

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ОКИСИ АЗОТА.

СООБЩЕНИЕ III.

Исследование каталитической активности активированного угля.

Н. П. Курин и Е. М. Новгородова

Исследованиями Burdick¹⁾ Szego и Guacci²⁾, Борескова и Шогама³⁾, Курина и Блох^{4, 5)} была доказана возможность увеличения скорости реакции окисления окиси азота в двуокись путем применения достаточно активных твердых катализаторов. Указанные авторы исследовали в качестве катализаторов многие вещества, однако более подробному изучению были подвергнуты лишь активированный уголь из кокосовых орехов и персиковых косточек (Burdick), силикагель и гель окиси алюминия (Szego и Guacci), активированный древесный уголь (Боресков и Шогам), силикагель, ванадиевый и цинкхромовый катализаторы, применяемые соответственно в контактном производстве серной кислоты и получении синтетического метанола (Курин и Блох). В этих исследованиях в значительной части были выявлены кинетика процесса окисления окиси азота в двуокись, а также установлено, что наиболее активным катализатором, при пропускании через него сухого газа, является активированный уголь кокосовых орехов и персиковых косточек. Недостатком такого катализатора, с точки зрения его промышленного использования, является то обстоятельство, что он весьма энергично отравляется водяным паром, и это его в сильнейшей степени обесценивает, так как промышленные нитрозные газы (при производстве азотной кислоты и, возможно, серной кислоты нитрозным способом) всегда содержат влагу. Явления отравления водяными парами присуще также и другим указанным здесь катализаторам. Исключение составляет лишь цинкхромовый катализатор, активность которого в температурном интервале 100—200°C возрастает с введением в окисляемый газ водяного пара, однако наблюдаемый при этих условиях процент окисления окиси азота как для сухого газа, так и для газа, содержащего водяной пар, невысокий. В силу изложенного, если ориентироваться на каталитическое окисление окиси азота, что особенно желательно для промышленной практики, то проблема отыскания еще более активных и не отравляющихся водяным паром катализаторов является попрежнему весьма актуальной. Кроме прикладного значения, исследование контактного окисления

NO в NO₂ на различных катализаторах имеет теоретический интерес, связанный с раскрытием механизма этого процесса. Учитывая повышенную каталитическую активность активированных углей, весьма желательным является подробное изучение различных сортов этих веществ, имея при этом в виду выявление зависимости активности от способа приготовления углей. С этой целью мы и подвергли изучению каталитические свойства активированного угля из противогаса типа БН. Этот уголь, сформированный в маленькие цилиндрики $d = 2$ мм и $l = 3-5$ мм, обладает большой механической прочностью, что особенно важно для предупреждения больших потерь вследствие механического уноса при промышленном применении.

Исследование активности противогазового угля производилось динамическим методом на установке ранее применявшейся одним из нас (Н. П. Курин) для исследования каталитического окисления NO в NO₂ в присутствии силикагеля, ванадиевого и цинхромового катализаторов и описанной в первом сообщении⁴). По преимуществу мы стремились вести изучение процесса каталитического окисления окиси азота в двуокись в условиях, по возможности близких к изотермическим, так как только в этом случае можно сделать более определенные выводы относительно кинетики данного процесса. С этой целью применявшиеся контактные аппараты выполнялись в виде змеевика из тонкостенной стеклянной трубки с диаметром 5 мм и объемом 5, 7 мл. Контактный аппарат заполнялся дробленным активированным углем, имеющим диаметр отдельных кусков 1,5—2 мм. Для сведения к минимуму окисления окиси азота в газовой среде до контактного аппарата и после него трубки, подводящие окись азота и воздух к контактовому аппарату и отводящие от него нитрозные газы, изготовлялись из капиллярных трубок. Окись азота получалась разложением нитрита натрия серной кислотой, NO после промывки раствором щелочи и концентрированной серной кислотой (для удаления NO₂ и H₂O) смешивалась в нужном соотношении с очищенным от CO₂ и осушенным воздухом. Процесс дозировки окиси азота и воздуха осуществлялся посредством тщательно откалиброванных реометров. Окисленный газ после контактного аппарата пропусклся через концентрированную серную кислоту. Определяя в полученной нитрозе с помощью нитрометра Лунге общее количество окислов азота и титруя часть нитрозы перманганатом для определения нитрозной формы азота, а также, зная общее количество окиси азота, прошедшее через контактный аппарат по реометру, можно было вычислить степень окисления окиси азота до NO₂. Следует заметить, что при определении нитритной формы азота, для предупреждения больших потерь окислов азота вследствие улетучивания, некоторое количество перманганата калия титровалось нитрозой, а не наоборот. С этой целью определенное количество 0.1 нормального раствора перманганата помещалось в колбу Эрленмейера, разбавлялось до

Таблица 1

Общая степень окисления NO в NO₂ (в процентах) в присутствии противоголового активированного угля в зависимости от объемной скорости газа, начальной концентрации окиси азота и температуры.

Температура °С	Объемные скорости газа														
	200			400			800			1200			1600		
	α общ.	α газ.	$\frac{\alpha \text{ общ.}}{\alpha \text{ газ.}}$	α общ.	α газ.	$\frac{\alpha \text{ общ.}}{\alpha \text{ газ.}}$	α общ.	α газ.	$\frac{\alpha \text{ общ.}}{\alpha \text{ газ.}}$	α общ.	α газ.	$\frac{\alpha \text{ общ.}}{\alpha \text{ газ.}}$	α общ.	α газ.	$\frac{\alpha \text{ общ.}}{\alpha \text{ газ.}}$
Начальная концентрация NO — 1,5% (объем.)															
25	37,6	36,9	1,02	34,9	22,1	1,58	32	12,8	2,67	28,9	8,83	3,27	27,9	6,83	4,08
50	28,1	27,8	1,01	25,9	16,2	1,60	24,7	8,81	2,8	23,8	6,06	3,93	23,2	4,61	5,03
100	23,5	16,2	1,45	19,4	8,83	2,20	18,2	4,64	3,92	16,85	3,50	4,81	15,8	2,37	6,67
150	20,8	10,0	2,08	18,0	5,27	3,42	17,2	2,30	7,48	16,6	1,82	9,12	15,4	1,34	11,5
Начальная концентрация NO — 3,0% (объем.)															
25	72,1	53,1	1,36	69,0	36,7	1,83	66,8	22,7	2,94	62,5	16,5	3,79	59,5	13,9	4,28
50	63,5	42,5	1,49	61,5	27,3	2,25	59,7	16,0	3,73	57,3	11,25	5,09	54,8	8,67	6,32
100	53,5	27,4	1,95	50,9	16,0	3,18	47,0	8,76	5,37	45,5	6,45	7,05	47,7	4,54	10,5
150	51,2	18,0	2,84	48,5	8,84	5,49	45,5	5,18	8,78	42,6	3,46	12,3	40,4	2,69	15,0
Начальная концентрация NO — 6,0% (объем.)															
25	91	67,5	1,35	86,2	58,4	1,48	82,8	35,3	2,35	80,2	26,8	2,99	72,0	21,6	3,32
50	69	58,2	1,19	67,2	40,3	1,67	65,3	26,2	2,45	62,9	19,4	3,24	61,9	15,1	4,10
100	53,5	41,6	1,29	55,2	26,4	2,09	53,0	15,2	3,49	51,7	11,6	4,46	50,9	8,43	6,04
150	51,2	29,2	1,27	53,7	17,7	3,03	51,0	9,50	5,37	50,3	6,69	7,47	49,0	5,06	9,68
Начальная концентрация NO — 10,0% (объем.)															
25	96	75,7	1,25	90	61,4	1,47	84	45,3	1,85	83,5	36,4	2,29	79,9	30,1	2,65
50	85,5	67,4	1,27	78,3	51,8	1,51	75,6	36,2	2,09	73,0	27,3	2,67	71,0	22,0	3,23
100	78,8	51,8	1,52	75,5	36,3	2,08	73,2	22,1	3,31	70,3	15,9	4,42	67,6	11,9	5,68
150	76,5	40,4	1,89	74,0	24,4	3,03	71,8	13,1	5,48	69,3	10,0	6,93	66,8	7,63	8,75

