

О. ЭЙЗЕН, А. ИВАНОВ

ПРИМЕНЕНИЕ ИНДЕКСОВ УДЕРЖИВАНИЯ ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ

Исследование индивидуального состава жидких горючих и продуктов их переработки расширяет возможность их применения в качестве сырья для химической промышленности. За последние годы получают все большее распространение хроматографические методы определения как группового, так и индивидуального состава исследуемой смеси. В последнем случае наиболее пригодны методы газовой хроматографии. Однако следует отметить, что недостатком газовой хроматографии с насадочными, в меньшей степени с капиллярными колонками, является возможность совпадения пиков компонентов. Во избежание ошибок при интерпретации результатов газохроматографического анализа часто дополнительно применяются спектральные или другие химические методы исследования, но решение аналитической задачи таким путем достаточно сложно и требует наличия дорогостоящей аппаратуры.

Ниже приводятся результаты исследования, представляющего попытку применить в качестве дополнительного аналитического метода реакцию гидрирования и дегидрирования на платиновых и палладиевых катализаторах в условиях импульсного микрореакторного режима [1, 2]. Идентификация компонентов проводилась как путем сравнения с эталонными веществами, так и на основании разности индексов удерживания (δI) исходных углеводородов и продуктов реакции. Применение последнего варианта основано на предположении о прямолинейной зависимости логарифмов приведенных времен удерживания *n*-алканов от числа атомов углерода [3], соблюдение которой открывает возможность для идентификации в случае отсутствия соответствующих эталонов. Л. Роршнейдером [4] было показано, что для *n*-алканов ниже C_9 наблюдается отклонение от этой зависимости, но имеется также оговорка о возможности практического определения индексов удерживания до C_5 , конечно с некоторым приближением.

Экспериментальная часть

Опыты проводились на газовом хроматографе УХ-1, снабженном микрореактором, заполненным 2 мл катализатора (0,5% палладий — силикагель), в токе водорода. Для исследования применялась колонка длиной 6 м и внутренним диаметром 4 мм, заполненная 20% полигликоля 4000, нанесенном на хромосорб W 60/80 меш. Более подробное опи-

сание аппаратуры, приготовления катализаторов и методики эксперимента изложено ранее [1]. Большинство испытанных в работе циклогексенов и циклопентенов синтезировано в нашей лаборатории и очищено методом препаративной газовой хроматографии.

Обсуждение результатов

Для проведения реакционно-газохроматографического анализа углеводородных смесей оптимальными являются температуры 315—325° (дегидрирование циклогексанов) и 180—190°С (гидрирование ароматических). Одновременно в названном температурном интервале происходит гидрирование ненасыщенных связей олефинов, диолефинов, циклопентенов и т. д. В случае циклогексенов наблюдается перераспределение водорода с преобладанием выхода циклогексанов или бензолов в зависимости от температуры. При более высоких температурах значительно интенсифицируются деструктивные реакции, следствием которых является снижение селективности катализа. Превращения исследованных классов углеводородов представлены в табл. 1.

Таблица 1

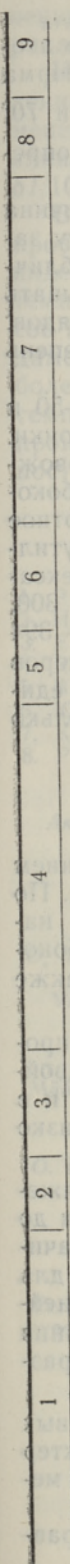
Превращение некоторых классов углеводородов на платиновых и палладиевых катализаторах в токе водорода

Исходные углеводороды	Продукты реакции	
	180—190°	315—325°
<i>n</i> -Алканы и <i>изо</i> -алканы	Без изменения	Без изменения
<i>n</i> -Алкены и <i>изо</i> -алкены	<i>n</i> -Алканы и <i>изо</i> -алканы	<i>n</i> -Алканы и <i>изо</i> -алканы
Циклогексаны	Циклогексаны	Ароматические
Ароматические	Циклогексаны	Ароматические
Циклогексены	Циклогексаны + ароматические	Ароматические + циклогексаны
Циклопентены	Циклопентаны	Циклопентаны + продукты раз- мыкания цикла
Циклопентаны	Циклопентаны	Циклопентаны + продукты раз- мыкания цикла

Большинство работ по определению индексов удерживания проводилось с капиллярными колонками и в основном с использованием неполярных жидких фаз [5—8]. В данной работе применялась полярная фаза (полигликоль 4000) и более доступная насадочная колонка. Названная фаза удобна для определения циклогексанов и циклогексенов путем их дегидрирования в ароматические углеводороды, которое сопровождается увеличением времени удерживания (R) и соответственно индекса удерживания (I). Другие углеводороды при этом или остаются без изменения (ароматические, алканы) или гидрируются (олефины, циклопентены) с уменьшением R и I .

