

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ**

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի բիմիական հանդես 51, №3-4, 1998 Химический журнал Армении

УДК 541.1 + 542.943 + 547.211

**ПРЕВРАЩЕНИЕ ХЛОРИДОВ МЕДИ В УСЛОВИЯХ
ВОЗДЕЙСТВИЯ ЦЕПНЫХ ГАЗОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ**

К. А. МАНТАШЯН, А. А. МАНТАШЯН и К. Ю. МЕЖЛУМЯН

Государственный инженерный университет Армении, Ереван
Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН
Республики Армения, Ереван.

Поступило 7 VII 1998

Изучены превращения хлоридов меди под воздействием цепной газофазной реакции (метод ВЦР) окисления пропан-бутановой смеси. Процесс изучался в цилиндрических кварцевых реакторах, в струевых условиях осуществления цепной газофазной реакции, с помещенным внутри реактора образцом твердофазного хлорида меди определенной навески. О глубине процесса и продуктах превращения твердой фазы судили по данным рентгенофазового анализа. Опыты проводились в широком диапазоне температур ($290\text{--}698^\circ\text{C}$) при различных содержаниях углеводорода (RH) и кислорода (O_2) в исходной реагирующей газовой смеси ($\text{RH}:\text{O}_2=10:(1\pm 10)$), различных временах контакта газофазной реакции (τ_k) и различных временах экспозиции (t). Установлено, что в зависимости от условий процесса продуктами химического превращения безводного дихлорида меди (CuCl_2) являются: CuCl (кубической сингонии), $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (гексагональной и орторомбической сингонии), $\text{Cu}(\text{OH},\text{Cl})_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (моноклинной сингонии), Cu_2O (кубической сингонии) и полностью восстановленная медь (кубической сингонии). Протекание процесса определяется такими параметрами, характеризующими цепной газофазный процесс, как отношение $\text{RH}:\text{O}_2$ и τ_k . При определенных условиях осуществления цепной реакции процесс протекает до полного превращения твердой фазы в металлическую медь. Воздействие на дихлорид меди только углеводородом не приводит к глубоким превращениям.

Рис. 2, табл. 5, библи. ссылок 20.

Эффективность применения нового принципа осуществления гетерофазных химических процессов методом ВЦР (воздействие цепной реакцией) апробирована на целом ряде неорганических материалов и соединений [1-3]. Расширен класс химических соединений, подвергающихся интенсивному превращению с помощью воздействия цепных газофазных реакций. Установление пределов применимости метода ВЦР для соединений с различными свойствами и строением, на наш взгляд, является объективной необходимостью.

Новый подход к осуществлению превращений твердофазных неорганических соединений позволил реализовать ряд процессов, представляющих также практический интерес. Были изучены превращения сульфидов и оксидов различных металлов, металлургических шлаков, а также природных кварцитов и перлитов под воздействием цепных реакций окисления и хлорирования углеводородов и водорода.

Следует особо отметить, что в последних работах в данной области [4,5] впервые были обнаружены также стабильные промежуточные продукты превращения, что свидетельствует о сложном характере химических превращений и многообразии элементарных стадий в ходе осуществления радикально-цепных гетерофазных химических процессов ВЦР-методом.

Атомы и свободные радикалы, возникающие в ходе цепной газофазной реакции, обладая высокой реакционной способностью, активно вступают в различные химические реакции с твердофазным соединением, обеспечивая протекание гетерофазных процессов с высокой скоростью при пониженных температурах. Осуществляется процесс гомогенно-гетерогенного химического превращения, определяемого взаимовлиянием реакций, протекающих в газовой и твердой фазах.

Основными объектами предыдущих исследований, результаты которых были обобщены в [1-3], являлись плохо диссоциирующие и плохо растворимые соединения – оксиды и сульфиды различных металлов. В настоящей работе предприняты исследования с целью изучения особенностей гетерофазных превращений в режиме ВЦР соединений другого класса – хлоридов металлов, в частности хлоридов меди. Выбор данного объекта исследования обусловлен и тем, что при воздействии цепной реакцией хлорирования метана на халькопирит (CuFeS_2)

образуется дихлорид меди (CuCl_2) [6-8]. Дальнейшее превращение дихлорида меди под воздействием цепной реакции окисления углеводородов в целях получения металлической меди (в частности порошкообразной меди) представляет также практический интерес.

Следует отметить, что, хотя хлориды меди считаются ионными соединениями, тем не менее для них характерно также наличие ковалентных связей. Так, например, в монохлориде меди (CuCl) связи носят преимущественно ковалентный характер и энергия связи составляет $D_0^{\text{CuCl}} = 89,7 \pm 2 \text{ ккал/моль}$ [9]. Вместе с тем энергии связей в углеводородах не меньше этой величины. Поэтому для радикалов, возникающих в реакции окисления углеводородов, взаимодействия с хлоридами меди могут протекать с такими же активационными барьерами, что и реакции продолжения цепи с углеводородами в газовой фазе. Правда, нужно учесть также отличие между углеводородами и хлоридами меди, которое заключается в наличии кристаллической решетки у последних.

Судя по теплотам образования ($\Delta H_{298}^{\text{CuCl}_2} = -5$ и $\Delta H_{298}^{\text{CH}_4} = -17,88 \pm 0,08 \text{ ккал/моль}$ [10]), дихлорид меди (CuCl_2) не должен быть существенно устойчивее к химическим превращениям, чем метан (CH_4). Значительной устойчивостью к химическим превращениям может обладать другой галогенид меди – CuF_2 , для которого $\Delta H_{298}^{\text{CuF}_2} = -66,0 \text{ ккал/моль}$ [10].

В данной работе изучались превращения хлоридов меди под воздействием цепной реакции окисления углеводородов, которая может быть применена для осуществления восстановительных процессов [1-3]. Концентрация свободных радикалов в цепных реакциях окисления различных углеводородов, в режиме медленного окисления при температурах $300\div 500^\circ\text{C}$ может достигать $10^{13} + 10^{14} \text{ см}^{-3}$ [11-13], а в режиме холодных пламен (при $T = 350\div 370^\circ\text{C}$) превышает величину 10^{14} см^{-3} и приближается к значению 10^{15} см^{-3} [14].

Эти данные говорят о том, что при температурах $300\div 500^\circ\text{C}$ цепные реакции окисления углеводородов с такой концентрацией свободных радикалов могут быть газовой средой с достаточно высокой химической активностью для осуществления эффективных гетерофазных химических процессов.

Необходимо отметить, что при окислении углеводов (RH) образуются радикалы различного строения: R, RO, RO₂, R'CO₂, R'CO₃, HCO, HCO₃, HO₂, OH, H и др. [11-14]. Эти активные частицы вступают в различные элементарные реакции с твердофазными соединениями и как показано в [4,5], также приводят к образованию различных промежуточных продуктов.

