

4. Smith B., Ohlson R., Acta Chem. Scand., **14**, 1317 (1960).
5. Березкин В. Г., Аналитическая реакционная газовая хроматография, М., 1966.
6. Салусте С., Клесмент И., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Сер. физ.-матем. и техн. н., **14**, 605 (1965).
7. Баландин А. А., Современное состояние мультиплетной теории гетерогенного катализа, М., 1968.
8. Казанский Б. А., Либерман А. Л., Платэ А. Ф., Докл. АН СССР, **57**, 571 (1947).
9. Ранг С., Эйзен О., Кунингас К., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **17**, 217 (1968).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
23/IV 1971

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. 21. KÕIDE
KEEMIA * GEOLOOGIA. 1972. NR. 1

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ 21
ХИМИЯ * ГЕОЛОГИЯ. 1972, № 1

УДК 541.128

А. ИВАНОВ, О. ЭЙЗЕН, А. ЯГОМЯГИ

ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ И ОКСИ УГЛЕРОДА НА ПЛАТИНОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

A. IVANOV, O. EISEN, A. JAGOMÄGI. SÜSIVESINIKE JA SÜSINIKMONOOKSIIDI OKSUDEERIMINE
PLAATINAKATALÜSAATORIL

A. IWANOW, O. EISEN, A. JAGOMÄGI. OXIDATION DER KOHLENWASSERSTOFFE UND DES
KOHLENMONOOXIDS AN EINEM PLATINKATALYSATOR

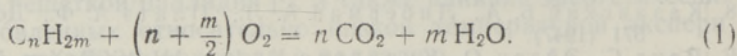
Проведение дегидрогенизационного катализа с применением микро-реакторно-газохроматографической техники в токе инертного газа-носителя (гелия) обуславливает вследствие коксообразования быстрое падение активности катализаторов [1]. Поэтому для анализа шестичленных нафтенных дегидрогенизацию целесообразнее проводить в токе водорода. Тем не менее изучение таких процессов, как хемосорбция кислорода на платине [2], коксообразование [3] или перераспределение водорода между молекулами циклогексенов или циклопентенов [4, 5] можно проводить и в атмосфере инертного газа.

Для восстановления активности платиновые катализаторы подвергают обычно обработке кислородом воздуха при 300—500°С, обеспечивающей полное удаление кокса. В этих условиях параллельно с окислением кокса до CO₂ и H₂O протекает хемосорбция кислорода, степень которой зависит от температуры регенерирования [6, 7].

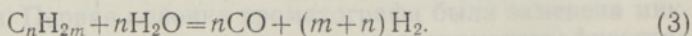
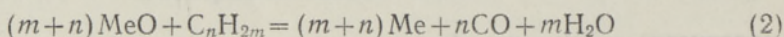
Если катализатор после регенерирования подвергнуть хотя бы кратковременной обработке водородом (для удаления кислорода), то вследствие растворения водорода в платине результаты экспериментов с углеводородами будут аналогичными с результатами опытов, проводимых в токе водорода до тех пор, пока водород не будет полностью использован.

Если катализатор не обрабатывать водородом, то присутствие хемосорбированного кислорода обуславливает при введении импульсов углеводородов протекание окислительных реакций.

Полное окисление углеводородов можно выразить уравнением



Однако в определенных условиях возможно также неполное окисление углеводородов с образованием CO:



При этом не исключается также дальнейшее полное окисление окиси углерода



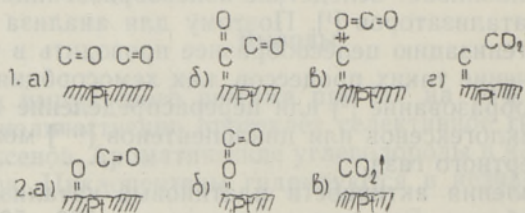
Присутствие в катализате CO_2 при введении импульсов углеводородов на регенерированный катализатор было установлено на основании качественной реакции с $Ba(OH)_2$ [1]. В литературе [8] имеются сообщения о присутствии в катализатах углеводородов на катализаторах платиновой группы некоторого количества CO.

Исследование состава газообразных продуктов катализаторов некоторых углеводородов, полученных на платино-силикагелевом катализаторе, проведенное на специально подготовленной для этой цели силикагелевой колонке, не подтвердило это, углеводороды полностью окислялись до CO_2 .

Полученные результаты хотя и не исключают возможности образования CO в видоизмененных условиях, однако находятся в согласии с данными М. Славинского [6], по которому присутствие платины способствует полному окислению углеводородов.

Для выяснения влияния платины на окислительные процессы исследовали реакции окиси углерода в аналогичных условиях. В результате введения импульсов CO на регенерированном катализаторе происходило окисление с образованием двуокиси углерода.

Течение реакции окисления CO представлялось возможным по двум механизмам.



По первому механизму окисление CO происходит в результате перераспределения кислорода между молекулой адсорбированного на поверхности платины CO и молекулой CO, находящейся в газовой фазе. Протекание реакции по этому механизму может быть результатом ослабления связи между атомом углерода и кислорода у молекулы CO, адсорбированной на платине, а также следствием сильного восстанавливающего свойства и склонности окиси углерода к реакциям присоединения.

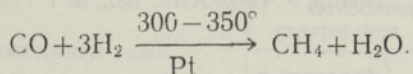
По второму механизму предполагается участие в реакции окисления кислорода, хемосорбированного на поверхности или в ближайших к поверхности слоях платины. Чтобы устранить влияние последнего на окисление СО, было проведено два варианта экспериментов.

