

диборида ванадия показывает, что решеточный вклад у него близок к таковому для  $NbV_2$  и  $TaV_2$  [10]. Однако за счет того, что коэффициент электронной теплоемкости  $VB_2$  в 2,5—3 раза выше, чем у других диборидов IV—V групп, значения его высокотемпературной энтальпии превышают величины этой характеристики для  $NbV_2$  и  $TaV_2$  и лежат на том же уровне, что и у диборидов циркония и гафния.

Таким образом, в настоящей работе впервые исследованы теплоемкость и энтальпия диборида ванадия в широкой области температур. Рассчитаны и протабулированы термодинамические характеристики  $VB_2$  в интервале 5—300 К и рассчитаны параметры их температурных зависимостей до 2300 К.

**РЕЗЮМЕ.** Вперше досліджено теплоємність та ентальпію дибориду ванадію у широкому інтервалі температур. Розраховано і протабульовано термодинамічні функції  $VB_2$  в інтервалі 5—300 К і розраховано параметри їх температурних залежностей до 2300 К.

1. Самсонов Г. В., Серебрякова Т. И., Неронов В. А. Бориды.— М.: Атомиздат, 1975.— 370 с.
2. Hanson B. D., Mahnig M., Toth L. E. Low temperature heat capacities of transition metal borides // Z. Naturforschung.— 1971.— А 26, N 4.— P. 739—747.
3. Войтович Р. Ф., Шаханова Н. П. Расчет теплоемкости тугоплавких соединений // Порошковая металлургия.— 1967.— № 3.— С. 75—79.
4. Новиков Н. П., Боровинская И. П., Мержанов А. Г. Термодинамический анализ реакции самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Процессы горения в химической технологии и металлургии.— Черноголовка: Изд-во АН СССР, 1975.— С. 174—188.
5. Болгар А. С., Турчанин А. Г., Фесенко В. В. Термодинамические свойства карбидов.— Киев: Наук. думка, 1973.— 272 с.
6. Westrum E. F., Glay G. A.  $NbB_{1,963}$ : The heat capacity and thermodynamic properties from 5 to 350 K // J. Phys. Chem.— 1963.— 67.— P. 2385—2387.
7. Westrum E. F., Glay G. A. Hypostoichiometric titanium diboride ( $TiB_{1,964}$ ) and hyperstoichiometric tantalum diboride ( $TaB_{2,11}$ ): the heat capacity and thermodynamic properties from 5 to 350 K // J. Chem. Thermodyn.— 1978.— 10, N 7.— P. 629—636.
8. Болгар А. С., Блиндер А. В. Термодинамические характеристики диборидов гафния и тантала в широкой области температур // Порошковая металлургия.— 1989.— № 2.— С. 60—64.
9. Блиндер А. В., Болгар А. С. Энтальпия и теплоемкость боридов циркония в широкой области температур // Бориды и материалы на их основе.— Киев: Ин-т проблем материаловедения АН Украины, 1986.— С. 105—110.
10. Блиндер А. В. Термодинамические свойства боридов металлов IV а—VI а групп Периодической системы элементов в широкой области температур: Автореф. дис. ... канд. хим. наук.— Киев, 1988.— 17 с.

Ин-т проблем материаловедения АН Украины, Киев  
Брянск. пед. ин-т

Поступила 01.03.91

УДК 541.128

**Л. Н. Раевская, Б. И. Колотуша,  
Ф. Г. Павловский, Н. И. Ильченко, Б. И. Кипнис**

## **ВЛИЯНИЕ ДЕЗИНТЕГРАТОРНОЙ ОБРАБОТКИ МЕТАЛЛОПОДОБНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА УДЕЛЬНУЮ СКОРОСТЬ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТАНА**

Показано, что существует закономерная связь между ростом поверхности металлоподобных катализаторов и снижением их удельной каталитической активности в реакции окислительной конденсации метана. Изменения поверхности катализаторов достигали измельчением порошковых боридов кобальта, титана, никеля и силицида титана в лабораторном дезинтеграторе. Обнаруженная зависимость объяснена с точки зрения представлений о гетерогенно-гомогенном механизме процесса.