Методика эксперимента

В качестве цепной реакции окисления углеводов выбрана реакция окисления пропан-бутановых смесей, которая начинает протекать достаточно интенсивно уже при температурах 350÷400°C. В качестве исходного хлорида меди использовался реактив – безводный дихлорид меди (CuCl₂) марки "х.ч."

Гетерофазный химический процесс превращения дихлорида меди осуществлялся в проточных условиях протекания цепной газофазной реакции в цилиндрическом кварцевом реакторе. Исходное твердофазное соединение (CuCl₂) различных навесок (от 0,5 до 4 г) помещалось в реактор в кварцевых лодочках. Реактор помещался в трубчатую терморегулируемую электропечь. С целью регистрации температуры в зоне реакции и терморегулирования нагревателя использовались хромель-алюмелевые и платино-платинородиевые термодпары. Термонара в реакторе помещалась в кварцевый чехол. Измерения температуры производились с помощью потенциометра постоянного тока. Площадь (S) и глубина засыпки (h) образцов варьировались соответственно: S – от 2,8 до 12 см², h – от 0,1 до 0,8 см. Поток смеси реагирующих газов непрерывно поступал в реактор с торца с определенной скоростью. Время прохождения реагирующей смеси через нагретую зону реактора (или время контакта (τ_к)) поддерживалось постоянным в течение всего опыта. При фиксированных времени контакта и температуре в реакторе реализуется непрерывное протекание цепной реакции на определенной стадии ее развития. Таким образом, в течение всего опыта в реакторе поддерживается определенный режим протекания цепной реакции с определенной концентрацией свободных радикалов. Углеводородные газы (RH) и кислород (O₂) поступали из металлических

баллонов и до входа в реактор перемешивались в шарообразном стеклянном смесителе. Соотношения газовых реагентов ($RH:O_2$) и скорости потоков (W) контролировались реометрами и регулировались с помощью специальных металлических вентилях. Прореагировавшие газы после выхода из реактора с целью очистки поступали в последовательно соединенные ловушки, заполненные раствором щелочи и водой. Опыты проводились в широком диапазоне температур $290\div 698^\circ C$, при различных соотношениях углеводород-кислородных смесей ($RH:O_2$), различных временах контакта (τ_k) и различных временах экспозиции – продолжительности опыта (t).

Продукты превращения твердой фазы подвергались рентгенофазовому анализу на рентгеновских дифрактометрах марки "ДРОН" с излучением CuK_α . Расшифрованные дифрактограммы идентифицировались с помощью рентгенометрической картотеки ASTM. Количественные оценки основывались на измерениях и сравнениях рентгенограмм. Вероятный процент ошибки, согласно методике, составлял 2÷7%. Осуществлялось также радиоспектроскопическое исследование образцов с применением метода ЭПР. Исследования проводились на ЭПР радиоспектрометрах "SE/X-2543-Radiopan" и "РЭ-1306". Продукты превращения, в частности $CuCl$, в определенных случаях подвергались химическому анализу. Для визуальных наблюдений использовался оптический микроскоп "МБС-9" с увеличением до 98 раз.

При проведении экспериментов учитывались некоторые физико-химические свойства дихлорида и монохлорида меди. Как известно, дихлорид меди при нагревании выше температуры плавления разлагается с выделением хлора [15]. По различным данным [15-17], для дихлорида меди $T_{пл} = 498; 596; 630^\circ C$. Распад дихлорида меди по реакции $CuCl_2 \rightarrow CuCl + \frac{1}{2}Cl_2$ начинается уже при $\sim 500^\circ C$ [18]. А по данным [19], дихлорид меди разлагается (выделяя хлор) при $993^\circ C$. При $110^\circ C$ $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ теряет две молекулы воды [16, 17]. По данным [15], $CuCl_2$ при $T > 380^\circ C$ имеет упругость пара ~ 13 Торр и достигает 685,3 Торр при $T = 516,7^\circ C$. В то же время $CuCl$ плавится уже при $T_{пл} = 430^\circ C$ и кипит при $T_{кип} = 1490^\circ C$ [15, 17]. Но, в отличие от дихлорида ($CuCl_2$), монохлорид меди ($CuCl$) кипит без разложения, т.е. устойчив к распаду. При этом упругость пара

CuCl (в отличие от CuCl_2) составляет 61,5 *Torr* только при $T > 878^\circ\text{C}$ и 760 *Torr* при $T = 1367^\circ\text{C}$ [15]. В процессе проведения всех экспериментов эти факторы особо учитывались (показатели упругости пара и др.).

Основываясь на перечисленных физико-химических свойствах хлоридов меди, в данной работе поставлены также опыты в две стадии (т.н. двухстадийные опыты). В первой стадии опытов этой серии экспериментов CuCl_2 подвергался воздействию цепной газофазной реакцией при сравнительно низких температурах ($340 \div 355^\circ\text{C}$), при которых CuCl_2 полностью переходил в более устойчивый к температурным воздействиям CuCl . Во второй стадии процесс проводился при повышенных температурах. Такой подход позволял проводить и изучать гетерофазный процесс превращения хлоридов меди методом ВЦР в широком диапазоне температур ($290 \div 670^\circ\text{C}$).

Другие параметры процесса варьировались в следующих пределах: соотношения газовой смеси $\text{RH}:\text{O}_2$ от 1:1 до 10:1 (и более); времена контакта τ_k от 9 до 122 с; времена экспозиции t от 20 до 190 мин. Опыты проводились в реакторах с различными диаметрами. Однако основные результаты были получены в реакторе с $d = 4,4$ см и $l = 6,5$ см.

Во всех случаях исходный образец безводного CuCl_2 до проведения эксперимента подвергался дополнительной термообработке при $T > 150 \div 200^\circ\text{C}$ с целью исключения следов воды и обеспечения абсолютно безводного CuCl_2 .

Основные результаты и их обсуждение

Несмотря на наличие в литературе физико-химических показателей по дихлориду и монохлориду меди, тем не менее было необходимо экспериментально проверить поведение дихлорида меди в условиях нашего эксперимента с целью получения дополнительных данных. В реактор при различных температурах помещались образцы различных навесок, которые выдерживались определенное время в нагретом реакторе. Затем проверялось изменение массы и химического состава образца. Результаты некоторых опытов по термическому воздействию приводятся в табл.1.

Таблица 1

Превращение CuCl_2 под воздействием температуры

Опыт №	Температура $T, ^\circ\text{C}$	Время экспозиции $t, \text{мин}$	Масса исходного образца $m, \text{г}$	Содержание продуктов превращения, %		Примечания
				$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{(\#)}$	CuCl	
1	318	31	1,0015	100	—	—
2	360	21	1,001	24 75	— —	кристаллизация — 25 % CuO - следы (©)
3	353	32	1,0014	100	—	—
3	393	30	1,0014	98	следы	—
3	450	33	—	65	35	разупорядоченная кристалл. решетка
4	400	43	0,5013	83	17	—
5	425	45	0,5023	77	23	—
6	454	37	0,5000	11	89	—
7	461	15	1,0001	29	71	—

(#) Поглощение воды дихлоридом меди ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) происходило после эксперимента, в процессе проведения анализа. Данные приводятся по рентгенограммам. (©) Данные, включающие не полностью сформировавшуюся рентгеноаморфную кристаллическую фазу.

