

Изв. АН Эстонии. Хим., 1990, 39, № 2, 126—128

<https://doi.org/10.3176/chem.1990.2.10>

УДК 543.544.25

Светлана ПЕТРОВА, Айме МЕЙСТЕР, Энн СИЙМЕР

## КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ *n*-АЛКИНОВ

### 4. АНАЛИЗ СМЕСЕЙ УГЛЕВОДОРОДОВ С РАЗЛИЧНОЙ НЕНАСЫЩЕННОСТЬЮ

*Svetlana PETROVA, Aime MEISTER, Enn SIIMER. n-ALKÜÜNIDE KATALOÜTILINE HÜDRO-  
GEENIMINE. 4. ERINEVA KÖLLASTAMATUSASTMEGA SÖSIVESINIKE SEGUDE ANA-  
LÜÜS*

*Svetlana PETROVA, Aime MEISTER, Enn SIIMER. CATALYTICAL HYDROGENATION OF  
n-ALKYNES. 4. ANALYSIS OF HYDROCARBONS OF DIFFERENT DEGREE OF UNSATU-  
RATION*

(Представил О. Куррет)

При каталитическом гидрировании *n*-алкинов на бороникелевых катализаторах образуются реакционные смеси, содержащие четыре углеводорода: исходный алкин, *цис*- и *транс*-алкены, алкан. Анализируя эти сложные смеси методом ГЖХ, мы постепенно перешли с насадочных колонок на капиллярные. Как известно, физико-химические показатели *цис*- и *транс*-алкенов очень близки. Так, например, температуры кипения додецинов и *цис*- и *транс*-додеценов, имеющих кратную связь в положениях 3—6, находятся в диапазоне 112—119 °С, а их молекулярная рефракция — в диапазоне 56—57,7 см<sup>3</sup>/моль [1]. Различие в поляризуемости *цис*- и *транс*-алкенов также невелико. Поэтому для анализа смесей углеводородов с различной ненасыщенностью методом ГЖХ особенно важен правильный выбор стационарной фазы.

В нашей лаборатории решены основные проблемы подбора колонок. Так, например, насадочная колонка с жидкой фазой AgNO<sub>3</sub>-1,6-гексадиол показала удовлетворительные результаты при разделении *цис*- и *транс*-изомеров октенов и ноненов, но для додеценов она оказалась непригодной из-за необходимости применения высоких температур, приводящих к разложению жидкой фазы. Подробно изучено разделение *n*-алкинов и *n*-алкенов C<sub>6</sub>—C<sub>11</sub> на графитированной саже [2], улучшенный адсорбент Т-168 показал удовлетворительную разделительную способность при предельной рабочей температуре 270 °С.

В настоящей работе приводятся результаты изучения трех стационарных фаз для разделения продуктов гидрирования *n*-алкинов на капиллярных колонках, а также оптимальные условия проведения анализа.

**Экспериментальная часть.** Реакционные смеси получали при гидрировании *n*-додецинов чистотой не менее 96% в мягких условиях на модифицированном бороникелевом катализаторе [3]. Эти смеси анализировали на приборе «Хром-4» с пламенно-ионизационным детектором на капиллярных колонках из нержавеющей стали. Длина колонок 50—

100 м, внутренний диаметр 0,25 мм, деление потоков газа-носителя (гелия) 1:200. Разделение проводили в изотермических условиях, так как при программировании температуры возникали сложности с получением качественного симметричного пика алкина. Температура испарителя 250 °С. Исследовали три жидкие фазы: полиэтиленгликоль ПЭГ-20М (фирма «Fluka AG»); 1,2,3-трис(бета-цианэтокси)пропан квалификации ч.д.а. отечественного производства; OV-225 (фирма «Ohio Valley»), содержащая 50% метильных, 25% фенильных и 25% цианпропильных групп (таблица).

Разделение *цис*- и *транс*-изомеров додеценов на различных стационарных фазах

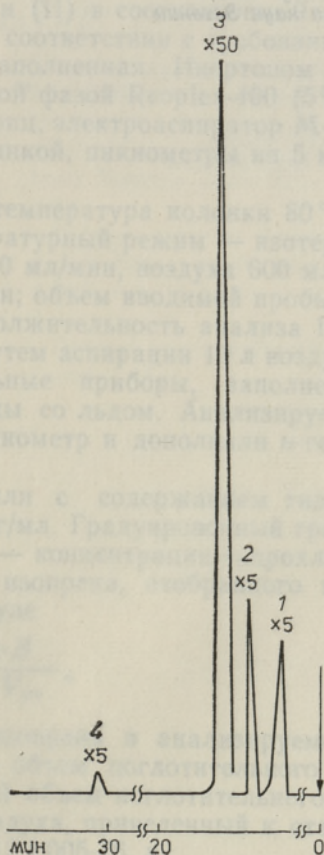
	ПЭГ-20М	1,2,3-трис- (бета-цианэтокси)пропан	OV-225
Длина колонки, м	100	50	50
Температура колонки, °С	90	85	108
Давление гелия, кПа	0,8	0,7	1,2
Степень разделения <i>цис</i> - и <i>транс</i> -изомеров			
3-Додецены	1,74	1,61	2,46
4-Додецены	1,96	1,56	2,80
5-Додецены	0,35	1,77	1,92
6-Додецены	0,38	1,88	1,80

Степень разделения  $R_s$  рассчитывали по уравнению Лейбница—Штруппе [4]:

$$R_s = 1,177 \frac{t'_{R_2} - t'_{R_1}}{b_{H_2} - b_{H_1}},$$

где  $t'_R$  — приведенное время удерживания,  $b_H$  — ширина пика на половине высоты.

Хроматограмма конечного продукта гидрирования 5-додецена: 1 — додекан, 2 — *транс*-5-додецен, 3 — *цис*-5-додецен, 4 — 5-додецин. Температура колонки 85 °С.



Как видно из таблицы, ПЭГ-20М не обеспечивает достаточно эффективную разделительную способность по изомерам 5- и 6-додеценов. Стационарные фазы 1,2,3-трис(бета-цианэтоксипропан) и OV-225 эффективно и селективно разделяют все исследованные изомеры додеценов. Благодаря доступности первую из них можно рекомендовать для анализов. На этой жидкой фазе нами проведен систематический анализ смесей углеводородов при температуре 85°C. Типичная хроматограмма продуктов гидрирования 5-додецина показана на рисунке. Компоненты реакционной смеси выходят из колонки в последовательности: алкан, транс-алкен, цис-алкен, алкин. Рассчитанное по *n*-додекану число теоретических тарелок равно 40 000.

Авторы выражают благодарность К. Кунингас и А. Орав за оказанную в работе помощь.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Основные физико-химические свойства индивидуальных изомеров нормальных алкенов и алкинов, алкилцикленов, алканолов и алкенолов. Таллинн, 1986.
2. Пильт А., Ранг С., Эйзен О. Газохроматографическое разделение ненасыщенных углеводородов на графитированной саже // Изв. АН ЭССР. Хим., 1972, 21, № 2, 108—115.
3. Петрова С., Сиймер Э., Эйзен О. Каталитическое гидрирование *n*-алкинов. I. Селективное гидрирование *n*-децинов в *цис*-децены в присутствии бороникелевых катализаторов // Изв. АН ЭССР. Хим., 1988, 37, № 3, 180—185.
4. Руководство по газовой хроматографии. М., 1988, 1, 67; 2, 100—106.

Институт химии  
Академии наук Эстонии

Поступила в редакцию  
14/XII 1988

После переработки  
7/VI 1989