

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

УДК 541.1+542.943+547.211

Академик НАН Армении А. А. Манташян, К. А. Манташян

**Гетерофазный процесс химического превращения оксидов свинца
под воздействием цепной газофазной реакции
окисления углеводородов**

(Представлено 19/VI 1997)

Явление эффективного превращения твердофазных неорганических соединений под воздействием цепных газофазных реакций (^{1,2}) открывает новые возможности для направленного осуществления гетерофазных химических превращений. Этот новый подход базируется на фундаментальном положении теории химического превращения. Согласно этому положению, атомы и свободные радикалы, являясь частицами с наиболее высокой химической активностью, вступают в химические взаимодействия с меньшей энергией активации, чем валентно-насыщенные молекулы. В силу этого цепная химическая реакция, в ходе которой возникают высокие концентрации атомов и свободных радикалов, может быть рассмотрена как высокоактивная химическая среда.

При условиях, когда свободные радикалы реагируют с твердофазным соединением с образованием новых активных центров, способных участвовать в развитии цепей, процесс химического превращения становится особо эффективным. Исходя из этого были осуществлены процессы восстановления оксидов (³) и сульфидов (⁴) металлов при существенно пониженных температурах, в то время как в традиционных процессах восстановление осуществляется с помощью газов в молекулярном состоянии (водород, монооксид углерода, их смесь и др.).

В настоящем сообщении приводятся результаты исследований, в которых осуществлено превращение диоксида свинца PbO_2 под воздействием цепной реакции окисления углеводородов (RH), в частности пропан-бутановых углеводородных газов. Эксперименты показывают, что уже при 270°C наблюдается превращение с образованием гаммы продуктов.

Цепная реакция осуществлялась в кварцевом цилиндрическом реакторе ($d=4,2$ см, $l=30$ см), обогреваемом электропечью. Внутри реактора помещалась кварцевая лодочка с образцом диоксида свинца определенной навески ($5 \div 10$ г). Смесь углеводородных газов (RH) с кислородом (O_2), реагирующая по цепному механизму, поступала в реактор непрерывно, т.е. цепная газофазная реакция осуществлялась в струевых условиях. Регулированием скорости газового потока (времени контакта τ) и соотношения углеводород-кислород в реагирующей смеси (RH : O_2) подбирались условия, при которых цепная газофазная реакция оказывала наиболее интенсивное воздействие.

Анализ продуктов превращения твердой фазы проводился по окончании опытов. Они подвергались рентгенофазовому анализу на рентгеновских дифрактометрах марки "ДРОН" с излучением CuK_{α} . Реагирующие газы по ходу процесса анализировались на содержание монооксида углерода CO с помощью непрерывно действующего инфракрасного газоанализатора "ИНФРАЛИТ" - 1100.

В качестве исходного диоксида свинца использовался порошкообразный PbO_2 ("х.ч."). Процесс изучался в широком диапазоне изменения параметров: температуры ($T=270 + 470^\circ C$), соотношения RH : O_2 (от 1 : 1 до 14 : 1), времени контакта ($\tau = 30 \div 160$ с), времени экспозиции ($t=8 \div 110$ мин).

Экспериментальные данные, полученные при различных условиях, приводятся в таблице

Характерным для процесса является многообразие продуктов превращения. Это продукты частичного или полного восстановления: Pb_2O_3 , Pb_3O_4 , PbO , Pb , а также церуссит - $PbCO_3$ и гидроцеруссит - $2 PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$. В изученном диапазоне параметров все продукты превращения находились в порошкообразном состоянии.

