

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и энергетики

(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»

(наименование)

18.03.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Химическая технология органических и неорганических веществ

(направленность (профиль) / специализация)

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

На тему: «Определение индивидуального и группового состава продуктов окисления циклогексана в производстве циклогексанона на ПАО «Куйбышевазот»»

Студент

С.А. Рукавишников

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

к.х.н., И.С. Один

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

Консультант

И.Ю. Усатова

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

Тольятти 2020

Аннотация

Выпускная квалификационная работа содержит 50 с., 4 рисунка, 17 таблиц, использовано 47 источников, в том числе 17 зарубежных.

Цель работы – идентификация состава компонентов в продуктах окисления циклогексана и дегидрирования циклогексанола посредством газовой хроматографии.

В теоретической части работы рассмотрена физико-химические основы процесса окисления циклогексана, катализаторы и различные методы контроля состава продуктов. Выявлено, что необходимо разработать метод анализа для полного идентифицирования компонентов, имеющих низкие концентрации.

В ходе работы определен предположительный состав фракции СФПК методом газовой хроматографии, определены поправочные коэффициенты и концентрации. Проведено сравнение чувствительности насадочной и капиллярной колонок. А также сравнение состава искусственно приготовленной смеси с нормами ТУ.

Выпускная квалификационная работа выполнена в текстовом редакторе Microsoft Word 7.0 и представлена на электронном носителе.

ABSTRACT

The title of the graduation project is “Determination of individual and group composition of cyclohexane oxidation products in the production of cyclohexanone at PJSC "KuibyshevAzot".

The graduation project consists of 50 pages, an introduction, 3 figures, 17 tables, the list of 47 references including 17 foreign sources.

The aim of the work is to identify the composition of the components in the products of the oxidation of cyclohexane and dehydrogenation of cyclohexanol by gas chromatography.

The graduation project considers the method of oxidation of cyclohexanol at PJSC ‘KuibyshevAzot’, as well as the other ways to implement this process. Various methods of product analysis are presented.

In the thesis the calculated composition of the fraction is determined by gas chromatography, as well as correction coefficients and concentrations are given. The sensitivity of the nozzle and capillary columns and the composition of the artificially prepared mixture with the standards of Spec. TU are compared.

It can be concluded that the method of capillary gas chromatography allows us to identify much more components of this analyzed mixture than when using a nozzle column. It is also evident from the results of the work that the number of unidentified components found on the chromatogram obtained using the polar column DB-WAX (polyethylene Glycol (PEG)) is doubled.

Содержание

Введение.....	5
1 Теоретическая часть.....	7
1.1 Литературный обзор.....	7
1.1.1 Характеристика предприятия ПАО «КуйбышевАзот»	7
1.2 Производство циклогексанона.....	8
1.2.1 Физико-химические основы процесса	11
1.2.2 Способы осуществления процесса окисления циклогексанона	13
1.2.3 Факторы, влияющие на выход продуктов окисления циклогексанона	15
1.2.4 Катализаторы для дегидрирования циклогексанола	19
1.3 Методы аналитического контроля состава продуктов жидкофазного окисления.....	20
1.3.1 Особенности определения гидроксил-, карбонил- и карбоксилсодержащих соединений методом ГЖХ	24
2 Технологическая часть	27
2.1 Характеристика сырья и готовой продукции	27
2.2 Описание технологической схемы.....	30
2.3 Аналитический контроль	33
3 Экспериментальная часть	36
Заключение	47
Список используемых источников.....	48

Введение

На сегодняшний день полимерные материалы являются ведущими объектами в развитии промышленности. Практически каждый год на рынке появляются новые разработанные полимеры, отличающиеся модернизированными свойствами. Одним из важнейших и неотъемлемых полимерных материалов является капрон и нейлон. Отсюда следует, что главными продуктами для их получения являются капролактам и адипиновая кислота. ϵ -Капролактам является основой для производства полиамида, синтетических волокон, инженерных пластиков и пленок. В виду этого следует правильно выбирать метод их производство в промышленных масштабах, то есть надо учитывать дешевизну исходных материалов, технически и экономически выгодные технологические схемы. Поэтому по сей день ведется поиск наиболее оптимальных условиях процесса.

