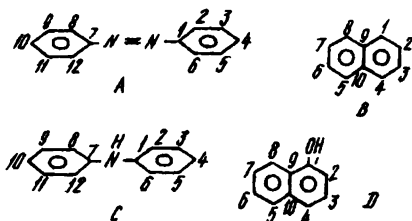


кристаллизации. Образцы выдерживались при заданной температуре в течение 20 мин. Точность стабилизации температуры составляла ± 1 К.

Исходные компоненты очищались сублимацией (нафталин, В), перекристаллизацией из этанола с последующей сушкой в вакууме (азобензол, А; α -нафтол, Д), дифениламин (С) был взят квалификации "ч.д.а.":



Как показали результаты исследований (таблица), параметры спектров ЯМР отдельных компонентов выбранных систем практически не меняются при переходе от индивидуального расплава к двухкомпонентным жидким растворам. Причем такое явление прослеживается во всем интервале концентраций 0—100 % (мол.) при температурах 300—400 К.

Экспериментально исследуемые системы относятся к эвтектическим. Нами, кроме чистых компонентов, были исследованы спектры эвтектических составов. Как видно из таблицы, спектры ЯМР эвтектических составов для всех трех систем представляют суперпозицию спектров чистых компонентов.

Спектры эвтектических составов в жидком и твердом состояниях идентичны. Это указывает на то, что никаких изменений в характере межмолекулярного взаимодействия при переходе из твердого состояния в жидкое не происходит.

РЕЗЮМЕ. Встановлено, що функціональні особливості окремих органічних речовин, які співіснують у рідких розплавах, не виявляються, і системи нафталін—азобензол, азобензол—нафтол, нафталін—дифеніламін відносяться до ідеальних.

SUMMARY. It has been found that the functional features of some organic compounds coexisting in liquid melts do not manifest themselves, and that the systems naphthalene—azobenzene, azobenzene—naphthol and naphthalene—diphenylamine belong to ideal ones.

1. Шапуронов М. И. Введение в молекулярную теорию расплавов. -М.: Гостехиздат.
2. Баталин Г. И., Мизерницкий М. П. // Укр. хим. журн. -1968. -34, № 9. -С. 927—932.

Технический центр НАН Украины, Киев
Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича
НАН Украины, Киев

Поступила 30.07.98

УДК 546.07:662.611:66.011.001.57

В. В. Шаповалов, А. Н. Гороховский

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ $Fe_2(SO_4)_3$ С NaO_2 И Na_2O_2

Обнаружена возможность протекания твердофазного самораспространяющегося взаимодействия (СРВ) $Fe_2(SO_4)_3$ с NaO_2 и Na_2O_2 , приводящего к образованию Fe_2O_3 (гематит) и Na_2SO_4 (тенардит). Методами ДТА, ТГ, ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа установлено, что взаимодействие начинается при 260 °С и осуществляется с участием $NaFe(SO_4)_2$ как промежуточного вещества. Рассмотрены возможные схемы процесса и соответствующие им системы кинетических уравнений. На основании сопоставления экспериментальных данных и результатов расчета сделан вывод о механизме взаимодействия. Определены кинетические параметры процесса, описывающие результаты СРВ и термического анализа.

Ранее обнаружено [1—3], что при нагревании смесей безводных солей с пероксидными соединениями натрия между этими веществами протекают обменные реакции. Их особенностью является то, что выделяющегося в процессе тепла достаточно для осуществления самораспространяющегося взаимодействия (СРВ) [1]. Настоящая работа посвящена изучению кинетики и механизма экзотермического взаимодействия пероксидных соединений натрия с безводным сульфатом железа (III).