© Л. Н. Раевская, Б. И. Колотуша, Ф. Г. Павловский, Н. И. Ильченко,  
Б. И. Кипнис, 1992

При каталитическом синтезе на основе одноуглеродных молекул актуальной задачей является прямое превращение метана в этилен — ключевое соединение основного органического синтеза.

Эффективными катализаторами этого процесса являются металлоподобные соединения  $M_xL_y$  — бориды, силициды, нитриды переходных металлов [1—3], в присутствии которых происходит окислительная димеризация метана с образованием углеводородов  $C_2$ ,  $C_3$ , сопровождаемая глубоким окислением.

Ранее [3] нами была получена необычная для гетерогенного катализа и не связанная с влиянием макрофакторов зависимость, обусловленная снижением удельной скорости суммарного превращения метана ( $r_{уд}$ ) при увеличении поверхности ( $S$ ) указанных катализаторов. При этом точки, соответствующие всем изученным катализаторам данного типа, группируются вблизи общей кривой, имеющей форму, близкую к форме гиперболы.

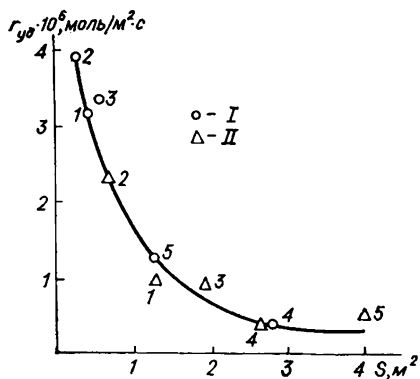
В работе [3] величину  $S$  изменяли варьированием химического состава катализаторов  $M_xL_y$ . В этом случае возможно влияние двух факторов — химической природы катализатора и его поверхности. В настоящей работе изменения поверхности достигали измельчением порошковых боридов кобальта, никеля, титана и силицида титана в лабораторном дезинтеграторе. Это дало возможность проследить, сохранится ли полученная в работе [3] зависимость  $r_{уд}$  от  $S$  в том случае, если влияние химической природы катализатора исключить.

Каталитическую активность исследованных катализаторов определяли в дифференциальном реакторе (с хроматографическим анализом продуктов) при температуре  $750^\circ C$ , общей скорости газового потока  $50 \text{ см}^3/\text{мин}$ , парциальных давлениях реагентов  $P_{CH_4} = 30 \text{ кПа}$ ,  $P_{O_2} = 14,8 \text{ кПа}$ . В продуктах реакции присутствовали этан, этилен, пропан, оксид и диоксид углерода.

Наблюдаемую скорость превращения метана относили к единице поверхности активного вещества катализатора  $M_xL_y$  (в моль/ $m^2 \cdot c$ ).

Поверхность активного вещества катализатора измеряли хроматографически по тепловой десорбции азота.

Из приведенного рисунка видно, что при дезинтегрировании поверхность катализатора увеличивается и, соответственно, уменьшается удельная



Зависимость между удельной скоростью превращения метана и величиной поверхности катализаторов  $M_xL_y$ : 1 —  $Co_3B$ ; 2 —  $Ni_3B$ ; 3 —  $Ni_2B$ ; 4 —  $TiB_2$ ; 5 —  $TiSi_2$ . I — недезинтегрированные образцы; II — дезинтегрированные.

каталитическая активность. Зависимость  $r_{уд}$  от  $S$  для образцов (дезинтегрированных и недезинтегрированных) может быть описана одной кривой, которую математически можно представить следующим образом:

$$r_{уд} = \frac{A}{1 + B(S - C)^\alpha}, \quad (1)$$

$A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $\alpha$  — эмпирические константы;  $S$  — выражается в  $m^2$ ;  $r_{уд}$  — в  $10^6 \text{ моль}/\text{м}^2 \cdot \text{с}$ .

