

O niektorých problémoch analýzy produktov oxosyntézy

M. ŠINGLIAR, J. BRIDA, V. SPIŠSKÝ

*Výskumný ústav pre petrochémiu,
Nováky*

Pri použití polyetylén glykolu 4000 ako zakotvenej fázy a póroviny ako nosiča butyraldehydy nereagujú so zakotvenou fázou, ani sa nesorbujú na nosiči. Výsledky ϵ - ϵ' dobre reprodukovateľné a závislosť výšky vlny od množstva aldehydov je lineárna.

Pre analýzu surového oxoproduktu sa zhotovil prístroj s krátkou predkolónou, v ktorej sa zachytia vysokovrúce podiely a potom sa obráteným tokom nosného plynu vymývajú von. Súčasne v rozdeľovacej kolóne prebieha oddelenie hlavných zložiek oxoproduktu.

Surový produkt oxonácie propylénu je zložitá a pestrá zmes viacerých typov látok, ako sú aldehydy, alkoholy, étery, estery, kyseliny, aldoly a acetály. Ich pomerné zastúpenie v surovom produkte je určované technologickým režimom. Analýza takejto zmesi je náročná a na úplný rozbor je potrebné kombinovať chemické i chromatografické metódy. Plynovou chromatografiou možno určovať množstvá jednotlivých izomérov, zatiaľ čo chemická analýza je vhodná na stanovenie úhrnného množstva jednotlivých typov látok.

V predchádzajúcej práci sme experimentálne zistili, že na stanovenie obsahu hlavných zložiek v surovom oxoprodukte najvhodnejšou zakotvenou fázou je polyetylén glykol 4000 alebo polyetylén glykoladipát [1]. Od tých čias sa na oddelenie podobných látok úspešne použili aj iné druhy zakotvených fáz, ako sú trietanolamín [2], dietyléster kyseliny vínnej [3], kondenzát etylén-oxidu a propylén-oxidu [4], prípadne polyetylén glykol s malým množstvom ricínového oleja [5]. Veľmi zaujímavá je však práca C. F. Cullisa a spolupracovníkov [6], ktorí zistili, že na náplni polyetylén glykol—Firebrick C-22 izobutyraldehyd a aldehydy po ňom eluujúce nedávali reprodukovateľné výsledky.

Študovali sme hlbšie otázku reprodukovateľnosti chromatografickej analýzy surového oxoproduktu a prišli sme k záveru, že môžu byť dve príčiny, spôsobujúce nereprodukovateľnosť výsledkov. Je to veľká reaktívnosť aldehydov a zanášanie chromatografickej kolóny vyššievrúcimi podielmi.

Je známe, že butyraldehydy sú látky veľmi ľahko reagujúce i za normálnej teploty; s alkoholmi vytvárajú acetály, na vzduchu sa oxidujú na príslušné kyseliny, v slabo alkalickom prostredí podliehajú aldolizácii. Je preto namieste otázka, či aldehydy nereagujú s polyetylén glykolom, keď sa tento použije ako zakotvená fáza, prípadne či nenastáva nevratná sorpcia aldehydu na nosič.

Všetkými samovoľnými reakciami butyraldehydov vznikajú látky, ktoré majú vysoký bod varu, a preto elujú z chromatografickej kolóny pomerne

neskoro. Samotný oxoprodukt, ako sme spomenuli, ich tiež obsahuje. Pri sériových analýzach sa môže stať, že vysokovrúce látky z predchádzajúcej analýzy zostanú v kolóne a tým čiastočne zmenia aj jej vlastnosti. Pretože elúcia týchto látok je pomalá, ich elučné krivky sú ploché a v dôsledku toho aj ťažko čitateľné. Lahko sa môže stať, že prekrývajú chromatografické krivky nasledujúcich analýz, čím sa zhoršujú kvantitatívne výsledky analýzy.

