

УДК 543.54 : 541.128

## ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ В КАТАЛИТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

*Л. Я. Гаврилина и Д. А. Вяхирев*

### ОГЛАВЛЕНИЕ

|   |     |
|---|-----|
| I. Введение . . . . .   | 362 |
| II. Качественный и количественный анализ продуктов каталитических процессов . . . . .   | 362 |
| III. Каталитические процессы в микрореакторе, радиохроматография. Исследование каталитических реакций в хроматографическом режиме . . . . . | 367 |
| IV. Изучение физико-химических свойств катализаторов методом газовой хроматографии . . . . .  | 369 |

### I. ВВЕДЕНИЕ

Развитие газовой хроматографии открыло большие возможности в исследовании каталитических процессов. Газовая хроматография позволяет за сравнительно короткий срок получать необходимые сведения о составе исходных веществ и продуктов каталитических процессов, облегчает проведение испытаний катализаторов и намного упрощает методику эксперимента.

Описано много примеров успешного использования газовой хроматографии в анализе продуктов таких каталитических процессов, как гидрирование<sup>1-5</sup>, дегидрирование<sup>6-8</sup>, изомеризация<sup>9-12</sup>, деалкилирование<sup>13-15</sup>, окисление органических и неорганических веществ<sup>16-18</sup>, полимеризация<sup>19-21</sup>, превращения сераорганических соединений нефти<sup>22-24</sup> и других веществ.

В ряде случаев очень плодотворной оказалась методика проведения каталитической реакции в проточном микрореакторе, присоединенном непосредственно к хроматографической колонке<sup>25-29</sup>.

Применение меченых атомов и радиохроматографии явилось эффективным средством исследования механизма каталитических процессов<sup>28, 30, 31</sup>.

Большой интерес представляет также проведение каталитической реакции в хроматографическом режиме<sup>30-33</sup>, с помощью которого можно быстро получать новые ценные сведения как о механизме и кинетике процесса, так и о свойствах катализатора и изменении их во времени.

И, наконец, газовая хроматография является быстрым методом определения изотерм и теплот адсорбции, удельной поверхности катализаторов, структуры их поверхности, кислотности и каталитической активности<sup>34-39</sup>.

### II. КАЧЕСТВЕННЫЙ И КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ПРОДУКТОВ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Исследование большинства каталитических процессов невозможно без качественного и количественного анализа исходных веществ и продуктов реакций. В этих исследованиях газовая хроматография часто оказывается наиболее эффективным методом анализа как при лабораторных испытаниях, так и в контроле промышленных процессов<sup>40-44</sup>.

К методикам анализа продуктов каталитических процессов, как правило, предъявляются повышенные требования, особенно, если реакции протекают с большой скоростью и необходим быстрый анализ. Поэтому сокращение времени анализа при сохранении достаточной разделительной способности и точности есть одно из основных требований, предъявляемых к газохроматографической методике.

Во многих каталитических процессах в качестве продуктов получаются очень сложные смеси различных по природе веществ, причем концентрации отдельных компонентов могут колебаться в самых широких пределах<sup>6, 40, 41, 45</sup>. Разделить такие смеси и провести их качественный и количественный анализ очень трудно.

С другой стороны, не менее сложная задача состоит в определении микропримесей в исходных веществах или продуктах катализа<sup>46</sup>.

Полному анализу продуктов часто мешает присутствие в них каких-либо неустойчивых или реакционноспособных соединений, веществ, склонных к полимеризации, а также наличие воды<sup>16, 47–49</sup>. Поэтому часто требуется проведение большой подготовительной работы по отысканию наиболее благоприятных условий хроматографирования таких смесей.

*Качественный анализ* в газовой хроматографии обычно проводят в первую очередь по времени (или объему) удерживания<sup>50–54</sup>. Известно несколько способов идентификации хроматографических пиков, основанных на измерении этих величин: 1) определение относительных объемов удерживания анализируемых веществ и индивидуальных соединений по отношению к какому-либо стандарту на нескольких жидких фазах; 2) использование зависимости логарифма объема удерживания вещества от числа углеродных атомов, которая имеет линейный характер внутри гомологического ряда; 3) отыскание зависимости логарифма объема удерживания от фактора  $Z = \frac{T_{\text{кип}}}{T}$ , где  $T_{\text{кип}}$  — температура кипения вещества, а  $T$  — температура колонки; 4) использование индексов удерживания (способ Ковача).

До недавнего времени был наиболее употребительным первый способ. Опубликовано<sup>50–54</sup> большое число таблиц и отдельных данных по относительным объемам удерживания веществ разных классов на различных жидких фазах и адсорбентах. Однако использование этих данных затрудняется тем, что разные авторы применяют различные вещества в качестве стандартов и проводят измерения при разных температурах, вследствие чего данные часто не согласуются между собой<sup>55</sup>.

Более надежные результаты дают графики зависимости логарифмов объемов удерживания от числа углеродных атомов или от температуры кипения веществ внутри одного гомологического ряда при данной температуре колонки. Большой экспериментальный материал по идентификации гомологов различных классов органических соединений на 18 жидких фазах, представленный в виде таких графиков, дан в работе Теннея<sup>56</sup>.

Жуховицкий и Туркельтауб<sup>53</sup> предложили использовать связь между логарифмом объема удерживания вещества и фактором  $Z$ , равным отношению температуры кипения вещества к температуре колонки. Для членов одного гомологического ряда эта зависимость носит приблизительно линейный характер.

Идентификация сводится к нахождению температуры кипения определяемого вещества по графику и сравнению ее с табличными данными.

Достоинством этого метода идентификации является то, что такая

методика позволяет проводить измерения при различных температурах, что неизбежно при наличии в смесях компонентов, резко отличающихся по температурам кипения.

В последнее время все большее признание получают предложенные Ковачем индексы удерживания<sup>57-61</sup>. Этот метод качественной идентификации основан на использовании известной зависимости между логарифмами объемов удерживания и числом углеродных атомов нормальных парафинов, причем, логарифмы объемов удерживания нормальных парафинов принимаются за шкалу индексов  $I$ . В этой шкале индексы удерживания нормальных углеводородов полагают равными числу углеродных атомов, умноженному на 100, а индексы остальных веществ, имеющих промежуточные значения, находят по формуле:

$$I = 100 \cdot \frac{\ln V_R - \ln V_{R(n-C_n)}}{\ln V_{R(n-C_{n+1})} - \ln V_{R(n-C_n)}} + 100 \cdot n$$

где  $V_R$  — истинный (т. е. исправленный на мертвый объем колонки) объем удерживания исследуемого вещества;  $V_{R(n-C_n)}$  — истинный объем удерживания нормального парафина, имеющего  $n$  углеродных атомов;  $V_{R(n-C_{n+1})}$  — истинный объем удерживания нормального парафина, имеющего  $n+1$  атомов углерода, причем,

$$V_{R(n-C_n)} \leq V_R \leq V_{R(n-C_{n+1})}$$

Методика выражения объемов удерживания в виде индексов имеет ряд преимуществ перед другими. Наиболее важные из них следующие.