Из данных табл.1 следует, что до 400°C образцы CuCl_2 устойчивы к распаду, и при временах экспозиции 30÷40 мин они не претерпевают изменений в химическом составе. Интересными являются результаты опытов №№3,3',3''. Они проводились друг за другом, т.е. после первой обработки поднималась температура. В конце опыта №3'' (вторая обработка) образец по сути был под воздействием температуры $32+30=62$ мин, из которых 30 мин при 393°C . Заметные изменения наблюдаются лишь в конце третьей обработки, когда температура была доведена до 450°C , и образец находился при этой температуре еще 33 мин. Итого, образец подвергался тепловому воздействию $32+30+33=95$ мин. В этом случае только ~35% исходного CuCl_2 превратилось в CuCl . Наблюдается также разрушение кристаллической решетки.

Далее проверялось воздействие отдельных компонентов реагирующей газовой смеси (RH и O_2) на CuCl_2 при различных температурах (T) и различных временах экспозиции в струевых условиях. Эти результаты приводятся соответственно в табл. 2. По данным табл.2, при температуре $342,5^{\circ}\text{C}$ за время экспозиции 62 мин наблюдается определенное превращение исходного CuCl_2 в $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ и существенное разрушение кристаллической структуры при воздействии углеводородным газом. Повышение температуры до 350°C за время 69 мин приводит к полному превращению CuCl_2 в CuCl . Увеличение времени экспозиции до 121 мин при той же температуре (350°C) не приводит к дальнейшему превращению CuCl . При более высокой температуре (400°C) и $t=42$ мин исходный CuCl_2 полностью превращается в CuCl . Однако дальнейшего превращения CuCl не наблюдается. Воздействие на CuCl_2 углеводородным газом последовательно при 350°C в течение 61 мин и, затем при более высокой температуре 500°C в течение 121 мин, также не приводит к глубокому химическому превращению (опыт №11). Однако в этом случае CuCl практически полностью кристаллизован в кубической модификации и обнаруживается медь в следах (~1%).

Данные по воздействию кислорода показывают (табл.2), что при 355°C за время 41 мин наблюдается лишь превращение CuCl_2 в CuCl (оп. № 13).

Таблица 2

Превращение CuCl_2 под воздействием отдельных компонент исходных газовых реагентов:
углеводородов – RH (пропан-бутановая смесь); кислорода – O_2

Опыт №	Газовый реагент RH или O_2	Темпе- ратура T, °C	Время экспо- зиции t, мин	Масса исходного образца m, г	Содержание продуктов превращения, %					Примечания
					$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{(*)}$ орторомби- ческая сингония	CuCl кубиче- ская сингония	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ гексаго- нальная сингония	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ моноклиная сингония	Cu куби- ческая сингония	
8	RH	342,5	62	1,0003	12	—	8	—	—	кристаллизация–20%
					60	—	38	—	—	©
9	RH	350	121	1,0005	—	77	—	3	—	кристаллизация–80%
					—	96	—	3	—	©
10	RH	350	69	1,0003	—	60	—	—	—	кристаллизация 60%
					—	100	—	—	—	©
11	RH	$\frac{350}{500}$	$\frac{61}{121}$	1,0005	—	93	следы	—	3	кристаллизация–96%
					—	95	следы	—	1	двухстадийный опыт
12	RH	400	42	1,0000	—	100	—	—	—	кристаллизация–100%
13	O_2	355	41	1,9612	28	—	2	—	—	кристаллизация 30 %
					88	—	12	—	—	©

(*) Поглощение воды дихлоридом меди ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) происходило после эксперимента, в процессе проведения анализа. Данные приводятся по рентгенограммам. (©) Данные, включающие не полностью сформировавшуюся рентгеноаморфную кристаллическую фазу.

Сравнение данных табл.1 и 2, показывает, что воздействия компонентов реакционной газовой смеси в отдельности (без режима ВЦР) способствуют лишь превращению CuCl_2 в CuCl , но не приводят к более глубокому превращению. Соединение $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ могло образоваться после извлечения образцов из реактора, при его контактировании с воздухом. Тем более, что, согласно данным рентгенофазового анализа, образцы имеют не полностью сформировавшуюся рентгеноаморфную кристаллическую структуру и, вероятно, повышенную реакционную способность. В опытах по воздействию цепной реакцией кислород присутствует в реакционной смеси газов и образование подобных продуктов может иметь место непосредственно в реакционной зоне.

Большой интерес представляло изучение воздействия цепной реакцией при наиболее низких температурах. Как видно из данных табл.2, воздействие углеводородом при $342,5^\circ\text{C}$ и времени экспозиции 62 мин приводит к образованию $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (38%), а приблизительно 60% исходного CuCl_2 остается не превращенным (оп. № 8). При этом кристаллическая решетка разупорядочена и только ~12% CuCl_2 и ~8% $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ имеют соответственно ортогональную и гексагональную структуры. Между тем, при воздействии цепной реакцией ($\text{RH}:\text{O}_2 = 5:1$, $\tau_k = 17,4$ с) при более низкой температуре (290°C) и за вдвое меньшее время экспозиции (30 мин) (оп. №30, табл.4) уже ~20% исходного CuCl_2 превращается в $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (5÷6% в гексагональной модификации). Разупорядочена также структура непрореагировавшего CuCl_2 .

Более подробно влияние различных параметров цепной реакции ($\text{RH}:\text{O}_2, \tau_k, t$) изучалось при $340\div355^\circ\text{C}$, когда процесс протекает более интенсивно (табл.3). Изучались смеси различного состава $\text{RH}:\text{O}_2 =$ от 2:1 до 10:1 при различных временах контакта от 11 до 113 с. Продуктами превращений являются CuCl — кубической кристаллической структуры, содержание которого в зависимости от параметров процесса может достигать 90÷100%, и $\text{Cu}(\text{OH},\text{Cl})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — моноклинной кристаллической структуры (до 20%). Нужно отметить, что поглощение воды продуктами превращения — гидроксихлоридом меди ($\text{Cu}(\text{OH},\text{Cl})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) и дихлоридом меди ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) — происходило после эксперимента, в процессе проведения анализа (табл.3).