В работе использовали высушенный под вакуумом при 200 °С $Fe_2(SO_4)_3$ квалификации "ч.". Качество сушки $Fe_2(SO_4)_3$ контролировалось термодинамически и ИК-спектроскопией. Смеси готовили из фракций $Fe_2(SO_4)_3$ с диаметром частиц 0.05—0.1 мм. Na_2O_2 и NaO_2 с содержанием активного кислорода 20 и 41 %, соответственно, использовали без дополнительной подготовки. В качестве инертного разбавителя применяли MgO в форме периклаза. $NaFe(SO_4)_2$ получали взаимодействием

© В. В. Шаповалов, А. Н. Гороховский, 2000

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ с Na_2SO_4 [4]. Определение скорости СРВ осуществлялось на образцах диаметром (D_2) 30 мм, высотой 60 мм и плотностью 1.8 – 1.9 г/см³. Скорость СРВ рассчитывали исходя из длины образца и времени реагирования. Тепловые эффекты определяли на адиабатическом калориметре “Q-202”, коэффициенты температуропроводности и теплоотдачи — по методике [5]. Рентгенограммы регистрировали на дифрактометре “ДРОН-УМ1”. ИК-спектры снимали на спектрофотометре “Specord-75IR”. Кривые ДТА и ТГ записывали при скорости нагрева 15 град/мин с использованием стеклянных и стекляннно-никелевых тиглей диаметром (D_1) 5 мм и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в качестве эталона. Все образцы готовились в изолированном боксе с безводным $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ в качестве осушителя.

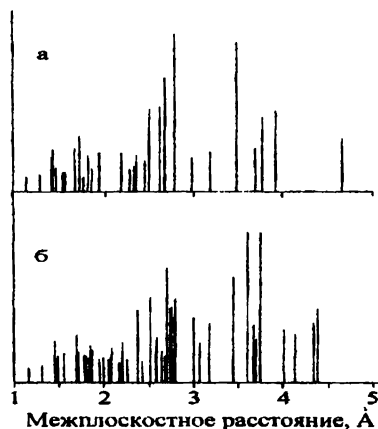


Рис. 1. Рентгенограммы продуктов взаимодействия NaO_2 с $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ после ДТА и СРВ: мольное соотношение $\text{NaO}_2:\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 6:1$ (а); $\text{NaO}_2:\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 3:2$ (б).

Независимо от соотношения компонентов при нагревании смесей $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ с Na_2O_2 или NaO_2 при 260 °С на кривой ДТА наблюдается сильный экзотермический эффект, сопровождаемый скачкообразной убылью массы на кривой ТГ. В интервале мольных соотношений $\text{NaO}_2:\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ от 1.5 до 10 и от 1 до 7 для $\text{Na}_2\text{O}_2:\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ реакция между компонентами протекает как самораспространяющееся взаимодействие после инициирования образцов высокотемпературным тепловым источником. Согласно калориметрическим данным и результатам термографии, максимум тепловыделения находится при мольных соотношениях, близких к 3:1 для $\text{Na}_2\text{O}_2\text{--Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и к 6:1 для $\text{NaO}_2\text{--Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, с потерей массы 7.5 и 19.5 % соответственно. При этом цвет композиций в результате превращений изменяется от светло-желтого до темно-красного, характерного для оксидных соединений железа (III). Для систем с NaO_2 эффекту при 260 °С предшествует эндотермический эффект в интервале 140—250 °С с потерей массы на кривой ТГ, относящийся к

разложению NaO_2 до Na_2O_2 [6]. Рентгенограммы продукта как после экзотермического эффекта в условиях ДТА, так и после СРВ идентичны, но их вид зависит от соотношения пероксидных соединений натрия и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (рис. 1). После нагревания смесей с мольным соотношением $\text{NaO}_2:\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 6:1$ до 260 °С и выше на ИК-спектрах и рентгенограммах продукта полностью исчезают признаки

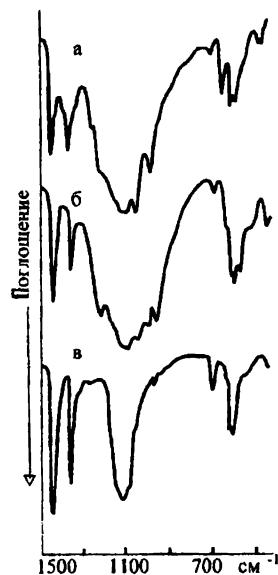
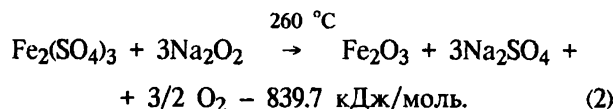
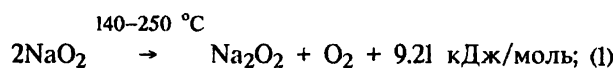


