

АДСОРБИРУЕМОСТЬ НЕКОТОРЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ ХРОМАТОГРАФИРОВАНИИ НА СИЛИКАГЕЛЕ

О. КИРРЕТ,

член-корреспондент АН ЭССР

О. ЭЙЗЕН,

кандидат технических наук

Л. КУДРЯВЦЕВА, С. РАНГ,

кандидаты химических наук

При исследовании химического состава различных фракций нефтей и других углеводородных смесей часто применяется жидкостно-адсорбционная хроматография на силикагеле. Настоящая работа посвящена вопросам поведения некоторых углеводородов в условиях адсорбционного хроматографического анализа, которые до сих пор не нашли в литературе достаточного освещения.

Анализ исходных смесей, а также полученных при хроматографировании на силикагеле фракций осуществлялся в настоящей работе при помощи газо-жидкостной хроматографии. Этот метод позволяет более точно, по сравнению со старыми методами проследить распределение и разделение индивидуальных соединений при хроматографировании на силикагеле.

Методика

Для разделения применялся силикагель марки АСМ и КСМ с размером зерен 100—200 меш. Во избежание изомеризации олефиновых углеводородов в ряде опытов использовался предварительно обработанный соляной кислотой и перекисью водорода силикагель.

Силикагель высушивался 6 ч при температуре 60°С и не менее 6 ч при температуре 150°. Конструкция применяемых колонок описана в [1].

Исследуемая смесь подавалась в колонку предварительно охлажденной до 0°. Температура воды в охлаждающей муфте колонки была 5°. После поглощения пробы силикагелем добавлялся вытеснитель — этанол. Исследуемая смесь (5—7 г) отбиралась из колонки в виде 10—15 фракций. Состав фракций определялся газохроматографически на приборе УХ-1.

Ниже приводится характеристика колонки, использованной для газохроматографического анализа:

Длина — 3 м, внутренний диаметр — 4 мм, твердый носитель — Хромосорб W 60—80 меш, жидкая фаза — 20% Твина 80, температура — 100—150°, газ-носитель — гелий.

Первая искусственная смесь составлялась с целью исследования разделения на силикагеле *n*-парафинов, нафтенов и ароматических углеводородов с одинаковым молекулярным весом. Условия и результаты

Таблица 1

Результаты хроматографирования смеси № 1*

Компоненты смеси	Состав смеси, %	Состав хроматографических фракций, %												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
<i>n</i> -Октан	29,8	55,3	47,1	50,0	48,1	48,0	45,5	27,0	0,9	0,3	—	—	—	—
1,2-Диметилциклогексан (<i>транс</i>)	33,4	18,1	24,2	26,7	23,9	23,8	24,2	13,3	0,4	0,4	—	—	—	—
1,2-Диметилциклогексан (<i>цис</i>)	36,8	26,6	28,7	28,3	28,0	28,4	30,3	14,2	0,7	—	—	—	—	—
<i>m</i> -Ксилол	—	—	—	—	—	—	—	45,5	98,0	99,3	85,8	7,8	1,3	—
Этанол	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	14,2	92,2	98,7	100
Вес фракции, г	7,7167	0,5987	0,7372	0,7573	0,8029	0,6730	0,7537	0,8295	0,8096	0,8115	0,9306	0,8138	0,8470	0,9284
Количество октана	—	1,24	0,89	1,00	0,93	0,92	0,83	0,98	—	—	—	—	—	—
Количество диметилциклогексанов	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

* Необработанный силикагель АСМ, весовое соотношение — смесь : силикагель — 1 : 15.

опыта приведены в табл. 1 и на рис. 1. Как видно из приведенных данных, разделения октана от диметилциклогексана не произошло. Во всех фракциях, за исключением первой, несколько обогащенной *n*-октаном, соотношение концентраций октана и диметилциклогексана осталось почти тем же, что и в начальной смеси.