В табл. 2 приведены индексы удерживания (I) и разности δI исследованных углеводородов, являющиеся средним значением 4—10 опытов, причем в расчет принимались только те результаты, для которых величина $b = \frac{\lg R_{N+n} - \lg R_N}{n}$ [3] имела постоянное значение (b — тангенс угла наклона прямой в зависимости логарифма приведенного времени удерживания).

1	2	3	4	5	6	7	8	9
<i>транс</i> -1-Метил-2-изопропилцикло-гексан	1094	242	1-Метил-2-изопропилбензол	1336				
<i>цис</i> -1-Метил-2-изопропилцикло-гексан	1126	210						
<i>транс</i> -1-Метил-2-бутилциклогексан	1183	282	1-Метил-2-бутилбензол	1465				
<i>цис</i> -1-Метил-2-бутилциклогексан	1216	249						
<i>транс</i> -1,4-Диэтилциклогексан	1084	257	1,4-Диэтилбензол	1341				
<i>цис</i> -1,4-Диэтилциклогексан	1114	227						
<i>транс</i> -1-Метил-4-пропилциклогексан	1068	272	1-Метил-4-пропилбензол	1340				
<i>цис</i> -1-Метил-4-пропилциклогексан	1099	241						
<i>транс</i> -1-Метил-4-бутилциклогексан	1163	273	1-Метил-4-бутилбензол	1436				
<i>цис</i> -1-Метил-4-бутилциклогексан	1192	243						
Изопропилциклогексан	1022	336	α -Метилстирол	1358				
Алкилциклопентаны				Температура колонки 100°				
Алкилциклопентаны				Алкилциклопентены				
Циклопентан	662	39	Циклопентен	692				
Метилциклопентан	689	108	1-Метилциклопентен-1	777				
Этилциклопентан	808	68	1-Этилциклопентен-1	877				
Пропилциклопентан	896	62	1-Пропилциклопентен-1	958				
Пентилциклопентан	1092	60	1-Пентилциклопентен-1	1152				
Этилциклопентан	808	110	Этилденциклопентан	918				
Алканы				Олефины				
<i>n</i> -Пентан	500	47	Пентен-1	547				
		171	<i>транс</i> -Пентадиен-1,3	671				
		182	<i>цис</i> -Пентадиен-1,3	682				
<i>n</i> -Гексан	600	49	Гексен-1	649				
		600	<i>транс</i> -Гексен-2	652				
<i>n</i> -Гептан	700	47	Гептен-1	747				



и-Октан	800	47	Октен-1	847
и-Нонан	900	49	Нонен-1	949
2-Метилбутан	467	184	2-Метилбутилен-1,3 (изопрен)	651
2-Метилпентан	561	110	2-Метилпентен-2	671
2,4-Диметилпентан	618	214	2,4-Диметилпентадиен-1,3	832
2,3-Диметилпентан	682	—	—	—
3-Метилпентан	775	—	—	—
и-Декал	1000	48	Децен-1	1048
и-Ундекан	1100	49	Ундецен-1	1149
и-Додекан	1200	49	Додецен-1	1249
2-Метилдекан	1055	—	—	—
2-Метилтетрадекан	1452	—	—	—

Температура колонки 150°

живания от числа атомов углерода в молекулах n -алканов; R_N и R_{N+n} — приведенные времена удерживания n -алканов; N и $N+n$ — число атомов углерода). В данном случае использовалась более удобная форма $\frac{100}{b} = \frac{100n}{\lg R_{N+n} - \lg R_n}$, которая при температурах колонки 150, 100 и 70° имеет соответственно значения 460, 360 и $320 \pm 2\%$. Мертвый объем определялся по воздуху.

Данные табл. 2 показывают, что разность δI характерная величина при превращении членов одного гомологического ряда в другой. Эту закономерность можно использовать для идентификации в виде табличных данных или графическим методом. При этом необходимо учитывать отклонения, которые наблюдаются для некоторых первых членов рядов. На значение δI оказывают также влияние число, положение и степень разветвления заместителей.

Для реакции гидрирования n -алкенов-1 значение δI равно 47—50 и практически не зависит в интервале 70—150° от температуры колонки.

