

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА СМЕСИ ПРОДУКТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ СИНТЕЗЕ МАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

Г. Г. КОСТАНЯН, Л. О. УСТЯН и А. А. МОВСИСЯН

Государственный научно-исследовательский и проектный институт
полимерных клеев (г. Кировакан)

Поступило 21 IV 1969

Описывается газо-жидкостной хроматографический метод разделения и количественного определения состава продуктов, полученных при синтезе масляной кислоты из ацетальдегида через кротоновый альдегид.

Рис. 2, табл. 3, библиограф. ссылки 3.

При конденсации ацетальдегида в присутствии катализатора в кротоновый альдегид, а также при получении масляной кислоты гидрированием кротонового альдегида и последующим окислением полученного из него масляного альдегида [1] протекает ряд побочных реакций, приводящих к образованию смеси довольно сложного состава.

В настоящей статье описывается применение газо-жидкостного хроматографического метода для идентификации и количественного определения продуктов, полученных при синтезе кротонового альдегида и масляной кислоты.

Работа выполнена на хроматографе ХЛ-4. Твердым носителем служил термозоляционный диатомитовый кирпич фракции 0,25—0,50 мм, предварительно обработанный концентрированной соляной кислотой и промытый водой до отрицательной реакции на ионы хлора (реакция с 0,1 н раствором азотнокислого серебра), высушенный при температуре 120° и прокаленный в течение 4—5 часов в муфельной печи при 450°.

В качестве жидкой фазы были испытаны: диоктилсебацат, трикрезилфосфат, дибутил-, диоктил- и динонилфталаты, силиконовое масло марки Д-1 в смеси со стеариновой или себациновой кислотами и полиэтиленгликольадипинат (ПЭГА). Обработка твердого носителя жидкой фазой проводилась согласно методике, описанной в литературе [2].

С целью нахождения оптимальных условий, при которых разделительная колонна имеет высокую разрешающую способность и обеспечивает полное разделение всех составных компонентов смеси, опыты проводились в интервалах температуры для кротонового альдегида-

сырца 80—95° для масляной кислоты-сырца 125—140°. Газом-носителем служил водород со скоростью 1,5—4,5 л/час. Длина колонки 4 м. Количество жидкой фазы составляло 5—30, а стеариновой или себаценовой кислоты 1—3% веса твердого носителя. Было установлено, что кротоновый альдегид-сырец всегда содержит до 5% воды. Жидкие фазы: диоктилсебацнат, дибутил-, диоктил- и динонилфталаты — оказались непригодными для разделения проб, содержащих даже незначительные количества воды. Сравнительно хорошее разделение как воды, так и других составных компонентов кротонового альдегида-сырца и масляной кислоты-сырца, наблюдалось на жидкой фазе ПЭГА. Оптимальные значения параметров разделения, найденные экспериментально, приводятся в таблице 1.

Таблица 1

Оптимальные значения параметров разделения
составных компонентов кротонового альдегида-сырца
и масляной кислоты-сырца

П а р а м е т р ы	Разделение компонентов	
	кротонового альдегида- сырца	масляной кислоты- сырца
Длина колонки, м	4	4
Внутренний диаметр колонки, мм	6	6
Температура колонки, °С	88	135
Количество жидкой фазы, % . . .	23	26
Расход газа-носителя (водорода), л/час	4,5	2,8
Количество пробы, мкл	40	50
Ток детектора, ма	120	140
Зернение твердого носителя, мм	0,25—0,50	0,25—0,50
Неподвижная жидкая фаза	ПЭГА	ПЭГА

Проба вводилась в испаритель при помощи медицинского шприца на 1 мл, с ценой деления 0,01 мл. Количество пробы 40—50 мкл оказалось достаточным для получения заметного сигнала детектора и регистрации компонентов, присутствующих в смеси лишь в виде следов (диэтиловый эфир, акролеин, метилацетат, этилацетат и т. д.).

На рисунках 1, 2 приводятся хроматограммы полного разделения составных компонентов кротонового альдегида-сырца и масляной кислоты-сырца, полученных на лабораторных установках. Идентификация отдельных компонентов в смеси проводилась методом предварительного введения вещества, наличие которого было установлено или предполагалось. Количественный расчет проводился методом нормализации площадей пиков [3] с учетом поправочных коэффициентов (K) каждого компонента. При этом значение поправочного коэффициента для неидентифицированных компонентов условно было принято равным 1,20. Поправочные коэффициенты рассчитывались из отношения заданной концентрации компонентов в искусственной смеси в % (вес.)

