

НЕКОТОРЫЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В СРЕДЕ ВОДНЫХ ФЛЮИДОВ

©2019 г. ¹М.Ю. Синев*, ¹Ю.А. Гордиенко, ¹Е.А. Пономарева,
²Ю.Д. Ивакин

¹ *Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия*

² *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Россия*

*mysinev@yandex.ru

Поступила в редакцию: 11.04.2019 г. Прошла рецензирование: 25.04.2019 г.

Принята к публикации: 25.04.2019 г.

Рассмотрен ряд аспектов экспериментального исследования процессов с участием водных флюидов при температурах, приближающихся к критической (647 К) и выше нее в статическом режиме. Особое внимание уделяется возможному возникновению артефактов и ошибок в интерпретации результатов, связанных с градиентами температуры и неконтролируемыми эффектами испарения—конденсации воды. Анализируется роль стенок металлических элементов конструкции реактора (автоклава) как катализатора реакций с участием водных флюидов и влияние процессов теплопереноса на результаты измерений термических эффектов. Показано, что термометрическое исследование динамики газофазных реакций с участием водяного пара и сверхкритического водного флюида без измерения давления в системе и химического анализа продуктов приводит к неопределенности результатов и невозможности выявить наиболее важные особенности кинетики и механизма процесса.

Ключевые слова: водный флюид, сверхкритическая вода, испарение, конденсация, окисление водорода, кинетика, механизм, катализ.

ВВЕДЕНИЕ

Анализ закономерностей химических процессов в среде плотных флюидов сопряжен со значительными сложностями, которые связаны как с постановкой эксперимента, так и с интерпретацией получаемых результатов. В целом, их можно назвать методическими и методологическими, хотя они имеют зачастую разное происхождение. Эти сложности дополнительно возрастают, когда плотный флюид является не просто «инертной» средой, но может непосредственно участвовать в химических превращениях. В полной мере это относится к процессам в водных флюидах — в жидкой воде и водяном паре при температурах, приближающихся к критической, и в сверхкритической (СК) воде. Степень сложности особенно возрастает, если в ходе процесса возможно изменение (контролируемое или неконтролируемое) фазового состояния среды. Способность воды взаимодействовать по различным механизмам с широким спектром неорганических и органических веществ, а также с большинством материалов, используемых в лабораторной и промышленной практике, заставляет весьма скрупулезно анализировать возможные причины наблюдаемых в эксперименте явлений, подчас с довольно неожиданной для экспериментатора стороны. Однако такой анализ может не только

помочь избежать ошибок в интерпретации получаемых данных, но и привести к получению новой информации о реагирующей системе и протекающих в ней процессах.

В этой статье рассматриваются несколько аспектов проведения эксперимента в среде водного флюида и некоторые подходы к интерпретации их результатов.

ДИНАМИКА МАССОПЕРЕНОСА В ОБЪЕМЕ РЕАКЦИОННОГО СОСУДА

Одной из особенностей проведения эксперимента в водном флюиде является сложная динамика массопереноса. Следует сказать, что многие процессы, в том числе представляющие практический интерес (синтез материалов, экстракция, переработка сложных природных материалов и различного вида отходов и пр.), в среде суб- и сверхкритических водных флюидов по ряду причин зачастую ведут в аппаратах (реакторах) периодического типа. Это предполагает наличие низкотемпературной стадии загрузки в реактор некоего сырья, реагентов и жидкой воды, возможно — создания дополнительной атмосферы (инертной или, наоборот, реакционной) и последующего нагрева до температур, при которых предполагается протекание химического процесса. При этом в реакционном аппарате относительно большого объема, работающем в режиме внешнего обогрева, неизбежно возникают градиенты температуры. При достижении величин параметров состояния в области фазовых переходов, наличие градиента температуры может приводить к появлению фазы жидкой воды в тех зонах реакционного объема, где это не предполагалось при планировании эксперимента. В зависимости от существа исследуемого объекта и от того, в какой фазе процесса образуется жидкость, ее появление может приводить к различного рода нарушениям запланированного хода опыта. Они, в свою очередь, могут вызывать неконтролируемые искажения результатов эксперимента, либо появление эффектов, объяснение которых без учета динамики возникновения/исчезновения жидкой фазы и особенностей ее переноса в системе может исказить реальную картину процесса.

Примером такого рода является проведение твердофазного синтеза определенных оксидных соединений или фаз обработкой твердых предшественников в среде водного флюида (см., например, [1—4]). Такая обработка может вестись как жидкой водой или водяным паром ниже критической точки, так и водным флюидом различной плотности выше критической температуры. Результат — кинетика процесса, свойства синтезируемого продукта — может сильно зависеть от фазового состояния воды при обработке.

На рис. 1 схематично изображено два стандартных варианта организации эксперимента в обогреваемом реакторе периодического действия — автоклаве. Вариант (А) предполагает помещение автоклава в горячую зону термостата большого объема; в этом случае в ходе эксперимента температуру всех стенок автоклава (боковой цилиндрической поверхности и торцов) можно считать одинаковой. В случае варианта (Б) обогрев ведется с помощью обогревателя (например, электрической печи сопротивления), расположенного на внешней боковой поверхности автоклава. Безусловным преимуществом варианта (Б) является возможность расположения на верхнем торце (крышке) автоклава элементов ввода датчиков температуры и давления, а также систем подачи газов и отбора проб. Однако в этом случае практически невозможно организовать нагрев таким образом, чтобы температуры боковой поверхности и верхнего торца автоклава были одинаковыми:

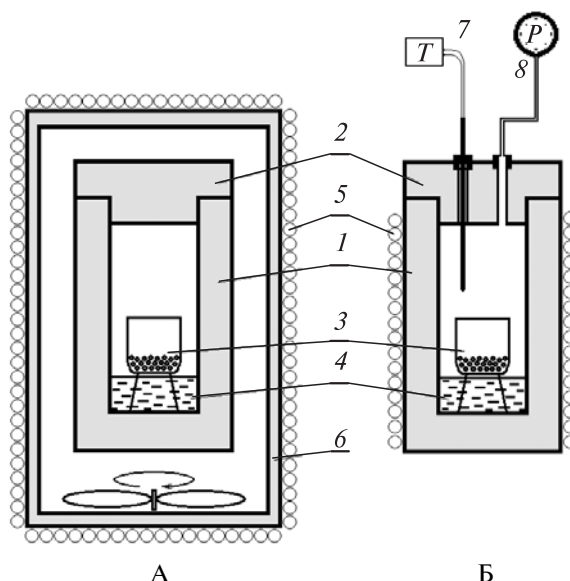


Рис. 1. Схематическое изображение автоклавов для обработки твердых образцов в водном флюиде:

А — простейший автоклав, загружаемый в печь обогрева; Б — автоклав с автономной системой индивидуального обогрева и возможностью измерения температуры и давления; 1 — корпус автоклава; 2 — крышка автоклава; 3 — контейнер с твердым образцом на подставке; 4 — вода, залитая в автоклав перед началом эксперимента; 5 — обмотка электрической печи сопротивления; 6 — корпус внешнего термостата; 7, 8 — системы измерения температуры и давления соответственно

его крышка неизбежно имеет более низкую температуру по сравнению с боковыми стенками и, возможно, дном, теплоизоляция которого гораздо более легко достижима.

