

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԳԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 52, №3, 1999 Химический журнал Армении

УДК 541.1 + 542.943 + 547.211

ХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЦЕПНОЙ ГАЗОФАЗНОЙ  
РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ  
С СУЛЬФАТОМ МЕДИ

А. А. МАНТАШЯН, К. А. МАНТАШЯН, Э. М. АБРАМЯН, С. Д. АРСЕНТЬЕВ,  
Э. М. МАКАРЯН, В. Ж. АРЦРУНИ и Г. А. МАНУКЯН

Научно-учебная база химического профиля Государственного инженерного  
университета Армении в ИХФ НАН РА, Ереван

Институт химической физики им. А.Б.Налбандяна НАН  
Республики Армения, Ереван

Поступило 10 III 1999

Изучены химические превращения типично-ионного соединения – сульфата меди (II) в условиях воздействия цепной газофазной реакции окисления углеводородов (режим ВЦР). Обнаружены некоторые закономерности, указывающие на нетривиальные и сложные принципы (механизм) протекания гетерофазных процессов превращения неорганических соединений в условиях ВЦР. Процесс изучался в проточном режиме осуществления цепной газофазной реакции окисления пропан-бутановой смеси в цилиндрическом кварцевом реакторе с помещенным внутри образцом безводного  $\text{CuSO}_4$ . Опыты проводились в широком диапазоне параметров: температуры, времени контакта газофазной реакции (скорости потока), соотношения углеводорода (RH) и кислорода ( $\text{O}_2$ ) в исходной газовой смеси ( $\text{RH}:\text{O}_2$ ), времени экспозиции. Показано, что при воздействии цепной химической реакции  $\text{CuSO}_4$  подвергается интенсивному превращению, вплоть до восстановления в металлическую медь в виде тонкодисперсного порошка. Осуществление процесса методом ВЦР характеризуется существенно пониженными температурами и высокими скоростями протекания реакций, по сравнению с процессом превращения  $\text{CuSO}_4$  при воздействии только углеводородными газами. Энергия активации процесса при ВЦР-режиме составляет:  $E_{\text{ВЦР}} \sim 63 \text{ кДж/моль}$ , тогда как при воздействии только

углеводородом —  $E_{RH} \sim 135$  кДж/моль. Расчетами показано, что химические взаимодействия  $CuSO_4$  с углеводород-кислородными смесями, реагирующими по цепному механизму, оказываются термодинамически также наиболее выгодными. Установлено, что в зависимости от условий процесса продуктами превращения могут быть (в том числе селективно):  $Cu$ ,  $Cu_2O$ ,  $CuO$ ,  $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$  с определенными кристаллическими структурами. Определяющее воздействие на ход превращения оказывают такие параметры, свойственные реакциям, протекающим по цепному механизму, как соотношение газофазных реагентов, время контакта и др.. Продукты превращения  $CuSO_4$ , полученные в определенных режимах ВЦР-процесса, обладают парамагнитными свойствами, что может быть использовано для их применения в различных целях (например, при катализе), а также свидетельствует о сложном характере данного радикально-цепного сопряженного процесса.

Рис. 7, табл. 3, библиографических ссылок 29.

*Академик Николай Сергеевич Ениколопян внес весомый вклад в развитие теории и практики газофазных цепных вырожденно-разветвленных реакций окисления углеводородов. Широко известность получили также его труды в области химических превращений твердофазных соединений с применением разработанного им оригинального метода "давления со сдвигом".*

*Данная работа, представленная в номер "Химического журнала Армении", посвященный 75-летию Н.С.Ениколопяна, основана на разработанном в Институте химической физики НАН РА и Государственном инженерном университете Армении принципиально новом подходе осуществления гетерофазных процессов химического превращения твердофазных соединений под воздействием цепных газофазных реакций, в частности, вырожденно-разветвленных цепных реакций окисления углеводородов. Подход как бы затрагивает и совмещает обе упомянутые области научных интересов Н.С.Ениколопяна.*

Развитие новых представлений и подходов в осуществлении гетерофазных химических процессов газ — твердая фаза может иметь важное значение для теории химического превращения и разработки научных основ новых высокоэффективных химико-технологических и металлургических процессов. В связи с этим необходимо отметить, что к качественно новым результатам приводит применение метода

воздействия цепными газофазными реакциями (метод ВЦР) [1,2] для осуществления гомогенно-гетерогенных химических превращений твердофазных неорганических соединений. Как показано в ряде работ, результаты которых обобщены в [1-3], цепные газофазные реакции, в ходе которых реализуются высокие концентрации свободных радикалов и атомов (частиц с высокой реакционной способностью), оказывают активное химическое воздействие на твердофазные соединения. В результате в среде интенсивно протекающей цепной газофазной реакции твердофазные соединения подвергаются эффективному химическому превращению с повышенной скоростью и при существенно пониженных температурах.

Исследования в данной области начинались с изучения процесса десульфуризации дисульфида молибдена ( $\text{MoS}_2$ ), который в условиях ВЦР окисления углеводородов начинает протекать (с образованием  $\text{H}_2\text{S}$ ) уже при температурах  $600\text{--}700^\circ\text{C}$  [4]. Метод ВЦР был апробирован и обоснован, в основном, на примерах процессов превращения сульфидов и оксидов металлов [1-6]. С целью дальнейшего расширения класса соединений, подвергающихся ВЦР-воздействию, и выявления новых особенностей протекания процессов превращения твердофазных соединений в условиях активной газовой среды в данной работе в качестве объекта исследования выбран сульфат меди (II) —  $\text{CuSO}_4$ . Он является типичным ионным химическим соединением со сложным анионом  $\text{SO}_4^{2-}$ , который в реакциях обычно сохраняет свою структуру. В химических реакциях со свободными радикалами и атомами эта структура может быть разрушена и в результате могут образоваться различные другие соединения.

В качестве цепной реакции в данном исследовании выбрана реакция окисления углеводородов, протекающая с участием различных радикалов и атомов [7-11]. Для сравнения в отдельности изучалось также воздействие только углеводородных газов на сульфат меди. Следует отметить, что взаимодействие сульфата меди с газофазными реагентами вообще мало изучено. В связи с этим в настоящей работе проведены оценочные расчеты изменений свободной энергии Гиббса ( $\Delta G$ ) для различных реакций взаимодействия сульфата меди с газами, в том числе с газовыми смесями, которые могут реагировать по цепному механизму.

Переработка солей меди методом ВЦР может иметь также важное практическое значение с целью получения чистых и особо чистых тонкодисперсных порошков меди и медьсодержащих соединений, а также для разработки высокоэффективных путей комплексной переработки соединений меди. Например, как уже показано в [12], простые соли меди ( $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CuCl}$ ) подвергаются эффективному превращению в условиях ВЦР с образованием как оксидов меди, так и полностью восстановленной порошкообразной меди.

Следует отметить, что о принципиальной возможности протекания нового гетерофазного химического процесса превращения  $\text{CuSO}_4$  ВЦР-методом впервые было сообщено в работе [13].

### Методика эксперимента

Цепная реакция окисления углеводородов осуществлялась в проточных условиях. При определенном постоянном времени контакта (определенной постоянной скорости потока реагирующей газовой смеси) в реакторе устанавливается определенный режим протекания цепной реакции на некоторой фиксированной стадии ее развития. В качестве углеводородных газов использовались пропан-бутановые смеси. В экспериментах применялись газовые смеси углеводород ( $\text{RH}$ ) — кислород ( $\text{O}_2$ ) различного объемного соотношения ( $\text{RH}:\text{O}_2$ ) от 1:1 до 8:1. Углеводород-кислородная смесь постоянного соотношения поступала в подогреваемый электропечью цилиндрический кварцевый реактор, в который помещалась кварцевая лодочка с образцом сульфата меди определенной навески (от 3 до 13 г). В качестве исходного сульфата меди (II) использовался реактив — безводный сульфат меди  $\text{CuSO}_4$  (медь сернокислая) марки "х.ч.". Перед каждым экспериментом  $\text{CuSO}_4$  проверялся на содержание воды и дополнительно обезвоживался при  $T \approx 250^\circ\text{C}$  (с учетом его физико-химических свойств). Основные опыты проводились с порошкообразным  $\text{CuSO}_4$  определенной фракции, с размерами частиц  $< 0,15$  мм. Использовалась также фракция с размерами частиц  $> 0,15$  мм. Площадь засыпки ( $S$ ) и глубина засыпки ( $h$ ) образцов варьировались соответственно:  $S$  — от 5,8 до 43,75  $\text{см}^2$ ,  $h$  — от 0,3 до 0,8 см. Методика экспе-

римента в целом подробно описана в работах [1,2,4-6,12] и конкретно соответствует примененной в работе [12].

Процесс изучался в широких пределах различных параметров: температуры ( $T$ ) в диапазоне  $320 \pm 660^\circ\text{C}$ ; времени контакта ( $\tau_k$ ) от 12 до 151 с и времени экспозиции ( $t$ ) от 2 до 75 мин (продолжительности опыта).

