

УДК 66.067+66.074.3—185:661.715.352.4

## ТОНКАЯ ОЧИСТКА РАЗЛИЧНЫХ СМЕСЕЙ ОТ ПРИМЕСИ АЦЕТИЛЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

*Г. П. Чернюк*

Весьма нежелательной примесью во многих случаях полимеризации, окисления и других синтезов являются ацетиленовые углеводороды. Вопрос удаления ацетиленов из различных смесей изучен довольно подробно: особенно много сведений патентного характера. Настоящий обзор составлен по материалам работ, опубликованных по 1970 г., сделана попытка систематизировать и сопоставить достоинства и недостатки различных методов и способов тонкой очистки от указанных примесей, рассмотрены некоторые физические свойства основных компонентов очищаемых смесей и методы анализа на примесь ацетиленовых углеводородов.

Библиография — 383 наименования.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2280
II. Некоторые физические свойства основных веществ, составляющих очищаемые смеси	2281
III. Методы тонкой очистки различных смесей от примеси ацетиленовых углеводородов	2281
IV. Методы анализа различных смесей на примесь ацетиленовых углеводородов	2291

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Одной из особенно нежелательных и трудноудаляемых примесей, оказывающей существенное влияние на процесс полимеризации мономеров и качество полимеров<sup>1-8</sup>, вызывающей взрывы на кислородных заводах<sup>9</sup> и отрицательно влияющей на процессы окисления органических соединений, являются ацетиленовые углеводороды (АУ). Поэтому увеличение производства таких крупнотоннажных продуктов нефтехимической промышленности как этилен, пропилен, изобутилен, галоидпроизводные этиленов, изопрен, дивинил и др., вырабатываемых путем пиролиза и дегидрирования углеводородного сырья или же получаемых на базе ацетилена, неизбежно связано с разработкой эффективных процессов тонкой очистки от примеси АУ. В частности, очень жесткие требования к чистоте мономеров предъявляет полимерная промышленность. Так, этилен и пропилен, направляемые на полимеризацию при высоком давлении, хлористый винил, должны содержать не  $>0,0005$  об. % <sup>10-13</sup>, а изопрен и дивинил, соответственно, — не  $>0,0004$  и  $0,005$  вес. % <sup>14</sup> АУ. Естественно, что в дальнейшем будут возрастать требования как к методам очистки промышленных смесей от примеси АУ, так и к методам аналитического контроля технологических процессов.

В литературе описано очень много способов тонкой очистки углеводородных и неуглеводородных смесей от примеси АУ, осуществляемых различными методами. Однако до сих пор нет какого-либо обобщения по этому важному для практики вопросу. В настоящем обзоре обобще-

ны и критически рассмотрены способы и методы тонкой очистки различных смесей от примеси АУ с точки зрения их пригодности для практического использования.

## II. НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОСНОВНЫХ ВЕЩЕСТВ, СОСТАВЛЯЮЩИХ ОЧИЩАЕМЫЕ СМЕСИ <sup>15-25</sup>

В таблице приведены некоторые физические свойства основных соединений, составляющих очищаемые смеси, а также свойства сопутствующих АУ, находящихся в качестве примеси в этих смесях.

## III. МЕТОДЫ ТОНКОЙ ОЧИСТКИ РАЗЛИЧНЫХ СМЕСЕЙ ОТ ПРИМЕСИ АЦЕТИЛЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Известны следующие методы очистки различных газообразных и жидких смесей от примеси АУ: сорбция, дистилляция, каталитическое гидрирование, каталитическое окисление, каталитическая полимеризация и некоторые другие.

### 1. Сорбция

Сорбционные способы очистки основаны на повышенной поглощательной способности некоторых сорбентов — жидкостей, растворов солей и твердых пористых веществ — по отношению к АУ. В связи с этим для очистки обычно применяют три технологических процесса: а) абсорбцию жидкостями, б) адсорбцию твердыми веществами и в) химическое взаимодействие АУ с сорбентом, т. е. хемосорбцию.

#### а. Абсорбция жидкостями

АУ, особенно ацетилен (А), в отличие от многих других углеводородных и неуглеродных соединений, сравнительно хорошо растворяются во многих органических растворителях<sup>26-28</sup>. Это свойство АУ используется для их извлечения из разнообразных сложных систем с целью очистки последних от данной примеси.

Разработан и предложен ряд способов для удаления А из коксового газа<sup>29-31</sup>, крекинг-газа<sup>32-34</sup>, газов частичного окисления<sup>35</sup> и высокотемпературного пиролиза<sup>36</sup> углеводородов, содержащих его в количестве 7—10 об.%. В качестве селективных растворителей используются ацетилацетон, метанол, керосин, ацетон, диметилформамид (ДМФ), N-метилпирролидон, метилэтилкетон, бутиролактон и др. Процесс абсорбции проводят обычно в несколько стадий преимущественно при температуре от —30 до —70° и давлении 10—16 атм. При этом степень извлечения А составляет не более 97—99%.

Много исследований посвящено разработке процесса получения этилена, свободного от примеси А, с использованием селективной абсорбции последнего. Причем, большинство исследователей<sup>32-47</sup> предлагают проводить селективное извлечение А из сырого этилена или C<sub>2</sub>-фракции, полученной из газов коксования, крекинга или пиролиза углеводородного сырья. Абсорбцию А из C<sub>2</sub>-фракции осуществляют селективными растворителями при температуре, близкой к температуре сжижения смеси, и повышенном давлении. Однако только в отдельных случаях<sup>43, 44, 46</sup> удалось получить этилен, содержащий около 1·10<sup>-4</sup> об.% А, при начальной концентрации его в смеси 0,05—1,58 об.%.

Метод селективной абсорбции органическими растворителями применяют для удаления А из галоидированных углеводородных смесей.

**Некоторые физические свойства основных компонентов смесей, подвергаемых очистке от примеси АУ**

Вещество	Молекулярный вес (М)	Т. пл., °С	Т. кип., °С (760 мм рт. ст.)	Удельный вес по отношению к воздуху (0°, 760 мм рт. ст.)	Удельный вес жидкости $d_4^{20}$ , г/см³	Коэффициент рефракции, $n_D^{20}$	Т. крист., °С	Давление критич. (p), атм	Пределы взрываемости с воздухом, об. %	Теплота сгорания (Q <sub>сг</sub> ), ккал/моль	Теплопроводность · 10⁵, кал/см·сек·град
Водород	2,016	—259,20	—252,78	0,0695	0,0763 <sup>-258,3</sup>	—	—239,9	12,8	4,0—74,2	68,77	41,60
Азот	28,016	—210,02	—195,81	0,9673	0,8622 <sup>-208,4</sup>	—	—147,1	33,5	—	—	5,80
Кислород	32,00	—218,83	—182,97	1,1053	1,2489 <sup>-205</sup>	—	—118,8	49,7	—	—	5,89
Окись углерода	28,01	—205	—191,5	0,9669	0,8471 <sup>-205</sup>	—	—140,2	34,5	12,5—74,2	68,32	5,14
Метан	16,04	—182,44	—161,58	0,5545	0,3242 <sup>-107</sup>	1,00044°	—82,1	45,8	5,0—15,0	212,79	7,02
Ацетилен	26,04	—80,8 <sup>1277</sup>	—83,8	0,9073	0,6154 <sup>-80,3</sup>	0,00051	35,3	61,6	2,5—80,0	311,36	4,40
Этилен	28,05	—169,19	—103,7	0,9749	0,5699 <sup>-103,4</sup>	1,363 <sup>-100</sup>	9,7	50,9	2,7—28,6	337,28	3,92
Этан	30,07	—182,81	—88,63	1,0488	0,5612 <sup>-100</sup>	1,00075°	32,27	48,2	3,2—12,5	372,8	4,31
Метилацетилен	40,06	—104,7	—23,23	—	0,690 <sup>-40</sup>	—	128	52,8	—	465,1	—
Пропилен	42,08	—185,25	—47,75	1,4804	0,6095 <sup>-47</sup>	1,3567 <sup>-40</sup>	91,8	45,6	2,0—11,1	491,82	3,33
Пропан	44,09	—187,65	—42,06	1,554	0,5794 <sup>-40</sup>	1,3395 <sup>-42,5</sup>	96,81	42,01	2,4—95,0	530,57	3,59
Диацетилен	50,06	—36,4	10,3	—	0,7364°	—	—	—	—	—	—
Винилацетилен	52,08	—138	5	—	0,6876	—	168	50,7	—	—	—
Дивинил	54,09	—108,92	—4,47	1,8832	0,650°	1,4292 <sup>-25</sup>	152	42,7	2,0—11,5	618,1	—
Диметилацетилен	54,09	—32,3	26,97	1,918	0,6906	1,3893 <sup>25</sup>	215,5	—	—	—	—
Этилацетилен	54,09	—125,72	8,07	—	0,6906	—	190,5	—	—	—	—
Изобутилен	56,10	—140,35	—7,01	1,9336	0,6268 <sup>-6,6</sup>	1,3796 <sup>-25</sup>	144,73	39,48	—	647,2	3,08
α-бутилен	56,10	—185,3	—6,25	1,9336	0,6182°	1,3777 <sup>-25</sup>	146,4	39,7	1,7—9,0	649,66	3,08
β-бутилен (цис)	56,10	—138,9	3,72	—	0,6213	1,3932 <sup>-25</sup>	157	41	—	—	2,48
β-бутилен (транс)	56,10	—105,5	0,88	—	0,6042	1,3842 <sup>-25</sup>	157	41	—	—	2,85
n-бутан	58,12	—138,35	—0,50	2,091	0,5789	1,3600 <sup>-25</sup>	152	37,5	1,8—8,4	687,94	3,22
Изобутан	58,12	—159,4	—11,72	2,067	0,5572	1,3503 <sup>-25</sup>	134,9	36,0	1,8—8,4	686,3	3,12
Пропилацетилен	68,12	—106,1	40,23	—	0,6940	1,4079 <sup>18</sup>	—	—	—	—	—
Изопропилацетилен	68,12	—	29,0	—	0,6854°	1,3756	—	—	—	—	—
Метилэтилацетилен	68,12	—109,3	56,12	—	0,7127 <sup>17</sup>	1,4004	—	—	—	—	—
Изопрен	68,12	—145,95	34,067	2,358	0,6809	1,4216	—	—	1,7—11,5	—	—
α-Амилен	70,14	—165,2	29,97	—	0,6405	1,3715	201	40	—	803,4	—
β-Амилен (цис)	70,14	—151,37	36,94	—	0,6555	1,3828	202,4	40,4	—	—	—
β-Амилен (транс)	70,14	—140,2	36,35	—	0,6482	1,3793	202,4	40,4	—	—	—
α-Изоамилен	70,14	—168,5	20,06	2,428	0,648	1,3640	191,4	33,9	—	807,63	—
β-Изоамилен	70,14	—133,78	38,57	2,428	0,6623	1,3869	191,6	35,3	—	795,7	3,12
n-Пентан	72,14	—129,7	36,08	2,4872	0,6259	1,3576	196,6	33,3	1,4—78	845,27	3,12
Изопентан	72,14	—159,89	27,85	2,4872	0,6197	1,3539	187,8	32,9	1,3—	843,36	2,91
Винил фтористый	46,04	—160,5	—72,2	—	0,853 <sup>-72,2</sup>	—	54,7	53,35	—	—	—
Винил хлористый	62,49	—159,7	—13,9	—	0,9730 <sup>-15</sup>	1,38 <sup>-15</sup>	150,4	55	3,65—26,6	17,59	—
1,1-Дифторэтан	66,05	—	—24,7	—	—	—	113,5	44,4	—	—	—
1,1-Дихлорэтан	98,95	—96,7	57,3	—	1,174	1,4166	—	—	—	—	—
1,2-Дихлорэтан	98,95	—35,5	83,5	—	1,253	1,4448	—	—	6,2—16	—	—

Так, обработка хлористого винила с примесью 0,18 об. % А метанолом в противоточном абсорбере позволяет получить продукт с содержанием 0,006 об. % А<sup>48</sup>. Незначительные количества А удаляют из продуктов его хлорирования непрерывным пропусканием углеводородов в смеси с растворителем (вода, ацетон и др.) через инжектор или эжектор<sup>49</sup>. Для разделения газовых смесей, состоящих из 67—85 об. % фтористого винила, 15—31,5 об. % А и примеси других углеводородов, в качестве селективных растворителей предложены<sup>50—54</sup> ДМФ, диметилсульфоксид, N-метилпирролидон или их смеси. Однако выделенный фтористый винил — концентрат содержит ~0,8 об. % А.

