

АЙМЕ ПИЛЬТ, СИЛЬВИЯ РАНГ, О. ЭЙЗЕН

## ВЫЧИСЛЕНИЕ ТЕПЛОТ АДсорбЦИИ ПО ИНДЕКСАМ УДЕРЖИВАНИЯ

В статье [1] предложен способ расчета энталпии растворения по индексам удерживания, отличающийся от метода, базирующегося на определении удельных удерживаемых объемов, простотой и быстротой. В настоящей работе принцип этого нового способа применен для вычисления дифференциальных теплот адсорбции *n*-алкенов C<sub>6</sub>—C<sub>10</sub> на графитированной саже.

Теплоты адсорбции вычислялись по индексам удерживания согласно формуле

$$\Delta Q_{1x} = \Delta Q_{1n} + \frac{4,6 \cdot 10^{-5} \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} [b_{T_1} \Delta I + \Delta b (I_{T_1} - 100n)], \quad (1)$$

где  $Q_{1x}$  — теплота адсорбции неизвестного соединения,

$Q_{1n}$  — теплота адсорбции *n*-алкана с *n* атомами углерода,

$T_1$  и  $T_2$  — температуры колонки, °К.

Константу *b* получают из уравнения

$$\lg V_{S_i} = a + bn, \quad (2)$$

выражающего линейную зависимость удельных удерживаемых объемов от числа атомов углерода в молекуле для нескольких *n*-углеводородов.

Необходимые для расчета исходные данные — индексы удерживания *n*-алканов и *n*-алкенов C<sub>6</sub>—C<sub>10</sub>, а также теплоты адсорбции *n*-алканов — взяты из [2, 3].

Таблица 1

Значения  $V_{S_i}$ , *b* и  $Q_1$  для *n*-алканов C<sub>6</sub>—C<sub>10</sub> на графитированной термической саже при малых заполнениях поверхности

<i>n</i> -Алканы	$V_{S_i}$ , (мл/м <sup>2</sup> ) при температуре, °С							$Q_1$ , ккал/моль
	75	100	125	150	175	200	225	
<i>n</i> -Гексан	8,45	3,29	1,43	0,70	0,41			10,20
<i>n</i> -Гептан	38,44	12,74	4,96	2,14	1,12			11,68
<i>n</i> -Октан			16,81	6,54	2,99	1,405	0,73	13,20
<i>n</i> -Нонан				20,72	8,45	3,67	1,85	14,64
<i>n</i> -Декал					22,98	9,22	4,14	16,12
<i>b</i>	0,658	0,588	0,535	0,490	0,441	0,408	0,377	

Таблица 2  
Дифференциальные теплоты адсорбции ( $Q_1$ ) для *n*-алкенов  $C_6-C_{10}$  на графитированной саже при малом заполнении поверхности, ккал/моль

