

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. А. КАРЖАВИНА

**ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЙ НА СКОРОСТЬ ВОССТАНОВЛЕНИЯ
ДВУОКИСИ УГЛЕРОДА УГЛЕРОДОМ**

(Представлено академиком М. В. Кирпичевым 26 V 1950)

В известных до сих пор работах изучение скорости восстановления CO_2 углеродом производилось при давлениях, не выше атмосферного. Между тем изучение скорости этой реакции при повышенных давлениях, особенно при тех, которые применяются в современных газогенераторах, работающих под давлением (10—20 атм.), представляет несомненный практический и теоретический интерес.

В настоящей работе приводятся результаты изучения скорости восстановления двуокиси углерода, полученные при температуре около 1000° и давлениях от атмосферного до 15 ата на слое древесного и электродного углей. Принцип исследования заключался в пропускании двуокиси углерода через слой угля в установке, приспособленной для работы под давлением. Создание давления осуществлялось при помощи сжатого газа (двуокиси углерода или ее смеси с азотом), подаваемого из баллона. Понижение давления производилось после прохождения газа через испытуемый образец угля.

Принципиальная схема установки приведена на рис. 1. Наружная реакционная трубка имела диаметр около 30 мм и была изготовлена из жароупорной стали. Слой угля помещался во внутренней реакционной трубке (кварцевой), имеющей диаметр в уширенной части 16 мм. Слой угля помещался на слое фарфоровой насадки. В середину угольного слоя вводилась платино-платинородиевая термопара, заключенная в тонкую соломку. Термопара закреплялась герметически в нижней объемной части реакционного аппарата при помощи резиновой прокладки и зажимающей пробки с центральным отверстием для выпуска проволок. Указанная нижняя часть аппарата имела охлаждение, что

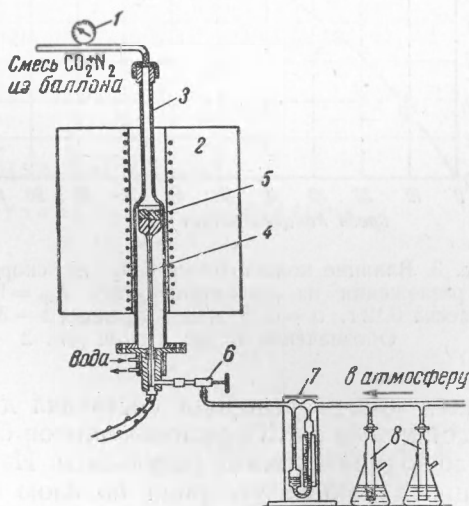


Рис. 1. Схема установки для изучения скорости восстановления углекислоты под давлением, 1—манометр, 2—электрическая печь, 3—наружная трубка из нержавеющей стали, 4—внутренняя кварцевая реакционная трубка, 5—термопара, помещенная в слой угля, 6—вентиль Гофера, 7—реометр, 8—газовые пипетки

позволило осуществить герметическое присоединение кварцевой трубки к корпусу с помощью каучуковой пробки.

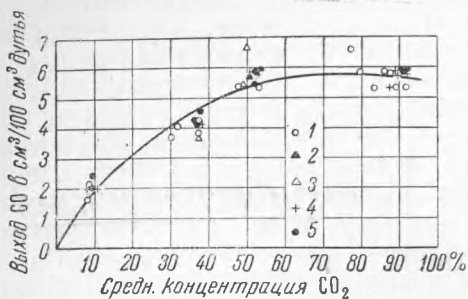


Рис. 2. Влияние концентрации CO_2 на скорость ее разложения на электродном угле, $T_{\text{ср}} = 990^\circ$. Навески 0,77 г; $v = 0,29$ л/мин. Фракция 2—3 мм. 1—1 ата, 2—2 ата, 3—3—4 ата, 4—6 ата, 5—11—13 ата