Предположим, что задача состоит в проведении обработки твердого образца докритическим водяным паром или сверхкритическим (СК) водным флюидом, т. е. контакт образца с фазой жидкой воды должен быть исключен. В этом случае — как изображено на рис. 1 — в начале эксперимента вода заливается непосредственно в автоклав, а образец помещается в дополнительный контейнер (тигель) с высокими стенками. Если далее в процессе эксперимента в варианте А все стенки автоклава имеют одинаковую температуру и процесс нагрева осуществляется достаточно медленно для равномерного прогрева системы, по мере испарения воды не создается условий для конденсации воды на каких-либо элементах внутреннего объема и попадания жидкости на образец. Именно таким образом организован эксперимент при проведении синтезов, описанных в работах [1–4].

Иная ситуация складывается в случае (Б). Если температура стенок и дна автоклава в ходе эксперимента выше, чем у крышки, при нагреве со стороны боковой поверхности возникает разность температур между ней и относительно холодной крышкой. Это неизбежно создает условия для конденсации воды на крышке автоклава, поскольку при относительно небольшом его объеме давление паров воды в системе должно выравниваться и соответствовать давлению ее насыщенного пара при температуре наиболее холодной зоны. При этом в горячей зоне должно происходить непрерывное кипение (как в колбе с обратным холодильником), так как давление паров воды в системе будет неизбежно ниже давле-

ния ее насыщенного пара в горячей зоне. При отсутствии в автоклаве контейнера с образцом происходил бы непрерывный процесс испарения—переконденсации воды ввиду образования жидкой фазы на холодной горизонтальной поверхности крышки и отрыва ее капель или стекания вниз, например, по чехлу для термопары. При наличии же контейнера велика вероятность того, что капли жидкой воды будут попадать именно в контейнер, и образец будет проходить обработку не парами, а жидкой водой до достижения на крышке автоклава и внутри контейнера температуры перехода всей массы воды в паровую или СК-фазу.

Модельный эксперимент был проведен в автоклаве марки СК-500 (поставщик — ЗАО «ШАГ», Москва, Россия; внутренний объем 100 мл) по схеме, изображенной на рис. 1Б. Твердый образец корунда помещали в дополнительный контейнер на подставке, воду заливали во внешний объем автоклава. После этого производили нагрев до 300 °С. После охлаждения системы в контейнере было обнаружено значительное количество воды, в которую оказался полностью погруженным твердый образец. Таким образом, достичь желаемого результата — проведения обработки образца водяным паром, а не жидкой водой — в этом опыте не удалось.

В описанном случае относительно простым выходом из положения может оказаться использование негерметичного внутреннего контейнера с крышкой, предотвращающей попадание конденсата с элементов конструкции автоклава внутрь контейнера с образцом. Пример такого контейнера приведен на рис. 2 (см. цв. вкладку).

Технически более сложным является вариант с обогревом верхней крышки автоклава. Он может применяться для термостатирования и лабораторных автоклавов, и более крупных технологических аппаратов. На рис. 3 (см. цв. вкладку) приведена часть установки для термопаровой обработки твердых веществ. Реактор объемом 125 л и его крышка помещены в отдельные термостаты (1) и (2), соответственно, а датчики температуры и давления соединяются с блоком КИП (4) посредством относительно тонких магистралей (5), утечкой тепла по которым в первом приближении можно пренебречь. В этом случае также используются внутренние контейнеры для воды и обрабатываемого твердого вещества, которые собираются в «этажерку» таким образом, чтобы юбочка на основании контейнера закрывала нижний контейнер, т. е. дно верхнего контейнера — крышка нижнего. Всего в сборке пять контейнеров; в описываемом здесь эксперименте для проведения синтеза корунда в четыре верхних контейнера загружали 10—17 кг $\text{Al}(\text{OH})_3$ (гидраргиллита), а в нижний — заливали воду (10 л). При испарении воды водный флюид проникает в контейнер через щель между стенками и крышкой. В случае возникновения конденсата в верхней части автоклава, он собирается каплеборником в центральную трубу, по которой проходит карман для термопары. В качестве дополнительной меры для исключения конденсации воды на крышке температура задается так, чтобы верх автоклава был нагрет на 4—5 °С выше, чем его нижняя часть.

Несмотря на предпринимаемые предосторожности, полного отсутствия градиентов температуры в системе добиться не удастся, о чем говорят измерения температуры. На рис. 4 приведены данные измерения во времени хода температуры двумя термопарами, горячий спай одной из которых расположен у внешней стенки автоклава; вторая термопара находится внутри кармана, проходящего по оси автоклава, и фиксирует температуру внутри «сборки» контейнеров с твердым материалом на расстоянии 1/3 высоты от дна. На зависимостях показаний термопар

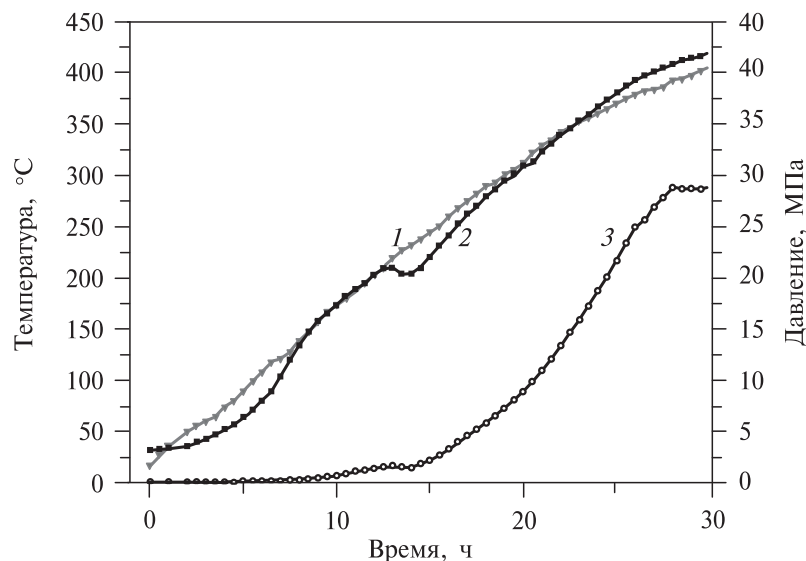


Рис. 4. Параметры процесса, фиксируемые при нагреве автоклава в ходе термопаровой обработки гидраргиллита:

1 — температура внешней стенки автоклава; 2 — температура внутри автоклава; 3 — давление

от времени можно выделить несколько участков. В первой фазе нагрева (до ~9 ч) происходит активное испарение залитой при загрузке автоклава воды, в результате чего температура внутри сильно отстает от температуры внешней стенки. Давление в автоклаве на этом этапе растет в соответствии с законом Клапейрона—Клаузиуса, отслеживая, таким образом, изменение температуры. На втором этапе (~9—12 ч) при достижении ~160 °C происходит выравнивание температур: плотность паров воды растет, скорость испарения воды замедляется, и тепловой поток от нагревателя компенсирует потерю тепла на испарение воды.

При коэффициенте заполнения автоклава водой 0,08 (10 л воды при объеме 125 л) полное испарение должно было бы произойти при температуре не ниже 333 °C, а с учетом уменьшения внутреннего свободного объема за счет объемов контейнеров и твердого материала — при более высокой температуре. Однако еще до достижения этой температуры на кривых нагрева наблюдается участок (от ~12,5 до 20 ч, или ~210—325 °C), который представляет особый интерес. Он характеризуется очевидным обратным ходом температуры в центральной части автоклава относительно внешней стенки. Это связано с протеканием эндотермического процесса разложения гидроксида алюминия. Важно отметить, что, несмотря на выделение в результате этой реакции дополнительного количества воды, давление внутри автоклава не возрастает, а, наоборот, даже несколько снижается. Такое поведение давления связано со снижением температуры и, поскольку оно наблюдается до полного испарения воды в системе, может свидетельствовать об образовании дополнительного количества жидкости в наиболее холодной части реактора. Это указывает на то, что дополнительное количество воды, выделяющейся при разложении гидраргиллита, должно обеспечивать присутствие в наиболее холодной части автоклава жидкой фазы вплоть до момента достижения критической температуры. При этом наиболее активная фаза химического превращения протекает в присутствии насыщенного водяного пара вплоть до температуры критической точки воды.