Значения коэффициентов, определенные численным методом на ВМ-ЭВМ, следующие:  $A=2,85$ ;  $B=1,77$ ;  $C=0,5$   $\alpha=1,45$ . Отклонение экспериментальных значений, приведенных на рисунке, не превышает 3% от вычисленных по эмпирической формуле.

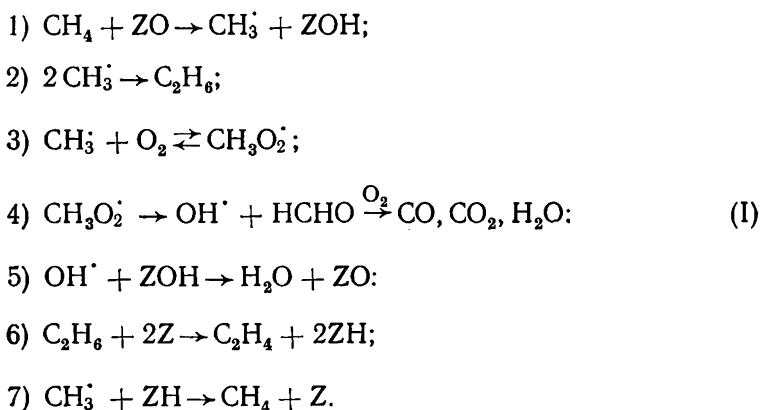
Следует отметить, что экспериментальные данные несколько хуже можно описать уравнением

$$r_{\text{уд}} = \frac{A'}{1 + B'S}, \quad (2)$$

где  $A'$  и  $B'$  — эмпирические константы.

Экспериментально показано, что такой вид кривой не связан с влиянием макрокинетических факторов на гетерогенно-каталитический процесс [3].

По нашему мнению, наиболее вероятной причиной существования полученной зависимости  $r_{\text{уд}}$  от  $S$  является то, что, согласно [4, 5], в рассматриваемых условиях реакция протекает по гетерогенно-гомогенному механизму: на поверхности катализаторов происходит гетерогенное генерирование  $\text{CH}_3$ -радикалов, затем их гомогенное превращение в  $\text{C}_2$ -,  $\text{C}_3$ -углеводороды и оксиды. Предположительная схема механизма приведена нами в работе [6]:



Первые три стадии этой схемы: зарождение  $\text{CH}_3$ -радикалов на окисленных активных центрах катализатора  $\text{ZO}$ , рекомбинация метильных радикалов с образованием этана, присоединение  $\text{O}_2$  к  $\text{CH}_3\cdot$  с образованием метилпероксидного радикала  $\text{CH}_3\text{O}_2\cdot$  — совпадают с предложенными в литературе [7, 8]. В четвертой стадии происходит мономолекулярный распад радикала  $\text{CH}_3\text{O}_2\cdot$ , что приводит к глубокому окислению, в пятой — регенерация активных центров  $\text{ZO}$ , в шестой — дегидрирование этана до этилена. В седьмой стадии в результате взаимодействия метильных радикалов с адсорбированным водородом образуется метан.

Согласно этой схеме, наблюдаемая скорость превращения метана  $r$  равна скорости генерирования метильных радикалов  $r_1$ , умноженной на вероятность того, что эти радикалы не погибнут, а превратятся в продукты реакции.

В результате анализа схемы механизма, предложенной в работе [6], была получена зависимость, которая по форме совпадает с эмпирическим уравнением (2), описывающим полученную кривую.

Полученная нами зависимость удельной скорости процесса от суммарной поверхности активного компонента свидетельствует о том, что гибель радикалов с ростом поверхности усиливается и этот процесс доминирует. Для достижения максимальной удельной скорости превращения метана (на исследованных катализаторах в изученных условиях) целесообразно использовать образцы с минимальной удельной поверхностью, поскольку на них в наименьшей степени происходит гибель радикалов  $\text{CH}_3\cdot$ , не приводящая к образованию конечных продуктов. Уменьшение поверхности катализаторов может быть достигнуто либо измельчением, либо варьированием химического состава катализаторов.