При обработке изопрена, содержащего 1,4 мол. % высших АУ, водным раствором ДМФ при 0° количество примеси уменьшается только до 1,0 мол. %<sup>55</sup>. Кроме этого, описано очень много не рассматриваемых здесь абсорбционных способов извлечения А из различных газов пере-работки углеводородного сырья с целью его концентрирования.

#### б. Адсорбция твердыми веществами

Исследована адсорбция А на искусственных цеолитах типа 4А и 5А, активированном угле марки КСТ и силикагеле марки МСМ из газов воздушного и кислородного окисления метана при температуре от —78° до +80°<sup>56</sup>. Полученные результаты указывают на перспективность применения цеолитов для извлечения А из газов неполного окисления метана и для тонкой очистки промышленных газов, например этилена, от примеси А.

Разработан процесс адсорбционной очистки воздуха от следов А на установках газообразного и жидкого кислорода с использованием цеолитов типа NaA и CaA<sup>57—59</sup>. Высокая эффективность очистки достигается при 20—70° и содержании А в исходной смеси не более 2,4 см<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>. При среднем содержании А в воздухе 0,03 см<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> 1 т цеолитов типа CaA очищает без регенерации 9 млн. м<sup>3</sup> воздуха и работает 300 часов. Однако цеолиты CaA имеют высокую температуру регенерации (350°) и при концентрации А в воздухе ~1 см<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> их динамическая активность резко снижается. Исследованы адсорбционные свойства различных ионообменных форм цеолитов типа А и X с различной степенью замещения катиона натрия на катионы других металлов<sup>60</sup>. Найдено, что оптимальной формой цеолитов является цеолит типа X с низкой степенью замещения катиона натрия катионами переходных металлов. Наряду с высокой адсорбционной способностью (15,8 см<sup>3</sup> А/100 см<sup>3</sup> цеолита) по отношению к А, он обладает низкой температурой регенерации (250—300°). Другие исследователи<sup>61</sup> для этих же целей в качестве адсорбента рекомендуют применять силикагель марки КСМ. При температуре от —100 до —160° он практически полностью поглощает А из газового потока. Силикагель марки КСМ признан лучшим и для очистки жидкой этиленовой фракции, полученной при низкотемпературном разделении коксового газа<sup>62</sup>. При объемной скорости по газу 840 час<sup>-1</sup> и температуре —100° и ниже он поглощает А на 30—80 %, а его гомологи на 80—95 %. Обработка жидкого этилена в автоклаве под давлением 19 атм и —30° в присутствии адсорбента, состоящего из смеси алюмогеля и силикагеля<sup>63</sup>, позволяет снизить содержание А в этилене с 4,4 · 10<sup>-3</sup> до 7 · 10<sup>-4</sup> %.

Изучена возможность применения непрерывной адсорбции для очистки хлористого винила от примеси А<sup>64—66</sup> и селективного извлечения А из газов неполного окисления метана<sup>67—71</sup>. При использовании в качестве адсорбента венгерского активированного угля с удельной по-

верхностью 996 м<sup>2</sup>/г и проведении процесса при 20°, давлении 1,5 атм и объемной скорости ~200 час<sup>-1</sup> получены фракции, практически не содержащие А.

### в. Хемосорбция

Для повышения эффективности и селективности процессов сорбционного извлечения АУ из различных смесей в ряде случаев используют принцип хемосорбции, т. е. химическое связывание АУ с сорбентами, содержащими чаще всего соединения Cu, Ag или Hg.

Многие исследования<sup>72-86</sup> посвящены изучению процесса селективного удаления АУ из фракций С<sub>4</sub>, богатых диолефинами, например дивинилом, перед экстракцией последних. Хемосорбцию АУ из указанных газообразных или жидких фракций проводят путем обработки их водным аммиачным раствором уксусной кислоты при -10÷+10°. При этом АУ образуют растворимый комплекс с медью и остаются в растворе. Десорбцию АУ проводят нагреванием раствора до 80—105°, иногда с применением десорбирующего газа, например аммиака<sup>83</sup>. При десорбции часть АУ полимеризуется; высокомолекулярные соединения отделяют пропусканием раствора через слой активированного угля. Этим способом удается извлечь примесь (0,15—0,3 вес. %) АУ только на 70—95%. Указано<sup>80</sup>, что дивинил в условиях очистки сорбируется раствором в 150 раз хуже, чем АУ. Для удаления небольших количеств АУ из газовых смесей используют хемосорбцию АУ аммиачным раствором хлористой меди с образованием осадков ацетиленидов меди. В частности, применение этого раствора для тонкой очистки фтористого винила от примеси А<sup>8,87</sup> обеспечивает содержание А в очищенном газе не более 4·10<sup>-5</sup> об. %. При таком способе очистки содержание высших АУ в алкенах уменьшается с 0,3 до 0,001 вес. %<sup>88</sup>. АУ удаляют из потоков этилена и бутадиена, пропуская их через раствор хлористой меди в диметилсульфоксиде<sup>89</sup>. Отмечено, что образующиеся в этом случае ацетилениды меди менее взрывоопасны и более стабильны, чем известные ранее. Тонкую очистку углеводородных фракций, содержащих дивинил или изопрен, от примеси АУ осуществляют быстрым пропусканием газообразных смесей при 50—100° через суспензию металлического натрия в ксилоле<sup>90-92</sup>. При этом АУ извлекают полностью: и А связывается в виде ацетиленида, а высшие АУ полимеризуются.

Описаны способы<sup>93-95</sup>, согласно которым удаление А из газовых смесей, содержащих его в количестве 14—29 об. %, достигается пропусканием последних через суспензию галоидных или комплексных соединений металлов V или VI побочных групп периодической системы в алифатических или нафтеновых углеводородах. Степень извлечения А составляет 76—96%. Патентован способ очистки сырого этилена от примеси А путем обработки потока этилена водным раствором соли окисной ртути в присутствии кислорода и ионов трехвалентного железа<sup>96</sup>. В результате этого после 1 часа работы концентрация А в этилене снижается с 0,67 до 0,003 об. %.

Для удаления АУ из газовых потоков, например этилена, используется метод хемосорбции твердыми веществами. В качестве сорбентов предложено применять цеолиты на основе серебра<sup>97</sup>, а также диспергированные на пористых носителях (алюмогель, силикагель и др.) галоиды серебра и галоиды или окислы закисных меди и ртути<sup>98,99</sup>. Высокая эффективность очистки достигается при очень малых количествах примеси АУ в очищаемых потоках. Например, проведение процесса с использованием цеолита типа X, содержащего ~35 вес. % серебра, при 65° и объемной скорости 18 000 час<sup>-1</sup> обеспечивает получение эти-

лена с содержанием  $2 \cdot 10^{-5}$  об. % А при исходной его концентрации  $6 \cdot 10^{-4}$  об. %.

Сорбционные способы очистки от примеси АУ часто применяют в полупромышленном и промышленном масштабах<sup>32, 34, 36–39, 41, 42, 57–61, 67–71, 73, 86</sup>. Однако в большинстве случаев<sup>32, 34, 44, 53, 62, 63, 77, 83, 84</sup>, они не позволяют снизить содержание АУ в очищаемых смесях до необходимого предела. Для многих углеводородных систем сорбционные способы являются низкоселективными, вследствие чего с удаляемыми АУ теряется значительное количество основных продуктов (до 10 %). Промышленное использование способов хемосорбции связано с серьезными трудностями. Процесс становится взрывоопасным, так как всегда образуются взрывчатые ацетилениды меди<sup>100</sup>. Оработанные растворы плохо регенерируются<sup>101</sup>, что приводит к непродуктивному расходу солей меди. Поэтому метод хемосорбции находит широкое применение в аналитической химии для обнаружения и количественного определения очень малых концентраций АУ, особенно А, в газовых<sup>102–120</sup> смесях. Кроме того, сорбционные способы очистки от АУ требуют значительных расходов реагентов, сложны и трудоемки. Несмотря на это, в крупнотоннажных производствах адсорбция АУ селективными растворителями при низкой температуре и повышенном давлении является эффективным методом для предварительного отделения сравнительно больших количеств АУ, содержащихся в различных углеводородных системах. Последующая тонкая доочистка от незначительных количеств АУ может быть осуществлена другими методами.

## 2. Дистилляция

Методы дистилляции наиболее приемлемы для разделения сложных углеводородных смесей на отдельные фракции по числу атомов углерода. Выделение отдельных компонентов из этих фракций, а тем более очистка от примеси АУ одним и тем же числом атомов углерода, большей частью сопряжены с большими трудностями и с необходимостью четкой ректификации. Тем не менее метод низкотемпературной ректификации в некоторых случаях применяется для очистки углеводородных смесей от примеси АУ.

Предложены способы получения чистого хлористого винила путем ректифицирования продуктов гидрохлорирования<sup>121–123</sup> или взаимодействия А с 1,2-дихлорэтаном<sup>124</sup>. На колонке эффективностью 30 теоретических тарелок (т. т.) при флегмовом числе 10 выход хлористого винила, содержащего 0,005 мол. % и менее А, составил  $\sim 90\%$ .

Изучена возможность получения хлористого винила особой чистоты методом ректификации. Показано<sup>125</sup>, что на колонке такой же эффективности, но при флегмовом числе 23 можно выделить  $\sim 90\%$  хлористого винила, содержащего менее 0,001 мол. % А и других примесей, кроме метилацетилена. Для удаления последнего необходима колонка эффективностью более 60 т. т. Другие исследователи<sup>126</sup> этим методом получили хлористый винил с содержанием  $5,5 \cdot 10^{-7}$  мол. % А.

Когда температура кипения АУ и основных веществ очень близки, например, для диолефинов и высших АУ или фтористого винила и А, метод обычной ректификации малоэффективен и приводит к потере значительных количеств очищаемых продуктов. В этих случаях проводят экстрактивную<sup>127, 128</sup> или азеотропную ректификацию<sup>129–133</sup>. Очистку газовой смеси, состоящей из фтористого винила и 1,1-дифторэтана, от примеси А, проводят путем азеотропной ректификации с этаном, который образует азеотроп с А, кипящий при  $-94,5^\circ$ . Полученные образцы продукта содержали 1–5 об. % этана и 0–2 об. % А<sup>123, 130</sup>. В результа-

те азеотропной ректификации смесей, содержащих дивинил, с применением изобутана<sup>131, 132</sup> концентрация винилацетилена уменьшается с 0,49 до 0,08 вес. %<sup>132</sup>. Изопрен-ректификат предложено очищать от примеси АУ азеотропной ректификацией в присутствии изопентана и малеинового ангидрида<sup>133</sup>. Обычно используют колонны эффективностью 60—90 т. т. При флегмовом числе 50 содержание АУ в смеси уменьшается только в несколько раз.

