

Ю. Н. РЯБИНIN, А. М. МАРКЕВИЧ и И. И. ТАММ

РОЛЬ ЗАКАЛКИ В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ И РАЗЛОЖЕНИЯ МЕТАНА ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ И СВЕРХВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 27 XI 1953)

Многие конечные продукты реакций, протекающих при высоких температурах, образуются не в результате одного прямого акта, а путем ряда последовательных элементарных реакций. В ходе таких элементарных актов возникает и уничтожается целый ряд промежуточных соединений⁽¹⁾. Независимо от того детального механизма, по которому протекает реакция, все такие соединения характеризуются тем, что они, в отличие от конечных продуктов, при температуре реакции неустойчивы. В условиях реакции концентрация ряда таких соединений может во много раз превышать их равновесные значения, определяемые константой равновесия и температурой в реакционной зоне. В этих условиях содержание таких соединений определяется соотношением констант скоростей отдельных элементарных реакций и зависит от концентраций исходных компонентов и от всех условий опыта.

Чтобы использовать такие соединения, их нужно извлечь из реакционной зоны и охладить до комнатной температуры. Однако в процессе охлаждения, во всяком случае в начальной его стадии, реакция продолжается, что приводит к изменению концентраций искоемых соединений. Чем медленнее будет вестись процесс охлаждения, тем полнее пройдет реакция и тем ближе будет состав смеси соответствовать равновесному состоянию при комнатной температуре, в котором многие компоненты имеют ничтожную концентрацию.

Следовательно, для того чтобы получить значительные концентрации таких соединений, их следует извлекать из реакционной зоны, останавливая реакцию на некоторой промежуточной стадии. Это можно осуществить, пользуясь методом «закалки», т. е. путем быстрого охлаждения продуктов реакции.

Роль закалки аналогична также и для реакций другого типа, когда исследуемые вещества образуются при высокой температуре в качестве конечных продуктов (например, окись азота или синильная кислота, равновесная концентрация которых при комнатной температуре ничтожна). В этом случае для их извлечения в больших концентрациях необходима закалка, так как при высоких температурах реакция подвижна и в процессе понижения температуры будет происходить разложение искоемых веществ.

При ведении процесса в условиях относительно высоких скоростей реакции осуществить закалку реагирующей смеси сложно. Полное время, за которое реакция протекает до конца, мало. Это затрудняет возможность прекращения реакции на какой-либо промежуточной стадии, так как требует очень большой скорости охлаждения. Если время

охлаждения сравнимо с полным временем реакции, то при таком режиме реакция будет продолжаться и в процессе охлаждения, и концентрации продуктов, которые будут определены в охлажденной до комнатной температуры реакционной смеси, не будут соответствовать тем, которые имели место в зоне реакции при больших ее скоростях. Следовательно, для получения надлежащего эффекта скорость охлаждения должна быть достаточно велика, и тогда метод закалки позволяет получать продукты реакции в концентрациях, превышающих их равновесные величины при комнатной температуре.

Для количественного описания режима закалки требуется знание кинетических закономерностей реакции и констант скоростей элементарных актов. Для большинства реакций они еще полностью не установлены, вследствие чего производить расчеты выхода оказывается возможным лишь в отдельных случаях (2).

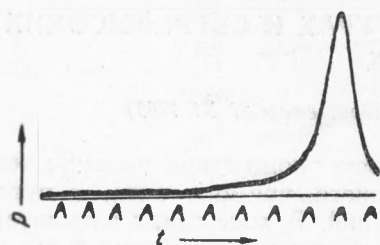


Рис. 1. Индикаторная диаграмма адиабатического сжатия воздуха до максимального давления 2170 кг/см^2 . Интервалы времени даны через 10^{-4} сек.

Однако качественная сторона явления совершенно ясна, и можно с полной определенностью утверждать, что чем выше скорость охлаждения, тем точнее анализ охлажденной смеси позволит судить об истинной концентрации отдельных соединений, образующихся в ходе реакции.

Располагая установкой, позволяющей осуществлять очень быстрое охлаждение продуктов реакций, протекающих при высоких температурах и высоких давлениях, мы попытались проверить изложенные соображения опытным путем.

В настоящей работе мы провели разведочные опыты, пытаясь выяснить, какие продукты реакции можно получить при быстром адиабатическом сжатии и расширении метановых смесей различного состава при высоких концентрациях и температурах, т. е. в области больших скоростей реакции.

Исследование проводилось на адиабатической установке (3), которая позволяла осуществлять весь цикл сжатия и последующего расширения газа за малые промежутки времени. В течение этого времени испытуемая газовая смесь, находившаяся вначале при атмосферном давлении, подвергалась адиабатическому сжатию до давлений в несколько тысяч атмосфер и вновь расширялась до первоначального давления. Особенность режима работы адиабатической установки заключается в том, что давление испытуемого газа резко возрастает лишь к концу сжатия. Это иллюстрирует рис. 1. Соответственно изменению давления меняется и температура сжимаемого газа. Расчет показывает, что скорость изменения температуры сжатого газа может быть доведена до 10^6 — 10^7 град/сек. Исследованию подвергались метано-воздушные, метано-кислородные и метано-аргоновые смеси. Мы использовали природный метановый газ, состоявший из 94% метана, 3% высших углеводородов и 3% азота, и технический аргон, состоявший из 86% аргона и 14% азота. Подвергнутая адиабатическому сжатию смесь через 1—2 сек. после опыта отбиралась в эвакуированную стеклянную колбу и подвергалась химическому анализу.