1. В качестве стандарта используется не случайное вещество, а гомологический ряд нормальных углеводородов, в результате чего точность определения индексов выше, и они могут быть воспроизведены в других лабораториях с большей достоверностью.

2. Разница в индексах удерживания одного вещества на двух жидкых фазах, полярной и неполярной, характеризует его химическую природу, что облегчает качественный анализ. В то же время эта разница может служить количественной характеристикой полярности выбранной жидкой фазы.

3. При наличии литературных данных по индексам удерживания можно проводить качественный анализ без индивидуальных веществ, что представляет большой интерес при анализе многокомпонентных смесей неизвестного состава<sup>61</sup>.

4. Индексы Ковача значительно меньше зависят от температуры, чем простые относительные объемы удерживания, что облегчает использование литературных данных, полученных при разных температурах<sup>62</sup>.

Система индексов Ковача, по-видимому, наиболее универсальна и перспективна, о чем говорит тот факт, что все большее число авторов использует ее в своих работах. В настоящее время ведутся работы по составлению сводных таблиц индексов удерживания веществ разных классов на разнообразных жидкых фазах<sup>58, 60, 63</sup>.

При определении индексов удерживания необходимо, по возможности, исключить адсорбционное влияние твердого носителя, которое особенно велико в случае хроматографирования полярных веществ<sup>64, 65</sup>. В связи с этим заслуживают внимания работы, выполненные с целью отыскания новых и улучшения свойств обычно применяемых инертных носителей<sup>66-84</sup>.

Важную роль играет также техника нанесения жидкой фазы<sup>85</sup>.

При изучении новых каталитических процессов, продукты которых представляют собой сложные смеси неизвестного состава, результаты

идентификации по времени или объему удерживания желательно проверить каким-либо другим независимым методом.

Очень широкое применение получили за последнее время ИК спектроскопия и масс-спектрометрия для анализа фракций, выходящих из колонки газового хроматографа<sup>1, 86–99</sup>.

Большой интерес представляет сочетание газовой хроматографии с ядерным магнитным резонансом. При такой комбинации удалось, например, идентифицировать продукты таких сложных каталитических процессов, как конденсация изобутилена с формальдегидом<sup>45</sup> и других<sup>100, 101</sup>.

Описаны также примеры использования полярографии для анализа выходящих из хроматографа фракций<sup>102</sup>.

При анализе сложных смесей большую помощь может оказать препаративная газовая хроматография, которая к настоящему времени достигла значительных успехов<sup>103–107</sup>.

Часто при идентификации хроматографических пиков используют специфические химические реакции на отдельные вещества или классы веществ, которые проводят либо с исходной смесью для извлечения или превращения ряда продуктов, либо с фракциями, собранными на выходе из хроматографа<sup>108–112</sup>.

Описана методика проведения таких реакций непосредственно в шприце, в котором содержится анализируемая проба в парообразном состоянии<sup>109, 110</sup>.

Химические превращения удобно проводить также в реакторе, соединенном с хроматографом и с источником газа-носителя. Реактор заполняют подхваченным реагентом или катализатором и поддерживают при заданной температуре, а реагирующие вещества приносятся газом-носителем. Так, например, для качественного анализа веществ разных классов можно использовать каталитическое гидрирование их до соответствующих углеводородов, которые легче поддаются идентификации<sup>113–116</sup>.

Драверт и другие исследователи<sup>117–121</sup> расширили круг реакций, проводимых в микрореакторе, превращая исходные вещества в эфиры, предельные и непредельные углеводороды и т. д. Они показали, что этот метод (названный ими реакционной хроматографией) является не только средством качественного анализа веществ, но также может быть использован и для их количественного определения. В ряде случаев он позволяет упростить процесс хроматографирования, особенно, если в анализируемой смеси содержатся высококипящие полярные вещества (например, спирты, гликоли, кислоты, гидроперекиси и т. д.)<sup>122, 123</sup>.

Ряд авторов<sup>124–126</sup> для качественной идентификации компонентов сложных смесей и анализа сложных органических веществ и полимеров применили пиролиз с последующим хроматографическим анализом его продуктов. Полученные хроматограммы сравнивают с хроматограммами продуктов пиролиза тех веществ, присутствия которых ожидают. Хроматограмма продуктов пиролиза того или иного соединения представляет собой своеобразный спектр, напоминающий масс-спектр. Качественной характеристикой вещества может служить отношение интенсивностей (высот) пиков.

Обзор литературы по использованию реакционной хроматографии, включая пиролиз, дан Березкиным и Горшуновым<sup>127</sup>.

Количественный анализ в газовой хроматографии проводят путем расчета хроматограмм. Существует несколько способов расчета в зависимости от того, какие параметры хроматографических пиков используются<sup>53, 128</sup>. Чаще всего на практике используется в качестве расчетного параметра площадь пика. Описан ряд методов определения площадей

пиков 53, 129–<sup>134</sup>. Для получения точных количественных результатов важно правильно выбрать наиболее приемлемый для каждого конкретного случая метод в зависимости от величины и формы пиков на хроматограмме. Следует здесь отметить, что применение интеграторов намного облегчает измерения и дает точные результаты в случае полного разделения всех пиков на хроматограмме независимо от их формы <sup>135–137</sup>. При неполном разделении количественный анализ возможен на основании детального исследования формы пиков и характера их наложения. Описано несколько способов расчета неполностью разделившихся пиков <sup>134, 138</sup>.

Соотношение площадей пиков чаще всего не совпадает с отношением концентраций компонентов в смеси. Это обусловлено, во-первых, различной чувствительностью детектора к разным веществам и, во-вторых, нелинейностью детекторов. Учесть влияние этих факторов на результаты количественного анализа можно при помощи калибровки по чистым веществам и искусственным смесям.

Обычно используют три способа калибровки: метод абсолютной калибровки, метод внутренней нормализации (с учетом коэффициентов чувствительности детектора к отдельным компонентам) и метод внутреннего стандарта. Применимость того или иного способа зависит от качественного состава анализируемой смеси, от соотношения концентраций компонентов в ней, от свойств применяемого детектора (пределов линейности, чувствительности и пр.) и некоторых других факторов. Этот вопрос достаточно подробно освещен в монографиях по газовой хроматографии <sup>53, 54, 128</sup> и в недавно опубликованном обзоре Андреева, Афанасьева и других <sup>134</sup>, в котором приведены сводные таблицы молярных поправочных коэффициентов для веществ разных классов при применении детекторов разного типа.