Рис. 2. ИК-спектры $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и продуктов его взаимодействия с NaO_2 после ДТА и СРВ: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (а); мольное соотношение $\text{NaO}_2:\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 3:2$ (б); $\text{NaO}_2:\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 6:1$ (в).

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, но появляются полосы поглощения Na_2SO_4 (рис. 2, в) и рефлексы Na_2SO_4 в форме тенардита и Fe_2O_3 в форме гематита (рис. 1, а). Образованию данных веществ соответствует следующая схема процесса:



Схеме (1)—(2) отвечает система кинетических уравнений: для NaO_2

$$dm_1/d\tau = -m_0 k_{01} \exp(-E_1/RT)(1 - \alpha_1)^{2/3}, \quad (3)$$

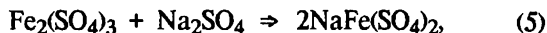
для $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

$$dm_2/d\tau = -m_0 k_{02} \exp(-E_2/RT)F(\alpha_2) \cdot n, \quad (4)$$

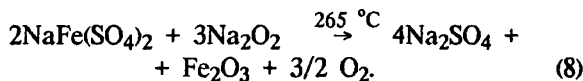
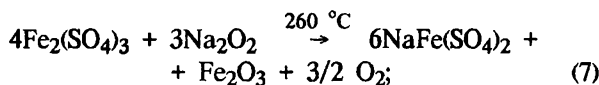
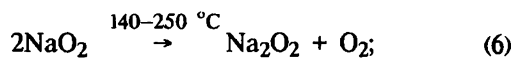
где n — мольная доля Na_2O_2 в смеси компонентов NaO_2 , Na_2O_2 , окружающих частицы $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; $F(\alpha_2)$ — кинетическая функция, характеризующая

превращение $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$; $E_1/R = (15.5 \pm 2) \cdot 10^3$ К и $\ln k_{01} = 23 \pm 3 \text{ с}^{-1}$ [7].

При недостатке в образцах пероксидных соединений натрия ($\text{NaO}_2:\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 < 6$ и $\text{Na}_2\text{O}_2:\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 < 3$), полосы SO_4^{2-} -группы в ИК-спектрах продуктов реакции более расщеплены, чем в $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и Na_2SO_4 (рис. 2, б), что можно объяснить образованием побочных или промежуточных веществ. Образование наряду с оксидом железа (III) $\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2$, подтверждаемое рентгенофазовым анализом (рис. 1, б), может быть как результатом взаимодействия $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ с образующимся Na_2SO_4 , по уравнению

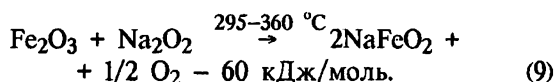


так и результатом неполного взаимодействия сульфата железа (III) с пероксидными соединениями натрия. Результаты термического анализа не позволяют выявить промежуточные стадии процесса взаимодействия $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ с пероксидными соединениями натрия, что обусловлено, вероятно, высокой реакционной способностью промежуточных веществ. Это подтверждается результатами термического анализа систем, содержащих вместо $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ двойную соль $\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2$. Данное соединение при 265°C в условиях ДТА энергично реагирует с пероксидом натрия со скачкообразной убылью массы на кривой ТГ. Вследствие этого из-за значительного саморазогрева композиций и малой разности между температурами взаимодействия Na_2O_2 с $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2$ на кривых ДТА и ТГ не удастся зафиксировать стадию его образования при взаимодействии пероксидных соединений натрия с $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Вместе с тем, схеме (1), (2) и (5) может быть альтернативна схема, сводящаяся к уравнениям:



Для систем с Na_2O_2 уравнения (1) и (6) исключаются.

