

LOW TEMPERATURE
PROCESSES
IN CHEMISTRY
AND TECHNOLOGY

Yu. D. TRET'YAKOV

Low temperatures by themselves or in combination with other actions proved to be extremely effective in both chemistry and technology for producing conventional, as well as unique, products. Special attention is paid to matrix cryochemistry and cryochemical technology of advanced materials.

Низкие температуры сами по себе или в сочетании с другими воздействиями оказались чрезвычайно эффективными в химии и технологии для получения как обычных, так и уникальных продуктов. Особое внимание уделено матричной криохимии и криохимической технологии перспективных материалов.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ

Ю. Д. ТРЕТЬЯКОВ

Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова

ВВЕДЕНИЕ

Несколько лет назад в Фундаментальной библиотеке Российской Академии наук произошел грандиозный пожар. И хотя его удалось потушить, множество бесценных рукописей было залито водой. Тогда-то и был предложен необычный вариант спасения книг, основанный на использовании сублимационной сушки – низкотемпературного процесса испарения замороженной воды в вакууме. Холод из блага становится злом, когда в условиях крайнего севера сталкиваются с явлением хладоломкости металлов или закупоркой газопроводов твердыми продуктами низкотемпературного взаимодействия природного метана со льдом, названными соединениями включения, или клатратами.

Многочисленные наблюдения показали, что повышение температуры увеличивает скорость химических реакций, причем, согласно С. Аррениусу, влияние нагрева сводится к увеличению числа активных молекул, столкновение которых приводит к образованию продукта. Согласно теории активных соударений, доля эффективных столкновений, равная отношению их числа ($\eta_{эф}$) к общему числу столкновений (η), изменяется с температурой по уравнению

$$\alpha = \frac{\eta_{эф}}{\eta} = e^{-E/RT}, \quad (1)$$

где E – энергия активации. Различие между энергиями активации прямой E^{\rightarrow} и обратной E^{\leftarrow} реакций и тепловым эффектом реакции ΔH иллюстрируется схемой на рис. 1. Сама энергия активации соответствует энергетическому барьеру, который следует преодолеть сталкивающимся молекулам, прежде чем произойдет перераспределение связей. Этот барьер обусловлен электростатическим отталкиванием электронных оболочек реагирующих молекул. Так как скорость реакции пропорциональна числу эффективных столкновений в единицу времени, то

$$k = k_0 \cdot e^{-E/RT}, \quad (2)$$

где k – константа скорости реакции, а k_0 – предэкспоненциальный множитель. Из сказанного следует, что если химическая реакция не идет при комнатной температуре (например, в смеси твердофазных реагентов), ее следует инициировать нагревом.

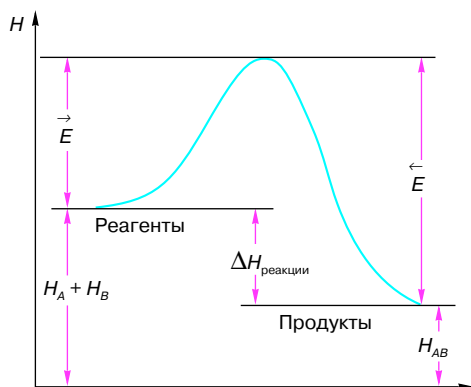


Рис. 1. Энергетика химической реакции $A + B \rightarrow AB$.

Однако это не всегда справедливо. Более века назад были найдены процессы, скорость которых вопреки обычным представлениям увеличивалась не при нагреве, а при охлаждении. Это означает, что величина E в уравнении Аррениуса имеет отрицательное значение, что противоречит здравому смыслу, если, как и прежде, считать, что она характеризует процесс активации молекул и, следовательно, должна быть сугубо положительна.

Указанную аномалию удалось объяснить, когда обнаружили, что низкотемпературное инициирование процесса связано с изменением механизма процесса и образованием термически нестойких молекулярных комплексов, способствующих данному направлению химического процесса. Понижение температуры по-разному влияет на механизм сопутствующих друг другу взаимодействий. С наибольшей вероятностью при низкой температуре осуществляется процесс с наименьшей энергией активации. Поэтому понижение температуры в подобных системах может привести одновременно к двум желательным результатам: во-первых, благодаря изменению механизма образования основного продукта облегчается процесс его накопления через низкотемпературные молекулярные комплексы и, во-вторых, подавляются побочные процессы, как правило, характеризующиеся более высокой энергией активации. В конечном счете реализуется высокоселективный химический процесс.