При анализе продуктов каталитических процессов как в лабораторных условиях, так и в промышленности, часто встает вопрос о выборе правильной методики пуска пробы в хроматограф, так как от этого зависят качество разделения и воспроизводимость количественных результатов <sup>53, 139</sup>.

Наиболее легким в настоящее время является ввод точных объемов газообразных проб при помощи разных по конструкции кранов — дозаторов <sup>128, 140–142</sup>. Поэтому часто стремятся и жидкости дозировать в парообразном состоянии. Задача в этом случае сводится к конструированию таких пробоотборных кранов, которые не теряли бы герметичности при повышенной температуре (для предотвращения конденсации компонентов смесей) и обеспечивали бы нужную воспроизводимость дозировки <sup>142–144</sup>. Наличие таких кранов позволяет анализировать парообразные смеси продуктов каталитических процессов непосредственно на выходе из реактора без предварительной конденсации и улавливания, что значительно сокращает время анализа и упрощает методику эксперимента.

Для ввода жидких и твердых проб обычно используются микрошлипсы, микропипетки, приспособления для раздавливания запаянных ампул и некоторые другие приемы <sup>54, 145–147</sup>. Все эти методики обладают рядом недостатков, которые нужно учитывать в работе, чтобы по возможности уменьшать их влияние. Из всех приспособлений предпочтение отдается микрошилпсам <sup>148</sup>. Реакционноспособные вещества вводят с помощью ампул <sup>145</sup>.

Остановимся теперь коротко на путях ускорения газохроматографического анализа, так как часто время исследования каталитического процесса определяется скоростью анализа его продуктов. Вопрос ускорения

хроматографического разделения неразрывно связан с эффективностью колонки, с селективностью жидкой фазы или адсорбента, а также с временем удерживания. В ряде случаев при высокой степени разделения время анализа можно сократить путем уменьшения процентного содержания жидкой фазы, увеличения температуры колонки и скорости газаносителя, применения в качестве последнего водорода или гелия, обладающих малой вязкостью<sup>149, 150</sup>.

Разделение многокомпонентных смесей с широким интервалом температур кипения компонентов намного улучшается, если нагрев колонки растет во время анализа, что достигается программированием температуры<sup>151–153</sup> и применением хроматермографической методики<sup>53, 154, 155</sup>.

Для сокращения времени анализа выгодно использовать поверхностно-пористые адсорбенты и носители, имеющие поры лишь у самой поверхности, например, пористые стекла<sup>156</sup>, протравленные или покрытые слоем высокодисперсного вещества стеклянные микробусы<sup>75, 157</sup> и другие материалы. Значительное ускорение анализа возможно за счет уменьшения диаметра колонок<sup>158</sup> и применения капиллярной хроматографии<sup>53</sup>.

Хроматографирование при пониженном давлении, наряду с сокращением времени, создает более благоприятные условия для разделения. В этом случае можно значительно снизить температуру колонки (так как летучесть компонентов растет), в результате чего повышается селективность жидкой фазы и становится возможным анализ термически неустойчивых веществ<sup>159–161</sup>. С этой же целью может быть применена реакционная газовая хроматография, позволяющая переводить высококипящие полярные вещества в легколетучие соединения<sup>117–119</sup>.

Рядом авторов<sup>162, 163</sup> сделаны попытки теоретически рассчитать минимальное время анализа в капиллярных и наполняемых колонках. Приводятся примеры разделения многокомпонентных смесей за время порядка одной минуты. Регистрирование хроматограмм осуществляется при этом с помощью осциллографа<sup>160</sup>.

### III. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В МИКРОРЕАКТОРЕ, РАДИОХРОМАТОГРАФИЯ. ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ

Преимущества газо-хроматографического метода анализа наиболее полно проявляются при исследовании катализитических процессов в микрореакторе, присоединенном непосредственно к разделительной колонке хроматографа. В качестве газа-носителя применяют либо инертные газы, либо газообразное исходное вещество ( $H_2$ ,  $O_2$  и др.). Остальные исходные вещества периодически вводятся в реактор и проносятся газом-носителем через слой катализатора в хроматографическую колонку, на которой происходит деление продуктов и непрореагировавших компонентов исходной смеси. Проведение процесса в микрореакторе позволяет изучить за короткий срок активность и селективность большого числа катализаторов при варьировании различных параметров (температуры, объемной скорости, давления и т. д.)<sup>28, 29, 164–166</sup>.

Катализитические процессы в микрореакторе протекают, как правило, с большой скоростью, и анализ продуктов оказывается лимитирующей стадией при исследовании реакций и катализаторов. Поэтому метод газовой хроматографии как один из самых быстрых методов анализа в данном случае наиболее удобен.

При изучении катализитических процессов в микрореакторе необходимо исключить возможные ошибки анализа, обусловленные, например, сорбцией веществ на катализаторе, неидентичностью условий калибровки и анализа, несовершенством ввода проб и т. д. Необходимо добиться

хорошей воспроизводимости количественного хроматографического анализа, так как при каждом опыте можно получить лишь одну хроматограмму. В настоящее время система хроматографа с микрореактором широко используется при изучении как самих катализаторов<sup>167</sup>, так и различных катализитических процессов: гидрирования и дегидрирования<sup>25, 26</sup>; окисления<sup>27, 168</sup>; крекинга<sup>28</sup>, полимеризации<sup>19</sup> и др.

При изучении молекулярного механизма реакций большую помощь могут оказать меченные атомы и радиохроматография. Суть последней состоит в том, что в исходную смесь добавляют небольшое количество одного из компонентов с радиоактивной меткой. Продукты катализа подвергают разделению и анализу на хроматографе с двумя последовательно соединенными детекторами, например, детектором по теплопроводности и радиометрической ячейкой. Сравнение хроматограмм, полученных с помощью двух детекторов, показывает, какие продукты могут получиться из вещества, помеченного радиоактивным изотопом<sup>28, 169</sup>.

Если к исходным продуктам прибавить меченое вещество, которое по предположению о возможном механизме процесса является промежуточным продуктом, то, измеряя удельную активность конечных продуктов, можно изучить механизм и кинетику отдельных стадий реакции (метод Неймана)<sup>170–172</sup>. Такие исследования чаще всего проводят с использованием микрокатализитической установки, так как при изучении процесса в микрореакторе требуются малые количества исходных веществ.

Результаты, полученные в микрореакторе, не могут, конечно, описать весь процесс в целом. Селективность катализатора может измениться при переходе к укрупненным установкам. Возможно также, что в условиях микрореактора не всегда достигается оптимальный режим работы катализатора, поэтому к вопросу о выборе катализатора на основании только этих данных следует подходить с большой осторожностью. Но для изучения механизма катализитических процессов микрокатализитические установки с хроматографами могут быть успешно применены.

