

Katsetest järeldub, et hapetega küllaldaselt töödeldud Chromosorb W on elektroforeesil heade omadustega kandvaks keskkonnaks, kust fraktsioonidesse ei eraldu spektraalanalüüsi segavaid komponente, lahutusteravus aga ületab paberelektroforeesi tulemusi.

KIRJANDUS

1. Glick D., Methods of Biochemical Analysis I, Interscience Publ. INC, New York, 1954, pp. 154—155.
2. Mitchell H. K., Herzenberg L. A., Anal. Chem., 29, 1229 (1957).
3. Davidson H. M., Biochim. biophys. Acta, 34, 67 (1959).
4. Wills E. D., Biochem. J., 69, 178 (1958).
5. MacDonell H. L., Anal. Chem., 33, 1554 (1961).
6. Pastuska G., Trinks H., Chemiker Ztg., 85, 535 (1961); 86, 135 (1962).
7. Morris C. J. O. R., Morris P., Separation Methods in Biochemistry. London, Pitman and Sons LTD, 1963, pp. 664—761.
8. Flodin P., Kupke D. W., Biochim. biophys. Acta, 21, 368 (1956).
9. Wallenfels K., Pechman E., Angew. Chem., 63, Nr. 2, 44 (1951).
10. Nikkilä E., Ekholm K., Sivola H., Acta Chem. Scand., 6, No. 5, 617 (1952).
11. Liener I. E., Viswanatha T., Biochem. biophys. Acta, 22, 299 (1956).
12. Grassmann W., Hannig K., Setleyer M., Z. physiol. Chem., 316, 71 (1959).
13. Perrone J. C., Disitzer L. V., Domont G., Nature, 183, 605 (1959).
14. Perrone J. C., Disitzer L. V., Iachan A., Nature, 184, 1225 (1959).
15. Iachan A., Domont G. B., Disitzer L. V., Perrone J. C., Nature, 203, 43 (1964).
16. Lebez D., Bull. sci. Conseil. RPF Yougoslav., 1, No. 2, 44 (1953).

Eesti NSV Teaduste Akadeemia
Keemia Instituut

Saabus toimetusse
8. X 1968

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. XVIII KÕIDE
KEEMIA * GEOLOGIA. 1969, Nr. 1

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ XVIII
ХИМИЯ * ГЕОЛОГИЯ. 1969, № 1

O. ЭЙЗЕН, А. ИВАНОВ

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ХЕМОСОРБЦИЮ КИСЛОРОДА ПЛАТИНОЙ, НАНЕСЕННОЙ НА СИЛИКАГЕЛЬ

O. EISEN, A. IVANOV. TEMPERATUURI MOJU HAPNIKU HEMOSORBTSIOONILE PLAATINA-SILIKAGEELKATALÜSAATORIL

O. EISEN, A. IVANOV. DER EINFLUSS DER TEMPERATUR AUF DIE SAUERSTOFFCHEMOSORPTION AN EINEM PLATIN-KIESELGELKATALYSATOR

В связи с широким распространением методов регенерирования платиновых катализаторов воздухом вопрос о взаимодействии платины с кислородом имеет большое практическое значение. Обычно платина считается неокисляющимся металлом. Действительно, из всех металлов платиновой группы платина обладает наименьшим сродством к кислороду, хотя в определенных условиях (450°С) и окисляется, образуя закись PtO. По данным [1], растворимость кислорода в платине изучена недостаточно, но известно, что при 450° один объем платины способен поглотить до 77 объемов кислорода.

На основании [1-3] можно сделать вывод, что при взаимодействии кислорода с катализатором возможно возникновение различных связей, начиная от адсорбционных и кончая различными степенями окисления. Известные методы регенерирования катализаторов [4-6] в принципе основаны на окислении углистых образований до CO_2 и H_2O , но отличаются между собой по условиям выполнения.