Таблица 3

Превращение CuCl_2 под воздействием цепной реакции при различных параметрах (t , τ_k , $\text{RH} : \text{O}_2$)
и $T = 340 \div 355^\circ\text{C}$ (одностадийные опыты)

Опыт №	Темпе- ратура $T, ^\circ\text{C}$	Время экспози- ции $t, \text{мин}$	Время кон- такта $\tau_k, \text{с}$	Соотно- шение $\text{RH}:\text{O}_2$	Масса исходного образца $m, \text{г}$	Содержание продуктов превращения, %						Примечания
						$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{(H)}$ ортормо- бическая сингония	CuCl куби- ческая синго- ния	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ гексаго- нальная сингония	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ортормо- бическая сингония	$\text{Cu}(\text{OH}, \text{Cl})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}^{(H)}$ моноклиная сингония	Cu_2O куби- ческая син- гония	
14	355	30	15,7	5:1	1,0016	4,5	95,5	—	—	—	—	кристаллизация — 100 %
15	340	90	20	8:1	1,0004	15	—	4	—	6	—	кристаллизация — 25 %
						45	—	35	—	20	—	©
16	345	61	76	3:1	1,1555	10	—	—	8	2	—	кристаллизация — 20 %
						50	—	—	40	—	—	©
17	355	100	66	8:1	2,000	—	100	—	—	—	—	кристаллизация — 100 %
18	340	46	104,2	6,7:1	2,0007	—	85	—	15	—	—	кристаллизация — 100 %
19	355	31	14,2	10:1	2,0005	—	92	4	—	—	следы	кристаллизация — 100 %
20	349	90	26,2	8:1	2,0009	—	100	—	—	—	—	кристаллизация — 100 %
21	350	61	10	2:1	2,0005	3	86	—	—	—	3	кристаллизация — 92 %
						3	96	—	—	—	следы	©
22	350	71	20,5	5:1	1,0008	—	83	—	—	2	—	кристаллизация — 85 %
23	350	71	11,6	3:1	1,0009	—	68	—	—	2	—	кристаллизация — 70 %
							98	—	—	2	—	©
24	350	91	27,3	8:1	5,000	3	87	—	—	следы	—	кристаллизация — 90 %
						3	97	—	—	—	—	CuO — следы © CuO — следы
25	350	71	102,7	7:1	1,0011	—	96	—	—	3	следы	кристаллизация — 100 %
26	340	91	108,1	6,7:1	2,0014	—	92	—	—	5	3	кристаллизация — 100 %
27	350	121	44,3	10:1	1,0007	—	96	—	—	3	следы	кристаллизация — 100 %
28	350	91	27,8	10:1	2,0011	—	97	—	—	3	следы	кристаллизация — 100 %
29	340	91	113,4	10:1	2,0106	—	98	—	—	2	—	кристаллизация — 100 %

(#) Поглощение воды дихлоридом меди ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и гидроксихлоридом меди ($\text{Cu}(\text{OH}, \text{Cl})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) происходило после эксперимента, в процессе проведения анализа. Данные приводятся по рентгенограммам. (©) Данные, включающие не полностью сформировавшуюся рентгеноаморфную кристаллическую фазу.

Отличительная особенность процесса в условиях ВЦР при этих температурах – более высокая степень кристаллизации продуктов превращения. Эти показатели достигаются при более низкой температуре, чем при воздействии только углеводородом или кислородом. Высокая степень кристаллизации при воздействии только углеводородом наблюдается лишь при повышенных температурах (400÷500°C) (оп. №11,12, табл.2). Тем не менее, воздействие цепной реакцией при температурах 340÷350°C, при всех изученных составах газовой фазы и временах контакта, не приводит к дальнейшему превращению монохлорида меди.

Более глубокие превращения наблюдаются при повышении температуры. В табл.4 приводятся данные, полученные при температурах 290°C и выше, при различных τ_k и различных соотношениях углеводород-кислородной смеси ($RH:O_2$). Так, например, при 390 °C и $\tau_k = 51,2$ с для смеси $RH:O_2 = 5:1$ (оп. №39) за время экспозиции 61 мин в продуктах превращения наряду с $CuCl$ (~90%) обнаруживаются Cu_2O (~9%), а также CuO и Cu (в следах). В то же время при более высокой температуре (438°C) за то же время экспозиции (60 мин), но при бедных кислородом смесях ($RH:O_2 = 8:1$) и малых временах контакта (20,32 с), в продуктах обнаруживается только $CuCl$ в основном с разупорядоченной решеткой (оп.№34, табл.4). Это означает, что, хотя температура здесь выше примерно на 50°C и смесь более богата углеводородом, тем не менее при $\tau_k = 20,32$ с цепной процесс в такой бедной кислородом смеси не развит до достаточно высокой степени. В первом случае, хотя температура и ниже 390°C, но смесь более богата кислородом и время контакта существенно выше, поэтому (в соответствии с закономерностями цепных газофазных процессов [20]) в реакторе реализуется развитая цепная реакция с наиболее высокой концентрацией радикалов. Иначе говоря, в реакторе реализуется химически более активная среда, и в результате обеспечивается более глубокое химическое превращение. Следует отметить, что с увеличением времени контакта растут скорость превращения и концентрация свободных радикалов, т.е. цепной процесс переходит в более развитую стадию.

Как известно, скорость цепной реакции возрастает во времени с ускорением согласно закону Н.Н. Семенова [20]:

$$V = Nc^{0.5},$$

Таблица 4

Превращение CuCl_2 под воздействием цепной реакции при различных параметрах (t , τ_k , $\text{RH} : \text{O}_2$)
и различных температурах (одностадийные опыты)

Опыт №	Темпе- ратура $T, ^\circ\text{C}$	Время экспози- ции $t, \text{мин}$	Время кон- такта $\tau_k, \text{с}$	Соотно- шение $\text{RH}:\text{O}_2$	Масса исходного образца $m, \text{г}$	Содержание продуктов превращения, %								Примечания
						$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{(\#)}$ ортором- бическая сингония	CuCl куби- ческая синго- ния	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ гексаго- нальная сингония	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ортором- бическая сингония	$\text{Cu}(\text{OH}, \text{Cl})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}^{(\#)}$ моноклинная сингония	Cu_2O куби- ческая син- гония	CuO куби- ческая син- гония	Cu куби- ческая син- гония	
30	290	30	17,4	5:1	1,0014	25 81	—	5+6 19	—	—	—	—	—	кристалл—30% ©
31	380	45	9,1	10:1	1,0002	—	100	—	—	—	—	—	—	кристалл—100%
32	381	21	27,7	80:1	3,0007	—	65	—	—	следы	5	—	—	спец. опыт кристалл—70%
33	428	40	20,5	8:1	1,001	—	100	—	—	—	—	—	—	разупорядоч. кристалл. решетка
34	438	60	20,32	8:1	1,0006	—	100	—	—	—	—	—	—	разупорядоч. кристалл. решетка
35	480	31	38,5	8:1	1,000	—	100	—	—	—	—	—	—	кристалл—100%
36	398	91	29	1,6:1	1,0002	15 20	35 60	6 10	4 8	—	—	—	—	кристалл—60% ©
37	421	90	90	2:1	2,000	—	100	—	—	—	—	—	—	кристалл—100%
38	600	22	71	2:1	1,0435	—	61,5	—	—	—	—	—	38,5	кристалл—100% кристаллы Cu вытянуты вдоль оси 2.00
39	390	61	51,2	5:1	2,0012	—	90	—	—	—	9	следы	следы	кристалл—100%
40	600	22	16,95	2:1	1,001	—	77	—	—	3	—	—	—	кристалл—80%
41	600	91	16,95	2:1	1,001	5	30	—	—	—	—	—	20	кристалл—55%
						2	39	—	—	—	—	—	14	кристалл—55%
						3	70	—	—	—	—	—	25	©

(#) Поглощение воды дихлоридом меди ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и гидроксихлоридом меди ($\text{Cu}(\text{OH}, \text{Cl})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) происходило после эксперимента, в процессе проведения анализа. Данные приводятся по рентгенограммам. (©) Данные, включающие не полностью сформировавшуюся рентгеноаморфную кристаллическую фазу.

