

Р. КРАСНОЩЕКОВА, И. КЛЕСМЕНТ

МИКРОРЕАКТОРНЫЙ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ИДЕНТИФИКАЦИИ КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ПРЯМОЛИНЕЙНОЙ СТРУКТУРОЙ

Введение

Многие природные продукты содержат, кроме углеводов, еще и соединения, в молекулах которых имеется гетероатом. Среди последних важное место принадлежат кислородным соединениям.

В последнее время при анализе летучих углеводов все больше применяется очень быстрый и удобный метод — газохроматографический. Идентификация соединений при этом методе производится с помощью эталонных веществ.

Однако для соединений, содержащих гетероатом, в частности для кислородных, применение данного метода затрудняется в первую очередь из-за огромного количества изомеров, образующихся при различном положении гетероатома и отсутствия в необходимом количестве эталонных веществ.

В связи с этим анализ кислородных соединений целесообразно проводить иначе [1-3].

Для определения структуры углерод-углеродной цепи как в СССР, так и за рубежом [1] применяется микрореакторный газохроматографический метод, отличающийся точностью, быстротой, требующий минимальных количеств пробы для анализа и т. д.

Однако при анализе чистых углеводов, содержащих в молекуле восемь или больше углеродных атомов, для их идентификации недостаточно знать только время удерживания. Необходимы еще и дополнительные данные. Часто с этой целью определяют структуру соединений (характер цепи — парафины, ароматика, нафтенy). Эти сведения нужны и при определении структуры гетеромолекулы реакционной хроматографией. Важно знать также, имеют ли данные соединения прямолинейную структуру.

Раньше в лабораторных анализах и при промышленной переработке прямолинейные углеводороды и их кислородные соединения из природных продуктов (нефти и т. д.) выделялись с помощью карбамидов. В настоящее время для этого применяются также молекулярные сита [4]. Одним из преимуществ последних является возможность использования их для анализа веществ, находящихся как в жидкой, так и в паровой фазе, в то время как карбамиды применяются только для анализа жидких продуктов. Можно предположить, и это подтверждают данные литературы, что сита типа СаА хорошо задерживают нормальные углеводороды с длинной цепью, сорбция которых увеличивается с удлинением их цепи.

Цель настоящей работы заключалась в превращении кислородных соединений при каталитическом гидрировании в углеводороды и в выделении с помощью молекулярных сит соединений с прямолинейной структурой.

Методика работы

Исследование поведения кислородных соединений в условиях микрореакторно-газохроматографического анализа проводилось в двух направлениях:

1) с микрореактором, расположенным перед хроматографической колонкой, т. е. с доколоночным микрореактором;

2) с микрореактором, расположенным за хроматографической колонкой, т. е. с заколоночным микрореактором.

Различное положение микрореактора в микрореакторной установке объясняется различными его функциями.

В доколоночном микрореакторе протекают следующие процессы: на катализаторе от соединений, содержащих гетероатом, отщепляется атом кислорода и происходит гидрирование соответствующего соединения до углеводорода. На колонку для разделения поступают только соединения, не имеющие нормальной структуры, т. е. изо-соединения, циклические и др. Соединения с нормальной структурой задерживаются СаА. Поэтому данное (до колонки) положение микрореактора обладает рядом недостатков: например, неизвестно исходное количество реагирующего вещества, из какого соединения образовался данный углеводород и т. д.

Эти недостатки устраняются в микро-реакторе, расположенном за колонкой. Смесь, предварительно разделенная на хроматографической колонке, поступает на катализатор, где происходит гидрирование соединения и отщепление гетероатома. Затем сита СаА задерживают образующиеся углеводороды с нормальной структурой, и