Более специфично проведение катализитических реакций в хроматографическом режиме. Этот метод применяют для изучения как различных типов реакций, так и изменений катализатора во время работы (процессы разработки, отравления и регенерации)<sup>30–33, 173, 174</sup>.

При катализитической реакции в хроматографическом режиме также используют микрореактор с катализатором. Исходное вещество подается в виде отдельной пробы (импульса) в реактор и проносится инертным газом-носителем или газообразным реагентом через слой катализатора. При этом продукты реакции и исходное вещество разделяют на самом катализаторе и анализируют на выходе из реактора с помощью подходящего детектора.

Условия катализитических реакций в импульсном хроматографическом режиме отличаются от обычных. Так, при хроматографическом режиме происходит отделение промежуточных и конечных продуктов от исходных веществ, поэтому взаимодействие между ними и обратные реакции практически исключаются. Степень превращения при этом резко возрастает. В тех случаях, когда на катализаторе не происходит отделения какого-либо продукта от исходного вещества, можно изучить процесс в условиях торможения его продуктами и оценить это влияние.

Кроме того, в условиях хроматографического режима происходит очистка реагирующих веществ от посторонних примесей (за исключением примесей, присутствующих в газе-носителе), которые могут быть контактными ядами, ингибиторами, промоторами или инициаторами. Влияние этих примесей также можно изучать<sup>173</sup>.

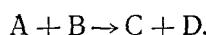
Особенности хроматографического режима обуславливают невозможность исследования этим способом реакций взаимодействия двух и более исходных веществ в инертном газе-носителе, так как в результате хроматографического разделения исходной смеси молекулы реагирующих веществ не встречаются ни в газовой фазе, ни на поверхности катализатора.

Хроматографический режим выгодно применять для реакций типа:



протекающих с достаточно большой скоростью, но с малым значением константы равновесия<sup>32</sup>.

Правда,<sup>175</sup> описан пример проведения в хроматографическом режиме реакции типа:



При этом одно из исходных веществ либо непрерывно пропускали через катализатор в токе газа-носителя, либо в смеси с другим компонентом вводили в виде импульса. По-видимому, в этом случае исходные вещества не разделяются в реакторе и потому взаимодействие между ними оказывается возможным.

Рогинский и сотрудники провели теоретический анализ гетерогенных катализитических реакций различных порядков в условиях идеальной линейной хроматографии и вывели уравнения для константы скорости и энергии активации реакций первого порядка, которые были использованы ими при изучении реакции дегидрирования циклогексана в бензол на ряде катализаторов<sup>33</sup>.

Причем, как показали эти авторы<sup>176</sup>, константу скорости реакции можно определять не только по степени превращения при различных скоростях газа-носителя, но и по форме выходной кривой продукта, полученной при одной скорости газа-носителя, в предположении, что в условиях проведения опыта изотерма адсорбции его на катализаторе линейна.

Применение радиоизотопов и дополнительного радиометрического детектора и в этом случае служит эффективным средством выявления механизма процесса при проведении его в хроматографическом режиме. Например, было подтверждено отсутствие обратной реакции при дегидрировании циклогексана на платиновом катализаторе в инертном газе-носителе<sup>31</sup>, а также при дегидрировании бутиленов в дивинил в условиях хроматографического режима<sup>177</sup>.

Результаты исследования катализитического процесса в хроматографическом режиме могут дать дополнительную информацию как о самом процессе, так и о состоянии катализатора. Вопрос об использовании преимуществ этого режима в промышленности пока не ставился. Не исключено, что для некоторых процессов импульсный режим может оказаться эффективным.

#### IV. ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Химические процессы в гетерогенном катализе сопровождаются адсорбцией. Поэтому изучение адсорбционных свойств катализаторов представляет собой очень важную задачу. Основными характеристиками адсорбентов являются их структурные свойства (удельная поверхность, пористость, т. е. величины, не зависящие от свойств адсорбируемых ве-

ществ) и свойства, определяемые природой системы адсорбент — адсорбат (энергия адсорбции, изотерма адсорбции и др.).

Так как время (объем) удерживания и форма пика вещества в газовой хроматографии зависят от свойств адсорбента и адсорбируемого вещества, естественной была постановка обратной задачи: на основании хроматографических данных изучать свойства адсорбентов и катализаторов, что позволило бы сократить время исследования при использовании хроматографической методики. Оказалось, что при некоторых допущениях можно установить математическую связь между удельным объемом удерживания вещества и удельной поверхностью катализатора<sup>36</sup>, между формой хроматографического пика и изотермой адсорбции<sup>178</sup>, а зависимость объема удерживания от температуры дает возможность определить теплоту адсорбции<sup>39</sup>. Описан также хроматографический метод определения активности некоторых катализаторов<sup>37</sup>.

В большинстве работ, посвященных определению поверхности адсорбентов и катализаторов с помощью газовой хроматографии, используется выведенная Вильсоном зависимость вида хроматографической кривой от формы изотермы адсорбции при отсутствии осложнений, связанных с кинетикой адсорбции и продольной диффузией (условия равновесной хроматографии)<sup>35, 179–181</sup>. На основании хроматографических данных можно получать изотермы адсорбции на катализаторах при разных температурах и определять абсолютную величину их удельной поверхности. При этом используются либо адсорбционно-десорбционные кривые, либо проявительные хроматограммы.

Однако более точные результаты дает метод термической десорбции Нельсена и Эггерсена<sup>34, 182, 183</sup>, который не требует условий равновесной хроматографии, что особенно важно при исследовании мелкопористых адсорбентов и катализаторов. Этот метод положен в основу газохроматографических сорбтометров<sup>184, 185</sup>.

Применение в качестве адсорбатов веществ с разной величиной молекул позволяет оценить характер и распределение пор по радиусу<sup>186</sup>.

Описан также метод определения относительной величины поверхности, основанный на определении удельного объема удерживания  $V_g$  в области малых концентраций, который пропорционален (в пределах ошибки опыта) удельной поверхности  $S_g$ <sup>36, 187–189</sup>.

$$S_g = A \cdot V_g \quad (1)$$

где  $A$  — коэффициент пропорциональности, зависящий от природы системы адсорбент — адсорбат и от температуры. Формула (1) проверена на большом числе катализаторов<sup>36</sup>. Метод рекомендуется для контроля изменения поверхности катализатора в процессе его работы, а также для быстрой оценки поверхности адсорбентов и катализаторов одинаковой химической природы.

Киселев и сотрудники<sup>190–191</sup> предложили использовать в качестве характеристики системы адсорбент — адсорбат величину объема удерживания вещества, рассчитанную на единицу поверхности адсорбента:

$$V_s = \frac{V_g}{S_g}$$

Величина  $V_s$  не зависит от поверхности адсорбента и определяет в основном свойства единицы поверхности.