где V — скорость цепной газофазной реакции, $\text{моль} \cdot \text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$; N — постоянная для данной реакции; ϕ — фактор разветвления, зависит от констант скорости разветвления и обрыва цепей, с^{-1} ; τ — время, в нашем случае время контакта, с .

Скорость реакции и концентрация радикалов связаны соотношением

$$V = \frac{[R]}{\Delta\tau},$$

где $[R]$ — концентрация радикалов, $\text{моль} \cdot \text{см}^{-3}$; $\Delta\tau$ — время элементарного акта развития цепи, с .

При осуществлении цепной реакции в струевых условиях процесс как бы стабилизируется на определенной стадии развития, характеризуемой данным временем контакта (τ_k), т.е. временем, в течение которого газовая смесь находится в реакторе от момента вхождения до выхода. Однако по данному закону скорость цепной реакции растет до того времени, пока не сказывается уменьшение концентрации исходных реагентов. В идеальном случае это достигается при расходе 50% реагентов. Затем скорость будет уменьшаться, проходя через максимум, из-за существенного расхода реагентов (на глубоких стадиях превращения газофазной цепной реакции).

Влияние времени контакта, т.е. степени развитости цепной реакции, видно также по данным, полученным при 600 °C (табл.4). Во-первых, здесь мы имеем более активную реагирующую смесь ($\text{RH}:\text{O}_2=2:1$), во-вторых — более высокую температуру. В результате при $\tau_k=16,95 \text{ с}$ за время экспозиции $t=91 \text{ мин}$ (оп. №41) процесс протекает с образованием металлической меди (до 20÷25%). Одно только увеличение времени контакта до значений $\tau_k=71 \text{ с}$ (оп. №38) позволяет осуществлять более глубокое превращение практически за ~4 раза меньшее время экспозиции ($t=22$ вместо 91 мин в предыдущем эксперименте). Более того, здесь реализуется высокая степень кристаллизации (~100%), а кристаллы меди (Cu) вытянуты вдоль определенной оси. Этот факт представляет самостоятельный интерес с точки зрения получения материалов и соединений определенной структуры. При больших временах контакта (71 с) цепная газофазная реакция, очевидно, была более развита, в то время как при времени контакта 16,95 с

процесс может находиться в периоде индукции, когда газофазная цепная реакция только начинает развиваться. Отсюда и меньшая активность газовой среды при малых временах контакта, несмотря на то, что в обоих случаях процесс осуществлялся при одной и той же температуре и использовались реагирующие смеси одного и того же состава $RH:O_2 = 2:1$.

Однако изучение особенностей процесса при повышенных температурах затруднено из-за того, что исходный $CuCl_2$ сублимирует в определенной мере. Исходя из этого обстоятельства дальнейшее изучение процесса осуществлялось в двухстадийных экспериментах. В первой стадии $CuCl_2$ при относительно низкой температуре ($\sim 350^\circ C$) превращался в $CuCl$ (в соответствии с приведенными в табл.3 данными). Затем повышалась температура и опыт продолжался при более высокой температуре. Такой подход позволял избежать сублимацию и осуществлять процесс без потерь вещества также при повышенных температурах. Результаты этих экспериментов приводятся в табл.5. Они получены при различных $RH:O_2$, τ_k , t . В табл.5 некоторые параметры (температура, время экспозиции и время контакта) даны в виде дробей, в которых числитель относится к первой стадии, а знаменатель — ко второй стадии процесса. Прежде всего надо отметить, что во второй стадии при $600^\circ C$ во всех случаях в продуктах превращения обнаруживается металлическая медь. При определенных параметрах ее выход может достичь практически 100%. Медь обнаруживается даже при $500^\circ C$ (оп. № 44), тогда как в одностадийных опытах медь получалась только при $600^\circ C$ (табл. 4). Кроме того, в двухстадийных опытах достигается высокая степень кристаллизации (практически 100%).

Сравнение результатов опытов при практически постоянных параметрах и различных составах исходной реагирующей смеси показывает, что эффективность процесса зависит от соотношения $RH:O_2$. В целом наименее эффективна смесь $RH:O_2 = 8:1$. Эффективность возрастает с повышением содержания кислорода в исходной смеси и наиболее результативным из изученных соотношений оказывается смесь $RH:O_2 = 2:1$. В этом случае при практически тех же τ_k и t исходный $CuCl_2$ всецело переходит в полностью восстановленную медь.

Таблица 5

Превращение CuCl_2 под воздействием цепной реакции при различных параметрах (t , τ_k , $\text{RH} : \text{O}_2$) и различных температурах (двухстадийные опыты)

Опыт №	Темпе- ратура $T, ^\circ\text{C}$	Время экспози- ции $t, \text{мин}$	Время контакта $\tau_k, \text{с}$	Соотно- шение $\text{RH}:\text{O}_2$	Масса исходного образца $m, \text{г}$	Содержание продуктов превращения, %						Примечания
						$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{(H)}$ ортором- бическая сингония	CuCl куби- ческая син- гония	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ гексаго- нальная сингония	$\text{Cu}(\text{OH}, \text{Cl})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}^{(H)}$ моноклинная сингония	Cu_2O куби- ческая син- гония	Cu куби- ческая син- гония	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
42	$\frac{348}{605}$	$\frac{79}{63}$	$\frac{31,7}{22,6}$	8:1	1,0004	—	88	—	5	—	7	кристалл. — 100% изменение τ_k и $\text{RH}:\text{O}_2$ существенно измен. содерж. Cu кристалл. — 100%
43	$\frac{350}{600}$	$\frac{61}{61}$	$\frac{47,6}{33,9}$	5:1	1,0002	—	68	—	2	—	30	
44	$\frac{350}{500}$	$\frac{61}{121}$	$\frac{47,6}{38,3}$	5:1	1,0005	—	95	—	—	—	5	кристаллизация — 100%
45	$\frac{350}{550}$	$\frac{61}{61}$	$\frac{47,6}{36}$	5:1	1,0002	—	97	—	—	—	3	кристаллизация — 100%
46	$\frac{350}{354 + 584}$	$\frac{61}{21}$	$\frac{47,6}{47,6 = 34,5}$	5:1	0,3615	— —	66 96	— —	следы следы	— —	3 3+4	кристалл. — 70% ©
47	$\frac{350}{600}$	$\frac{61}{33}$	$\frac{47,6}{33,9}$	5:1	1,0007	—	93	4	—	—	3	кристалл. — 100% отличается от №43 (меньше в 2 раза (II стадии))
48	$\frac{350}{600}$	$\frac{61}{91}$	$\frac{47,6}{33,9}$	5:1	1,0001	—	17	4	2	2	77	кристаллизация — 100%
49	$\frac{350}{600}$	$\frac{61}{91}$	$\frac{47,6}{33,9}$	2:1	1,0005	— —	9 2	— —	5 3	— 5	86 90	кристалл. — 100%. результаты двух идентичных опытов
50	$\frac{350}{600}$	$\frac{61}{91}$	$\frac{31,7}{22,6}$	2:1	1,0009	— —	— —	—	следы следы	3 4	67 95	кристалл. — 70% ©