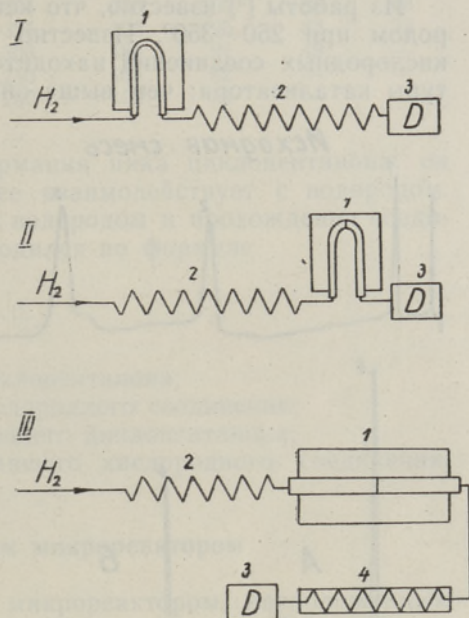


Рис. 1. Схемы аппаратуры:

I — схема аппаратуры с микрореактором до колонки; II — схема аппаратуры с микрореактором за колонкой; III — схема аппаратуры с микрореактором и двумя хроматографическими колонками.

1 — микрореактор; 2 — хроматографическая колонка; 3 — детектор; 4 — колонка с дибутилфталатом.

на самописец детектируются только циклические и различные изо-соединения, имеющиеся в смеси.

Сравнивая хроматограммы исходной смеси и продуктов реакции, снятые в тождественных условиях, по отсутствующим пикам можно судить о наличии соединений с прямойлинейной структурой.

Использованные в настоящей работе схемы аппаратуры изображены на рис. 1.

Опыты с доколоночным микрореактором

В качестве доколоночного микрореактора использовалась металлическая трубка внутренним диаметром 4 мм, длиной 30 см, заполненная (~1 мл) катализатором 5% Pd, нанесенным на молекулярные сита типа СаА, размерами 0,3—0,5 мм [5]. Микрореактор устанавливали на место первой колонки в двухколоночный хроматограф УХ-1, помещали в трубчатую печь с обогревом и снабжали ртутным термометром, заключенным в металлическую трубку, с целью приближения условий нахождения термометра к условиям, в которых находился катализатор.

В качестве аналитической колонки применяли 6-метровую трубку, заполненную полиэтиленгликолем 4000 на силицеле С-22. Внутренний диаметр трубки 4 мм, температура 90°С.

Общая схема микрореактора изображена на рис. 1 (схема I).

Свежеприготовленный катализатор 5% Pd/CaA восстанавливался в течение 1,5—2 ч при температуре 300—350° в медленном токе водорода. Одновременно проходила и осушка молекулярных сит. Анализ проводился с микроколичествами смеси — 5—10 мкл. В качестве газа-носителя применялся водород (60 мл/мин); температура микрореактора менялась в пределах 200—355°.

Исследуемая смесь подавалась на катализатор, оттуда поступала на колонку и затем детектировалась на самописец.

Сравнение полученных хроматограмм и соответствующих расчетов позволяет судить о том, какие процессы происходят на катализаторе.

Из работы [3] известно, что кетоны хорошо взаимодействуют с водородом при 250—350°. Известно также, что реакционная способность кислородных соединений находится в тесной зависимости от температуры катализатора: чем выше она, тем легче отщепляется гетероатом.

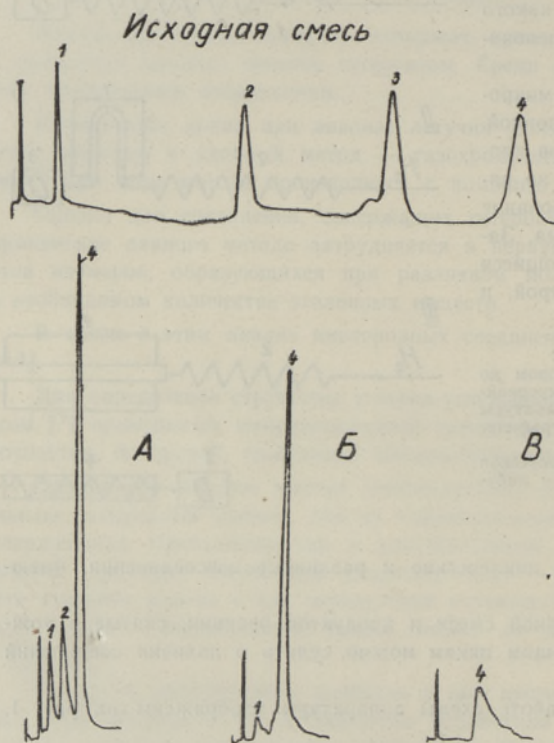


Рис. 2. Хроматограммы опытов с доколлоидным микрореактором:

А — хроматограммы катализа при 355°; Б — то же при 300°; В — то же при 200°.