Продукты превращения твердой фазы подвергались рентгенофазовому анализу на рентгеновских дифрактометрах марки "ДРОН" и "Siemens D-500" с излучением  $\text{CuK}_\alpha$ . Расшифрованные дифрактограммы идентифицировались с помощью рентгенометрической картотеки ASTM (США), рентгенометрического определителя и специального справочника. На основе рентгенограмм, данных литературных источников [14-16] и путем количественных оценок определялся фазовый состав продуктов превращения  $\text{CuSO}_4$ . Количественные оценки основывались на измерениях и сравнениях дифрактограмм. Вероятный процент ошибки, согласно использованной методике, составлял  $2 \pm 7\%$ . Полученные данные позволяли судить также о "разупорядоченности" кристаллической решетки и "степени кристаллизации" образцов различного фазового состава.

Одновременно проводился химический анализ экспериментальных образцов на содержание твердофазных продуктов превращения сульфата меди, таких, как  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}$  и самой непрореагировавшей соли ( $\text{CuSO}_4$ ). С этой целью нами была разработана модифицированная методика химического анализа по совместному определению меди, ее оксидов и сульфата меди на основе известных литературных данных [17-20]. Методика позволяет осуществить качественный и количественный анализы твердофазной смеси, состоящей из меди, ее оксидов и сульфата меди различных концентраций. Из всех определяемых компонентов водорастворимым является только сульфат меди. С целью выделения оксида меди (I)  $\text{Cu}_2\text{O}$  в качестве селективного растворителя использовался водный раствор хлорида аммония  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Выделение закиси меди ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) осуществлялось в восстановительной среде в отсутствие растворенного кислорода, чтобы избежать извлечения меди вместе с  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Эта стадия проводилась в присутствии восстановителей — карбамида, унитиола, при кипячении и продувке

системы инертным газом (аргоном). Использование аскорбиновой кислоты с хлоридом аммония позволяло растворить все компоненты анализируемой пробы, кроме меди. Медь анализировалась после предварительного растворения ее в небольшом количестве концентрированной азотной кислоты. Для количественного анализа использовался фотоколориметрический метод определения, основанный на способности иона  $\text{Cu}^{2+}$  образовывать в аммиачном растворе интенсивно окрашенный комплекс синего цвета. Колориметрия проводилась с помощью фотоколориметра "КФК-2". Вероятный процент ошибки примененной методики составлял  $2\div 10\%$ , в зависимости от концентрации определяемых компонентов в анализируемом образце.

В отдельных экспериментах проводилось качественное определение наличия сероводорода ( $\text{H}_2\text{S}$ ) в газофазных продуктах процесса превращения  $\text{CuSO}_4$  как в условиях ВЦР, так и при воздействии только РН. Для этого одна из стеклянных ловушек, стоящих на выходе газового потока из реактора, наполнялась водным раствором сульфата меди определенной концентрации. При определенных условиях (в зависимости от  $T$ ,  $m$ ,  $t$ ,  $\text{РН}:\text{O}_2$ ,  $W$ ,  $\tau_k$ ) в газообразных продуктах обнаруживается  $\text{H}_2\text{S}$ . Однако количественных измерений выхода  $\text{H}_2\text{S}$  не проводилось и поэтому для формирования каких-либо определенных выводов относительно образования этого продукта и других серусодержащих газофазных соединений пока нет достаточных данных.

С целью получения дополнительной информации о некоторых аспектах протекания сложного гетерофазного процесса превращения  $\text{CuSO}_4$  в режиме ВЦР осуществлялось радиоспектроскопическое исследование некоторых образцов с применением метода ЭПР. Исследования проводились на ЭПР — радиоспектрометре "РЭ-1306" при напряженности магнитного поля 2800 Г.

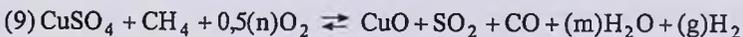
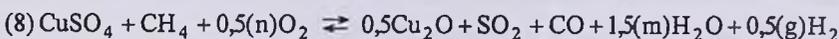
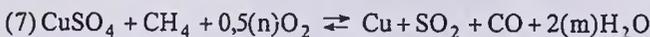
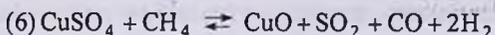
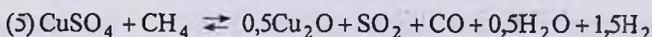
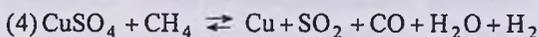
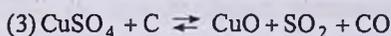
С помощью оптического микроскопа "МБС-9" (с увеличением до 98 раз) осуществлялось также визуальное изучение образцов.

## Термодинамические оценки

В целях прогнозирования возможности протекания реакций химического взаимодействия безводного сульфата меди (II) с углеводородными газами и смесями газов, реагирующих по цепному механизму, используя метод расчета Темкина-Шварцмана [21,22], были вычислены значения изменений изобарно-изотермического потенциала ( $\Delta G$ ) ряда реакций в широком интервале температур (300÷2300K). С целью сравнения рассчитаны также значения  $\Delta G$  для реакций термического распада сульфата меди (реакция (1)) и его взаимодействия с твердым углеродом (реакции (2) и (3)). Расчеты выполнялись на персональном компьютере "Pentium-120" с использованием специально разработанной нами программы.

Термодинамические параметры  $\Delta H_{298}^0$ ,  $S_{298}^0$ ,  $C_p = f(T)$  для исходных реагентов и продуктов реакции брались из литературы [23,24]. Расчеты проводились для равновесных систем взаимодействия сульфата меди с метаном (на примере простейшего углеводорода) и метан-кислородными смесями. Хотя кинетические характеристики рассматриваемых реакций, естественно, не могут быть предсказаны или рассчитаны на основе этих данных, тем не менее они позволяют сравнивать условия, при которых возможно протекание реакций в том или ином направлении. Сопоставление рассмотренных направлений, очевидно, должно быть в принципе справедливым и для других углеводородных газов.

Расчеты проводились для более чем тридцати реакций, основные из которых представлены ниже:



Полученные данные по  $\Delta G$  для вышеуказанных реакций в широком интервале температур представлены на рис.1 в графическом виде в координатах  $\Delta G$ — $T$ . Для реакций (7÷9) расчеты проводились также для различных значений стехиометрического коэффициента при молекулярном кислороде ( $n$ ) и соответственно коэффициентов ( $m$ ) и ( $g$ ).

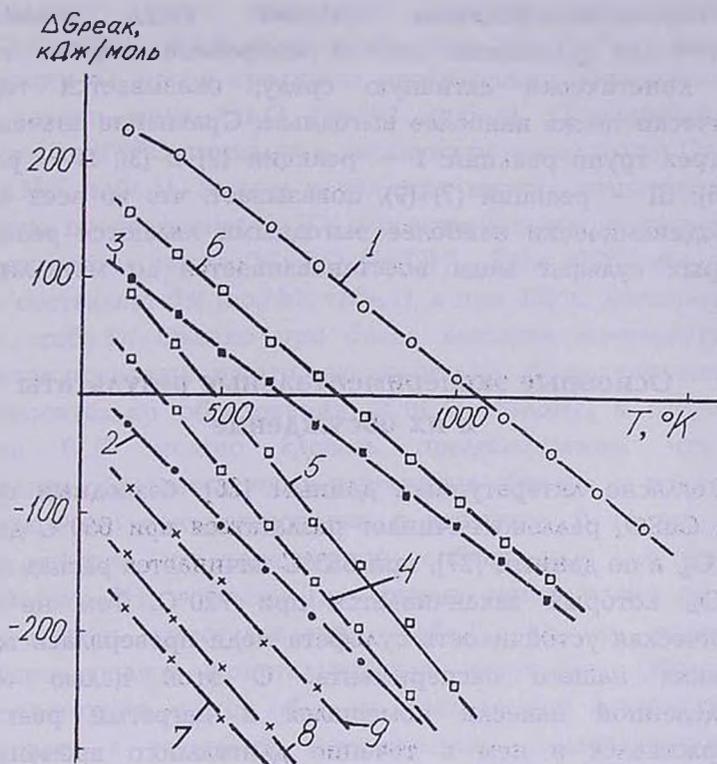


Рис.1. Температурная зависимость изменений энергии Гиббса ( $\Delta G$ ) для реакций (1)÷(9).

Как видно из рис.1, равновесие реакции термического распада сульфата меди (реакция (1)) смещено вправо при температурах выше 1050 К, что согласуется с различными литературными данными по распаду  $\text{CuSO}_4$  [25-27]. В присутствии как углерода, так и углеводорода, превращение сульфата меди (с образованием тех же  $\text{CuO}$  и  $\text{SO}_2$ , что и в реакции (1)) может протекать при более низких температурах (реакции (3) и (6)). Термодинамически выгодными являются

также реакции (2) и (4) с образованием  $\text{Cu}$  и  $\text{SO}_2$ . Однако термодинамически более выгодными оказываются реакции взаимодействия сульфата меди с углеводород-кислородными смесями (реакции (7)+(9)). Отрицательные значения  $\Delta G$  для этих реакций наблюдаются при существенно пониженных температурах. Таким образом, взаимодействие сульфата меди с углеводород-кислородными смесями, когда реализуются условия для протекания цепной газофазной реакции, создающей кинетически активную среду, оказывается термодинамически также наиболее выгодным. Сравнение значений  $\Delta G$  для трех групп реакций: I — реакции (2) и (3); II — реакции (4)+(6); III — реакции (7)+(9), показывает, что во всех случаях термодинамически наиболее выгодными являются реакции, в которых сульфат меди восстанавливается до металлической меди.