Дистилляционные методы очистки от примеси АУ широко используются при промышленном производстве хлористого винила и дивинила. Процессы очистки проводят на высокоэффективных колоннах при больших флегмовых числах. Тем не менее они не обеспечивают высокой степени очистки<sup>134</sup> и приводят к потере до 10% целевого продукта, даже при весьма значительной разнице в температурах кипения компонентов<sup>123, 125</sup>. Проведение четкой низкотемпературной ректификации ограничено взрывоопасностью АУ в жидком, твердом, а под давлением и в газообразном состояниях. Приемы экстрактивной и азеотропной ректификации несколько смягчают вышеуказанные трудности, но при этом целевые продукты часто загрязняются дополнительными примесями<sup>129, 130</sup>. В связи с этим метод дистилляции успешно можно применять для предварительной очистки различных продуктов от примеси АУ с последующей тонкой доочисткой более эффективными методами, например, гидрированием<sup>135</sup>.

### 3. Каталитическое гидрирование

Первые исследования селективного гидрирования АУ в присутствии олефинов были выполнены в СССР<sup>136, 137</sup>. Оказалось возможным восстанавливать даже незначительные количества АУ в этиленовые при большом избытке последних. Показано, что селективность процесса зависит от применяемого катализатора и условий гидрирования.

Очень широко в качестве катализатора для удаления примеси АУ методом селективного гидрирования из концентрированных олефиновых фракций —  $C_2$  и —  $C_3$ <sup>11, 138—157</sup>, бутадиена<sup>158—161</sup>, коксового газа<sup>162—166</sup> и фтористого винила<sup>167</sup> используется Pd, дисперггидрированный на различных носителях (алюмогель, силикагель, активированный уголь, стекло и др.). Гидрирование обычно осуществляют в газовой фазе при 100—320°, 5—50 атм, объемной скорости до 20 000 час<sup>-1</sup>, с применением катализаторов, содержащих 0,001—0,1 вес. % Pd. В ряде случаев<sup>143, 148, 160, 166</sup> количество АУ в очищаемых потоках уменьшается с 0,8 до  $(1—5) \cdot 10^{-4}$  об. %. Для повышения первоначальной избирательности катализатор предварительно обрабатывают водородом при рабочем давлении и температуре на 30° выше рабочей<sup>168, 169</sup>. Часто для обеспечения высокой селективности катализатора в процессе гидрирования АУ его промотируют Cu, Ag, Fe<sup>170—175</sup>, Cr<sup>176, 177</sup>, Li<sup>161, 178</sup>, Ru и Rh<sup>179, 180</sup>, процесс ведут в присутствии водяных паров<sup>181</sup>, а также очищаемую смесь ингибируют тиоэфирами парафиновых углеводородов<sup>182</sup>, галогенидами производными ароматических углеводородов<sup>183</sup> или производными циклогексана<sup>184</sup>.

Катализаторы, содержащие Pt, применяют для удаления А из этиленовых смесей<sup>185</sup>, коксового<sup>186, 187</sup> и других промышленных газов<sup>188</sup> при повышенных температуре и давлении. Концентрация А в очищенных потоках составляет  $2 \cdot 10^{-4}$  об. % и менее. Патентованы способы, в которых очистка концентрированных  $C_2$ - и  $C_3$ -фракций от АУ осуществляется путем гидрирования в жидкой фазе при  $-40 \div +50^\circ$  и 12—36 атм на Pd, Pt или смешанном Ni—Th-катализаторах<sup>189—191</sup>. При этом содержание АУ снижается с 0,7 до 0,002%.

Кроме металлов подгруппы Pt, в качестве катализаторов для селективного гидрирования АУ применяют другие металлы и их соединения. В частности, Ni на кизельгуре используют для жидкофазного гидрирования АУ в бутилен-дивинильной фракции газов пиролиза нефтепродуктов<sup>192, 193</sup>, в продуктах дегидрирования изопентана и изоамиленов или в концентрированном изопрене<sup>194, 195</sup>. В результате этого АУ удаляются, примерно, на 75—95%. Удаление малых количеств АУ из олефинов и диолефинов достигается путем гидрирования над катализаторами, представляющими восстановленный Ni<sup>196–201</sup>, смесь окислов и сульфидов Ni<sup>202, 203</sup> или Co<sup>204</sup>, фосфиды Ni или Co<sup>205</sup> на пористом носителе. Процесс проводят при 20—315°, давлении до 70 атм, он позволяет получить продукт с содержанием АУ не менее  $1 \cdot 10^{-4}$  об.%. Если пропускать этилен с примесью 7,6 об.% А через каталитический раствор комплекса цианистого никеля при 0—60°, то газ на выходе содержит только 0,2 об.% А<sup>206</sup>. Смешанные Ni—Cr-катализаторы на носителях используют в процессах очистки газов крекинга<sup>207</sup> и пиролиза<sup>208, 209</sup> углеводородного сырья, а также этиленовой фракции коксового газа<sup>210</sup> и сырой этилен-пропиленовой фракции<sup>211</sup>. Селективное гидрирование осуществляется при 100—400°, давлении до 30 атм и объемной скорости 300—6000 час<sup>-1</sup>. В результате этого достигается практически полное удаление АУ из указанных смесей. Эффективными и селективными оказались катализаторы, представляющие смесь окислов Co и Mo<sup>212, 213</sup>, Ni и Mo<sup>214</sup>, Co, Ni и Mo или Cr<sup>215–218</sup>, или сульфидов Co, Ni и Mo<sup>219, 220</sup> на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. С целью повышения селективности процесса гидрирования и увеличения времени работы катализаторов, удаление АУ проводят в присутствии водяных паров или соединений серы<sup>216</sup>. Перечисленные катализаторы обеспечивают очистку олефинов и диолефинов от АУ на 92—100%. Fe—Cr- и Cu—Cr-катализаторы, промотированные соединениями щелочных и щелочноземельных металлов, применяют для очистки олефиновых и диолефиновых углеводородов<sup>221–231</sup> и газов переработки мазута<sup>232</sup> от АУ при 30—370°, давлении до 70 атм и объемной скорости 200—1000 час<sup>-1</sup>. Очищенные продукты содержат  $\sim 3 \cdot 10^{-4}$  % АУ при начальной их концентрации 0,16 об.%. Отмечено, что Fe—Cr-катализаторы<sup>221–224, 232</sup> обладают значительным индукционным периодом, в течение которого расходуются очищаемые продукты. Исследована очистка конвертированного газа на Zn—Cr—Cu<sup>233</sup>, газов пиролиза на Al—Cr—Ni<sup>234</sup> и этилена на окисном Cu—Cr—Mn-катализаторах<sup>235</sup>. В ряде случаев эти катализаторы обеспечивают практически полное удаление АУ и обладают значительными преимуществами перед другими испытанными, например содержащими Pd, Pt, Fe и др. Эффективное удаление А из коксового газа<sup>236, 237</sup> и концентрированных олефинов<sup>238</sup> достигается селективным гидрированием его на Ag-катализаторах при 150—400°, 11—15 атм и объемной скорости 3000—4000 час<sup>-1</sup>. Содержание А в газах после очистки составляет 0,0003—0,008% при исходной концентрации 0,15—0,8 об.%. Примесь АУ из олефинов и диолефинов удаляют гидрированием при 38—315°, давлении до 70 атм и объемной скорости 100—2500 час<sup>-1</sup> с использованием Cu-катализаторов<sup>239, 240</sup>, иногда промотированных Zn<sup>241</sup> или металлами VIII группы<sup>242</sup>. Например, на медном цеолитовом катализаторе<sup>240</sup> А гидрируется на 97%, причем выход этилена составляет 60% и этана 40%. Описаны процессы очистки дивинила от АУ на скелетном Fe—Ni-катализаторе при несколько повышенных температуре и давлении<sup>243</sup>, коксового газа на окисном борном катализаторе при 300°, 50 атм и объемной скорости 2000—10 000 час<sup>-1</sup><sup>244</sup> и олефинсодержащих смесей путем контактирования с Pd—Mo-катализатором при 200—430°<sup>245</sup>. Проведено исследо-



вание трех катализаторов (состав не опубликован) для селективного гидрирования А в газах термического крекинга этана, пропана и тяжелых углеводородов<sup>246</sup>. Катализаторы испытывались при 177—316°, 3—10 атм и объемной скорости 500 час<sup>-1</sup>. Остаточное количество А в очищенных газах не превышало  $1 \cdot 10^{-4}$  об. %.

Метод селективного каталитического гидрирования признан наиболее рентабельным из существующих методов очистки углеводородных смесей от примеси АУ<sup>247, 248</sup>. Он широко используется в промышленности<sup>11, 144, 164, 166, 181, 193, 208, 218, 233, 246—252</sup> и в большинстве случаев обеспечивает необходимую степень очистки. Однако метод гидрирования зачастую требует применения дорогих Pd- и Pt-катализаторов, которые наиболее селективны<sup>253</sup>, но очень чувствительны к другим примесям<sup>254</sup> и трудно регенерируются<sup>255, 256</sup>. Кроме того, в процессе очистки наряду с АУ гидрируются целевые продукты<sup>193—195, 200, 208, 250, 257</sup>. Особенно высокая активность применяемых катализаторов по отношению к гидрированию сопряженных связей в диолефинах<sup>192, 193, 195, 256, 258</sup>, поэтому потери последних при очистке значительны и достигают 8—20%<sup>145, 161, 193</sup>. Вследствие этого оказалось возможным осуществлять совместное удаление АУ и диолефинов из смесей, богатых олефинами<sup>149, 176, 189—191, 209, 234, 259</sup>. Для АУ, имеющих и двойную связь, гидрирование тройной связи не является избирательным<sup>258, 260, 261</sup>. Многие катализаторы гидрирования обладают весьма внушительным (до нескольких суток) начальным индукционным периодом, в течение которого расходуются целевые продукты<sup>222—224</sup>, а некоторые из них теряют свою первоначальную избирательность в процессе эксплуатации<sup>262</sup> и приводят к протеканию побочных реакций с образованием самых разнообразных веществ<sup>263—265</sup>. Поэтому ведутся исследования по изысканию и разработке новых катализаторов и способов гидрирования. В частности, для уменьшения потерь основных продуктов процесс удаления АУ гидрированием сочетают с предварительным применением других методов, например ректификации<sup>135, 266</sup>.

#### 4. Каталитическое окисление

Термическое окисление А требует применения относительно высоких температур и приводит к сложному составу продуктов реакции<sup>297</sup>. Осуществление процесса в присутствии катализаторов<sup>268, 269</sup> позволяет намного снизить температуру реакции и получить в качестве конечных продуктов окисления только CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O.

Метод каталитического окисления наиболее широко используется при очистке воздуха от примеси А в производстве кислорода<sup>9, 270—276</sup>. Оказалось возможным проводить окисление А на катализаторах при температуре, до которой нагревается воздух в компрессорах по забору и сжатию воздуха (~150°). Наиболее эффективными в процессе окисления малых количеств А в воздухе являются катализаторы на основе Ag<sup>9, 271, 273—276</sup>, Mn<sup>9, 270—273</sup>, Cu<sup>9, 270, 271, 273</sup>, Pd и Rh<sup>277—279</sup>. В промышленных условиях в качестве катализаторов используют марганцевую руду, промотированную Ag<sup>280</sup>, MnO<sub>2</sub> или гопкалит<sup>281</sup>. Процессы очистки обычно проводятся при объемных скоростях до 60 000 час<sup>-1</sup> и давлении до 7 атм. Содержание А в воздухе после очистки  $1 \cdot 10^{-5}$  об. % и меньше.