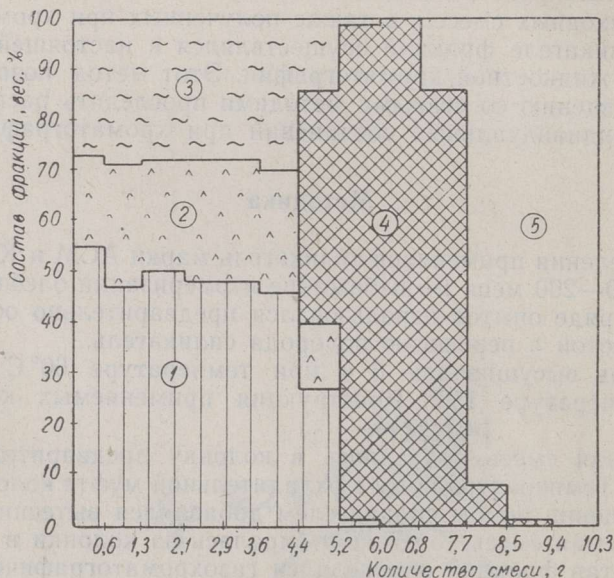


Рис. 1. Хроматограмма смеси № 1. 1 — *n*-октан, 2 — 1,2-диметилциклогексан (*транс*), 3 — 1,2-диметилциклогексан (*цис*), 4 — *m*-ксилол, 5 — этанол.

Одной из наиболее часто встречающихся проблем в групповом анализе является проблема разделения олефиновых и ароматических углеводородов. Количественная сторона указанной проблемы до настоящего времени не ясна. В связи с этим приводим данные по разделению трех смесей: 1) ароматический углеводород с *n*-олефином, 2) ароматический

углеводород с циклоолефином, 3) ароматический углеводород с алкен-ароматическим углеводородом.

Таблица 2

Результаты хроматографирования смеси № 2*

Компоненты смеси	Состав смеси, %	Состав хроматографических фракций, %						Потери, %
		1	2	3	4	5	6	
Пропилцикло-гексен-1	48,4	100,0	100,0	35,0	11,0	8,1	6,4	9,7
1,3,5-Триметил-бензол	51,6	—	—	65,0	89,0	91,9	62,5	4,4
Этиловый спирт	—	—	—	—	—	—	10,9	—
Вес фракции, г	5,6303	0,8561	0,7961	0,8902	0,8701	0,9257	0,7226	—

* Необработанный силикагель АСМ, весовое соотношение — смесь : силикагель — 1 : 15.

Таблица 3

Результаты хроматографирования смеси № 3*

Компоненты смеси	Состав смеси, %	Состав хроматографических фракций, %									Потери, %
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	
n-Октен-1	45,4	100	92,5	79,6	16,6	5,2	2,1	—	—	—	1,7
n-Октен-2	—	—	7,5	15,9	3,7	1,1	0,4	—	—	—	
m-Ксилол	54,6	—	—	4,5	79,7	93,7	97,5	18,8	3,2	—	4,6
Этанол	—	—	—	—	—	—	—	81,2	96,8	100	
Вес фракции, г	5,3310	0,7686	0,7204	0,6138	0,8703	0,8761	0,9251	0,9504	0,8359	—	—
n-Октен-1	—	—	12,3	5,0	4,5	4,7	5,2	—	—	—	—
n-Октен-2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

* Обработанный силикагель КСМ, весовое соотношение — смесь : силикагель — 1 : 15.

Таблица 4

Результаты хроматографирования смеси № 4*

Компоненты смеси	Состав смеси, %	Состав хроматографических фракций, %										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
n-Гексан	17,6	34,0	45,4	52,0	46,7	2,4	0,5	0,4	—	—	—	—
n-Гексен-1	17,3	—	—	—	17,2	93,7	48,5	23,5	6,4	1,1	1,5	—
Циклогексан	21,9	66,0	54,6	48,0	36,1	2,8	1,1	1,2	0,5	0,7	—	—
Циклогексен	20,3	—	—	—	—	1,1	50,1	74,9	33,7	4,6	1,4	0,2
Бензол	22,9	—	—	—	—	—	—	—	59,4	93,6	48,3	3,2
Этанол	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	48,8	96,6
Вес фракции, г	7,5571	0,5924	0,6496	0,7190	0,8151	0,5977	0,7405	0,7647	0,7818	0,8725	0,8046	0,8605

* Обработанный силикагель КСМ, весовое соотношение — смесь : силикагель — 1 : 15.