### Основные экспериментальные результаты и их обсуждение

Согласно литературным данным [26], безводный сульфат меди  $\text{CuSO}_4$  реально начинает разлагаться при  $650^\circ\text{C}$  до  $\text{CuO}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$ , а по данным [27], при  $653^\circ\text{C}$  начинается распад на  $\text{CuO}$  и  $\text{SO}_3$ , который заканчивается при  $720^\circ\text{C}$ . Тем не менее, термическая устойчивость сульфата меди проверялась также в условиях нашего эксперимента. С этой целью образец определенной навески помещался в нагретый реактор и выдерживался в нем в течение длительного времени. Как показали опыты, при высоких температурах (выше  $600^\circ\text{C}$ ) и длительных временах экспозиции наблюдается частичное разложение  $\text{CuSO}_4$ . Так, например, при  $T=641^\circ\text{C}$  и  $t=75$  мин в продуктах разложения обнаруживается  $\text{Cu}_2\text{O}$  ~8,69%. Другие возможные продукты разложения, такие, как  $\text{CuO}$  и  $\text{Cu}$ , не обнаруживаются. Нужно отметить, однако, что эксперименты по термической устойчивости  $\text{CuSO}_4$  проводились в атмосфере воздуха и поэтому в этих условиях не исключалось также химическое взаимодействие с кислородом.

Опыты по воздействию углеводородных газов (пропан-бутановой смеси) проводились при различных температурах с образцами  $\text{CuSO}_4$  навеской 3÷10,5 г. В этих опытах в реактор

поступала струя углеводородного газа без кислорода с такой же скоростью ( $W$ ), что и в опытах по воздействию цепной реакцией. Полученные экспериментальные данные приводятся в табл.1. Как видно из приведенных данных, начиная с  $360^{\circ}\text{C}$  и выше  $\text{CuSO}_4$  вступает в химические взаимодействия с углеводородами (пропан-бутановой смесью). Продуктами превращения при различных температурах являются  $2\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$  и  $\text{Cu}$ . Уже при  $361^{\circ}\text{C}$  и времени экспозиции 64 мин в продуктах превращения обнаруживается ~2,4% закиси меди  $\text{Cu}_2\text{O}$  (оп.№1, табл.1). Повышение температуры до  $373^{\circ}\text{C}$  приводит к увеличению содержания  $\text{Cu}_2\text{O}$  до 4% (оп.№2, табл.1). Вместе с тем при низких температурах в продуктах превращения  $\text{CuSO}_4$  под воздействием углеводородов обнаруживается также  $2\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2$ . При  $373^{\circ}\text{C}$  его содержание составляет 5% (оп.№2, табл.1), а при  $400^{\circ}\text{C}$  достигает 20% (оп.№4, табл.1). Однако при более высоких температурах в продуктах превращения это соединение не обнаруживается.

Относительно образования  $2\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2$  в отсутствие режима ВЦР можно сделать предположение, что это соединение образуется после извлечения образца из реактора в результате его контактирования с воздухом. В то же время важно отметить, что характерной особенностью для образцов (воздействие  $\text{RH}$ ) в опытах при низких температурах является малая степень кристаллизации (табл.1), т.е. не полностью сформировавшаяся кристаллическая структура. Образец в таком состоянии может обладать повышенной активностью и реагировать с газовыми компонентами, содержащимися в воздухе ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ). С повышением температуры степень кристаллизации возрастает и, вероятно, поэтому увеличивается устойчивость к различным воздействиям. Аналогичная картина наблюдалась и в работе [12] при исследовании превращения хлоридов меди. Вместе с тем не исключено, что образование основного карбоната меди (II)  $2\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2$  или  $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$  (дигидроксодикарбонат меди) моноклинной кристаллической структуры (медная лазурь, горная синь, в природе — минерал азурит) происходит непосредственно в процессе превращения  $\text{CuSO}_4$ .

Превращение  $\text{CuSO}_4$  под воздействием углеводородов- RH (пропан-бутановая смесь)

Опыт №	Температура, °С	Время экспозиции, мин	Масса исходного образца, г	Содержание продуктов превращения, %					Средняя скорость накопления $V, \% \cdot \text{мин}^{-1}$		Примечания
				Cu	$\text{Cu}_2\text{O}$	$\text{CuO}$	$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	$\text{CuSO}_4$	$V_{\text{Cu}}$	$V_{\text{Cu}_2\text{O}}$	
1	361	64	10,50	0	2,4	0	X	93,3	0	0,037	Хим.анализ
2	373	30	5,00	0	4	0	6	90	0	0,133	Рентгенофаз. анализ Кристаллиз. - 20%
3	398	45	3,00	0	8,41	0	X	90,79	0	0,186	Хим.анализ
4	400	30	~3	0	8	0	20	72	0	0,27	Рентгенофаз. анализ Кристаллиз.- 20%
5	471	60,5	10,24	0	12,9	0	0	81,1	0	0,213	Хим.анализ
6	492	30	3,00	0	11,66	0	X	69,35	0	0,39	Хим.анализ
7	549	28,4	10,17	4,7	31,24	5	0	57	0,165	1,1	Хим.анализ
8	555	62	9,71	13	80,8	6,1	X	5,4	0,21	1,3	Хим.анализ
9	587	30	5,67	40,5	58,3	0,4	X	2,8	1,35	1,94	Хим.анализ
10	679	32	10,20	82,8	11,9	0	X	2,1	2,59	0,37	Хим.анализ

X — примененная методика хим. анализа не позволяет определять данное соединение.  
Данные рентгенофазового анализа включают не полностью сформировавшуюся кристаллическую фазу.

Исследование процесса взаимодействия сульфата меди с углеводородами в широком интервале температур показывает, что содержание  $\text{Cu}_2\text{O}$  в продуктах превращения возрастает с повышением температуры до  $587^\circ\text{C}$ . Однако при более высоких температурах выход этого продукта вновь уменьшается. Восстановленная металлическая медь в продуктах превращения  $\text{CuSO}_4$  углеводородами обнаруживается при температурах  $\sim 500^\circ\text{C}$  и выше ( $549\div 679^\circ\text{C}$ ) и непрерывно возрастает с повышением температуры (оп. №№ 7÷10, табл.1). Следует отметить, что содержание окиси меди ( $\text{CuO}$ ) в продуктах превращения относительно низкое ( $\sim 5-6\%$ ) и она обнаруживается только в интервале температур  $550\div 587^\circ\text{C}$  (табл.1).

В табл.1 даны также значения средних скоростей накопления продуктов превращения ( $V$ ) как отношение их процентного содержания ко времени экспозиции ( $V - \text{в } \%/t$ ). На рис.2 приводится температурная зависимость средних скоростей накопления  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{Cu}$  ( $V_{\text{Cu}_2\text{O}}$  и  $V_{\text{Cu}}$ ) в исследованном интервале температур (превращение  $\text{CuSO}_4$  под воздействием только пропан-бутановой смеси).

Таким образом, полученные результаты в этой серии опытов со всей очевидностью показывают, что сульфат меди (типично ионное соединение) при температурах  $360^\circ\text{C}$  и выше входит в химическое взаимодействие с углеводородами — соединениями с ковалентной связью.

Отдельно проводились также опыты по воздействию только кислорода на  $\text{CuSO}_4$ . Влияние кислорода менее выражено. Так, при  $367^\circ\text{C}$  в условиях, аналогичных условиям по воздействию углеводородом, в продуктах обнаруживается  $\text{Cu}_2\text{O}$  в малых количествах ( $\sim 2\%$ ). С повышением температуры процесс несколько усиливается. Основным продуктом превращения в этом случае является  $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ .

Воздействие цепной реакцией окисления углеводородов (пропан-бутановой смеси) на  $\text{CuSO}_4$  изучалось в широком диапазоне изменения различных параметров при ВЦР-процессе. В табл.2 приводятся данные по ВЦР-воздействию, полученные при исходном соотношении реагирующей газовой смеси  $\text{RH}:\text{O}_2 = (1,75\div 2,3):1$  и различных температурах. В этом случае превращение  $\text{CuSO}_4$  наблюдается при более низких температурах, чем при воздействии только углеводородом.