Дегидрирование n -моноалкилциклогексанов до бензолов сопровождается увеличением I на $\delta I = 228$ единиц индекса. С разветвлением боковой цепи при дегидрировании моноалкилциклогексанов абсолютное значение δI уменьшается (*втор*-бутилциклогексан $\delta I = 160$, *трет*-бутилциклогексан $\delta I = 180$). С увеличением числа заместителей в циклогексановом кольце δI увеличивается: для ксилолов δI в среднем около 300, для 1,3,5-триметил — 338 и для 1,2,3,5-тетраметилциклогексана — 394 единицы. Следует отметить характерную для пар *цис-транс*-изомеров диалкилциклогексанов разность $\delta I = I_{\text{цис}} - I_{\text{транс}}$ порядка 30—40 единиц. В результате дегидрирования *цис-транс*-изомеров образуется только один продукт и, таким образом,

$$I_{\text{цис}} - I_{\text{транс}} = \delta I_{\text{транс}} - \delta I_{\text{цис}}.$$

Ароматизация 1- n -алкилциклогексенов сопровождается увеличением индекса на 140—145, а гидрирование — уменьшением на 85 единиц. По сравнению с 1- n -алкилциклогексенами для 3- n -алкилциклогексенов наблюдается уменьшение значения δI на 10 единиц. С разветвлением боковой цепи как в ряду I , так и 3- n -алкилциклогексенов происходит также снижение δI примерно на 10—12 единиц.

На примере гидрирования 3-аллилциклогексена-1 ($I = 1141$) до пропилицклогексана ($I = 1015$, $\delta I = 126$) можно проследить за вкладом двойной связи в цикле (аллилциклогексан $I = 1067$) $\delta I = 1141 - 1067 = 74$ и в цепи нормального строения $\delta I = 126 - 74 = 52$, которое достаточно близко подходит к значениям δI , полученным для n -олефинов.

Небольшое количество циклопентенов, бывших в нашем распоряжении, показало, что в ряду 1- n -алкилциклопентенов при гидрировании до циклопентанов I уменьшается примерно на 60 единиц. Однако незначительное уменьшение δI в названном ряду, наблюдавшееся также и для 1- n -алкилциклогексенов, дает возможность предположить, что дальнейший рост цепи, очевидно, по причине конформационного экранирования двойной связи цикла, будет обуславливать дальнейшее уменьшение разности индексов.

Интересно сравнить это с упомянутым выше отклонением первых членов ряда от закономерности δI , которое носит одинаковый характер для реакций: метилциклогексан \rightarrow толуол и 1-метилциклопентен-1 \rightarrow метилциклопентан.

В обоих случаях наблюдается значительное увеличение δI по срав-

нению с нормальным значением для соответствующего гомологического ряда.

Известно, что индекс удерживания зависит от температуры. Определенный нами инкремент индекса $\delta I/\delta T$ [°] в интервале 150—70° при изменении температуры на 10° для *n*-алкенов-1 близок к нулю. Для моноалкилциклогексанов, моноалкилбензолов и 1-моноалкилциклогексенов $\delta I/10^\circ \approx 3,7$, а для 1-моноалкилциклопентенов $\delta I/10^\circ \approx 2,2$.

В заключение считаем нужным обратить внимание на необходимость проверки *b* или соответствующей ей величины $100/b$ при определении индексов, а также на необходимость соблюдения соответствия между температурой колонки и величиной индекса. Так, при определении индексов в интервале от 500 до 800 единиц при температуре 150° воспроизводимость результатов невысока и поэтому необходимо придерживаться более низких температур. При значении индекса выше 1200 и низких температурах возможно размывание пиков, которое также влияет на воспроизводимость результатов, и кроме того, увеличивается продолжительность анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ранг С., Эйзен О., Кунингас К., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 17, 217 (1968).
2. Иванов А., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 19, 15 (1970).
3. Ettre L. S., Anal. Chem., 36, 31A (1964).
4. Rohrschneider L., Chromatographia, 2, 437 (1969).
5. Вайсберг К. М., Гизитдинова В. Г., Нефтехимия, 9, 482 (1969).
6. Юфит С. С., Руденко Б. А., Красная Ж. А., Докл. АН СССР, 188, 156 (1969).
7. Kemnade A. W. C. van, Groenendijk H., Chromatographia, 2, 148 (1969).
8. Palm E., Chromatographia, 2, 243 (1969).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
16/III 1970

O. EISEN, A. IWANOV

VÄLJUMISINDEKSITE KASUTAMINE SÜSIVESINIKE IDENTIFITSEERIMISEKS

Käsitletakse võimalust kasutada analüüsiks väljumisindeksite vahesid (δI), kuna need on iseloomulikud ka süsivesinike homologide hüdروгеениmisel ja dehüdروгеениmisel. Määrati 105 süsivesiniku väljumisindeksit polüglükoolil 4000.

O. EISEN, A. IWANOV

ANWENDUNG VON RETENTIONSINDICES ZUR IDENTIFIZIERUNG DER KOHLENWASSERSTOFFE

Es wird die analytische Anwendung der Differenz der Retentionsindices δI untersucht. Ferner werden mittels Polyglykol 4000 bestimmte Retentionsindices von 105 Kohlenwasserstoffen vorgebracht.