**РЕЗЮМЕ.** Показано, що існує закономірний зв'язок між ростом поверхні метало-подібних каталізаторів та зниженням їх питомої каталітичної активності в реакції окисної конденсації метану. Зміна поверхні каталізаторів досягалась подрібненням порошкових боридів кобальту, титану, нікелю та силіциду титану в лабораторному дезінтеграторі. Виявлену залежність пояснено з точки зору уявлень про гетерогенно-гомогенний механізм процесу.

1. Окислительная конденсация метана на металлоподобных соединениях / Н. И. Ильченко, Л. Н. Раевская, А. И. Бостан, Г. И. Голодец // Теорет. и эксперим. химия.— 1988.— 24, № 5.— С. 638—639.
2. Ильченко Н. И., Раевская Л. Н. Окислительная конденсация метана с участием  $O_2$  и  $N_2O$  в присутствии металлоподобных соединений: Тез. докл. VI конф. по окислит. гетероген. катализу.— Баку, 1988.— С. 5—6.
3. Ilchenko N. I., Rayevskaya L. N., Golodets G. I. Dependence of the rate of methane oxidation on the surface area of the catalysts // React. Kinet. Catal. Lett.— 1989.— 40, N 1.— P. 7—11.
4. Campbell K. D., Zhang H., Lundsford J. H. Methane activation by the lanthanide oxides // Phys. Chem.— 1988.— 92, N 3.— P. 750—753.
5. Синев М. Ю., Корчак В. Н., Крылов О. В. Кинетические особенности окислительной конденсации метана на оксидных катализаторах при гетерогенно-гомогенном протекании процесса // Кинетика и катализ.— 1987.— 28, № 6.— С. 1376—1381.
6. Окислительная дегидроконденсация метана в присутствии боридов, силіцидов, нитридов переходных металлов. 1. Реакция с участием молекулярного кислорода / Н. И. Ильченко, Л. Н. Раевская, А. И. Бостан, Г. И. Голодец // Там же.— 1991.— 32, № 4.— С. 873—879.
7. Синев М. Ю., Корчак В. Н., Крылов О. В. Механизм парциального окисления метана // Успехи химии.— 1989.— 58.— С. 38—57.
8. Oxidative dimerization of methane over lanthanum oxide / C. H. Lin, K. D. Campbell, J. X. Wang, J. H. Landsford // J. Phys. Chem.— 1986.— 90, N 4.— P. 534—537.

Ин-т физ. химии АН Украины, Киев

Поступила 05.04.91.

УДК 541.127:546.227

**В. Б. Емельянов, Г. Г. Лезина**

## **МЕХАНИЗМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА С ИОНАМИ ПЕРОКСОДИСУЛЬФАТА В ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ**

Методом конкурирующих реакций изучен механизм взаимодействия соединений железа с ионами пероксодисульфата в щелочном растворе. В качестве акцепторов радикалов были использованы *n*-нитрозодиметиланилин, метанол, этанол, 2-пропанол. Показано образование сульфатных радикал-ионов в промежуточных стадиях каталитического разложения пероксодисульфат-ионов полиядерными гидроксокомплексами железа в щелочной среде.

Методом конкурирующих реакций нами было установлено, что окисление полиядерных гидроксокомплексов кобальта (II) и никеля (II) ионами пероксодисульфата до аналогичных комплексов кобальта (III) и никеля (III), которое протекает сравнительно быстро, происходит без образования сульфатных радикал-ионов в промежуточных стадиях реакции, а при каталитическом разложении пероксодисульфата под действием полиядерных гидроксокомплексов кобальта (III) и никеля (III), происходящем сравнительно медленно, в промежуточных стадиях реакции образуются сульфатные радикал-ионы [1]. Подобные соединения железа также вступают во взаимодействие с ионами пероксодисульфата в щелочном растворе [2], однако механизм этого процесса не изучен.

В данной работе для исследования механизма взаимодействия полиядерных комплексов железа (II) и железа (III) с  $S_2O_8^{2-}$  в щелочном растворе был применен метод конкурирующих реакций, позволяющий обнаруживать радикалы и радикал-ионы в промежуточных ста-