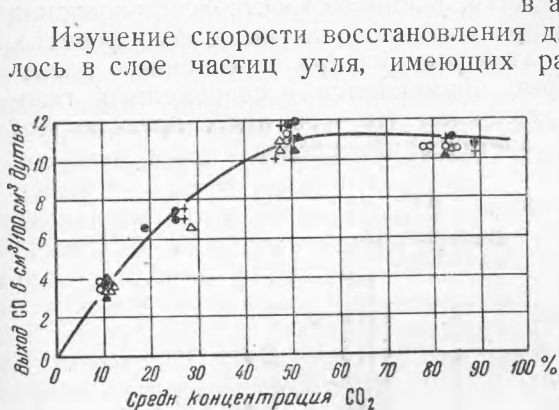


Рис. 3. Влияние концентрации CO_2 на скорость ее разложения на древесном угле. $T_{\text{ср}} = 990^\circ$. Навеска 0,12 г. $v = 0,29$ л/мин. Фракция 2—3 мм. Обозначения те же, что на рис. 2

выход окиси углерода составлял до 12% CO . При столь небольшом восстановлении CO_2 условия опытов были весьма устойчивы, что позволяло получать точные результаты. Изменения температуры и концентрации двуокиси углерода по слою были весьма небольшими.

Следует отметить, что при температуре опытов 990° реакция не дает первого порядка при CO_2 . Как видно из рисунков, повышение концентрации CO_2 выше 50% не оказывает заметного влияния на выход окиси углерода. Подобная зависимость от концентрации двуокиси углерода была впервые обнаружена В. С. Альтшулером (1) при температурах $950 - 1050^\circ$ на электродном и древесном углях. Порядок реакции при разных температурах при нормальном давлении подробно изучался в других наших опытах.

В опытах второй серии (рис. 4) изучалась скорость реакции при высоких степенях разложения CO_2 и при давлениях до 15 ата. Опыты производились на древесном угле фракции 2—3 мм на слое разной высоты при средней температуре реагирования 990° . Как видно из рис. 4, где приведен состав реакционного газа, получающийся на слое высотой до 25 мм, практически при любой степени восстановления двуокиси углерода до 20% остаточной CO_2 заметного влияния давле-

Реакционный аппарат помещался в своей средней части в электрическую печь, температура которой регулировалась с точностью до 10° автоматически с помощью терморегулятора. Количество выходящего реакционного газа измерялось посредством реометра, поставленного на выходе газа, с последующим пересчетом газа на исходное количество двуокиси углерода. Отбор реакционного газа на анализ производился в пипетки, наполненные глицерином, чем избегалась потеря CO_2 . Анализ газа производился обычным образом в аппарате типа ОРСА.

Изучение скорости восстановления двуокиси углерода производилось в слое частиц угля, имеющих размер 2—3 мм при скорости пропускания CO_2 около 300 мл/мин. В опытах первой серии, проведенных на древесном и электродном углях, изучалось влияние концентрации двуокиси углерода на скорость реакции при давлениях 1 ата; 2 ата; 3—4 ата; 6 ата и 11—13 ата. Как видно из рис. 2 и 3, где даны выходы окиси углерода в зависимости от средней концентрации CO_2 в газе, никакого заметного влияния давления на скорость реакции не обнаруживается. В указанных опытах

ния на скорость реакции не обнаруживается. Непропорциональность выхода окиси углерода по высоте слоя объясняется не только снижением действующей концентрации двуокиси углерода по слою, но

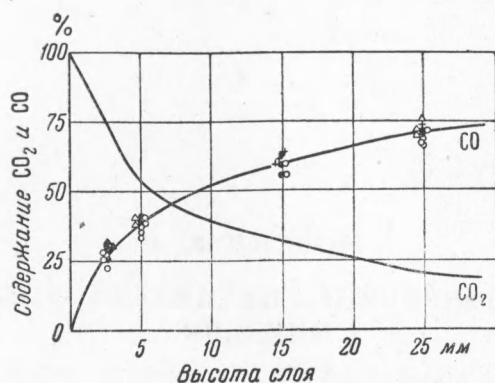


Рис. 4. Разложение углекислоты по слою древесного угля. $T_{ср} = 990^{\circ}$. $v_{ср} = 240$ л/мин. Фракция 2—3 мм. Начальное содержание CO₂ 90—93%. Обозначения те же, что на рис. 2

также изменением температуры по слою при разных степенях разложения CO₂.

Автор приносит благодарность чл.-корр. АН СССР З. Ф. Чуханову за ценные советы и указания.

Экспериментальная часть работы выполнена совместно с Н. Н. Усачевой.

Поступило
25 V 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. С. Альтшулер и З. Ф. Чуханов, ДАН, 28, № 8 (1940).