ФУНКЦИИ ХОЛОДА – ИЗ ПРОШЛОГО К НАСТОЯЩЕМУ

Природный холод издавна использовался для замораживания грунтовых вод, при консервации пищи и закалке стали. Явление замораживания воды при быстром испарении ее в вакууме позволило Д. Лесли (1810 г.) построить первую установку для получения искусственного льда, а в 1875 году К. Линде создал аммиачную компрессорную холодильную машину, положившую начало современной криогенной технологии, использующей температуры

ниже 120 К. Интенсивное развитие холодильной техники сделало холод в настоящее время экономически и технически доступным в больших масштабах, а фундаментальные исследования в области криохимии и криофизики (то есть химии и физики низких температур) открыли перспективы для создания разнообразных химико-технологических процессов с использованием низкотемпературных воздействий.

В химии и химической технологии, как правило, используют низкие температуры в диапазоне от 270 до 120 К (умеренный холод) и сравнительно редко температуры ниже 120 К (глубокий холод). В лабораторных условиях для получения умеренного холода используют смеси льда с солями, кислотами или щелочами, в которых охлаждение достигается за счет плавления льда. Более низкие температуры порядка 200 К получают, применяя охлаждающие смеси твердой углекислоты (сухой лед) со спиртом или эфирами. Наконец, для получения низких и сверхнизких температур в технических масштабах используют процессы расширения сжатых газов, термоэлектрические явления или адиабатическое размагничивание, реализуемые в специальных холодильных машинах. Применение низкотемпературных воздействий позволяет решить ряд принципиально важных задач, в том числе перевести атомы и молекулы в электронное состояние, невозможное при обычных температурах; реализовать специфический механизм взаимодействия с участием молекулярных комплексов; выделить продукты взаимодействия, термодинамически и кинетически стабильные только при низких температурах.

Исключительно большой интерес вызвало открытие аномально высокой реакционной способности молекул в упорядоченных системах (формальдегид, стирол) при температурах, близких к абсолютному нулю. Этим эффектом (так называемым туннельным переходом) можно объяснить принципиальную возможность образования сложных органических молекул в условиях космического холода (предбиологическая эволюция).

Говоря о перспективности использования холода в химии и химической технологии, условно выделяют три направления: 1) низкотемпературное воздействие выступает самостоятельно, то есть не сопровождается другими, нетривиальными физическими воздействиями; 2) холод комбинируется с нагревом; 3) холод комбинируется с другими экстремальными физическими воздействиями.

В первом направлении наибольшего успеха удалось достичь, применяя холод в разделении газовых смесей. К ним относится в первую очередь низкотемпературная ректификация жидкого воздуха в производстве азота и кислорода. В последнее время значительно возрос интерес к жидкому водороду. Последний перспективен для использования в криогенных системах, поддерживающих

сверхпроводящее состояние сплавов. Кроме того, жидкий водород можно использовать в качестве химического реагента низкотемпературных процессов и чистого источника энергии, начиная с пассажирского транспорта и кончая космическими ракетами. При получении высококачественных смазочных масел из них предварительно вымораживают примеси парафина. Процессы фракционированной кристаллизации на холоду используются в производстве солей и минеральных удобрений, а также многих органических продуктов, включая фенол, салициловую кислоту, сульфокислоты, ядохимикаты, нафталин и красители. Широким фронтом ведутся работы по созданию экономически оправданной криотехнологии опреснения морской воды. Холод в огромных масштабах используется в основной химической промышленности при получении аммиака и углеаммиакатов, при каталитической конверсии метана, катионной полимеризации изобутилена и его сополимеризации с диенами с целью получения стереорегулярных каучуков с заданными свойствами.