Как показывают экспериментальные данные, чем ниже температура и короче время экспозиции t , тем больше содержание гидроцеруссита и церуссита в продуктах превращения. Так например, при $T=273^\circ C$ и времени экспозиции $t=78$ мин (опыт №1) церусситы в сумме составляют 80%. При $T=313^\circ C$ и времени экспозиции $t=40$ мин (опыт №3) гидроцеруссит составляет ~95%, т.е. исходный PbO_2 практически полностью превращается в этот продукт. Следует отметить, что эти два опыта (№1 и №3) отличаются не только по температуре и времени экспозиции t , но и по времени контакта τ . Во втором случае реагирующая газовая смесь проходила через реактор в 3 раза медленнее ($\tau_1=40$ с, а $\tau_3=130$ с).

Опыт	Масса исходного образца <i>m</i> , г	<i>T</i> , °C	RH : O ₂	Время контакта <i>τ</i> , с	Время экспозиции <i>t</i> , мин	Непрореа- гировавший PbO ₂
1	4,73	273	5 : 1	40,34	78	—
2	6,25	297	6 : 1	39,18	75,5	—
3	5	313	5,3 : 1	130,9	40	—
4	10	317	5 : 1	106,52	41,5	—
5	5,09	317	8 : 1	68,5	40	—
6	6,25	321	2,8 : 1	32,73	35,5	—
7	5,3	324	5,3 : 1	128,16	51	—
8	5,024	332	4 : 1	62,3	10	—
9	5,19	333	5 : 1	103,8	30,25	—
10	4,96	342	2,7 : 1	54,8	8,5	—
11	12,5	339	14 : 1	34,08	115,5	следы
12	5,2	319	1 : 1	61,3	30	—
13	5,3	328	1 : 1	100,4	45,75	—
14	5,13	355	5 : 1	96,4	31,25	следы
15	5,3	359	7 : 1	62,9	60	—
16	—	365	4,3 : 1	56,32	71	—
17	—	381	2,8 : 1	29,72	108	—
18	—	464	2,8 : 1	26,38	107	—

Содержание продуктов превращения, весовые %

Pb	2PbCO ₃ · Pb(OH) ₂		PbCO ₃	Pb ₂ O ₃	Pb ₃ O ₄	PbO	
						кубической сингонии	тетрагональной сингонии
5	40	40	5	—	—	10	
—	60	—	15	—	5	20	
следы	95	—	—	—	—	2.5	
17	—	8	—	5	—	70	
5	60	—	10	—	—	25	
—	35	—	—	—	50	15	
10	50	—	—	5	10	35	
—	50	—	8	—	—	40	
15	35	—	—	—	—	50	
10	20	—	10	10	—	50	
50 — 60	—	—	—	—	—	30 — 40	
45	следы	—	5	10	—	40	
15	25	—	25	—	—	35	
30	—	—	—	—	—	70	
40	следы	—	—	5	—	55	
70	—	—	—	—	—	30	
90	—	—	—	—	—	10	
65	—	—	—	—	—	35	

Очевидно, с увеличением времени контакта и температуры цепная реакция переходит в более развитую стадию, с более высокой концентрацией свободных радикалов. Иначе говоря, активность газовой фазы возросла не только в результате повышения температуры, но и времени контакта. В результате при $T=313^{\circ}\text{C}$ активность процесса превращения существенно повысилась и, как следствие, при практически вдвое меньшем времени экспозиции было достигнуто более глубокое превращение PbO_2 в гидроцеруссит (-95%).

С дальнейшим повышением температуры и длительности экспозиции содержание церусситов уменьшалось, и при больших временах экспозиции они не обнаруживались вовсе или обнаруживались лишь в следах. В этих условиях увеличивалось содержание частично восстановленных оксидов и, в частности, монооксида свинца PbO , а также полностью восстановленного свинца Pb .