Превращение  $\text{CuSO}_4$  в условиях ВЦР при различных температурах, для смеси  $\text{RH}:\text{O}_2=(1,75:2,3):1$ 

Опыт №	Температура, °С	Время экспозиции, мин	Время контакта, с	Масса исходного образца, г	Соотношение газовых реагентов $\text{RH}:\text{O}_2$	Содержание продуктов превращения, %					Средняя скорость накопления $V, \% \cdot \text{мин}^{-1}$		Примечания
						Cu	$\text{Cu}_2\text{O}$	CuO	$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	$\text{CuSO}_4$	$V_{\text{Cu}}$	$V_{\text{Cu}_2\text{O}}$	
11	339	30	108,94	5,00	1,75:1	0	8	0	40	-50	—	0,27	Рентгенофаз. анализ Кристаллизац.-25%
12	369	30	103,5	5,00	1,75:1	следы	55,8	0	0	-37	—	1,86	Рентгенофаз. анализ Кристаллизац.-25% Хим. анализ
13	403	30	98,5	5,00	1,75:1	0	70	0	0	30	—	2,33	Рентгенофаз. анализ Кристаллизац.-50%
14	465	60	77,75	10,45	1,6:1	0,69	см. пр им.	2,97	X	59	0,0115	—	Хим. анализ В этом образце $\text{Cu}_2\text{O}$ не определяли
15	501	30,5	87	12,00	1,75:1	10	90	0	0	0	0,33	2,95	Рентгенофаз. анализ Кристаллизац.-100%
16	633	36	78	~12	2,3:1	67,44	34,56	0	следы	3,56	1,87	0,06	Рентгенофаз. анализ Кристаллизац.-60% Хим. анализ
17	655	65	69	12,60	1,75:1	90	4	0	0	3	1,4	0,062	Рентгенофаз. анализ Кристаллизац.-60%

X — примененная методика хим. анализа не позволяет определять данное соединение.

Данные рентгенофазового анализа включают не полностью сформировавшуюся кристаллическую фазу.

В опытах №№ 12 и 16 данные по продуктам превращения приводятся по совокупности результатов рентгенофазового и хим. анализов.

Так, в условиях ВЦР при 339°C содержание  $\text{Cu}_2\text{O}$  достигает ~8%, а  $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  — не менее 40%. Непрореагировавший  $\text{CuSO}_4$  в смеси твердофазных продуктов составляет ~50%. Эти показатели достигаются при времени экспозиции 30 мин (оп.№11, табл.2), т.е. за вдвое меньшее время экспозиции, чем при воздействии только RH при более высокой температуре 361°C (оп.№1, табл.1). Скорость накопления  $\text{Cu}_2\text{O}$  при этом достигает:  $V_{\text{Cu}_2\text{O}} = 0,27\% \cdot \text{мин}^{-1}$ , тогда как в случае воздействия только углеводородом при более высокой температуре ( $T=361^\circ\text{C}$ , оп. №1, табл.1) скорость накопления закиси меди составляет  $V_{\text{Cu}_2\text{O}} = 0,037\% \cdot \text{мин}^{-1}$  (отличие в 7,3 раза). Более того, в случае ВЦР образуется  $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  со скоростью накопления  $V_{2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2} = 1,33\% \cdot \text{мин}^{-1}$ , а исходный  $\text{CuSO}_4$  превращается со скоростью примерно  $V_{\text{CuSO}_4} = 17\% \cdot \text{мин}^{-1}$ .

Здесь следует особо сказать об образовании при ВЦР-режиме основного карбоната меди (II) —  $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ . Это обстоятельство, как и множество других факторов, на наш взгляд, свидетельствует о сложной взаимосвязи (взаимовлиянии) гомогенно-гетерогенных химических превращений в газовой и твердой фазах при протекании ВЦР-процессов. Дигидроксодикарбонат меди может являться (именно в этих условиях) промежуточным продуктом превращения  $\text{CuSO}_4$  ВЦР-методом при относительно низких температурах. Наличие этого соединения в данном процессе, как и наличие аналогичных соединений в работах [5,6], видимо, можно объяснить тем, что при окислении углеводородов (RH) образуются радикалы различного строения: R, RO,  $\text{RO}_2$ ,  $\text{R}'\text{CO}_2$ ,  $\text{R}'\text{CO}_3$ , HCO,  $\text{HCO}_3$ ,  $\text{HO}_2$ , OH, H и др.[7-11], которые могут способствовать образованию этого продукта.

Следует отметить, что интенсивность цепной реакции усиливается с повышением температуры. Так, например, при  $T \approx 500^\circ\text{C}$  и  $t = 30$  мин при воздействии RH (оп.№6, табл.1) содержание  $\text{Cu}_2\text{O}$  составляет 11,66%, а медь все еще не образуется. Непрореагировавший  $\text{CuSO}_4$  составляет ~69%. В условиях ВЦР при этой же температуре (оп. №15, табл.2) и при таком же времени экспозиции наблюдается более глубокое превращение:  $\text{CuSO}_4$  реагирует полностью, превращаясь в  $\text{Cu}_2\text{O}$  (90%) и металлическую медь — Cu (10%).

Температурные зависимости скоростей накопления  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{Cu}$  в процессе превращения  $\text{CuSO}_4$  как при воздействии  $\text{RH}$ , так и при ВЦР-воздействии (на основе табл.1 и 2) показаны соответственно на рис.2, 3. Скорость накопления  $\text{Cu}_2\text{O}$  в обоих случаях проходит через максимум. Однако, как видно из рис.3, в режиме ВЦР максимум достигается при более низкой температуре ( $T \approx 500^\circ\text{C}$ ). Образование меди в условиях ВЦР также начинается при более низкой температуре ( $T \approx 460^\circ\text{C}$ ), чем в случае воздействия только  $\text{RH}$  ( $T \approx 550^\circ\text{C}$ ). Сравнение данных табл.1 и 2, а также рис.2 и 3 наглядно демонстрирует, что под воздействием цепной реакции процесс химического превращения протекает при более низких температурах и с большей скоростью.

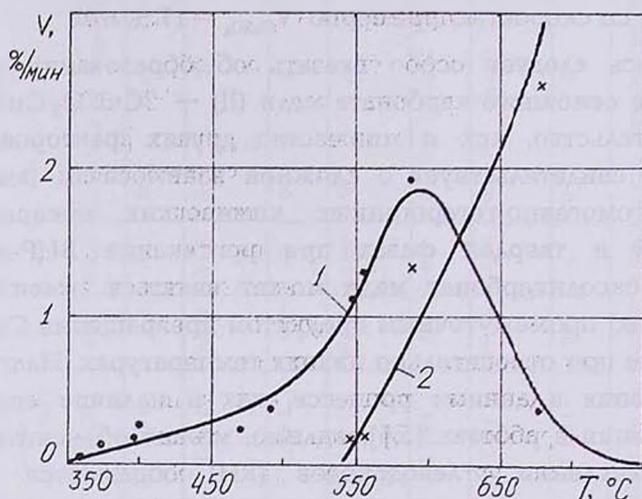


Рис.2. Температурная зависимость скоростей образования продуктов превращения  $\text{CuSO}_4$  под воздействием углеводородов (пропан-бутановая смесь),  $\% \cdot \text{мин}^{-1}$ : 1 - • -  $V_{\text{Cu}_2\text{O}}$ ; 2 - x -  $V_{\text{Cu}}$ .

Из температурных зависимостей скоростей накопления продуктов превращения  $\text{CuSO}_4$  сделана оценка энергии активации накопления конечного продукта превращения (восстановления) — меди. Трансформация кривых скоростей накопления этого продукта (кр.2, рис.2 и кр.2, рис.3) в координатах Аррениуса графическим методом приводит к значениям:  $E_{\text{RH}} = 134 \pm 8,38$  (в случае воздействия  $\text{RH}$ ) и  $E_{\text{ВЦР}} =$

46,1±12,6 кДж/моль (в случае ВЦР). Экспериментально измеренные значения скоростей накопления меди ( $V_{Cu}$ ) при различных температурах обрабатывались также корреляционно-регрессионным математическим методом на персональном компьютере "Pentium-120" по специально разработанной нами программе, составленной на языке программирования "Турбо Паскаль 7.0". Полученные значения энергий активации для этих двух процессов оказываются примерно такими же:  $E_{RH} = 134,7$  и  $E_{ВЦР} = 63,4$  кДж/моль (данные ЭВМ).

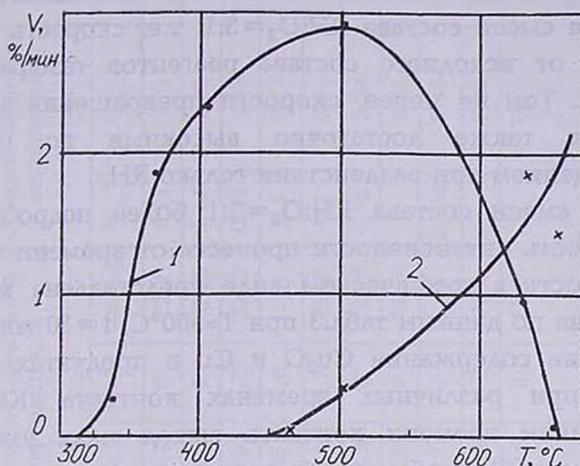


Рис.3. Температурная зависимость скоростей превращения  $CuSO_4$  в условиях воздействия цепной реакции окисления пропан-бутановой смеси, при  $RH:O_2 = 2:1$ ,  $\% \cdot \text{мин}^{-1}$ : 1 - • -  $V_{Cu_2O}$ ; 2 - x -  $V_{Cu}$ .