пятикратного объема теплой водой так, чтобы температура раствора равнялась -40°C , и затем из бюретки с оттянутым длинным тонким кончиком, погруженным в раствор перманганата, производилось титрование нитрозой до обесцвечивания перманганата. Опыты проводились с сухим газом при содержании в нем 1, 5, 3, 6 и 10% (объем) окиси азота—остальное воздух, при температурах 25, 50, 100 и 150°C и объемных скоростях 200, 400, 800, 1200 и 1600 объемов газовой смеси (0° и 760 мм Hg) на один насыпной объем катализатора в час.

Результаты опытов и их обсуждение.

Полученные результаты приведены в таблице 1, а также представлены на рисунках 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 и 8. В этой таблице $\alpha_{\text{общ.}}$ попрежнему обозначает общую степень окисления NO в NO_2 в присутствии активированного угля, найденную из опытов. Эта величина определяется скоростью протекания реакции на поверхности катализатора и скоростью реакции в газовой среде. $\alpha_{\text{газ.}}$ обозначает ту степень окисления, которая имела бы место, если бы реакция окисления NO в NO_2 протекала исключительно в газовой среде в пространстве, не занятом катализатором, при условии отсутствия каталитического ускорения реакции. Отношение $\frac{\alpha_{\text{общ.}}}{\alpha_{\text{газ.}}}$ показывает, во сколько раз общая степень окисле-

ния в присутствии активированного угля больше степени окисления NO в NO_2 в газовой фазе в пространстве, не занятом катализатором. Степень окисления NO в NO_2 в газовой фазе в присутствии активированного угля вычислялась по известному уравнению Bodenstein⁶⁾. Как известно, для вычисления по этому уравнению степени окисления, кроме начальных концентраций NO и кислорода, необходимо также знать время пребывания газа в реакционной зоне.

Определение времени пребывания газа в контактном аппарате при пользовании динамическим методом и пористым кусковым катализатором связано с большими затруднениями, так как неизвестны истинный свободный объем и диаметры пор кусочков контактового вещества. Однако, если при вычислении степени окисления в газовой среде ограничиться приближенными значениями времени реакции, то последнее можно найти путем деления свободного объема контактного пространства, незанятого катализатором, на секундный объем газа при температуре и давлении опыта. Свободный объем для активированного угля мы определили тем же способом, как это было описано Куриным и Блох в сообщении 1, причем эта величина оказалась равной 65—70%. Однако следует указать, что главные массы газа проходят в пространстве между кусочками катализатора (если бы кусочки катализатора были монолитны, то это свободное пространство равнялось бы всего

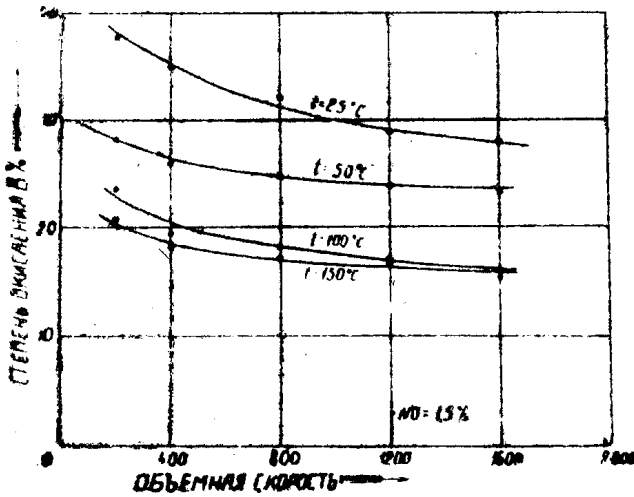


Рис. 1. Зависимость общей степени окисления ($\alpha_{\text{общ.}}$) окиси азота в дву-окись от объемной скорости и температуры в присутствии активированного угля. Начальная концентрация NO в исходном газе 1,5% (объем).

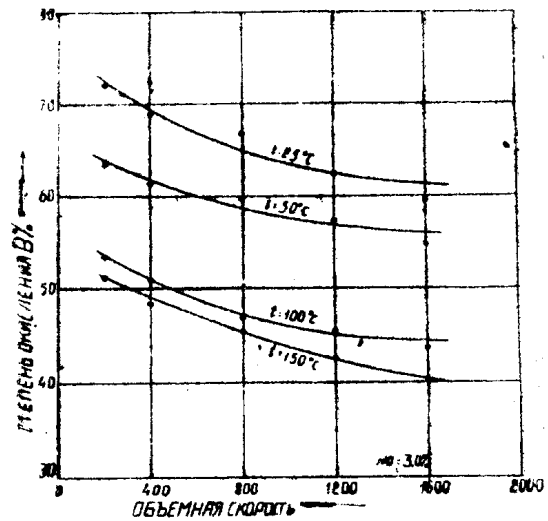


Рис. 2. Зависимость общей степени окисления ($\alpha_{\text{общ.}}$) окиси азота в дву-окись от объемной скорости и температуры. Начальная концентрация NO в исходном газе 3,0% (объем).