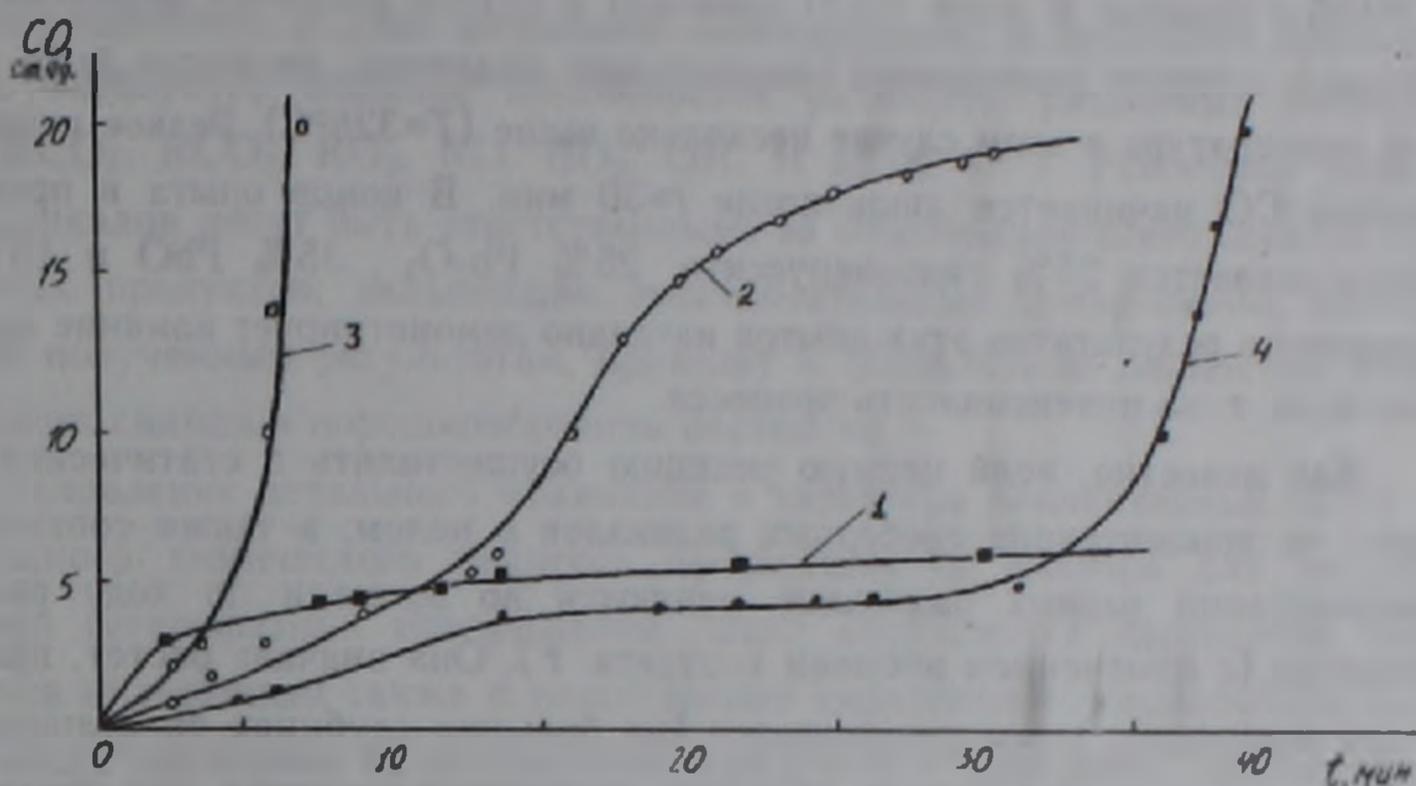
На основании этих данных можно сделать вывод о том, что вначале диоксид свинца PbO_2 превращается в церусситы, а образование других соединений происходит из церусситов. Не исключено, конечно, также их образование непосредственно из PbO_2 . Во всех случаях образованию полностью восстановленного свинца предшествует накопление в наибольших количествах монооксида свинца PbO . Это наглядно видно при сравнении данных опытов №4,5,9,14,15,16,17 (см. таблицу).