к концентрации, полученной при расчете методом нормализации площадей пиков, без учета поправочных коэффициентов.

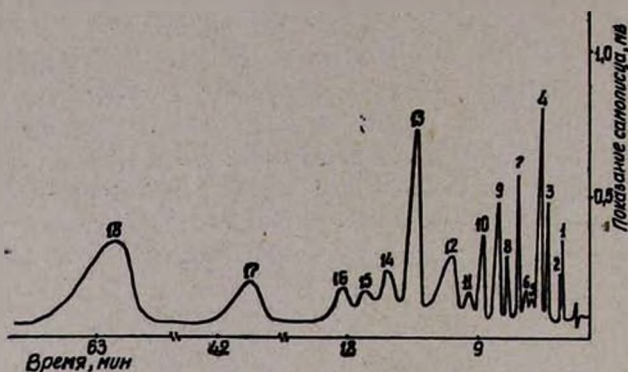


Рис. 1. Хроматограмма разделения кротонового альдегида-сырца: 1 — воздух; 2 — ацетилен; 3 — диэтиловый эфир; 4 — ацетальдегид; 5 — акролеин; 6 — метилацетат; 7 — ацетон; 8 — винилацетат; 9 — этиловый спирт; 10 — этилацетат; 11 — пропиловый спирт; 12 — вода; 13 — кротоновый альдегид; 14 — пропилацетат; 15 — изобутиловый спирт; 16 — *n*-бутиловый спирт; 17 — уксусная кислота.

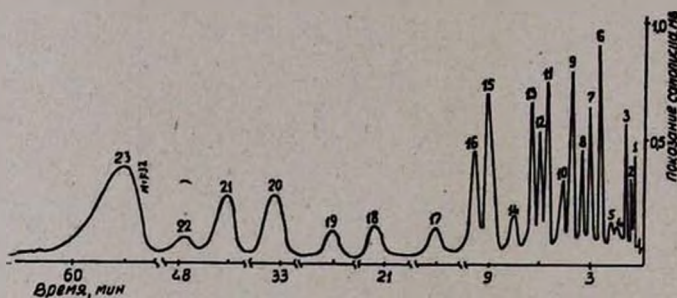


Рис. 2. Хроматограмма разделения масляной кислоты-сырца: 1 — воздух; 2 — ацетилен; 3 — диэтиловый эфир; 4 — ацетальдегид; 5 — акролеин; 6 — метилацетат; 7 — ацетон; 8 — винилацетат; 9 — масляный альдегид; 10 — этиловый спирт; 11 — этилацетат; 12 — пропиловый спирт; 13 — не идентифицирован; 14 — кротоновый альдегид; 15 — пропилацетат; 16 — не идентифицирован; 17 — бутилацетат; 18 — ацетилацетон; 19 — муравьиная кислота; 20 — уксусная кислота; 21 — пропионовая кислота; 22 — изомасляная кислота; 23 — *n*-масляная кислота.

Результаты количественного расчета некоторых хроматограмм, а также значения удерживаемых объемов поправочных коэффициентов (K) отдельных компонентов, найденные экспериментально, приводятся в таблицах 2, 3.

Установлено, что пропионовая и акриловая кислоты, содержащиеся в масляной кислоте в виде примесей, в принятых нами условиях анализа не разделяются и выходят из колонки под одним пиком.

Продолжительность разделения кротонового альдегида-сырца 60 мин, масляной кислоты-сырца — 65 мин. Чувствительность метода по ацетону 0,001% (вес.).

Таблица 2

Значения относительных удерживаемых объемов и поправочных коэффициентов составных компонентов смеси

Составной компонент	Значения относительных удерживаемых объемов компонентов по отношению к ацетону		Значения поправочных коэф. компонентов по отношению к ацетону
	жидкая фаза ПЭГА		
	23°/о	26°/о	
	температура разделения, °С		
	88	135	
Ацетилен	0,17	0,25	—
Диэтиловый эфир	0,45	0,37	0,90
Ацетальдегид	0,59	0,58	1,45
Акролеин	0,77	0,70	1,48
Метилацетат	0,85	0,79	1,07
Ацетон	1,00	1,00	1,00
Винилацетат	1,24	1,17	1,00
Масляный альдегид	—	1,35	1,48
Этиловый спирт	1,39	1,57	1,12
Этилацетат	1,82	1,80	1,26
<i>n</i> -Пропиловый спирт	2,04	2,23	1,45
Неидентифицированный компонент	—	2,28	—
В о д а	2,32	—	0,95
Кротоновый альдегид	3,16	2,77	1,32
Пропилацетат	3,80	3,52	1,12
Неидентифицированный компонент	—	3,85	—
Изобутиловый спирт	4,15	—	1,20
<i>n</i> -Бутиловый спирт	4,75	—	1,11
Бутилацетат	8,72	5,32	1,27
Ацетилацетон	—	7,47	1,24
Муравьиная кислота	—	9,65	1,20
Уксусная кислота	13,53	11,68	1,15
Пропионовая кислота	—	15,67	1,32
Изомасляная кислота	—	17,25	1,42
<i>n</i> -Масляная кислота	—	21,03	1,28