Конечно, для более корректной оценки значений энергий активации двух процессов необходимы более детальные и специальные исследования. Однако полученные в данной работе величины со всей очевидностью показывают существенную разность величин энергий активации в изученных процессах превращения  $CuSO_4$  в пользу радикально-цепного процесса. Возможные неточности в обоих случаях и вариантах расчета, вероятно, должны иметь одинаковый характер и поэтому могут практически не влиять на оценку разности этих величин, которая столь значительна:  $\Delta E \approx 71 \div 83$  кДж/моль ( $\Delta E = E_{ВЦР} - E_{RH}$ ). Из полученных результатов следует, что в условиях ВЦР участие в процессе свободных

радикалов и атомов существенно снижает энергию активации процесса и, как следствие, температуру эффективного протекания химического превращения. Иначе говоря, газофазная цепная реакция действительно является более активной химической средой и эффективно осуществляет гетерофазный процесс превращения  $\text{CuSO}_4$ .

Результаты экспериментов, полученные для более богатой углеводородом реакционной смеси  $\text{RH}:\text{O}_2=3:1$ , приводятся в табл.3. Из сравнения данных табл.2 и 3 можно сделать вывод о том, что смесь состава  $\text{RH}:\text{O}_2=2:1$  оказывается несколько активнее смеси состава  $\text{RH}:\text{O}_2=3:1$ , т.е. скорость превращения зависит от исходного состава реагентов газофазной цепной реакции. Тем не менее, скорости превращения в этом случае остаются также достаточно высокими по сравнению с превращением при воздействии только  $\text{RH}$ .

Для смеси состава  $\text{RH}:\text{O}_2=3:1$  более подробно изучалась зависимость интенсивности процесса от времени контакта. Эта зависимость в графическом виде представлена на рис.4. Она построена по данным табл.3 при  $T \approx 500^\circ\text{C}$ ,  $t = 30$  мин и отражает изменение содержания  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{Cu}$  в продуктах превращения  $\text{CuSO}_4$  при различных временах контакта. Как видим, с увеличением времени контакта выход меди уменьшается, а оксида меди (I), наоборот, увеличивается.

Как известно, скорость цепной вырожденно-разветвленной реакции во времени возрастает по закону  $V = Ne^{qt}$  [28] и в дальнейшем, при больших временах протекания реакции, вновь уменьшается в результате существенного уменьшения (выгорания) концентрации исходных газофазных реагентов. В результате скорость цепного процесса проходит через максимум. Очевидно, максимум этой зависимости в нашем случае лежит при временах контакта менее 10 с.

Обе ветви кривой зависимости скорости от времени контакта (рис.4) должны описываться приведенной выше экспоненциальной функцией, поэтому логарифмическая анаморфоза для второй ветви (рис.4) может быть представлена в виде:

$$\lg V = \lg N - \frac{\Phi}{2,303} \cdot \tau_k.$$

Таблица 3

Превращение  $\text{CuSO}_4$  в условиях ВЦР для смеси  $\text{RH}:\text{O}_2=3:1$ , в диапазоне температур  $T=378\pm 50^\circ\text{C}$

Опыт №	Температура, $^\circ\text{C}$	Время экспозиции, мин	Время контакта, с	Масса исходного образца, г	Содержание продуктов превращения, %				Средняя скорость накопления $V, \text{ \%}\cdot\text{мин}^{-1}$		Примечания
					Cu	$\text{Cu}_2\text{O}$	$\text{CuO}$	$\text{CuSO}_4$	$V_{\text{Cu}}$	$V_{\text{Cu}_2\text{O}}$	
18	497	30	10,1	3,004	46,44	36,26	0	22,7	1,55	1,21	Хим.анализ
19	499	30	22,6	3,002	13,07	60,66	0	20,96	0,44	2,02	Хим.анализ
20	500	30	24,5	3,001	15,48	59,05	1,38	20,49	0,52	1,97	Хим.анализ
21	499	30	24,6	3,000	>3	65	1,6	~30	0,1	2,17	Хим.анализ
22	500	30	50,2	3,001	9,13	65,46	11,65	23,96	0,3	2,18	Хим.анализ
23	496	30	61,0	3,003	5,3	70,29	0	22,85	0,18	2,34	Хим.анализ
24	399	45	20,1	3,004	0	22,96	0	79,44	—	0,51	Хим.анализ
25	398	45	40,3	3,005	0,82	28,15	0	~87	0,018	0,63	Хим.анализ
26	378	61	115,3	10,460	0	13,3	0,2	72,6	—	0,22	Хим.анализ
27	439	~30	80,6	10,080	0	22,9	0	87,6	—	0,76	Хим.анализ Хотя т-ра выше, чем в №№24, 25, 26, но и $\tau_k=80,6$ с — большое, поэтому превращение хуже

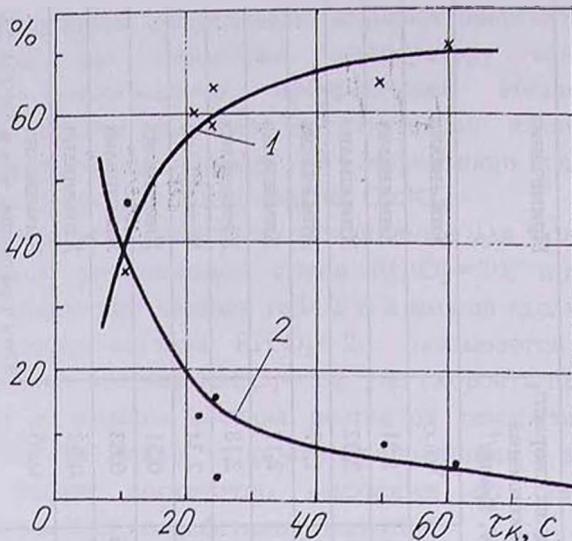


Рис.4. Кинетика продуктов превращения  $\text{CuSO}_4$  в условиях воздействия цепной реакции окисления пропан-бутановой смеси при  $T \approx 500^\circ\text{C}$ , постоянном времени экспозиции 30 мин и  $\text{RH}:\text{O}_2 = 3:1$ . 1 - x - выход  $\text{Cu}_2\text{O}$ , %; 2 - • - выход  $\text{Cu}$ , %;  $\tau_k$  - время контакта, с.

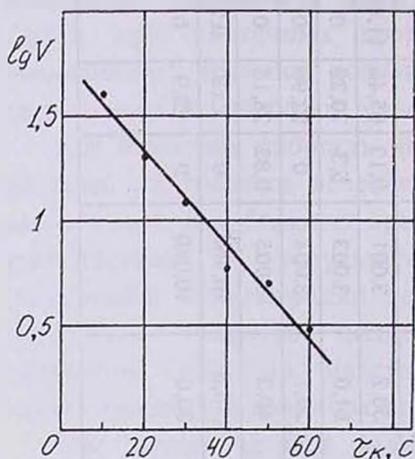


Рис.5. Логарифмическая анаморфоза кинетики накопления  $\text{Cu}$  в координатах  $\lg V - \tau_k$ , по данным рис.4.  $V$  - скорость накопления  $\text{Cu}$ ,  $\% \cdot \text{мин}^{-1}$ ;  $\tau_k$  - время контакта, с.

Эта зависимость, выраженная в координатах  $\lg V$  от  $\tau_k$  и построенная по данным рис.4, представлена на рис.5. Определенная из наклона прямой величина  $\phi$  оказалась равной  $\phi = 0,046 \div 0,067 \text{ с}^{-1}$  или в среднем  $\phi = 0,0565 \text{ с}^{-1}$ . Обработка экспериментально полученных точек (рис.4) статистическим методом на компьютере приводит к практически такому же значению:  $\phi = 0,0153 \div 0,0407 \text{ с}^{-1}$ . Полученные значения по порядку величины соответствуют фактору разветвления  $\phi$  для цепных вырожденно-разветвленных

реакций [28], какими являются реакции окисления угле-

водородов, примененные в настоящем исследовании. Данный результат также свидетельствует о том, что превращение  $\text{CuSO}_4$  смесью  $\text{RH} + \text{O}_2$  действительно протекало под воздействием вырожденно-разветвленной цепной химической реакции и в целом имеет радикально-цепную природу. Следует отметить, что твердофазное соединение ( $\text{CuSO}_4$ ) и продукты его превращения ( $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ -моноклинной сингонии,  $\text{CuO}$ -моноклинной сингонии,  $\text{Cu}_2\text{O}$ -кубической сингонии,  $\text{Cu}$ -кубической сингонии), очевидно, в свою очередь могут воздействовать на ход цепной газофазной реакции (учитывая их способность расщепляться и образовывать активные частицы). Во-первых, твердофазные соединения могут оказывать иницилирующее воздействие и существенно сокращать период индукции цепной реакции. Во-вторых, твердофазные соединения по ходу превращения могут участвовать в реакциях продолжения и разветвления цепей. В результате максимальная скорость цепной реакции может быть достигнута при достаточно малых временах контакта, например, в нашем случае при временах контакта  $\tau_{\text{к}} \leq 10$  с. Эти вопросы могут быть предметом подробных исследований и выходят за рамки задачи, поставленной в данной работе.