На интенсивность и направление процесса влияют также соотношение $\text{RH} : \text{O}_2$ и время контакта τ . Это более наглядно видно из данных опытов №3-5, полученных при практически одинаковых температурах ($T=313+317^{\circ}\text{C}$) и одинаковых временах экспозиции ($t=40+41$ мин). При соотношении $\text{RH} : \text{O}_2 = 5 : 1$ и $\tau=106$ с (опыт №4) в продуктах реакции в наибольших количествах обнаруживаются монооксид свинца PbO (70%) и восстановленный свинец Pb (17%). Увеличение времени контакта до $\tau=130$ с (опыт №3) приводит к образованию гидроцеруссита в качестве основного продукта превращения (95%). В то же время при $\text{RH} : \text{O}_2 = 8 : 1$, но при меньшем времени контакта $\tau=68$ с (опыт №5) гидроцеруссита обнаруживается меньше (60%). В этих условиях обнаруживаются оксиды свинца — Pb_2O_3 (10%), PbO (25%) и полностью восстановленный свинец Pb (5%).

Как известно, интенсивность цепной реакции окисления углеводородов, а также соотношение концентраций свободных радикалов различного строения и различной реакционной способности зависят от соотношения $\text{RH} : \text{O}_2$ и времени контакта τ (⁵⁷). Очевидно, изменение этих параметров и приводит к изменению направления и интенсивности превращения твердой фазы.

Таким образом, исследуемый процесс представляет из себя сложное химическое превращение с участием свободных радикалов различного строения и различной реакционной способности. Соотношения концентраций этих химически активных частиц меняются в зависимости от состава исходных реаген-

тов газофазной реакции ($RH : O_2$), времени контакта τ и температуры T . Этими параметрами определяется динамика развития цепной газофазной реакции. Наряду с этим с повышением температуры увеличивается скорость взаимодействия радикалов с твердофазными соединениями. При этом возникающие в результате такого взаимодействия новые активные центры и частицы в свою очередь воздействуют на развитие газофазного процесса.



Изменение концентрации СО (в относительных единицах) в процессе превращения

PbO_2 при различных T , $RH : O_2$ и τ . 1 — — $T=314^\circ C$, $RH : O_2 = 8 : 1$, $\tau = 68$ с;

2 — ○ — $T=355^\circ C$, $RH : O_2 = 5 : 1$, $\tau = 96$ с; 3 — — $T=319^\circ C$,

$RH : O_2 = 1 : 1$, $\tau = 61$ с; 4 — • — $T=328^\circ C$, $RH : O_2 = 1 : 1$, $\tau = 100$ с.

Взаимосвязь процессов, происходящих в газовой и твердой фазах, видна и из данных по изменению выхода СО в газовой фазе. Экспериментальные данные, полученные при разных условиях, показаны на рисунке. В отсутствие твердофазного образца, когда газофазная цепная реакция не контактирует с твердой фазой, в реакторе сначала же устанавливается стационарный режим. Выход СО в сравнительно короткий период достигает предельного значения и далее остается практически постоянным (кривая 1). Однако при наличии твердой фазы картина меняется. На протяжении длительного времени наблюдается увеличение выхода СО, причем с ускорением (кривая 2). Далее выделение СО замедляется и наблюдается постепенное стремление к пределу. Как показывают данные рентгенофазового анализа, к этому времени происходят глубокие превращения в твердой фазе (опыт №14). В продуктах превращения обнаруживаются в основном монооксид свинца PbO (70%) и восстановленный свинец Pb (30%). Других продуктов превращения нет.