Одной из основных стадий в производстве капролактама, является стадия окисления циклогексана для получения циклогексанона.

На сегодняшний день большую часть циклогексанона получают путем каталитического окисления циклогексана в присутствии кислорода воздуха. Но в данном производстве образуется огромное количество кислородсодержащих примесей, которые либо омыляемы, либо нет. Если эти примеси попадают в конечный продукт, то они пагубно влияют на свойства конечно продукта. В виду этого, очень важно наиболее точно определять групповой состав полученных продуктов окисления и разрабатывать сложные системы очистки циклогексана. Такие очистительные системы включают в себя щелочной гидролиз сложных эфиров и ректификацию циклогексанона под действием щелочи. Не смотря на то оксидат, который поступает на стадию омыления содержит 1,5-2% масс. примесей, при анализе его в спектре различают больше 50 соединений, которые относятся к разным классам и имеют различную реакционную способность. Данный аспект

обуславливает затруднения в выборе оптимальных условия для стадии очистки и не позволяет получить циклогексанон высокой степени чистоты.

Актуальность данной работы обусловлена ростом потребности в продуктах органического синтеза, самым важным является качество получаемого промежуточного или конечно продукта. Необходимость точной идентификации соединений получаемых продуктов на стадии окисления циклогексанона, является важной частью производства капролактама. Так как от чистоты циклагексанона, будет зависеть качество волокон.

Цель работы: идентификация состава компонентов в продуктах окисления циклогексана и дегидрирования циклогексанола посредством газовой хроматографии.

Задачи работы:

Провести теоретический анализ стадии окисления циклогексанона;

Осуществить идентификацию соединений, полученных при окислении циклогексанона.

1 Теоретическая часть

1.1 Литературный обзор

1.1.1 Характеристика предприятия ПАО «КуйбышевАзот»

АО «КуйбышевАзот» был освоен в 1966 г. Местоположения предприятия г. Тольятти, в 1000 км на юго-посток от Москвы. Территория завода занимает огромную площадь в городе, что видно на рисунке 1. [1].



Рисунок 1 – Местоположение АО «КуйбышевАзот»

Главными направлениями производства АО «КуйбышевАзот» являются производство капролактама и его производные (кордная ткань, полиамид-6, высокопрочные технические нити, инженерные пластинки, и синтез аммиака и азотных удобрений. В таблице 1 приведены показатели за 2000-2015 год.

Таблица 1 – Основные показатели за 2000-2015 гг.

Объем производства	2000, тыс. тонн	2015 тыс. тонн	Прирост
Капролактамы	105	176,3	67,9%
Полиамид-6	0	135,3	Новое производства
Техническая нить	0	13,5	Новое производства
Кордная ткань	0	4,6	Новое производства

На сегодняшний день предприятие является лидером в производстве полиамида – 6 в России, СНГ и Восточной Европе.

1.2 Производство циклогексанона

Существуют различные способы получения циклогексанона и, следовательно, капролактама. На АО «КуйбышевАзот» такой способ характеризуется каталитическим окислением циклогексана, полученного по реакции гидрирования бензола. В ходе стадии окисления циклогексана происходит образование двух продуктов – циклогексанон и циклогексанол. Второй в последствии дегидрируют до анона.

В свою очередь при окислении циклогексана выделяется масса других кислородсодержащих продуктов, таких как кетоны, альдегиды, высшие спирты, эфиры. В виду этого к данной реакции проявляется огромный интерес. В том числе одними из интересных продуктов являются шестиугольные кетоны и альдегиды. Стадию окисления можно осуществлять либо в газовом, либо в жидкофазном режиме. На исследуемом заводе стадию окисления осуществляют вторым способом.

