EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. 19. KÖIDE
KEEMIA * GEOLOOGIA. 1970, Nr. 4

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ 19
ХИМИЯ * ГЕОЛОГИЯ. 1970, № 4

https://doi.org/10.3176/chem.geol.1970.4.04

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 реакционную газовую хроматографию. Для этого использовались реакции 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 *н*-алканов от числа атомов углерода [3], соблюдение которой открывает возможность для идентификации в случае отсутствия соответствующих эталонов. Л. Роршнейдером [4] было показано, что для *н*-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°
н-Алканы и *изо*-алканы	Без изменения	Без изменения
н-Алкены и *изо*-алкены	*н*-Алканы и *изо*-алканы	*н*-Алканы и *изо*-алканы
Циклогексаны	Циклогексаны	Ароматические
Ароматические	Циклогексаны	Ароматические
Циклогексены	Циклогексаны + ароматические	Ароматические + циклогексаны
Циклопентены	Циклопентаны	Циклопентаны + продукты размыкания цикла
Циклопентаны	Циклопентаны	Циклопентаны + продукты размыкания 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 удер-

Таблица 2

Индексы удерживания некоторых углеводородов

Колонка 6 *м*×4 *мм*; 20% полигликоля 4000 на хромосорбе *W*; водород 50 *мл/мин*

Углеводороды	I_1	$\delta I'=I_2-I_1$	Углеводороды	I_2	$\delta I''=I_2-I_3$	Углеводороды	I_3	$\delta I'''=I_3-I_1$
1	2	3	4	5	6	7	8	9
			Температура колонки 150°					
Алкилциклогексаны			Алкилбензолы			Алкилциклогексены		
Циклогексан	765	217	Бензол	982	132	Циклогексен	850	85
Метилциклогексан	812	269	Толуол	1081	142	1-Метилциклогексен-1	939	127
Этилциклогексан	938	229	Этилбензол	1167	144	1-Этилциклогексен-1	1023	85
					155	3-Этилциклогексен-1	1012	74
н-Пропилциклогексан	1015	228	*н*-Пропилбензол	1243	143	1-*н*-Пропилциклогексен-1	1100	85
Изопропилциклогексан	1022	187	Изопропилбензол	1209	125	3-Изопропилциклогексен-1	1084	62
н-Бутилциклогексан	1117	226	*н*-Бутилбензол	1345	145	1-*н*-Бутилциклогексен-1	1200	83
					150	3-*н*-Бутилциклогексен-1	1195	78
втор-Бутилциклогексан	1125	160	*втор*-Бутилбензол	1285	97	3-*втор*-Бутилциклогексен-1	1188	63
Изобутилциклогексан	1060	217	Изобутилбензол	1277	145	1-Изобутилциклогексен-1	1132	72
трет-Бутилциклогексан	1090	182	*трет*-Бутилбензол	1272	—	—	—	—
Пентилциклогексан	1213					1-Пентилциклогексен-1	1293	80
Гексилциклогексан	1316	—	—	—	—	—	—	—
Аллилциклогексан	1067	—	—	—	—	3-Аллилциклогексен-1	1141	74
транс-1,4-Диметилциклогексан	860	313	1,4-Диметилбензол (*п*-ксилол)	1173				
цис-1,4-Диметилциклогексан	897	276						
транс-1,2-Диметилциклогексан	900	323	1,2-Диметилбензол (*о*-ксилол)	1223				
цис-1,2-Диметилциклогексан	946	277						
транс-1,3-Диметилциклогексан	846	316	1,3-Диметилбензол (*м*-ксилол)	1180				
цис-1,3-Диметилциклогексан	901	279						
1,3,5-Триметилциклогексан	1035	338	1,3,5-Триметилбензол	1373				
1,2,3,5-Тетраметилциклогексан	1067	394	1,2,3,5-Тетраметилбензол	1461				
1-Метил-3-этилциклогексан	984	276	1-Метил-3-этилбензол	1260				
1,3-Диэтилциклогексан	1085	248	1-3-Диэтилбензол	1333				
1-Метил-3-пропилциклогексан	1068	269	1-Метил-3-пропилбензол	1337				
1-Метил-3-изопропилциклогексан	1062	238	1-Метил-3-изопропилбензол	1300				
транс-1-Метил-2-этилциклогексан	1015	284	1-Метил-2-этилбензол	1299				
цис-1-Метил-2-этилциклогексан	1048	251						