V našej práci sme sa preto zamerali na vyriešenie týchto dvoch problémov:

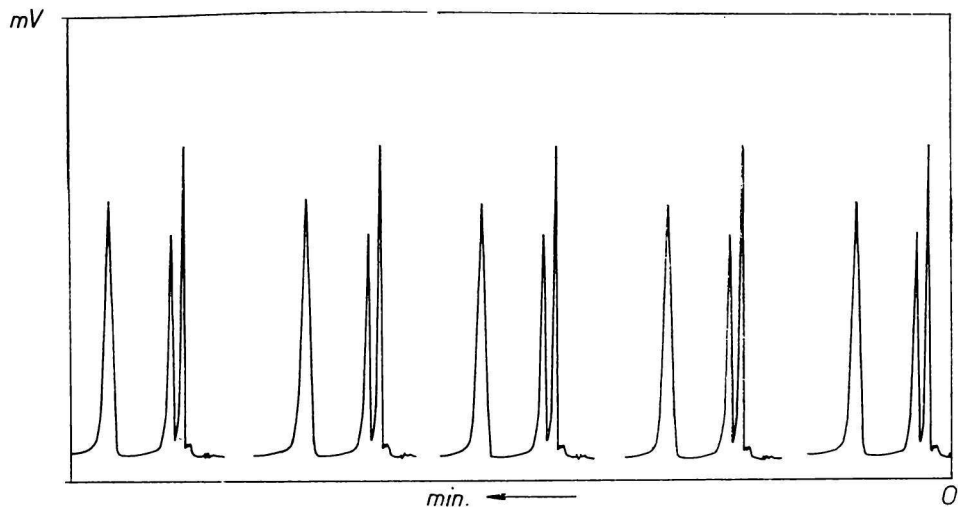
- a) preskúšať reprodukovateľnosť kvantitatívneho stanovenia zmesi butyraldehydov,
- b) odstrániť rušivý vplyv vyššievrúcich podielov.

Experimentálna časť

Z butyraldehydov bežnej obchodnej čistoty sme vysokočisté aldehydy pripravili rektifikáciou v dusíkovej atmosfére. Obsah aldehydov bol 98,5 % a 99,2 % (stanovené hydroxylamínovou metódou).

Chromatografická kolóna bola dlhá 300 cm, vnútorný priemer bol 0,6 cm. Náplň kolóny bola pórovina, zmočená 7 % polyetylén glykolu 4000. Nosný plyn bol vodík o prietoku 35 ml/min. Teplota kolóny bola 100 °C. Chromatograf bol vlastnej konštrukcie s tepelnovodivnostnou celou ako detektorom.

Pripravili sme zmes *n*-butyraldehydu a izobutyraldehydu v toluéne v pomere 25,1 % izobutyraldehydu, 21,3 % *n*-butyraldehydu a 53,6 % toluénu. Túto zmes sme mikroinjekčnou striekačkou (fy Zimmermann) dávkovali do kolóny. Dávkovalo sa 2,04 mikrolitra. Ako vidieť na obr. 1, reprodukovateľnosť vln pre obidva aldehydy je dobrá.



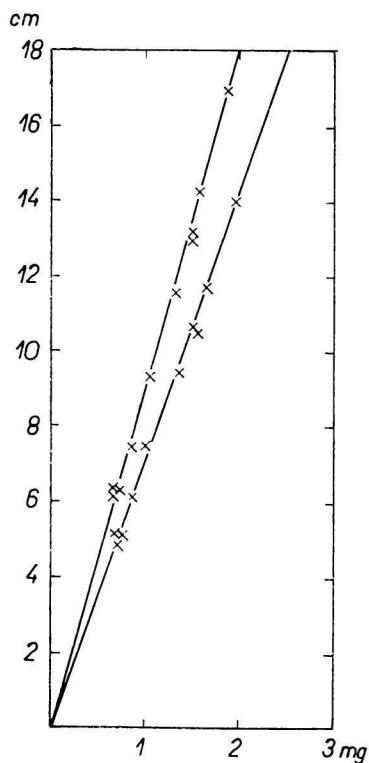
Obr. 1. Reprodukovateľnosť chromatogramu butyraldehydov na polyetylén glykole 4000 a pórovine ako nosiči.

