

УДК 541.64:534.8

О ВОЗМОЖНОСТИ РЕАЛИЗАЦИИ ТВЕРДОФАЗНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В УЛЬТРАЗВУКОВОМ ПОЛЕ

© 1994 г. **Н. С. Ениколов**, О. В. Абрамов, Б. Б. Ханукаев, В. П. Волков,
Э. Э. Гаспарян, Н. С. Ханукаева

*Институт синтетических полимерных материалов Российской академии наук
117393 Москва, ул. Профсоюзная, 70*

Поступила в редакцию 18.10.93 г.

Исследована возможность проведения твердофазных химических реакций в ультразвуковом поле. Исследованы реакции разложения аммониевой соли дихромовой кислоты, реакции замещения в системах металл-оксид и органическая кислота-оксид, реакции синтеза органических красителей, протекающие в двухкомпонентной (желтый краситель), трехкомпонентной ("бисмарк коричневый") и четырехкомпонентной ("пигмент красный Ж") системах. Показано, что под влиянием ультразвука скорости протекания реакций в твердой фазе близки к скоростям реакций, протекающих под давлением со сдвигом и на несколько порядков превышают скорости реакций тех же процессов в жидкой фазе.

В настоящее время большинство химических процессов реализуется в производственных условиях с использованием жидкофазной химической технологии. Как правило, эта технология является достаточно энергоемкой и экологически не безопасной [1]. Кроме того, процессы осуществляются многостадийно, требуют выделения промежуточных продуктов, их очистки и т.п.

Твердофазные химические реакции в производственных условиях реализуются преимущественно при нагревании предварительно приготовленной смеси исходных компонентов до достаточно высоких температур (процессы спекания). Таким образом, в частности, синтезируются сложные оксидные соединения (пьезокерамика, высокотемпературные сверхпроводники и т.п.) [2]. Эта технология является весьма энергоемкой и в ряде случаев нуждается в дополнительной очистке продуктов, что связано с применением специальных мер предосторожности, вызванных экологическими требованиями. Скорость протекания химических реакций при твердофазной технологии достаточно низка и определяется, как правило, диффузионными процессами. Проведение твердофазных химических реакций с большой скоростью может быть обеспечено путем создания в химической системе упругодвиговых деформаций, механических ударов, перетиранием реагентов в шаровых и вибромельницах, экструзии. Деформация сдвига под давлением позволяет проводить в твердом теле многие известные органические и неорганические реакции, такие как реакции разложения, присоединения, замещения,

обмена, полимеризации и т.п. [3]. Эти реакции характеризуются большой эффективной константой скорости, большой скоростью массопереноса и невыполнением для них закона Аррениуса. Недостатками этих способов являются износ движущихся частей и стенок камер, что загрязняет продукты реакции, а также приводит к необходимости замены изнашивающихся деталей.

Одним из перспективных методов инициирования химических реакций в растворах, эмульсиях и дисперсиях является ультразвуковое воздействие. С помощью ультразвука можно получать различные органические и неорганические соединения [4]. Механизм ультразвукового воздействия в жидкости связан в первую очередь с реализацией в жидкой фазе кавитационных явлений. Вместе с тем практически не исследовалась возможность использования ультразвука для стимулирования химических реакций в твердой фазе.

Цель настоящей работы – исследование возможности проведения твердофазных химических реакций в ультразвуковом поле. При этом ставилась задача осуществить реакции различных типов (разложения, замещения и др.), которые могли бы найти применение в химической технологии. Весьма интересным представлялась также возможность осуществления реакций синтеза в двух-, трех-, четырехкомпонентных системах, которые при реализации в жидкой фазе являются многостадийными процессами.