Результаты проведенных разведочных опытов сведены в табл. 1, в которой приведены: исходный состав смеси перед опытом, максимальное давление сжатия p_m , максимальная степень сжатия ϵ , характеризующая концентрацию компонентов в смеси, данные анализа продуктов реакции, найденных в сжимавшейся газовой смеси, в процентах к начальному объему смеси и примерные значения температур смеси в

Таблица 1

Исходный состав смеси в %				P_m кг/см ²	ϵ	В продуктах реакции обнаружено
метан	воздух	кис-лород	техн. аргон			
91	9	—	—	3200—7000	475—760	NH ₃ обнаруж. качеств.
87,5	12,5	—	—	3100—8100	450—700	NH ₃ обнаруж. качеств.
85	15	—	—	5300—8100	590—810	NH ₃ следы, CH ₂ O следы, NO нет
				700—3100	180—400	NH ₃ нет
75	25	—	—	6800	640	NH ₃ следы, CH ₂ O следы
50	50	—	—	250—3300	—	Сажи нет, CH ₂ O до 0,1%
				150—180	—	Сажи нет, CH ₂ O нет
40	60	—	—	200—2000	—	Сажи нет, CH ₂ O до 0,1%
				200	76	Сажи нет
35	65	—	—	980—2700	125—230	Сажа
				150	—	CH ₂ O обнаруж. качеств.
25	75	—	—	1500	—	CH ₂ O нет
				100	—	Сажи нет
20	80	—	—	320—3600	50—260	Сажа
5,5	94,5	—	—	360—1410	43—102	NO до 1,5%
0	100	—	—	5300—8900	440—730	NO до 1,0%
97	—	3	—	600	235	CH ₂ O нет
				900—4800	260—890	CH ₂ O до 0,6%
				750	—	CH ₂ O нет
94	—	6	—	900—6200	—	CH ₂ O до 1,23%
				600	—	CH ₂ O нет
91	—	9	—	1300—6800	—	CH ₂ O до 2,26%
				630—4250	—	CH ₂ O до 1,0%
90	—	10	—	1900	—	C ₂ H ₂ обнаруж. качеств.
				830—6450	—	Сажи нет
88	—	12	—	1050—5900	485—910	CH ₂ O до 1,85%
				400—5000	—	CH ₂ O до 0,1%
80	—	20	—	600—6600	—	Сажа
				220	—	Сажи нет
70	—	30	—	380—3200	—	Сажа, C ₂ H ₂ обнаруж. качеств.
				400—2400	—	HCN нет
100	—	—	0	100—9000	—	Сажи нет, T = 700°—1300° K
75	—	—	25	7900	—	Сажи нет, T = 1400° K
				2900—5900	—	Сажи нет, C ₂ H ₂ нет, HCN нет, T = 1500—1700° K
50	—	—	50	6150—6800	—	Сажи нет, T = 1700—1800° K
				3900	—	Сажи следы, C ₂ H ₂ следы, T = 2300° K
25	—	—	75	5900—6800	—	Сажа, C ₂ H ₂ обнаруж. качеств., T = 2500—2600° K
				280—300	—	Сажи нет, C ₂ H ₂ обнаруж. качеств., T = 1500° K
				380	—	Сажа, C ₂ H ₂ обнаруж. качеств., T = 1700° K
10	—	—	90	520—1650	—	Сажа, HCN нет, T = 1800—2600° K
				2150	—	Сажа, HCN следы, T = 2900° K
				3300—8300	—	HCN до 1,0%, T = 3300—4500° K

момент максимального сжатия (вычислено в предположении применимости законов идеальных газов). Отметим, что в опытах с образованием сажи анализ на водород не производился. Синильная кислота образовалась из азота, находившегося в техническом аргоне и в метановом газе в виде примеси. Непредельные углеводороды этиленового ряда в продуктах реакции обнаружены не были (по поглощению бромной водой).

Было установлено, что при сильных адиабатических сжатиях указанных смесей получают следующие продукты окисления и разложения метана.

В метано-воздушных смесях, бедных кислородом, образуется аммиак. Из этих опытов видно, что при высоких давлениях аммиак может образовываться и без наличия специальных катализаторов. Этот вывод подтверждается также работой Д. С. Циклиса ⁽⁴⁾, который наблюдал образование аммиака при сильных адиабатических сжатиях азото-водородной смеси.

В метано-кислородных смесях образуется формальдегид.

В азото-кислородных смесях образуется окись азота.

За время реакции в наших условиях сжатия метан оказывается термически стойким до температуры 1700° К (при давлении 380 кг/см² в смеси 10% метана и 90% аргона). Здесь следует учитывать тот факт, что высокое давление должно, согласно принципу Ле-Шателье, тормозить разложение метана, так как последнее идет с увеличением объема. При температурах выше 1700° К начинается разложение метана с образованием сажи. Этому обычно сопутствует образование ацетилена. В смесях метана с аргонем, в которых удается получить очень высокие температуры (выше 2900° К), образуется синильная кислота.

Таким образом, нам удалось получить при высоких температурах и давлениях (при которых реакции идут весьма быстро) ряд указанных соединений. Это является доказательством высказанного выше предположения о том, что при помощи быстрого охлаждения — закалки продуктов реакции — можно регулировать ход реакции, останавливая ее на некоторой промежуточной стадии и извлекая соединения в таких количествах, которые иным путем в подобных условиях извлечь не удастся.

Поступило
26 XI 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. М. Эмануэль, ДАН, 59, 1137 (1948). ² Я. Б. Зельдович, П. Я. Садовников, Д. А. Франк-Каменецкий, Окисление азота при горении, 1947, ³ Ю. Н. Рябинин, ЖЭТФ, 23, 461 (1952). ⁴ Д. С. Циклис, ДАН, 91, 327 (1953).