

## ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ НА СИЛИКАГЕЛЕ ПРИ ГРУППОВОМ АНАЛИЗЕ ЖИДКОГО ТОПЛИВА

О. ЭЙЗЕН,

кандидат технических наук

С. РАНГ, Л. КУДРЯВЦЕВА,

кандидаты химических наук

О групповом анализе на силикагеле продуктов нефти, каменноугольной смолы и сланца за период с 1945 по 1964 г. опубликовано много материала, в котором характеризуются свойства адсорбентов, рассматриваются их восстановление, влияние температуры и других факторов на разделение компонентов смеси [1-5].

Хроматографический анализ применяется часто и для определения группового состава сланцевых продуктов [6-8].

Применение газовой хроматографии с целью выяснения разделительных свойств жидкостно-адсорбционной хроматографии позволяет точно оценить возможности и модификации этого метода при групповом анализе топлива. Подобные данные в литературе отсутствуют. В настоящей работе приводятся некоторые данные о разделении на силикагеле парафиновых, нафтеновых, олефиновых, ароматических углеводородов и кислородных соединений методами вытеснительной и проявительной хроматографии.

### Методика

Для хроматографирования применялись силикагели АСМ и КСМ с величиной зерен 100—200 меш, которые сушились 6 ч при температуре 60°С и 6 ч при температуре 150°. Ряд опытов был проведен с обработанным соляной кислотой и перекисью водорода силикагелем [5]. В вытеснительном методе применялась колонка с охладительной муфтой, характеристика которой дана в [5]. Длина колонок в проявительном методе была 2,4 м и поперечное сечение 25—27 мм.

В качестве вытеснителей применялись этиловый (смесь № 1 и 2) и бутиловый спирты (смесь № 4). Фракции отбирались из колонок в количестве 1 мл и анализировались газохроматографически.

В проявительном методе парафины и олефины вымывались петролейным эфиром (пределы кипения 40 ÷ 60°), ароматические углеводороды — бензолом, кислородные соединения — ацетоном при комнатной температуре. Элюент удалялся перегонкой на металлической ванне. Полученные после удаления проявителя фракции анализировались газохроматографически на приборе УХ-1. Характеристика газохроматографических колонок и условий анализа приведена в табл. 1.

На основе газохроматографических данных рассчитывался индивидуальный состав фракций и составлялся материальный баланс хромато-



Таблица 1

## Условия газохроматографического анализа

	№ колонки		
	1	2	3
Жидкая фаза, %	Твин 60, 20	Гвин 80, 20	Полигликоль 4000, 20
Твердый носитель	Диатомитовый кирпич	Хромосорб W	Диатомитовый кирпич
Длина колонки, м	3	3	6
Внутренний диаметр колонки, мм	4	4	4
Газ-носитель (скорость, мл/мин)	H <sub>2</sub> (60)	He (70)	H <sub>2</sub> (90)
Количество пробы, мкл	2—8	2—8	2—8
Температура, °C	180	150—180	150

графии. Состав искусственных смесей, исследованных методами вытеснения и проявления, приведен в табл. 2.

Таблица 2

Результаты хроматографического анализа изображены на рис. 1—8.

## Состав смесей

Компоненты смеси	Содержание, вес. %
Смесь № 1	
<i>n</i> -Октан	36,1
<i>n</i> -Нонен-1	46,5
<i>m</i> -Ксилол	17,4
Смесь № 2	
<i>n</i> -Октан	35,1
2,6-Диметилгептен-1	44,1
<i>m</i> -Ксилол	20,8
Смесь № 3	
<i>n</i> -Додекан	21,7
Изоамилбензол	25,7
<i>n</i> -Гексадецен-1	38,9
Ди- <i>n</i> -пропилкетон	10,5
Смесь № 4	
<i>n</i> -Ундекан	13,7
<i>n</i> -Додекан	18,6
Декалин	10,2
<i>n</i> -Додецен-1	3,8
<i>n</i> -Гексадецен-1	4,1
1,2,3-Триметилбензол	12,2
Тетралин	10,9
Индан	9,0
Метилгептилкетон	3,2
Ацетофенон	12,9

## Обсуждение результатов

В настоящей статье мы обсудим лишь вопросы, связанные с разделением компонентов на силикагеле. Вопросы, касающиеся изомеризации олефинов, рассмотрены ранее [9]. Из сравнения результатов разделения компонентов смеси № 1 (рис. 1, 2) на обработанном и необработанном силикагелях следует, что при прочих равных условиях и весовом соотношении (смесь : силикагель — 1 : 13), селективность разделения на необработанном силикагеле заметно выше. *n*-Октан четко отделяется от 1-нонена, в то время как при разделении на обработанном силикагеле имеются промежуточные фазы и «хвосты». При хроматографировании на необработанном силикагеле переход от 1-нонена к *m*-ксилолу совершается более селективно. Несмотря на это нельзя отказаться от обработки силикагеля из-за изомеризации олефинов на необработанном силикагеле [5].