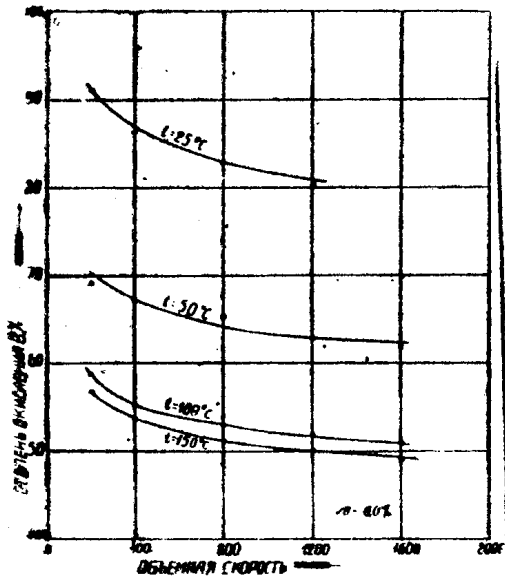


Рис. 3. Зависимость общей степени окисления ($\alpha_{\text{общ.}}$) окиси азота в дву-окись от объемной скорости и температуры. Начальная концентрация NO в исходном газе 6,0% (объем).

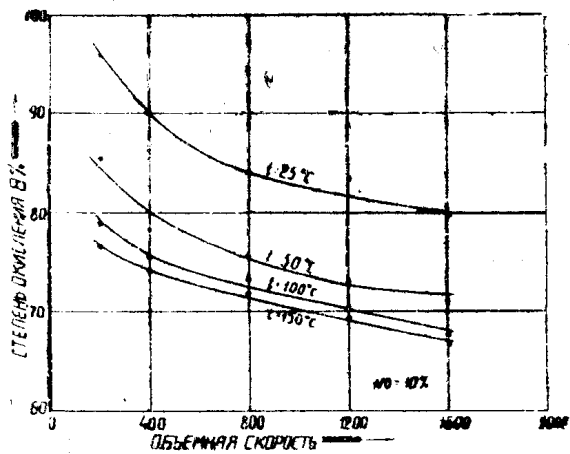


Рис. 4. Зависимость общей степени окисления ($\alpha_{\text{общ.}}$) окиси азота в дву-окись от объемной скорости и температуры. Начальная концентрация NO в исходном газе 10,0% (объем).

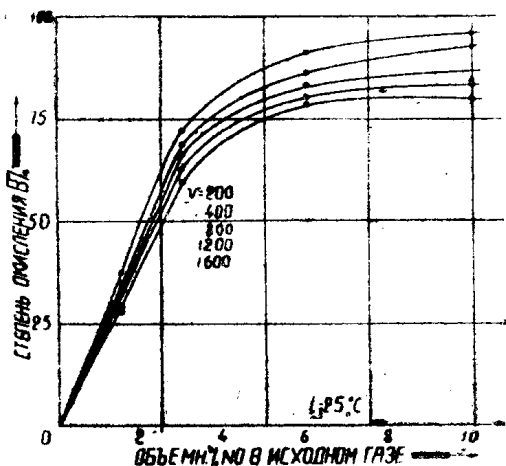


Рис. 5. Зависимость общей степени окисления ($\alpha_{\text{общ.}}$) окиси азота в дву-окись от начальной концентрации NO в исходном газе и объемной скорости. Температура 25°C.

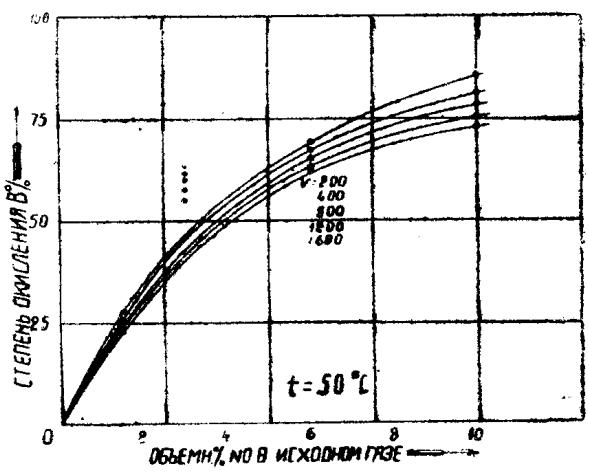


Рис. 6. Зависимость общей степени окисления ($\alpha_{\text{общ.}}$) окиси азота в дву-окись от начальной концентрации NO в исходном газе и объемной скорости. Температура 50°C.

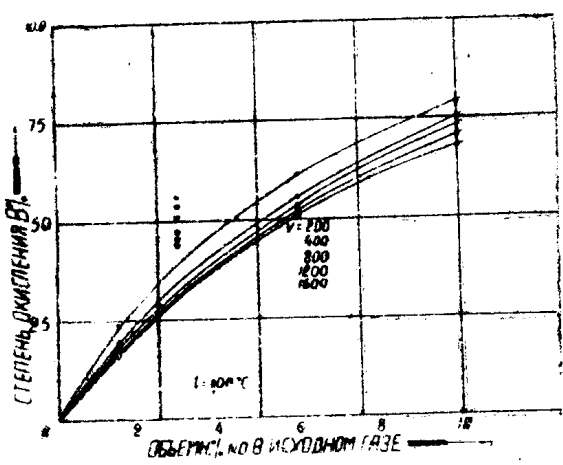


Рис. 7. Зависимость общей степени окисления ($\alpha_{\text{общ.}}$) окиси азота в дву-окись от начальной концентрации NO в исходном газе и объемной скорости. Температура 100°C.

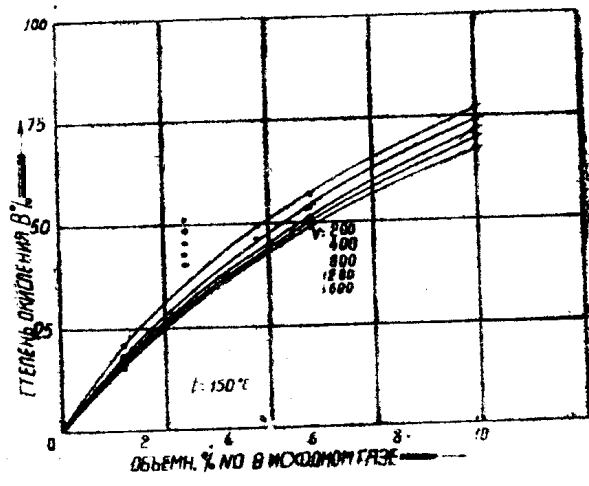


Рис. 8. Зависимость общей степени окисления ($\alpha_{\text{общ.}}$) окиси азота в дву-окись от начальной концентрации NO в исходном газе и объемной скорости. Температура 150°C.

лишь 30—35%) и через внутренний объем пор газа проталкивается мало. Газообмен между внутренними и внешними областями в отдельном кусочке осуществляется, главным образом, через диффузию, скорость которой, как известно, невелика. Поэтому, учитывая затруднительность проталкивания газа через свободный объем пор, а также медленность диффузии, при вычислении времени пребывания газа в контактном аппарате, свободный объем был принят равным 50%, т. е. среднеарифметическим из 30—35 и 65—70.