Проведенный анализ показывает сложность картины изменения параметров состояния даже в ходе относительно простой химической реакции и важность изменения одновременно не менее двух параметров системы (в данном случае — температуры и давления) для выявления важных особенностей протекания процесса.

Описанные выше технические решения позволяют в какой-то мере избежать негативного влияния перекомденсации воды и нежелательного попадания ее на образец. Однако они не всегда могут предотвратить более сложные неконтролируемые эффекты, вызываемые фазовыми переходами в воде. Перечислим лишь некоторые из них.

1. Если к моменту достижения критической температуры в системе сохраняется жидкая фаза (в том числе — за счет воды, которая дополнительно образуется в химической реакции), непосредственно в критической точке возникают флуктуации плотности; при наличии градиентов температур и ввиду зависимости давления воды от температуры могут возникать сложные динамические явления, например, вихревые потоки, сильно усложняющие картину тепло- и массопереноса.

2. Возникновение застойных зон, содержащих жидкую воду; такие зоны могут служить буферами, в которых концентрируются отдельные компоненты реакционной смеси, например — низколетучие или хорошо растворимые в жидкой воде; это может приводить к разнонаправленным последствиям:

(а) хорошо растворимые компоненты выводятся из реакции, в результате чего их действующая концентрация отличается от расчетной и возникают ошибки в кинетическом описании;

(б) в процессе прогрева реактора при достижении температуры в застойной зоне выше точки росы, либо выше критической температуры, возможен резкий вброс реакционных компонентов в объем реактора и всплеск скорости процесса, который может ошибочно интерпретироваться как «неаррениусовский» рост реакционной способности.

3. Циркулирующие восходящие потоки пара и нисходящие потоки жидкости при непрерывном процессе испарения/перекомденсации воды могут приводить не только к дополнительному перемешиванию в реакторе, но и к непрерывному пространственному переносу отдельных компонентов из одной зоны системы в другую. Это будет приводить к неравномерному распределению компонентов в системе и оказывать влияние на скорость реакции, не описываемое законами химической кинетики.

4. Различие молекулярной подвижности и реакционной способности в жидкой и паровой фазах может также неконтролируемым образом сказываться на скоростях процессов в системе ввиду наложения более простых (диффузионные осложнения) и более сложных (например, «клеточного») эффектов.

ХИМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ВОДЫ

На том аспекте обсуждаемой темы, который связан с высокой химической активностью воды, нет смысла останавливаться подробно. Способность воды в суб- и сверхкритическом состояниях вступать в реакции различных типов общеизвестна и широко используется в различных областях науки и практики. Здесь лишь отметим некоторые важные моменты методического характера, связанные с тривиальным фактом: любой процесс, особенно при повышенном давлении, протекает в пространстве, ограниченном некоторыми стенками. Для получения представлений о свойствах реакционной системы, как таковой, в идеале стенки не должны

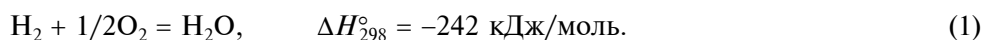
химически влиять на протекающие процессы. В случае водных флюидов с высокими параметрами (температура, давление) требование обеспечения химической инертности в сочетании с высокой механической прочностью приводит к сильному удорожанию аппаратуры, либо вызывает необходимость поиска компромиссных решений. По-видимому, не существует универсальных рекомендаций при выборе материалов для всего возможного спектра процессов, проводимых с участием воды. Но надо при этом весьма аккуратно относиться к возможности применения раз найденных решений для других — пусть и аналогичных на первый взгляд — случаев.

В качестве примера приведем использование нержавеющей стали для изготовления реакционных сосудов. Как известно, эти материалы представляют собой высоколегированные сплавы на основе железа, содержащие в больших количествах несколько других металлов, в том числе переходных — хром, никель, титан, марганец, ванадий и др. Если для каких-то применений их наличие в системе и даже переход в реакционную среду («выщелачивание») не принципиальны, то в других случаях они могут оказывать большое влияние либо на свойства получаемых материалов, либо на протекание процесса. Даже небольшое загрязнение водного флюида ионами переходного металла из материала реактора может привести к неустраняемому загрязнению синтезируемых материалов, а также играть роль активаторов или, наоборот, ингибиторов синтеза.

Кроме того, наряду с повышением химической стойкости и механических характеристик материала, переходные металлы придают его поверхности особые свойства, в том числе — каталитические, которые могут проявляться в случае протекания реакций в присутствии молекулярного водорода или кислорода. В зависимости от существа протекающего химического процесса более высокой каталитической активностью может обладать металлическая поверхность либо в восстановленном, либо, наоборот, в окисленном состоянии. Пример такого рода будет рассмотрен ниже. Здесь же отметим лишь то, что при обработке в водном флюиде состояние поверхности нержавеющей стали в значительной степени изменяется (ср. рис. 2Б и В).

МНОГОФАКТОРНОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ ВОДЫ НА РЕАКЦИОННУЮ СИСТЕМУ

По мере развития технологий с применением водных флюидов с высокими параметрами, системы, с которыми приходится иметь дело исследователям и технологам, все более усложняются. Соответственно, более трудно предсказуемыми становятся возможные эффекты, включающие химическую составляющую и процессы тепло- и массопереноса. Для того, чтобы оценить степень сложности реальных реакционных систем, рассмотрим относительно простой пример, описанный в работе [5]. Ее авторы исследовали реакцию окисления водорода:



Процесс вели в стехиометрических смесях $\text{H}_2\text{—O}_2$, разбавленных (приблизительно в 2,5 раза в мольном отношении) азотом, диоксидом углерода и водяным паром.

Весь дальнейший анализ в данной статье проведен на основании описания экспериментальной методики и результатов, представленных в работе [5] (текст статьи, рисунок и таблица). Перечислим некоторые характеристики использованной установки и параметры эксперимента, которые, на наш взгляд, оказывают принципиально важное влияние на протекание изучаемого процесса и на возможности анализа результатов:

1. Реактор, в котором изучался процесс, изготовлен из нержавеющей стали 12Х18Н10Т, имеющей в своем составе — помимо железа — хром, никель и титан в высоких концентрациях. Металлические Fe и Ni, а также их оксиды и оксид хрома являются известными каталитическими материалами, обладающими высокой активностью в реакциях водорода (гидрирование/дегидрирование, прямая и обратная реакции водяного газа, синтеза метанола и Фишера—Тропша) и окисления (глубокого и парциального) с участием молекулярного кислорода.

2. Реактор помещался в нагревательную печь, которая обеспечивала достаточно равномерный нагрев по всему его объему при отсутствии в нем процессов, протекающих со значительными тепловыми эффектами. Нагрев производился с постоянной скоростью 1 К/мин, предположительно — до 720 К, но реально — до достижения температуры, при которой начиналась реакция окисления водорода. После начала реакции температурный режим развивался уже неконтролируемым образом, хотя оценка авторов [5] показывает, что на температуру стенки протекание реакции в объеме газовой смеси не должно оказывать существенного влияния: по суммарному тепловому балансу разогрев реактора при полном выгорании смеси в адиабатических условиях не должен превышать 6 К.