При хроматографировании смеси № 2 на обработанном силикагеле (рис. 3) потери составили лишь 3,3%. Полностью выделен 2,6-диметилгептен-1. Однако компоненты четко не разделялись, что обусловлено, по-видимому, образованием слоя полимеризата, покрывшего силикагель.



Следующая серия опытов была проведена со смесью № 3, состоящей из более высококипящих, чем предыдущие смеси, компонентов. Задача заключалась в выяснении: 1) возможностей и селективности вытеснительной хроматографии при анализе смеси более высококипящих компонентов, 2) возможностей и селективности проявительной хроматографии при анализе такой смеси.

Для решения этой задачи были сняты следующие хроматограммы: а) вытеснительная хроматограмма для обработанного силикагеля (рис. 4), б) проявительная хроматограмма с применением обработанного силикагеля (рис. 5), в) проявительная хроматограмма с применением необработанного силикагеля (рис. 6).

Несмотря на большую разницу в количестве вещества и силикагеля в вытеснительном методе, разделение компонентов указанной смеси менее селективно, чем в случае компонентов с меньшим молекулярным весом. Часть гексадецена-1 попадает во фракцию ароматических углеводородов. Наибольшие потери у гексадецена-1 и ди-*n*-пропилкетона. Следовательно, изобутанол не является достаточно эффективным вытеснителем для кислородных соединений и его следует заменить более низкокипящими спиртами.

Проявительный метод применялся при двух различных значениях соотношений исследуемой смеси и силикагеля (1:20 и 1:10) и комнатной температуре. Различие в полученных хроматограммах проявляется в следующем: при соотношении 1:10 отделение додекана от гексадецена-1 нельзя назвать селективным, оно даже менее четко, чем при хроматографировании вытеснительным методом. Здесь додекан проникает во фракцию ароматических углеводородов. При соотношении силикагеля и исследуемой смеси, равном 20:1, разделение додекана от гексадецена-1 вполне удовлетворительно. Небольшое количество додекана присутствует во фракции гексадецена. Поскольку переход от фракции олефинов к фракции ароматических соединений осуществляется путем смены элюента (петролейный эфир заменяется бензолом), то этим обусловлено почти полное разделение гексадецена от изоамилбензола при соотношении исследуемой смеси и силикагеля, равном 1:10, и полное разделение при соотношении, равном 1:20. Основной причиной потерь в проявительном методе является неполное вымывание ди-*n*-пропилкетона ацетоном.

Хроматографирование на необработанном силикагеле КСМ методом проявления при соотношении 1:10 и комнатной температуре позволило отделить додекан от гексадецена гораздо более четко, чем при хроматографировании на обработанном силикагеле. Основным источником потерь при хроматографировании на необработанном силикагеле оказался также кетон.

На основе полученных результатов можно сделать вывод, что с ростом молекулярного веса разделяемых компонентов уменьшается селективность метода вытеснительной хроматографии. Для разделения компонентов с большим молекулярным весом следует предпочесть метод проявительной хроматографии.

Из данных работы следует, что необходимо применять обработанный силикагель, соблюдая возможно большую разницу в соотношении исследуемой смеси и силикагеля для большей селективности разделения парафинов, олефинов и ароматических углеводородов.

Вышеизложенные результаты проверялись следующей серией опытов, в которой разделению подвергалась уже более сложная смесь № 4, состоящая из парафинов, олефинов, ароматических углеводородов и кислородных соединений.



Сравнение хроматограмм, полученных методом вытеснения при соотношении 1 : 16 (вытеснитель — изобутанол) и 1 : 24 (вытеснитель — этанол), позволяет сделать следующие выводы.