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
51	$\frac{350}{600}$	$\frac{61}{91}$	$\frac{23,8}{16,95}$	2:1	1,000	—	5	—	—	следы	95	кристаллизация — 100%
52	$\frac{355}{600}$	$\frac{61}{91}$	$\frac{19,04}{13,56}$	2:1	1,001	—	следы	—	—	следы	98	кристаллизация — 100%
53	$\frac{340}{670}$	$\frac{90}{30}$	$\frac{19,1}{13}$	8:1	1,001	—	89	—	—	—	11	кристаллизация — 100%
54	$\frac{340}{406}$	$\frac{60}{20}$	$\frac{19,4}{17,5}$	8:1	1,0049	—	100	—	—	—	—	кристаллизация — 100%
55	$\frac{425}{556}$	$\frac{20}{34}$	$\frac{49}{41}$	2,67:1	4,1103	—	100	—	—	—	—	кристаллизация — 100%
56	$\frac{350}{600}$	$\frac{98}{60}$	$\frac{26,2}{18,7}$	8:1	3,0002	—	90	—	—	—	10	кристаллизация — 100%
57	$\frac{340}{590}$	$\frac{59}{61}$	$\frac{29,6}{20,8}$	80:1	3,0016	—	55	5	—	—	—	кристаллизация — 60%. спец. опыт
58	$\frac{345}{645}$	$\frac{31}{30}$	$\frac{39,6}{26,7}$	5:1	2,0024	—	60	—	—	—	40	кристаллизация — 100%
59	$\frac{349}{500}$	$\frac{90}{25}$	$\frac{26,2}{24 + 18}$	8:1	2,0008	5	85	—	3	—	—	кристаллизация — 93÷95%
60	$\frac{350}{698}$	$\frac{60}{61}$	$\frac{39,3}{25,2}$	5:1	2,0001	—	$\frac{3}{4}$	—	—	—	$\frac{67}{96}$	кристаллизация — 70% {©}
61	$\frac{355}{649}$	$\frac{17 + 31}{45}$	$\frac{58,5}{40}$	1:1	2,0006	—	65	—	—	—	35	кристаллизация — 100%

(#) Поглощение воды дихлоридом меди ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и гидроксихлоридом меди ($\text{Cu}(\text{OH}, \text{Cl})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) происходило после эксперимента, в процессе проведения анализа. Данные приводятся по рентгенограммам. {©} Данные, включающие не полностью сформировавшуюся рентгеноаморфную кристаллическую фазу.

Это, очевидно, связано с тем, что в богатых кислородом смесях (при тех же τ_k) цепной процесс оказывается более интенсивным, соответственно с более высокой концентрацией радикалов. Примечательно, что в отсутствие кислорода (двухстадийные опыты) только воздействие углеводородом приводит лишь к образованию CuCl (оп. №11, табл. 2). В то же время, при той же $T = 500^\circ\text{C}$ (во второй стадии) при $\text{RH}:\text{O}_2 = 5:1$ (режим ВЦР) в продуктах превращения обнаруживается медь (опыт №44, табл.5). Влияние соотношений $\text{RH}:\text{O}_2$ наглядно видно также при сравнении результатов опытов №48 и 49 (табл. 5), полученных при одних и тех же параметрах. При $\text{RH}:\text{O}_2 = 5:1$ выход меди составляет 77%, а при $\text{RH}:\text{O}_2 = 2:1$ – 90 %. Уменьшение времени контакта до 13,56 с (оп.№52) при том же времени экспозиции 91 мин приводит к практически полному превращению дихлорида меди в металлическую медь.

Из данных табл. 5 видно также, что с увеличением времени экспозиции выход меди растет практически по линейному закону, а выход CuCl линейно уменьшается. Данные, полученные при $\text{RH}:\text{O}_2 = 5:1$, $\tau_k = 33,9$ с и различных t (оп. №№43,47,48), приведены на рис.1.

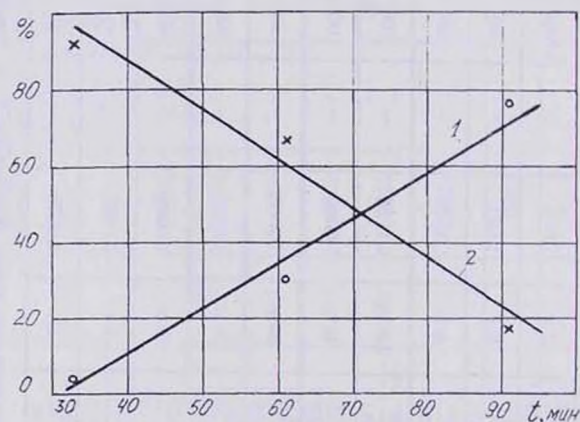


Рис.1. Зависимость выхода CuCl и Cu от продолжительности опыта при $T=600^\circ\text{C}$ (во второй стадии), $\tau_k=34\div35$ с для смеси $\text{RH}:\text{O}_2=5:1$. (по данным табл.6.)
1 — • — Cu ; 2 — × — CuCl .

Оценка эффективной энергии активации ($E_{\text{эф}}$) выхода меди, по данным опытов №№ 43, 48, 58, 60 (температурный интервал: $600\div698^\circ\text{C}$), приводит к величине $E_{\text{эф}}=6,9\div10,22$ или

$8,45 \pm 1,55$ ккал/моль. Такие же низкие эффективные энергии активации процесса были получены и в предыдущих исследованиях при восстановлении и хлорировании сульфидов и оксидов металлов методом ВЦР [1-3].

Некоторые аспекты сложных процессов превращения хлоридов меди под воздействием цепной газофазной реакции окисления углеводородов отражают также данные по спектрам

ЭПР продуктов превращения, полученных в различных условиях (рис.2). Они выявляют образование соединений и структур с парамагнитными свойствами.