V ďalšom sme preskúšali, či butyraldehydy nereagujú s polyetylén glykolom za podmienok ich chromatografického rozdeľovania. Pokus sme realizovali takto: Do U trubičky dlhej 0,4 m o priemere 10 mm sme dali podobnú náplň ako do chromatografickej kolóny. Trubičku sme vyhrievali v glykolovom kúpeli na 140 °C a súčasne prefukovali dusíkom o prietoku 25 ml/min. Po hodinovom prefukovaní sme trubičku očistili a odvážili. Potom sme znova prefukovali dusíkom dotiaľ, kým sa váha trubičky s náplňou neustálila. Po ustálení váhy sme začali do prúdu dusíka pridávať pomocou injekčnej striekačky butyraldehyd vo forme pár. V 10 ml plynu bolo 5,7 mg aldehydu (vypočítané z príslušného tlaku pár). Pridávanie sme opakovali 5 krát, teda celkovo sa pridalo 26 mg aldehydu. Potom sa trubička znova odvážila. Zistili sme, že váha trubičky sa ani pre izobutyraldehyd, ani pre *n*-butyraldehyd nezmenila. Z toho možno usúdiť, že butyraldehydy s polyetylén glykolom za podmienok ich chromatografického rozdeľovania nereagujú, ani sa na použité nosiče nevratne nesorbujú.

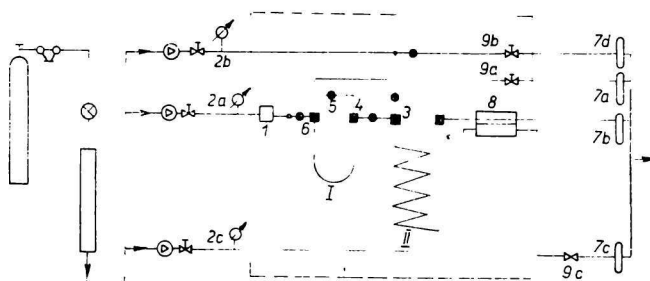
Preskúšali sme závislosť výšky vlny od množstva nadávkovaného aldehydu. Z pripravenej zmesi aldehydov sme do sklenej kapilárky nasali rôzne množstvá, kapilárku sme zatavili a odvážili. Potom sme ju dali do dávkovača chromatografickej kolóny a po 3 minútach vyhrievania sme ju posuvným piestom rozbili. Z nameraných výšok chromatografických vln izobutyraldehydu a *n*-butyraldehydu sme zostrojili kalibračné krivky. Ako vidieť na obr. 2, závislosť je v odskúšanom rozsahu lineárna.

Na základe týchto výsledkov možno povedať, že polyetylén glykol na pórovine je vhodnou náplňou i na kvantitatívne stanovenie hlavných zložiek oxoproduktu.

Uviedli sme, že surový oxoprodukt obsahuje vyššievrúce podiely, ktoré z kolóny elujú veľmi neskoro, prípadne v kolóne zostávajú. Toto spôsobuje, že kalibračné krivky treba kontrolovať aspoň 2 krát za týždeň. Aby sa zabránilo vstupu týchto nežiadúcich látok do kolóny, predradili sme pred hlavnú kolónu malú predkolónu, ktorej úlohou bolo oddeliť hlavné zložky surového oxoproduktu od vyššievrúcich zložiek. Podobný systém bol už v literatúre viackrát opísaný [7—10]. Schéma prístroja je na obr. 3.



Obr. 2. Závislosť výšky vlny od množstva butyraldehydov.



Obr. 3. Schéma prístroja s predkolónou.