Газохроматографическая методика может быть применена и для изучения хемосорбции. Получены изотермы и изохоры адсорбции водорода на ряде металлов и измерена кинетика его химической адсорбции<sup>192</sup>.

Такие данные могут быть полезны при исследовании катализаторов гидрирования.

Метод газовой хроматографии оказался также эффективным средством исследования катализаторов, обладающих кислотными свойствами. Так, по количеству химически адсорбированного аммиака (или органического основания), которое легко найти из фронтальной хроматограммы, можно рассчитать общее число кислотных центров и их силу в условиях работы катализатора<sup>183, 193</sup>. С помощью газовой хроматографии исследовано также влияние кислотности поверхности на адсорбцию углеводородов и активность катализатора<sup>38, 193, 194</sup>.

Мисоне и другие<sup>38</sup> предложили газохроматографическую методику одновременного определения распределения кислотных центров по силе и катализитической активности в условиях работы катализатора. Методика заключается в определении объема удерживания и теплоты адсорбции бензола (слабого основания) на катализаторе при разных степенях заполнения поверхности его пиридином (сильным основанием). По этим данным можно построить кривую распределения кислотных участков по силе в шкале теплоты адсорбции бензола, предположив, что пиридин блокирует их, начиная с наиболее кислых. Если на катализатор вместо бензола пускать реагирующее вещество, то можно по продуктам реакций, соответствующим разным степеням отравления кислотных центров пиридином, исследовать активность и селективность катализатора в отношении различных типов реакций в зависимости от силы кислоты.

Результаты выяснения распределения кислотных центров по силе, полученные описанным способом, качественно подтверждены индикаторным методом. Преимущество хроматографической методики заключается в том, что определение кислотности производят в условиях проведения самого катализитического процесса. Кроме того, окраска катализатора, мешающая индикаторным измерениям, здесь не имеет значения.

Применение газовой хроматографии к определению теплоты адсорбции основано на том, что в условиях идеальной хроматографии (когда изотерма линейна) логарифм объема удерживания вещества (после введения необходимых поправок) пропорционален свободной энергии адсорбции, и теплоту адсорбции можно найти из тангенса угла наклона прямой, выражающей зависимость логарифма объема удерживания адсорбата от величины обратной абсолютной температуры<sup>39, 195–199</sup>. При этом предполагается, что влияние диффузии и конечной скорости массообмена невелико и ими можно пренебречь<sup>199</sup>. Описан хроматограф, сконструированный специально для измерения теплот адсорбции<sup>200</sup>.

Хроматографический метод, не заменяя более надежного и детального калориметрического исследования, позволяет определять теплоту адсорбции быстро, просто и с достаточной точностью.

Сравнение значений теплот адсорбции, определенных обоими методами, дает в большинстве случаев хорошее совпадение. Расхождение результатов в основном обусловлено различной степенью заполнения поверхности, используемой в этих двух методах<sup>39, 198</sup>. Так как газовая хроматография обладает высокой чувствительностью, она дает возможность определять теплоту адсорбции при столь малом заполнении поверхности, что взаимодействие между адсорбированными молекулами отсутствует даже в тех случаях, когда они способны к ассоциации. Комбинируя этот метод с каким-либо другим, соответствующим более высоким заполнениям (например, калориметрическим), можно определить энергию ассоциации в адсорбированном слое. Таким способом определена энергия водородной связи между молекулами спиртов, адсорбированных на поверхности графитированных саж<sup>201, 202</sup>.

Хроматографический метод позволяет расширить интервал исследований до температур 300—500° и дает возможность измерять теплоту адсорбции в условиях, близких к условиям каталитической реакции. Этого достоинства лишены обычно используемые калориметрический метод и расчет изостерических теплот по адсорбционным данным<sup>197, 199</sup>.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Т. А. Полякова, Т. А. Соколова, Я. А. Царфин, Зав. лаб., **29**, 664 (1963).
2. S. Siegel, V. Ku, Proceedings of the 3-th Intern. Congress on Catalysis, Amsterdam, 1964, North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1965, vol. 2, 1199.
3. F. Hartog, J. H. Febben, C. A. M. Weterings, Там же, стр. 1210.
4. J. J. Phillipson, P. B. Wells, D. W. Gray, Там же, стр. 1250.
5. H. A. Smith, W. E. Campbell, Там же, стр. 1373.
6. V. Haensel, G. R. Donaldson, F. J. Riedl, Там же, т. 1, 294.
7. G. M. Dixon, D. Nicholls, H. Steiner, Там же, т. 2, 815.
8. Kh. M. Minachev, G. V. Isagulyants, Там же, т. 1, 308.
9. G. C. Bond, J. S. Rank, Там же, т. 2, 1225.
10. J. M. Oelderik, J. C. Platteeuw, Там же, т. 1, 736.
11. K. V. Topchieva, I. V. Smirnova, A. A. Kubassov, Там же, т. 1, 729.
12. A. G. Goble, Г. А. Lawrance, Там же, стр. 320.
13. Г. Н. Маслянский, Г. Л. Рабинович, Н. Х. Автономова, Нефтехимия, **4**, 421 (1964).
14. Г. Н. Маслянский, Г. Л. Рабинович, К. Л. Брискер, Там же, стр. 426.
15. А. А. Кричко, Л. С. Советова, Нефтехимия, **4**, 11 (1964).
16. Л. Я. Гаврилина, Н. Н. Сазонова, Изв. Сиб. отд. АН СССР, сер. хим., **1961**, № 11, вып. 3, 143.
17. B. Claude, F. Juillet, Y. Frambouse, J. Vélop, см.<sup>2</sup>, т. 1, 214.
18. Э. А. Блюмберг, Ю. Д. Нориков, Е. С. Смирнов, Нефтехимия, **2**, 897 (1962).
19. A. Clark, J. N. Finch, B. H. Ashe, см.<sup>2</sup>, т. 2, 1010.
20. M. Sato, T. Aonuma, Там же, т. 1, 396.
21. А. Т. Святошенко, Нефтехимия, **4**, 151 (1964).
22. Р. Д. Оболенцев, А. П. Кузьев, Химия сероорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах, том 7, «Химия», М.—Л., 1964, стр. 84.
23. Р. Д. Оболенцев, Л. Н. Габдуллина, Г. А. Гайлюнас, М. Г. Гайсина, Там же, стр. 148.
24. Р. Д. Оболенцев, Ф. А. Фейзханов, Д. М. Ториков и др., Там же, стр. 116.
25. T. J. Gray, D. O. Carpenter, см.<sup>2</sup>, т. 1, 463.
26. C. J. Duuyverman, J. C. Vlugter, W. J. van de Weerd, Там же, т. 2, 1416.
27. P. Jigui, B. Wicherlova, J. Tichy, Там же, т. 1, 199.
28. P. I. Kokes, H. I. Tobin, P. H. Emmett, J. Am. Chem. Soc., **77**, 5860 (1955).
29. L. S. Ette, N. A. Vennepel, J. Chromatogr., **3**, 524 (1960).
30. С. З. Рогинский, Е. И. Семененко, М. И. Яновский, ДАН, **153**, 383 (1963).
31. С. З. Рогинский, М. И. Яновский, Г. А. Газиев, Кинетика и катализ, **3**, 529 (1962).
32. J. M. Matsen, J. W. Harding, E. M. Magee, J. Phys. Chem., **69**, 522 (1965).
33. Г. А. Газиев, В. Ю. Филиновский, М. И. Яновский, Кинетика и катализ, **4**, 688 (1963).
34. F. M. Nielsen, F. T. Eggertsen, Analyt. Chem., **30**, 1387 (1958).
35. С. З. Рогинский, М. И. Яновский, Лу Пей-Чжан и др., ДАН, **133**, 878 (1960).
36. Г. А. Газиев, М. И. Яновский, В. В. Бражников, Кинетика и катализ, **1**, 548 (1960).
37. Ф. Вольф, Ф. Лоренц, Газовая хроматография в 1961 г., Тр. 3-го Междунар. симп., Шконау, 1961, Гостоптехиздат, М., 1963, 179.
38. M. Misano, Y. Saito, Y. Uopeda, см.<sup>2</sup>, т. 1, 408.
39. Р. С. Петрова, Е. В. Храпова, К. Д. Щербакова, Газовая хроматография, Тр. 2-й Всес. конф., «Наука», М., 1964, стр. 37.
40. М. И. Яновский, Т. М. Жаброва, Б. М. Каденаци и др., Бюлл. по обмену опытом в промышл. СК и синтетического спирта, Госхимиздат, 1959, № 13, 49.
41. Т. К. Лавровская, А. А. Баландин, Г. М. Марукьян, Нефтехимия, **3**, 702 (1963).
42. C. P. Williamson, Brit. Chem. Eng., **6**, 110 (1961).
43. H. J. Maier, Control Eng., **8**, 89 (1961).
44. H. Zeitler, Automatik, **6**, 221 (1961).

