

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Д. С. ЦИКЛИС

ОБРАЗОВАНИЕ АММИАКА ПРИ АДИАБАТИЧЕСКОМ СЖАТИИ
АЗОТО-ВОДОРОДНОЙ СМЕСИ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 2 IV 1953)

Исследуя химическую реакцию при высоких давлениях и температурах, экспериментатор лишен возможности избежать влияния разогретых металлических деталей, стенки аппарата или материала нагревательного элемента на течение реакции. Создание высоких давлений и температур при адиабатическом сжатии газа позволяет проводить исследование в таких условиях, когда влияние разогретой стенки исключено. Представляло интерес исследовать в таких условиях возможность образования аммиака из азото-водородной смеси в отсутствие катализатора при высоких давлениях и температурах.

Мы провели такое исследование на установке адиабатического сжатия газов конструкции Ю. Н. Рябина (1), построенной по его чертежам. Кратковременность процесса сжатия (0,01—0,02 сек.) позволяет предполагать, что за время опыта стенка ствола адиабатической установки не успеет разогреться.

Для проведения опытов мы приготовили азото-водородную смесь, содержащую 75% водорода и 25% азота, и тщательно очистили ее от кислорода сначала медно-аммиачным раствором, а затем раствором хлористого марганца в едком калии под давлением. Содержание кислорода в очищенной смеси не превышало 0,005%. Мы также специально убедились в отсутствии в смеси аммиака. Чтобы избежать попадания воздуха в смесь при заполнении ствола установки, ствол и все линии заполнения тщательно откачивали вакуум-насосом, после чего их заполняли азото-водородной смесью под давлением выше атмосферного. Такая процедура повторялась два раза.

Высокие требования к чистоте смеси диктовались теми соображениями, что присутствие кислорода могло привести к образованию (при адиабатическом сжатии) окислов азота, из которых в дальнейшем мог образоваться аммиак.

Для оценки выхода аммиака в условиях адиабатического сжатия нужно было прежде всего подсчитать температуру, которая могла развиться при сжатии азото-водородной смеси. Приняв, что процесс сжатия протекает по изэнтропе, получаем известное соотношение:

$$\left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{k}{k-1}} = \frac{P}{P_0},$$

где P_0 и P — начальное и конечное давления опыта; T_0 и T — начальная и конечная температуры; k — отношение c_p и c_v

Температура газа при сжатии тем больше, чем больше давление сжатия или начальная температура T_0 . Практически регулировать темпе-

ратуру сжатого газа можно, изменяя степень сжатия, т. е. создавая различное давление разгоняющего поршень газа или изменяя давление заполнения ствола азото-водородной смесью.

Зная отношение c_p/c_v для азото-водородной смеси и давление сжатия, измеряемое крещерным манометром (1), нетрудно получить график зависимости температуры азото-водородной смеси от давления (см. рис. 1).

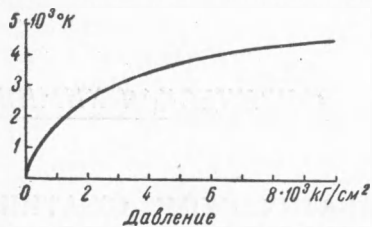
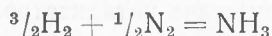


Рис. 1. Зависимость температуры азото-водородной смеси от давления

Значения константы равновесия для реакции синтеза аммиака вычислены только до температуры 1225°K (2), и для того, чтобы судить о возможных выходах аммиака при интересующих нас температурах $4000\text{—}5000^\circ\text{K}$, мы экстраполировали значение константы равновесия по графику $\lg K_p$ против $\frac{1}{T}$.

Приближенно определив значение K_p для интересующей нас области температур, мы, на основе общих термодинамических соображений, приняв, что азото-водородная смесь с малым содержанием аммиака при таких высоких температурах ведет себя как идеальный газ, и считая мольные доли азота и водорода в смеси постоянной величиной (вследствие малых выходов аммиака), получили выражение для подсчета мольной доли аммиака при адиабатическом сжатии.

Исходя из реакции



получаем для мольной доли аммиака N_{NH_3}

$$N_{\text{NH}_3} = 0,1625 K_p P.$$

При максимальном давлении $10\,000\text{ кг/см}^2$ равновесный процент аммиака в газовой смеси не превышает 0,4. Интересно отметить, что при понижении давления, несмотря на понижение температуры, равновесный выход аммиака должен падать (рис. 2).