По первому варианту в микрореактор вводили ряд последовательных импульсов углеводородов, интенсивно образующих кокс [3] (например 1-метилциклопентен-1, циклогексен), до полного удаления хемосорбированного кислорода, что выражалось в прекращении появления пиков СО₂ на хроматограмме. При последующем введении импульсов СО на хроматограмме вновь регистрировались пики СО₂, образование которого хотя и могло быть объяснено окислением СО в результате перераспределения кислорода, однако все же полностью не давало гарантии отсутствия хемосорбированного кислорода. В то же время постепенное увеличение степени конверсии СО в СО₂ свидетельствовало о большей вероятности автоокисления СО, протекающего в присутствии платины.

Второй вариант опытов предусматривал полное удаление хемосорбированного кислорода путем восстановления платины в течение 2 ч в токе водорода и дальнейшей 2-часовой обработки гелием при 300 и 350° [7]. После введения первого импульса СО образования СО₂ не наблюдалось. При введении последующих импульсов было отмечено появление постепенно увеличивающихся пиков СО₂, которые после введения 10—12 импульсов достигали максимального значения и после чего постепенно уменьшались. Следует отметить, что степень конверсии СО в опытах при 300° была выше, чем при 350°, что, очевидно, объясняется уменьшением адсорбции окиси углерода с повышением температуры.

Таким образом, результаты опытов, проводившихся в условиях полного восстановления платины и исключающих возможность присутствия хемосорбированного кислорода, подтверждают каталитическое свойство платины способствовать образованию СО₂ в результате перераспределения кислорода.

Интересно отметить, что при введении импульсов СО в токе водорода наблюдалась реакция, аналогичная известной реакции Фишера-Тропша, протекающая с образованием метана:



Степень конверсии СО при постоянных температуре и скорости газа-носителя оставалась неизменной, так как не зависела от числа импульсов. С повышением температуры выход метана увеличивался.

Экспериментальная часть

Опыты проводились на двухколоночном газовом хроматографе типа УХ, первая колонка которого была заменена микрореактором, заполненным 2 мл 5%-ного платинового катализатора, нанесенного на силикагель ШСК. Температура микрореактора 300 и 350°. Идентификацию газообразных компонентов производили на 1 м колонке, заполненной силикагелем АСМ (0,25—0,315 мм), при температуре 20°. Скорость газа-носителя гелия 50 мл/мин.

Окись углерода получали из муравьиной кислоты по [9]. Исследование газообразных продуктов катализатора проводилось с применением газохроматографически чистых циклогексана, бензола, метилбензола, метилциклогексана, циклогексена, 1-метилциклогексена-1, 1-аллилциклогексена-1 и 1-метилциклопентена-1.

Выводы

1. Импульсным методом в токе гелия исследовались продукты окисления углеводородов на платине. В выбранных для опытов условиях единственным продуктом окисления являлась CO_2 .
2. При полном отсутствии хемосорбированного кислорода на восстановленном платиновом катализаторе в токе гелия наблюдается автоокисление окиси углерода.
3. В токе водорода на платине наблюдается конверсия CO до метана.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов А., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 18, 218 (1969).
2. Эйзен О., Иванов А., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 18, 85 (1969).
3. Иванов А., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 18, 353 (1969).
4. Эйзен О., Иванов А., Ягомяги А., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 20, 187 (1971).
5. Шимулис В. И., Сальдана А. Р., Кинетика и катализ, 8, 125 (1967).
6. Славинский М. П., Физико-химические свойства элементов, М., 1952, с. 658.
7. Weidenbach G., Fürst H., Chem. Technik, 15, 589 (1963).
8. Дыдыкина Г. В., Рабинович Г. Л., В сб.: Успехи газовой хроматографии, вып. 2, Казань, 1970, с. 138.
9. Paris A., Keemilise analüüsi praktikum, Tartu, 1941, lk. 215.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
23/IV 1971

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. 21. KÕIDE
KEEMIA * GEOLOOGIA, 1972, NR. 1

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР, ТОМ 21
ХИМИЯ * ГЕОЛОГИЯ, 1972, № 1

УДК 547.56; 541.127; 628.356

Н. БЕРНОВСКАЯ, УУВЕ КИРСО, М. ГУБЕРГРИЦ

КИНЕТИКА БИОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ФЕНОЛОВ НА ИЛЕ, АДАПТИРОВАННОМ К 5-МЕТИЛРЕЗОРЦИНУ

N. BERNOVSKAJA, UUV KIRSO, M. GUBERGRITS. FENOOLIDE BIOKEEMILISE OKSODEERIMISE KINEETIKA 5-METUOLRESORTSIINILE ADAPTEERITUD AKTIIVMUDAL

N. BERNOVSKAYA, UUV KIRSO, M. GUBERGRITS. THE KINETICS OF PHENOLS BIOCHEMICAL OXIDATION ON MUD ADAPTED TO 5-METHYLRESORCINOL

Биохимическое окисление алкилпроизводных резорцина активным илом, адаптированным к оксибензолу или резорцину, протекает чрезвычайно медленно и неравномерно [1, 2]. Отмеченное нами некоторое ускорение их деградации при адаптации ила к смеси «сланцевых» фенолов сложного строения из промышленного стока [2] дает основание для постановки дополнительного эксперимента с илом, адаптированным к одному