3. За ходом реакции следили исключительно по изменению температур в двух точках: на внешней поверхности реактора на середине его длины (T_{out}) и внутри него — в центре реакционного объема (T_{in}).

4. Измерения состава газовой смеси не было предусмотрено, а давление в системе измеряли только при загрузке в реактор компонентов исходной реакционной смеси. После достижения конечной температуры 720 К реактор охлаждали до комнатной температуры и измеряли давление реакционной смеси (данные не приводятся). В статье [5], таким образом, нет данных, подтверждающих, что во всех случаях достигалась полная конверсия реагентов — водорода и кислорода.

5. При использовании водород-кислородных смесей, разбавленных азотом и CO_2 , в начале процесса (при комнатной температуре) задавалось суммарное давление ~6,1—6,6 МПа; плотность газовой смеси до начала реакции была постоянной (~ $5,5 \cdot 10^{-2}$ г/см³). В начале опыта в среде водного флюида давление (2,73 МПа) создавалось водород-кислородной смесью (давлением паров воды при ~300 К можно пренебречь). С ростом температуры давление близких по свойствам к идеальному газов возрастает по закону Клапейрона—Менделеева, а давление (и с ним плотность) водяного пара — в соответствии с уравнением Клапейрона—Клаузиуса до полного исчезновения в реакторе жидкой фазы.

При загрузке в реактор объемом 64,1 см³ 2,8 мл жидкой воды, при полном ее испарении плотность паров должна составить $4,37 \cdot 10^{-2}$ г/см³, что примерно в 73 раза превосходит плотность водяного пара при нормальной температуре кипения (100 °С) и примерно в 7,4 раза ниже плотности воды в критической точке [6]. Такая плотность соответствует исчезновению фазы жидкой воды при ~570 К и давлении ~8,2 МПа [6].

На рис. 5, построенном на основании приведенных выше оценок и данных о термодинамических свойствах воды в широком диапазоне температур и давлений [6], показаны зависимости давления и плотности реакционной смеси «водород — кислород — флюид-разбавитель» в реакторе в ходе нагрева в условиях работы [5] при отсутствии в системе химического взаимодействия. Из приведенных графиков видно, что почти до температуры полного испарения залитой в реактор воды давление и плотность газовой фазы в реакторе существенно выше при использовании азота, однако разница в давлениях быстро снижается с ростом температуры.

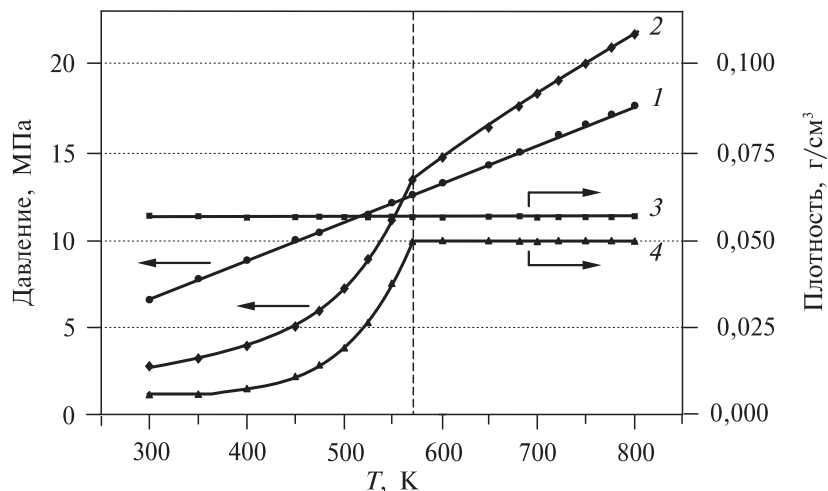


Рис. 5. Зависимость давления (1, 2) и плотности (3, 4) газа (пара) разбавителя реакционной смеси «водород — кислород» в условиях работы [5]:

1, 3 — газ-разбавитель — азот; 2, 4 — разбавитель — водяной пар (выше 647 К — водный флюид); вертикальная пунктирная прямая указывает расчетную температуру полного испарения воды (~570 К)

Что касается плотности, то у азотсодержащей смеси до ~540 К она выше более чем в 2 раза, а после полного испарения воды разница снижается до ~13 %. При 570 К давления в смесях различного исходного состава почти одинаковы. Плотность смеси, разбавленной CO_2 , еще выше — $8,6 \cdot 10^{-2} \text{ г/см}^3$, т. е. даже после полного испарения воды разница в плотностях у семей, разбавленных CO_2 и водяным паром, остается почти двукратной. Эти оценки важны для определения условий тепло- и массопереноса в реакторе для смесей разных составов. Они показывают, что условия существенно различаются при использовании трех выбранных разбавителей, что может сказываться на результатах измерений и влиять на выводы о характере протекания химического процесса.

В связи со сказанным важно отметить, что выводы о том, как развивается процесс, в работе [5] делались исключительно на основании величины и знака разности $\Delta T = T_{\text{in}} - T_{\text{out}}$, т. е. между показаниями термпар, помещенных в центр реакционного объема и на внешнюю поверхность стенки реактора. О тепловыделении в объеме реакционной смеси судили по величине S — площади под кривой зависимости ΔT от времени. Такой график в статье отсутствует; представление о развитии процесса во времени может дать приводимый в ней рисунок, на котором дана зависимость « ΔT vs T_{out} », если считать, что величина T_{out} изменяется по заданному закону линейного нагрева со скоростью 1 К/мин. В этом случае шкала T_{out} может быть заменена или дополнена шкалой времени (см. рис. 6; за условный ноль здесь принято время достижения температуры 300 К). Как видно из рисунка, более обоснованным, по-видимому, было бы говорить о вычислении величины S как площади, ограниченной кривой « ΔT — время» и некой базовой линией, параллельной оси ординат при значении ΔT в начале заметного тепловыделения.

На основании представленного в статье [5] графика зависимости « ΔT vs T_{out} », основные наблюдаемые результаты могут быть сформулированы следующим образом:

1) во всех случаях (5 экспериментов с различным составом исходной смеси в реакторе) заметное изменение скорости нагрева в центре реакционного объема

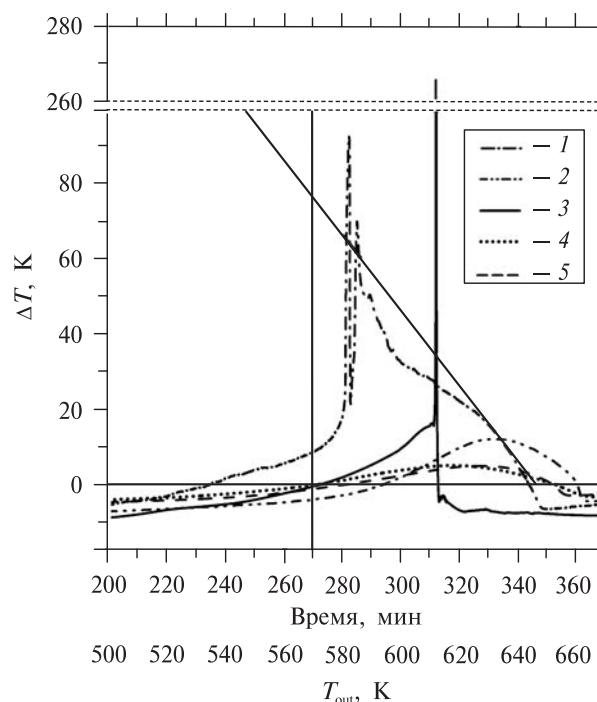


Рис. 6. Зависимость $\Delta T = T_{in} - T_{out}$ от T_{out} при окислении водорода по данным [5]:
1 — при добавлении воды; 2 — в среде CO_2 ; 3 — в среде CO_2 с примесью воды; 4 — в среде N_2 ;
5 — в среде N_2 с примесью воды