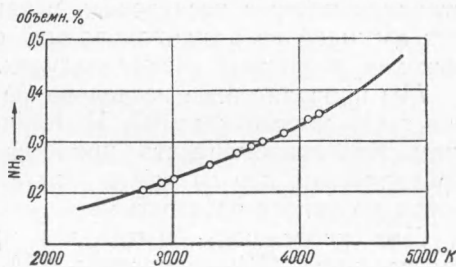


Рис. 2. Равновесный выход аммиака

Для определения в газе малых количеств аммиака мы применили чувствительный метод определения по изменению цвета реактива Несслера, сравнивая пробу со стандартной шкалой на оптическом компараторе. Опыт проводили следующим образом: установку заполняли азото-водородной смесью с указанными предосторожностями, после чего производили выстрел (в большинстве опытов был применен однократный цикл с вылетающим клапаном (1)), и вытесняли содержимое ствола поршнем в эвакуированную пипетку. Затем в пипетку вводили дистиллированную воду, не содержащую иона аммония, тщательно взбалтывали пробу и определяли в ней аммиак. Расчет вели на то количество газовой смеси, которая была выпущена в ствол до опыта.

Проделанные опыты показали, что при сжатии азото-водородной смеси на адиабатической установке, т. е. до давлений порядка $3000\text{—}10000\text{ ат}$ и температур порядка $2000\text{—}4000^\circ\text{K}$, образуется аммиак.

Таким образом, можно считать установленным, что из азото-водородной смеси можно получить аммиак и в отсутствие катализатора.

Вместе с тем необходимо отметить, что выход аммиака, который не превышал 20% от равновесного (если считать, что равновесный состав для этих условий был вычислен без заметной ошибки), в значительной степени зависит от состояния поверхности ствола.

Выход всегда был больше на свежей поверхности, т. е. при проведении опыта на только что очищенной установке, и быстро падал при проведении повторных опытов.

Очистка поверхности промывкой растворителями (эфиром, бензином, спиртом) с последующей промывкой водой и сушкой всегда давала резкое увеличение выхода. Аналогичный, но несколько меньший эффект получался при «отдыхе» поверхности, т. е. если между опытами был разрыв не менее 2—3 суток. Мы пытались менять характер поверхности лужением торца поршня, но это не приводило к изменению выхода. Заметного изменения выхода не наблюдалось и при нанесении на торец поршня эфира, бензина, воды и др. и испарения их без последующей очистки поверхности.

Вместе с тем выход аммиака явно зависит от давления и температуры. Понижение температуры (а следовательно, и давления) ведет к прекращению образования аммиака.

На рис. 3 представлена кривая, проведенная через точки, показывающие выход аммиака на чистой поверхности. Как видно из рисунка, увеличение давления и температуры приводит к росту выхода, что соответствует ходу кривой равновесного выхода. Повидимому, влияние давления сказывается в большей степени, чем влияние температуры.

Интересно отметить, что, наполняя установку чистым аммиаком и анализируя полученные после выстрела газы, мы не обнаружили присутствия водорода, что указывает на отсутствие в этих условиях реакции распада аммиака.

Мы пытались определить температуру поверхности ствола и поршня, нанеся на торец последнего метки так называемыми термокарандашами, т. е. составами, меняющими свой цвет при 65, 150, 200, 400 и 600° С. Несмотря на то, что по расчету температура в опытах достигала 4000° К, никакого изменения цвета карандашей не наблюдалось. За время опыта окраска измениться не успевала. Это может служить косвенным доказательством того, что и температура стенки также не может успеть измениться за такой короткий промежуток времени.

Таковы экспериментальные факты, которые требуют своего объяснения.

Автор выражает благодарность И. Р. Кричевскому за помощь в работе, а также Ю. Н. Рябинину, любезно предоставившему нам чертежи сконструированной им адиабатической установки.

Государственный научно-исследовательский
и проектный институт азотной промышленности

Поступило
26 III 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Ю. Н. Рябинин, ЖЭТФ, 23, 461, 468, 564 (1952). ² С. С. Stephenson, Н. О. McMahon, J. Am. Chem. Soc., 61, 437 (1939).

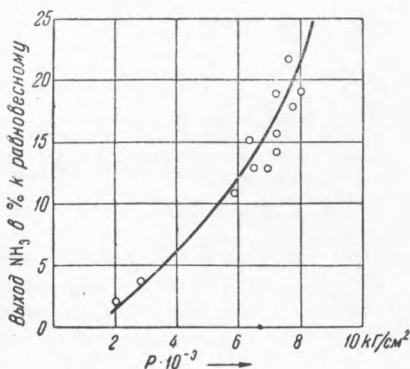


Рис. 3. Выход аммиака при адиабатическом сжатии