Pracovný postup na prístroji

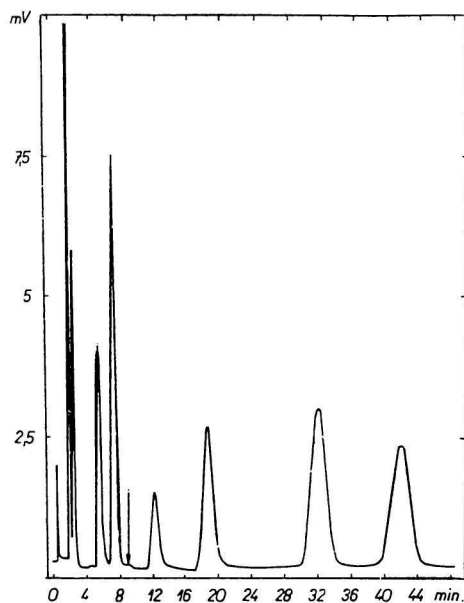
Vzorka sa nadávkuje do dávkovača 1. Prúd nosného plynu 2a ju vnesie do predkolóny I. Po čase, za ktorý prejdú hlavné produkty oxosyntézy do kolóny II, otvorí sa ventil a prúd nosného plynu 2b sa vpustí do kolóny II v mieste 3. Zároveň sa prepnú ventily 4, 5, 6 tak, aby prúd nosného plynu 2a nešiel do kolóny II, ale opačným smerom cez kolónu I a cez prietokomer 7a von do atmosféry. Súčasne prebieha v hlavnej kolóne rozdeľovanie zmesi. Jednotlivé frakcie prechádzajú cez meraciu stranu tepelnovodivostnej cely 8. Cez jej porovnávaciu stranu trvale ide nosný plyn prúdom 2c do prietokomeru 7c. Pomocný prúd nosného plynu 2b v prípade, že v rozdeľovacej kolóne proces neprebíha, ide cez prietokomer 7d von do atmosféry. Aby sa odpory v jednotlivých prúdoch nosného plynu nemenili, sú v okruhu zaradené ihlové ventily 9a, 9b, 9c, ktorými sa nareguluje prietoky na požadovanú hodnotu podľa údajov na prietokomeroch.

Chromatogram hlavných zložiek surového oxoproduktu na prístroji s predkolónou je na obr. 4.

Podmienky rozdeľovania

Dĺžka kolóny bola 50 + 400 cm, teplota kolóny i dávkovača 140 °C, náplň 7 % polyetylénglykolu 4000 na pórovine o zrnitosti 0,2—0,4 mm, množstvo náplne 11 + 96 g, prietok vodíka 42 ml/min., tlak do kolóny 0,99 atp. Chromatogram predstavuje tieto látky: vzduch, izobutyraldehyd, *n*-butyraldehyd, izobutanol, butanol, 2-etyl-4-metylpentenal, 2-etylhexenal, 2-etyl-4-metylpentanol a 2-etylhexanol.

Dĺžku predkolóny a dobu prepnutia kohútov možno určiť z chromatogramu. Z nameraných elučných časov vypočítame priemernú lineárnu rýchlosť a odmeriame šírku vln. Ak chceme kolónu prepnúť ešte pred začatím elúcie izobutyraldehydu, ktorého maximum sa prejaví za 108 sekúnd (tab. 1), 2-etylhexanol prejde za túto dobu dráhu 17 cm (koniec vlny 2-etylhexanolu). Keďže lineárna rýchlosť nosného plynu v prvej polovici kolóny je trochu menšia než priemerná rýchlosť, volíme dĺžku predkolóny 16 cm, čiže pri tejto dĺžke treba prepnúť ventily za 108 sekúnd po nadávkovaní. V našom prípade, keď je predkolóna dlhá 50 cm, možno kolónu prepnúť až za 5,4 minúty, pretože až za túto dobu prejde 2-etylhexanol predkolónou. Nakoniec treba poznamenať, že prepínanie volíme tak, aby nulová línia zapisovača mala čas ustátiť sa, pretože prepínanie prúdov nosného plynu znamená vždy porušenie kontinuity toku nosného plynu. (Na chromatograme čas prepnutia ventilov je označený dlhou šípkou.)