Метод селективного каталитического окисления применяют также для удаления малых количеств А из некоторых углеводородных смесей. Газовые смеси, богатые этиленом, дивинилом, а также газы крекинга углеводородов и нефтей предложено очищать от примеси А с использованием в качестве катализатора металлической Cu или CuO на носителях<sup>282—286</sup>. Процесс проводят при температуре 120—375°, объемной ско-

рости 100—300 час<sup>-1</sup> и 25%-ном избытке кислорода. Очищенные смеси практически не содержат А. Однако избыток кислорода всегда расходуется на окисление других углеводородов. Поэтому наблюдаются значительные потери целевых продуктов. Для увеличения избирательности процесса очистки рекомендуют использовать в качестве катализаторов окисления металлы подгруппы Pt<sup>287–290</sup> и осуществлять удаление А с применением контактных растворов или насыщать газовый поток водными парами. Очистку проводят при 20—300° и 1—3 атм в присутствии солей металлов переменной валентности (CuCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub> и др.).

Таким образом, метод очистки углеводородных систем от примеси А окислением его в СО<sub>2</sub> и Н<sub>2</sub>О требует применения дорогих катализаторов, в частности, на основе Ag и Pt, а также избытка кислорода, вследствие чего процесс становится взрывоопасным и наблюдаются значительные потери основных веществ за счет окисления.

### 5. Каталитическая полимеризация

Опубликовано несколько обширных обзоров реакций конденсации и полимеризации А и его производных<sup>26, 291, 292</sup>. Для обсуждаемой цели представляют интерес каталитические способы полимеризации АУ, так как они позволяют достичь высокой селективности процесса и больших степеней превращения АУ. Наиболее сильное полимеризующее действие на АУ оказывают медь и ее соединения.

В последнее время предпринимаются попытки использовать свойство АУ легко и быстро полимеризоваться для очистки различных газовых смесей от их примеси. Описано несколько способов удаления примеси АУ из жидкой С<sub>3</sub>-фракции<sup>293</sup>, этан-этиленовой фракции<sup>294</sup>, олефинов<sup>295, 296</sup> и продуктов окислительного пиролиза метана<sup>297</sup> с помощью водных растворов солей одно- и двухвалентной меди. При 60—100°, а в некоторых случаях под небольшим давлением, АУ превращаются в жидкие и твердые полимеры, которые отделяются от каталитического раствора дистилляцией и фильтрованием. Степень извлечения АУ сильно зависит от скорости пропускания очищаемой смеси через каталитический раствор и составляет не более 99,6—99,7%. При этом наблюдается образование взрывоопасных ацетиленидов меди. Для повышения селективности процесса очистку от АУ рекомендуют<sup>294, 295</sup> проводить в присутствии окислителей (О<sub>2</sub>, воздух, окислы меди и др.), способных поддерживать рН раствора в пределах 1—4,5.

Более глубокая полимеризация АУ с образованием твердых полимеров также используется для селективного удаления примеси АУ из различных углеводородных смесей. В этом случае продукты полимеризации отлагаются на поверхности катализаторов и периодически удаляются путем выжигания кислородсодержащим газом при регенерации последних. Патентованы способы очистки дивинила<sup>298, 299</sup>, галоидированных олефинов<sup>300–302</sup>, олефинов<sup>299, 302–305</sup>, смеси олефинов с диолефинами<sup>306</sup> от примеси АУ. Процессы очистки обычно осуществляются в газовой фазе в интервале температур 0—500° при атмосферном или повышенном давлении (до 35 атм) и объемной скорости 500—2500 час<sup>-1</sup>. В качестве катализаторов используют Cu и ее окислы<sup>298–301, 304, 305</sup>, CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>302</sup>, дезактивированный окисью щелочного металла катализатор крекинга углеводородов, например алюмосиликатный<sup>303</sup>; кристаллические цеолиты, имеющие поры диаметром 6—15 Å и содержащие 0,5—12 вес.% металла, промотирующего реакцию полимеризации АУ (Cu, Ni, Co, Ag и др.)<sup>306</sup>; сплав Cu и Al с активированной поверхностью<sup>307</sup>. В результате очистки содержание АУ в большинстве случаев уменьшается до

$(1-5) \cdot 10^{-4}$  об.%. Указывается<sup>298,303</sup>, что имеют место значительные (до 7—12%) потери очищаемых веществ вследствие полимеризации и других превращений на катализаторах.

Преимуществами последних способов очистки являются: исключение взрывоопасности процесса<sup>300-302, 307</sup>; достижение исключительно высокой избирательности катализаторов по отношению к полимеризации АУ в твердые полимеры<sup>301, 302, 307</sup>; высокая эффективность удаления АУ при изменении в широком интервале параметров процесса и содержания АУ в очищаемых смесях; легкость регенерации катализаторов<sup>298-302, 304, 305, 307, 308</sup> и др. Поэтому представляется, что метод очистки углеводородных систем от примеси АУ селективной полимеризацией в твердые полимеры является самым удобным по сравнению с другими известными методами, наиболее простым в технологическом оформлении и сравнительно недорогим. Он весьма перспективен для удаления незначительных количеств АУ из различных смесей, т. е. для тонкой очистки. Вот почему данный метод очистки представляет значительный практический интерес для крупнотоннажных производств мономерных олефинов, их галоидных производных, диолефинов и других продуктов, из которых очень малые количества АУ должны быть тщательно удалены. Характерно, что данным методом доочищают потоки продукта уже после удаления А селективным каталитическим гидрированием.

Впервые<sup>309</sup> проведено систематическое исследование процесса тонкой очистки углеводородных смесей от примеси АУ методом полимеризации. Наиболее эффективным и перспективным признан катализатор на основе медной шпинели алюминия<sup>302,310</sup>. Поэтому на нем изучены все основные закономерности процесса очистки и регенерации<sup>310,311</sup>. В частности, показано, что шпинельный катализатор обладает высокой механической прочностью и может быть использован в непрерывных процессах очистки с подвижным слоем<sup>311</sup>, как наиболее перспективный. Проведен примерный расчет промышленного реактора очистки и выбраны оптимальные условия осуществления процесса<sup>312</sup>.

## 6. Другие методы

Кроме рассмотренных методов, для очистки различных газовых смесей от примеси АУ предложены и другие, среди которых можно выделить следующие.

Для удаления 0,1—1,0 об.% АУ из газа он смешивается с  $\text{SO}_2$  в отношении  $\text{SO}_2:\text{АУ}=0,6-2,3:1$ . Полученную смесь контактируют при температуре от  $-18$  до  $93^\circ$ , давлении 0,1—0,4 атм и объемной скорости 200—1500 час<sup>-1</sup> с катализатором —  $\text{AgNO}_3$  на инертном пористом носителе<sup>313</sup>.

Очистку фтористого винила<sup>314,315</sup>,  $\text{C}_2$ -фракции<sup>316</sup> и пропилена<sup>317</sup> от примеси АУ рекомендуется проводить путем селективного гидрохлорирования при  $100-150^\circ$  в присутствии катализаторов, например  $\text{HgCl}_2$  на активированном угле. Образующиеся хлорпроизводные АУ легко отделяют от очищаемых смесей методом дистилляции. В результате очистки содержание АУ уменьшается, например, с 1,48 до 0,051 об.%.

Описаны способы очистки углеводородных газов, в частности пирогаза, от примеси АУ путем аминирования<sup>318-320</sup>. Метод очистки основан на том, что АУ при повышенной температуре в присутствии катализаторов реагируют с  $\text{NH}_3$  с образованием гетероциклических соединений (пиколинов)<sup>321</sup>. Очистку проводят при  $170-400^\circ$  с использованием в качестве катализаторов окислов  $\text{Zn}$  и  $\text{Mo}$ <sup>318, 319</sup> или хлористой меди<sup>320</sup>, нанесенных на активную  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Например, при  $350^\circ$ , атмосферном давлении и объемной скорости 50 час<sup>-1</sup> в присутствии 10 вес.%  $\text{NH}_3$  содержа-

ние А в пирогазе уменьшается с 0,25 до 0,001 об.%. Присутствующие в пирогазе этиленовые углеводороды не подвергаются изменениям.

Концентрация АУ в пиролизной фракции —  $C_4$  снижается с 0,03 до 0,007 об.%, при пропускании ее над окисным катализатором ( $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $MgO$  или их смеси) с эффективной кислотностью 1,5—8 при 27—120°<sup>322</sup>. Катализатор обязательно подвергают предварительной термической обработке при 480—650° в течение 1—24 часов.

Для очистки фтористого винила<sup>323</sup> от примеси А газовую смесь обрабатывают раствором солей ртути в 10—50%-ной  $H_2SO_4$ . Подобным образом удаляют АУ из диолефинов<sup>324</sup>. Рекомендовано также бромирование смеси фтористого винила, А и 1,1-дифторэтана при 0° с последующей разгонкой продуктов бромирования<sup>325</sup>. Чистый фтористый винил с выходом ~80% получают дебромированием 1,2-дибром-1-фторэтана цинковой пылью в спиртовой среде.

#### IV. МЕТОДЫ АНАЛИЗА РАЗЛИЧНЫХ СМЕСЕЙ НА ПРИМЕСЬ АЦЕТИЛЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Необходимым условием дальнейшего совершенствования методов тонкой очистки различных систем от примеси АУ является своевременная разработка высокочувствительных приемов аналитического контроля. Они должны позволять достаточно точно определять состав сложных и разнообразных смесей, количественно характеризовать содержание малых примесей АУ в составе смеси, быстро выполнять массовые анализы, а также осуществлять непрерывный аналитический контроль работы промышленных установок и автоматически регулировать течение и режим технологических процессов очистки. В настоящее время для этой цели используют разнообразные методы: химические, физико-химические и физические.

Для качественного обнаружения следов А в различных смесях<sup>102—103, 310</sup> используется характерная красная окраска осадка ацетиленида меди, полученного в аммиачных растворах солей закисной меди. На этом принципе разработаны реактивные бумажки<sup>104</sup>, а также микрохимический метод определения А<sup>105</sup>. Для сохранения стабильной окраски осадка в течение длительного времени и повышения чувствительности реакции в раствор рекомендуется добавлять восстановители и желатину. Чувствительность свежеприготовленного реактива по А составляет  $2 \cdot 10^{-4}$  об.%,<sup>106</sup> Разработан метод полуколичественного определения А в газовых смесях<sup>326</sup>, заключающийся в том, что в присутствии А желтый цвет ~~реактива (силикагель, пропитанный смесью  $PdSO_4$  и  $(NH_4)_2MoO_4$ )~~ переходит в желтовато-зеленый. Чувствительность реактива —  $10^{-3}$  об.%. Иногда, для обнаружения А в смесях используют эффект образования защитного слоя на  $Ag_2CrO_4$ <sup>327</sup>. При действии А на раствор  $Ag_2CrO_4$  в азотной кислоте или в аммиаке образуется хлопьевидный осадок оранжевого или желтого цвета. Открываемый минимум 1 мкг А.

Из химических и физико-химических методов анализа для количественного определения незначительных количеств АУ наиболее распространены объемные поглотительные, титриметрические, колориметрические и другие методы.

Для определения А в углеводородных газовых смесях объемным поглотительным методом лучшим реагентом является щелочной раствор иодомеркурата калия<sup>328—332</sup>. Показана возможность объемного определения малых количеств А в кислороде и воздухе<sup>333</sup>, а также в других газах<sup>334</sup> с использованием растворов солей меди и серебра. Содержание

А в концентрированном фтористом виниле определяли абсорбцией бромной водой<sup>130</sup>. Следует указать, что объемный метод обычно применим тогда, когда содержание примеси АУ велико, т. е. не меньше 0,5%. В этом случае ошибка определения составляет  $\pm 0,2$  абс.%. Применение специальной аппаратуры позволяет определять по изменению объема и более низкие концентрации содержащихся в смеси АУ. Однако при этом ошибка определения значительно возрастает, так как поглотительные растворы, содержащие Cu, Ag и Hg, поглощают некоторые количества других компонентов анализируемой смеси (олефинов, диолефинов, CO, O<sub>2</sub> и др.).