относительно внешней стороны стенки реактора начинается при отрицательных значениях ΔT ; в ряде случаев значительная часть кривых лежит ниже прямой $\Delta T = 0$; в среде CO_2 прогрев внутреннего объема идет существенно медленнее, чем в среде воды и азота;

2) наиболее интенсивно величина ΔT нарастает в среде водного флюида, наименее — в среде CO_2 , исходно не содержащего воды;

3) максимальная величина S (определенная с учетом указанной выше поправки) наблюдается в случае реакции в среде водного флюида;

4) резкий всплеск температуры в центре реактора по сравнению с внешней стороной стенки наблюдается только в среде водного флюида (на 90 K при $T_{out} \approx 580$ K) и в среде CO_2 , содержащего исходно около 1,5 мольн. % воды (на ~ 250 K при $T_{out} \approx 610$ K);

5) за резким всплеском величины ΔT следует столь же резкий ее «сброс», т. е. обратный ход разности температур между объемом и внешней стороной стенки реактора; в среде CO_2 , содержащего исходно около 1,5 мольн. % воды; сразу после всплеска величина ΔT резко падает до отрицательного значения (около -5 K), после чего дополнительно снижается;

6) в среде азота величина ΔT в течение большей части процесса имеет отрицательные значения, т. е. температура внешней стороной стенки реактора остается более высокой по сравнению с центром реакционного объема;

7) присутствие около 1,5 мольн. % воды в исходной азотсодержащей смеси (в отличие от водород-кислородной смеси, разбавленной CO_2) не оказывает практически никакого влияния на ход кривой « ΔT vs T_{out} »;

На рис. 6 (как и на рис. 5) температура, при которой в случае исходной смеси, содержащей воду (опыт и кривая 1), должно происходить полное испарение воды, обозначена вертикальной линией. Важно также отметить, что в этом опыте заметный рост температуры в центре реакционного объема относительно внешней стороны стенки реактора в среде водного флюида начинается еще при наличии в реакторе жидкой воды — при температуре около 500 К. Авторы работы [5] интерпретируют это как однозначное указание на начало тепловыделения за счет окисления водорода в объеме газовой фазы. Прежде чем говорить о том, насколько это утверждение обосновано, рассмотрим, какие процессы, сопровождающиеся тепловыми эффектами, могут протекать в системе, и как они должны влиять на величину ΔT .

В первую очередь, конечно, следует указать реакцию окисления водорода, протекающую с высоким тепловыделением. Следует, однако, отметить, что возможны два режима протекания этого окисления — гомогенный в объеме газовой фазы и гетерогенно-каталитический на поверхности металлических частей реактора. Как уже указывалось выше, в состав нержавеющей стали, из которой изготовлен реактор, входят компоненты, проявляющие высокую каталитическую активность в процессах с участием водорода (в металлическом состоянии) и кислорода (в оксидной форме). Это означает, что вне зависимости от того, как изменяется состояние поверхности реактора в ходе химического процесса, она сохраняет способность активировать реагенты (H_2 и O_2). Вне всякого сомнения, каталитическая реакция вносит существенный вклад в суммарный процесс окисления, хотя он и различается в разных экспериментах.

Важнейшим вопросом для дальнейшего анализа является следующий: как тепловыделение за счет каталитической реакции на металлической стенке влияет на величину ΔT ? Авторы обсуждаемой работы однозначно относят высокие положительные значения ΔT к протеканию реакции в объеме газовой фазы. Можно, однако, показать, что это не так. Действительно, внутренняя стенка корпуса реактора является не единственной металлической поверхностью, присутствующей в системе. Еще одним важным функциональным элементом является термопара. Как указывается в работе [5], она заключена в канал; хотя материал этого канала и не указан, можно полагать, что в его состав входят те же элементы, включая железо, никель и хром, что и в материал корпуса. Следовательно, каталитические свойства этих двух поверхностей будут близкими или идентичными. Иными словами, если в реакторе создаются условия для протекания каталитического окисления водорода на металлических поверхностях, этот процесс пойдет как на внутренней стенке реактора, так и на чехле (канале) для термопары. Случаи, когда термопара вносит существенный вклад в протекание процессов окисления, хорошо известны и описаны в литературе (см., например, [7]).

Постараемся теперь ответить на ключевой вопрос, сформулированный выше. Толщина боковой стенки реактора — 15 мм. Хотя толщина стенки канала для термопары не указана, она заведомо меньше (по-видимому, на порядок). Это означает, что при близких теплофизических параметрах материалов тепловое сопротивление в канале термопары существенно ниже, чем в стенке реактора. В пределе, если все выделившееся в реакции тепло в одном случае тратится на прогрев стенки реактора (а оценка авторов показывает, что температура реактора не может повыситься более чем на 6 К при полном адиабатическом окислении загруженного водорода), а в другом — на нагрев значительно менее массивного канала термопары и ее спая, при протекании экзотермической каталитической реакции на обеих поверхностях с одинаковой скоростью на единицу поверхности, величина

ΔT будет положительной, т. е. термопара в канале будет прогреваться значительно интенсивнее и показывать более высокие значения температуры. Если не учитывать этот фактор, можно сделать ошибочный вывод о том, что положительная величина ΔT всегда указывает на преимущественное протекание реакции и, соответственно, тепловыделение в объеме газовой фазы.

Однако помимо реакции окисления водорода, в системе могут протекать и другие процессы, сопровождающиеся тепловыми эффектами. Главный из них — испарение и конденсация воды (см. выше обсуждение данных рис. 4). При возникновении в системе градиентов температуры и при образовании дополнительных количеств воды в ходе окисления водорода могут создаваться условия для конденсации, если температура не превышает критическую для воды, т. е. 647 К. Область экспериментальных условий, в которых это возможно, расположена на рис. 6 ниже и левее наклонной прямой. Она проведена в предположении равномерного прогрева внутреннего объема реактора до $T_{\text{in}} = T_{\text{out}} + \Delta T$, т. е. при условии, что внутри него нет градиентов температуры. Как видно из рисунка, значительная часть изображенных на нем кривых « ΔT vs T_{out} » находятся в области параметров, где возможны обратимые переходы «жидкость — пар», сопровождающиеся тепловыми эффектами.

Здесь уместно обратить внимание на уже упомянутые «обратные» броски температуры, которые никак не обсуждаются в работе [5]. Есть все основания полагать, что они связаны именно с фазовыми переходами, а не с химической реакцией. Причем — вновь на чехле для термопары.

Действительно, если рассмотреть теплоперенос в стенке, то по уравнению Тиа-на (уравнение переноса и баланса тепла):

$$dQ/dt = K\Delta T^* + C \cdot \rho \cdot v' \cdot (dT/dt), \quad (2)$$

где dQ/dt — скорость тепловыделения на единицу поверхности; K — коэффициент теплопроводности; ΔT^* — разница температур на двух поверхностях на разных расстояниях от источника тепловыделения; C — удельная теплоемкость материала; ρ — плотность материала; v' — его приведенный (на единицу поверхности) объем.