45. M. Hellin, G. Parc, J. Denis, M. Davidson, F. Coussemant, Bull. Soc. Chim. France, **1963**, 2725.
46. М. С. Вигдергауз, М. И. Афанасьев, К. А. Гольберт, Усп. химии, **32**, 754, (1963).
47. O. F. Bennett, Analyt. Chem., **36**, 684 (1964).
48. K. J. Bombaugh, W. C. Bull, Там же, **34**, 1237 (1962).
49. М. Л. Влодавец, К. А. Гольберт, Е. Я. Чирвинская, Н. В. Перовская, Л. П. Терновская, Нефтехимия, **5**, 613 (1965).
50. A. T. James, A. J. P. Martin, Biochem. J., **50**, 679 (1952).
51. К. Филиппс, Газовая хроматография, Перев. с англ. под ред. С. З. Рогинского, ИЛ, М., 1958.
52. A. B. Littlewood, C. S. G. Phillips, D. Z. Price, J. Chem. Soc., **1955**, 1480.
53. А. А. Жуховицкий, Н. М. Туркельтауб, Газовая хроматография, Гостехиздат, М., 1962.
54. Э. Байер, Хроматография газов, ИЛ, М., 1961.
55. A. B. Littlewood, J. Gas Chromatogr., **2**, 349 (1964).
56. H. M. Tenney, Analyt. Chem., **30**, 2 (1958).
57. E. Z. Kovats, Helv. Chim. Acta, **41**, 1915 (1958).
58. L. S. Ettre, Analyt. Chem., **36**, № 8, 31A (1964).
59. G. Guiochon, Там же, **36**, 1672 (1964).
60. L. Rohrschneider, J. Chromatogr., **17**, 1 (1965).
61. S. Schomburg, Там же, **14**, 157 (1964).
62. H. G. Stuppe, Gas-Chromatographie, 1963; II. P. Angele, II. G. Stuppe, Ed., Akademie-Verlag, Berlin, 1963, 378.
63. R. Kaiser, Gas Phase Chromatography, Vol. 3, Tables for Gas Chromatography, Butterworth and Co., Ltd., London, 1963.
64. R. G. Scholz, W. W. Brandt, Gas Chromatography, 3-th Intern. Symp., Michigan, Ed. Brenner, New York — London, 1962, стр. 7.
65. E. D. Smith, J. L. Johnson, J. M. Oathout, Analyt. Chem., **36**, 1750 (1964).
66. R. Staszewski, J. Janak, Collect. Czechosl. Chem. Commun., **27**, 532 (1962).
67. C. Landault, G. Guiochon, J. Chromatogr., **9**, 133 (1962).
68. C. Landault, G. Guiochon, Там же, **13**, 327 (1964).
69. M. P. Stevens, D. F. Percival, Analyt. Chem., **36**, 1023 (1964).
70. М. И. Дементьева, Д. П. Добычин, В. Е. Шефтер, ЖФХ, **36**, 228 (1962).
71. W. Schneider, H. Bruderges, I. Halasz, Analyt. Chem., **36**, 1533 (1964).
72. T. F. Brodasky, Там же, **36**, 1604 (1964).
73. А. Литтльвуд, Газовая хроматография, Тр. 2-го Междунар. симп. в Амстердаме, ИЛ, М., 1961, 25.
74. D. E. Johnson, C. F. Rodriguez, W. Schlameus, J. Gas Chromatogr., **3**, 345 (1965).
75. R. W. Ohline, R. Jojola, Analyt. Chem., **36**, 1681 (1964).
76. J. J. Kirkland, Там же, **37**, 1458 (1965).
77. Масура Тамон, Агатани Такааки, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sect., **64**, 795, A47 (1961).
78. P. Ugone, Analyt. Chem., **35**, 837 (1963).
79. R. H. Perrett, J. P. Rignell, J. Chromatogr., **7**, 455 (1962).
80. E. P. Atkinson, G. A. P. Tuey, Nature, **199**, 482 (1963).
81. W. Averill, см. <sup>64</sup>, стр. 1.
82. W. J. A. Van den Heuvel, W. Z. Gardiner, E. C. Horning, Analyt. Chem., **35**, 1745 (1963).
83. М. П. Петрова, А. И. Долгина, Ж. аналит. химии, **19**, 239 (1964).
84. K. J. Bombaugh, J. Chromatogr., **11**, 27 (1963).
85. J. F. Parcher, P. Ugone, J. Gas Chromatogr., **2**, 184 (1964).
86. T. K. Miwa, J. Am. Oil. Chem. Soc., **40**, 309 (1963).
87. А. Г. Панков, Н. А. Долгова, А. Ф. Москвина, М. Ф. Князева и др., Газовая хроматография, см. <sup>39</sup>, стр. 173.
88. R. C. Crippen, C. E. Smith, J. Gas Chromatogr., **3**, 37 (1965).
89. P. J. Thomas, J. L. Dwyer, J. Chromatogr., **13**, 366 (1964).
90. C. Brunne, L. Jenckel, K. Kronenberger, Ztschr. anal. Chem., **189**, 50 (1962).
91. В. Л. Тальрозе, В. В. Разников, Г. Д. Танцырев, ДАН, **159**, 182 (1964).
92. В. Л. Тальрозе, Г. Д. Танцырев, В. И. Горшков, Ж. аналит. химии, **20**, 103 (1965).
93. W. H. McFadden, E. A. Day, Analyt. Chem., **36**, 2362 (1964).
94. J. G. Grasselli, M. K. Snavely, Appl. Spectroscopy, **16**, 190 (1962).
95. M. Hudzik, A. Jahik, F. Maciejowski, J. Mitus, Przem. chem., **43**, 161 (1964).
96. J. Franc, J. Jokl, Coll. Trav. chim. Tchecoslov., **24**, 144 (1959).
97. C. E. Adams, C. N. Kimberlin, мл., см. <sup>2</sup>, т. 2, 1310.