1	2	3	4	5	6	7	8	9
транс-1-Метил-2-изопропилциклогексан	1094	242	1-Метил-2-изопропилбензол	1336				
цис-1-Метил-2-изопропилциклогексан	1126	210						
транс-1-Метил-2-бутилциклогексан	1183	282	1-Метил-2-бутилбензол	1465				
цис-1-Метил-2-бутилциклогексан	1216	249						
транс-1,4-Диэтилциклогексан	1084	257	1,4-Диэтилбензол	1341				
цис-1,4-Диэтилциклогексан	1114	227						
транс-1-Метил-4-пропилциклогексан	1068	272	1-Метил-4-пропилбензол	1340				
цис-1-Метил-4-пропилциклогексан	1099	241						
транс-1-Метил-4-бутилциклогексан	1163	273	1-Метил-4-бутилбензол	1436				
цис-1-Метил-4-бутилциклогексан	1192	243						
Изопропилциклогексан	1022	336	α-Метилстирол	1358				
			Температура колонки 100°					
Алкилциклопентаны			Алкилциклопентены					
Циклопентан	662	30	Циклопентен	692				
Метилциклопентан	689	108	1-Метилциклопентен-1	777				
Этилциклопентан	808	69	1-Этилциклопентен-1	877				
Пропилциклопентан	896	62	1-Пропилциклопентен-1	958				
Пентилциклопентан	1092	60	1-Пентилциклопентен-1	1152				
Этилциклопентан	808	110	Этилиденциклопентан	918				
Алканы			Олефины					
н-Пентан	500	47	Пентен-1	547				
		171	*транс*-Пентадиен-1,3	671				
		182	*цис*-Пентадиен-1,3	682				
н-Гексан	600	49	Гексен-1	649				
		52	*транс*-Гексен-2	652				
н-Гептан	700	47	Гептен-1	747				

1	2	3	4	5	6	7	8	9
н-Октан	800	47	Октен-1	847				
н-Нонан	900	49	Нонен-1	949				
2-Метилбутан	467	184	2-Метилбутадиен-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-Метилгептан	775	—	—	—				
			Температура колонки 150°					
н-Декан	1000	48	Децен-1	1048				
н-Ундекан	1100	49	Ундецен-1	1149				
н-Додекан	1200	49	Додецен-1	1249				
2-Метилдекан	1055	—	—	—				
2-Метилтетрадекан	1452	—	—	—				

живания от числа атомов углерода в молекулах *н*-алканов; R_N и R_{N+n} — приведенные времена удерживания *н*-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±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 *н*-алкенов-1 значение δI равно 47—50 и практически не зависит в интервале 70—150° от температуры колонки.

Дегидрирование *н*-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 $\delta I = I_{цис} - I_{транс}$ порядка 30—40 единиц. В результате дегидрирования *цис-транс*-изомеров образуется только один продукт и, таким образом,

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

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

На примере гидрирования 3-аллилциклогексена-1 ($I = 1141$) до пропилциклогексана ($I = 1015$, $\delta I = 126$) 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 *н*-олефинов.

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

Интересно сравнить это с упомянутым выше отклонением первых членов ряда от закономерности δI, которое носит одинаковый характер для реакций: метилциклогексан → толуол и 1-метилциклопентен-1 → 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 $\delta I/\delta T$ [3] в интервале 150—70° при изменении температуры на 10° для *н*-алкенов-1 близок к нулю. Для моноалкилциклогексанов, моноалкилбензолов и 1-моноалкилциклогексенов $\delta I/10° \approx 3{,}7$, а для 1-моноалкилциклопентенов $\delta I/10° \approx 2{,}2$.

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. Kemenade 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 homoloogide hüdrogeenimisel ja dehüdrogeenimisel. Määrati 105 süsivesiniku väljumisindeksit polüglükoolil 4000.

O. EISEN, A. IWANOW

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.