Жидкое фазное окисление циклогексана представляет собой распространённый способ получения анона и анола [2]. Этот процесс был изучен на кинетику реакции, механизм протекания, подобраны оптимальные условия. От условий реакций сильно зависит состав получаемых продуктов, в особенности от температуры.

В отличие от жидкофазного окисления, паро-фазное окисление подверглось не такому подробному изучению. Существует лишь несколько работ, в которых упоминается данный метод. Его осуществляли в присутствии бромистого водорода и на окисных гетерогенных катализаторах.

Паро-фазное окисление имеет ряд недостатков перед жидкофазным, они заключаются в:

- реакция идет при высоких температурах, что увеличивает скорость реакции, но и увеличивает скорость образования побочных продуктов и снижает конверсию циклогексана;
- температура реакции в паро-фазном окислении составляет 320 - 340°C (жидкофазный процесс 120-160 °C), это влечет за собой вставку дополнительных систем нагрева и охлаждения в отдельных стадиях;
- паро-фазному процессу соответствуют более жесткие условия, это приводит к тому что циклогексан может полностью окислиться до CO, CO₂, H₂O;
- даже если подобрать оптимальные условия для паро-фазного процесса, то будет образовываться большое количество бесполезных продуктов, и основная часть циклогексана выгорит.

В работе [44] Эмануэль Н. М предложил схему реакции жидко фазного окисления циклогексана (рисунок 2).

1.2.1 Физико-химические основы процесса

В источнике [5] Березин И.В. подробно изложил механизм жидкофазного окисления циклогексана. Он писал «в основе реакций окисления углеводород и их производных кислородом воздуха лежит перекисная теория». В 1897 году А.Н. Бах [6] и К. Энглер [7] сформулировали свою пероксидную теорию окисления углеводородов с аксиомой о гипотетическом образовании промежуточного оксида. В этой теории утверждается, что с окисляющимся реагентом осуществляется взаимодействие не с отдельным атомом кислорода, а именно с полноценной молекулой. Этот фактор исключает процесс диссоциации кислорода, следовательно, не требуется подвод значительного количества тепла (117 ккал/моль).

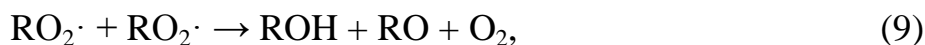
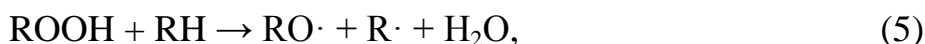
А. Н Бах писал, что в результате процесса окисления молекулярный кислород, меняет свое состояние от стабильного до активного. При присоединении активной молекулы кислорода к молекуле органического вещества, образуется компонент перекисного типа, который содержит группу $RO_2\cdot$. Уже позже данный механизм был подтвержден и другими учеными.

В 1925-1927 гг. Семенов представил разработку на основе ветвящихся реакции. Это нужно было для понимания особенностей окисления водорода и фосфора. Позже в 1934 г. им было выдвинута концепция медленного окисления углеводородов. Оно представляло собой цепную реакцию с вырожденным разветвлением. В этом же году х. Бэкстрем доказал механизм окисления бензальдегида, основываясь на экспериментах [8].

На сегодняшний день основной принцип интерпретации кинетики окисления углеводородов в жидко фазном режиме, является теория свободных радикалов. Следуя данной теории, процесс окисления сопровождается свободно-радикальными промежуточными соединениями. Он характеризуется элементарными процессами радикальных реакций (зарождение, рост и обрыв цепи). Так как молекула гидроперекиси является нестабильной по отношению к свободным радикалам, и она является

основным звеном в данном механизме, то нельзя упускать стадию разветвления цепи [9].

Окислительная схема представлена ниже:



На стадии зарождения цепи осуществляется образования алкильных радикалов ($\text{R}\cdot$). В случае циклогексана при его окислении источников алкильного радикала служат исходный углеводород, промежуточные продукты или вещества, которые образовались во время течения реакции. Такими веществами могут выступать: циклогексилгидропероксид, циклогексанол, циклогексанон.