Компоненты: 1 — метилэтилкетон; 2 — диэтилкетон; 3 — толуол; 4 — циклопентанон.

Колонка для разделения продуктов катализа: 20% ПЭГ 4000 на силицеле С-22, длина 6 м, температура 90°, расход водорода 60 мл/мин.

При температурах выше 350° может происходить также разрушение углеродного скелета. С другой стороны, сорбция нормальных углеводородов молекулярными ситами также зависит от температуры, но с повышением температуры она уменьшается. Эти факторы необходимо было учитывать при выборе оптимальной температуры микрореактора.

Для исследования была приготовлена искусственная смесь (см. рис. 2). В результате реакции гидрирования нормальные кетоны превратились в нормальные углеводороды, которые задерживались CaA (рис. 2). Циклопентанон, превратившийся в циклопентан, молекулярными ситами не задерживался и служил для наших расчетов в качестве внутреннего стандарта. При анализе микрошприцем Гамилтона вводили равные количества смеси — 5 мкл. При таком количестве вещества поверхность пика циклопентанона на хроматограмме исходной смеси составляла 230 мм².

При температуре катализа 355°, когда следовало ожидать полного гидрирования циклопентанона, поверхность его пика была 205 мм² (табл. 1). Уменьшение поверхности

пика объясняется понижением молекулярной чувствительности компонента при отщеплении атома кислорода.

Как видно из хроматограмм (рис. 2) и табл. 1, цикlopентанон при 300° и выше реагирует с водородом почти полностью. Поэтому можно утверждать, что взаимодействие с водородом и остальных соединений смеси проходит почти целиком (в тех же условиях). Оставшиеся на хроматограммах пики (рис. 2, 1, 2) принадлежат образующимся бутану и пентану, которые, как известно, при высоких температурах удерживаются молекулярными ситами СаА значительно слабее своих высокомолекулярных гомологов.

При температуре 200° заметна деформация пика цикlopентанона: он медленнее десорбируется и медленнее взаимодействует с водородом.

Расчет процента взаимодействия с водородом и прохождения соединений, приведенных в табл. 1, производился по формуле

$$\% = \frac{a'}{c'} \cdot \frac{c}{a},$$

где c — площадь пика исходного цикlopентанона;

a — площадь пика исходного кислородного соединения;

c' — площадь пика прореагировавшего цикlopентанона;

a' — площадь пика прореагировавшего кислородного соединения.

Опыты с заколоночным микрореактором

Были проведены исследования с микрореактором, расположенным за колонкой (рис. 1, схема II). Использовался аналогичный описанному выше металлический микрореактор. Отличие его от предыдущего заключалось в том, что катализатор и сита были разделены между собой перегородкой из стекловаты.

В процессе исследования применялись два катализатора: 5% Pt/диатомит ТЗК и 5% Pd/диатомит ИНЗ-600. По своему действию они оказались очень похожими.

Однако металлические микрореакторы имеют один недостаток — они не позволяют проверить состояние катализатора и адсорбента (степень отравляемости его и пр.). Поэтому, кроме металлического микрореактора, применялся еще и стеклянный.

К микрореактору присоединялась вторая хроматографическая колонка длиной 10 см, заполненная 10%-ным дибутилфталатом на силоселе С-22. Дибутилфталат обладает свойством хорошо разделять смесь бензол — циклогексан при реакции гидрирования-дегидрирования.