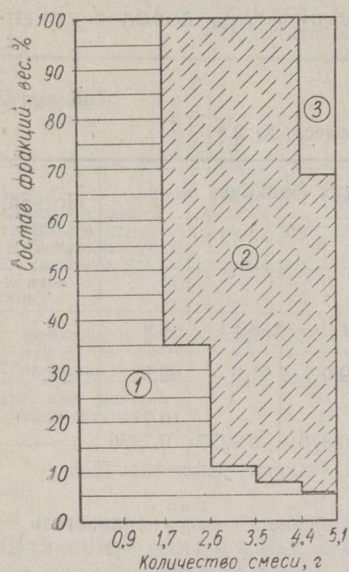


Рис. 2. Хроматограмма смеси № 2. 1 — пропилциклогексен, 2 — 1,3,5-триметилбензол, 3 — этанол.

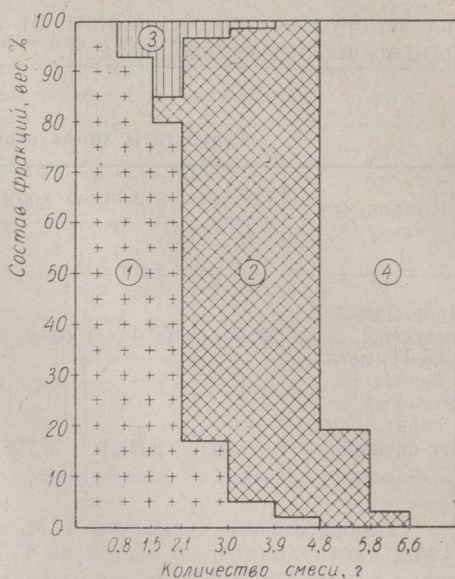


Рис. 3. Хроматограмма смеси № 3. 1 — октен-1, 2 — м-ксилол, 3 — октен-2, 4 — этанол.

Как следует из данных табл. 2, 3, 4, 6 и рис. 2, 3, 4 и 6, в проведенных опытах не удалось селективно разделить олефиновые углеводороды от ароматических. Нечетким разделением олефиновых и ароматических углеводородов объясняется высокое значение бромного числа у фракций ароматических углеводородов сланцевой смолы, выделяемых хро-

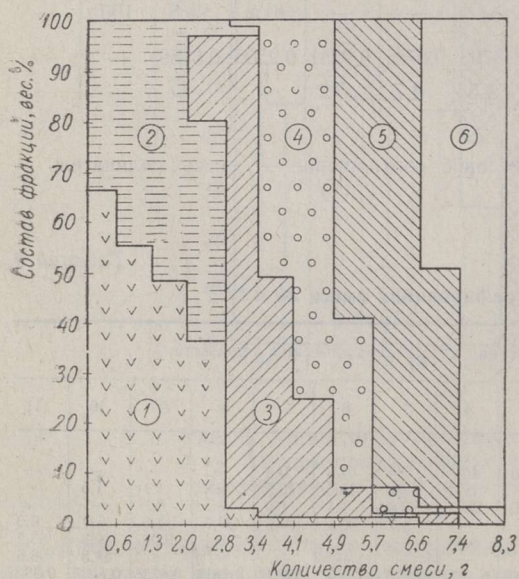


Рис. 4. Хроматограмма смеси № 4. 1 — циклогексан, 2 — н-гексан, 3 — н-гексен-1, 4 — циклогексен, 5 — бензол, 6 — этанол.

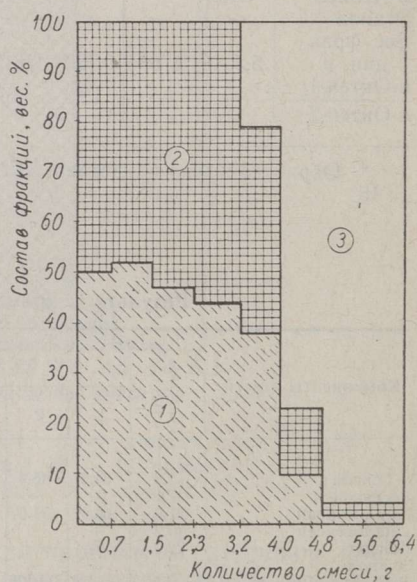


Рис. 5. Хроматограмма смеси № 5. 1 — бутилциклопентен-1, 2 — 1-пропилциклогексен-1, 3 — этанол.