<i>n</i> -Алкены	$Q_1$ (вычислены по индексам удерживания)						Среднее	$Q_1$ (определены по удельному удерживаемому объему)	
	Температура, °С							Графический метод [3]	Расчет [3]
	75 и 100	100 и 125	125 и 150	150 и 175	175 и 200	200 и 225			
Гексен-1	9,69						9,69	10,0	9,84±0,32
<i>цис</i> -Гексен-2	9,67						9,67	9,9	9,82±0,29
<i>транс</i> -Гексен-2	9,81						9,81	10,2	10,25±0,41
<i>цис</i> -Гексен-3	9,36						9,36	9,8	9,89±0,29
<i>транс</i> -Гексен-3	9,48						9,48	10,0	10,00±0,47
Гептен-1		11,11					11,11	11,2	11,51±0,32
<i>цис</i> -Гептен-2		11,07					11,07	11,1	11,14±0,13
<i>транс</i> -Гептен-2		11,36					11,36	11,4	11,47±0,23
<i>цис</i> -Гептен-3		10,71					10,71	10,9	11,10±0,19
<i>транс</i> -Гептен-3		11,13					11,13	11,3	11,27±0,24
Октен-1			12,63					12,9	12,78±0,25
<i>цис</i> -Октен-2			12,57		12,82		12,73	12,5	12,71±0,19
<i>транс</i> -Октен-2			13,03		12,65		12,61	12,5	12,71±0,19
<i>цис</i> -Октен-3			12,20		13,03		13,03	12,9	13,12±0,24
<i>транс</i> -Октен-3			12,44		12,18		12,19	12,3	12,12±0,42
<i>цис</i> -Октен-4			12,11		12,86		12,65	12,6	12,49±0,44
<i>транс</i> -Октен-4			12,59		12,07		12,09	12,3	12,37±0,30
Нонен-1					12,69		12,64	12,6	12,81±0,27
<i>цис</i> -Нонен-2					14,27	14,12	14,20	14,2	14,13±0,46
<i>транс</i> -Нонен-2					14,13	14,00	14,07	13,8	13,68±0,15
<i>цис</i> -Нонен-3					14,46	14,23	14,35	14,3	14,05±0,18
<i>транс</i> -Нонен-3					13,73	13,90	13,81	13,8	13,83±0,14
<i>цис</i> -Нонен-4					14,20	14,15	14,17	14,2	13,93±0,13
<i>транс</i> -Нонен-4					13,56	13,35	13,45	13,6	13,39±0,24
Децен-1					13,88	13,98	13,93	13,9	13,73±0,28
<i>цис</i> -Децен-2					15,42	15,42	15,42	15,3	14,81±0,18
<i>транс</i> -Децен-2					15,45	15,45	15,45	15,1	15,21±0,36
<i>цис</i> -Децен-3					15,78	15,78	15,78	15,7	15,68±0,49
<i>транс</i> -Децен-3					15,23	15,23	15,21	14,6	14,86±0,16
<i>цис</i> -Децен-4					15,52	15,34	15,43	15,4	14,86±0,36
<i>транс</i> -Децен-4					14,91	14,91	14,79	14,7	14,26±0,26
<i>цис</i> -Децен-5					15,40	15,40	15,37	15,3	15,08±0,16
<i>транс</i> -Децен-5					14,96	14,96	15,06	15,3	15,08±0,16
					15,29	15,29	15,24	15,3	15,08±0,16

Объемы удерживания ( $V_{Si}$ ), значения константы  $b$  и дифференциальные теплоты адсорбции ( $Q_1$ ) на графитированной термической саже при малых заполнениях поверхности для  $n$ -алканов  $C_6-C_{10}$  приведены в табл. 1.

На основе этих данных при помощи уравнения (1) вычислены дифференциальные теплоты адсорбции для  $n$ -алкенов  $C_6-C_{10}$  на графитированной термической саже при малых заполнениях поверхности (табл. 2). Для сравнения в этой таблице приведены также опубликованные в [3] теплоты адсорбции, определенные по удельным удерживаемым объемам.

Из табл. 2 видно, что результаты, полученные разными методами, хорошо совпадают и различия не превышают  $\pm 0,3$  ккал/моль.

Из сказанного следует, что вычисление теплот адсорбции по индексам удерживания дает хорошие результаты и может быть рекомендовано для определения теплот адсорбции как наиболее быстрый и менее трудоемкий метод.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Golovnya R., Arsenyev Yu., Chromatographia, 3, 455 (1970).
2. Пилт А., Ранг С., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 21, 30 (1972).
3. Eisen O., Kiselev A., Pilt A., Rang S., Shcherbakova K., Chromatographia, 4, 448 (1971).

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
21/IX 1971

AIME PILT, SILVIA RANG, O. EISEN

#### ADSORPTION HEATS OF $n$ -ALKENES ON GRAPHITIZED THERMAL CARBON BLACK

$n$ -alkeneide  $C_6-C_{10}$  adsorptionsoojuste arvutati retentsiooniindeksitest, mis olid saadud adsorbeerimisel tahmal. Eiretentsiooniruumalade ja retentsiooniindeksite meetodil arvutatud adsorptionsoojuste erinevad keskmiselt  $\pm 0,3$  kcal/mool. Adsorptionsoojuste arvutamist retentsiooniindeksitest võib soovitada kui lihtsamat ja vähem aega nõudvat.