Селективность разделения недостаточна даже при соотношении исследуемой смеси и силикагеля, равном 1 : 24 (рис. 7). Сильно перекрываются компоненты соседних групп, как например, парафины и олефины, олефины и ароматические углеводороды, и особенно сильно-ароматические углеводороды и кислородные соединения. Как и в случае газожидкостной хроматографии, в обычной адсорбционной хроматографии твердое тело — жидкость, возникает проблема «хвостов». Как видно из рис. 7, все углеводороды образуют «хвосты» и в конце хроматограммы, во фракции кислородных соединений встречаются в большем или меньшем количестве представители всех углеводородных групп данной смеси.

В рамках одной группы первыми вытесняются гомологи с наибольшим молекулярным весом. Так, в первой фракции наибольшая концентрация у додекана, за ним вытесняется ундекан, в первых фракциях олефинов наибольшая концентрация у гексадецена-1, за ним додецена-1.

Декалин вытесняется в конце парафиновых углеводородов, наряду с этим он присутствует в достаточно больших количествах во фракции олефиновых и ароматических углеводородов. Из ароматических углеводородов наиболее легко вытесняются алкилароматические, конец ароматической фракции обогащен нафтароматическими углеводородами — тетралином и инданом.

Аналогично, как и при опытах со смесью № 3, большое влияние на результат выделения кислородных соединений оказывает характер сольвента. С помощью изобутанола и этанола ни метилгептилкетона, ни ацетофенона вытеснить с силикагеля полностью не удалось.

Из материального баланса хроматограмм метода вытеснения следует, что наибольшие потери пришлись на долю кислородных соединений. Отсюда можно сделать вывод о том, что во фракциях 180—250° сланцевой смолы, богатых кислородными соединениями, в том числе и кетонами, методом вытеснительной хроматографии при применении в качестве вытеснителя спирта точного соотношения групп определить нельзя.

Из сравнения хроматограмм, полученных методами вытеснения и проявления, видно, что на хроматограмме проявления (рис. 8) компоненты разделились более селективно. При соотношении исследуемой смеси и силикагеля (1 : 11,6) разделение произошло более четко, чем в случае метода вытеснения. Селективность обработанного силикагеля все же меньше селективности необработанного. Это проявляется в большем перекрытии парафиновой и олефиновой фракций. Ароматические углеводороды отделились от олефинов и кислородных соединений достаточно четко и на обработанном силикагеле. Закономерности порядка вытеснения внутри групп, установленные в вытеснительной хроматографии, справедливы и для метода проявления.

Таким образом, опыты со смесью № 4 подтвердили выводы, сделанные при работе со смесью № 3.

В заключение следует отметить, что газохроматографический метод позволил вскрыть особенности анализа углеводородов и некоторых кислородных соединений методом жидкостно-адсорбционной хроматографии. Уточнено распределение на силикагеле различных углеводородов как в вытеснительной, так и в проявительной хроматографии.



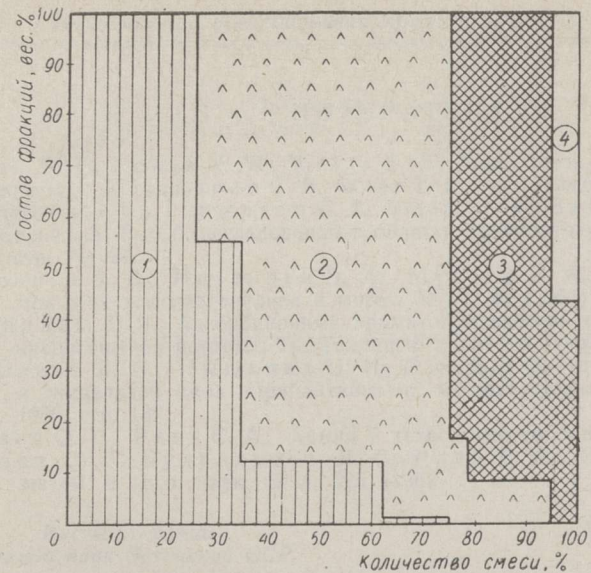


Рис. 1. Хроматограмма смеси № 1. Метод вытеснения, обработанный силикагель КСМ, соотношение весов — смесь : силикагель — 1 : 13. 1 — *n*-октан, 2 — *n*-нонен-1, 3 — *m*-ксилол, 4 — этанол.

