

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Ф. РЕВЗИН и В. Я. ШТЕРН

**ВЛИЯНИЕ МАЛЫХ ДОБАВОК NO<sub>2</sub> НА ОКИСЛЕНИЕ ПРОПАНА**

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 18 IV 1953)

Действие NO<sub>2</sub> на реакцию окисления углеводородов изучалось многими авторами (1-7), однако полученные данные иногда противоречивы и не подкреплены подробным химическим анализом продуктов реакции. Ранее одним из нас (8, 9) было подробно исследовано окисление смеси C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> + O<sub>2</sub>. В настоящей работе мы стремились введением в сферу реакции такого хорошо известного каталитического агента, как NO<sub>2</sub>, снизить температуру окисления пропана.

Методика работы в основном осталась без изменений (8). Было изучено влияние добавок 1% NO<sub>2</sub> на окисление смеси 2C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> + O<sub>2</sub> при температурах 300—465° и общем начальном давлении 300 мм. На рис. 1, 2 и 3 и табл. 1 и 2 представлены результаты эксперимента.

Таблица 1

Т-ра в °	Период индукции* в сек.		Время реакции** в сек.		Прирост давления в конце реакции ΔP <sub>∞</sub> в мм		Максим. скор. реакц. w <sub>макс.</sub> в мм/сек	
	без NO <sub>2</sub> τ <sub>1</sub>	с 1% NO <sub>2</sub> τ <sub>2</sub>	без NO <sub>2</sub> t <sub>1</sub>	с 1% NO <sub>2</sub> t <sub>2</sub>	без NO <sub>2</sub>	с 1% NO <sub>2</sub>	без NO <sub>2</sub>	с 1% NO <sub>2</sub>
	300	2200	150	300	300	30	30	0,4
340	32	18	120	108	43	40	—	—
370	46	15	116	100	42	38	2,3	1,9
420	15	9	213	165	45	43	0,5	0,6
465	<6	<6	90	75	52	49	2,2	1,8

\* Время от впуска смеси в реакционный сосуд до начала регистрируемого манометром (мембранным) повышения давления.

\*\* Время между началом регистрируемого манометром повышения давления и его концом.

Как следует из данных табл. 1, добавление 1% NO<sub>2</sub> сокращает период индукции окисления смеси 2C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> + O<sub>2</sub>. При этом сокращение, довольно значительное при низких температурах (300°), становится незаметным при 370°; при 420° оно снова явно выражено, хотя и невелико. Что же касается времени реакции, общего прироста давления и максимальной скорости, то прибавление 1% NO<sub>2</sub> почти не сказывается на их величине. Это указывает, повидимому, на то, что химический механизм реакции окисления пропана не затрагивается действием малых добавок

NO<sub>2</sub>. Решающим подтверждением этого служит проведенное нами при 300, 370, 420 и 465° определение в конце реакции основных продуктов окисления (см. табл. 2; данные в мм).

Таблица 2

	300°		370°		420°		465°	
	без NO <sub>2</sub>	с 1% NO <sub>2</sub>	без NO <sub>2</sub>	с 1% NO <sub>2</sub>	без NO <sub>2</sub>	с 1% NO <sub>2</sub>	без NO <sub>2</sub>	с 1% NO <sub>2</sub>
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> . . . . .	8,0	6,0	20,8	20,7	34,5	32,2	38,5	35,7
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> . . . . .	2,6	—	8,4	7,5	13,7	8,0	16,8	14,9
CH <sub>3</sub> CHO . . . . .	8,0	7,9	5,3	6,0	4,4	4,3	3,7	3,4
HCHO . . . . .	14,0	13,5	14,0	12,1	9,2	7,6	6,0	5,3
CO . . . . .	43,0	48,0	47,0	48,4	44,5	48,8	45,4	42,4
CO <sub>2</sub> . . . . .	14,0	16,2	10,0	8,2	10,3	8,1	6,5	6,3
O <sub>2</sub> * . . . . .	6,0	5,2	9,5	3,3	6,9	4,6	5,7	4,9

\* Оставшийся в конце реакции неизрасходованный кислород.