AIME PILT, SILVIA RANG, O. EISEN

#### CALCULATION HEATS OF ADSORPTION FROM RETENTION INDICES

The heats of adsorption of  $n$ -alkenes  $C_6-C_{10}$  have been calculated from retention indices on graphitized thermal carbon black. The heats of adsorption were obtained by two methods: with the help of the specific retention volumes, and on the basis of retention indices which differed from each other by  $\pm 0.3$  kcal/mole, on the average. The method for determining the heats of adsorption from retention indices may be proposed as a simpler and less laborious method.

Л. БЕРЕЗКИНА, С. МЕЛЬНИКОВА, В. ИЛЛАРИОНОВ,  
Б. МАСЛЕННИКОВ

### ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИМПУЛЬСНЫХ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПРОЦЕССА КОНВЕРСИИ СЕРУСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВ

В последние годы импульсные хроматографические методы широко применяются для изучения адсорбционных и каталитических взаимодействий в системах газ—твердое тело.

В данной работе импульсные методы использованы для комплексного изучения сложного неорганического процесса конверсии серусодержащих газов.

Каталитическое взаимодействие серусодержащих газов, в частности  $\text{COS}$  и  $\text{CS}_2$ , с  $\text{SO}_2$  является одной из основных стадий промышленного процесса выделения серы из отходящих газов металлургических производств. Каталитические закономерности этого сложного процесса практически не изучены и имеющиеся в литературе сведения носят в основном патентный характер [1].

Импульсные методы в настоящем исследовании применены для подбора катализаторов, изучения взаимодействия катализатора с реакционной средой, исследования химизма процесса и некоторых его кинетических закономерностей.

В результате опробования в качестве катализаторов целого ряда соединений, отличных по природе и структурным особенностям, установлено, что существуют два типа соединений, катализирующих реакции взаимодействия серусодержащих газов. Каталитически активными являются гидратированные  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - и  $\text{SiO}_2$ -содержащие материалы, обезвоживание которых приводит к ухудшению их каталитических свойств, что согласуется с представлениями о кислотно-основной природе катализа [2].

Высокую и стабильную активность в реакциях взаимодействия серусодержащих газов показали также сульфиды металлов и сульфидсодержащие материалы, катализ на которых, по-видимому, осуществляется по полупроводниковому механизму [3].

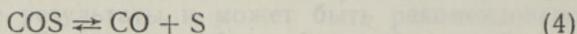
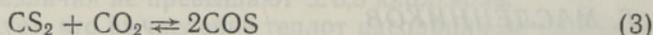
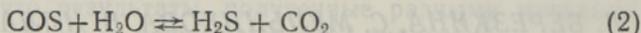
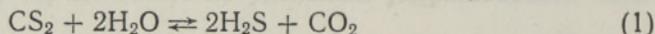
В существующем промышленном процессе выделения серы из металлургических газов используется контактная масса на цементной основе. Исследования промышленной контактной массы показали, что она является алюмосиликатным катализатором со слабо связанной влагой; при температурах каталитической конверсии масса обезвоживается и теряет активность [4].

Однако параллельно в промышленных условиях происходит сульфидирование контактной массы в результате взаимодействия с серусодер-

жащей реакционной средой (сульфидирование примесей окислов железа и нанесение сульфидов цветных металлов), при этом формируется относительно активный и стабильный катализатор.

Взаимодействия  $\text{COS}$  и  $\text{CS}_2$  с  $\text{SO}_2$  описываются известными суммарными стехиометрическими уравнениями реакций, продуктами в которых являются сера и двуокись углерода [5].

Импульсным методом показано, что эти взаимодействия сопровождаются рядом побочных реакций (1—5):



Количество побочных продуктов зависит не только от степени очистки реагентов, но и от типа применяемого катализатора.

Реакции (1) и (2) протекают на катализаторах, содержащих гидратную влагу, в частности на исходной промышленной контактной массе.

Возможность взаимодействия сероуглерода с углекислым газом показана полуимпульсным методом (рис. 1), при котором сероуглерод из сатуратора непрерывно подавался в контактную трубку в потоке газ-носителя, а углекислый газ вводили импульсно.