Obr. 4. Chromatogram hlavných zložiek oxoproduktu na prístroji s predkolónou.

Tabuľka 1

Elučné časy hlavných produktov oxosyntézy na prístroji s predkolónou

Látka	Elučné časy v minútach		
	začiatok	maximum	koniec
vzduch		0,6	0,9
izobutyraldehyd	1,7	1,8	2,3
<i>n</i> -butyraldehyd	2,3	2,4	3,3
izobutanol	5,3	5,6	6,6
<i>n</i> -butanol	6,7	7,2	8,4
2-etyl-4-metylpentenal	11,3	12,3	15,8
2-etylhexenal	17,3	18,8	24,6
2-etyl-4-metylpentanol	29,4	32,2	37,8
2-etylhexanol	39,0	42,3	47,1

О НЕКОТОРЫХ ПРОБЛЕМАХ АНАЛИЗА ПРОДУКТОВ ОКСОСИНТЕЗА

М. Шинглиар, Я. Брида, В. Спишки

Исследовательский институт нефтехимии,
Новики

Было найдено, что если полиэтиленгликоль применять в качестве неподвижной фазы, то бутиральдегиды с ним не реагируют. При использовании пористого материала «Поровина» в качестве носителя хроматографические волны воспроизводимы, а количественные результаты согласуются со всеобщее достигнутой степенью точности в газовой хроматографии.

Для анализа необработанного оксопродукта была построена аппаратура с дополнительной колонной, задерживающей высококипящие составные части образца, поэтому делящая колонна не изменяет своих свойств.

*Preložila T. Dillingerová*ÜBER EINIGE PROBLEME DER ANALYSE VON PRODUKTEN
DER OXOSYNTHESE

M. Šingliar, J. Brida, V. Spišský

Forschungsinstitut für Petrolchemie,
Nováky

Es wurde festgestellt, daß Butyraldehyd nicht mit Polyäthylenglykol reagiert, falls dieses als stationäre Phase benutzt wird. Unter Verwendung von Steingut „Pоровина“ als Träger sind die chromatographischen Wellen reproduzierbar und die quantitativen Ergebnisse stimmen mit dem in der Gaschromatographie allgemein erzielten Genauigkeitsgrad überein.

Für die Analyse des rohen Oxoprodukts wurde eine Apparatur mit einer Vorkolonnen angefertigt. Diese Vorkolonnen fängt die hochsiedenden Anteile aus der Probe auf, so daß die Trennsäule ihre Eigenschaften nicht verändert.

Preložil K. Ullrich

LITERATÚRA

1. Šingliar M., Ušakov A., *Chem. průmysl* **11**, 524 (1961).
2. Drews B., Specht H., Offer G., *Z. anal. Chem.* **189**, 325 (1962).
3. Prabucki A. L., Pfeninger H., *Helv. Chim. Acta* **44**, 1284 (1961).
4. Bevilacqua E. M., English E. S., Gall J. S., *Anal. Chem.* **34**, 861 (1962).
5. Kallina D., Kuffner F., *Monatsh. Chem.* **9**, 289 (1960).
6. Cullis C. F., Fisch A., Hardy F. R. T., Warwicker E. A., *Chem. & Ind.* **1961**, 1158.
7. Swoboda P. A. T., *Chem. & Ind.* **1960**, 1262.
8. Sumansky L. W., *Gas Chromatography*, 449 (red. N. Brenner, J. E. Callen, M. D. Weiss). Academic Press, New York 1962.
9. Lysyj J., [8], 443.
10. Brodský J., Mačka M., Mikl O., *Chem. průmysl* **10**, 460 (1960).

Do redakcie došlo 7. 12. 1963

Adresa autorov:

Inž. Michal Šingliar, Ján Brida, Valent Spišský, Výskumný ústav pre petrochémiu, Nováky.