Алкильные радикалы, которые образовались на стадии зарождения (ур. 1, 2) вступают во взаимодействие с молекулой кислорода, при этом образуется перекисный радикал $\text{RO}_2\cdot$ (ур. 3). Он в свою очередь, вступает во взаимодействие с исходным углеводородом или продуктами реакции (ур. 4). В результате этого образуется алкильный радикал, что способствует продолжению цепи реакции. Со временем, продуктов реакции становится все больше и осуществляется такой процесс, как вырожденное разветвление цепей (ур. 5, 6).

Стадия обрыва цепи в жидко фазном окислении осуществляется из-за взаимодействия двух радикалов (ур. 7, 8). Так как $R \cdot RO_2$, то разрыв связи происходит между двумя перекисными радикалами (ур. 9).

Гидропероксиды, в результате реакций окисления, приводящихся в жидко фазном режиме, в основном образуются из-за вырождения реакций разветвления, в которых учувствуют первичные продуктов цепного механизма. На сегодняшний день открыты три механизма, которые отвечают за распад гидропероксидов на различные радикалы:

1. мономолекулярный распад с разрывом -O-O-связи



2. бимолекулярное взаимодействие молекулы гидропероксида с исходным углеводородом (ур 5)
3. бимолекулярный механизм, включающий связь между двумя молекулами гидропероксида



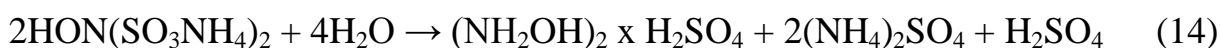
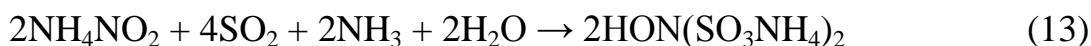
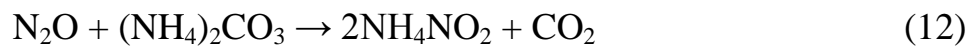
1.2.2 Способы осуществления процесса окисления циклогексанона

Как уже упоминалось выше существует несколько способов получения капролактама, а именно ниже будут описаны пути окисления циклогексанона.

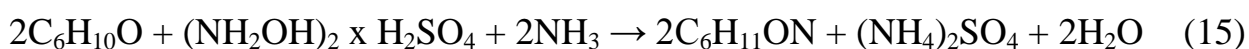
- 1) AlliedSignal

В данном методе циклогексанон получают гидрированием фенола с выходом 98% и конверсией 95%. Процесс осуществляется в жидкофазном каталитическом режиме. Катализатор гидроксиламинсульфат получают по реакции Рашига, в водном растворе. В ходе каталитического окисления аммиака воздухом образуется NO_x , который абсорбируется в растворе карбоната аммония в виде нитрата аммония (ур. 12). Далее нитрат аммония

подвергается восстановлению под действием диоксида серы до гидроксилamina дисульфоната (ур. 13), который гидролизуют до кислого раствора сульфата гидроксилamina (ур. 14).



Получение оксима циклогексанона и нейтрализацию проводят одновременно (ур. 15)



Концентрации веществ контролируют с получением слоя продукта оксима циклогексанона в жидком состоянии и насыщенного раствора аммония сульфата (около 40 % масс.).

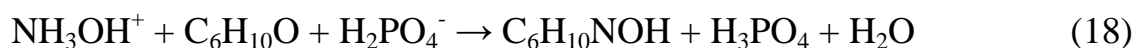
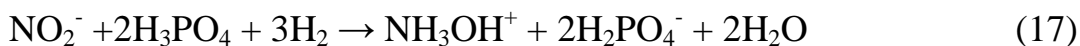
2) BASF

Данный процесс характеризуется каталитическим окислением циклогексана в воздухе в жидкой фазе до масла КА. В качестве катализатора берется смесь анола и анона. После окисления, осуществляют гидрирование в присутствии катализатора в паровой фазе анола в смеси. Выход реакции зависит от конверсии циклогексана, так при 10% конверсии выход составляет от 75%, при 5% конверсии – выход до 80%.