При избытке пероксидных соединений натрия возможно образование ферритов типа NaFeO_2 [8]:



Из-за низкого значения теплового эффекта данной реакции [9] и малой скорости в исследуемом

диапазоне температур ее доля в общем тепловыделении должна быть невелика и влияние на процесс незначительно.

Для схемы (6)—(9) система кинетических уравнений будет иметь вид:

для NaO_2

$$dm_1/dt = -m_{01}k_{01}\exp(-E_1/RT)(1 - \alpha_1)^{2/3}; \quad (10)$$

для $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

$$dm_2/dt = -m_{02}k_{02}\exp(-E_2/RT)F(\alpha_2) \cdot n, \quad (11)$$

для $\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2$

$$dm_3/dt = -(v_3/v_1)dm_2/dt - W; \quad (12)$$

для Fe_2O_3

$$\frac{dm_4}{dt} = -m_4k_{04}\exp(-E_4/RT) \cdot n - \frac{v_2}{v_1} \frac{dm_2}{dt} + W \frac{v_5}{v_4}, \quad (13)$$

где $v_1 - v_5$ — массовые доли $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, Fe_2O_3 и $\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2$ в реакции (7), $\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2$ и Fe_2O_3 в реакции (8), приходящиеся на одну массовую долю Na_2O_2 ; $W = m_3k_{03}\exp(-E_3/RT) \cdot n$.

Вследствие неизотермичности процессов анализ соответствующих систем кинетических уравнений возможен лишь с привлечением уравнений тепловых балансов, учитывающих условия ДТА (14) [10] или СРВ (15) [11]:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1-H}{C} \sum Q_i \frac{dm_i}{dt} - \frac{4}{C\rho D_1} \times \times [\beta(T - T_n) + \sigma_0\varepsilon(T^4 - T_n^4)], \quad (14)$$

$$T_n = b \cdot \tau + T_{\text{нач}}$$

$$\frac{dT}{dt} = a \frac{d^2T}{dx^2} + \frac{1-z}{C} \sum Q_i \frac{dm_i}{dt} - \frac{4}{C\rho D_2} \times \times [\beta(T - T_0) + \sigma_0\varepsilon(T^4 - T_0^4)]; \quad (15)$$

$$U = dx/dt; \quad (16)$$

$$1) T \leq T_{\text{адб}}; 2) \tau = 0, x = 0;$$

$$3) x = 0: \alpha_i = 0, T = T_{\text{нач}} \quad (17)$$

где b — скорость нагрева печи, К/с; T_n — температура печи, К; U — линейная скорость СРВ, м/с; β — коэффициент теплоотдачи, $8.4 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$; σ_0 — постоянная Стефана-Больцмана, $5.67 \cdot 10^{-8} \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К}^4)$; ε — степень черноты, 0.75 ; C — средняя теплоемкость системы, $1.25 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{кг})$; ρ — плотность образца, $\text{кг}/\text{м}^3$; a — коэффициент температуропроводности, $1.5 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$; T_0 — температура окружающей среды, 293 К ; $T_{\text{адб}}$, $T_{\text{нач}}$, T — адиабатическая, начальная (293 К) и текущая температу-

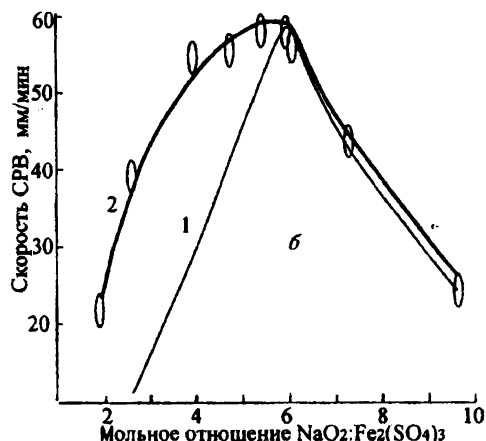
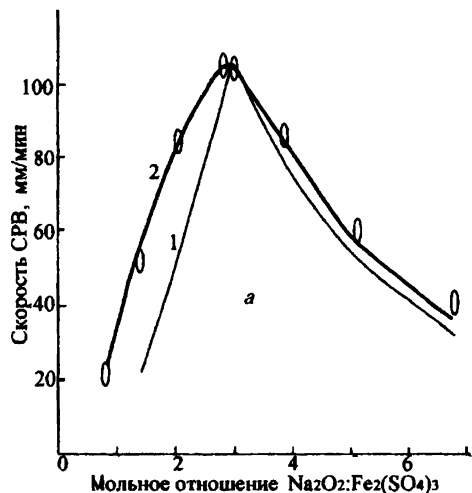