В статье [2] сообщается о влиянии различных методов регенерирования на активность катализатора. Высказывается предположение, что при регенерировании кислородом воздуха низкая вначале активность катализатора обусловлена хемосорбцией кислорода на поверхности платины.

В настоящей статье приведены результаты исследования импульсным хроматографическим методом влияния температуры (200—400°) и продолжительности регенерирования.

Экспериментальная часть

Опыты проводились на газовом хроматографе УХ-1, первая колонка которого была заменена микрореактором, заполненным катализатором 5% Pt/SiO₂ ШСК. Второй, аналитической колонкой служила медная трубка (внутренний диаметр 4 мм, длина 500 мм), заполненная силикагелем КСМ (0,25—0,315 мм). По мере надобности ток гелия направляли или только через микрореактор (позиция II), или последовательно через микрореактор и колонку (позиция III). Более подробное описание аппаратуры и методики приготовления катализатора приведено в [7].

Для исследования влияния температуры и продолжительности регенерирования на хемосорбцию кислорода платиной катализатор регенерировали (позиция II) при температурах 200, 300, 350 и 400° в течение 3 и 10 минут. Температура аналитической колонки 104°. Скорость тока гелия в позиции II — 80 мл/мин. При переключении на позицию III, т. е. при последовательном прохождении гелием микрореактора и колонки, давление гелия не изменяли. Скорость тока гелия регистрировали после каждого импульса. Количество хемосорбированного кислорода определяли путем последовательного введения импульсов бензола (по 1 мкл) до полного прекращения появления пиков CO_2 , площади которых суммировались. Для определения количества CO_2 прибор откалибровали углекислым газом при различных скоростях тока гелия. В данных условиях была установлена следующая зависимость между площадью пика S (мм²) и количеством двуокиси углерода C (мкмоль):

$$C = 5,58 \cdot 10^{-4} S \cdot V,$$

где V — скорость тока гелия (мл/мин).

Количество хемосорбированного кислорода определялось как сумма кислорода, израсходованного на окисление бензола до углекислого газа и воды.

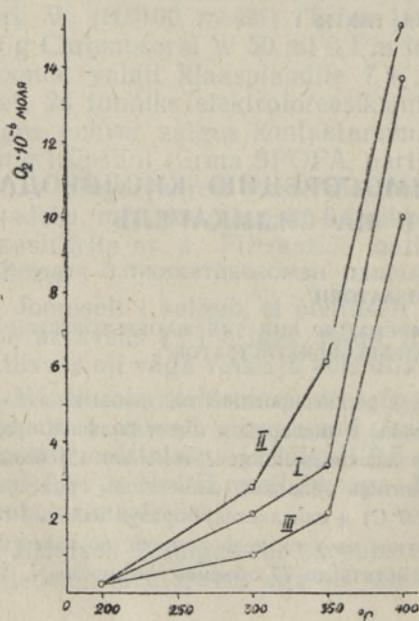


Рис. 1. Зависимость хемосорбции кислорода на катализаторе 5% Pt/SiO₂ от температуры и продолжительности регенерирования. I — 10 мин; II — 3 мин; III — катализатор обработан 5 мл воздуха.

Результаты опытов графически изображены на рис. 1. На абсциссе рисунка отложена температура, на ординате — полученное количество кислорода. Кривая 1 соответствует 3-минутной и кривая 2 — 10-минутной продолжительности регенерирования, кривая 3 получена в результате введения пяти импульсов по 1 мл. Из рис. 1 следует, что при 200° хемосорбция кислорода незначительна и практически не зависит от времени контакта с платиной. С повышением температуры поглощение кислорода платиной возрастает.

Полученные результаты находятся в согласии с выводами работы [2], сделанными на основании изучения влияния продолжительности регенерирования на дегидрогенизацию циклогексана при 400°, согласно которым увеличение продолжительности регенерирования при повышенных температурах ([2], рис. 2) снижает значение максимальной активности катализатора.



