон значений содержания катализатора в образце, за пределами которого ошибки константы скорости значительно возрастают. Получены сравнительные характеристики активности оксидов меди и марганца.

SUMMARY. The soot oxidation by air oxygen in presence of copper oxides at atmospheric pressure in temperature interval 633—773 K is investigated. It is estimated rate constants of oxidation. The optimal diapason of containing of catalyst in samples is determined. Mistakes of estimation of rate constants increase with increasing of quantity of catalyst in samples. Comparative characteristics of activity of oxides of copper and manganese are obtained.

1. Забуга В.Я., Цапюк Г.Г., Яцимирський В.К. та ін. // Укр. хім. журн. -2006. -72, № 9. -С. 20—25.
2. Забуга В.Я., Даценко Д.Ф., Цапюк Г.Г. и др. // Химия тв. топлива. -1983. -№ 5. -С. 41—44.
3. Забуга В.Я., Цапюк Г.Г., Бударин В.Л. та ін. // Укр. хім. журн. -2004. -70, № 3. -С. 32—35.
4. Справочник химика. -Л.:М.: Химия, 1964. -Т. 2.
5. Физико-химические свойства окислов / Под ред. Г.В. Самсонова. -М.: Металлургия, 1969.