Из приведенной таблицы и рисунков видно, что исследованный нами активированный уголь в качестве катализатора при работе с сухим газом ведет себя так же, как и силикагель, ванадиевый и цинкхромовый катализатор. Так, при всех исследованных нами температурах и начальных концентрациях NO с повышением объемной скорости пропускания газа общая степень окисления окиси газа в двуокись падает, причем это падение попрежнему происходит значительно медленнее, чем возрастает объемная скорость.

Так, при содержании окиси азота в исходном газе 1,5% (объем) и температуре 25°C увеличение объемной скорости с 200 до 1600, т. е. в 8 раз, уменьшает степень окисления лишь с 37,6 до 27,9%, т. е. в 1,35 раза. Аналогичная картина наблюдается при всех других температурах и начальных концентрациях окиси азота в исходном газе. Это явление отставания падения степени окисления при возрастании объемной скорости, часто наблюдаемое в других гетерогенно-каталитических процессах⁷⁾, особенно сильно выражено для каталитического окисления окиси азота в присутствии исследованного сорта активированного угля по сравнению с исследованным нами ранее силикагелем, цинкохромовым и ванадиевым катализаторами.

Переходя к выявлению влияния повышения температуры на общую степень окисления, следует отметить, что исследованный нами активированный уголь ведет себя так же, как силикагель и другие катализаторы при работе на сухом газе, то есть, несмотря на наличие каталитического ускорения реакции, общая степень окисления окиси азота в двуокись с повышением температуры падает при всех исследованных объемных скоростях и начальных концентрациях окиси азота в исходном газе. Таким образом и в присутствии активированного угля температурный коэффициент окисления окиси азота так же, как и для гомогенного окисления, остается отрицательным. Следует отметить, что наибольшее падение степени окисления происходит в области температур 25—100°C. При дальнейшем повышении температур выше 100°C уменьшение общей степени окисления (рис. 1, 2, 3 и 4) происходит в меньшей степени. Далее, из рис. 5, 6, 7 и 8 видно, что с повышением начальной концентрации окиси азота при постоянной объемной скорости и температуре общая степень окисления ($\alpha_{\text{общ.}}$) в пределах исследованных концентраций NO увеличивается. Так, напр., при температуре 25°C и объемной ско-

рости 200 (рис. 5) с увеличением начальной концентрации окиси азота с 1,5 до 10% общая степень окисления возрастает с 37,6 до 96%. Это повышение происходит особенно сильно в области низких концентраций NO (до 3%), где наблюдается почти прямая зависимость между концентрацией NO в исходном газе и наблюдаемой степенью окисления. При дальнейшем повышении начальной концентрации NO в исходном газе степень окисления NO возрастает более медленно, стремясь, повидимому, к некоторому пределу, абсолютная величина которого определяется температурой, объемной скоростью и концентрацией кислорода (последняя величина, как уже указывалось, остается практически постоянной во всех опытах). Описанный характер зависимости общей степени окисления от концентрации NO в исходном газе в общем соблюдается и при других температурах с той лишь разницей, что при более высоких температурах кривые $\alpha_{\text{общ.}} = f(\text{NO})$ стремятся выпрямиться. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что точки, характерные для 3% окиси азота в исходном газе, при температурах 50, 100 и 150°C не укладываются на кривые $\alpha_{\text{общ.}} = f(\text{NO})$. Причины этого явления пока не выяснены. Наконец, приведенная таблица и графики указывают, что данный сорт активированного угля ускоряет реакцию окисления NO в NO₂, т. е. он является положительным катализатором. Действительно, для всех исследованных нами условий отношение общей степени окисления ($\alpha_{\text{общ.}}$) к степени окисления в газовой среде, если бы не наблюдалось каталитического влияния контактного материала ($\alpha_{\text{газ.}}$), всегда больше 1. Каталитическое ускорение реакции окисления окиси азота в двуокись, условно выраженное отношением $\frac{\alpha_{\text{общ.}}}{\alpha_{\text{газ.}}}$, при постоянной концентра-

ции NO увеличивается с увеличением объемной скорости и повышением температуры. Так, например, при начальной концентрации NO — 1,5% и $t = 150^\circ\text{C}$ увеличение объемной скорости с 200 до 1600 приводит к возрастанию отношения $\frac{\alpha_{\text{общ.}}}{\alpha_{\text{газ.}}}$ соответственно с 2,08 до 11,5 раза; с другой стороны, при той же концентрации окиси азота и объемной скорости 1600 повышение температуры с 25 до 150°C повышает $\frac{\alpha_{\text{общ.}}}{\alpha_{\text{газ.}}}$ с 4,08 до 11,5 раза.

Аналогичные соотношения наблюдаются и при всех других температурах, объемных скоростях и начальных концентрациях NO в исходном газе. При постоянных температурах и объемных скоростях газа отношение $\frac{\alpha_{\text{общ.}}}{\alpha_{\text{газ.}}}$ с повышением начальной концентрации окиси азота 1,5 до 3,04 возрастает, а затем при дальнейшем увеличении NO до 10% падает, т. е. кривые $\left(\frac{\alpha_{\text{общ.}}}{\alpha_{\text{газ.}}}\right)_{\text{Тив}} = f(\text{NO})$ имеют максимумы.

Так, для $t = 150^\circ\text{C}$ и $V = 1600 \frac{\alpha_{\text{общ.}}}{\alpha_{\text{газ.}}}$ при $C_{\text{Ночн.}} = 1,5; 3,6$ и

10% соответственно оказалось равным 11,5; 15,0; 9,68 и 8,75. Эти же результаты указывают на большее ускорение реакции $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ при низких (1,5 и 3,0%), нежели при высоких (6 и 10%) начальных концентрациях окиси азота.

Таким образом, из всего вышеизложенного видно, что активность исследованного нами сорта активированного угля значительно меньше той активности, которую наблюдал Burdick для активированного угля, приготовленного из кокосовых орехов и персиковых косточек, (по заявлению этого исследователя реакция ускорялась в 500 раз) при пропускании через него тщательно высушенного нитрозного газа, т. к. ничтожные следы влаги приводили к резкому падению активности этих катализаторов. Исследованный нами активированный уголь находился в работе в течение 2-х месяцев, однако активность его за этот период времени существенно не изменилась. Катализатор также сохранил свои механические свойства.