Величину $\tau = (C \cdot \rho \cdot v' / K)$ можно рассматривать как характерное время отклика термопары на тепловыделение. В случае стенки реактора величина v' , и, соответственно, тепловая инерция $(C \cdot \rho \cdot v')$ гораздо выше. Соответственно, быстрые изменения температуры (как в сторону нагрева, так и в сторону охлаждения) не могут фиксироваться «внешней» термопарой. Это означает, что, скорее всего, «обратные» броски температуры связаны с дополнительным испарением воды, фиксируемым внутренней термопарой. Это косвенно подтверждается тем, что они наблюдаются только в смесях, исходно содержащих воду, причем с небольшой задержкой относительно резкого повышения температуры за счет тепловыделения при окислении водорода. Возможно, это небольшое время необходимо для прогрева содержащей воду зоны реактора, тем более, что на наличие таких зон прямо указывается в тексте статьи [5].

Наконец, еще один процесс, который может протекать с тепловым эффектом, это десорбция воды с поверхностей внутренних элементов реактора. Она может иметь место и при температурах, превышающих критическую, поскольку теплота адсорбции $Q_{\text{адс.}}$ (в отличие от теплоты конденсации) в критической точке не становится равной нулю. Если в простейшем случае величина покрытия поверхности адсорбированной водой θ описывается изотермой Лэнгмюра:

$$\theta = b \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} / (1 + b \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}), \quad (3)$$

где b — адсорбционный коэффициент; $P_{\text{H}_2\text{O}}$ — парциальное давление воды, то десорбция может быть вызвана как понижением давления водного флюида, так и повышением температуры, поскольку $b = b_0 \exp(Q_{\text{адс}}/RT)$. По абсолютной величине тепловые эффекты процессов адсорбции/десорбции воды должны быть существенно меньше эффектов химического превращения (в данном случае — окисления водорода) и испарения/конденсации воды. Однако при быстрой десорбции воды резкое изменение состояния поверхности металлических частей реактора может приводить к всплескам скорости реакции и, соответственно, тепловыделения за счет ее протекания. Т.е. десорбция воды может играть роль «спускового крючка», запускающего другие процессы химической и физической природы.

Можно констатировать следующее: пытаясь анализировать механизм происходящего в реакторе процесса исключительно путем наблюдения за разностью температур в двух точках, одна из которых вынесена за пределы реактора, мы сталкиваемся с наложением большого числа взаимосвязанных термических эффектов. Ввиду нелинейности их зависимости от физических параметров и взаимного влияния, установить реальную картину происходящего весьма затруднительно.

В дополнение к сказанному, разберем кратко, какое влияние на наблюдаемые явления может оказывать состояние поверхности металлических деталей реактора. Авторы работы [5] указывают на то, что перед проведением экспериментов внутреннего реактора подвергалась окислительной обработке «...смесью $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ при 873 К, что ... приводит к образованию оксидного слоя, основным компонентом которого является магнетит (Fe_3O_4)». Это утверждение вызывает как вопросы, так и возражения. О том, что иные — помимо железа — компоненты стали 12Х18Н10Т обладают значительно более высокой каталитической активностью и не учитывать это является большой ошибкой, уже говорилось. Зададимся другим вопросом: является ли это состояние универсальным для всех проведенных опытов и сохраняется ли данное состояние поверхности в ходе процесса окисления водорода? Можно с уверенностью ответить на обе его части отрицательно, поскольку:

1) как уже говорилось, имеющиеся в работе [5] данные говорят о том, что выделение тепла, а значит — и вызывающее его окисление водорода начинается при гораздо более низкой, чем при предварительной обработке, температуре, при которой поверхностный оксидный слой подвергается гидратации (в присутствии воды) и карбоксилированию (в присутствии CO_2); каталитические свойства поверхностей в трех различных состояниях (оксид; гидроксилированная поверхность; поверхность, покрытая CO_2 в форме карбонатов различной прочности и строения) заведомо различны, что не может не сказаться на наблюдаемых явлениях;

2) реакционная смесь содержит два реагента — водород и кислород; каждый из них взаимодействует с поверхностью металлических частей реактора; в зависимости от соотношения скоростей этого взаимодействия поверхность может быть в восстановленном или окисленном состоянии, причем при нагреве это состояние может изменяться ввиду различной зависимости каждой из скоростей от температуры; если же (как предполагают авторы) в газовой фазе начинает протекать гомогенная реакция окисления водорода, то в качестве промежуточных продуктов неизбежно образуются свободные атомы и радикалы, часть которых (атомы Н) обладают гораздо более сильными восстановительными, а другие (радикалы ОН, HO_2 , атомы О) — более сильными окислительными свойствами по сравнению с исходными реагентами; на основании качественных рассуждений невозможно

определить, какова будет степень восстановленности (или окисленности) стенок в некоторый момент реакции.

Таким образом, наряду с тем, что использованные в работе флюиды-разбавители обладают различными теплофизическими и переносными свойствами, они имеют различную способность химически модифицировать поверхность реактора, что делает анализ наблюдаемых эффектов еще более сложным.

АНАЛИЗ КИНЕТИКИ ПРЕВРАЩЕНИЙ С УЧАСТИЕМ ВОДЫ

Остается еще один важный аспект анализа протекающих в реакторе процессов — механизм гомогенного окисления водорода, которому в работе [5] уделено основное внимание. Делается это по той причине, что авторы принимают ход кривых « ΔT vs T_{out} » в опытах 1 и 3 как однозначное указание на то, что в присутствии воды процесс протекает главным образом гомогенно и вода в нем участвует как реагент, ускоряющий цепную реакцию. О том, в какой степени полученные кривые говорят о гомогенном характере процесса, уже сказано. Отметим только дополнительно, что присутствие в системе ~1 об. % воды в среде азота не оказывает никакого влияния на наблюдаемый ход кривых « ΔT vs T_{out} » (ср. кривые 4 и 5, рис. 5) в отличие от смесей, содержащих CO_2 . На наш взгляд, это является прямым указанием на то, что наблюдаемые эффекты целиком объясняются процессами на поверхности металлических частей реактора. Далее будет рассмотрено соответствие рассуждений авторов работы [5] существующим надежным данным о процессах гомогенного окисления.

Реакция окисления водорода является одним из наиболее хорошо и полно изученных гомогенных процессов. Имеются надежные данные о величинах констант скоростей всех элементарных реакций, входящих в стадийную схему процесса, а сама эта схема является составной частью всех кинетических моделей окисления более сложных веществ, содержащих водород в составе молекул. Примером могут быть кинетические схемы окисления углеводородов и других органических соединений (см., например, [8]). По-видимому, на сегодня наиболее полным и удобным в использовании источником величин констант скоростей газозофазных реакций является база данных NIST (National Institute of Standards, США) [9]. В ней собраны все доступные данные, полученные как экспериментально, так и расчетным путем, она содержит ссылки на все источники и инструменты сравнения и анализа. Именно информацией, полученной из базы данных NIST, мы будем пользоваться далее.

Ключевым положением при анализе кинетики гомогенного окисления водорода в работе [5] является следующее. На основании выводов работ [10, 11] авторы утверждают, что «... увеличение плотности воды способствует ускорению реакции



которая в сочетании с реакцией



является эффективным механизмом разветвления цепей, т. е. реакция (4) играет ключевую роль при окислении H_2 в сверхкритической воде».