Рис. 3. Зависимость скорости СРВ от мольного соотношения $\text{Na}_2\text{O}_2:\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (а): 1 — расчет по уравнению (2); 2 — (7)—(9); $\text{NaO}_2:\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (б): 1 — расчет по уравнениям (1)—(2); 2 — (6)—(9); точки — экспериментальные данные.

ра, K ; Q_i — тепловой эффект реакции, Дж/кг; $F(\alpha_i)$ — кинетический закон взаимодействия компонентов; α_i — степень превращения $\alpha_i = 1 - m_i/m_{0i}$; m_i и m_{0i} — текущая и исходная массовая доля компонента; x — координата, м; τ — время, с; z — доля разбавителя; H — соотношение массы образца и тигля.

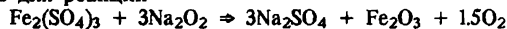
Решение уравнения (14), совместно с рассмотренными выше кинетическими, относительно температуры образца T в графическом виде представляет собой кривую ДТА. Уравнения (15) и (16) дают возможность методом последовательных приближений определить численные значения скоростей СРВ, удовлетворяющие граничным условиям (17). Сравнение экспериментальных данных с результатами совместного решения уравнений теплового баланса и химической кинетики ((3)—(4) или (10)—(13)) при определенных кинетических параметрах позволяет сделать выбор между схемами (1)—(2) и (6)—(9). Из множества обусловленных компенсационным эффектом наборов кинетических параметров E и k_0 можно выделить вполне определенный, при котором соответствующие решения будут адекватны экспериментальным данным, причем одновременно как форме и положению максимума кривой ДТА, так и значениям скорости СРВ. Поиск кинетических параметров, удовлетворяющих этим условиям, выполнен с использованием программ [10, 11]. Он осуществлялся путем выбора такой пары значений E и k_0 , при которых результаты численного расчета кривых ДТА и скорости СРВ соответствуют опытным данным.

В табл. 1, наряду с экспериментальными, приведены результаты расчета значений скорости СРВ и положения максимума кривой ДТА для реакции (2), составляющей основу схемы (1)—(2). Расчет

выполнен для состава со стехиометрическим соотношением $\text{Na}_2\text{O}_2-\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 3:1$, у которого наблюдается близкая к максимальной экспериментальная скорость СРВ. Из ряда кинетических функций $F(\alpha_2)$ выбрана функция вида $F(\alpha_2) = \alpha_2^{2/3}(1 - \alpha_2)^{1/3}$, как наилучшим образом аппроксимирующая экспериментальную кривую ДТА. При значениях $k_{02} = 3.2 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$, $E_2/R = 9400 \text{ К}$ достигается хорошее совпадение максимальной расчетной и опытной скоростей СРВ. Однако, как видно из рис. 3, а (кривая 1), расчетная зависимость скорости от состава при найденных кинетических параметрах значительно отклоняется от экспериментальных точек. Аналогичный расчет зависимости скорости от состава, выполненный для системы $\text{NaO}_2-\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ с использованием известных значений E_1/R и k_{01} [7], показал, что, как и в случае с Na_2O_2 , хорошее