Рассмотрим более подробно некоторые из этих процессов, в первую очередь синтез аммиака. Исходным сырьем для синтеза аммиака служит атмосферный воздух, из которого выделяют азот, и природный коксовый газ, являющийся источником водорода. Оба процесса осуществляют при низких температурах. Полученная тем или иным способом азото-водородная смесь, прежде чем поступить в колонну синтеза, должна быть тщательно очищена от примесей свободного и связанного кислорода (O_2 , CO , H_2O , CO_2) и серы (H_2S , меркаптаны), которые являются сильными ядами для катализаторов. Самый эффективный метод очистки основан на пропускании азото-водородной газовой смеси через жидкий азот. В результате все примеси конденсируются. Холод используется и на конечной стадии процесса для отделения аммиака из реакционной смеси.

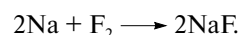
При использовании холода для синтеза аммиака побочным, но чрезвычайно важным продуктом является дейтерий, получаемый ректификацией жидкого водорода. Современный завод синтетического аммиака производительностью 1 млн. т в год перерабатывает такое количество водорода, из которого методом низкотемпературной ректификации можно выделить столько дейтерия, что его будет достаточно, чтобы обеспечить тяжелой водой атомную электростанцию мощностью 1 млн. кВт ч.

Низкотемпературная кристаллизация широко применяется для разделения ароматических углеводородов, получаемых в процессе каталитического риформинга. Методами селективной экстракции удается отделить бензол и толуол от ксилольной фракции, содержащей три изомера ксилола и этилбензол (см. табл. 1).

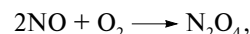
Из данных, приведенных в табл. 1, видно, что *орто*-ксилол и этилбензол можно выделить из смеси

методом ректификации ($\Delta T_{\text{кип}} \approx 8 \text{ К}$ и $\Delta T_{\text{плав}} \approx 70 \text{ К}$). Что же касается разделения смеси *пара*-ксилола и *мета*-ксилола, то его целесообразно проводить методом фракционированной кристаллизации при пониженных температурах ($\Delta T_{\text{кип}} \approx 0,8 \text{ К}$, $\Delta T_{\text{плав}} \approx 60 \text{ К}$).

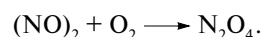
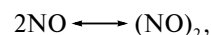
В рассмотренных выше примерах холод используется для реализации процессов, в которых понижение температуры приводит к изменению агрегатного состояния вещества, иначе говоря, эффективность использования холода основана скорее на физических, чем на химических явлениях. Первые исследования по осуществлению химических реакций при низких температурах были выполнены Дж. Дьюаром, который изучал низкотемпературное взаимодействие щелочных металлов, сероводорода и иодоводорода с жидким кислородом. И хотя эти исследования интенсивно продолжались, сейчас известно лишь немного химических реакций, которые происходят при низких температурах самопроизвольно, без специального инициирования. К ним относятся в первую очередь реакции с участием молекулярного фтора. Например, реакция, происходящая при температурах ниже 85 К:



Другой пример – взаимодействие по реакции



для которого в интервале температур 83 – 90 К характерно сильное возрастание скорости с понижением температуры. Объясняется это явление тем, что стадией, определяющей скорость реакции, является взаимодействие между молекулами кислорода и димерами $(\text{NO})_2$, которые образуются из молекул оксида азота (II) с выделением теплоты. Процесс можно представить схемой



Естественно, что концентрация димеров оксида азота (II) увеличивается с понижением температуры. Если скорость этого процесса больше скорости уменьшения числа столкновений, происходящего с понижением температуры, то общий температурный коэффициент будет иметь отрицательное

Таблица 1. Состав компонентов ксилольной фракции

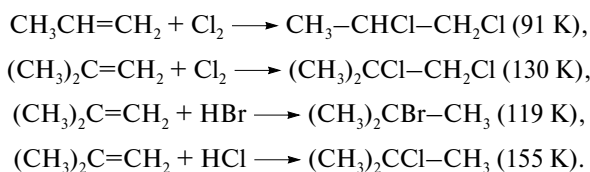
Компонент	Содержание (по массе)	Температура, К	
		кипения	плавления
Этилбензол	15 – 25	409,4	178,1
<i>пара</i> -Ксилол	12 – 22	411,5	286,4
<i>мета</i> -Ксилол	35 – 45	412,3	226,3
<i>орто</i> -Ксилол	15 – 25	417,6	248,1

значение, то есть формально реакция имеет отрицательное значение энергии активации.