Для того, чтобы оценить правдоподобность такого предположения, рассмотрим кинетику указанных элементарных стадий. Первая из них является бимолекулярной реакцией, константа скорости (k) которой, согласно [9], равна $\sim 2,8 \cdot 10^{13} \exp[-16500/T] \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$. При плотности воды в системе 0,02–0,05 г/см³ ($C_{\text{H}_2\text{O}} = 0,0011 - 0,0028 \text{ моль/см}^3$) ее характерное время, рассчитанное как $1/(k \cdot C_{\text{H}_2\text{O}})$,

изменяется от ~110 до ~0,5 мин в диапазоне температур 500—580 К, который предшествует скачку величины ΔT . При температуре 600 К оно равно ~0,2 мин. Даже если считать, что такая скорость реакции (4) может обеспечить развитие реакции по «взрывному» сценарию, это является необходимым, но не достаточным условием, поскольку, согласно предлагаемому объяснению, к разветвлению приводит реакция (4). Ее константа скорости по данным [9] в пределе высокого давления равна $\sim 3,0 \cdot 10^{14} \exp[-24400/T]$ 1/с, что соответствует характерным временам от $\sim 10^6$ до ~ 100 мин при 500—580 К; даже при 600 К характерное время реакции (4) составляет 26 мин. Только в критической точке воды оно становится равным ~1 мин. Это означает, что в условиях работы [5] последовательность гомогенных реакций (4) и (5) ввиду низкой скорости распада пероксида водорода не может обеспечить развитие цепного процесса при температурах до 600 К. Этот интермедиат должен накапливаться в реакционной системе до того момента, пока рост температуры за счет внешнего нагрева не обеспечит его быстрого распада. В этих условиях саморазогрев в системе возможен только за счет гетерогенной реакции (см. выше). Но, как показывает рис. 5, только в максимуме температурного всплеска развивается достаточная для относительно быстрого распада H_2O_2 температура (при 680 К его характерное время составляет ~13 с), а при 580 К она совершенно недостаточна для обеспечения быстрого развития цепного процесса.

Следует также отметить, что в предложенном авторами [5] механизме обходится вопрос о происхождении первичных радикалов, т.е. о стадии инициирования цепного процесса. В стандартной схеме окисления водорода такой стадией является бимолекулярная реакция:



для которой оценка характерного времени для условий эксперимента (1) (рис. 5) по данным [9] составляет $\sim 2 \cdot 10^3$ мин и даже при 680 К — около 7 мин, что делает совершенно нереальной возможность инициирования радикального процесса по реакции (5). Что касается альтернативной гомогенной реакции между молекулами H_2 и O_2 :



то ее скорость на 4—5 порядков ниже, чем реакции (6) [9]. Иными словами, если в газовой фазе исходно присутствуют только молекулы H_2 и O_2 , а также газы-разбавители (NO_2 , CO_2 и водный флюид), то при температурах протекания процесса в условиях работы [5] гомогенное инициирование процесса с участием свободных радикалов невозможно. Таким образом, предложенное объяснение наблюдаемых явлений протеканием гомогенной реакции водорода с кислородом с разветвлением по реакциям (4)—(5) противоречит всем имеющимся данным о кинетике реакций в газовой фазе.

Гораздо более правдоподобной выглядит гипотеза о том, что температурные всплески на кривых 1 и 3 связаны с десорбцией воды и CO_2 с поверхности металлических частей реактора и резким ростом ее каталитической активности. При этом знак и характер изменения величины ΔT могут быть именно такими, как это наблюдается в эксперименте.

К сожалению, как уже указывалось, в статье [5] отсутствуют данные, позволяющие говорить о полноте протекания реакции окисления водорода в различных опытах — как по их завершении, так — тем более — и по ходу реакции. Это могло бы пролить дополнительный свет на существо протекающих в системе процессов.

Наконец, необходимо сказать несколько слов о терминологии. В химической кинетике сопряженными процессами принято называть такие реакции, скорость (и даже сама возможность протекания) одной из которых зависит от протекания в системе второй. Именно это явление принято называть сопряжением. Оно всегда связано с тем, что сопряженные реакции протекают через одни и те же промежуточные соединения, поэтому «наработка» или быстрое расходование в реакции (В) интермедиатов, участвующих в реакции (А), неизбежно приводит к изменению скорости реакции (А). Легко показать, что в самом общем смысле слова такие явления как катализ, инициирование, химическая индукция и ингибирование являются частными случаями сопряжения. При этом в работе [5] не приводится никаких кинетических аргументов в пользу того, что гетерогенная и гомогенная реакции окисления водорода, если они обе протекают в системе, действительно связаны между собой кроме как одинаковостью начальных веществ (H_2 и O_2) и конечного продукта (воды). По этой причине, строго говоря, их следовало бы называть параллельными, т.е. протекающими одновременно и независимо друг от друга, но не сопряженными.

Представленные в данной статье соображения показывают, насколько сложными для постановки и — тем более! — для интерпретации могут оказаться эксперименты по исследованию систем, содержащих водные флюиды с высокими параметрами состояния. Достоверный анализ механизмов таких превращений требует, в первую очередь, тщательной постановки экспериментов, исключающих возникновение в реакторе неконтролируемых процессов фазовых и химических превращений. Анализ механизма и кинетики исследуемых процессов требует измерения максимально возможного числа физических параметров (температура в нескольких точках, давление, плотность), привлечения аналитических методик (желательно — применимых непосредственно в ходе процесса) и всей полноты доступной информации об аналогичных реакционных системах.

АНАЛИЗ КИНЕТИКИ В УСЛОВИЯХ НЕИЗОТЕРМИЧНОСТИ

Проведение процессов в аппаратах периодического типа вызывает необходимость их прогрева от температуры, при которой реакция еще не идет, до рабочей температуры, либо (как в работе [5]) проведения процесса в условиях программированного нагрева. Это вполне допустимо, если не ставится задача исследования кинетики реакции. Хотя в области термического анализа разработан ряд подходов, позволяющих решать кинетические задачи и в условиях программированного нагрева [12—14], они имеют серьезные ограничения. Два из них рассмотрены ниже.

Во-первых, в условиях неизотермичности температура перестает быть независимой переменной. Даже в относительно простом случае линейного программированного нагрева она становится функцией времени, что делает затруднительным, а часто — просто невозможным — разделение зависимости глубины протекания реакции от времени и зависимости ее скорости от температуры. Стандартный подход к анализу кинетики в этом случае заключается в поиске кинетических параметров с использованием некоторых относительно простых процедур, подробно описанных в литературе по термическому анализу и реализованных в программном обеспечении, прилагаемом к стандартному оборудованию. Главным ограничением этих процедур является то, что они основаны на так называемой модели «брутто-одностадийной реакции», которая предполагает возможность раз-

деления на две независимых функции зависимости скорости реакции от температуры и глубины превращения. Она сводится к уравнению

$$d\alpha/dt = k(T)f(\alpha), \quad (8)$$

где α — степень превращения; t — время; $k(T)$ — зависящая от температуры константа скорости; $f(\alpha)$ — не зависящая от температуры функция, выражающая зависимость скорости реакции от глубины превращения.

Использование уравнения (8) позволяет ограничиться одним набором кинетических параметров и свести решение обратной кинетической задачи к уже упомянутым простым процедурам. Это может быть приемлемым решением для ряда задач прикладного характера, в рамках которых требуется найти приближительное описание развития процесса во времени в узком диапазоне параметров. Однако для решения задач, связанных с выяснением механизма процессов, такой подход заведомо не может считаться приемлемым. И здесь необходимо рассмотреть второе важное ограничение, которое не может принципиально быть устранено при использовании неизотермических методов, в частности — программированного нагрева.