Рис. 2. Влияние продолжительности регенерирования на состав катализата дегидрогенизации циклогексана при 200°: а — 3 мин; б — 10 мин; в — 20 мин. 1 — бензол; 2 — циклогексан; 3 — циклогексен.

Как показывает рис. 2, при дегидрогенизации циклогексана максимальная степень превращения в бензол при 200° по своему значению мало зависит от продолжительности регенерирования. В тоже время увеличение продолжительности регенерирования способствует более длительному сохранению активности катализатора, что, вероятно, связано с необходимостью более продолжительной обработки ее кислородом при 200° для полного удаления углистых отложений.

Полученный результат находится в согласии с современными представлениями о том, что углеобразование и дегидрогенизация происходят на различных активных центрах, а также с дендритной теорией углистых образований на металлах [8]. Можно предположить, что временное повышение активности в начале опытной серии при температурах 200—400° обусловлено в основном освобождением поверхности катализатора от хемосорбированных атомов кислорода путем восстановления вводными в реактор органическими веществами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Славинский М. П., Физико-химические свойства элементов, М., Металлургияздат, 1952.
2. Иванов А., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 18 (в печати).
3. Казанский Б. А., Дорогочинский А. З., Розенгарт М. И., Кузнецова З. Ф., Лютер А. В., Митрофанов М. Г., Кинетика и катализ, 4, 768 (1963).

4. Шейндрик М. Н., Боресков Г. К., Кириллук Л. В., Кинетика и катализ, 8, 79 (1967).
5. Митрофанова А. Н., Боронин В. С., Полторак О. Е., Вестник МГУ. Серия 2. Химия, № 1. 95 (1967).
6. Романовский Б. В., Хо Ши Тхоанг, Топчнева К. В., Кинетика и катализ, 7, 179 (1966).
7. Ранг С., Эйзен О., Кунигас К., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 17, 217 (1968).
8. Баландин А. А., Современное состояние мультиплетной теории гетерогенного катализа, М., «Наука», 1968, с. 80.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
21/X 1968

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. XVIII KOIDE
KEEMIA * GEOLOGIA. 1969. Nr. 1

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ XVIII
ХИМИЯ * ГЕОЛОГИЯ. 1969. № 1

Э. КЛААМАНН

**ADAVERINA — НОВОЕ НАЗВАНИЕ ДЛЯ SYRINGOCYSTIS
KLAAMANN, 1966**

E. KLAAMANN. ADAVERINA — SYRINGOCYSTIS KLAAMANN, 1966 UUS NIMI
E. KLAAMANN. ADAVERINA — A NEW NAME FOR SYRINGOCYSTIS KLAAMANN, 1966.

В своем письме проф. д-р Х. Флюгель (Университет г. Грац, Австрия) обратил мое внимание на то, что установленный мною в 1966 г. из верхнего лландовери Эстонии новый род *Syringocystis* (Клааманн, 1966, с. 72—73) является младшим гомонимом одноименного рода, описанного на несколько месяцев раньше Чжань-цю Денгом (Deng, 1966, стр. 44 и 53) из среднего девона Китая.

Оба рода по своей морфологии весьма близки, но отличаются по одному важному признаку: в то время как китайские представители *Syringocystis* обладают соединительными трубками и на этом основании вполне оправданно отнесены к отряду Syringororida, прибалтийские формы полностью лишены всяких соединительных образований, что подтверждает их принадлежность к аулопоридам, точнее — к семейству Aulocystidae. В связи с самостоятельностью обоих родов предлагаю для *Syringocystis* Клааманн новое название — *Adaverina*.

ЛИТЕРАТУРА

- Клааманн Э. 1966. Инкоммуникатные табуляты Эстонии. Ин-т геол. АН ЭССР. Таллин, с. 1—96.
- Deng Zhan-qui. 1966. Some Middle Devonian tabulate corals from the Heitai Formation of the Mishan district, Heilungkiang. Acta Palaeontologica Sinica, 14, No. 1, 38—53.

Институт геологии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
3/XII 1968