3) Dutch State Mines (Stamicarbon)

Данный метод характеризуется паро-фазным каталитическим гидрированием фенола в анон в присутствии катализатора. В качестве катализатора выступает палладий на оксиде алюминия. В данном методе образуется 95% циклогексанона при высокой конверсии, +3% к выходу путем дополнительного дегидрирования анола в присутствии медного катализатора. Данный метод аббревиатуру DSM и используется в США и в

Азии. В дополнение к обычному методу Рашига для гидроксимиана, голландское гос. Подразделение разработали процесс гидроксиламинфосфат-оксим для циклогексаноноксима. В результате данного процесса побочный продукт сульфат аммония не образуется. При каталитическом окислении аммиака, осуществляется абсорбция NO_x , которая происходит в буферном водном растворе фосфорной кислоты (ур. 16). Далее осуществляют восстановление водородом на палладиевом катализаторе (ур. 17). После осуществляется двух фазная реакция анона в растворителе (толуол) в фазе циклогексаноноксима-толуола и рециркулированную водную фазу (ур. 18):



4) Toray

Данный метод заключается в процессе фотонирования. Он в свою очередь основывается на прямом превращении циклогексана в гидрохлорид оксима путем взаимодействия его с нитрозилхлоридом под действием УФ-света. Перегруппировка Бекмана гидрохлорида оксима циклогексанона в среде олеума приводит к выделению хлористого водорода, рециркулирующего с образованием NOCl реакцией с нитрозилсерной кислотой.

1.2.3 Факторы, влияющие на выход продуктов окисления циклогексанона

В результате исследований установили, что «каталитическое разложение гидроперекиси, будет приводить к образованию спирта и кетона, выход которых будет близок количественному. В том числе образуется адипиновая кислота, дикарбоновые кислоты и другие различные органические соединения. Также доказано, что 25-51% анона образуется из анола, однако остальная часть путем разложения гидроперекиси».

На соотношение получаемых веществ, на выход, непосредственно влияют температура и давление, а также примеси, содержащиеся в циклогексане сырце, вид катализатора, его концентрация и условия проведения процесса в фазе.

С увеличением температуры, увеличивается степень конверсии циклогексана с 10% до 20%, но выход желаемых продуктов снижается. В большей степени образуются высококипящие вещества, которые способствуют сильному омылению оксидата. Если снижать температуру и одновременно уменьшать время реакции, то при конверсии в 5-7%, будет происходить увеличение выхода анона и анола. Выявлено, что наилучшими условиями являются: температура 140-160°C, время пребывания в реакторе – 25-30 минут. В статье [10] указано, что при увеличении температура процесса омыления, способствует полному удалению сложных эфиров. Но это приводит к образованию продуктов конденсации анона (смола). Также установлено, что при увеличении температуры от 30 до 120 °C, выход смол увеличивается в 10 раз.

Количество образующихся сложных эфиров зависит от того, в какой системе проводится реакция: в гетерофазной или гомофазной. Так при переходе из гетерофазной систему гомофазную, в процессе приводящимся в вводно-спиртовом растворе щелочи, увеличивается скорость гидролиза сложных эфиров, несмотря на низкие температура (0–20 °C). Константа скорости возрастает на 2-3 порядка. Так, время достижения 95%-ной конверсии дициклогексилладипината (ДЦГА) при гетерофазном гидролизе составляет 6 ч, при гомогенном гидролизе – 1 мин. Использование растворителя для гомогенизации введет к изменению технологии и требует значительных затрат на регенерацию растворителя. Этот аспект является недостатком данного метода.