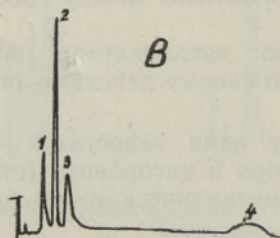
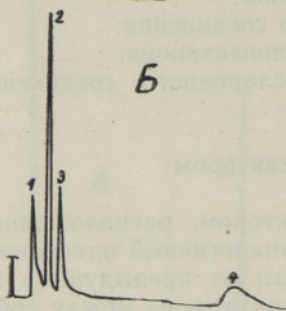
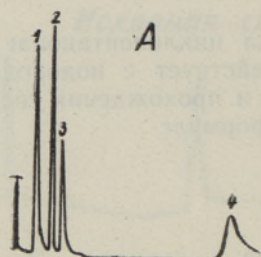
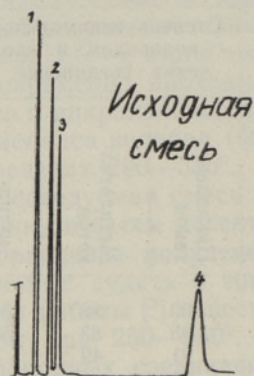
Стеклянный реактор представлял собой трубку из термостойкого стекла длиной 30 см, внутренним диаметром 5 мм, заполненную до половины катализатором 5% Pd/диатомит ИНЗ-600; вторая его половина

Таблица 1

Результаты катализа в доколоночном микрореакторе на катализаторе 5% Pd/CaA

Температура реактора, °C	Площадь пика цикlopентанона, мм ²	Степень взаимодействия с водородом и прохождения соединений, %			
		Цикlopентанон	Метилэтил-кетон	Диэтил-кетон	
355	205	100	88	68	
325	196	95	83	59	
300	186	91	49	—	
250	168	82	—	—	
200	102	51	—	—	

заполнялась СаА. В другой серии опытов использовался аналогичный стеклянный микрореактор, заполненный катализатором, нанесенным на молекулярные сита.



Исследовались искусственно приготовленные смеси I и II. Из них первая — на металлическом микрореакторе, вторая — на стеклянном.

Результаты наблюдений сведены в табл. 2, а их качественная характеристика графически интерпретирована на хроматограммах (рис. 3). В табл. 2 приведены данные расчета относительно пика толуола, хорошо проходившего через молекулярные сита.

Известно, что величина адсорбции последних увеличивается с возрастанием молекулярного веса углеводородов. Этим, очевидно, и объясняется наличие пиков 1, 3 (рис. 3) на хроматограммах при температурах катализа 300—350°. В результате реакции гидрогенолиза образуются бутан и гексан, которые сравнительно легко проходят через молекулярные сита СаА. Следует отметить, что количества веществ, прошедших через реактор, были значительно больше, чем в опытах с доколonoчным реактором. Степень взаимодействия с водородом и прохождения метилбутилкетона и *n*-гексилового спирта, имеющих нормальный гексильный скелет, одинаковая. Расширение пиков компонентов вследствие их адсорбции на катализаторе в данных условиях, как видно из хроматограмм, было минимальным.

Смесь II исследовалась на микрореакторе, заполненном катализатором 5% Pd/CaA. Следует указать на различие в результатах опытов, проводимых с носителями СаА и диатомитом ТЗК [6].

Если катализатор наносился непосредственно на молекулярные сита, то при темпера-

Рис. 3. Хроматограммы опытов с заколонным микро-реактором:

А — хроматограммы катализа при 350°; Б — то же при 300°;
В — то же при 250°.

Компоненты: 1 — дибутиловый эфир; 2 — толуол; 3 — метилбутилкетон; 4 — *n*-гексильный спирт.

Колонка для разделения исходных веществ: 20% ПЭГ 4000 на хромосорбе W, длина 6 м, температура 100°, расход водорода 100 мл/мин.