ЭПР спектр исходного CuCl_2 приводится на рис.2а. Монохлорид меди не поглощает в широком диапазоне изменения напряженности магнитного поля. Изменение магнитного поля производилось от 3000 до 3700 Г. Иначе говоря, парамагнитные свойства проявляет Cu^{+2} , а соединения Cu^{+1} не обладают этими свойствами. На рис.2в приводится запись образца CuCl в магнитном поле. В этом случае в диапазоне 3000÷3700 Г не фиксируется сигнал ЭПР. С другой стороны, в зависимости от степени превращения CuCl_2 (состава продуктов и степени кристаллизации) наблюдаются изменения вида

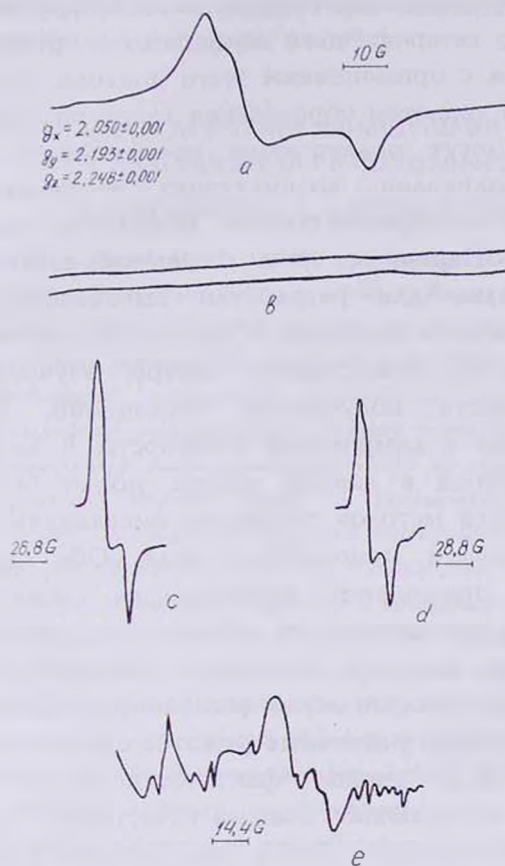


Рис.2. Спектры ЭПР образцов, превращенных методом ВЦР при различных условиях: а — исходный CuCl_2 ; б — CuCl ; в — обработка при $T=340^\circ\text{C}$; $t=90$ мин; $RH: \text{O}_2=8:1$; $\tau_k=20$ с (CuCl_2 — 45%; $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ — 35%; $\text{Cu}(\text{OH},\text{Cl})_2$ — 20%; CuCl — практически нет); д — обработка при $T=340^\circ\text{C}$; $t=46$ мин; $RH: \text{O}_2=6,7:1$; $\tau_k=104,2$ с (CuCl — 85%; $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ — 15%); е — обработка при $T=500^\circ\text{C}$ (во второй стадии); $t=61$ мин; $\tau_k=36$ с; $RH: \text{O}_2=5:1$ (CuCl — 97%; Cu — 3%).

спектра ЭПР и интенсивности сигнала (рис.2с,2д,2е). Эти данные свидетельствуют о характере происходящих химических и физических процессов в твердой фазе. Более обстоятельное исследование методом ЭПР процессов, происходящих в твердой фазе, должно стать предметом специального исследования.

Таким образом, полученные результаты расширяют возможности метода ВЦР для осуществления гетерофазных процессов. Впервые изучен процесс гетерофазного химического превращения хлоридов металлов с применением этого подхода. Данные по энергиям связи и теплотам образования хлоридов меди показывают, что они могут подвергаться превращению с участием свободных радикалов, возникающих в цепных реакциях, а полученные экспериментальные результаты подтверждают этот вывод. Наряду с этим создаются научно-обоснованные предпосылки для разработки высокоэффективных процессов переработки хлоридов и других соединений меди в практических целях. Представляет интерес изучение физико-химических свойств полученных соединений, их структурных особенностей и химической активности. В частности, подход, примененный в данной работе, может быть использован для разработки методов получения высококачественных медных порошков и монохлорида меди. Оба они, помимо других важных применений, используются также в качестве катализаторов и каталитических добавок. Полученные данным нетрадиционным методом продукты превращения CuCl_2 могут обладать иной каталитической активностью. Важно отметить также, что, используя различные режимы протекания процесса в условиях ВЦР, можно фактически получать химические соединения, обладающие новыми качествами. Как показано, продукты превращения CuCl_2 под воздействием цепной реакции образуются с разной степенью кристаллизации (в том числе и в рентгеноаморфном состоянии), а, следовательно, должны обладать различными физико-химическими свойствами.

Авторы выражают благодарность С.С.Петросян (ИХФ НАН РА), Р.Б.Товмасян (ИОНХ НАН РА), Э.Р.Аракеловой (ГИУА) и О.П.Тер-Галстян (ИХФ НАН РА) за содействие в проведении рентгенофазового анализа. Авторы выражают также призна-

тельность С.Д.Арсентьеву (ИХФ НАН РА) за помощь в выполнении анализа методом ЭПР спектроскопии, а также Г.А.Манукяну (ГИУА) за систематическую помощь в процессе разработки экспериментальной техники.

Настоящая работа выполнена в рамках научно-исследовательских тем, финансируемых из государственных централизованных источников Республики Армения (шифры проектов: 92-1143; 97-252), а также при поддержке научного проекта по программе INTAS (№ 94-0771).

ՊՂՆՁԻ ՔԼՈՐԻՂՆԵՐԻ ՓՈԽԱՐԿՈՒՄԸ ԳԱՉԱՅԱԶ ՇՂԹԱՅԱԿԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ԱԶԳԵՑՈՒԹՅԱՆ ՄԵՌՈՂՈՎ

Կ. Ա. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ, Ա. Հ. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ և Կ. Յու. ՄԵԺԼՈՒՄՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է պղնձի քլորիդների փոխարկումը պրոպան-բուտանային խառնուրդի օքսիդացման գազաֆազ շղթայական ռեակցիաների ազդեցությամբ (ՇՌԱ - մեթոդ): Պրոցեսն ուսումնասիրվել է կլարցե գլանաձև ռեակտորներում, գազաֆազ շղթայական ռեակցիաների իրականացման հոսքային պայմաններում, ռեակտորում տեղադրված կարծրաֆազ պղնձի քլորիդի նմուշի որոշակի կոնցենտրացիայի առկայությամբ: Պրոցեսի խորության և կարծր ֆազի փոխարկման արգասիքների մասին դատողություններ են արվել ըստ ռենտգենաֆազ անալիզի տվյալների: Փորձերն արվել են ջերմաստիճանային լայն միջակայքում ($T = 290 \div 698^\circ\text{C}$), ելային խառնուրդում ածխաջրածնի (RH) և թթվածնի (O_2) տարբեր հարաբերությունների ($RH: O_2 = 10:(1 \div 10)$), գազաֆազ ռեակցիայի տարբեր կոնտակտի տևողությունների (τ) և ռեակցիայի տարբեր ժամանակահատվածների (t) դեպքում: Հաստատվել է, որ կախված պրոցեսի պայմաններից՝ պղնձի անջուր երկքլորիդի ($CuCl_2$) քիմիական փոխարկման արգասիք են հանդիսանում $CuCl$ -ը (խորանարդային սինգոնիա), $Cu_2(OH)_2Cl$ -ը (հեքսագոնալ և օրթորոմբիկ սինգոնիա), $Cu(OH,Cl)_2 \cdot 3H_2O$ -ն (մոնոկլին սինգոնիա), Cu_2O -ն (խորանարդային սինգոնիա) և ամբողջովին վերականգնված պղինձը՝ Cu (խորանարդային սինգոնիա):