Таблица 5

Результаты хроматографирования смеси № 5*

Компоненты смеси	Состав смеси, %	Состав хроматографических фракций, %								Потери, %
		1	2	3	4	5	6	7	8	
1-Бутилциклопентен-1	55,4	50,3	51,6	46,7	43,7	37,8	9,9	1,9	1,7	1,6
1-Пропилциклогексен-1	44,6	49,7	48,4	53,3	56,3	40,8	13,3	2,2	2,1	1,6
Этанол + полимеры	—	—	—	—	—	21,4	76,8	95,9	96,2	—
Вес фракции, г	4,9935	0,6849	0,8025	0,8315	0,9182	0,7923	0,8450	0,7877	0,8242	—
1-Бутилциклопентен-1	1,24	1,02	1,06	0,88	0,78	0,93	0,74	0,86	0,81	—
1-Пропилциклогексен-1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

* Обработанный силикагель КСМ, весовое соотношение — смесь : силикагель — 1 : 18.

Таблица 6

Результаты хроматографирования смеси № 6*

Компоненты смеси	Состав смеси, %	Состав хроматографических фракций, %						Потери, %
		1	2	3	4	5	6	
Этилбензол	48,7	91,3	78,3	61,5	51,1	29,6	1,5	+3,0**
Винилбензол	51,3	8,7	21,7	38,5	48,9	42,3	3,2	-22,8
Этанол	—	—	—	—	—	28,1	95,3	—
Вес фракции, г	5,3766	—	—	—	—	—	—	—

* Обработанный силикагель КСМ, весовое соотношение — смесь : силикагель — 1 : 15.

** Этилбензола получено на 3% больше, чем в исходной смеси.

матографированием на силикагеле [2, 3]. Потери при хроматографировании, несмотря на предварительную обработку силикагеля, достаточно велики, особенно за счет полимеризации винилбензола. Предварительная обработка силикагеля соляной кислотой и перекисью водорода не устраняет полностью изомеризации 1-олефинов в 2- и 3-изомеры (см. рис. 3).

Хроматографирование смеси № 5 было проведено с целью изучения адсорбируемости на силикагеле соединений ряда циклопентенов и циклогексенов одинакового молекулярного веса. Данные приведены в табл. 5 и на рис. 5.

Несмотря на большую разницу в соотношении исследуемого вещества и силикагеля (1 : 18), точное разделение на компоненты не было достигнуто. У производных циклогексена проявляется тенденция концентрироваться в последних фракциях хроматографируемой смеси. Особенно чувствительным к полимеризации оказался 1-бутилциклопентен-1, потери которого при хроматографировании на обработанном силикагеле оказались в 10 раз больше, чем у 1-пропилциклогексена-1.

Смесь № 4 составлена из парафиновых, олефиновых, циклопарафиновых, циклоолефиновых и ароматических углеводородов, молекулы

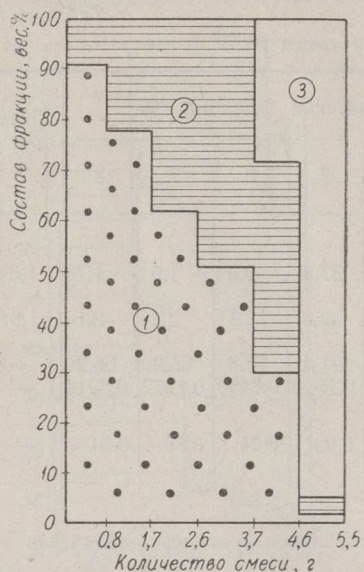


Рис. 6. Хроматограмма смеси № 6. 1 — этилбензол, 2 — винилбензол, 3 — этанол.