турах выше 300° наблюдалось интенсивное расщепление углерод-углеродной связи (табл. 3). Расчеты данных табл. 3 произведены относительно пика *m*-ксилола, который полностью проходит через молекулярные сита. При 330° степень взаимодействия с водородом и прохождение через СаА всех соединений были выше 100%. Это объясняется разрушением С—С-связи, в результате чего образуются метан и другие

Таблица 2

Результаты катализа в заколоночном микрореакторе на катализаторе 5% Pt/диатомит ТЗК

Температура реактора, °С	Площадь пика толуола, мм ²	Степень взаимодействия с водородом и прохождения соединений, %		
		Дибуттиловый эфир	Метилбуттил-кетон	n-Гексилловый спирт
350	94	75	63	69
330	99	69	63	64
300	115	42	54	53
275	112	17	55	37
250	85	21	52	46

Таблица 3

Результаты катализа в заколоночном микрореакторе на катализаторе 5% Pd/CaA

Температура реактора, °С	Степень взаимодействия с водородом и прохождения соединений, %			
	Метилэтил-кетон	Диэтил-кетон	Циклопентанон	n-Гексилловый спирт
330	199	127	121	126
300	69	47	86	93
275	24	37	54	63
255	—	49	40	54
230	—	44	—	30
200	—	39	—	26

низкомолекулярные углеводороды, которые хорошо проходят через молекулярные сита СаА. Этого не наблюдалось в том случае, когда катализатор и молекулярные сита были разделены между собой (рис. 3; табл. 2).

Данные табл. 2 и 3 наглядно указывают на различное действие двух катализаторов (5% Pt/диатомит ТЗК и 5% Pd/CaA). Сравнение показывает, что в случае применения катализатора 5% Pd/CaA степень прохождения и взаимодействия с водородом значительно больше зависит от температуры, чем при катализаторе 5% Pt/диатомит ТЗК.

В обеих смесях присутствует нормальный гексилловый спирт. Известно [7], что в соединениях, имеющих функциональную группу в конце цепи, С—С-связи легко подвергаются гидрогенолизу. Это хорошо подтверждается данными табл. 3. Например, при 330° процент взаимодействия с водородом n-гексиллового спирта — 126, при 255° — 54, отношение 2,3 (см. табл. 3). В табл. 2 те же показатели при 350° — 69, при 250° — 46, отношение 1,5.

Причина этого различия пока не выяснена. В данных опытах в роли катализаторов применялись различные металлы (Pt и Pd), что также оказывает влияние при воздействии на С—С-связь. Повышенная активность катализатора гидрогенолиза в заколоночном реакторе, по сравнению с его свойствами до колонки, наблюдалась и раньше [2].

Данная методика применялась для анализа некоторых кислородсодержащих фракций, выделенных из подсмольной воды перегонки горючего сланца [8].

Исследовались три фракции:

Фракция I — температура кипения 94,0—97,5° при 50 мм рт. ст.;

Фракция II — температура кипения 99,0—100,0° при 150 мм рт. ст.;

Фракция III — температура кипения 95,2—97,2° при 150 мм рт. ст.

На рис. 4 изображены хроматограммы указанных выше фракций и их катализаторов при температуре 300°.

Сравнение хроматограмм исходной фракции (фр. I; рис. 4, А₁, Б₁) и катализата показало, что пики 1 и 2 характеризуют соединения с прямолинейной структурой, о чем свидетельствует их исчезновение с хроматограммы катализата. Пик 1 соответствует октанону-2, пик 2 —

ди-*n*-бутилкетону, пик 3 принадлежит, вероятно, производному циклогексанона.

На хроматограммах фракции II (рис. 4, A_{II} , B_{II}) отмечается исчезновение пика 1а при пропускании фракции через реактор. Установлено, что это — гептанон-2. Пик 2а принадлежит циклогексанону.

