

**СОСТАВ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРОДУКТАХ СИНТЕЗА
ИЗ ОКСИ УГЛЕРОДА И ВОДЯНОГО ПАРА**

А. В. КРАВЦОВ, И. В. ГОНЧАРОВ, А. К. ГОЛОВКО

(Представлена научно-методическим семинаром органических кафедр
химико-технологического факультета)

Перспективность синтезов на основе окиси углерода во многом зависит от селективности протекания процесса по тем или иным компонентам. С этой целью совершенно необходимо определение компонентного состава образующихся веществ. Заключение, сделанные на основании анализа функциональных групп, давали неполную информацию. Большинство исследователей придерживались мнения, что углеводородная часть представлена *n*-парафинами и *n*-олефинами α -строения, а парафины и олефины изостроения совсем не образуются [1].

В последние годы, благодаря бурному развитию техники газожидкостной хроматографии, анализ многокомпонентных органических смесей стал более доступным. Для упрощения анализов нами разработана методика разделения исходной смеси на группы соединений с использованием результатов работ [2, 3].

С целью определения среднего молекулярного веса и фракционного состава образующегося продукта проводился анализ без предварительного выделения спиртов и кислот на лабораторном хроматографе марки ЛХМ-7А с детектором по теплопроводности. Газ-носитель — гелий. Хроматографическая колонка, стальная, длиной 2 м, внутренним диаметром 4 мм, работала в режиме линейного программирования температуры от 50 до 220°C со скоростью 9°C в минуту. В качестве неподвижной фазы использовался силиконовый эластомер Е-301, нанесенный на хроматон — *N* в количестве 5% от веса носителя.

Компоненты анализируемой смеси элюируются в следующем порядке: изоолефины, изопарафины, *n*-олефины, *n*-парафины. Относительно четкое разделение достигается только между соединениями с разным числом атомов в молекуле.

Образующаяся после синтеза смесь представлена парафиновыми и олефиновыми углеводородами с числом атомов углерода в молекуле от 5 до 20. Наряду с *n*-парафинами и α -олефинами присутствуют соединения изостроения, количество которых значительно меньше, чем соединений нормального строения.

Для установления более детального состава жидкого продукта фракция углеводородов, выкипающая до 130°C, подвергалась хроматографическому анализу на капиллярной колонке. Анализ выполнялся на хроматографе марки «Хром-2» с пламенно-ионизационным детектором. Использовалась медная колонка длиной 90 м и внутренним диаметром 0,25 мм, которая работала в изотермическом режиме при

Таблица I

Идентификация углеводородов жидкого продукта синтеза из окиси углерода
и водяного пара фракции C₅—C₈

№ пика на хро- мато- грамме	Соедине- ние	Индекс удержи- вания при 80°C		№ пика на хро- мато- грамме	Соедине- ние	Индекс удержи- вания при 80°C	
		по литер. данным	расчет- ный			по литер. данным	расчет- ный
1	2	3	4	5	6	7	8
6	3-метил- бутен-1	450,0	447,5	42	гептен-3 (тр)+неи- дентиф. па- рафин	688,0	689,0
7	2-метил- бутан	474,0	474,2				
8	пентен-1	484,0	483,2	43	гептен-3 (цис)+1,2- диметил- циклопен- тан (тр)	691,0	691,0
9	2-метил- бутен-1	498,1	497,2				
10	н-пентен	500,0	500,0				
11	пентен-2 (тр)	504,2	505,1	44	3-этилпен- тен-2	697,0	696,8
12	пентен-2 (цис)	508,0	507,7	45	н-гептан+ гептен-2 (тр)	700,0	700,0
13	2-метил- бутен-2	516,3	517,2	46	гептен-2 (цис)	703,8	703,6
14	неиден- тиф. па- рафин	—	539,2	47	2,3-диме- тилпентен-2 (тр)	706,0	707,1
15	4-метил- пентен-1	550,1	550,8	48	неидентиф. олефин	—	711,5
16	3-метил- пентен-1	551,5	553,0	49	неидентиф. олефин	—	717,2
17	4-метил- пентен-2 (цис)	558,0	556,6				
18	4-метил- пентен-2 (тр)	564,0	565,0	50	3,5-диме- тилгексен-1 +1,2-диме- тилцикло- пентан (цис)	723,0	724,2
19	2-метил- пентан+ +2-метил- пентен-1	568,0	567,6	51	неидентиф. парафин	—	728,5
20	гексен-1	583,0	581,7	52	2,5-диме- тилгексан+ +неиден- тиф. олефин	—	730,5
21	3-метил- пентан	586,5	588,1				
22	гексен-3 (цис+тр)	592,0	593,3	53	метилгек- сан	733,6	731,1
23	гексен-2 (тр)	598,0	597,7	54	2,4-диме- тилгексан	736,0	738,3
24	н-гексан	600,0	600,0	55	3-метил- гептен-1+ +этилцик- лопентан	742,0	741,6
25	гексен-2 (цис)	603,0	603,6				
26	3-метил- пентен-2 (тр)	604,3	605,5	56	неидентиф. олефин	—	745,6
					неидентиф. олефин	—	747,1