98. C. R. Adams, H. H. Voge, C. Z. Morgan, W. E. Armstrong, *J. Catalysis*, **3**, 379 (1964).
99. Astumio Ozaki, Kazuko Kimura, Там же, **3**, 395 (1964).
100. S. A. Francis, E. D. Archer, *Analyst. Chem.*, **35**, 1363 (1963).
101. E. D. Archer, J. H. Shively, S. A. Francis, Там же, **35**, 1369 (1963).
102. В. Г. Майрановский, М. Ц. Янотовский, *ЖФХ*, **27**, 123 (1963).
103. С. А. Волков, К. И. Сакодынский, *Газовая хроматография*, НИИТЭХИМ, М., 1964, стр. 37.
104. Ф. Хюитен, В. Ван-Бирсут, Г. Рейндерс, *Газовая хроматография*, Тр. 3-го Междунар. симп. в Эдинбурге, «Мир», М., 1964, стр. 497.
105. В. Е. Казакевич и др., *Химия и технол. топлив и масел*, 1963, № 11, 49.
106. У. Дж. де Вет, В. Преториус, *Газо-жидкостная хроматография*, Сб. переводов, Изд. НИИТЭХИМ, М., 1963, стр. 48.
107. J. L. Wright, *J. Gas Chromatogr.*, **1**, № 11, 10 (1963).
108. R. M. Ikeda, D. E. Simmons, J. D. Grossman, *Analyst. Chem.*, **36**, 2188 (1964).
109. J. E. Hoff, E. D. Feit, Там же, **35**, 1298 (1963).
110. J. E. Hoff, E. D. Feit, Там же, **36**, 1002 (1964).
111. N. E. Hoffmann, *J. Gas Chromatogr.*, **2**, № 9, 14A (1964).
112. М. Симмонс, Д. Ричардсон, И. Дворецкий, см. <sup>104</sup>, стр. 283.
113. М. Вегоза, R. Sarmiento, *Analyst. Chem.*, **35**, 1353 (1963).
114. М. Вегоза, R. Sarmiento, Там же, **36**, 1744 (1964).
115. J. Franc, V. Kolousovka, *J. Chromatog.*, **17**, 221 (1965).
116. С. В. Витт, Е. А. Пасконова, Н. А. Жарикова, В. М. Беликов, *ДАН*, **160**, 594 (1965).
117. F. Dravert, см. <sup>62</sup>, стр. 339.
118. F. Dravert, *Gas Chromatography*, 1962, Ed. Swaay, Butterworth, London, 1962, 347.
119. Ф. Драверт, см. <sup>37</sup>, стр. 10.
120. H. G. Struppe, *Chem. Techn.*, **14**, 114 (1962).
121. J. K. Haken, *J. Gas Chromatogr.*, **1**, № 10, 30 (1963).
122. R. L. Bond, W. J. Mullin, F. J. Pincin, *Chem. a. Ind.*, **1963**, 1902.
123. С. Д. Саратова, В. А. Симанов, Б. И. Головатенко, *Нефтехимия и нефтеперераб.*, **1**, 23 (1965).
124. H. Feuerberg, H. Weigel, *Ztschr. anal. Chem.*, **199**, 121 (1964).
125. S. G. Rettig, *J. Gas Chromatogr.*, **2**, 54 (1964).
126. A. I. M. Keulemans, S. G. Rettig, *Gas Chromatography*, 1962, Ed. Swaay, Butterworth, London, 1962, 356.
127. В. Г. Березкин, О. Л. Горшунов, *Усп. химии*, **34**, 1108 (1965).
128. А. Кейлеманс, *Хроматография газов*, Перев. с англ. под ред. М. И. Яновского, ИЛ, М., 1959.
129. R. P. W. Scott, D. W. Grant, *Analyst*, **89**, 179 (1964).
130. В. И. Богомолов, Х. М. Миначёв, Н. В. Романова, *Газовая хроматография*, Изд. НИИТЭХИМ, М., 1964, 18.
131. J. C. Vaglet, D. M. Smith, *Canad. J. Chem.*, **28**, 2057 (1960).
132. J. Tranchant, *Riv. Ital. Sostanze Grass.*, **40**, 633 (1963).
133. The Intern. Conf. of Benzole Producers, *J. Chromatog.*, **12**, 293 (1963).
134. Л. В. Андреев, М. И. Афанасьев, О. Г. Чаброва, М. С. Вигдергауз, *Усп. химии*, **34**, 920 (1965).
135. D. T. Sawyer, J. K. Barr, *Analyst. Chem.*, **34**, 1213 (1962).
136. A. P. Jennings, *J. Sci. Instrum.*, **38**, 55 (1961).
137. S. C. Bevan, S. Thorburn, *J. Chromatogr.*, **11**, 301 (1963).
138. В. Г. Беленький, В. А. Орестова, Ю. Э. Эйзнер, *Ж. аналит. химии*, **20**, 934 (1965).
139. G. Guiochon, *Analyst. Chem.*, **35**, 399 (1963).
140. T. Dogan, A. D. Sperrin, *Analyst*, **88**, 738 (1963).
141. L. H. Hamilton, *J. Gas Chromatogr.*, **2**, 302 (1964).
142. И. Гумейер, А. Квантес, Ф. ван де Краатс, см. <sup>73</sup>, стр. 266.
143. C. W. Munday, G. R. Primavesi, *Analyst*, **88**, 551 (1963).
144. H. Knözinger, L. Kudla, *J. Chromatogr.*, **16**, 217 (1964).
145. H. Cherdron, L. Höhr, W. Kern, *Angew. Chem.*, **73**, 215 (1961).
146. В. М. Чесунов, Зав. лаб., **29**, 1392 (1963).
147. R. R. Lowry, *Analyst. Chem.*, **36**, 1407 (1964).
148. D. W. Grant, L. Knott, *Analyst*, **89**, 801 (1964).
149. В. О. Ауэрс, R. J. Loyd, D. D. de Ford, *Analyst. Chem.*, **33**, 986 (1961).
150. Дж. Пернелл, К. Квинн, см. <sup>104</sup>, стр. 248.
151. M. G. Beck, R. L. Faley, C. E. Bennett, *Progr. Industr. Gas Chromatog.*, Vol. 1, New York, Plenum Press, 1961, 97.
152. М. С. Вигдергауз, К. А. Гольберт, Зав. лаб., **29**, 1029 (1963).