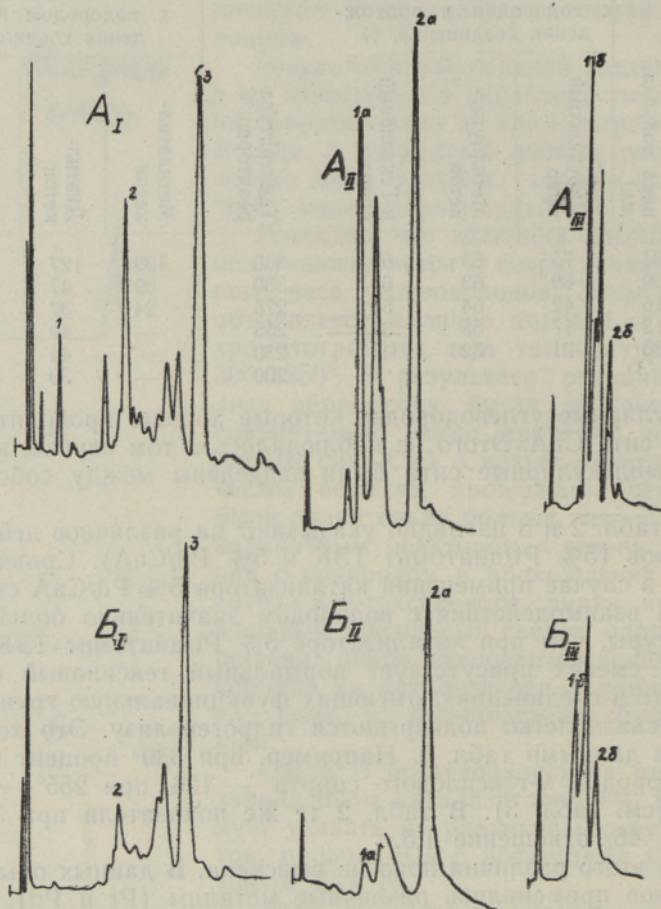


Рис. 4. Хроматограммы анализа фракций кислородных соединений:

A_I , A_{II} , A_{III} — исходные хроматограммы фракций I, II, III; B_I , B_{II} , B_{III} — хроматограммы катализа фракций I, II, III.

Идентифицированные компоненты: 1 — октанон-2; 2 — дибутылкетон; 3 — производное циклогексанона; 1а — гептанон-2; 2а — циклогексанон; 1б — октанон-3.

Колонки для разделения исходных соединений: для фракции I — 6 м, 20% ПЭГ/силоцел С-22, 200°, расход водорода 75 мл/мин; для фракции II — 3 м, 15% ПЭГ/целлит-545, 135°, расход водорода — 60 мл/мин; для фракции III — 6 м, 20% ПЭГ/хромосорб W, 125°, расход водорода — 100 мл/мин.

Хроматограммы фракции III (рис. 4, A_{III} , B_{III}) показывают, что в ее состав входит соединение с прямолинейной структурой. Об этом свидетельствует уменьшение пика 1б при пропускании фракции через реактор. Это соединение — октанон-3. Остальные пики принадлежат соединениям с изо- или циклической структурой. Они не идентифицированы. Следует отметить, что в данных условиях пики соединений, входящих

в состав фракций, получаются достаточно симметричными, несмотря на высокую температуру кипения фракций. Помимо того, почти не наблюдалось расширения пиков вследствие их адсорбции на катализаторе. Катализ проходил хорошо.

Наряду с этим заслуживает внимания факт насыщения молекулярных сит, т. е. быстрого выхода из строя. Данное явление наблюдалось только при анализе фракций, а при анализе искусственных смесей отсутствовало. Выход из строя молекулярных сит определялся с помощью смеси нормальных парафинов состава C_7-C_{10} , которая периодически пропускалась через микрореактор. Регенерация молекулярных сит CaA производилась в медленном токе водорода при температуре $370-400^\circ$ в течение 1—2 часов.

Обсуждение результатов

Изложенное показывает, что данный метод пригоден для анализа кислородных соединений при температуре катализа 300° . При этом идентифицируются кислородные соединения с прямолинейной структурой и устанавливается присутствие в смеси циклических и изо соединений. Вариации в выборе молекулярных сит могут расширить диапазон применения этого метода. Однако он не лишен недостатков.