Основной особенностью самопроизвольно протекающих при низких температурах реакций является то, что энергия для инициирования процесса черпается из самой системы, а не подводится из дополнительного источника, как это характерно для инициируемых реакций.

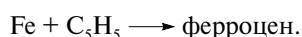
Другой источник инициирования — наличие высокой равновесной концентрации активных частиц (атомов, радикалов), которая возникает в некоторых системах в результате самопроизвольного обмена энергией при соударении молекул. Например, высокой реакционной способностью при низких температурах обладает молекулярный фтор, характеризующийся аномально низкой величиной энергии атомизации.

Наконец, особая форма инициирования связана с изменением характера химической связи в молекулах реагентов (N_2O_4 и N_2O_5) при изменении их агрегатного состояния, происходящего с понижением температуры. Активация молекул за счет усиления межатомного взаимодействия в бинарных системах происходит, например, при образовании молекулярных комплексов или комплексов с переносом заряда, что наблюдается в реакциях галогенирования и гидрогалогенирования олефинов:



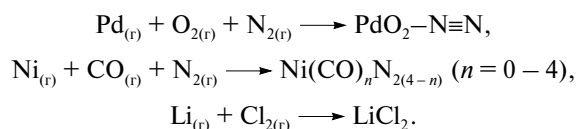
ПРЕПАРАТИВНАЯ И МАТРИЧНАЯ КРИОХИМИЯ

Исключительные перспективы в области органического и неорганического синтеза открылись в связи с развитием препаративной и матричной криохимии, которые первоначально развивались самостоятельно, а теперь тесно переплелись и дополняют друг друга. В препаративной криохимии используется низкотемпературная соконденсация получаемых при высоких температурах активных частиц со стабильным химическим соединением. Примером может служить соконденсация паров переходных металлов и мономера циклопентадиена с образованием соединений сэндвичевого типа:



Матричная криохимия основана на низкотемпературной соконденсации активных частиц с избытком инертного вещества. Последующие химические превращения вызываются конденсацией дополнительного реагента, нагревом или облучением. Матричная криохимия, как правило, связана с необходимостью более низких температур жидкого гелия, без которых невозможна стабилизация активных частиц в конденсате. Метод матричной изоля-

ции, созданный первоначально только для стабилизации активных частиц с целью их идентификации и физико-химического исследования, в последнее время стал основой так называемого матричного синтеза. Этим методом удалось, как по заказу, получить молекулы NiN_2 , PdO_2 , $XeCl_4$, $Pt(CO)_4$ и многие другие с необычным типом химической связи и осуществлять такие реакции, как, например,



Любой синтез начинается с получения активных частиц — атомов, хотя могут быть использованы также и молекулы, содержащие атомы элементов в необычно низкой степени окисления (BF , BCl , CS , Si , SiS и др.), координационно-ненасыщенные частицы ($FeCl_2$, $CuCl$, B_2O_2 и др.) и напряженные или ненасыщенные органические соединения ($CH_2=SO_2$, $CH_2=S(CH_3)_2$ и др.). На рис. 2 приведены примеры криохимических синтезов с участием короткоживущих активных частиц $SiCl_2$ и моносульфида углерода.