Взаимодействие катализатора с реакционной средой не ограничивается процессами гидролиза серосодержащих соединений на гидратированных катализаторах. Сульфидсодержащие материалы, активными компонентами которых являются сульфиды металлов, также взаимодействуют с реакционной средой. Так, на катализаторе в импульсе  $\text{COS}$  и  $\text{CS}_2$  окисляются до  $\text{SO}_2$ . Окисление следует объяснить взаимодействием этих газов с поверхностными кислородными соединениями, образовавшимися при окислении сульфидов катализатора примесью кислорода в газе-носителе в промежутке между импульсами.

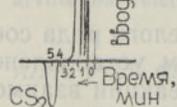


Рис. 1. Хроматограмма продуктов взаимодействия  $\text{CS}_2$  с  $\text{CO}_2$  ( $\text{CO}_2$  вводится импульсно).

Глубокая очистка гелия от следов кислорода предотвращала окисление сероокиси углерода и обеспечивала постоянную активность катализатора в импульсном методе.

Кинетические характеристики реакции взаимодействия  $\text{COS}$  с  $\text{SO}_2$  изучены импульсным микродинамическим методом [6, 7], в котором объем пробы значительно (в 250 раз) превышает объем катализатора. В схеме установки предусмотрено использование двух потоков газа-носителя гелия и вымораживание продуктов реакции после катализа с последующим выдуванием их в хроматографическую колонку для разделения и анализа (рис. 2).

В результате изучения зависимости формы импульса от его величины выбраны следующие соотношения: объем газовой пробы — 5 мл, объем катализатора — 0,02 мл (крупность — 0,17 + 0,15 мм). Время контактирования импульса с катализатором варьировали в пределах  $1,2 \cdot 10^{-4}$  —  $25 \cdot 10^{-4}$  мин в температурном интервале 317—470 °С для трех составов

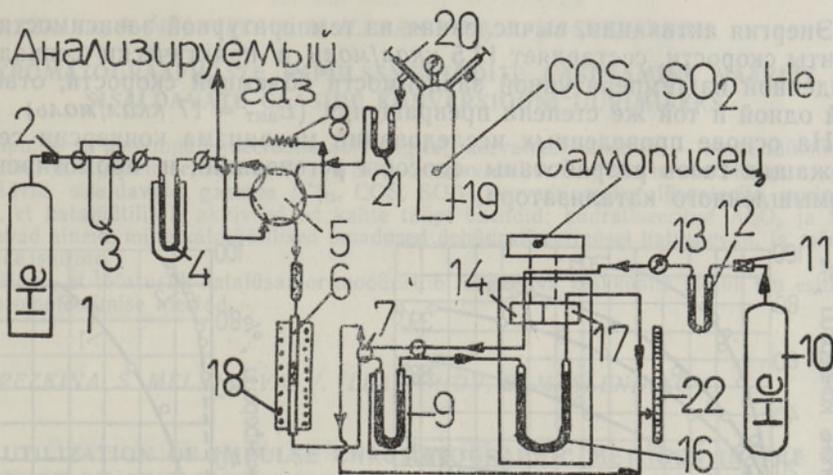


Рис. 2. Схема импульсной каталитической установки: 1, 10 — баллоны с гелием, 2, 11 — вентили тонкой регулировки, 3 — реометр, 4, 12 — колонки с молекулярными ситами, 5 — шестиходовый кран, 6 — каталитический реактор, 7, 15 — краны, 8 — калиброванный объем, 9 — колонка с кварцем, 13 — манометр, 14 — сравнительная ячейка детектора, 16 — хроматографическая колонка, 17 — измерительная ячейка детектора, 18 — изотермическая печь, 19 — баллон с реакционной смесью, 20 — краны Гоффера, 21 — колонка с ангидроном.

реакционных смесей. В качестве катализатора использовали промышленный катализатор (удельная поверхность  $30 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Степень конверсии определяли по убыли исходной сероокиси углерода. Ошибка при сведении баланса по углероду не превышала 3—4% отн., что свидетельствует о практическом отсутствии побочных реакций разложения сероокиси углерода в выбранных условиях. Постоянство активности катализатора определяли путем проверки воспроизводимости результатов для данной газовой смеси.