Т а б л и ц а 1

Зависимость расчетной скорости СРВ от кинетических параметров для реакции



($F(\alpha_2) = \alpha_2^{2/3}(1 - \alpha_2)^{1/3}$; t_{max} — температура максимума кривой ДТА; U — скорость СРВ; мольное соотношение $\text{Na}_2\text{O}_2:\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 3 : 1$)

E/R , К	k_0 , с^{-1}	t_{max} , $^{\circ}\text{C}$	U , мм/мин
Эксперимент		260 ± 4	100 ± 8
7000	$3.0 \cdot 10^3$	260.0	27.3
8000	$2.1 \cdot 10^4$	259.9	46.8
9400	$3.2 \cdot 10^5$	260.0	100.0
10000	$9.7 \cdot 10^5$	259.8	137.0
11000	$6.6 \cdot 10^6$	260.0	234.5

Т а б л и ц а 2

Зависимость расчетной скорости СРВ ($t = 150^\circ\text{C}$) от кинетических параметров для реакции $2\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2 + 3\text{Na}_2\text{O}_2 \rightarrow 4\text{N}_2\text{S}^{\text{Q}} + \text{F}\text{e}_2\text{O}_3 + 3/2\text{O}_2$ при различном содержании инертного разбавителя (z , мас. дол.) (мольное соотношение $\text{Na}_2\text{O}_2:\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2 = 3:2$)

Кинетические параметры	U , мм/мин			t_{max} , $^\circ\text{C}$
	$z = 0$	$z = 0.15$	$z = 0.25$	
$k_{03} = 1.38 \cdot 10^5$, $E_3/R = 10000$	28.9	16.9	10.8	265.2
$k_{03} = 5.00 \cdot 10^5$, $E_3/R = 10740$	38.0	21.8	13.9	265.5
$k_{03} = 8.21 \cdot 10^5$, $E_3/R = 11000$	42.6	24.4	15.2	264.8
Эксперимент	39 ± 2	21 ± 1	13 ± 1	265

соответствие между расчетом и экспериментом достигается лишь для максимальной скорости СРВ (рис. 3, б, кривая Л). Обращает на себя внимание то, что наибольшие отклонения наблюдаются в области составов с недостатком пероксидных соединений (левые ветви кривой Л), где значительна вероятность образования комплексных соединений типа $\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2$. В области составов с избыточным содержанием пероксидных соединений натрия, в которой возможно образование ферритов, отклонения расчетной кривой от экспериментальных точек незначительно. Это свидетельствует о незначительном влиянии реакции (9) на скорость процесса.

Аналізу схеми (6)–(9) предшествовало определение кинетических параметров отдельных стадий процесса. В табл. 2 приведена экспериментальная и расчетная зависимость скорости СРВ для системы $\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2\text{—Na}_2\text{O}_2$ от содержания инертного разбавителя (периклаза). Как видно, величины k_{03} и E_3/R , равные соответственно $5.0 \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}$ и 10740 К, позволяют получить решения, удовлетворяющие экспериментальным данным. Совместное решение уравнений (11)–(13), (14) и (15), (16) для соотношения $\text{Na}_2\text{O}_2\text{—Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 3:1$ при значениях $k_{03} = 5.0 \cdot 10^5 \text{ c}^{-1}$ и $E_3/R = 10740 \text{ K}$ показало, что соответствующее эксперименту значение скорости СРВ, равное $100 \pm 8 \text{ мм/мин}$, достигается при $k_{020} = 122500 \text{ c}^{-1}$, $E_{20}/R = 8390 \text{ K}$. Анализ кривых ДТА и ТГ, соответствующих реакции Fe_2O_3 с Na_2O_2 , позволил оценить значения k_{04} и E_4/R как близкие к 2200 c^{-1} и 8000 К. На рис. 3, а, б (кривые 2) представлены расчетные зависимости скорости СРВ от состава, соответствующие схеме реакций (6)–(9) и найденным значениям кинетических параметров. Как видно, имеется хорошее соответствие между расчетными и экспериментальными данными как для системы $\text{Na}_2\text{O}_2\text{—}$

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, так и для $\text{Na}_2\text{O}_2\text{—Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Использование в схеме химических превращений уравнения (9) позволяет получить несколько более близкие к экспериментальным значения скорости для составов с избыточным содержанием пероксидных соединений натрия. Без его учета правые ветви кривых 2 (рис. 3) практически совпадают с аналогичными ветвями кривых 1, рассчитанными без стадии образования феррита натрия. Вместе с тем, как и предполагалось, образование ферритов оказывает незначительное влияние на скорость СРВ.