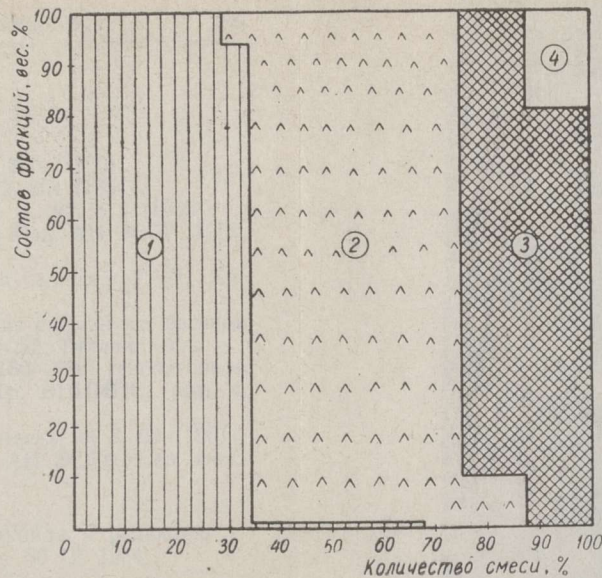


Рис. 2. Хроматограмма смеси № 1. Метод вытеснения, необработанный силикагель КСМ, соотношение весов — смесь : силикагель — 1 : 13. 1 — *n*-октан, 2 — *n*-нонен-1, 3 — *m*-ксилол, 4 — этанол.

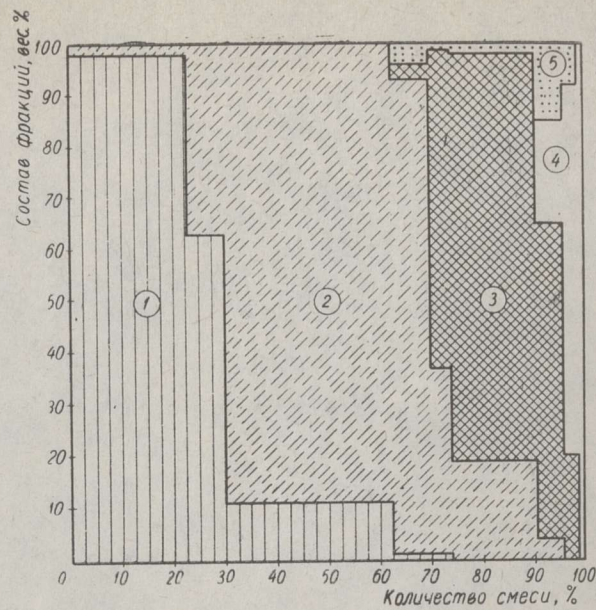


Рис. 3. Хроматограмма смеси № 2. Метод вытеснения, обработанный силикагель КСМ, соотношение весов — смесь : силикагель — 1 : 13,5. 1 — *n*-октан, 2 — 2,6-диметилпиперен-1, 3 — *m*-ксилол, 4 — этанол, 5 — полимеризат.

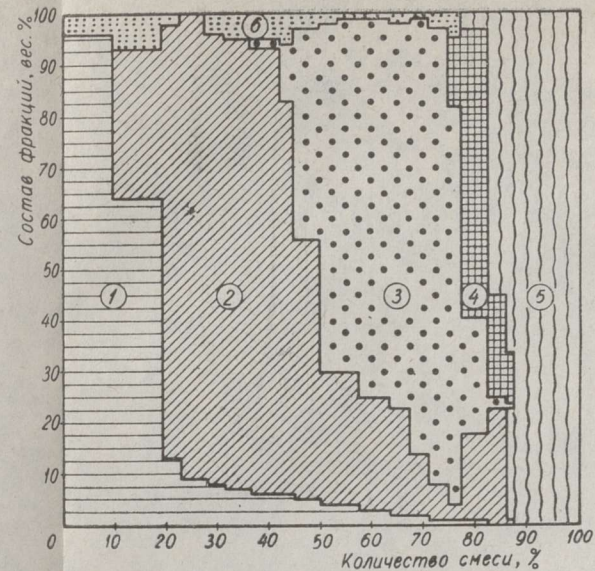


Рис. 4. Хроматограмма смеси № 3. Метод вытеснения, обработанный силикагель АСМ, соотношение весов — смесь : силикагель — 1 : 20. 1 — додекан, 2 — *n*-гексадецен-1, 3 — изоамилбензол, 4 — ди-*n*-пропилкетон, 5 — изобутанол, 6 — полимеризат.