Պրոցեսի ընթացքը պայմանավորված է գազաֆազ շղթայական պրոցեսի այնպիսի բնութագրական պարամետրերով, ինչպիսիք են $RH: O_2$ հարաբերությունը և $\tau_{\text{բ}}$: Շղթայական ռեակցիայի ընթացքի իրականացման որոշակի պայմանների դեպքում կարծր ֆազի փոխարկումը գործնականորեն ընթանում է ընդհուպ մինչև լիովին վերականգնումը մետաղական պղնձի: Պղնձի երկքլորիդի վրա պարզապես ածխաջրածնի ազդեցությունը խորը փոխարկումների չի բերում:

THE CONVERSION OF COPPER CHLORIDES UNDER THE EFFECT OF GAS PHASE CHAIN REACTIONS

K.A. MANTASHYAN, A.A. MANTASHYAN and K. Yu. MEZHLUMYAN

Hetero-phase conversion of copper chlorides (CuCl_2 and CuCl) under the effect of hydrocarbon oxidation (propane-butane gases) in gas phase chain reactions (ECR method) has been studied.

Hydrocarbon gas chain reaction was carried out at flow conditions in cylindrical quartz reactor with the sample of initial anhydrous CuCl_2 placed in. The process was conducted in one-stage and two-stage modes. During the two-stage experiments copper dichloride was converted into copper chloride at $T=350^\circ\text{C}$ (the first stage) at a definite exposure time, then further conversion was carried out at higher temperature (the second stage). This approach enabled to avoid sublimation and decomposition of CuCl_2 before it would be converted into non-sublimating and non-decomposable CuCl , taking place at higher temperatures.

The composition of conversion products, crystallisation degree and crystal structures have been studied by X-ray diffraction method. EPR spectra for the reaction products were obtained for different stages of the process and for various parameters of its execution.

The results show that the intensity of the process and its direction depend on temperature, hydrocarbon-oxygen mixture composition, flow rate of gaseous mixture (contact time of gas phase chain reaction) and other parameters. In all cases decomposition of crystal structure takes place at the beginning of the process and then CuCl_2 is being converted into CuCl .

During conversion the following copper compounds: $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, $\text{Cu}(\text{OH},\text{Cl})_2$, Cu_2O and CuO and reduced copper powder are formed. Copper is formed mainly from CuCl . Depending on process parameters and the exposure time the fraction for crystallisation of conversion products is being changed. EPR spectra of samples processed at various conditions differ from each other representing different composition of products and structure peculiarities of the new solid phase formed.

The intensity of the process depends on the composition of initial reacting gaseous mixture ($\text{RH}:\text{O}_2$) and contact time τ_c provided other parameters being constant. The influence of initial hydrocarbon (RH) - oxygen (O_2) mixture has been studied in a wide range of $\text{RH}:\text{O}_2=10:(1\div 10)$ at various contact times (τ_c) and temperatures (T).

The content of oxygen being increased, the efficiency of conjugated effect on solid phase conversion is increased, which may be supposed to be connected with the intensification of chain reaction. In case of the composition of gaseous mixture being constant ($\text{RH}:\text{O}_2 = \text{const}$), at low temperatures ($\sim 380\div 400^\circ\text{C}$) the conversion is more intensive for high contact times. For high temperatures, just the contrary, the conversion process is more intensive at low contact times. This is connected with the fact that the time required for gas phase chain reaction to achieve its maximal rate decreases by increasing the temperature.

Starting from $T=500^\circ\text{C}$ formation of copper powder in cube crystal modification is observed. Depending on process parameters, for certain

temperature and exposure time, initial copper chloride converts into metallic copper. The higher the temperature – the more intensive the process.

So gas phase chain reaction takes place, being in contact with copper chlorides, resulting in the intensive conversion and hetero-phase chemical process by participation of free radicals and atoms.

The results obtained show that copper dichloride can be processed successfully into copper monochloride, a good catalyst in chemical industry. The other product of conversion – reduced copper powder is of different practical applications. The sphere for application of this product may be extended taking into account that copper powder reduced by ECR method appears to be resistant to oxidation.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Манташян А.А. // Хим. ж. Армении, 1996, т.49, №3, с.5.
- [2] Манташян А.А. // Кинетика и катализ, 1997, т.38, №5, с.671.
- [3] Mantashyan A.A. // The conversion of solid inorganic compounds under the effect of gas phase chain reactions. Proceedings of 4-th International conference of chemical kinetics, Gaithersburg, Maryland USA, 1997, p.129.
- [4] Манташян А.А., Манташян К.А., Арсентьев С.Д. // Хим. ж. Армении, 1997, т.50, №1-2, с.5.
- [5] Манташян А.А., Манташян К.А. // ДНАН Армении, 1997, т.97, №4, с.50.
- [6] Манташян А.А., Мартиросян В.А., Запросян А.В., Манташян К.А. // Арм. хим. ж., 1993, т.46, №1-2, с.8.
- [7] Манташян А.А., Мартиросян В.А., Вардересян Г.Ц., Запросян А.В., А.с. 1742342 (1992). // Б. И. 1992, №23.
- [8] Манташян А.А., Манташян К.А., Пат. 350 (1997), РА. // Ардюнаберакан сепаканутюн, 1997, №1.
- [9] Уэллс А. Структурная неорганическая химия, М., Мир, 1988, т.3, с.223.
- [10] Молекулярные постоянные неорганических соединений. Справочник /под ред. К.С. Краснова. Л., Химия, 1979, с.81,278.
- [11] Mantashyan A.A. // Chem. Phys. Reports, 1996, v.15, №4, p.545.
- [12] Манташян А.А. // Химическая физика, 1996, т.15, №4, с.75.
- [13] Налбандян А.Б., Манташян А.А. Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях. Ереван, Изд. АН Арм.ССР, 1975.
- [14] Mantashyan A.A. // Cool flame and oscillation in hydrocarbon oxidation. Proceedings of 25-th International symposium on combustion, Pittsburgh, Pennsylvania USA, Pergamon Press, 1994, p.927-932.
- [15] Фурман А.А. Неорганические хлориды. М., Химия, 1980.
- [16] Ефимов А.И. Свойства неорганических соединений. Справочник. Л., Химия, 1983.
- [17] Справочник химика. Л.-М., Химия, 1964, т.2.
- [18] Краткая химическая энциклопедия./ под ред. И.Л. Кнунянца. М., Изд. Советская энциклопедия, 1964, т.3.
- [19] Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. М., Химия, 1974.
- [20] Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., Изд. АН СССР, 1958.