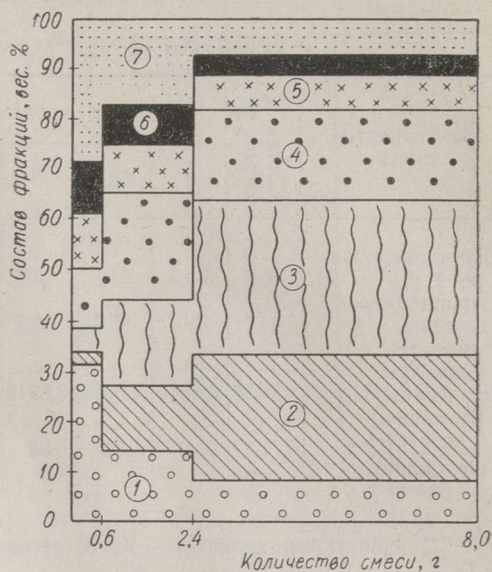


Рис. 7. Хроматограмма смеси № 7. 1 — циклогексен, 2 — бензол, 3 — толуол, 4 — этилбензол, 5 — изопропилбензол, 6 — n-пропилбензол, 7 — n-бутилбензол.

которых состоят из одинакового числа углеродных атомов. Циклосоединения подобраны без боковой цепи, чтобы не увеличивать число влияющих на адсорбцию факторов и выяснить адсорбируемость нафтовых, олефиновых и ароматических колец на силикагеле. Данные приведены в табл. 4 и на рис. 4.

Из этих данных следует, что полного разделения гексана и циклогексана добиться не удалось, хотя циклогексан и концентрируется в первых фракциях. Гексен-1 четко отделяется от циклогексана и гексана, и хуже — от циклогексана.

Таблица 7

Результаты хроматографирования смеси № 7*

Компоненты смеси	Состав смеси, %	Состав хроматографических фракций, %		
		1	6	13
Циклогексен	16,2	31,1	13,9	8,0
Бензол	16,7	2,5	13,1	25,2
Толуол	16,6	3,6	17,3	30,6
Этилбензол	16,8	12,3	20,7	18,1
Изопропилбензол	8,9	11,3	10,0	7,0
Пропилбензол	7,8	10,0	8,2	4,1
n-Бутилбензол	17,0	29,2	16,8	7,0

* Обработанный силикагель КСМ, весовое соотношение — смесь : силикагель — 1 : 20.

Разделимы также бензол и циклогексен, несмотря на наличие довольно большой промежуточной фракции.

Для выяснения адсорбируемости алкилбензолов в зависимости от их строения и длины боковой цепи были проведены исследования со смесью № 7. Результаты приведены в табл. 7 и на рис. 7.

Из данных хроматографирования смеси № 7 следует, что циклогексен и ароматические углеводороды разделяются лишь частично, причем циклогексен концентрируется в первой фракции. Силь-

нее всего адсорбируются бензол и толуол. Чем длиннее боковая цепь, тем слабее адсорбируется соединение на поверхности силикагеля. Этим объясняется то, что в первой фракции концентрируется *n*-бутилбензол и *n*-пропилбензол. Этилбензол, обладающий боковой цепью средней длины по сравнению с бензолом и бутилбензолом, и изопропилбензол, адсорбирующийся на силикагеле более сильно, чем *n*-пропилбензол, концентрируются преимущественно в средних фракциях.

На основании проделанной работы можно сделать следующие общие выводы об адсорбируемости углеводородов на силикагеле:

1. Парафины и углеводороды ряда циклогексана с одинаковым числом углеродных атомов в молекуле имеют близкую адсорбируемость на силикагеле.

Этим объясняется одновременное появление *n*-октана и диметилциклогексана при вытеснении их из колонки этанолом, в то же время для соединений меньшего молекулярного веса, например гексана и циклогексана, характерно при вытеснении этанолом появление в первую очередь циклогексана.

2. Углеводороды циклопентенового ряда располагаются по адсорбируемости между *n*-олефинами и соединениями циклогексенового ряда. Полного разделения циклогексенов и циклопентенов хроматографированием на силикагеле достигнуть не удалось.

3. *n*-Олефиновые углеводороды можно полностью отделить от ароматических углеводородов, в то время как изо- и циклоолефиновые углеводороды неполностью отделяются от ароматических.