Широкое распространение в аналитической практике для суммарного определения АУ нашел метод алкаиметрического титрования<sup>335</sup>, состоящий во взаимодействии А и его монозамещенных с раствором AgNO<sub>3</sub> с последующим титрованием выделившейся при этом азотной кислоты раствором щелочи в присутствии смешанного индикатора (спиртовый раствор метилового красного и метилового синего). Он применяется для определения примеси АУ в этилене<sup>335</sup>, дивиниле<sup>14, 102</sup>, изопрене<sup>336, 337</sup>, азоте и воздухе<sup>338</sup>, а также других смесях<sup>339–341</sup>. Описан комбинированный метод раздельного определения А и высших АУ<sup>342, 343</sup>. Количество А рассчитывается по весу хорошо кристаллизующегося комплекса C<sub>2</sub>Ag<sub>2</sub>. AgNO<sub>3</sub>, образующегося при взаимодействии А с концентрированным раствором AgNO<sub>3</sub>. Высшие ацетилены осадка не образуют. Поэтому общее содержание АУ находят методом алкаиметрического титрования, а содержание высших ацетиленов определяют по разности. Рекомендуется способ определения малых количеств АУ в газах<sup>103</sup>, основанный на взаимодействии их с аммиачным раствором AgNO<sub>3</sub> и последующим титрованием избыточного количества AgNO<sub>3</sub> раствором NH<sub>4</sub>CNS. Титриметрические методы позволяют определять содержание АУ в смесях с точностью  $\pm 5$  отн.% при чувствительности 10<sup>-4</sup>%.

Малые количества А в различных газовых смесях успешно определяют с большой точностью колориметрическим методом<sup>107–111</sup>, основанным на взаимодействии А с солями закисной меди в аммиачном растворе. Образующийся мелкодисперсный ацетиленид меди окрашивает раствор в красно-фиолетовый цвет. Определение А производят колориметрированием раствора по стандартной шкале<sup>107, 108, 112–116</sup>. Сконструированы специальные приборы и усовершенствованы методики колориметрического определения А<sup>117–119</sup>. В некоторых случаях<sup>120</sup> для определения малых количеств А в воздухе его сорбируют на силикагеле при  $-78^\circ$ , а затем обрабатывают сорбент смесью аммиачного раствора CuCl<sub>2</sub> с раствором NH<sub>2</sub>OH·HCl. Окраску силикагеля сравнивают со стандартной шкалой. Для этой же цели разработан линейно-колористический метод<sup>344, 345</sup> определения А в воздухе, состоящий в том, что воздух пропускается через индикаторную трубку, заполненную крупнопористым силикагелем марки ШКС, пропитанным KI; на индикаторном порошке образуется слой светло-коричневого цвета, длина которого пропорциональна концентрации А в воздухе. Чувствительность колориметрических методов анализа составляет 1·10<sup>-4</sup>% при точности определения не более 0,05 абс.%.

Полярграфический метод анализа применяют для определения растворенного А<sup>346, 347</sup> или примеси его в газообразных продуктах, например, хлорпроизводных этилена<sup>348, 349</sup>.

Из физических методов анализа различных смесей и особо чистых соединений на примесь АУ получил широкое распространение и с успехом используется метод газо-жидкостной распределительной хроматографии. Хроматографические методы анализа имеют существенные пре-

имущества перед другими методами, а именно: универсальность, т. е. информация о ряде примесей; высокая чувствительность и точность; быстрота; возможность работы с очень малыми количествами веществ; возможность автоматизации анализа и др. Поэтому они наиболее перспективны. В периодической научно-технической литературе систематически публикуется большое число работ по хроматографическому анализу применительно к конкретным системам, содержащим микропримеси АУ. Методами газо-жидкостной распределительной хроматографии анализируются этилен<sup>350-358</sup>, пропилен<sup>359-360</sup>, изобутилен и дивинил<sup>14</sup>, фтористый винил<sup>361,362</sup>, хлористый винил<sup>363-366</sup>, газы пиролиза и этиленовая фракция<sup>367-369</sup>, коксовый газ<sup>370</sup> и другие продукты<sup>371-373</sup>. В большинстве случаев для анализа используют приборы с пламенно-ионизационным или аргоновым детекторами. В качестве насадок для заполнения хроматографических колонок применяют самые разнообразные сорбенты в зависимости от природы анализируемых продуктов. Чувствительность хроматографических методов анализа по АУ составляет  $10^{-3}$ — $10^{-7}$  % при точности определения  $\pm (5-20)$  отн. %.

Из других физических методов анализа на примесь АУ, не требующих разделения исходных смесей на компоненты, применяют некоторые спектроскопические методы. Данные ИК-спектроскопии привлекаются для определения чистоты этилена и содержания примеси АУ в этилене<sup>374,375</sup>, фтористом виниле<sup>376</sup> и других смесях<sup>377-379</sup>. Предложены некоторые усовершенствования методики проведения анализа<sup>380</sup>. Чувствительность метода  $4 \cdot 10^{-3}$  об. %, а точность определения  $\pm 10$  отн. %. Приняты попытки использовать масс-спектрометрический метод для анализа некоторых смесей, например, коксового газа<sup>381</sup> и газов синтеза фтористого винила<sup>382</sup>, на примесь АУ. Однако масс-спектрометрическим методом трудно определять изомерные углеводороды и соединения с одинаковым числом углеродных атомов в молекуле. При анализе сложных смесей чувствительность и точность этого метода значительно ухудшаются. Перспективным является комбинирование газо-жидкостной хроматографии с масс-спектрометрией<sup>383</sup>.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. E. Hunter, в кн. Polythene, ed. A. Renfrew, Ph. Morgan, Nondon — N. Y., 1960, стр. 43.
2. G. Gatta, F. Testa, J. Talamini, Chim. e ind., **1963**, 203.
3. Г. В. Ткаченко, П. М. Хомиковский, А. Д. Абкин, С. С. Медведев, ЖФХ, **31**, 242 (1957).
4. W. Bengough, R. Norrish, Proc. Roy. Soc., **A200**, 301 (1950).
5. Z. Macháček, F. Čermák, Chem. Průmysl, **16**, 604 (1966).
6. R. L. Frank, J. R. Blegen, G. E. Inskeep, P. V. Smith, Ind. Eng. Chem., **39**, 893 (1947).
7. B. L. Frank, C. E. Adams, I. R. Blegen, R. Deamin, P. V. Smith, Там же, **39**, 887 (1947).
8. G. H. Kalb, D. D. Coffman, T. A. Ford, F. L. Johnston, J. Appl. Polymer Sci., **4**, № 10, 55 (1960).
9. Дж. Рэштон, К. Кригер, Катализ в органической химии, Перев. с англ. под ред. А. М. Рубинштейна, ИЛ, М., 1953, стр. 282.
10. Manuf. Chem., **1964**, № 1, 91.
11. P. L. Charlesworth, Brit. Chem. Eng., **10**, 834 (1965).
12. Полипропилен, под ред. В. И. Полиповского и И. К. Ярцева, «Химия», Л., 1967, стр. 18.
13. J. T. Barr, в кн. Advances in Petroleum Chemistry and Refining, v. 7, N. Y.—London, Wiley, 1963, стр. 364.
14. В. Г. Баранова, Аналитический контроль производства основных мономеров для синтетических каучуков, «Химия», Л., 1967, стр. 12.
15. Справочник химика, т. 1, Госхимиздат, М.—Л., 1962.
16. Справочник химика, т. 2, «Химия», М.—Л., 1964.

17. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов, под ред. В. Т. Татевского, Гостоптехиздат, М., 1960.
18. Handbook of Chemistry and Physics, 37<sup>th</sup> ed., Chem. Rubber Publish. Co., Cleveland — Ohio, 1955 — 1956.
19. B. Lewis, G. von Elbe, Combustion, Flames and Explosions of Gases, 2-nd ed., Acad. Press Inc., New York — London, 1961.
20. M. S. Kharasch, Bureau of Standards J. of Research, **2**, 359 (1929).
21. M. P. Doss, Physical Constants of the Principal Hydrocarbons, N. Y., 1943.
22. U. J. Altiery, Gas Analysis, Am. Gas Assoc., 1945.
23. Словарь органических соединений, под ред. М. Шлосберга, т. 1 — 3, ИЛ, М., 1949.
24. Дж. Кэй, Т. Лэби, Таблицы физических и химических постоянных, перев. с англ., под ред. К. П. Яковлева, Физматгиз, М., 1962.
25. D. L. Katz, D. Cornell, Handbook of Natural Gas Engineering, N. Y., 1959.
26. Ю. Ньюлэнд, Р. Форт, Химия ацетилен, ИЛ, М., 1947, стр. 51.
27. Е. П. Шендерей, Хим. пром., **1965**, № 8, 20.
28. В. И. Бушинский, Б. В. Матюшенский, ЖПХ, **41**, 1168 (1968).
29. Франц. пат. 1043157 (1953); РЖХим., **1956**, 20088П.
30. G. Fauser, Techn. tijdschr. U. I. Lv., **87**, № 3, 3 (1959); РЖХим., **1960**, 48341.
31. Пат. ФРГ 1095448 (1960); С. А., **55**, 27859 d (1961).
32. Пат. ФРГ 970144 (1958); РЖХим., **1960**, 28354П.
33. В. М. Шлейников, Б. Г. Тагинцев, Газ. пром., **1964**, № 6, 38.
34. Пат. ФРГ 1184335 (1963); РЖХим., **1966**, 17П193П.
35. Ам. пат. 2891633 (1959); РЖХим., **1960**, 66999П.
36. Н. И. Морина, Н. П. Виноградова, А. Н. Давыдов и др., Сб. Синтез мономеров для производства синтетического каучука, Госхимиздат, Л., 1960, стр. 207.
37. Пат. ФРГ 953700 (1956); РЖХим., **1959**, 36537П.
38. Ам. пат. 3087310 (1959); РЖХим., **1965**, 2П170П.
39. H. C. Schutt, Chem. Eng. Progr., **56**, 53 (1960).
40. Пат. ФРГ 1155435 (1959); РЖХим., **1965**, 9П154П.
41. Англ. пат. 1045742 (1963); РЖХим., **1967**, 13П168П.
42. Ам. пат. 3004629 (1961); РЖХим., **1962**, 22М105П.
43. Англ. пат. 816231 (1959); С. А., **54**, 868e (1960).
44. Л. В. Талисман, Э. А. Кравцова, Л. А. Белоусова, Сб. Нефтепереработка и нефтехимия, ЦНИИТЭнефтехим, М., вып. 2, 1967, стр. 36.
45. Ам. пат. 3272885 (1962); РЖХим., **1968**, 7П176П.
46. Ам. пат. 2910461 (1959); С. А., **54**, 2817 h (1960).
47. G. Winkler, M. Czepcz, J. Söto, Kem. közl., **29**, 77 (1968).
48. Японск. пат. 7527 (1955); РЖХим., **1964**, 21Н7П.
49. Японск. пат. 23315 (1961); РЖХим., **1962**, 15Л35.
50. Пат. ФРГ 1186848 (1961); С. А., **63**, 6859 (1965).
51. Бельг. пат. 626014 (1963); С. А. **59**, 9789e (1963).
52. Пат. ФРГ 1191804 (1963); С. А., **63**, 6859 (1965).
53. Ам. пат. 3230692 (1963); РЖХим., **1967**, 12Н23П.
54. Франц. пат. 1341805 (1963); С. А. **59**, 9789e (1963).
55. Ам. пат. 3075025 (1959); С. А., **60**, 2751c (1964).
56. Ж. А. Джарылкапова, Н. В. Кельцев, Н. С. Торочешникова, Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1961, вып. 35, стр. 158.
57. Н. Г. Сихарулидзе, Г. В. Цицишвили, Т. В. Макрадзе, Т. Г. Андроникашвили, Материалы 2-го Всес. совещ. по цеолитам, Л., 1964, стр. 317.
58. Н. Г. Сихарулидзе, Г. В. Цицишвили, Т. Г. Андроникашвили, ЖПХ, **38**, 1536 (1965).
59. Н. Г. Сихарулидзе, Г. В. Цицишвили, Сообщ. АН Груз. ССР, **47**, 571 (1967).
60. Н. Г. Сихарулидзе, Сб. Азотная промышленность, № 4, НИИТЭХим, М., 1969, стр. 79.
61. И. П. Ишкин, Н. Ф. Катина, Кислород, **1959**, № 2, 37.
62. Л. Н. Аксенова, И. А. Макаров, А. Е. Пинскер, Сб. Нефтепереработка и нефтехимия, «Наукова думка», Киев, 1965, стр. 165.
63. Японск. пат. 21345 (1961); РЖХим., **1967**, 4П175П.
64. E. Stamer, R. Muller, Mikrochim. Acta, **36**, 533 (1951).
65. E. Stamer, F. Prior, Ztschr. Electrochem., **55**, 66 (1951).
66. J. Janak, M. Rusek, Chem. Listy, **48**, 207 (1954).
67. M. Freund, P. Benedek, A. Laszlo, L. Szepes, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **14**, № 1-2, 3 (1958).
68. P. Benedek, L. Szepes, Там же, **14**, № 1-2, 19 (1958).
69. П. Бенедек, Л. Сепеши, З. Надь, Газ. пром., **1958**, № 2, 30.
70. Венг. пат. 144746 (1959); РЖХим., **1961**, 10М317.
71. C. Berg, Chem. Eng. Progr., **47**, 583 (1951).
72. V. Bazant, F. Sorm, Organicka technologie, Prirodovedecke vydavatelstvi, Praha, 1952.