Исключительно перспективны криохимические процессы (реакции изомеризации, гидрирования и диспропорционирования органических соединений), катализируемые атомами тяжелых переходных металлов, получаемых, в свою очередь, криокалкой их паров. Достаточно упомянуть об изомеризации олефинов под влиянием родия и рения, о гидрировании олефинов с образованием алканов (катализатор — закаленный атомный палладий), о полимеризации бутена-2, ведущей к образованию

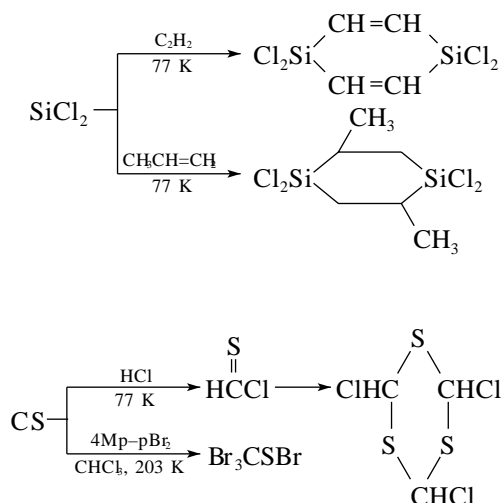


Рис. 2. Примеры криохимических синтезов с участием короткоживущих активных частиц дихлорида кремния и моносульфида углерода.

эластомера с очень высоким выходом (катализатор – пары марганца). Переход к технологическим масштабам использования атомных металлов существенно тормозится трудностями испарения больших количеств высококипящих металлов. Использование электронной пушки или лазеров для интенсификации испарения нежелательно из-за неконтролируемых побочных процессов в субстрате. В настоящее время созданы лишь образцы серийных установок для криохимических синтезов.

КРИОХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Перейдем теперь к процессам, в которых комбинируются низко- и высокотемпературные воздействия. Среди них выделяется так называемая криохимическая технология твердофазных материалов. Она основана на хорошо сбалансированном сочетании холода и тепла, а сам холод используется для предотвращения неконтролируемых изменений промежуточных и целевых продуктов и сознательного управления их свойствами. Криохимическая технология представляет собой целый комплекс процессов (рис. 3), среди которых основным является криокристаллизация, то есть замораживание раствора солей материалообразующих компонентов, обеспечивающее максимально быстрое отверждение как растворителя, так и растворенных веществ. Это позволяет сохранить в твердой фазе высокую химическую гомогенность, присущую исходному раствору.

Полученный в форме криогранул продукт дегидратируется методом сублимационной сушки или криоэкстрагирования. Затем он подвергается тер-

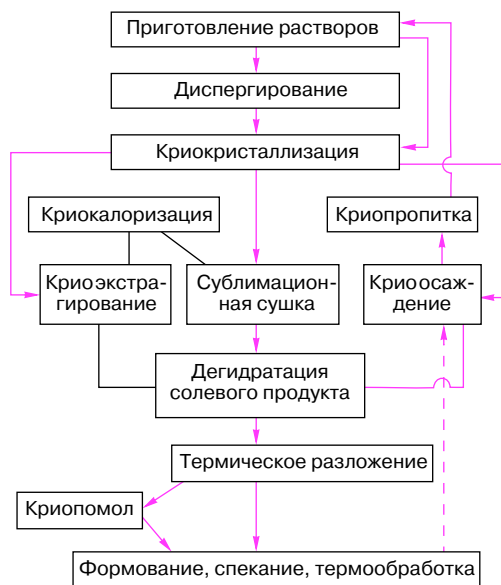


Рис. 3. Процессы криохимической технологии.

мообработке для получения химически однородных дисперсных продуктов с высокой реакционной способностью и способностью к спеканию. Идея криохимической технологии твердофазных материалов, зародившаяся свыше тридцати лет назад в Московском государственном университете и впервые реализованная там же при синтезе ферритов, в дальнейшем стала основой прецизионной технологии самых разнообразных материалов (рис. 4). Криохимические порошки, помимо высокой химической однородности, отличаются многими другими достоинствами (рис. 5), что позволяет получать на их основе высококачественную керамику, в том числе оптически прозрачную, на основе цирконата свинца, легированного оксидом титана.

Полученная криохимическим методом керамика на основе полиалюмината натрия оказалась стойкой даже при длительном кипячении в концентрированной серной кислоте. Указанная процедура, в свою очередь, позволила получить особую форму глинозема, способную выступать в качестве чувствительных элементов электрохимических детекторов водорода. Особенно привлекательна возможность создания в многокомпонентных и многофазных продуктах криохимической технологии необходимой объемной организации, в частности, благодаря криопротитке и криоосаждению. Процессы криопротитки основаны на резком снижении пластичности и, соответственно, увеличении хрупкости твердых материалов при температурах жидкого азота. Как тут не вспомнить американский



Рис. 4. Материалы – продукты криохимической технологии.