Кинетические кривые выхода  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{Cu}$ , представленные на рис.4, вероятно, не могут дать однозначный ответ на вопрос — образуются ли эти продукты превращения независимо друг от друга или  $\text{Cu}_2\text{O}$  предшествует образованию  $\text{Cu}$ . Из совокупности данных, полученных в этой работе, ясно только одно, что когда слабо воздействие цепной реакции (при низких температурах, при относительно больших или малых временах контакта), то основным продуктом превращения (режим ВЦР) сульфата меди является  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Это видно и по превращению образца в глубь насыпного слоя — от поверхности ко дну лодочки. В определенных условиях, когда цепной газофазный процесс не достаточно интенсивен (в зависимости от параметров:  $\tau_{\text{к}}$ ,  $\text{RH}:\text{O}_2$ ,  $T$ ), то восстановленная медь обнаруживается в поверхностном слое, тогда как в нижних слоях (прилегающих ближе ко дну кварцевой лодочки) обнаруживается закись меди. Такая картина может быть объяснена тем, что цепная реакция оказывает менее интенсивное воздействие с изменением глубины слоя образца, и наименее интенсивное

превращение образца имеет место на максимальной глубине. Эти данные согласуются также с кинетикой процесса (рис.4). На рис.6а,б представлены фотоснимки образца (обработанного в режиме ВЦР) в двух позициях: вид сверху и вид со стороны дна (перевернутый образец). Как видно, превращение в нижней части образца более равномерное по всей длине, в то время как в верхней части видны две зоны (темная и светлая). Очевидно, при данном времени контакта (в этом конкретном опыте) активная зона цепной газофазной реакции не полностью охватывает образец по всей длине (т.е.  $\tau_k$  в данном случае — не оптимальное). Таким образом, снимки (рис.6а,б) также наглядно демонстрируют влияние времени контакта на процесс превращения сульфата меди методом ВЦР. При подборе оптимальных времен контакта превращение по длине образца оказывается равномерным.



а



б

Рис.6. Фотоснимок образца в кварцевой лодочке после эксперимента: а — общий вид (вид сверху); б — вид перевернутого образца (вид со стороны дна). Обработка (режим ВЦР) при  $T = 502^\circ\text{C}$ ;  $RH:O_2 = 1:1$ ;  $\tau_k = 49,74$  с.

Одновременно из данных табл.3 видно также, что с понижением температуры уменьшается интенсивность процесса ВЦР, и основным продуктом превращения является  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Так, например, при  $T=378^\circ\text{C}$  (оп.№26, табл.3) даже при больших временах экспозиции (61 мин) в продуктах превращения полностью восстановленная металлическая медь ( $\text{Cu}$  — конечный продукт реакции) не обнаруживается. При повышении температуры до  $398^\circ\text{C}$  появляется медь в незначительных количествах  $\sim 0,82\%$  (оп.№25, табл.3). Однако при уменьшении времени контакта от 40,3 (оп.№25, табл.3) до 20,1 с (оп.№24, табл.3) при практически той же температуре  $399^\circ\text{C}$  и таком же времени экспозиции 45 мин металлическая медь уже не обнаруживается, уменьшается и выход  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Это связано с тем, что чем ниже температура, тем медленнее развивается цепная реакция и интенсивные режимы ее протекания реализуются при более высоких временах контакта, т.е. максимальная скорость газофазной реакции и превращения в целом передвигаются в сторону больших времен контакта. По этой же причине ощутимые превращения при  $378^\circ\text{C}$  получены при еще более высоких временах контакта 115,3 с (оп. №26, табл.3). Можно отметить, что при определенных условиях (температура, время контакта) в продуктах ВЦР-превращения обнаруживается также оксид меди  $\text{CuO}$ .

Исследование богатых кислородом смесей ( $\text{RH}:\text{O}_2=1:1$ ) показывает, что процесс гетерофазного превращения (при этом условии) менее интенсивен. Интенсивность процесса уменьшается также в случае использования более крупной фракции исходного  $\text{CuSO}_4$  ( $>15$  мм).

Довольно информативными являются данные по ЭПР спектрам образцов, обработанных в условиях ВЦР. С нашей точки зрения, эти результаты в значительной мере помогают понять суть процесса.

Как известно, парамагнитными свойствами обладают соединения двухвалентной меди —  $\text{Cu}^{2+}$ , а восстановленная металлическая медь не имеет спектра ЭПР и сильно поглощает СВЧ-энергию. На рис.7 приводятся спектры ЭПР исходного образца безводного  $\text{CuSO}_4$  и образцов, подвергшихся превращению в условиях ВЦР, а также под воздействием только углеводородов (пропан-бутановой смеси). Спектр ЭПР

белого безводного  $\text{CuSO}_4$  (рис.7а) имеет синглетную форму шириной  $\sim 86+90$  G (записано при напряженности магнитного поля  $H=2800$  G). Поглощение энергии не наблюдается. Кристаллогидрат сульфата меди (голубая окраска) имеет спектр ЭПР в виде асимметричного синглета той же ширины (рис.7б).

При воздействии только углеводородами на сульфат меди при  $373^\circ\text{C}$  (оп.№2, табл.1) имеет место изменение спектра ЭПР (рис.7с). Записывается синглет с более острыми максимумами и на центральной линии спектра появляется слабый, неразрешенный излом. Общая ширина спектра в этом случае составляет  $\sim 120\div 130$  G.

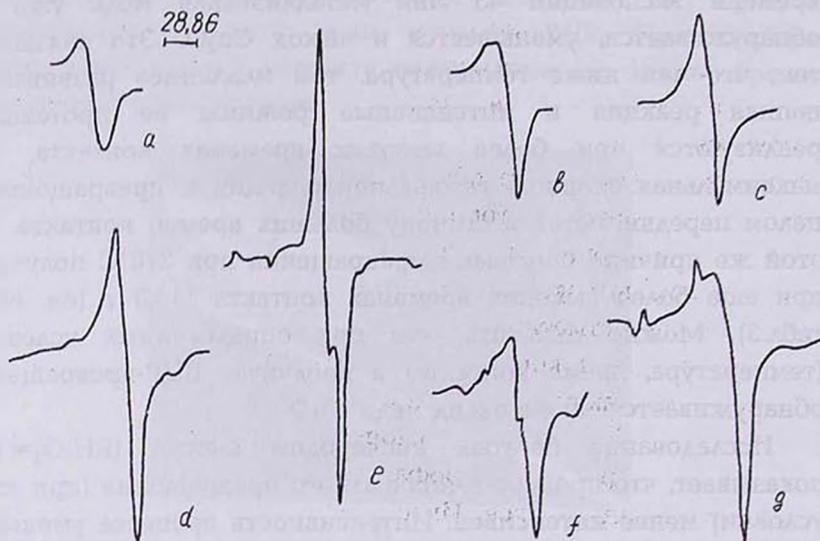


Рис.7. Спектры ЭПР продуктов превращения  $\text{CuSO}_4$  в режиме ВЦР и при воздействии только углеводородными газами (пропан-бутановая смесь): а – исходный безводный  $\text{CuSO}_4$ ; б – кристаллогидрат  $\text{CuSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ; с – воздействие только углеводородом (RH) при  $373^\circ\text{C}$  ( $\text{Cu}-0$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}-4$ ,  $\text{CuO}-0$ ,  $2\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2-6$ ,  $\text{CuSO}_4-90\%$ ), кристаллизация–20%; д – воздействие цепной реакцией при  $\text{RH}:\text{O}_2=1,75:1$  и  $339^\circ\text{C}$  ( $\text{Cu}-0$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}-8$ ,  $\text{CuO}-0$ ,  $2\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2-40$ ,  $\text{CuSO}_4-50\%$ ), кристаллизация–25%; е – воздействие только углеводородом (RH) при  $400^\circ\text{C}$  ( $\text{Cu}-0$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}-8$ ,  $\text{CuO}-0$ ,  $2\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2-20$ ,  $\text{CuSO}_4-72\%$ ), кристаллизация–20%; ф – воздействие цепной реакцией при  $\text{RH}:\text{O}_2=1,75:1$  и  $403^\circ\text{C}$  ( $\text{Cu}-0$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}-70$ ,  $\text{CuO}-0$ ,  $2\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2-0$ ,  $\text{CuSO}_4-30\%$ ), кристаллизация–50%; г – воздействие цепной реакцией при  $\text{RH}:\text{O}_2=1,75:1$  и  $369^\circ\text{C}$  ( $\text{Cu}-\text{следы}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}-55,8$ ,  $\text{CuO}-0$ ,  $2\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2-0$ ,  $\text{CuSO}_4-37\%$ ), кристаллизация–25%.