Для нахождения кинетического уравнения, правильно выражающего соотношения между концентрациями реагирующих веществ и временем каталитического окисления окиси азота в двуокись, было прежде всего опробовано уравнение Bodenstein⁶⁾, справедливое для течения реакции в газовой фазе:

$$K = \frac{1}{t} \frac{1}{(b-a)^2} \left\{ \frac{(b-a)\alpha}{a(1-\alpha)} + 2,303 \log \frac{1-\alpha}{1-\frac{a}{b}\alpha} \right\} \quad (1)$$

где: a — половина концентрации окиси азота,
 b — концентрация кислорода,
 α — степень окисления окиси азота
 t — время реакции

Для вычисления констант скоростей по уравнению (1) необходимо знать время пребывания газа в зоне реакции. Как уже указывалось выше, при применении кускового пористого катализатора время реакции точно определить невозможно. Поэтому в уравнении (1), как и во все последующие уравнения, вместо t подставляется величина обратная объемной скорости, исправленная на расширение газа с температурой, так как t пропорцио-

нально $\frac{1}{V \frac{T}{273}}$, а и b подставлялись в объемных процентах.

Полученные результаты этих вычислений представлены в таблице 2. Из приведенной таблицы видно, что константы скорости реакции каталитического окисления окиси азота в двуокись в присутствии данного сорта активированного угля, вычисленные

Таблица № 2.

Константы скорости реакции $2NO + O_2 = 2NO_2$ в присутствии противозавозного активированного угля, вычислен. по уравнению Bodenstein

Концентрац. окислов азота в исходном газе в объем % %	Температура контактного аппарата 6° С	Константы скорости реакции при объемных скоростях				
		200	400	600	1200	1600
1,5	25° С	8,54	15,2	26,6	34,5	43,8
	50	5,99	10,6	20,1	29,2	37,0
	100	6,87	8,50	15,7	21,5	26,5
	150	5,26	9,79	16,6	23,9	28,9
3,0	25	19,2	32,9	59,5	73,6	86,4
	50	13,9	25,5	47,2	64,0	77,1
	100	10,5	19,0	32,4	45,7	56,6
	150	11,2	19,5	34,5	46,0	56,0
6,0	25	42,2	51,4	93,0	98,6	82,2
	50	9,59	17,6	32,2	43,4	55,4
	100	6,96	12,0	21,9	31,1	40,2
	150	7,25	12,8	22,9	33,0	42,1
10,0	25	72,5	51,9	58,8	84,8	75,1
	50	18,0	21,4	36,4	49,6	57,4
	100	12,7	20,9	36,7	47,3	55,1
	150	12,6	21,7	38,6	51,0	60,0

по уравнению 1, испытывают сильный рост с увеличением объемной скорости при всех исследованных нами температурах и начальных концентрациях окиси азота. Это указывает на неприменимость данного уравнения к каталитическому окислению окиси азота на этом катализаторе. Были также сделаны попытки

применить уравнение Борескова и Шогама —
$$\frac{dC_{NO}}{dt} = K \frac{C_{NO}^{1,5} \cdot C_{O_2}}{C_{NO_2}}$$

которое при 15°С удовлетворительно выражает полученные результаты для каталитического окисления окиси азота в присутствии исследованного ими активированного угля. Однако вычис-

ленные по нему константы скорости для исследованного нами катализатора не оставались величинами постоянными, а сильно изменялись при возрастании объемной скорости. Это указало на то, что характер и механизм каталитического окисления окиси азота в присутствии твердого контакта в сильной степени зависит от природы и структуры последнего. Вычисление константы скоростей по уравнениям, предложенным т. Куриным и справедливым для каталитического окисления NO в NO₂ на силика-

геле $\left(-\frac{d C_{NO}}{dt} = K \frac{C_{NO}^{1,5} \cdot C_{O_2}}{C_{NO_2}} \right)$ и цинкхромовом катализаторе

$\left(-\frac{d C_{NO}}{dt} = K \cdot C_{NO}^{1,5} \cdot C_{O_2} \right)$ также не привело к положительным

результатам, т. к. константы скоростей при постоянной температуре не оставались величинами постоянными, но были функциями объемной скорости или в конечном счете функциями времени реакции.

В дальнейшем ходе отыскания кинетической зависимости для каталитического окисления окиси азота в присутствии противогазового активированного угля было предположено, что для этого случая справедливо следующее уравнение:

$$-\frac{d P_{NO}}{dt} = \frac{K P_{NO}^2 f(P_{O_2})}{1 + b_1 \cdot P_{NO_2}} \quad (2)$$

Согласно этому уравнению скорость каталитического окисления прямо пропорциональна квадрату парциального давления или концентрации окиси азота, реакция тормозится продуктом реакции двуокисью азота. K—константа скорости реакции и b₁—коэффициент, связанный со степенью экранирования активной каталитической поверхности продуктом реакции. Необходимо указать, что скорость каталитического окисления NO в NO₂ должна также явиться функцией парциального давления или концентрации кислорода. Однако, если принять во внимание применявшийся в наших опытах большой избыток кислорода по сравнению с окисью азота, особенно при низких ее начальных концентрациях, то можно с большей долей вероятности предположить, что скорость окисления NO в NO₂ будет определяться концентрацией NO и концентрацией продукта реакции—NO₂, т. е. f(O₂) будет величиной постоянной. Аналогичный случай независимости скорости реакции от O₂ имеет место при контактном окислении сернистого газа в серный ангидрид на платине.

Обозначая $K \cdot f(P_{O_2})$ через K_1 , получим:

$$\frac{dP_{NO}}{dt} = \frac{K_1 P_{NO}^2}{1 + b_1 P_{NO_2}}$$

Если обозначить через A начальное количество NO , а через x количество NO , прореагировавшее ко времени t , то тогда удобно написать:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K(A-x)^2}{1 + bx}; \quad (3)$$

после интегрирования и замены натуральных логарифмов десятичными получим:

$$K = \frac{1}{t} \cdot b \cdot 2,303 \log \frac{A}{A-X} - \frac{1}{t} (1 + Ab) \frac{X}{A(1-X)}$$

Заменяя полученное неизвестное нам время реакции t на про-

порциональную ей величину $\frac{1}{V \cdot \frac{T}{273}}$ и выражая x через сте-

пень окисления α , ($x = A \alpha$), получим:

$$K_1 = V \frac{T}{273} \cdot b \cdot 2,303 \log \frac{1}{1-\alpha} - V \frac{T}{273} (1 + Ab) \frac{\alpha}{A(1-\alpha)} \quad (4)$$

В это уравнение входят две константы K_1 и b , и применимость его можно проверить следующим способом:

Введем следующие обозначения:

$$Z = V \frac{T}{273} \cdot 2,303 \log \frac{1}{1-\alpha} \quad \text{и} \quad W = V \frac{T}{273} \frac{\alpha}{A(1-\alpha)}$$

тогда

$$W = \frac{b}{1 + Ab} Z - \frac{K_1}{1 + Ab}, \quad (5)$$

т. е. получаем уравнение прямой, в котором $\frac{b}{1 + Ab}$ есть тангенс

угла наклона этой прямой к оси Z , а величина $-\frac{K_1}{1 + Ab}$ есть

отрезок, отсекаемый прямой на оси W при $Z = 0$.