Таблица 3

Результаты количественной расшифровки хроматограмм
масляной кислоты-сырца и кротонового альдегида-сырца

Компоненты	С о с т а в, %			
	кротоновый альдегид-сырец		масляная кислота-сырец	
Ацетилен	0,06	0,0	0,09	0,04
Диэтиловый эфир	0,01	0,79	0,01	0,01
Ацетальдегид	71,32	63,42	0,04	0,17
Акролен	0,10	0,15	0,01	0,0
Метилацетат	0,75	0,31	0,04	0,03
Ацетон	0,13	1,52	0,01	0,01
Винилацетат	2,51	2,20	0,02	0,03
Масляный альдегид	—	—	0,07	0,04
Этиловый спирт	4,22	4,55	0,02	0,05
Этилацетат	—	2,12	—	0,07
n-Пропиловый спирт	—	—	0,07	0,14
Неидентифицированный компонент	—	—	0,08	0,07
В о д а	5,48	3,13	—	—
Кротоновый альдегид	9,06	8,60	0,13	0,01
Пропилацетат	0,15	0,46	0,57	0,97
Неидентифицированный компонент	—	—	0,34	0,52
Изобутиловый спирт	0,11	0,11	—	—
n-Бутиловый спирт	0,10	3,25	—	—
Бутилацетат	—	—	0,07	0,10
Ацетилацетон	—	—	0,19	0,12
Муравьиная кислота	—	9,39	0,21	3,77
Пропионовая кислота	—	—	1,48	2,61
Изомасляная кислота	—	—	0,34	0,56
n-Масляная кислота	—	—	96,17	90,68

ԿԱՐԱԳԱԹՎԻ ՍԻՆԹԵԶԻ ԸՆԹԱՑՔՈՒՄ ՍՏԱՅՎՈՂ ԽԱՌՆՈՒՐԴԻ
ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ՔՐՈՄԱՏԱԳՐԱՖԻԱԿԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄ

Հ. Հ. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ, Լ. Օ. ՈՒՍՅԱՆ և Ա. Ա. ՄՈՎՍԻՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Մշակված է քացախալոհենիդից կրոտոնալդենիդի և կրոտոնալդենիդից կա-
րագաթթվի սինթեզի ժամանակ ստացվող նյութերի խառնուրդի բաժանման
և բաղադրության քանակական որոշման գազա-հեղուկային քրոմատագրա-
ֆիական եղանակով Բաժանումը կատարվում է համապատասխանաբար 88 և
136°-ում, պլուլեթիլենգլիկոլադիպինատի 23 և 26%-անոց լուծույթներ (ըստ
պինդ կրող ֆազի) և նախօրոք մշակված դիատոմիտային հրակալուն աղյուսի

0,25—0,55 մմ մասնիկներով լցված 4 մ երկարությույն և 6 մմ տրամագիծ ունեցող սլուշակաթսաներում: Ռեպես կրող դադ ծառայել է 4,5 և 2,8 լ/ժամ արագությամբ ջրածնի հոսանքը:

Չդառած կրոտոնալդեհիդի մեջ հալոնաբերվել և քանակապես որոշվել են 17, իսկ չդառած կարագաթթվի մեջ՝ 23 առանձին բաղադրիչներ: Անալիզի տևողությունն է 60—65 րոպե, իսկ զգայունությունն ըստ ացետոնի՝ $0,001^0/0$:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. С. Егикян, А. Е. Акопян, Арм. хим. ж., 20 401 (1967).
2. Э. Байер, Хроматография газов, Изд. ИЛ, Москва, 1961, стр. 104.
3. С. Д. Ногарс, Р. С. Джуваш, Газо-жидкостная хроматография, Изд. „Недра“, Ленинград, 1966, стр. 278.