Рассматриваемые в данной работе процессы твердофазных превращений и гомогенного окисления имеют (при всех своих принципиальных различиях) одну общую черту: кинетика их развития во времени включает более или менее продолжительный этап начального роста скорости. При этом, конечно, его наличие обусловлено в двух рассматриваемых случаях разными причинами. В случае твердофазных реакций причиной является необходимость образования зародышей новой фазы или твердого продукта реакции, которое может развиваться по различным кинетическим законам, но в любом случае приводит к тому, что весьма малая на начальном этапе реакции суммарная скорость возрастает с ростом степени превращения. Исключение составляет протекание процесса по механизму так называемого мгновенного зародышеобразования, что встречается относительно нечасто. В момент, когда граница раздела между твердым продуктом и реагентом становится сплошной (т.е. покрывает всю поверхность последнего), достигается максимум скорости реакции, после чего она начинает замедляться. Далее скорость описывается, как правило, уравнением сжимающегося объема (сферы, куба) или уравнениями диффузионной кинетики. Таков «классический сценарий» развития твердофазной реакции [15, 16]. В общем случае кинетические законы процесса на этапах зародышеобразования и роста зародышей принципиально различны и, тем более, различаются входящие в их описание кинетические параметры. Это делает невозможным использование для описания процесса в целом уравнений типа (8). Но с точки зрения задач данной работы, достаточно отметить следующее: наличие стадии роста скорости на кинетической кривой невозможно зафиксировать в условиях программированного нагрева ввиду того, что любые процессы в этом режиме протекают с возрастанием скорости в связи с постоянным ростом температуры.

Хотя в случае гомогенных газофазных реакций окисления общие механизмы и отвечающие им кинетические закономерности совершенно иные, наличие стадии роста скорости является общей закономерностью, связанной с медленным зарождением цепей. Последующее резкое возрастание скорости окисления связано с быстрым ростом количества активных частиц (радикалов, атомов, высокоэнергетических частиц) в стадиях разветвления и роста цепи. Этап процесса, на котором скорость реакции мала или даже практически незаметна, может имено-

ваться индукционным периодом или задержкой воспламенения. Продолжительность этого этапа является весьма важной характеристикой процесса, по которой можно судить о его детальном механизме. Совершенно очевидно, что в условиях программированного нагрева не может быть речи об измерении и даже о наблюдении этого этапа реакции все по той же причине — «маскировке» его зависимостью скорости реакции от температуры, которая непрерывно возрастает в ходе эксперимента.

Сказанное можно резюмировать следующим образом: если в работе ставится задача изучения кинетики и механизма процессов твердофазного превращения или гомогенного окисления, или любых иных процессов, которые могут развиваться во времени нелинейно (т. е. по закономерностям, отличающимся от простейших вариантов уравнения закона действующих масс), использование программированного нагрева крайне нежелательно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный анализ показывает, что экспериментальное исследование процессов с участием водных флюидов при температурах, приближающихся к критической (647 К) и выше нее, особенно в статическом режиме, связано с возможностью возникновения эффектов, которые трудно контролировать, но необходимо учитывать, чтобы исключить возникновение ошибок в интерпретации результатов. Одна из основных причин возникновения артефактов и сложностей в трактовке результатов связана с градиентами температуры и неконтролируемыми эффектами испарения—конденсации воды. Важным элементом при конструировании реакторов и постановке экспериментов является обеспечение измерения максимального числа параметров системы — температуры в нескольких ключевых точках, давления, плотности, состава реакционной смеси.

Специального внимания требует постановка кинетического эксперимента. В этом случае требуется не только точное определение параметров, от которых зависит скорость процесса и глубина превращения (время прогрева до начала реакции и время протекания самой реакции, температура, давление реагентов и «инертных» компонентов реакционной смеси, условия тепло- и массообмена), но и учет возможного влияния элементов конструкции реактора на ход процесса. Это влияние может иметь следующие причины:

- возникновение условий для неконтролируемых фазовых превращений (испарение, конденсация, создание буферных и застойных зон);
- загрязнение получаемых материалов за счет частичного переход вещества стенок реактора в реакционную среду;
- каталитическая активность материала стенок реактора и других элементов конструкции в отношении реакций присутствующих в системе веществ.

Недостаточное внимание к перечисленным факторам приводит к неопределенности результатов экспериментов и невозможности выявить наиболее важные особенности кинетики и механизма изучаемых процессов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Российскому Фонду Фундаментальных Исследований за финансовую поддержку (конкурс «ОФИ_М», грант 18-29-06055).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Danchevskaya M.N., Torbin S.N., Muravieva G.P., Ovchinnikova O.G., Ivakin Yu.D. // Reactivity of Solids. 1988. Vol. 5. P. 293.
2. Danchevskaya M.N., Ivakin Yu.D., Torbin S.N., Muravieva G.P., Ovchinnikova O.G. // J. Mater. Sci. 2006. Vol. 41. P. 1385.
3. Kholodkova A.A., Danchevskaya M.N., Ivakin Y.D., Muravieva G.P. // J. of Supercritical Fluids. 2016. Vol. 117. P. 194.
4. Ивакин Ю.Д., Данчевская М.Н., Муравьева Г.П. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2018. № 4. С. 74.
5. Востриков А.А., Федяева О.Н., Шишкин А.В., Сокол М.Я. // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2019. № 2. С. 23.
6. Wagner W., Pruss A. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2002. Vol. 31. P. 387.
7. Тюленин Ю.П., Савкин В.В., Корчак В.Н., Синева М.Ю., Ян Ю.Б. // Кинетика и катализ. 1999. Т. 40. С. 405.
8. Metcalfe W.K., Burke S.M., Ahmed S.S., Curran H.J. // Int. J. Chem. Kinet. 2013. Vol. 45. P. 638.
9. NIST Chemical Kinetics Database (<https://kinetics.nist.gov/kinetics>).
10. Holgate R.H., Tester J.W. // Combust. Sci. Technol. 1993. Vol. 88. P. 369.
11. Holgate R.H., Tester J.W. // J. Phys. Chem. 1994. Vol. 98. P. 810.
12. Уэндландт У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. 527 с.
13. Шестак Я. Теория термического анализа. М.: Мир, 1987. 456 с.
14. Arkhangel'skii I.V., Dunaev A.V., Makarenko I.V., Tikhonov N.A., Belyaev S.S., Tarasov A.V. Non-Isothermal Kinetic Methods. Workbook and Laboratory Manual. Max Planck Research Library for the History and Development of Knowledge. Edition Open Access Berlin, Germany. ISBN 978-3-8442-4693-3. 2013. 73 p.
15. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. М.: Мир, 1972. 556 с.
16. Розовский А.Я. Кинетика топочимических реакций. М.: Химия, 1974. 224 с.

SOME METHODOLOGICAL ASPECTS OF THE STUDY OF CHEMICAL PROCESSES IN WATER FLUID MEDIA.

M.Yu. Sinev, E.A. Ponomareva, Yu.A. Gordienko, Yu.D. Ivakin

*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow 119991, Russia
Lomonosov Moscow State University, Chemical Department, Moscow, Russia.*

Some aspects of the experimental study of processes involving water fluids at temperatures approaching the critical (647 K) and above it in a static mode are considered. Particular attention is paid to the possible occurrence of artifacts and misinterpretations of the results associated with temperature gradients and uncontrolled effects of evaporation-condensation of water. The role of the walls of metal structural elements of the reactor (autoclave) as a catalyst for reactions involving water fluids and heat transfer processes on the measurements of thermal effects is analyzed. It is shown that a thermometric study of the dynamics of gas-phase reactions involving water vapor and supercritical fluid without measuring the pressure in the system and its chemical composition leads to uncertainty of the results and the inability to identify the most important kinetic features and mechanism of the process.

Key words: water fluid, supercritical water, evaporation, condensation, hydrogen oxidation, kinetics, mechanism, catalysis