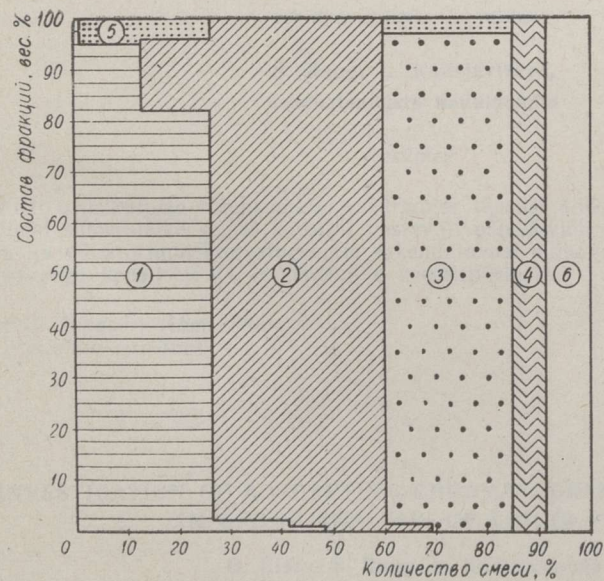


Рис. 5. Хроматограмма смеси № 3. Метод элюирования, обработанный силикагель КСМ, соотношение весов — смесь : силикагель — 1 : 20. 1 — *n*-додекан, 2 — *n*-гексадецен-1, 3 — изоамилбензол, 4 — ди-*n*-пропилкетон, 5 — полимеризат, 6 — этанол.

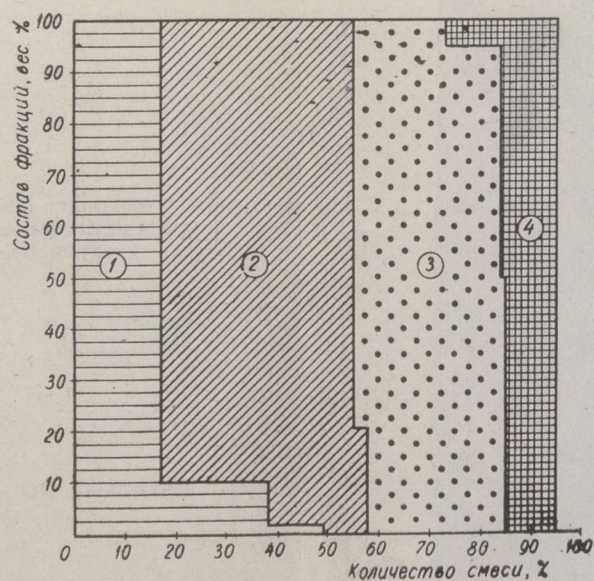


Рис. 6. Хроматограмма смеси № 3. Метод элюирования, необработанный силикагель КСМ, соотношение весов — смесь : силикагель — 1 : 10. 1 — додекан, 2 — *n*-гексадецен-1, 3 — изоамилбензол, 4 — ди-*n*-пропилкетон.

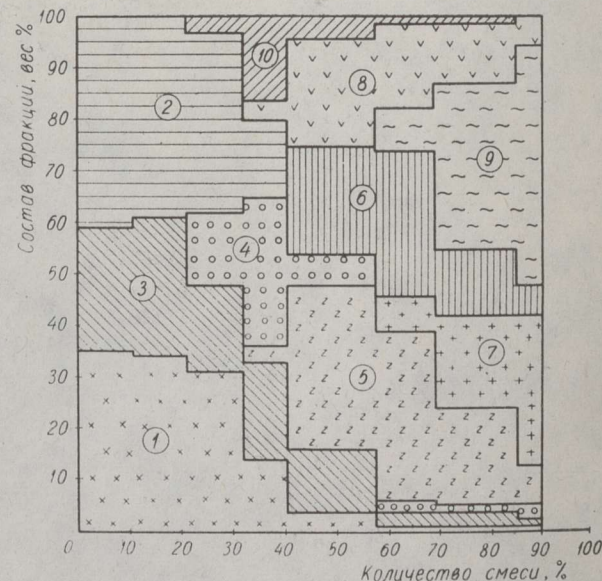


Рис. 7. Хроматограмма смеси № 4. Метод вытеснения, обработанный силикагель КСМ, соотношение весов — смесь : силикагель — 1 : 24. 1 — *n*-ундекан, 2 — *n*-додекан, 3 — декалин, 4 — гексадецен-1, 5 — 1,2,3-триметилбензол, 6 — индан, 7 — метилпиперидон, 8 — тетралин, 9 — ацетофенон, 10 — *n*-додецен-1.