О сложном характере процесса свидетельствует также сравнение данных, полученных при разных временах контакта в случае смеси газов одного и того же состава $RH : O_2 = 1 : 1$. Так, при $\tau = 61$ с и $T = 319^\circ C$ (кривая 3) наблюдает-

ся резкое возрастание выхода СО с самого начала процесса (опыт №12). При этом после $t=30$ мин в продуктах превращения твердой фазы в основном обнаруживаются монооксид свинца PbO (40%) и восстановленный свинец Pb (45%). В то же время воздействие газовой фазы с тем же составом исходной смеси $RH : O_2 = 1 : 1$, но при более больших временах контакта $\tau=100$ с (кривая 4, опыт №13) приводит к другой динамике выделения СО. Процесс вначале развивается сравнительно медленно, несмотря даже на то, что температура в этом случае несколько выше ($T=328^\circ\text{C}$). Резкое изменение выхода СО начинается лишь после $t=30$ мин. В конце опыта в продуктах обнаруживается 25% гидроцеруссита, 25% Pb_2O_3 , 35% PbO и 15% Pb. Сравнение результатов этих опытов наглядно демонстрирует влияние времени контакта τ на интенсивность процесса.

Как известно, если цепную реакцию осуществлять в статических условиях, то концентрация свободных радикалов в целом, а также соотношения концентраций разных радикалов меняются во времени по ходу развития процесса (с изменением времени контакта τ). Она вначале растет, проходит через максимум, затем уменьшается (на больших глубинах превращения), и процесс затухает. В струевых условиях проведения процесса, при постоянном времени контакта τ (постоянной скорости газового потока) концентрации свободных радикалов и их соотношения остаются постоянными. При малых τ (начальные стадии процесса) концентрация радикалов низкая. С увеличением τ концентрация радикалов достигает максимума (наиболее развитая стадия, максимальная скорость реакции). При более высоких значениях τ концентрация радикалов, а следовательно, и скорость цепной реакции вновь уменьшаются из-за израсходования реагентов (компонентов газовой фазы). Вероятно, при $\tau=100$ с (опыт №13) концентрация радикалов была более низкой, чем при $\tau=61$ с (опыт №12). Соответственно, в результате наблюдается разная интенсивность протекания гетерофазного процесса.

Вместе с тем, как мы видим, в присутствии твердой фазы, в условиях ее превращений нарушается стационарный режим протекания цепной реакции, характерный для струевых условий. Сказывается обратное влияние химических процессов, происходящих в твердой фазе, на интенсивность и характер протекания газовой фазы цепной реакции. Нарушается стационарный режим ее протекания при постоянном времени контакта τ , характерный для цепной реакции в струевых условиях в отсутствие твердой фазы.

Таким образом, данные, приведенные на рисунке, наглядно демонстрируют динамику сложного гетерофазного процесса – превращения твердофазного неорганического соединения под воздействием цепной газовой фазы реакции окисления углеводородов.

При определенных параметрах процесс может протекать до полного восстановления свинца, т.е. до полного удаления кислорода из оксидов свинца. Интересно, что этот процесс осуществляется в присутствии кислорода. Реакции последнего с углеводородом (по цепному механизму) приводят к образованию радикалов с более высокой активностью и способностью осуществлять восстановительный процесс, чем углеводород или водород в молекулярном состоянии. Как известно, в ходе окисления углеводородов, в частности пропана и бутана, образуется большое многообразие радикалов различных типов: R, RCO, RCO₂, RCO₃, RO₂, RO, HO₂, OH, H и т.д. (6.7). Различные реакции этих радикалов могут быть ответственными за образование всего спектра обнаруженных продуктов, дальнейшие последовательные превращения которых, судя по полученным результатам, приводят к образованию полностью восстановленного свинца в порошкообразном состоянии.

Установление детального механизма и характера элементарных актов этого сложного химического процесса представляется важным для теории и практики гетерофазных превращений. Факт образования церусситов может оказаться интересным также с точки зрения механизма минералообразования, в том числе механизма их образования в результате природных процессов.

Результаты данной работы могут стать основой для разработки практически выгодных процессов получения свинца из оксидов свинца, а также различных продуктов превращения диоксида свинца: церусситов и гидроцерусситов.

Авторы выражают благодарность С.С.Петросян (ИХФ НАН РА), Р.Б.Товмасян (ИОНХ НАН РА), Э.Р.Аракеловой (ГИУА) и А.Р.Апресян (НПФ "Камень и силикаты") за содействие в проведении рентгенофазового анализа.