73. P. Reily, Chem. in Canada, **1953**, № 3, 25.
74. Франц. пат. 1094469 (1955); РЖХим., **1957**, 55469П.
75. W. N. Kestner, W. C. Kohfeldt, S. B. Eubank, Chim. et Ind., **75**, 970 (1956).
76. Англ. пат. 932503 (1963); С. А., **55**, 25233f (1963).
77. Ам. пат. 2818457 (1957); РЖХим., **1960**, 85735П.
78. Ам. пат. 2847487 (1958); РЖХим., **1959**, 88005П.
79. Ам. пат. 2930823 (1960); С. А., **54**, 11456f (1960).
80. Ам. пат. 2963523 (1960); РЖХим., **1962**, 7Л50.
81. Ам. пат. 2985697 (1961); РЖХим., **1962**, 16М212.
82. Ам. пат. 3017442 (1962); РЖХим., **1963**, 18Н5П.
83. Австрал. пат. 253787 (1961); РЖХим., **1967**, 11П174П.
84. Австрал. пат. 253932 (1961); РЖХим., **1967**, 11П176П.
85. Ам. пат. 3412172 (1966); РЖХим., **1970**, 4Н23П.
86. Ш. С. Щеголь, Г. А. Дадашев и др., Сб. Промышленность синтетического каучука, вып. 11 — 12, ЦНИИТЭнефтехим, М., 1969, стр. 1.
87. Х. У. Усманов, А. А. Юльчибаев, Г. С. Дорджин, ЖПХ, **41**, 218 (1968).
88. Ам. пат. 3395195 (1966); С. А., **69**, 66892у (1968).
89. Англ. пат. 1120452 (1968); С. А., **69**, 86324t (1968).
90. Герм. пат. 276185 (1914); Friedl., **12**, 570 (1917).
91. Ам. пат. 2398973 (1946); С. А., **40**, 4390 (1946).
92. Ам. пат. 2398810 (1946); С. А., **40**, 4389 (1946).
93. Швейц. пат. 398506 (1961); РЖХим., **1967**, 5П196П.
94. Бельг. пат. 613273 (1962); С. А., **57**, 16394h (1962).
95. Пат. ФРГ 1189067 (1965); С. А., **63**, 8196h (1965).
96. Пат. ФРГ 119664 (1965); С. А., **63**, 11357h (1965).
97. Голл. пат. 6508321 (1965); С. А., **64**, 15652c (1966).
98. Бельг. пат. 618664 (1962); С. А., **58**, 11151b (1963).
99. Пат. ФРГ 1197870 (1961); РЖХим., **1967**, 9П186П.
100. V. E. Brameld, M. T. Clark, A. B. Seylong, J. Soc. Chem. Ind., **66**, 346 (1947).
101. И. М. Долгопольский, И. М. Добромильская, К. С. Монсеева, Ф. Б. Нанкина, ЖПХ, **19**, 1281 (1946).
102. М. И. Богданов, Б. А. Колобихин, Н. А. Исакова, Анализ продуктов производства дивинила из бутана, Госхимиздат, Л., 1959, стр. 68.
103. Н. А. Исакова, А. И. Гуляева, В. Ф. Поликарпова, Р. А. Могилевская, З. К. Ремиз, Анализ продуктов производства синтетического спирта и синтетических каучуков, Госхимиздат, 1957, стр. 216.
104. G. Deniges, Repertorium. pharm., **33**, 232 (1921); С. А. **16**, 395 (1922).
105. F. E. Blacet, G. D. McDonald, P. A. Leighton, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed., **5**, 272 (1933).
106. E. Szaso, Ztschr angew. Chem., **44**, 388 (1931).
107. М. В. Алексеева, Б. Е. Андронов, С. С. Гурвиц, А. С. Житкова, Определение вредных веществ в воздухе производственных помещений, Госхимиздат, 1954, стр. 249.
108. А. И. Блаженнова, А. А. Ильинская, Ф. М. Рапопорт, Анализ углеводородных газов в химической промышленности, Госхимиздат, 1954, стр. 210.
109. Л. Г. Подзолко, Н. М. Дыхно, Сб. Кислородная промышленность, вып. 2, НИИТЭХим., М., 1968, стр. 3.
110. Н. М. Дыхно, Н. Н. Куряшов, Там же, вып. 2, НИИТЭХим., М., 1969, стр. 27.
111. J. S. Smith, Adv. in Cryog. Eng., 1969, № 5, 545.
112. М. Н. Бублиев, Зав. лаб., **19**, 668 (1953).
113. Chem. Eng. News, **32**, 1054 (1954).
114. А. А. Ильинская, И. Г. Соловьева, Тр. ГИАП, вып. 7, Госхимиздат, М.—Л., 1957, стр. 305.
115. А. А. Ильинская, И. Г. Соловьева, Там же, вып. 9, Госхимиздат, М.—Л., 1959, стр. 491.
116. М. П. Корш, Зав. лаб., **23**, 1299 (1957).
117. Б. В. Волков, А. В. Гранжан, Там же, **19**, 360 (1953).
118. G. Almasu, J. Pallai, Magyar Kem. Folyoirat., **59**, 200 (1953).
119. Р. Г. Амамчян, А. И. Мороз, Зав. лаб., **30**, 1216 (1964).
120. E. E. Hughes, R. Gordon, Analyt. Chem., **31**, 94 (1959).
121. Австрал. пат. 161439 (1955); РЖХим., **1956**, 13879П.
122. Ам. пат. 2816148 (1957); РЖХим., **1960**, 27600П.
123. Авт. свид. СССР 170487 (1963); РЖХим., **1966**, 16Н4П.
124. Франц. пат. 1110167 (1956); РЖХим., **1958**, 82571П.
125. З. С. Смолян, С. М. Данов, Н. А. Пестунович, Л. В. Мельникова, Ч. В. Титаренко, Тр. по химии и хим. технол., вып. 2, Горький, 1964, стр. 335.
126. В. А. Умилиш, В. А. Шипулина, Пласт. массы, **1967**, № 4, 39.
127. Авт. свид. СССР 134362 (1960); РЖХим., **1961**, 16Л61.
128. Ам. пат. 3169052 (1962); РЖХим., **1966**, 12Н5П.



129. W. A. McMillan, J. Am. Chem. Soc., **58**, 1345 (1936).
130. A. E. Newkirk, Там же, **68**, 2467 (1946).
131. Ам. пат. 2486929 (1949); С. А. **44**, 4280 (1950).
132. Авт. свид. СССР 224500 (1966); РЖХим., **1970**, 1Н27П.
133. Ам. пат. 2851505 (1958); РЖХим., **1961**, 8Л33.
134. Р. А. Галстян, Ш. С. Щеголь, Л. И. Шер и др., Сб. Промышленность синтетического каучука, вып. 4, ЦНИИТЭнефтехим, М., 1967, стр. 3.
135. Авт. свид. СССР 175499 (1963); РЖХим., **1966**, 22Н5П.
136. С. В. Лебедев, А. И. Гуляева, А. А. Васильев, ЖОХ, **5**, 1421 (1935).
137. Н. Н. Назаров, Л. Б. Фишер, Изв. АН СССР, ОХН, **1942**, 150.
138. J. M. Pirie, Ind. Chemist, **24**, 231 (1948).
139. А. В. Гранжан, Б. В. Волков, Хим. пром., **1953**, № 10, 10.
140. М. П. Корш, Ф. П. Ивановский, ЖПХ, **29**, 1561 (1956).
141. Ind. Chemist, **35**, 554 (1959).
142. Англ. пат. 831406 (1958); С. А., **54**, 22357 (1960).
143. Ам. пат. 2909578 (1959); РЖХим., **1961**, 6Л36.
144. H. C. Andersen, A. J. Haley, W. Egbert, Ind. Eng. Chem., **52**, 901 (1960).
145. Пат. ФРГ 1071074 (1960); РЖХим., **1961**, 11М308.
146. Англ. пат. 899949 (1962); РЖХим., **1963**, 8Н15П.
147. И. И. Бергер, Э. Г. Розанцев, В. С. Раева и др., ЖПХ, **35**, 1859 (1962).
148. С. М. Маркевич, И. И. Бергер, Е. В. Ищерики и др., Вестн. техн. и эконом. информ. НИИТЭХим, **1962**, № 7—8, стр. 90.
149. Англ. пат. 924627 (1963); С. А., **59**, 11242h (1963).
150. Ам. пат. 3116342 (1963); С. А. **60**, 91466 (1964).
151. Голл. пат. 6406447 (1964); С. А., **64**, 15739h (1966).
152. Ам. пат. 3308180 (1964); С. А., **67**, 21432g (1967).
153. Пат. ФРГ 1246710 (1965); С. А., **67**, 81794v (1967).
154. Ам. пат. 3412169 (1966); РЖХим., **1970**, 3Н16П.
155. Англ. пат. 1120307 (1966); РЖХим., **1969**, 17Н8П.
156. Франц. пат. 1513123 (1967); РЖХим., **1969**, 11П268П.
157. G. Winkler, P. Siklos, J. Süto, Kem. közl., **29**, 57 (1968).
158. W. Kronig, Erdöl u. Kohle, **15**, 176 (1962).
159. W. Kronig, Там же, **16**, 520 (1963).
160. J. Cosyns, M. Derrien, Le Page J., Rev. Inst. fr. petrole, **22**, 295 (1967).
161. Ам. пат. 3373219 (1968); С. А., **69**, 18584c (1968).
162. Ам. пат. 3084023 (1960); РЖХим., **1965**, 5П158П.
163. Ам. пат. 3420618 (1965); РЖХим., **1970**, 6П246П.
164. Ам. пат. 3242226 (1961); РЖХим., **1967**, 9Н9П.
165. И. Т. Гальперин, А. П. Дарюсин, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, **7**, 661 (1962).
166. Т. А. Семенова, И. М. Маркина, Т. Н. Лилейкина, М. Н. Алексеева, Хим. пром., **1966**, 681.
167. Голл. пат. 6405140 (1964); С. А., **62**, 10334h (1965).
168. Пат. ГДР 29285 (1961); РЖХим., **1966**, 20Н4П.
169. Англ. пат. 960658 (1962); С. А., **61**, 13190f (1964).
170. Пат. ФРГ 1052979 (1959); С. А., **55**, 3039h (1961).
171. Ам. пат. 2927141 (1960); РЖХим., **1961**, 6М331.
172. H. Blume, J. Münzing, H. Sturtz, Chem. Techn., **14**, 214 (1962).
173. Авт. свид. СССР 223062 (1962); РЖХим., **1969**, 11Н28П.
174. Франц. пат. 1318981 (1962); С. А., **59**, 8590h (1963).
175. Англ. пат. 926263 (1962); С. А., **59**, 11242c (1963).
176. Пат. ФРГ 1198809 (1961); РЖХим., **1967**, 6Н12П.
177. Англ. пат. 101270 (1963); РЖХим., **1967**, 2П131.
178. Ам. пат. 3325556 (1964); С. А., **67**, 63706p (1967).
179. Ам. пат. 3305597 (1964); РЖХим., **1968**, 10П160П.
180. П. Ф. Ивановский, Т. А. Семенова, М. И. Маркина и др., Сб. Химия и технология азотных удобрений. Очистка газа, Отд. науч.-техн. информ., М., 1965, стр. 5.
181. Франц. пат. 1265206 (1960); С. А., **56**, 7623 b (1962).
182. Ам. пат. 3075024 (1959); С. А., **59**, 443 g (1963).
183. Ам. пат. 2981768 (1961); РЖХим., **1962**, 12Л18.
184. Ам. пат. 2981769 (1961); РЖХим., **1962**, 12Л18.
185. Японск. пат. 22132 (1960); РЖХим., **1965**, 23П198.
186. H. C. Andersen, D. R. Steele, Engelhard Inds., Inc., Techn. Bull., **1**, 106 (1960); С. А., **55**, 14877g (1961).
187. H. C. Andersen, D. R. Steele, Brit. Chem. Eng., **5**, 864 (1960).
188. J. Sagoschen, Metall, **12**, 604 (1958).
189. Англ. пат. 835689 (1960); С. А., **54**, 25745e (1960).
190. Австрал. пат. 241967 (1959) РЖХим., **1964**, 13П173П.