Как видно из табл. 2, количества основных продуктов реакции одинаковы (в пределах погрешности аналитических определений) как для «чистой» (т. е. без добавки NO<sub>2</sub>) смеси, так и для смеси с добавкой 1% NO<sub>2</sub>. Таким образом, добавление малых количеств NO<sub>2</sub> не сказывается на химизме реакции окисления пропана\*.

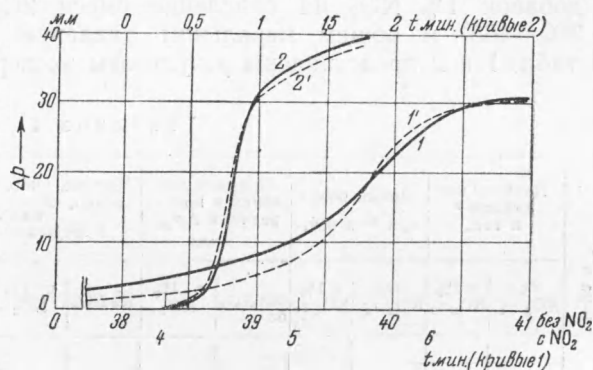


Рис. 1. Влияние добавок NO<sub>2</sub> на окисление смеси 2C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> + O<sub>2</sub> при p<sub>нач</sub> = 300 мм. 1 и 1' — 300°, 2 и 2' — 370°, 1, 2 — смесь 2C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> + O<sub>2</sub>; 1', 2' — смесь 2C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> + O<sub>2</sub> + 1%NO<sub>2</sub>

Сокращение периода индукции, вероятнее всего, вызывается молекулами NO, образующимися при термической диссоциации NO<sub>2</sub>:



Мы можем оценить количество NO, необходимое для показанного выше сокращения периода индукции.

Если известна константа равновесия K<sub>p</sub> реакции (1) (величина

\* Более значительные добавки NO<sub>2</sub>, однако, несколько влияют на крекинговое направление реакции окисления пропана: так при 465° добавление 3% NO<sub>2</sub> к смеси 2C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> + O<sub>2</sub> снижает количество этилена и пропилена в сумме с 55,3 мм для чистой смеси до 38,1 мм для смеси с добавкой 3% NO<sub>2</sub>. За это воздействие ответственны, повидимому, молекулы NO, образовавшиеся по реакции (1). Ингибирующее действие больших количеств NO на термический крекинг углеводородов хорошо известно<sup>(10)</sup>.

$K_p = k_1 / k_2$  по данным Цейзе (11) приведена в графе 3 табл. 3), то, принимая во внимание, что

$$(\text{NO}_2)_p = (\text{NO}_2)_0 - (\text{NO})_p, \quad (2)$$

где  $(\text{NO}_2)_0$  задаваемая, а  $(\text{NO}_2)_p$  и  $(\text{NO})_p$  — равновесные концентрации, можно рассчитать  $(\text{NO})_p$  для наших условий (см. графу 4 табл. 3). Как видим, эти концентрации довольно велики и во много раз превосходят концентраций свободных радикалов в неразветвленных цепных реакциях или в реакциях с вырожденными разветвлениями. Однако было бы неправильным делать вывод, что для описанного сокращения периода индукции нашей реакции необходимы эти значительные концентрации NO. В самом деле, рассчитаем время, необходимое для образования по реакции (1) той или иной доли от равновесной концентрации NO. Это можно сделать следующим образом.