На рис. 3 в качестве примера приведены кинетические кривые реакции взаимодействия COS с  $\text{SO}_2$  для одной из реакционных смесей при использовании в качестве катализатора промышленной контактной массы.

Анализ кинетических данных показал, что они могут быть описаны интегральным уравнением Фроста  $V_0 \ln \frac{1}{1-X} = K' + K'' V_0 \cdot X$ , где  $V_0$  — исходная скорость потока,  $X$  — степень превращения,  $K'$  и  $K''$  — константы. Применимость этого уравнения показана графическим методом.

В таблице представлены значения наблюдаемой константы скорости (уравнение Фроста) реакции взаимодействия COS с  $\text{SO}_2$ .

T, °K	Наблюдаемая константа скорости, $\text{мин}^{-1}$				Средняя квадратичная относительная ошибка, $\Delta^{-2} \cdot 100$
	Состав смеси, %			средняя	
	COS 6,7 SO <sub>2</sub> 7,6	COS 1,1 SO <sub>2</sub> 7,3	COS 2,16 SO <sub>2</sub> 7,96		
743	$2,39 \cdot 10^3$	$2,18 \cdot 10^3$	$2,42 \cdot 10^3$	$2,33 \cdot 10^3$	0,55
696	$0,88 \cdot 10^3$	$0,84 \cdot 10^3$	$0,97 \cdot 10^3$	$0,9 \cdot 10^3$	0,87
663	—	$0,49 \cdot 10^3$	$0,57 \cdot 10^3$	$0,53 \cdot 10^3$	0,31
630	$0,29 \cdot 10^3$	$0,28 \cdot 10^3$	$0,36 \cdot 10^3$	$0,31 \cdot 10^3$	4

Энергия активации, вычисленная из температурной зависимости константы скорости, составляет 17,5 ккал/моль и практически совпадает с найденной из температурной зависимости объемной скорости, отвечающей одной и той же степени превращения ( $E_{\text{акт}} = 17$  ккал/моль).

На основе проведенных исследований механизма конверсии серусодержащих газов разработаны способы регенерации и промотирования промышленного катализатора.

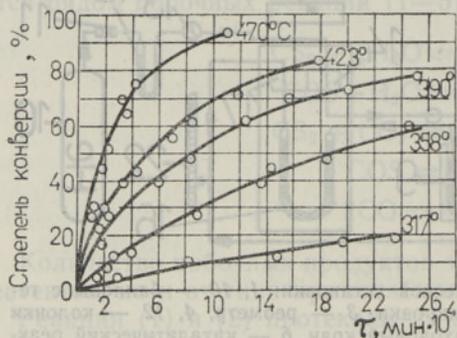


Рис. 3. Кинетические кривые реакции взаимодействия COS с  $\text{SO}_2$  на промотированном катализаторе. Состав реакционной смеси: 6,77% COS и 7,6%  $\text{SO}_2$ .

Степень конверсии серусодержащих соединений при использовании промотированного катализатора значительно повышается (в 2,5—3 раза при  $T=470^\circ\text{C}$  (рис. 4)).

Таким образом, в результате проведенных импульсным методом исследований получены данные, на основе которых выданы и внедрены в промышленность рекомендации по оптимизации процесса получения серы из металлургических газов, имеющие существенный экономический эффект [8].