Следует отметить также факт некоторого смещения экспериментального максимума скорости СРВ (U_{max}) в область составов с повышенным содержанием $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Для систем с Na_2O_2 смещение более значительно, чем для Na_2O_2 . Смещение максимума скорости не удается объяснить схемой (1)–(2). Составляющие кинетических уравнений k_0 , E/R и функция $F(\alpha_2)$ в незначительной степени влияют на форму боковых ветвей кривой распределения скоростей, а также на абсолютные значения U , но не влияют на положение U_{max} . Хорошо соответствует обнаруженному факту схема превращений (6)–(9). Таким образом, экзотермическое самораспространяющееся взаимодействие $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ с пероксидными соединениями натрия протекает через стадии образования комплексных соединений железа (III).

РЕЗЮМЕ. Виявлено можливість здійснення саморозповсюджуючої взаємодії (СРВ) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ з Na_2O_2 та Na_2O_2 , що приводить до утворення Fe_2O_3 (гематит), Na_2SO_4 (тенардит) і O_2 . Методами ДТА, ТГ, ІЧ-спектроскопії та РФА встановлено, що взаємодія починається при 260°C і здійснюється з участю $\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2$ як проміжної речовини. Розглянуто можливі схеми процесу і відповідні системи кінетичних рівнянь. На підставі зіставлення експериментальних даних і результатів розрахунку зроблено висновок про механізм взаємодії. Визначено кінетичні параметри процесу, що описують результати СРВ і термічного аналізу.

SUMMARY. The opportunity self-spreading interaction (SSI) of $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ with Na_2O_2 and Na_2O_2 resulting to formation Fe_2O_3 (hematite), Na_2SO_4 (thenardite) and O_2 is found out. By methods DTA, TG, IR spectroscopy and X-ray powder diffraction is established, that the interaction begins with 260°C and is carried out with participation $\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2$ as intermediate substance. The possible schemes of chemical reactions and kinetic model is offered. The mechanism is established and the describing results SSI and TA are calculated kinetic parameters of process.

- Шаповалов В. В., Гороховский А. Н. Сб. докл. междунард. научн.-техн. конф. "Актуальные проблемы фундаментальных наук". -М.: МГУ, 1991. -5. -С. 48.
- Росоловский В. Я., Никитина З. Х., Синельщиков С. М. // Журн. неорган. химии. -1995. -40, № 1. -С. 6–8.
- Никитина З. К., Росоловский В. Я. // Там же. -1996. -41, № 7. -С. 1080–1083.
- Большаков К. А., Федоров П. И., Ильина Н. И. // Там же. -1963. -8, № 11. -С. 2577–2580.
- Осипова В. А. Экспериментальное исследование процессов теплообмена. -М.: Энергия, 1979.
- Роде Т. В., Гольдер Г. А. // Изв. АН СССР. -1956. -№ 3. -С. 299–302.

6. *Роде Т. В., Гольдер Г. А.* // Изв. АН СССР. -1956. -№ 3. -С. 299—302.
7. *Шаповалов В. В.* // Укр. хим. журн. -2000. -66, № 1. - С. 24—29.
8. *Вольнов И. И.* Перекисные соединения щелочных металлов. -М.: Наука, 1980.

9. *Фотиев А. А., Сурат Л. Л., Данилов Н. Ф.* // Журн. неорган. химии. -1996. -41, № 11. -С. 1803—1805.
10. *Шаповалов В. В., Гороховский А. Н.* Деп. в ГНТБ Украины № 368-УК97, 1997.
11. *Шаповалов В. В., Гороховский А. Н.* Деп. в ГНТБ Украины № 1066-УК96, 1996.