191. Пат. ФРГ 1062693 (1960); РЖХим., 1961, 7М307.
192. Н. Л. Санина, П. С. Коган, С. Н. Казарновский, Хим. пром., 1961, 802.
193. П. С. Коган, Н. Л. Санина, С. Н. Казарновский, Там же, 1962, 717.
194. Авт. свид. СССР 134686 (1961); РЖХим., 1961, 21Л44.
195. Ю. А. Горин, Л. П. Богданова, С. Ф. Локтева, ЖПХ, 39, 857 (1966).
196. Франц. пат. 828194 (1938); Chem. Zbl., (1938).
197. Франц. пат. 828195 (1938); Chem. Zbl., (1938).
198. Ам. пат. 2386784 (1945); The Official Gazette of the United States Patent Office, 579, № 3, 391 (1945).
199. Ам. пат. 2840531 (1958); РЖХим., 1960, 3150П.
200. Англ. пат. 861995 (1961); РЖХим., 1961, 23Л47.
201. Ам. пат. 3274282 (1964); РЖХим., 1967, 24Л257П.
202. Ам. пат. 2511453 (1960); С. А., 44, 9472 (1950).
203. Франц. пат. 1487588 (1967); С. А., 69, 18580у (1968).
204. Ам. пат. 3155739 (1959); РЖХим., 1966, 5П175П.
205. Пат. ФРГ 1137003 (1961); РЖХим., 1964, 8П153П.
206. Англ. пат. 855288 (1960); РЖХим., 1962, 5Л66.
207. В. Bowen, J. Howlett, W. Wood, J. Soc. Chem. Ind., 69, 65 (1950).
208. М. А. Далин, Э. Д. Гусейнова, Ю. В. Соловьев и др., Хим. пром., 1962, № 2, 77.
209. Франц. пат. 1409762 (1964); РЖХим., 1966, 20П97П.
210. М. И. Силич, И. П. Сидоров, Л. П. Линшниц, Т. Ф. Абашкина, Тр. ГИАП, вып. 6, Госхимиздат, М.-Л., 1956, стр. 81.
211. М. Sykora, Sb. Praci Vyzkumu Chem. Využití Uhli, Dehtu Ropy, 2, 118 (1962); С. А., 62, 6315с (1965).
212. Ам. пат. 2735879 (1956); РЖХим., 1958, 71652П.
213. Ам. пат. 2897160 (1959); РЖХим., 1961, 11К142.
214. Пат. ФРГ 1088476 (1961); РЖХим., 1962, 4Л67.
215. Ам. пат. 3205281 (1961); РЖХим., 1967, 3П160П.
216. Ам. пат. 3424809 (1966); РЖХим., 1970, 6П204П.
217. Ам. пат. 3068303 (1959); С. А., 58, 8903 в (1963).
218. L. Szepeszy, Magyar tud. akad. Kem. tud. oszt. közl., 21, 170 (1964); РЖХим., 1964, 19П129.
219. Ам. пат. 3003008 (1958); С. А., 56, 13431 (1962).
220. Пат. ФРГ 1078575 (1960); РЖХим., 1961, 20Л56.
221. Ам. пат. 2775634 (1956); РЖХим., 1959, 50522П.
222. Ам. пат. 2814653 (1957); РЖХим., 1959, 76231П.
223. Ам. пат. 2851504 (1958); РЖХим., 1960, 28353П.
224. Ам. пат. 2939892 (1960); РЖХим., 1962, 3М294.
225. Ам. пат. 2636911 (1953); РЖХим., 1954, 43889П.
226. Пат. ФРГ 1190454 (1961); РЖХим., 1967, 14Н19П.
227. Пат. ФРГ 1190456 (1962); РЖХим., 1966, 24Н44П.
228. Пат. ФРГ 1196642 (1963); РЖХим., 1968, 5Н30П.
229. Франц. пат. 1370445 (1964); С. А., 62, 14497 d (1965).
230. Франц. пат. 1326972 (1963); С. А. 59, 7305а (1963).
231. Франц. пат. 1371602 (1964); С. А., 62, 2706g (1965).
232. Японск. пат. 17168 (1961); РЖХим., 1964, 4П204П.
233. Т. А. Семенова, М. И. Маркина, Б. И. Штейнберг, Ю. И. Шутов, Хим. пром., 1966, 825.
234. С. М. Маркевич, Е. В. Ищериков, О. В. Скворцова, Н. Н. Зинюк, см.<sup>148</sup>, стр. 93.
235. J. Jарап Oil Chemists Soc., 10, 568 (1961); РЖХим., 1963, 1Н38.
236. Пат. ФРГ 1231387 (1962); С. А., 66, 67627г (1967).
237. J. Lipman, Z. Tomasiak, Chem. Stosow., Ser. A, 11, 327 (1967).
238. Пат. ФРГ 1050756 (1959); С. А., 55, 8824с (1961).
239. Ам. пат. 2837587 (1958); РЖХим., 1961, 5М282.
240. Ам. пат. 3128317 (1961); С. А., 61, 518f (1964).
241. Польск. пат. 55772 (1966); РЖХим., 1969, 16П167П.
242. Бельг. пат. 667268 (1966); С. А., 65, 3648g (1966).
243. Ам. пат. 2391004 (1945); С. А., 40, 1863 (1946).
244. Польск. пат. 47978 (1962); С. А., 61, 5416h (1964).
245. Ам. пат. 2636911 (1953); РЖХим., 1954, 43889П.
246. Н. W. Fleming, W. M. Keely, W. P. Gutman, Petrol. Refiner, 32, № 9, 138 (1953).
247. W. H. Stanton, Там же, 38, № 5, 177 (1959).
248. А. Л. Коуль, Ф. С. Ризенфельд. Очистка газа, Перев. с англ. под ред. И. И. Абрамсона, «Недра», М., 1968, стр. 336.
249. R. E. Reitmeier, H. W. Fleming, Chem. Eng. Progr., 54, 48 (1958).

250. Е. Г. Вольпова, Н. Г. Шальковский, Сб. Нефтепереработка и нефтехимия, вып. 8, ЦНИИТЭнефтехим, М., 1963, стр. 36.  
251. C. Bost, Ind. Petrole, **26**, № 4, 55 (1957); РЖХим., **1958**, 18826.  
252. Oil a. Gas J., **61**, № 26, 169 (1963); РЖХим., **1964**, 2П143.  
253. G. C. Bond, D. A. Dowden, N. Mackenzie, Trans. Faraday Soc., **54**, 1537 (1958).  
254. Т. А. Семенова, М. И. Маркина, Т. Н. Лилейкина, Н. Б. Горбочова, А. В. Герасимова, Хим. пром., 1967, 730.  
255. Т. А. Семенова, В. Б. Шевчук, М. Е. Гелеси др., Там же, **1968**, 352.  
256. Н. Л. Санина, П. С. Коган, С. Н. Казарновский, Тр. по химии и хим. технол., вып. 2, Горький, 1966, стр. 326.  
257. Бельг. пат. 628375 (1963); С. А., **60**, 15729с (1964).  
258. Н. Л. Санина, П. С. Коган, С. Н. Казарновский, Нефтехимия, **6**, 13 (1966).  
259. Англ. пат. 1003155 (1963); РЖХим., **1966**, 1П169П.  
260. Д. В. Сокольский, Гидрирование в растворах, Изд. АН Каз. ССР, Алма-Ата, 1962, стр. 77.  
261. Н. Л. Санина, П. С. Коган, С. Н. Казарновский, Тр. по химии и хим. технол., вып. 3, Горький, 1968, стр. 124.  
262. Англ. пат. 950952 (1964); С. А., **61**, 6840b (1964).  
263. Ю. А. Горин, Н. Л. Деревягина, ЖОХ, **26**, 1087 (1956).  
264. G. C. Bond, P. B. Wells, J. Catalysis, **4**, 211 (1965).  
265. A. Grignon-Dumoulin, C. Thonon, Rev. Inst. fr. petrole, **14**, 214 (1959).  
266. Пат. ФРГ 1156787 (1963); С. А., **60**, 2712h (1964).  
267. I. M. Hay, R. Norrish, Proc. Roy. Soc., **A288**, 17 (1965).  
268. M. A. Accomazzo, Nobe Ken, Ind. Eng. Chem., **4**, 425 (1965).  
269. P. Mondain-Monval, R. Wellard, С. г., **196**, 1226 (1933).  
270. В. Г. Фастовский, В. А. Малюсов, ЖПХ, **13**, 1839 (1940).  
271. В. А. Ройтер, ЖФХ, **14**, 1370 (1940).  
272. В. А. Ройтер, М. Русов, ЖФХ, **17**, 87 (1943).  
273. В. А. Ройтер, М. Я. Рубаник, Ю. А. Снигуровская, Е. А. Садовникова, ЖПХ, **18**, 450 (1945).  
274. K. A. Krieger, J. Am. Chem. Soc., **71**, 3156 (1949).  
275. F. W. Kirsch, K. A. Krieger, Там же, **76**, 4778 (1954).  
276. W. Johnson, K. A. Krieger, Там же, **76**, 4782 (1954).  
277. Ам. пат. 2965439 (1960); РЖХим., **1961**, 24И422.  
278. Англ. пат. 866816 (1961); С. А., **55**, 27815g (1961).  
279. Ам. пат. 3092444 (1960); С. А., **59**, 8379t (1963).  
280. В. С. Горохов, М. М. Степ, Тр. ВНИИКИМаш, вып. 2, 1959, стр. 137.  
281. F. G. Kegg, I. T. Huggill, Chem. Eng. Progr., **57**, 41 (1961).  
282. Англ. пат. 555588 (1943); С. А., **39**, 947 (1945).  
283. Англ. пат. 555597 (1943); С. А., **39**, 947 (1945).  
284. Ам. пат. 2381707 (1945); С. А., **39**, 4885 (1945).  
285. Англ. пат. 954945 (1962); РЖХим., **1965**, 17Н18П.  
286. Франц. пат. 1345349 (1963); С. А., **60**, 10544 h (1964).  
287. Англ. пат. 902136 (1958); С. А., **55**, 13312c (1961).  
288. Пат. ФРГ 1077662 (1960); С. А., **55**, 13312c (1961).  
289. Пат. ФРГ 1093782 (1960); С. А. **55**, 27813d (1961).  
290. J. Smidt, J. Sedlmeier, R. Jira, J. Appl. Chem., **14**, 1 (1964).  
291. G. Egloff, P. Schaad, Ch. Lowry, J. Phys. Chem., **36**, 1457 (1932).  
292. E. Collinson, A. Swallow, Chem. Rev., **56**, 471 (1956).  
293. Пат. ФРГ 1011105 (1957); РЖХим., **1959**, 51176П.  
294. Ам. пат. 3068304 (1960); РЖХим., **1964**, 15П167П.  
295. M. L. Spector, H. Heinemann, Erdöl u. Kohle, **14**, 915 (1961).  
296. M. L. Spector, H. Heinemann, Chem. Ing. Techn., **34**, 120 (1962).  
297. А. Г. Сукиасян, Р. А. Меликян, А. Н. Восканян, Арм. хим. ж., **18**, 235 (1966).  
298. Канад. пат. 494825 (1953); РЖХим., **1955**, 35626П.  
299. Итал. пат. 627482 (1960); С. А., **61**, 5515e (1964).  
300. Ам. пат. 2889378 (1959); РЖХим., **1961**, 10Л170.  
301. Авт. свид. СССР 180188 (1963); РЖХим., **1967**, 9Н24П.  
302. Авт. свид. СССР. 197083 (1965); Бюлл. Изобр., **1967**, № 12, 89.  
303. Ам. пат. 3086066 (1960); РЖХим., **1965**, 9П155П.  
304. Ам. пат. 2953608 (1960); РЖХим., **1961**, 18М295.  
305. Brit. Plast., **18**, 10 (1963).  
306. Ам. пат. 3221073 (1961); РЖХим., **1967**, 7П170П.  
307. Авт. свид. СССР 193664 (1964); РЖХим., **1968**, 4П185П.  
308. Ам. пат. 2743264 (1956); РЖХим., **1958**, 62861П.  
309. Г. П. Чернюк, Кандид. диссерт., М., 1969.