Воздействие цепной реакцией на  $\text{CuSO}_4$  приводит к такому же результату (рис.7д), но уже при более низкой температуре

— 339°C (оп.№11, табл.2), а неразрешенный излом на центральной линии спектра в этом случае расположен ниже.

ЭПР спектр (рис.7е) образца, обработанного только углеводородными газами при более высокой температуре 400°C (оп.№4, табл.1), имеет более разрешенное расщепление на центральной линии и меньшую общую ширину (~86÷90 G).

Образец, подвергнутый ВЦР-превращению при практически той же температуре 403°C (оп.№13, табл.2), имеет резко выраженный асимметричный и более широкий (~120 G) спектр ЭПР (рис.7f). Эта асимметричность спектра ЭПР в условиях ВЦР усиливается при более низких температурах (369°C) (оп.№12, табл.2) и ширина спектра достигает ~200 G (рис.7g).

В образцах, подвергнутых ВЦР-воздействию, когда наблюдается глубокое превращение  $\text{CuSO}_4$  с образованием металлической меди определенного количества (оп.№18, табл.3), спектры ЭПР не записываются, и наблюдается сильное поглощение СВЧ-энергии, что является естественным результатом.

Сравнение полученных данных по спектрам ЭПР для образцов, обработанных при различных условиях воздействия, показывает, что по ходу химического превращения газ-твердая фаза и физико-химических изменений в системе образуются соединения и структурные состояния с парамагнитными свойствами. Характерными для всех образцов, проявляющих парамагнитные свойства, является низкая степень кристаллизации и наличие соединения  $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ .

Возникающие в зависимости от условий и по мере развития гетерофазного процесса превращения при ВЦР-воздействии химические соединения, структурные образования, частицы и дефекты, обладающие парамагнитными свойствами, очевидно, могут проявить повышенную активность и оказывать в свою очередь обратное воздействие на развитие цепного процесса. В результате сопряженный процесс превращения может усиливаться во времени и самоускоряться. Эти вопросы должны стать предметом более подробного и обстоятельного исследования, что может иметь важное значение для формирующихся предпосылок теории гетерофазных процессов химического превращения в условиях ВЦР.

Безусловно, подробное исследование методом ЭПР процесса превращения  $\text{CuSO}_4$  в ВЦР-режиме становится необходимо также с точки зрения получения твердофазных материалов и соединений с парамагнитными свойствами. Эти материалы (полученные нетрадиционным путем) могут иметь различное применение, в частности, как активная форма вещества для осуществления, например, каталитических процессов.

В ходе выполнения данного исследования наблюдалось интересное явление, которое также свидетельствует о сложном характере химических превращений в условиях ВЦР. В богатых кислородом смесях ( $\text{RH}:\text{O}_2 = 1:1$ ) при определенных параметрах превращение в образце наблюдается в нижней его части с изменением окраски (обнаруживаются небольшие количества  $\text{Cu}_2\text{O}$ ), в то время как на верхней поверхности образца сохраняется окраска, характерная для исходного  $\text{CuSO}_4$ . При этом отличия в температуре верхних и нижних слоев образца не наблюдаются, т.е. химические изменения не являются следствием каких-либо температурных градиентов по сечению образца. Аналогичные эффекты наблюдались также при исследовании процесса восстановления диоксида свинца [5,6], дихлорида меди [12], а также и в других процессах превращения с применением ВЦР-метода [29]. Этот эффект, проявляющийся на неглубоких стадиях превращения твердой фазы, свидетельствующий о многообразии проявлений гетерофазных процессов в условиях ВЦР, тоже может стать предметом специальных исследований.

Рассматривая полученные экспериментальные результаты настоящей работы в плане их практического применения, важно отметить, что процесс ВЦР-превращения сульфата меди можно вести (в зависимости от режима) селективно-направленно. Например, только до образования окиси или закиси меди ( $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ), которые сами по себе являются ценными продуктами и представляют самостоятельный интерес. При определенных режимах обработки  $\text{CuSO}_4$  ВЦР-методом гетерофазное превращение можно вести до полного образования только металлической меди. Нужно подчеркнуть, что получение меди и ее особо чистых оксидов в виде тонкодисперсных порошков является актуальной задачей. При этом следует особо отметить, что эти продукты, синтезированные

методом ВЦР [1-3], потенциально могут обладать (как показано и в данной работе) особыми свойствами. Имеются в виду различные "степени кристаллизации" продуктов, парамагнитные свойства и, как следствие, предполагаемая большая степень их химической и каталитической активности, т.е. фактически разные новые физико-химические свойства. Все это, на наш взгляд, может значительно расширить область возможного применения таких материалов.

Вопросы, касающиеся детального механизма химического превращения  $\text{CuSO}_4$  ВЦР-методом, требуют дальнейших многоплановых исследований.

Таким образом, обобщенные результаты данного исследования показывают, что углеводороды сами по себе могут реагировать с типичным ионным соединением  $\text{CuSO}_4$  с образованием различных твердофазных продуктов. Однако превращение  $\text{CuSO}_4$  значительно усиливается и протекает эффективно под воздействием цепной реакции окисления тех же углеводородов, при существенно пониженных температурах и с большими скоростями. Совокупность полученных результатов подтверждает представление о возможности осуществления высокоэффективных гетерофазных химических превращений твердофазных неорганических соединений под воздействием цепных газофазных реакций (метод ВЦР) и выявляет новые типы более сложных соединений, которые могут подвергаться интенсивному химическому превращению в режиме ВЦР. Выявляются качественные и количественные предпосылки для создания принципиально новых радикально-цепных (сопряженных) гетерофазных процессов. С теоретической точки зрения полученные результаты подтверждают и развивают зародившееся в Армении (ИХФ НАН РА, ГИУА) новое научное направление — превращение твердофазных неорганических соединений и материалов под воздействием цепных газофазных химических реакций.

Авторы выражают свою благодарность С.С.Петросян (ИХФ НАН РА), В.Ш.Шехтману и С.С.Хасанову (ИФТТ РАН), Р.Б.Товмасын (ИОНХ НАН РА) за помощь в проведении рентгенофазового анализа. Авторы выражают признательность С.В.Бабаян (ГИУА) за участие в процессе разработки модифицированного метода химического анализа, К.Ю.Межлумяну (ГИУА) за содей-

ствии при подготовке экспериментальной техники, а также сотрудникам аналитической лаборатории АРМНИПРОЦВЕТМЕТ-а за консультации в вопросах разработки химического анализа меди и ее соединений.

Данное исследование осуществлено в рамках научно-исследовательских тем, финансируемых из государственных централизованных источников Республики Армения (шифры проектов: 92-1143, 97-252), при непосредственной финансовой помощи ГИУА (научно-исследовательская тема 96-2-1), при широком содействии ИХФ НАН РА, а также при поддержке европейского научного проекта по программе INTAS (№94-0771).

### ԱՇԽԱՋՐԱԾԻՆՆԵՐԻ ՕՔՍԻԴԱՅՄԱՆ ԳԱՋԱՖԱՉ ՇՂԹԱՅԱԿԱՆ ՌԵՍԿՅԻԱՅԻ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՓՈԽԱՉԳԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՊՂՆՉԻ ՍՈՒԼՖԱՏԻ ՀԵՏ

Ա. Հ. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ, Կ. Ա. ՄԱՆԹԱՇՅԱՆ, Է. Մ. ԱՐԲԱՀԱՄՅԱՆ, Ս. Գ. ԱՐՄԵՆՏԵՎ,  
Ի. Մ. ՄԱԿԱՅԵԱՆ, Վ. Ժ. ԱՐԾՐՈՒՆԻ և Գ. Հ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ

ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՎԵԼ ԵՆ ԻՄԿՐԻԿ ԽՈՆԱԿԱՆ միացություն՝ պղնձի սուլֆատի (II) քիմիական փոխարկումները ածխաջրածինների օքսիդացման գազաֆազ շղթայական ռեակցիաների ազդեցության պայմաններում (ՇՌԱ ռեժիմ): Հայտնաբերվել են ՇՌԱ պայմաններում անօրգանական միացությունների փոխարկման պրոցեսների ընթացանալու ոչ տրիվիալ և բարդ սկզբունքներին (մեխանիզմներին) մատնանշող որոշ օրինակափոխություններ: Պրոցեսը ուսումնասիրվել է պրոպան-բութանային խառնուրդի օքսիդացման գազաֆազ շղթայական ռեակցիայի իրականացման հոսքային ռեժիմում,  $\text{CuSO}_4$ -ի անջուր նմուշով տեղադրված գլանաձև կվարց անոթում (ռեակտոր): Փորձերը իրականացվել են պարամետրերի լայն տիրույթում՝ ջերմաստիճանի, գազաֆազ ռեակցիայի կոնտակտի տևողության (հոսքի արագություն), ելային գազային խառնուրդում ( $\text{RH}:\text{O}_2$ ) ածխաջրածին ( $\text{RH}$ ) և թթվածին ( $\text{O}_2$ ) հարաբերության, էկսպոզիցիայի ժամանակի: Օգտագործվել են արդյունքների մշակման և հետազոտման տարբեր մեթոդներ (էՊՌ - ռադիոսպեկտրոսկոպիա, ռենտգենաֆազ և քիմիական անալիզ, ինֆրակարմիր գազանալիզի մեթոդ, կորելիացիոն-ռեգրեսիոն անալիզ, կոմպյուտերային տեխնիկայի օգտագործմամբ, և այլն): Ցույց է տրվել, որ շղթայական քիմիական ռեակցիայի ազդեցության դեպքում  $\text{CuSO}_4$ -ը ենթարկվում է ինտենսիվ փոխարկման, ընդհուպ մետաղական պղնձի վերականգնումը, մանրադիսպերս փոշու տեսքով: ՇՌԱ մեթոդով պրոցեսի իրականացումը բնորոշվում է էականորեն ցածր ջերմաստիճաններով և ռեակցիայի ընթացանալու բարձր արագություններով, համեմատած միայն ածխաջրածնային գազերով  $\text{CuSO}_4$ -ի փոխարկման պրոցեսի հետ: ՇՌԱ ռեժիմի դեպքում պրոցեսի ակտիվացման էներգիան կազմում է  $E_{\text{շՌԱ}} = 63,44 \text{ Զ/մոլ}$ , այն դեպքում երբ միայն ածխաջրածնի ազդեցությամբ՝  $E_{\text{RH}} = 134,74 \text{ Զ/մոլ}$ : Հաշվարկներով ցույց է տրվել, որ  $\text{CuSO}_4$ -ի քիմիական

փոխազդեցութիւնները շղթայական մեխանիզմով ռեակտիվող ածխաջրածին-թթվածնային խառնուրդի հետ թերմոդինամիկապես նույնպես առավել շահավետ են: Հաստատուել է, որ պրոցեսի պայմաններից կախված, փոխարկման արգասիքներ կարող են լինել՝ (այդ թվում նաև ընտրողականորեն)  $\text{Cu}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $2\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$ , որոշակի բյուրեղական կառուցվածքներով: Փոխարկման վրա որոշիչ ազդեցութիւն են ցուցաբերում շղթայական մեխանիզմով ընթացող ռեակցիաներին բնորոշ այնպիսի պարամետրեր, ինչպես գազաֆազ ռեագենտների հարաբերութիւնը, կոնտակտի տևողութիւնը և այլն: ՇՌԱ պրոցեսի որոշակի ռեժիմներում ստացված  $\text{CuSO}_4$ -ի փոխարկման արգասիքները օժտված են պարամագնիսական հատկութիւններով, որոնք կարող են օգտագործվել տարբեր նպատակներով նրանց կիրառման համար (օրինակ կատալիզում), ինչպես նաև վկայում են տվյալ զուգորդված ռադիկալաշղթայական պրոցեսի բարդ բնույթի մասին:

## THE CHEMICAL INTERACTION OF HYDROCARBON OXIDATION GAS PHASE CHAIN REACTION WITH COPPER SULPHATE

A. A. MANTASHYAN, K. A. MANTASHYAN, E. M. ABRAHAMYAN,  
S. D. ARSENTIEV, E. M. MAKARYAN, V. Zh. ARTZRUNI and G. H. MANUKYAN

The chemical conversion of typical ion compound – copper sulphate was studied under the effect of gas phase chain reaction (CRE regime) of hydrocarbon oxidation. A number of laws concerning non-trivial and complex principles for proceeding of inorganic compounds conversion at CRE conditions have been detected. The process has been studied at flow condition of propane-butane oxidation gas phase chain reaction. The sample of waterless copper sulphate was placed in quartz vessel (reactor). Experiments were carried out at a wide range of parameters – temperature, contact time of gas phase reaction (flow velocity), ratio of hydrocarbon (RH) and oxygen ( $\text{O}_2$ ) in gaseous mixture (RH:  $\text{O}_2$ ), exposure time. Different methods for the development of investigations and for analysis of results were used (ESR – radio-spectroscopy, x-ray and chemical analysis, infrared gas-analysis, correlation-regression analysis, computational techniques, etc.).  $\text{CuSO}_4$  was shown to be undergone intensive conversion under the effect of chemical chain reaction - up to reduction to metallic copper in a form of fine powder. The process realized by CRE method is characterized by essentially low temperatures and high rates of reaction compared with the one realized only under the effect of hydrocarbon gases. In case of CRE regime, activation energy is  $E_{\text{CRE}} = 63,4 \text{ kJ/mol}$  while in case of hydrocarbon acting alone –  $E_{\text{RH}} = 134,7 \text{ kJ/mol}$ . Calculations show that chemical interactions of  $\text{CuSO}_4$  with hydrocarbon-oxygen mixture reacting by chain mechanism, are efficient in thermodynamic aspect also. It was established that depending on process conditions,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $2\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$  of certain crystal structure may be the products of reaction (separately as well). The conversion process is influenced by such parameters characteristic for reactions proceeding by chain mechanism as the ratio of gaseous reagents, contact time, etc. Products of conversion obtained in various modes of CRE process are

paramagnetic ones which could make them applicable for different purposes (e.g. in catalysis). These results testify also the complicated nature of this conjugated radical-chain process.  $\text{CuSO}_4$  processing by CRE method, on the whole, may be of important practice for the production of pure copper and for pure and super-pure fine powder of copper containing compounds, as well as for the development of effective ways for copper compounds complex processing.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Манташян А.А.* // Хим. ж. Армении, 1996, т.49, №4, 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., Ниязян О.М.* // Арм. хим. ж., 1981, т.34, №6, с.523.
- [5] *Манташян А.А., Манташян К.А., Арсентьев С.Д.* // Хим. ж. Армении, 1997, т.50, №1-2, с.5.
- [6] *Манташян А.А., Манташян К.А.* // ДНАН Армении, 1997, т.97, №4, с.51.
- [7] *Налбандян А.Б., Манташян А.А.* Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях. Ереван, Изд. АН Арм.ССР, 1975.
- [8] *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.
- [9] *Манташян А.А.* // Химическая физика, 1996, т.15, №4, с.75.
- [10] *Mantashyan A.A.* // Chem. Phys. Reports, 1996, v.15, №4, p.545.
- [11] *Манташян А.А.* // Хим. ж. Армении, 1996, т.49, №4, с.107.
- [12] *Манташян К.А., Манташян А.А., Межлумян К.Ю.* // Хим. ж. Армении, 1998, т.51, №3-4, с.121.
- [13] *Mantashyan A.A., Mantashyan K.A., Arsentiev S.D.* // Chemical Interaction of Hydrocarbon Slow Combustion With Solid Phase Inorganic Compounds and Materials. 26-th International Symposium on Combustion, Abstracts of Work-in-Progress, Napoli, Italy, 1996, p.414.
- [14] *Михеев В.И.* Рентгенометрический определитель минералов. М., Науч. техн. изд., 1957, с.865.
- [15] *Миркин Л.И.* Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М., Гос. изд. физмат. литературы, 1961, с.863.
- [16] ASTM (American Society for Testing Materials). Special technical publication, Philadelphia 3, PA, USA, 1953, №48D.
- [17] *Филиппова Н.А., Шкробот Э.П., Васильева Л.П.* Анализ руд цветных металлов и продуктов их переработки. М., Металлургия, 1980, с.224.
- [18] *Филиппова Н.А.* Фазовый анализ руд и продуктов их переработки. М., Химия, 1975, с.280.
- [19] *Подчайнова В.Н., Симонова Л.Н.* Медь. М., Наука, 1990, с.278.
- [20] *Букетов Е.А., Угорец М.З., Ахметов К.М.* Дегидратация гидроокисей металлов в щелочных растворах. Гидратированная окись меди. Алма-Ата, Наука, 1971, с.163.

- [21] *Киселева Е.В.* Введение в теорию химической технологии электровакуумных материалов и приборов. Часть 1, Термодинамические расчеты. М., Изд. МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1969, с.129.
- [22] *Киреев В.А.* Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М., Химия, 1975, с.66.
- [23] *Верятин У.Д., Маширов В.П., Рябцев Н.Г.* Термодинамические свойства неорганических веществ. Справочник. /под ред. А.П.Зефирова. М., Атомиздат, 1965.
- [24] *Мищенко К.П., Равдель А.А.* Краткий справочник физико-химических величин. Л., Химия, 1965.
- [25] *Позин М.Е.* Технология минеральных солей. Л., Химия, 1974, т.1, с.663.
- [26] *Химическая энциклопедия* /под ред. И.Л. Кнунянца. М., Советская энциклопедия, 1990, т.2, с.671.
- [27] *Карякин Ю.В., Ангелов И.И.* Чистые химические вещества. М., Химия, 1974.
- [28] *Семенов Н.Н.* О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М., Изд. АН СССР, 1958.
- [29] *Манташян А.А., Манташян К.А., Арсентьев С.Д., Манукян Г.А., Сукиасян А.Г., Межлумян К.Ю.* Пат. 320 (1997), РА. //Ардонаберакан сепаканутюн, 1997, №1.