Донецкий государственный технический университет

Поступила 28.10.98

УДК 541.128.13

В. М. Жизневський, В. В. Гуменецкий, Л. В. Бажан

ВПЛИВ СТУПЕНЯ ВІДНОВЛЕННЯ ОБ'ЄМУ Fe—Te—Mo—O КАТАЛІЗАТОРА НА ЙОГО КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Досліджено каталітичні властивості Fe—Te—Mo—O-вмісних каталізаторів з різним ступенем відновлення, а також в залежності від кислотності розчинів солей їх приготування в реакції окислювального дегідрування бутену-1 до дивінілу. Встановлено, що невідновлений каталізатор проявляє максимальну активність і селективність, а кращим контактом за виходом дивінілу є каталізатор, який приготували осадженням із розчину солей з рН 7. Визначено оптимальні за виходом дивінілу умови процесу.

З літератури [1, 2] відомо, що при взаємодії реакційної суміші з каталізатором змінюються фізико-хімічні і каталітичні властивості останнього. Ця взаємодія відіграє важливу роль в процесах окислення. При цьому відбувається зміна специфічності дії каталізатора. Дослідження цієї специфічності та її залежності від складу реакційного середовища є першочерговим завданням теорії каталізу [3]. З попередніх досліджень Fe—Te—Mo—O каталізатора стало відомо, що він відновлюється при взаємодії з реакційним середовищем [4], при цьому значно змінюються його каталітичні властивості в реакції окислення пропілену та ізобутилену. Тому було доцільно вивчити зміну каталітичних властивостей цього каталізатора при його відновленні в реакції окислювального дегідрування бутену-1 (Б-1) до дивінілу (Дв).

Приготувавши зразок цього каталізатора за відомою методикою [4] і розділивши його на шість частин, активували їх сумішшю ізобутилену з повітрям при 673 К до постійної активності. Як відновник використовували ізобутилен тому, що в нього більш високі відновлюючі властивості в порівнянні з бутеном-1.

Склад активаційної суміші, ступінь відновлення каталізаторів та їх фазовий склад наведено в табл. 1. Ступінь відновлення визначали за зміною маси каталізатора і вона наведена у відсотках від загального вмісту кисню в повністю окисленому каталізаторі згідно з його початковим складом (MoO₃, TeO₂, Fe₂O₃). Відносна похибка становить ± 5 % (відн.). Каталітичні властивості каталізаторів визначали в імпульсній установці, під'єднаній до

газової системи хроматографа "Вирухром" з двома задавачами — катарометром і ПД, що дозволяло робити повний хроматографічний аналіз продуктів реакції, використовуючи три хроматографічні колонки. Для підтримки каталізатора в стаціонарному стані відновлення між імпульсами його продували реакційною сумішшю такого складу, що й використовувалась при активації даного взірця (табл. 1.).

З наведених у табл. 1 характеристик отриманих каталізаторів видно, що фазовий склад каталізатора і його питома поверхня залежить від складу реакційної суміші (РС) — чим вища концентрація олефіну в РС, тим більше каталізатор відновлюється. Зростає також і питома поверхня контакту. При концентрації 16,6 % (об.) олефіну в повітрі ступінь відновлення об'єму каталізатора становить 49 % (мас.) від початкової кількості кисню в контакті. При цьому MoO₃ відновлюється до MoO₂, а TeO₂ — до металічного телуру. Питома поверхня каталізатора зростає від 0,2 до 10,0 м²/г.

Каталітичні властивості отриманих каталізаторів в реакції окислювального дегідрування Б-1 до Дв при подачі РС та ВС наведені в табл. 2.

З отриманих результатів видно, що при зростанні ступеня відновлення каталізатора його каталітична активність при подачі як РС, так і ВС зменшується, знижується також і селективність за Дв. Різниця поміж результатами, одержаними при подачі РС або ВС, полягає переважно в тому, що при відсутності кисню в реакційній суміші одержано вищу селективність за Дв і дещо меншу конверсію Б-1.