310. Г. П. Чернюк, И. И. Агроскин, Р. М. Флид, *Нефтехимия*, **10**, 96 (1970).
311. Г. П. Чернюк, И. И. Агроскин, Р. М. Флид, *Там же*, **10**, 201 (1970).
312. Г. П. Чернюк, В. Г. Горский, *Хим. пром.*, **1970**, 661.
313. Ам. пат. 2696497 (1954); *РЖХим.*, **1956**, 10624П.
314. Франц. пат. 1321892 (1962); *Bulletin officiel de la propriete industrielle et commerciale*, № 12 (1963).
315. Пат. ФРГ 1134664 (1961); *С. А.*, **58**, 3314с (1963).
316. Ам. пат. 2779805 (1957); *РЖХим.*, **1959**, 79920П.
317. Ам. пат. 3142710 (1961); *РЖХим.*, **1966**, 4Н13П.
318. Авт. свид. СССР 168839 (1964); *Бюлл. изобр.*, **1965**, № 5, 60.
319. Л. В. Талисман, Р. Г. Степанов, Н. Н. Останкова, *Химия и технология топлив и масел*, **1966**, № 11, 13.
320. Авт. свид. СССР 216173 (1967); *РЖХим.*, **1969**, 8П221П.
321. E. D. Bergman, *Acetylene Chemistry*, Interscience publisher, L. N. C., N. Y., 1948, стр. 38.
322. Ам. пат. 3105858 (1960); *РЖХим.*, **1965**, 11П115П.
323. Японск. пат. 26843 (1966); *РЖХим.*, **1969**, 18Н37П.
324. Ам. пат. 3423385 (1964); *РЖХим.*, **1970**, 6Н33П.
325. К. В. Вайштарене, И. И. Кряучюнас, *Тр. АН Лит. ССР*, сер. Б., № 3, 1965, стр. 103.
326. *J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Soc.*, **56**, № 2, 56 (1953); *РЖХим.*, **1956**, 13147.
327. F. Feigl, *Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions*, N. Y., 1949, ch. 6, стр. 663.
328. И. И. Стрижевский, А. С. Зайцева, *Зав. лаб.*, **17**, 1311 (1951).
329. М. И. Дементьева, *Анализ углеводородных газов*, Гостоптехиздат, Л.—М., 1959, стр. 159.
330. F. Brooks, M. Dimbat, R. Tressder, Z. Lykken, *Analyt. Chem.*, **24**, 520 (1952).
331. А. Е. Волков, *Тр. ГИАП*, вып. 2, Химиздат, М.—Л., 1953, стр. 175.
332. А. Е. Акопян, А. Г. Саядян, *Зав. лаб.*, **18**, 687 (1952).
333. И. П. Ишкин, Н. Ф. Катина, *Там же*, **19**, 276 (1953).
334. *J. Japan. Petrol. Inst.*, **7**, 230 (1964); *РЖХим.*, **1965**, 11П206.
335. С. К. Chavastelon, *С. г.*, **125**, 245 (1897).
336. Сб. Анализ продуктов производства синтетических каучуков, под ред. И. В. Гармонова, «Химия», М.—Л., 1964, стр. 73.
337. В. Г. Баранова, А. Г. Панков, Я. И. Турьян, *Основы физико-химических методов анализа и контроль производства изопрена*, НИИТЭХим, М., 1965, стр. 130.
338. К. В. Вайштарене, И. Д. Долгопольский, И. И. Кряучюнас, *Тр. АН Лит. ССР*, сер. Б., № 4, 1964, стр. 79.
339. R. F. Robey, V. E. Hudson, H. K. Wiese, *Analyt. Chem.*, **24**, 1080 (1952).
340. R. E. Huzer, *Там же*, **24**, 1092 (1952).
341. O. Frehden, M. Beclereanu, *Rev. Chim.*, **9**, 333 (1958).
342. J. A. Shaw, E. Fischer, *Analyt. Chem.*, **20**, 533 (1948).
343. R. Vestin, *Svensk. Kem. Tidskr.*, **66**, 65 (1954).
344. Г. Н. Козляева, И. Г. Ворохобин, *Универсальный газоанализатор УГ-2 для быстрого определения ацетилена в воздухе*, Изд. Ленингр. ин-та охраны труда ВЦСПС, 1959.
345. Г. Н. Козляева, И. Г. Ворохобин, *Сб. научных работ институтов охраны труда ВЦСПС*, № 4, Профиздат, 1960.
346. *Japan Analyst*, **10**, 769 (1961); *РЖХим.*, **1962**, 5Д170.
347. M. Singliar, V. Smejkal, *Chem. Zvesti*, **10**, 70 (1956).
348. V. Medonos, *Chem. Listy*, **52**, 31 (1958).
349. V. Medonos, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **23**, 1465 (1958).
350. U. Schwenk, H. Hackenberg, M. Förderreuther, *Brennst. Chem.*, **42**, 194 (1961).
351. U. Schwenk, H. Hackenberg, M. Förderreuther, *Там же*, **42**, 285 (1961).
352. В. Н. Зайченко, З. А. Литяева, П. И. Маркосов, *Азебр. хим. ж.*, **1961**, № 6, 127.
353. R. Paylor, R. Feinland, *Analyt. Chem.*, **33**, 808 (1961).
354. А. В. Алексеева, К. А. Гольберт, *Зав. лаб.*, **27**, 972 (1961).
355. З. А. Литяева, П. И. Маркосов, В. Н. Зайченко, *Тр. Краснодарск. фил. Всес. нефтегаз. НИИ*, 1962, вып. 8, стр. 110.
356. М. С. Вигдергауз, Л. В. Андреев, *Зав. лаб.*, **31**, 550 (1965).
357. Л. В. Полякова, Г. М. Сальникова, Я. И. Яшин, *Сб. Газовая хроматография*, вып. 5, М., 1967, стр. 80.
358. А. В. Алексеева, Е. Е. Кугучева, Б. И. Турбина и др., *Хим. пром.*, **1968**, 351.
359. T. R. Kent, *Chem. a. Ind.*, **1960**, 1260.

360. В. М. Андросова, Т. Г. Джанибеков, Сб. Газовая хроматография, вып. 3, М., 1965, стр. 84.
361. Л. П. Микитюк, И. И. Шпаля, Ю. А. Паздерский, Зав. лаб., **33**, 695 (1967).
362. Х. У. Усманов, А. А. Юльчибаев, Г. С. Дорджин, В. Ф. Шевченко, Узб. хим. ж., **1969**, № 4, 35.
363. Д. А. Вяхирев, З. С. Смолян, Л. Е. Решетникова и др., Тр. по химии и хим. технол., вып. 3, Горький, 1961, стр. 490.
364. С. М. Данов, В. В. Титаренко, Там же, вып. 2, Горький, 1962, стр. 430.
365. А. Я. Лазарис, Нефтехимия, **5**, 166 (1965).
366. К. А. Кургиян, Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., **20**, 242 (1967).
367. J. Japák, M. Rusek, Chem. Listy, **47**, 1190 (1953).
368. З. М. Пищаева, Н. Л. Никитина, Сб. Азотная промышленность, вып. 2, НИИТЭХим, М., 1966, стр. 37.
369. Е. Т. Саранча, М. М. Равкина, И. В. Шляховер, С. К. Костюхина, Там же, вып. 4, НИИТЭХим, М., 1966, стр. 63.
370. F. Gebert, G. Herbst, Gesamm. Ber. Betrieb und Forsch. Ruhrgas A. G., **1959**, № 8, стр. 7; РЖХим., **1960**, 78724.
371. М. С. Вигдергауз, К. А. Гольберт, О. Д. Горшунов, Химия и технол. топлив и масел, **1961**, № 7, 62.
372. Е. В. Вагин, С. С. Петухов, Газовая хроматография, ГОСИНТИ, М., 1962.
373. Е. В. Вагин, Тр. ВНИИКИМаш, вып. 10, М., Машгиз, 1965.
374. В. А. Соколов, Новые методы разделения легких углеводов, Гостоптехиздат, М., 1961, стр. 319.
375. Р. В. Линдваль, В. М. Великанов, Тр. Казан. хим.-технол. ин-та, вып. 33, **1964**, стр. 52.
376. P. Torkington, H. W. Thompson, Trans. Faraday Soc., **41**, 237 (1945).
377. И. Я. Поддубный, И. В. Нельсон, Р. В. Золотарева, Сб. Физико-химические методы анализа и исследования продуктов производства синтетического каучука, Госхимиздат, Л., 1961, стр. 73.
378. Л. И. Лифшиц, Б. И. Богуславская, Там же, стр. 101.
379. Р. Г. Амамчян, Сб. Обеспечение взрывобезопасной эксплуатации воздухоразделительных установок, ЦИНТИХимнефтемаш., 1966, стр. 54.
380. E. W. Hobart, R. G. Bjork, R. Katz, Analyt. Chem., **39**, 224 (1967).
381. К. И. Зимина, А. А. Полякова, Р. А. Хмельницкий, Сб. Разделение и анализ углеводородных газов, Изд. АН СССР, 1961, стр. 214.
382. М. М. Гильбурд, Л. П. Микитюк, Ю. А. Паздерский, Б. Г. Сырватка, Сб. Современные методы химического и спектрального анализа материалов, «Металлургия», 1967, стр. 246.
383. А. А. Мартынов, Р. А. Виробянец, Ж. аналит. химии, **24**, 1744 (1969).