Государственный инженерный университет Армении
Институт химической физики НАН Армении

Հայաստանի ԳԱԱ ակադեմիկոս Ա. Հ. ՄԱՆԹԱՆՅԱՆ, Կ. Ա. ՄԱՆԹԱՆՅԱՆ

Կապարի երկօքսիդի քիմիական փոխարկման հետերաֆազ պրոցեսս անալիզի արդյունքների օքսիդացման շղթայական ռեակցիայի ազդեցությամբ

Իրականացվել է ուսումնասիրվել է կապարի երկօքսիդի (PbO₂) հետերաֆազ քիմիական փոխարկման պրոցեսսը անալիզի արդյունքների (պրոպան-բութան) օքսիդացման շղթայական ռեակցիայի ազդեցությամբ պայմաններում:

Ստացված են անմիջական տվյալներ կարծրաֆազ արգասիքների վերաբերյալ պրոցեսսի տարրեր փուլերում և նրա իրականացման տարրեր պայմաններում: Պրոցեսսը ուսումնասիրվել է 270-470°C ջերմաստիճանային տիրույթում, անալիզի ռեակցիայի իրականացման շղթայական ռեակցիայի ազդեցությամբ, կոնտակտի տարրեր տեղադրությամբ (τ) և փորձի տարրեր ժամանակամիջոցներում: Կարծրաֆազ արգասիքների անալիզն իրականացվել է ռենտգենաֆազ եղանակով: Ցույց է տրված, որ պրոցեսսի սկզբնական փուլերում առավել քանակներով առաջանում են ցերուսիտներ (PbCO₃) և հիդրոցերուսիտներ (2PbCO₃·Pb(OH)₂): Հայտնաբերվել են կապարի տարրեր օքսիդներ՝ Pb₂O₃, Pb₃O₄ և PbO: Պրոցեսսի վերջին փուլերում առավել մեծ քանակներ

րով կուտակվում են կապարի մոնոօքսիդը և յրիվ վերականգնված կապարը: Ստացված տվյալների վերլուծումը ցույց է տալիս, որ կապարը (Pb) առաջանում է կապարի մոնոօքսիդի (PbO) վերականգնումից: Հետերոֆազ պրոցեսին զուգընթաց, գազային ֆազում աճում է CO գազի կոնցենտրացիան, հասնելով պրոցեսի հետագա ընթացքում որոշակի հաստատուն արժեքի: Փորձնական տվյալները ամբողջությամբ վկայում են երկու ֆազերում տեղի ունեցող քիմիական ռուսակցիաների փոխադրեցության և ազատ ռադիկալների որոշիչ դերի մասին այսպիսի նոր մոտեցումով իրականացվող գազ – կարծր ֆազ քիմիական փոխարկումներ իրականացնելիս:

Մշակված մոտեցումը փորձնականում կարող է կիրառվել որպես նոր եղանակ կապարի օքսիդներից (երկրորդային հումքից) փոշեձև կապար ստանալու համար:

ЛИТЕРАТУРА – ԿՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

- ¹ *A. A. Mantashyan*, Хим. журн. Армении, т.49, №4, с.5 (1996) ² *A. A. Mantashyan*, Кин. и кат., т.38, №5, с.671 (1997) ³ *A. A. Mantashyan, V. A. Martirosyan, N. Z. Yedigaryan e.a.*, React. Kinet. Catalyses Letters, v.30, №2, p.333 (1986) ⁴ *B. P. Багдасарян, Л. А. Хачатрян, О. М. Никзян и др.*, Кин. и кат., т.27, вып.1, с.16 (1986). ⁵ *Н. Н. Семенов*, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, М., Изд. АН СССР, 1958. ⁶ *A. A. Mantashyan*, Хим. физика, т.15, №4, с.75 (1996). ⁷ *A. A. Mantashyan*, Chem. Phys. Reports, v.15, №4, p.545 (1996).