1	2	3	4	5	6	7	8
27	3-метилпентен-2 (цис)	613,8	614,1	57	6-метилгептен-1	750,0	751,8
28	2, 3-диметилпентен-2	626,0	626,7	58	3-этилпентен-1	753,2	753,9
29	метилциклопентен	629,0	628,9	59	5-метилгептен-1	757,0	756,2
30	2, 4-диметилпентан + неидентиф. олефин	632,0	630,1	60	неидентиф. парафин	—	758,2
31	3-метилгексен-1	645,0	646,0	61	2,3-диметилгексан	762,6	763,4
32	5-метилгексен-1	652,0	653,0	62	2-метилгептан	766,6	766,6
33	4-метилгексен-1	659,0	660,4	63	3,4-диметилгексан	770,1	771,0
34	5-метилгексен-2 (тр) + циклогексан	661,0	660,8	64	2-метилгептен-2 (тр)	774,7	775,0
35	4-метилгексен-2 (тр)	665,0	664,2	65	2-метилгептен-1	779,0	778,0
36	2-метилгексан	667,8	666,8	66	октен-1	781,0	781,0
37	5-метилгексен-2 (цис)	668,0	668,0	67	3-метилгептен-3	785,0	784,0
38	2,3-диметилпентан	673,6	772,7	68	октен-3 (тр)	788,5	788,0
39	3-метилгексан	677,6	677,6	72	октен-3 (цис) + неидентиф. парафин	788,7	789,3
40	гептен-1	682,0	681,8	73	2-метилгептен-2 (цис) + 3-метилгексен-2 (цис)	792,0	790,1
41	3-метилгексен-3 (тр) + 3-этилпентан	686,0	686,7	74	неидентиф. парафин	—	791,4
				75	«—»	—	794,0
				76	октен-2 (тр)	797,2	797,2
					n-октен	800,0	800,0
					октен-2 (цис)	802,4	803,0

80°C. В качестве жидкой фазы был использован сквалан, нанесенный на стенки капилляра из 10% раствора в гексане.

Идентификация компонентов осуществлялась по эталонам (n-парафины, гексен-1, гептен-1), а также путем сравнения полученных характеристик удерживания с имеющимися данными в литературе [4, 5], где приведены индексы удерживания Ковача для некоторых парафиновых и олефиновых углеводородов. Для проверки правильности идентификации из общей смеси обработкой серной кислотой с фосфорным ангидридом селективно удалялись олефины, а оставшаяся парафино-нафтеновая часть вновь подвергалась хроматографическому разделению. Состав фракции C₅—C₈ представлен в табл. 1.

В этой довольно узкой фракции обнаружено 83 компонента, из которых 11 неидентифицировано. Большая часть присутствующих ве-

ществ относится к классу алкенов — 55 компонентов. На долю метано-нафтеновых углеводородов приходится 28 компонентов, из них 5 соединений — нафтенy. Ароматических соединений не обнаружено.

Кроме α -олефинов в исследуемой смеси обнаружены олефины с положением двойной связи внутри углеродной цепи. Изомерный состав образующихся парафинов и олефинов представлен в основном моно- и диметилсодержащими соединениями. Также присутствует небольшое количество этилзамещенных парафинов и олефинов.

После химического выделения спирты и кислоты анализировались на хроматографе марки ЛХМ-7А с детектором по теплопроводности. В качестве неподвижной фазы использовалась «ПЭГА» (полиэтиленгликольадипинат), нанесенная в количестве 5% весовых на полимерный твердый носитель полисорб-1. Газ-носитель — гелий. Колонка стальная длиной 1 м и внутренним диаметром 4 мм работала в режиме линейного программирования температуры от 70 до 270°C.

Из наших результатов, представленных в табл. 2, видно, что в исследуемой смеси присутствуют спирты и кислоты состава C_{11} — C_{12} . Отмечено присутствие небольших количеств спиртов и кислот изостроения.

Результаты анализа распределения компонентов по числу углеродных атомов в молекуле позволили выявить одну интересную закономерность. Соотношение между парафиновыми и олефиновыми углеводородами находится в прямой зависимости от длины углеродной цепи и с ростом последней увеличивается в пользу парафинов.

Количественные соотношения между образующимися компонентами существенно зависят от условий синтеза и типа катализатора, но в любом случае количество соединений нормального строения всегда больше соединений изостроения, количество олефинов с положением двойной связи у крайнего атома углерода всегда больше, чем количество олефинов с внутренним положением двойной связи. В составе кислот и спиртов меньше расхождений с литературными данными [6]. И в спиртах, и в кислотах большую часть составляют низшие соединения. С увеличением длины углеродной цепи их количество падает.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Ф. Богданов. Труды ИГИ АН СССР, № 18, стр. 34, 1962.
2. М. Н. Манаков, Ю. Н. Богословский, И. И. Лебедев, Ф. Хасан, В. В. Эльманович, В. Р. Зарецкая. «Нефтехимия», 1969, 9, стр. 253.
3. С. М. Локтев. В кн.: «Высшие жирные спирты», М., «Химия», 1970, 166.
4. В. Харрис, Г. Хэбгуд. Газовая хроматография с программированием температуры. М., «Мир», 1968.
5. И. И. Лулова, С. И. Леонтьева, А. К. Федосова. В сб.: «Успехи газовой хроматографии». Вып. 2. Казань, 1970, стр. 141.
6. Н. Kölbl, J. Huschel, H. Hammer. Liebig Ann., 32, 8, 1960.

Таблица 2

Компонентный состав спиртов и кислот, выделенных из жидкого продукта

Число атомов углерода в молекуле	Содержание, % вес			
	масляный слой		водный слой	
	спирты	кислоты	спирты	кислоты
1	1,3	—	11,4	19,7
2	2,6	5,7	9,2	12,1
3	4,8	6,3	5,1	7,8
4	6,5	4,2	3,5	3,9
5	9,3	4,8	—	2,6
6	8,8	6,0	—	—
7	8,6	5,7	—	—
8	7,4	5,2	—	—
9	7,1	4,4	—	—
10	6,9	4,3	—	—
11	4,7	4,1	—	—
12	3,6	3,8	—	—