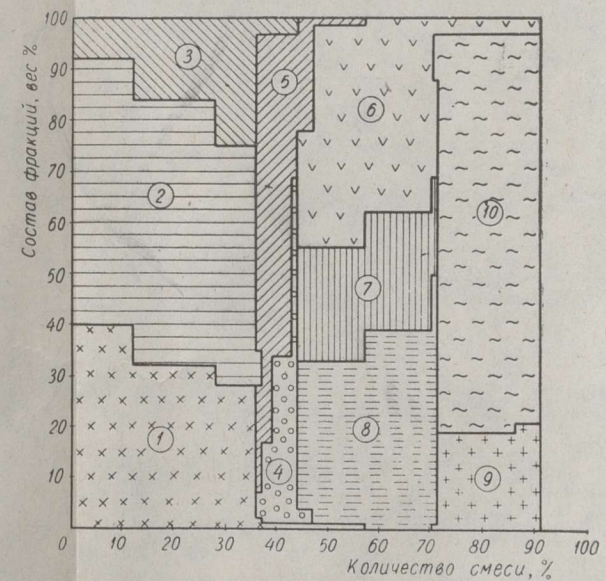


Рис. 8. Хроматограмма смеси № 4. Метод элюирования, необработанный силикагель АСМ, соотношение весов — смесь : силикагель — 1 : 11,6. 1 — *n*-ундекан; 2 — *n*-додекан, 3 — декалин, 4 — *n*-додецен-1, 5 — *n*-гексадецен-1, 6 — тетралин, 7 — индан, 8 — 1,3,5-триметилбензол, 9 — метилпиперидон, 10 — ацетофенон.



## ЛИТЕРАТУРА

1. Fink D. F., Lewis R. W., Weiss F. T., Anal. Chem., 22, 850 (1950).
2. Clerc R. J., Knicannon C. B., Wier T. P., Anal. Chem., 22, 864 (1950).
3. Dinneen G. U., Thompson C. J., Smith J. R., Ball J. S., 22, 871 (1950).
4. Киселев А. В., Сб. исследования в области хроматографии. Изд. АН ЭССР, 1952, стр. 71—97.
5. Топчиев А. В., Исхакова Э. Х., Мусаев И. А., Гальперн Г. Д., Химия и технология топлива и масел, № 11, 26 (1957).
6. Рюндаль Л. Я., Адсорбционный хроматографический анализ сланцевого бензина вращающейся реторты. Тр. Таллинск. политехн. ин-та, № 52, Таллин, 1954.
7. Гуляева Л. И., Пышкина Н. И., О составе фракций 180—330° генераторной и туннельной смол Прибалтийского месторождения. Тр. ВНИИПС, вып. 4, 1955, стр. 137.
8. Эйзен О. Г., Ранг С. А., Химия и технология топлив и масел, № 6, 29 (1961).
9. Эйзен О. Г., Кудрявцева Л. С., Ранг С. А., Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, № 4, 275 (1964).

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
30 IV 1964

ADSORPTSIIONKROMATOGRAAFILISE MEETODI UURIMINE  
VEDELKÜTUSTE RÜHMKOOSTISE MÄÄRAMISE SEISUKOHALT

O. Eisen,

tehnikateaduste kandidaat

S. Rang, L. Kudrjajtseva,

keemiataaduste kandidaadid

Resümee

Uuriti vedelkütuste rühmkooistise määramise täpsust silikageelil kromatografeerides. Kunstlikud süsivesinike segud koostati vastavalt põlevkiviõli koostisele. Näidatakse elueerimis- ja väljatõrjumiskromatograafia rakendatavust silikageeli eri markidel vastavalt uuritava segu koostisele ja fraktsioonide keemipiiridele.

Eesti NSV Teaduste Akadeemia  
Keemia Instituut

Saabus toimetusse  
30. IV 1964

INVESTIGATION OF ADSORPTION CHROMATOGRAPHY ON SILICAGEL  
IN GROUP ANALYSIS OF LIQUID FUEL

O. Eisen, S. Rang, L. Kudryavtseva

Summary

The precision of chromatographic adsorption method in group analysis of liquid fuels has been investigated. The artificial mixtures were made according to the composition of fractions of Estonian shale oil. The applicability of the elution and the development methods of adsorption chromatography on various silicagel marks depending on the composition and boiling ranges of the initial mixture have been discussed.

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

Received  
April 30th, 1964