4. Адсорбируемость ароматических углеводородов с алкильной группой одинакового строения уменьшается с ростом длины боковой цепи. Так, по сравнению с бензольным кольцом парафиновые боковые цепи проявляют пропорционально каждой группе CH_2 отрицательную адсорбируемость.

Отталкивающая сила изогрупп в боковых цепях менее сильна, чем в случае нормальных боковых цепей. Этим объясняется большая адсорбируемость изоалкилбензолов по сравнению с нормальными алкилбензолами. Отталкивающая сила боковой цепи может быть в известной мере ослаблена введением в боковую цепь двойной связи. Так, например, винилбензол адсорбируется значительно сильнее, чем этилбензол.

Низкой адсорбируемостью различных по строению боковой цепи алкилбензолов объясняется малая селективность их разделения с циклогексанами. Циклогексен и бутилбензол не разделяются (табл. 7).

5. В качестве общего правила можно привести уменьшение адсорбируемости соединения с ростом числа групп $-\text{CH}_2-$. Адсорбируемость растет с ростом числа двойных связей. Исследованные в настоящей работе углеводороды по степени увеличения адсорбируемости можно расположить в следующий ряд: *n*-октан, диметилциклогексан, циклогексан, *n*-гексен-1, бутилциклопентен-1, пропилциклогексен-1, циклогексен, бутилбензол, этилбензол, толуол, винилбензол, бензол.

ЛИТЕРАТУРА

1. Топчиев В. В., Исхакова Э. Х., Мусаев И. А., Гальперн, Г. Д., Химия и технология топлива; № 11, 26(1957).
2. Ранг С. А., Об индивидуальном составе эстонского сланцевого бензина, Автореферат диссертации. Таллин, 1961.
3. Эйзен О. Г., О химическом составе средних фракций генераторной смолы эстонских горючих сланцев, Горючие сланцы. Химия и технология, вып. 4, Таллин, 1961.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
30 IV 1964

MÕNINGAID ANDMEID SÜSIVESINIKE ERALDATAVUSE KOHTA
SILIKAGEELIL KROMATOGRAFEERIMISE PUHUL

O. Kirret,
ENSV TA korrespondentliige

O. Eisen,
tehnikateaduste kandidaat

L. Kudrjavitseva, S. Rang,
keemiateaduste kandidaadid

Resümee

Töös käsitletakse raskesti eraldatavate süsivesinike segude lahutamise võimalusi silikageeli eri markidel ja erinevail kromatografeerimise tingimustel. Uuriti n-parafiinide ja tsükloparafiinide, n-olefiinide ja tsükloolefiinide, tsükloolefiinide ja aromaatsete süsivesinike ning erineva külghela pikkusega aromaatsete süsivesinike adsorptsiooni. Adsorptsioon-kromatograafiliste fraktsioonide keemilise koosseisu määramine toimus gaasikromatograafiliselt. See meetod võimaldas saada täpsustatud kvantitatiivseid andmeid individuaalsete süsivesinike eraldatavuse kohta.

Eesti NSV Teaduste Akadeemia
Keemia Instituut

Saabus toimetusse
30. IV 1964

ADSORPTIVITY OF SOME HYDROCARBONS IN THE PROCESS OF
LIQUID-SOLID CHROMATOGRAPHY ON SILICAGEL

O. Kirret, O. Eisen, L. Kudryavtseva, S. Rang

Summary

The possibilities of separating not easily divisible mixtures of hydrocarbons on various marks of silicagel and under various conditions of adsorption chromatography have been studied in this work. The divisibility of various systems of hydrocarbons such as n-paraffins-cycloparaffins, n-olefins-cycloolefins, cycloolefins-aromatic hydrocarbons and aromatic hydrocarbons with various lengths and structure of branched chain has been investigated. The composition of chromatographic fractions was determined by gas-liquid chromatography. This enabled to get a thorough survey of separating the above-mentioned hydrocarbons with the help of adsorption chromatography. The laws of adsorption of these hydrocarbons on silicagel have been pointed out in the paper.

Academy of Sciences of the Estonian S.S.R.,
Institute of Chemistry

Received
April 30th, 1964