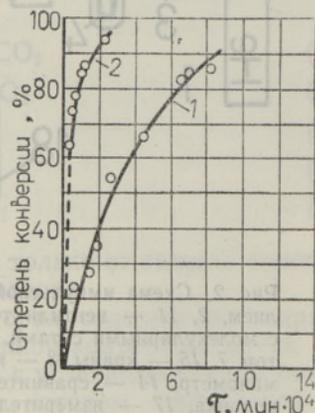


Рис. 4. Кинетические кривые реакции взаимодействия COS с  $\text{SO}_2$  при  $T=470^\circ\text{C}$  на промышленном катализаторе. 1 — непромотированном, 2 — промотированном.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Березкина Л. Г., Мельникова С. В., Бурба А. А., Техн. и эконом. информация НИУИФ, Серия «Промышленность удобрений и серной кислоты», № 3—4, 140, 1966.
2. Скарченко В. К., Алумосиликатные катализаторы, Изд. АН УССР, 1963.
3. Рогинский С. З., Хим. наука и промышленность, 2, 138 (1957).
4. Мельникова С. В., Березкина Л. Г., Илларионов В. В., Химическая промышленность, № 9 (1968).
5. Смуров В. С., Аранович Б. С., Производство сероуглерода, Л., 1966.
6. Белоусов В. М., Рубаник М. Л., Гершингорина А. В., Укр. хим. ж., 31, 444 (1956).
7. Певцев Н., Димитров Хр., Кинетика и катализ, 7, вып. 3, 535 (1966).
8. Кипперман С. Л., Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций, М., 1964.

Научно-исследовательский институт  
по удобрениям и инсектофунгицидам  
им. Я. В. Самойлова

Поступила в редакцию  
22/XI 1971

L. BEREZKINA, S. MELNIKOVA, V. ILLARIONOV, B. MASLENNIKOV

### KROMATOGRAAFILISTE IMPULSSMEETODITE KASUTAMINE VÄÄVLIT SISALDAVATE GAASIDE KONVERSIiooni UURIMISEKS

Impulss- ja poolimpulssmeetodite abil selgitati kõrvalreaktsioonide — karbonüülsulfiidi hüdrolüüsi ja lagunemise, samuti  $CS_2$  ja  $SO_2$  — omavahelise reaktsiooni osatähtsus.

Väävlit sisaldavate gaaside ( $CS_2$ , COS,  $SO_2$ ) konversioonikatalüsaatorite uurimisel selgus, et katalüütiliselt aktiivsed on kahte tüüpi ühendid: hüdratiseeritud  $Al_2O_3$  ja  $SiO_2$  sisaldavad ained, mille katalüütilised omadused dehüdratiseerimisel halvenevad, ja mõnede metallide sulfiite.

Näidati, et tööstuslik katalüsaator moodustub reageeriva keskkonna mõjul. On esitatud tema promoteerimise meetod.

L. BEREZKINA, S. MELNIKOVA, V. ILLARIONOV, B. MASLENNIKOV

### UTILIZATION OF IMPULSE CHROMATOGRAPHIC METHODS IN THE STUDY OF CONVERSION PROCESS OF SULPHUR-CONTAINING GASES

With the help of the impulse and semi-impulse methods, the role of the supplementary reactions of the hydrolysis was revealed, as well as the role of the decomposition of the carbon oxysulphide and the interaction of  $CS_2$  and  $SO_2$ .

At the study of the catalysis of the conversion of sulphur-containing gases ( $CS_2$ , COS,  $SO_2$ ) it was stated that two types of compounds are catalytically active: the hydrated  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  containing materials whose dehydration leads to a deterioration of catalytic properties, and the sulphides of a number of metals.

It has been shown that the formation of an industrial catalyst takes place at its interaction with the reactive medium; a method on the promotion of an industrial catalyst has been suggested.

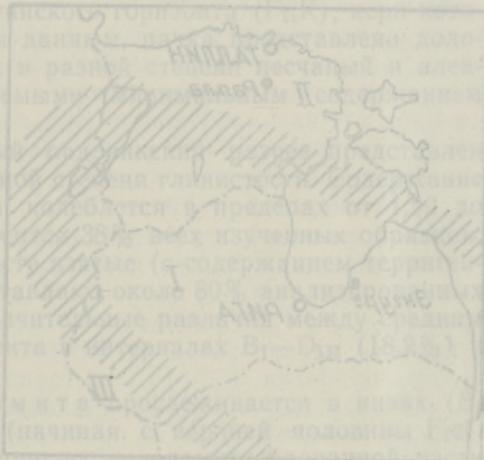


Рис. 1. Физическая схема расположения ИИ и СЗНИИ в Соединенной Республике Таджикистан. I — зона I, II — зона II, III — зона III. I — зона I, II — зона II, III — зона III. I — зона I, II — зона II, III — зона III.