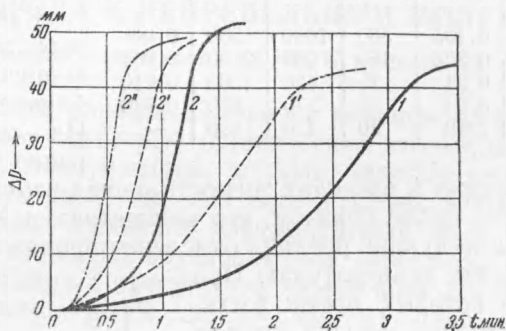


Рис. 2. Влияние добавок  $\text{NO}_2$  на окисление смеси  $2\text{C}_3\text{H}_8 + \text{O}_2$  при  $p_{\text{нач}} = 300$  мм. 1 и 1' —  $420^\circ$ ; 2, 2' и 2'' —  $465^\circ$ . 1 — смесь  $2\text{C}_3\text{H}_8 + \text{O}_2$ ; 1', 2' — смесь  $2\text{C}_3\text{H}_8 + \text{O}_2 + 1\%$   $\text{NO}_2$ ; 2'' — смесь  $2\text{C}_3\text{H}_8 + \text{O}_2 + 3\%$   $\text{NO}_2$ .

Дифференциальное уравнение скорости реакции (1) записывается в виде

$$\frac{d(\text{NO})}{2dt} = k_1 (\text{NO}_2)^2 - k_2 (\text{NO})^2 (\text{O}_2). \quad (3)$$

Так как  $(\text{NO})_0 = 0$ , то  $(\text{NO}_2) = (\text{NO}_2)_0 - (\text{NO})$ . Далее, концентрация  $\text{O}_2$  мало меняется по ходу реакции (1). Поэтому мы можем считать, что  $(\text{O}_2) = (\text{O}_2)_0$ .

Для дальнейшего расчета удобно выразить  $t$  как функцию от  $(\text{NO})$ . Принимая во внимание сказанное выше, уравнение (3) можно записать в следующей форме:

$$dt = \frac{1}{2} \frac{d(\text{NO})}{[k_1 - k_2 (\text{O}_2)_0] (\text{NO})^2 - 2k_1 (\text{NO}_2)_0 (\text{NO}) + k_1 (\text{NO}_2)_0^2}. \quad (4)$$

Решение уравнения (4) при начальных условиях

$$t = 0; \quad (\text{NO}) = 0 \quad (5)$$

будет иметь вид:

$$t = \frac{2,3}{4 (\text{NO}_2)_0 V k_1 k_2 (\text{O}_2)_0} \lg \frac{k_1 (\text{NO}_2)_0 + (V k_1 k_2 (\text{O}_2)_0 - k_1) (\text{NO})}{k_1 (\text{NO}_2)_0 - (V k_1 k_2 (\text{O}_2)_0 + k_1) (\text{NO})}. \quad (6)$$

Принимая во внимание уравнение для  $K_p$ , получаем окончательно

$$t = \frac{0,575}{(\text{NO}_2)_0 k_2 V k_p (\text{O}_2)_0} \lg \frac{1 + (\text{NO}) / (\text{NO})_p - 2 (\text{NO}) / (\text{NO}_2)_0}{1 - (\text{NO}) / (\text{NO})_p}. \quad (7)$$

Величина  $k_2$  определялась Боденштейном <sup>(12)</sup> и приведена в графе 2 табл. 3. Рассчитанное по уравнению (7) время достижения 0,1; 0,5 и 0,9 доли от равновесной концентрации NO приведено в графах 5—7 табл. 3. Как видно из этих данных, время, необходимое для образования даже 0,1 доли равновесной концентрации NO, намного больше периода индукции реакции окисления пропана с добавкой 1% NO<sub>2</sub>.