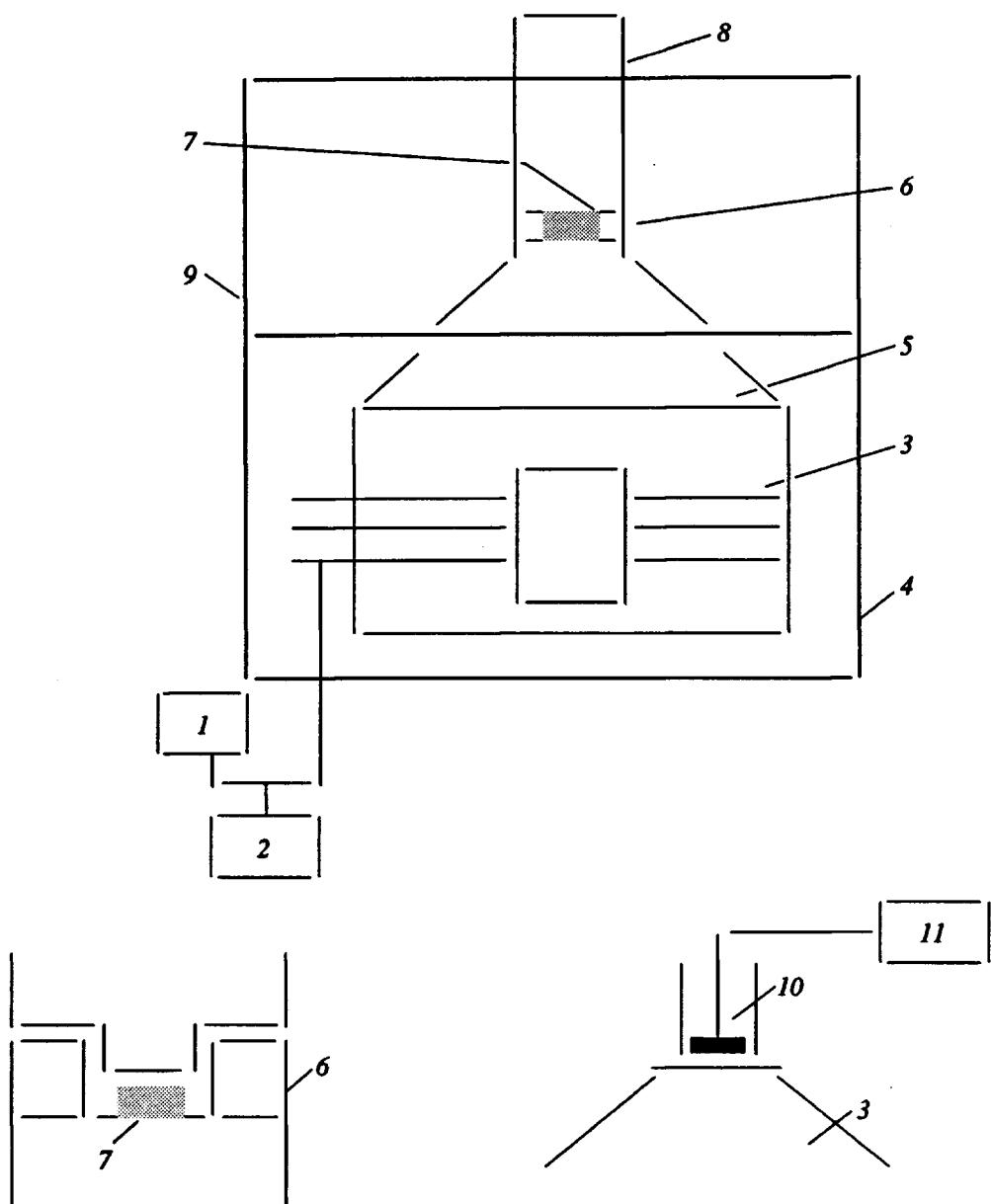


Рис. 1. Блок-схема установки для проведения твердофазных химических реакций в ультразвуковом поле:
1 – ультразвуковой генератор, 2 – частотомер, 3 – магнитострикционный преобразователь, 4 – бачок охлаждения преобразователя, 5 – концентратор, 6 – контейнер, 7 – образец, 8 – волновод-отражатель, 9 – стяжки, 10 – датчик амплитуды смещения, 11 – виброметр.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали реакции разложения аммониевой соли дихромовой кислоты, реакции замещения в системах металл–оксид и органическая кислота–оксид, реакции синтеза органических красителей, реализующиеся в двухкомпонентной (“желтый краситель”), трехкомпонентной (“бисмарк коричневый”) и четырехкомпонентной (“пигмент красный Ж”) системах.

Для проведения экспериментов порошки исходных реагентов заданного гранулометрического состава перемешивали и готовили таблетки

диаметром ~10 мм и высотой 5 - 7 мм. Для каждой конкретной реакции смесь уплотняли до такой степени, чтобы обеспечить акустический контакт между частицами реагирующих веществ. Полученные таблетки подвергали воздействию ультразвуковых колебаний. Эксперименты проводили на установке, блок-схема которой приведена на рис. 1.

В качестве источника ультразвука использовали магнитострикционный преобразователь типа ПМС-15А-18 (3), питаемый от электрического генератора УЗГ-2-4М (1), мощностью 4 кВт,

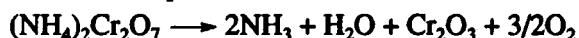
работающего в частотном диапазоне 18 - 22 кГц. Частота колебаний фиксировалась электронно-счетным частотометром ЧЗ-54 (2). Создаваемые преобразователем ультразвуковые колебания передавались к концентратору (5), усиливающему амплитуду колебаний. В режиме холостого хода (в отсутствие нагрузки) амплитуда колебаний на торце преобразователя (4) могла варьироваться в пределах 0 - 15 мкм. Она измерялась виброметром ВИ-2 (11), датчик которого (10) устанавливался на определенном расстоянии (3 - 5 мм) от излучающей поверхности концентратора.