температур и высоких давлений препятствуют технические трудности, которых в ряде случаев удалось избежать, используя квазигидростатический режим (сжатие при умеренных температурах с последующим быстрым замораживанием системы). Большой интерес представляют исследования, показавшие возможность сжатия веществ за счет их сравнительно слабого нагрева при низких начальных температурах. Предполагается, что осуществление этого принципа приведет к возможности сжатия до 10^5 Па и выше.

Перспективны низкотемпературные синтезы, активируемые электроразрядом и взрывом. Например, процессы, происходящие в смесях жидких азота, кислорода и брома и приводящие к образованию необычных продуктов Br_2O_3 , N_2O_3 , $\text{BrO}_3 \cdot 3\text{NO}_2$. Еще большего внимания заслуживают эксперименты, в которых при облучении электронами жидкого кислорода и его смесей с азотом были получены озон и оксид азота (II).

Криохимия необычных физических воздействий тесно связана с изучением космических явлений. Межзвездное пространство, в котором большая часть вещества находится в сильноразреженном состоянии (менее 10 частиц в 1 см^3) с кинетической температурой ниже 100 К, подвергается различным типам радиации. Последняя вызывает образование и разрушение молекулярных комплексов, недостаточно пока изученных. В межзвездном пространстве обнаружены различные радикалы (например, OH^*) и органические соединения, в том числе молекулы метилового спирта, муравьиной кислоты, формамида, а также полимеров на основе формальдегида. Перспективность космической технологии в известной мере связана с тем, что космос обеспечивает возможность низкотемпературного воздействия в сочетании с явлением невесомости, что, в свою очередь, позволяет устранить процессы расслоения в системах из разнородных компонентов и получить высокопористые металлы с исключительно равномерным распределением микропор, гомогенные сплавы металлов, расслаивающиеся в условиях земного притяжения, и композиты из обычного сочетания матриц и наполнителей. Вместе с тем криокристаллизация в условиях невесомости оказалась не столь простым процессом, как предполагалось изначально.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Перспективы использования холода в технологии тесно связаны с получением и сохранением пищевых продуктов высокого качества. Сейчас не вызывает сомнений, что криоконсервирование продуктов биологического происхождения, и в первую очередь пищевых продуктов, является прогрессивной тенденцией, которая сдерживается лишь недостаточным масштабом холодильного хозяйства России.

Особого внимания заслуживает технология сублимационного консервирования (сушки) для сохранения биологически ценных продуктов (мясо, рыба, овощи, фрукты, молоко, кофе, чай, соки и др.). В отличие от традиционных методов консервирования продукты сублимационной сушки характеризуются малой удельной массой и быстрым восстановлением качества. Большое значение в животноводстве имеет технология криоконсервирования генетического материала, в растениеводстве — технология замедления всхожести семян и корнеплодов путем низкотемпературной обработки. В биологии и медицине исключительно важна технология консервирования крови, материнского молока, спинного мозга, разработка эффективных криопротекторов, исключаящих кристаллизацию в биологических жидкостях при их замораживании, а также применение холода для разрушения злокачественных опухолей кристаллизующимся льдом. Тесная взаимосвязь физических, химических и биологических явлений позволяет утверждать, что исследование эффекта криовоздействия в любой конкретной области может привести к фундаментальным открытиям, что, в свою очередь, необходимо для создания технологии будущего.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Криохимия / Под. ред. М. Москович, Г. Озин. М.: Мир, 1979.
2. Орехов И.И., Обрезков В.Д. Холод в процессах химической технологии. Л.: Изд-во ЛГУ, 1980.
3. Третьяков Ю.Д., Олейников Н.Н., Можяев А.П. Основы криохимической технологии. М.: Высшая школа, 1987.

* * *

Юрий Дмитриевич Третьяков, академик РАН, доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой неорганической химии Химического факультета МГУ. Автор десяти монографий и свыше четырехсот статей.