При правильности всех сделанных допущений вычисляемые по опытным данным величины W и Z должны связываться прямолинейной зависимостью. Поэтому этот простой метод должен явиться надежным критерием для оценки пригодности данной формы кинетического уравнения изотермы реакции. Вычисленные указанным способом по опытным данным величины W и Z представлены в графах 3 и 4 таблицы (3) и изображены на рис. 9, 10, 11 и 12. Из этих рисунков видно, что в пределах ошибок опытов величины W и Z дают прямые линии. Постоянство наклона прямых можно установить также следующим образом. Из уравнения (5) тангенс угла наклона прямой

$$\frac{b}{1 + Ab} = \frac{W + \frac{K_1}{1 + Ab}}{Z}$$

Отсюда, прибавляя к величине W отрезок, отсекаемый на оси ординат $\left(\frac{K_1}{1 + Ab}\right)$, и деля алгебраическую сумму на Z , должны при постоянной температуре и начальной концентрации окиси азота для всех объемных скоростей получить постоянное значение величины $\left(\frac{b}{1 + Ab}\right)$. Результаты этих вычислений представлены в графах 4 и 5 таблицы 3. Постоянство тангенса угла наклона прямой $W = f(Z)$ соблюдается достаточно удовлетворительно. Величины, приведенные в графе 4 таблицы 3, являющиеся отрезками, отсекаемыми прямыми $W = f(Z)$ на оси ординат при $Z = 0$, определены графически по рис. 9, 10, 11 и 12. Из средних значений тангенсов углов наклонов прямых $W = f(Z)$, приведенных в графе 6 табл. 3, а также пользуясь соотношением, согласно которому $\operatorname{tg} \varphi = \frac{b}{1 + Ab}$, были вычислены значения коэффициентов b , входящих в кинетическое уравнение (4). Величины b приведены в графе 7 табл. 3. По уравнению (4), в которое подставлялись соответствующие величины b и наблюдаемые степени окисления NO в NO_2 в присутствии активированного угля, были вычислены константы скорости реакции K_1 . Результаты этих вычислений сведены в графе 8, и среднее значение K_1 в графе 9 той же таблицы. Из этой таблицы видно, что при постоянной температуре и начальном содержании окиси азота константы скорости реакции $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$, вычисленные при различных объемных скоростях, остаются в пределах ошибки опыта величинами постоянными. Прямолинейный характер зависимости между величинами W и Z , а также постоянство констант скоростей, вычисленных при различных объемных скоростях, и при постоянных температурах и начальных концентрациях, подтверждают правильность сделанных нами

Таблица 3

Объемная скорость V	W	Z	$\frac{K_1}{1+Ab}$	$\frac{W + \frac{K_1}{1+Ab}}{Z}$	$\frac{W + \frac{K_1}{1+Ab}}{Z}$ сред.	Значение величины b	Константа скорости K ₁	K ₁ средн.
CNO—1,5% (объем); t=25° C								
200	87,66	102,7	12	0,737	0,771	4,926	54,2	71,5
400	155,9	187,3		0,768			73,4	
800	273,8	335,2		0,779			93,2	
1200	354,6	446,3		0,768			67,0	
1600	450,6	570,0		0,769			69,8	
CNO—1,5% (объем); t=50° C								
200	61,64	78,07	2,5	0,757	0,759	—5,480	17,2	18,2
400	110,2	141,9		0,759			18,0	
800	206,9	261,5		0,761			21,4	
1200	295,6	386,0		0,759			19,0	
1600	381,2	499,5		0,758			15,0	
CNO—1,5% (объем); t=100° C								
200	56,0	73,2	3,0	0,726	0,721	—8,817	39,3	36,3
400	87,7	118,0		0,718			31,9	
800	162,0	219,5		0,724			45,4	
1200	221,0	302,5		0,720			34,2	
1600	273,0	375,8		0,718			31,0	
CNO—1,5% t= 150° C								
200	54,26	72,27	2,0	0,723	0,723	—8,566	23,8	25,5
400	90,66	123,0		0,721			20,5	
800	171,5	234,0		0,724			25,4	
1200	246,7	337,4		0,725			32,6	
1600	301,8	415,5		0,723			25,0	
CNO—3,0% (объем); t=25° C								
200	188	287,7	58	0,466	0,523	—0,919	74,2	102
400	323,8	511,3		0,520			99,0	
800	585,5	962,7		0,547			144	
1200	727	128,4		0,521			97	
1600	855	1578		0,505			52	
CNO—3,0% (объем); t=50° C								
200	137,2	238,6	}	0,483	0,507	—0,9731	31,1	44
400	252	451,8		0,509			44,0	
800	467,3	860,2		0,517			68,2	
1200	635	1208		0,507			55,1	
1600	765	1502		0,495			22,0	
CNO—3,0% (объем); t=100° C								
200	104,8	209,3	10	0,453	0,458	—1,224	24,0	27,1
400	188,8	318,7		0,460			28,7	
800	329,3	693,9		0,460			30,6	
1200	456,0	944,9		0,448			—	
1600	565,5	1214		0,438			25,1	
CNO—3,0% (объем); t=150° C								
200	108,4	222,4	13	0,429	0,430	—1,483	44,1	52,9
400	191,6	411,3		0,434			61,2	
800	345	752,4		0,441			74,1	
1200	460	1032		0,431			56,1	
1600	560	1283		0,425			29,0	

Продолжение таблицы 3.