Таблетку реакционной смеси (7) помещали в контейнер (6), установленный на торце концентратора. Для обеспечения акустического контакта между концентратором и таблеткой последняя поджималась к нему волноводом-отражателем (8), длина которого составляла половину длины ультразвуковой волны. В его узловой плоскости был выточен фланец, соединенный стяжками (9) с узловым фланцем концентратора. Степень поджима таблетки к концентратору могла регулироваться поворотом гаек на стяжках.

Анализ продуктов реакции проводили гравиметрическим и спектрофотометрическим методами.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

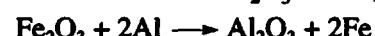
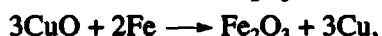
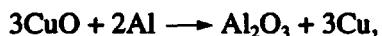
Исследование процесса разложения бихромата аммония по реакции



показало, что ультразвуковое возбуждение этой реакции имеет место, если порошок предварительно спрессован в таблетку с плотностью не менее 0.8 от плотности монокристалла, а амплитуда колебаний частотой 20 кГц составляет не менее 6 мкм. В этом случае реакция разложения заканчивается в таблетке массой 1 - 2 г за ~120 с. Химический анализ показал, что твердая фаза, образующаяся в результате реакции, не содержит исходного вещества, а состоит только из Cr_2O_3 .

Увеличение амплитуды колебаний до 10 мкм практически не приводило к повышению скорости реакции.

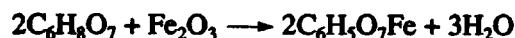
Для осуществления реакций замещения в системах металл-оксид



реагенты в виде порошков оксидов и металлов со средним размером частиц ~20 мкм, взятые в стехиометрическом соотношении, перемешивали и таблетировали при давлении ~1.3 ГПа. Воздействие ультразвука с амплитудой колебаний 5 мкм приводило к инициированию реакции и ее завер-

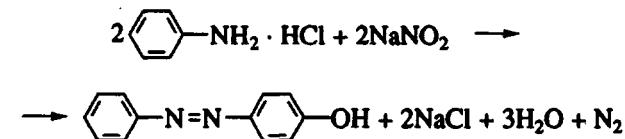
шению через ~15 с для реакций алюминия с оксидами меди и железа, и ~25 с для реакции железа с оксидом меди. Увеличение амплитуды колебаний выше 5 мкм не влияло на скорость реакции.

Реакция замещения в системе лимонная кислота-оксид железа



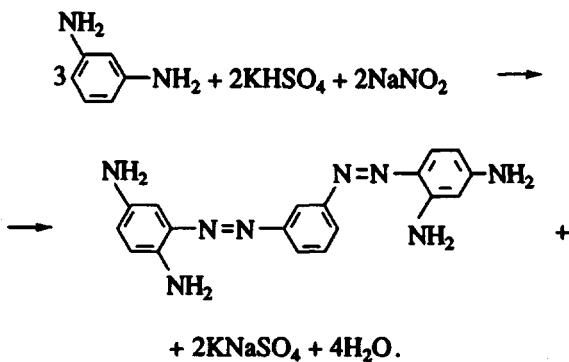
осуществлялась в соответствии с описанной выше процедурой. Тщательно перемешанные порошки со средним размером частиц ~30 мкм таблетировали под давлением ~1.3 ГПа и подвергали воздействию ультразвука. Инициирование реакции имело место, если амплитуда колебаний была не меньше 12 мкм. При амплитуде колебаний 12 мкм обработка в течение 5 мин приводила к 50%-ному превращению. Дальнейшее увеличение времени обработки и амплитуды колебаний не способствовало росту глубины превращения.

Для исследования реакции синтеза органических красителей в двухкомпонентной системе смешивали эквимолярные количества солянокислого анилина и нитрита натрия. В экспериментах использовали порошки с размером частиц 50 - 100 мкм. Перемешанную смесь подпрессовывали при давлении ~1.3 ГПа и подвергали воздействию ультразвуковых колебаний. При амплитуде 10 мкм в результате реакции



через 2 - 3 с начинается образование желтого порошка азокрасителя. Воздействие ультразвука в течение 200 с приводило к 100%-ному превращению. Увеличение амплитуды колебаний до 15 мкм ускоряло протекание реакции: она заканчивалась за 150 с в таблетке массой 1 - 2 г.

