

**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  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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

Идентификация углеводородов жидкого продукта синтеза из окиси углерода и водяного пара фракции C<sub>5</sub>—C<sub>8</sub>

№ пика на хроматограмме	Соединение	Индекс удерживания при 80°C		№ пика на хроматограмме	Соединение	Индекс удерживания при 80°C	
		по литер. данным	расчетный			по литер. данным	расчетный
1	2	3	4	5	6	7	8
6	3-метилбутен-1	450,0	447,5	42	гептен-3 (тр) + неидентиф. парафин	688,0	689,0
7	2-метилбутан	474,0	474,2	43	гептен-3 (цис) + 1,2-диметилциклопентан (тр)	691,0	691,0
8	пентен-1	484,0	483,2				
9	2-метилбутен-1	498,1	497,2	44	3-этилпентен-2	697,0	696,8
10	н-пентен	500,0	500,0				
11	пентен-2 (тр)	504,2	505,1	45	н-гептан + гептен-2 (тр)	700,0	700,0
12	пентен-2 (цис)	508,0	507,7				
13	2-метилбутен-2	516,3	517,2	46	гептен-2 (цис)	702,8	703,6
14	неидентиф. парафин	—	539,2				
15	4-метилпентен-1	550,1	550,8	48	неидентиф. олефин	—	711,5
16	3-метилпентен-1	551,5	553,0				
17	4-метилпентен-2 (цис)	558,0	556,6	49	неидентиф. олефин	—	717,2
18	4-метилпентен-2 (тр)	564,0	565,0				
19	2-метилпентан + 2-метилпентен-1	568,0	567,6	51	2,5-диметилгексан + неидентиф. олефин	—	730,5
20	гексен-1	583,0	581,7				
21	3-метилпентан	586,5	588,1	53	метилгексан	733,6	731,1
22	гексен-3 (цис + тр)	592,0	593,3				
23	гексен-2 (тр)	598,0	597,7	54	3-метилгептен-1 + этилциклопентан	736,0	738,3
24	н-гексан	600,0	600,0				
25	гексен-2 (цис)	603,0	603,6	55	неидентиф. олефин	—	745,6
26	3-метилпентен-2 (тр)	604,3	605,5				
				56	неидентиф. олефин	—	747,1

1	2	3	4	5	6	7	8
27	3-метил- пентен-2 (цис)	613,8	614,1	57	6-метил- гептен-1	750,0	751,8
28	2, 3-диме- тилпен- тен-2	626,0	626,7	58	3-этилпен- тен-1	753,2	753,9
29	метилцик- лопентен	629,0	628,9	59	5-метилгеп- тен-1	757,0	756,2
30	2, 4-диме- тилпен- тан+неи- дентиф. олефин	632,0	630,1	60	неидентиф. парафин	—	758,2
31	3-метил- гексен-1	645,0	646,0	61	2,3-диме- тилгексан	762,6	763,4
32	5-метил- гексен-1	652,0	653,0	62	2-метилгеп- тан	766,6	766,6
33	4-метилгек- сен-1	659,0	660,4	63	3,4-диме- тилгексан	770,1	771,0
34	5-метилгек- сен-2 (тр)+цик- логексан	661,0	660,8	64	2-метилгеп- тен-2 (тр)	774,7	775,0
35	4-метилгек- сен-2 (тр)	665,0	664,2	65	2-метилгеп- тен-1	779,0	778,0
36	2-метилгек- сан	667,8	666,8	66	октен-1	781,0	781,0
37	5-метилгек- сен-2 (цис)	668,0	668,0	67	3-метил- гептен-3	785,0	784,0
38	2,3-диме- тилпентан	673,6	772,7	68	октен-3 (тр)	788,5	788,0
39	3-метилгек- сан	677,6	677,6	69	октен-3 (цис)+неи- дентиф. па- рафин	788,7	789,3
40	гептен-1	682,0	681,8	70	2-метил- гептен-2 (цис)+3- метилгек- сен-2 (цис)	792,0	790,1
41	3-метил- гексен-3 (тр)+3- этилпентан	686,0	686,7	71	неидентиф. парафин	—	791,4
				72	«—»	—	794,0
				73	октен-2 (тр)	797,2	797,2
				74	н-октен	800,0	800,0
				75	октен-2 (цис)	802,4	803,0
				76			

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

Идентификация компонентов осуществлялась по эталонам (н-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 C<sub>5</sub>—C<sub>8</sub> представлен в табл. 1.

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