● Объемная скорость V	W	Z	$\frac{K_1}{1+Ab}$	$\frac{W + \frac{K_1}{1+Ab}}{Z}$	$\frac{W + \frac{K_1}{1+Ab}}{Z}$ сред.	Значен. величины b	Константа скорости K ₁	K ₁ сред.
CNO—6,0% (объем); t = 25° C.								
200	367,5	525,5	186	0,345	0,324	-0,3432	205	193
400	454,2	864,5		0,310			184	
800	700	1656		0,310			173	
1200	883,4	2120		0,329			208	
1600	—	—		—			—	
CNO—6,0%; t = 50° C.								
200	87,78	277	26	0,2231*	0,265	-0,4492	24,4*	46,8
400	161,6	527,6		0,257			36,9	
800	296,8	1002		0,270			53,0	
1200	401	1408		0,266			47,3	
1600	512,5	1827		0,266			48,1	
CNO—6,0%; t = 100° C.								
200	64,73	241,6	7	0,239	0,239	-0,5496	16,0	16,2
400	112,2	438,9		0,240			16,6	
800	205,3	825,4		0,240			18,2	
1200	292,3	1193		0,239			16,0	
1600	377,5	1555		0,238			12,1	
CNO—6,0%; t = 150° C.								
200	69,1	259,3	9	0,232	0,2324	-0,5892	22,4	23,4
400	119,8	477,4		0,232			22,4	
800	215,0	884,4		0,233			24,0	
1200	309,8	1289		0,233			25,8	
1600	396,8	1669		0,232			22,5	
CNO—10%; t = 25° C.								
200	523,7	702,4	170	0,03*	0,199	-0,2008	386,9	166,5
400	392,7	1005		0,221			194,0	
800	458,3	1600		0,180			140,7	
1200	662,5	2361		0,209			193,7	
1600	694,1	2800		0,187			137,5	
CNO—10%; t = 50° C.								
200	139,5	456,9	60	0,174	0,174	-0,2351	81,1	81,6
400	170,7	723,1		0,153*			60,6	
800	293,1	1335		0,176			82,1	
1200	383,9	1859		0,174			81,5	
1600	463	2344		0,172			74,4	
CNO—10%; t = 100° C.								
200	101,5	424	23	0,173	0,180	-0,225	31,5	38,3
400	168,3	768,7		0,183			37,4	
800	298,5	1439		0,188			49,3	
1200	386,6	1991		0,180			35,3	
1600	456,2	2464		0,174			16,0	
CNO—10%; t = 150° C.								
200	100,9	448,9	28	0,164	0,178	-0,2232	27,0	37,3
400	176,4	835,1		0,178			36,5	
800	315,8	156,9		0,183			46,9	
1200	419,6	2196		0,178			38,8	
1600	498,6	2734		0,172			15,5	

Величины, отмеченные знаком * при вычислении средней величины константы были отброшены.

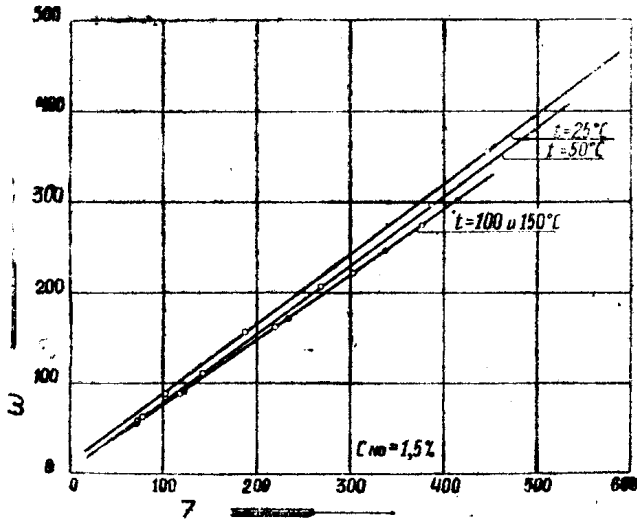


Рис. 9

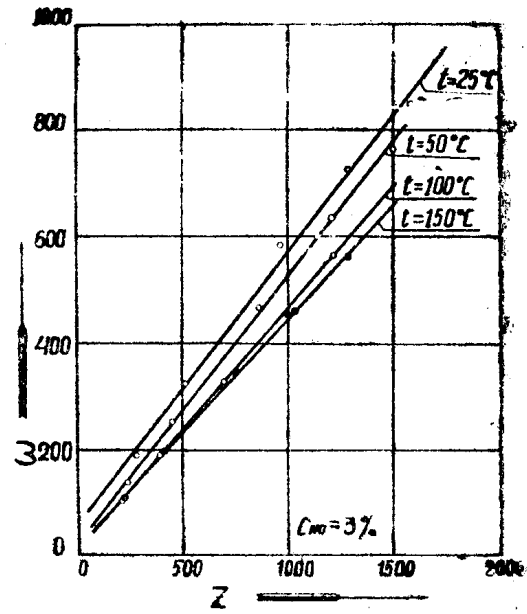


Рис. 10

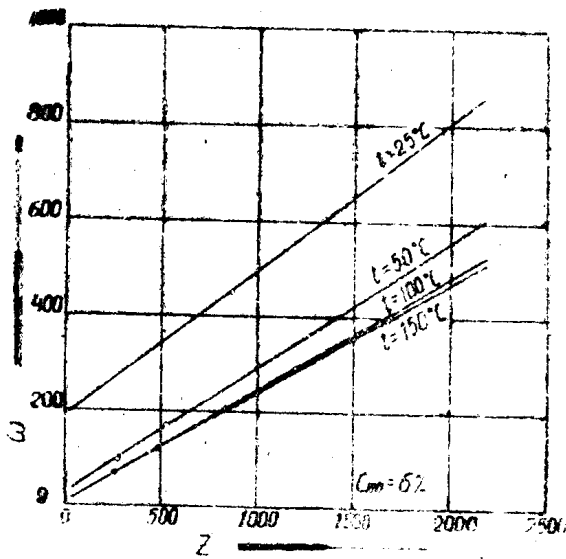


Рис. 11

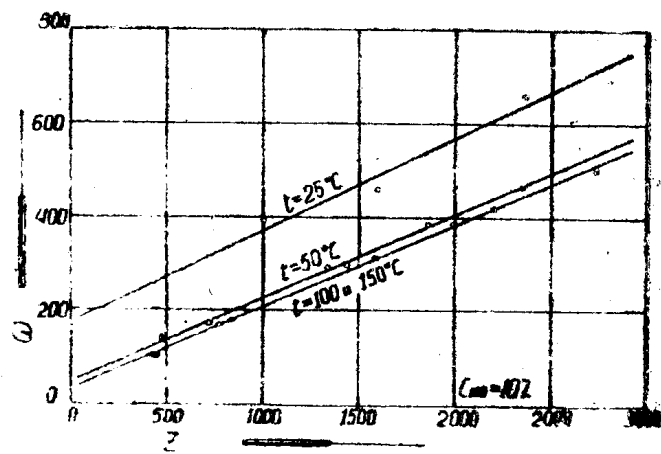


Рис. 12

предположений относительно вида кинетической зависимости процесса окисления окиси азота в двуокись присутствием активированного угля.

Как показывает таблица 3, величина b изменяется как с возрастанием температуры, так и с увеличением начальной концентрации окиси азота. Именно, с возрастанием температуры абсолютное значение b увеличивается, правда для начальной концентрации окиси азота 10% в температурном интервале 50—150° величина изменяется мало. Увеличение начальной концентрации окиси азота при всех исследованных температурах приводит к падению абсолютного значения величины b , причем, наибольшее падение наблюдается при возрастании начальной концентрации NO с 1,5 до 3,0%. Константы скорости K_1 , вычисленные по уравнению (4), также изменяются с повышением температуры и начального содержания окиси азота. Для температур 25 и 50° с увеличением начального содержания окиси азота константы скорости возрастают. Так, напр., для 25°С и начальных концентраций окиси азота 1,5 и 10% константы скорости равняются соответственно 71,5 и 166,5. В области температур 100—150°С константы скорости реакции при возрастании начального содержания NO колеблются около некоторых средних величин. С возрастанием температуры от 25 до 50°С при постоянных начальных концентрациях окиси азота константы скорости падают, при дальнейшем же увеличении температуры до 150°С константы скорости также колеблются около некоторых средних значений.