При анализе высококипящих соединений прежде всего наблюдается быстрое насыщение молекулярных сит, а также отравление катализатора. Дополнительная трудность заключается в том, что катализатор и молекулярные сита находятся в одном микрореакторе. Очевидно, их раздельное нахождение упростит анализ (например, появится возможность периодической замены сит и т. д.).

В опытах с закононочным реактором уже не в первый раз наблюдается ухудшение пиков, т. е. усиление адсорбции [3]. При анализе высококипящих фракций кислородных соединений степень адсорбции меньше, что, вероятно, объясняется уменьшением доли кислорода в молекуле, а следовательно, и влиянием его на величину адсорбции.

Все же, несмотря на указанные недостатки, данный метод можно использовать для анализа кислородных соединений с прямолинейной структурой. Эффективность его применения увеличивается при сочетании с другими методами: с прямым газохроматографическим определением, установлением структуры углеродного скелета и пр.

ЛИТЕРАТУРА

1. Beroza M., Coad R. A., J. Gas Chromatogr., 4, No. 6, 199 (1966).
2. Klesment I., J. Chromatogr., 31, No. 1, 28 (1967).
3. Клесмент И., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 16, № 3, 201 (1967).
4. Соколов В. А. и др., Молекулярные сита и их применение, М., «Химия», 1964.
5. Ранг С., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 17, № 3, 225 (1968).
6. Салусте С., Клесмент И., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Сер. физ.-матем. и техн. наук, 14, № 4, 605 (1965).
7. Клесмент И., Изв. АН ЭССР, Сер. физ.-матем. и техн. наук, 13, № 4, 305 (1964).
8. Эйзен О., Халлик А., Клесмент И., Изв. АН ЭССР, Сер. физ.-матем. и техн. наук, 15, № 2, 230 (1966).

R. KRASNOSTSOKOVA, I. KLESMENT

MIKROREAKTOR-GAASIKROMATOGRAAFILINE MEETOD SIRGE AHELAGA HAPNIKUÜHENDITE IDENTIFITSEERIMISEKS

Ühendid hüdreeriti süsivesinikeks Pt- või Pd-katalüsaatoril 300° C juures. Hüdreerimisreaktor sisaldas ka molekulaarsõelu CaA, mis adsorbeerisid moodustunud sirge ahelaga parafiinid täielikult. Et reaktor asus gaasikromatograafilise kolonni ees, siis saadi kromatogrammil lähteaine olevate tsükliliste ja isostruktuuride piigid. Kui ühendeid hüdrogenolüüsi altes pärast nende gaasikromatograafilist lahutamist, oli võimalik reaktsioonikromatogrammi ja lähteaine kromatogrammi võrdlemisel identifitseerida sirge ahelaga komponente — esimesel kromatogrammil puudusid nende piigid. Selle meetodi abil uuriti põlevkiviõlist eraldatud ketoonide koosseisu.

R. KRASNOTSCHOKOVA, I. KLESMENT

MIKROREAKTOR-GASCHROMATOGRAPHISCHE METHODE ZUR IDENTIFIZIERUNG DER SAUERSTOFFVERBINDUNGEN NORMALER STRUKTUR

Die Verbindungen wurden auf einem Pt- oder Pd-Katalysator bei 300° C zu Kohlenwasserstoffen hydriert. Der Hydrierungsreaktor enthielt auch Molekularsiebe CaA, welche die entstandenen geradkettigen Paraffine vollständig adsorbierten. Bei der Einschaltung des Reaktors vor der gaschromatographischen Säule wurden deswegen auf dem Chromatogramm nur zyklische und Isostrukturen des Ausgangsgemisches erhalten.

Wurden die Reaktionen mit den Sauerstoffverbindungen erst nach ihrer gaschromatographischen Trennung durchgeführt, so konnte man beim Vergleich des Reaktions- und des Ausgangskromatogramms die Komponenten mit Normalstruktur identifizieren — auf dem ersten Chromatogramm fehlten ihre Peaks.

Mit Hilfe dieser Methode wurde die Zusammensetzung aus dem Brennschiefersteer getrennter Ketone untersucht.