153. K. Derg e, Fette Saifen, Anstrichmittel, **65**, 800 (1963).
154. B. A. Колобихин, Зав. лаб., **25**, 154 (1959).
155. R. W. Ohline, D. D. de Ford, Analyt. Chem., **35**, 225 (1963).
156. С. П. Жданов, А. В. Киселев, Я. И. Яшин, см. <sup>103</sup>, стр. 5.
157. J. Halász, C. Horvath, Analyt. Chem., **36**, 1178 (1964).
158. M. C. Вигдергауз, Л. В. Андреев, Нефтехимия, **4**, 507 (1964).
159. J. C. Giddings, Nature, **191**, 1291 (1961).
160. П. Ф. Комиссаров, Л. В. Кондакова, Д. А. Вяхирев, см. <sup>103</sup>, стр. 99.
161. P. F. Varadi, K. Ettre, Analyt. Chem., **35**, 410 (1963).
162. J. C. Giddings, Там же, **34**, 314 (1962).
163. R. J. Loyd, B. O. Ayers, F. W. Karasek, Там же, **32**, 698 (1960).
164. J. Magrechal, Rev. Inst. fr. pétrole, **12**, 1067 (1957).
165. P. W. Dargay, C. Kempball, Trans. Faraday Soc., **53**, 832 (1957).
166. В. П. Никифоров, М. И. Яновский, Г. А. Газиев, О. П. Даровских и др. З-я Всес. конф. по газовой хроматографии, Тезисы докл., М., 1964, 56.
167. М. И. Яновский, Г. А. Газиев, С. З. Рогинский, Э. И. Семененко, Там же, стр. 44.
168. K. C. Stein, J. J. Feenan, Z. J. E. Hofer, R. B. Anderson, Bull. Bureau of Mines, Pittsburgh, 1962, № 608.
169. А. Ю. Александров, М. И. Яновский, Кинетика и катализ, **2**, 794 (1961).
170. М. Б. Нейман, ЖФХ, **28**, 1235 (1954).
171. Ю. И. Дербенцев, М. А. Марков, Г. В. Исагулянц, Х. М. Миначёв, А. А. Баландин, ДАН, **155**, 128 (1964).
172. H. J. Dutton, T. L. Mounts, J. Catalysis, **3**, 363 (1964).
173. С. З. Рогинский, М. И. Яновский, Г. А. Газиев, см. <sup>39</sup>, стр. 27.
174. С. З. Рогинский, А. Л. Розенталь, Кинетика и катализ, **5**, 104 (1964).
175. Р. А. Зимин, С. З. Рогинский, М. И. Яновский, Методы исследования катализаторов и катализитических реакций. Ред.-изд. отд. СО АН СССР, Новосибирск, 1965, том 3, 279.
176. В. Ю. Филиновский, Г. А. Газиев, М. И. Яновский, Там же, стр. 313.
177. Э. И. Семененко, М. И. Яновский, С. З. Рогинский, Там же, стр. 290.
178. I. N. Wilson, J. Am. Chem. Soc., **62**, 1583 (1940).
179. E. Glueckauf, J. Chem. Soc., **1947**, 1302.
180. С. Грегг, Р. Сток, см. <sup>73</sup>, стр. 91.
181. С. З. Рогинский, М. И. Яновский, Лу Пей-чжан, Г. А. Газиев, Г. М. Жаброва и др., Кинетика и катализ, **1**, 287 (1960).
182. В. И. Богомолов, Х. М. Миначёв, Н. В. Романова, Молекулярная хроматография, «Наука», М., 1964, 18.
183. Н. Е. Буянова, Г. Б. Гудкова, А. П. Карнаухов, см. <sup>175</sup>, т. 2, 55.
184. Е. Ф. Литвин, В. И. Богомолов, В. В. Гаврилов, А. Я. Гуревич, В. И. Якерсон, см. <sup>166</sup>, стр. 45.
185. L. S. Ettre, N. Vellepp, E. W. Cieplinski, Ztschr. Phys. Chem. (Leipzig), **219**, 17 (1962).
186. Лю Чжун-хуэй, М. И. Яновский, Г. А. Газиев, см. <sup>39</sup>, стр. 84.
187. E. Cremer, Angew. Chem., **B71**, 512 (1959).
188. E. Cremer, Ztschr. anal. Chem., **B170**, 212 (1959).
189. F. Wolf, H. Вeueг, Chem. Techn., **11**, 143 (1959).
190. А. В. Киселев, Е. А. Пасконова, Р. С. Петрова, К. Д. Щербакова, ЖФХ, **38**, 161 (1964).
191. А. В. Киселев, Р. С. Петрова, К. Д. Щербакова, Кинетика и катализ, **5**, 526 (1964).
192. O. Piringer, E. Tatagi, J. Gas Chromatogr., **2**, 323 (1964).
193. P. E. Eberly, Jr., J. Phys. Chem., **65**, 1261 (1961).
194. R. B. Mosely, R. C. Archibald, J. Catalysis, **2**, 131 (1963).
195. S. A. Greene, H. Pust, J. Phys. Chem., **62**, 55 (1958).
196. S. Ross, J. K. Saelens, J. P. Olivier, Там же, **66**, 696 (1962).
197. А. А. Кубасов, И. В. Смирнова, К. В. Топчиева, Кинетика и катализ, **5**, 520 (1964).
198. R. L. Gale, R. A. Beebe, J. Phys. Chem., **68**, 555 (1964).
199. Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, А. В. Киселев, см. <sup>175</sup>, т. 2, стр. 21.
200. Н. Клодзингер, Н. Сраппнейгер, J. Chromatogr., **16**, 1 (1964).
201. L. D. Belyakova, A. V. Kiselev, N. V. Kovaleva, Analyt. Chem., **36**, 1517 (1964).
202. Л. Д. Белякова, А. В. Киселев, Н. В. Ковалева, ДАН, **157**, 646 (1964).

Институт катализа СО АН СССР,

Новосибирск

Гос. университет им. Н. И. Лобачевского,  
Горький