Рассчитаем теперь концентрации NO, которые достигаются при изученных нами температурах к моменту  $t = \tau_2$ , т. е. к концу периода

Таблица 3

Т-ра в °	$k_2 T^2$ , 1/сек·мм <sup>2</sup>	$K_p$ , мм	(NO) <sub>p</sub> , мм	Время $t$ в сек. для (NO)/(NO) <sub>p</sub>			(NO) <sub>t = \tau_2</sub> , мм
				0,1	0,5	0,9	
300	3,00	0,366	0,165	300	1600	4500	0,008
340	2,93	1,513	0,328	160	900	2500	0,004
370	2,89	4,225	0,51	75	420	1200	0,010
420	2,85	20,9	0,94	45	270	800	0,020
465	2,82	75,9	1,40	20	130	430	—

индукции реакции окисления пропана с добавкой NO<sub>2</sub>. Эти концентрации, рассчитанные по уравнению (7), приведены в графе 8 табл. 3.

Как видно из данных табл. 3, величины концентраций лежат близко друг к другу. Их среднее значение равно  $0,010 \pm 0,005$  мм.

Эта погрешность лежит в пределах точности наших измерений и расчетов. Мы можем считать, таким образом, что концентрация NO, образующаяся к концу периода индукции реакции окисления пропана с добавкой NO<sub>2</sub>, одинакова при разных температурах. При температурах, для которых время достижения этой концентрации меньше периода индукции  $\tau_1$  для «чистой» смеси, прибавление NO<sub>2</sub> вызовет его сокращение; для температур, при которых это время больше или равно  $\tau_1$ , сокращения периода индукции происходить не будет. Действительно, из сравнения данных граф 2 и 3 табл. 1 и графы 8 табл. 3 видно, что в интервале 300—370° с ростом температуры влияние добавок NO<sub>2</sub> становится все менее и менее заметным.

Можно было бы ожидать, что выше 370° влияние добавок 1% NO<sub>2</sub> не будет сказываться на величине периода индукции. Однако в интервале 370—420° скорость окисления пропана с ростом температуры уменьшается (см. рис. 3); одновременно перестает уменьшаться с ростом температуры величина периода индукции. Поэтому при 420° добавка NO<sub>2</sub> вновь сокращает период индукции. В интервале 420—465° с ростом температуры скорость реакции опять начинает расти, а период индукции уменьшаться, и потому уже при 465° добавка 1% NO<sub>2</sub> почти не сказывается на величине периода индукции (см. рис. 2).

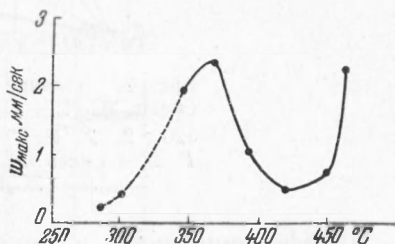


Рис. 3. Зависимость максимальной скорости реакции окисления смеси  $2C_3H_8 + O_2$  от температуры;  $p_{\text{нач}} = 300$  мм

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
18 IV 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. Н. Bibb, Ind. Eng. Chem., 24, 10 (1932). <sup>2</sup> G. P. Kane, Proc. Roy. Soc., A 171, 251 (1939). <sup>3</sup> W. A. Bone, A. F. Haffner, H. F. Rame, ibid., A 143, 16 (1933). <sup>4</sup> R. G. W. Norrish, J. Wallace, ibid., A 200, 458 (1950). <sup>5</sup> В. Г. Фастовский, Метан, М.—Л., 1947. <sup>6</sup> Н. М. Путов, Ж. хим. пром., 332 (1949). <sup>7</sup> З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, ДАН, 83, 717 (1952). <sup>8</sup> Н. Я. Черняк, В. Я. Штерн, ДАН, 78, 91 (1951). <sup>9</sup> В. Л. Антоновский, В. Я. Штерн, ДАН, 78, 303 (1951). <sup>10</sup> E. J. Stubbs, C. Hinselwood, Disc. Far. Soc., 10, 129 (1951). <sup>11</sup> H. Zeise, Z. Elektrochem., 42, 785 (1936). <sup>12</sup> M. Bodenstein, Z. phys. Chem., 100, 68 (1922).