Только что изложенное указывает на весьма сложные соотношения, имеющие место при каталитическом окислении окиси азота в двуокись в присутствии активированного угля, если рассматривать этот процесс в широком интервале температур и начальных концентраций окиси азота. Учитывая характер температурных изменений констант скоростей, следует ожидать, что значения кажущейся энергии активации так же, как для других исследованных катализаторов, будут величинами малыми ⁴⁾. В связи с этим наблюдаемое каталитическое ускорение процесса окисления NO в NO₂ в присутствии исследованного нами сорта активированного угля следует отнести не за счет уменьшения энергии активации, а, главным образом, за счет увеличения концентрации реагирующих веществ на активной поверхности катализатора, обусловливаемой наличием адсорбции.

Таким образом, попрежнему ⁴⁾ наблюдаемое ускорение реакции можно истолковать как результат увеличения числа соударений активных молекул NO и O₂, вследствие повышенной их концентрации на поверхности катализатора. Учитывая вид кинетического уравнения (3), в котором скорость окисления NO в NO₂ в присутствии исследованного нами активированного угля прямо пропорциональна квадрату концентрации окиси азота, можно предположить, что процесс окисления происходит

так же, как и в газовой фазе в результате тройного соударения двух молекул азота и одной молекулы кислорода. Однако для этого надо дополнительно предположить, что скорость окисления NO в NO₂ прямо пропорциональна концентрации кислорода в первой степени, так как из наших опытов выявить влияние концентрации кислорода на скорость окисления не представляется возможным ввиду применявшихся больших избытков O₂ по сравнению с NO. Некоторое подтверждение правильности сделанного наблюдения следует видеть в том, что согласно исследований Борескова и Шогама ²⁾ скорость окисления NO в NO₂ в присутствии исследованного ими сорта активированного угля прямо пропорциональна концентрации кислорода в первой степени.

К такому выводу пришли Курин и Блох при изучении каталитического окисления NO в NO₂ в присутствии хромциклового и ванадиевого катализаторов.

При рассмотрении механизма каталитического окисления NO в NO₂ в присутствии исследованного нами сорта активированного угля так же, как и на других исследованных катализаторах ⁴⁾, могут иметь место три случая. Реакция окисления NO в NO₂ протекает в результате:

1) тройного соударения двух молекул окиси азота и одной молекулы кислорода в адсорбционном слое;

2) в результате удара из газовой среды молекулы кислорода о находящиеся в двойном соударении в адсорбционном слое две молекулы NO и 3) за счет увеличения концентрации в адсорбционном слое молекул N₂ O₂, которые по Bodenstein следует рассматривать как промежуточное соединение при гомогенном окислении окиси азота в газовой фазе. По Bodenstein концентрация N₂ O₂ в газовой среде определяется быстро устанавливающимся равновесием $2NO \rightleftharpoons N_2O_2$. Образовавшееся по этой реакции N₂ O₂ затем реагирует с кислородом с измеримой скоростью по реакции $N_2O_2 + O_2 \rightarrow 2NO_2$, согласно которой суммарная скорость окисления NO в NO₂ будет прямо пропорциональна концентрации N₂O₂ и концентрации кислорода.

Какой из указанных случаев имеет место в действительности, сказать трудно; возможно, что все реализуются одновременно, и каждый из них согласуется с найденным нами кинетическим уравнением (3), согласно которому кажущийся порядок по окиси азота каталитического окисления NO в NO₂ в присутствии данного сорта активированного угля равен 2, общий же кажущийся порядок реакции с учетом влияния кислорода, повидимому, равен 3.

Далее, реакция $2NO + O_2 = 2NO_2$ в присутствии активированного угля тормозится продуктом реакции NO₂, что можно объяснить уменьшением свободной активной поверхности катализатора, вследствие ее экранирования адсорбирующейся NO₂. Зависимость величины *b*, входящей в уравнение (4), от температуры и от начальной концентрации окиси азота обусловли-

вается температурным изменением адсорбции NO_2 на поверхности активированного угля и, повидимому, связано с наличием энергетических неравноценных активных центров.

В ы в о д ы.

1. Пользуясь динамическим методом, была исследована активность активированного угля из противогаса БН для каталитического окисления NO в NO_2 при объемных скоростях от 200 до 1600 и температурах от 25 до 150°C. Поступающая на окисление сухая газовая смесь содержала от 1,5 до 10% (объем) окиси азота, остальное воздух.

2. Данный сорт активированного угля оказался положительным катализатором для ускорения реакции $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$.

3. В исследованном температурном интервале с повышением температуры при всех исследованных объемных скоростях суммарная степень окисления NO в NO_2 уменьшается.

4. Для всех исследованных изотерм суммарная степень окисления с увеличением объемной скорости газа уменьшается. Однако падение степени окисления происходит значительно медленнее, нежели возрастает объемная скорость. Это приводит к наибольшему ускорению реакции по сравнению с окислением в газовой фазе, именно, при больших объемных скоростях.

5. Суммарный процесс каталитического окисления окиси азота в двуокись в исследованных условиях при значительном избытке кислорода по сравнению с количеством NO в присутствии данного сорта активированного угля выражается следующим кинетическим уравнением:

$$-\frac{dC_{\text{NO}}}{dt} = K \frac{C_{\text{NO}}^2}{1 + b C_{\text{NO}_2}}$$

Делается предположение, что реакция окисления NO в NO_2 на катализаторе является так же, как и в газовой фазе, трехмолекулярной реакцией, причем наблюдаемое ускорение ее обусловливается увеличением концентрации NO (или N_2O_2) и O_2 в адсорбционном слое. Кроме этого, процесс каталитического окисления NO в NO_2 тормозится образующимся в результате реакции NO_2 .

ЛИТЕРАТУРА.

1. Burdick, J. Am. Chem., Sos. 44, 244, 1922.
2. Szego, Gazz Chim. ital., 60, 212, 1930.
Szego и Guacci, Gazz. Chim. ital., 61, 333, 1931.
3. Боресков и Шогам.—Жур. Физ. Хим 8,306, 1936.
4. Курин и Блох,—Жур. Прикл. Хим, 11,6, 734, 1938.
5. Курин и Блох,—Жур. Прикл. Хим, 11, 5. 750, 1938.
6. Vodenstein, Z.—Electrochem., 24, 183, 1918;
Z. Angew—Chem. 31, 145, 1918; Z. Phys. Chem., 100, 87, 1922.
7. Курин—Журн. Хим. Пром., 7, 475, 1937.