Реакцию синтеза в трехкомпонентной системе исследовали на примере получения красителя "бисмарк коричневый"



Перемешанная и спрессованная под давлением ~1.2 ГПа смесь веществ с размером частиц 50 - 100 мкм подвергалась воздействию ультразвука. Колебания с амплитудой 10 мкм стимули-

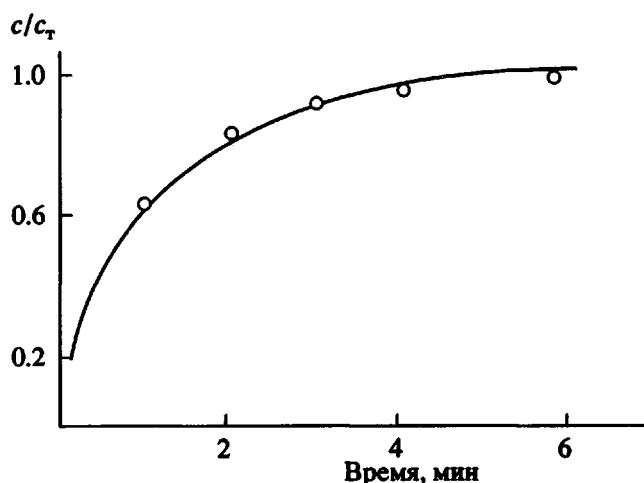
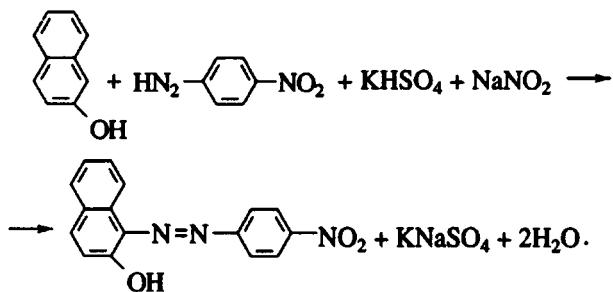


Рис. 2. Зависимость отношения выхода продукта к теоретическому c_t в реакции синтеза "пигмента красного Ж" от продолжительности ультразвукового воздействия.

ровали протекание реакции синтеза красителя. Начало образования красителя было зафиксировано через 4 - 6 с после начала обработки. Реакция в таблетке массой 1 - 2 г завершалась за ~240 с. Увеличение амплитуды колебаний до 15 мкм повышало скорость реакции: она завершалась за 180 с.

Изучение возможности ультразвукового стимулирования твердофазной реакции в четырехкомпонентной системе проводили на примере синтеза "пигмента красного Ж" по реакции



Взятые в стехиометрическом соотношении порошки β -нафтоля, *n*-нитроанилина, гидросульфата калия и нитрита натрия с размером частиц 50 - 100 мкм перемешивали и таблетировали под давлением ~1.3 ГПа. Таблетку подвергали воздействию ультразвуковых колебаний с амплитудой 15 мкм. Реакция в таблетке массой 1 - 2 г полностью заканчивалась за ~360 с (рис. 2).

Таким образом, в проведенных экспериментах была выявлена принципиальная возможность ультразвукового стимулирования твердофазных химических реакций разложения, замещения и синтеза. Ультразвук способен инициировать химические процессы при амплитуде колебаний, превышающей некую величину, характерную для каждой конкретной реакции. Для осуществления реакции смесь порошков реагентов должна быть спрессована до определенной плотности, обеспечивающей эффективный акустический контакт между реагентами. Спрессованные порошки представляют собой твердое тело с огромным количеством различных дефектов и с хорошим контактом между частицами. Воздействие же ультразвука приводит, по-видимому, к заметному снижению диффузионных ограничений на протекание реакций, благодаря чему и наблюдаются довольно высокие скорости твердофазных реакций в относительно мягких условиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Проблемы экологии и ресурсосбережения в промышленности. Межвуз. сб. науч. тр. Самара, 1991.
2. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1986.
3. Ениколов Н.С. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 9. С. 2289.
4. Маргулис М.А. Основы звукохимии. М.: Высшая школа, 1984.

Various Methods of Using Ultrasound in Solid Phase Chemical Reactions

N. S. Enikolopov[†], O. V. Abramov, B. B. Khanykaev, V. P. Volkov,
E. E. Gasparyan, and N. S. Khanykaeva

*Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences,
ul. Profsoyuznaya 70, Moscow, 117393 Russia*

Abstract – Various methods of using ultrasound in solid phase chemical reactions were investigated. The reaction of the decomposition of ammonium dichromate; of substitution in the systems containing metal-metal oxide or carboxylic acid-metal oxide; of synthetic organic dyes taking place in a two component system (yellow dye), in a three component system ("Bismarck brown") and in a four component system ("pigment red Zh") were investigated. It was shown that using ultrasound increases the rate of reaction in the solid phase and exceeds the rate of these reactions in the liquid phase by several orders of magnitude.