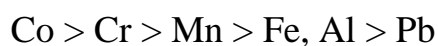
1.2.3.1 Катализаторы

Одним из важнейших факторов, влияющих на процесс окисления является катализатор. Так в процессах окисления углеводородов в роли

катализаторов выступают соли металлов переменной валентности. Такими металлами выступают кобальт, марганец, вольфрам, железа, алюминий, свинец, хром и другие. Так и в окислении циклогексанона применяют катализаторы на основе подобных металлов.

Согласно источнику [11], в котором Фурман М. С. писал, что «существуют различные способы инициирования: добавление соединений, легко распадающихся с образование свободных радикалов (перекисей, азосоединений); газовое инициирование (действие химически активных газов, например, NO_2 , Cl_2 , HBr , O_3); воздействие ультрафиолетового или радиоактивного излучения, добавление солей металлов переменной валентности (Co, Mn, Cr, Fe и другие). Последний способ инициирования нашел наиболее широкое применение».

В результате экспериментов было установлено каталитическое воздействие солей разнообразных металлов в процессе окисления. Ряд каталитической активности выглядит следующим образом:



На сегодняшний день самыми популярными являются кобальтовые и марганцевые соли органических кислот. В том числе используют стеараты, ацетаты и нафтенаты.

Селективность процесса зависит от того аниона в катализаторе. В таблице 2 представлены варьирования анионов и выходы продуктов.

Таблица 2 – Влияние аниона на выход полезных продуктов окисления

Катализатор	Выход, %			Выход аннона и анола, %
	адипиновая кислота	анол	анон	
$o\text{-(C}_6\text{H}_{10}\text{CH}_3\text{COO)}_3\text{Co}$	6,1	19,7	38,7	64,5
$(\text{C}_6\text{H}_9\text{COO)}_3\text{Co}$	1,4	5,2	20,0	76,6
$(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{CH}_3\text{COO)}_2\text{Mn}$	10,8	52,4	11,1	74,3
$(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{COO)}_3\text{Co}$	0,0	49,6	33,2	82,8

Хотя кобальтовые катализаторы являются наиболее распространенными в реакции окисления циклогексана, они характеризуются низкой конверсией реагента, в результате этого проводятся исследования на поиск альтернативных активаторов, для того чтобы увеличить степень конверсии и повысить селективность процесса. Есть два похода, которые нацелены на промышленное развитие в процессе окисления циклогексана [12-15].

Так в одной из работ показали, что селективность процесса можно увеличить за счет максимального образования гидроперекиси на начальной стадии окисления. Следуя этому методу, общая селективность процесса на стадии окисления может составить 90%, с условием того что выход гидроперекиси составит до 80% от полученных продуктов. В этом методе нет возможно использовать катализатор на основе переходного металла из-за того, что под их воздействием осуществляется разложение гидроперекиси.

Межфазный катализ, как известно, является общепризнанным методом интенсификации гетерофазных процессов, в том числе процесса омыления сложных эфиров [16-17]. Исследования показали, что наибольшее увеличение скорости гидролиза сложных эфиров наблюдалось при использовании катализатора триоктилметиламмонийхлорида – $[\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{CH}_3]\text{Cl}$ (ТОМАХ), который в области концентраций 0.2–1.4% масс. (оптимально 0.5 % масс.) можно отнести к классу межфазных катализаторов, не блокирующих поверхность раздела фаз.

1.2.4 Катализаторы для дегидрирования циклогексанола

Также стоит упомянуть о катализаторах, применяющихся на стадии дегидрирования циклогексанола. Данный процесс осуществляют в газовой фазе при непрерывной подачи атмосферного давления в неподвижном слое. Сравнивались два коммерческих катализатора, на основе хромита меди оксида цинка. Активность катализаторов оценивалась при температуре в 250°C при объёмной часовой скорости $2,89 \text{ ч}^{-1}$. Установлено, что в момент реакции наблюдалась медленная дезактивация катализаторов до 50% по истечению 350 часов. Однако конверсия составила 30%. Под действием обоих катализаторов образуется до 97% анола. Главную примесь в полученном продукте составлял фенол, который образуется по реакции дегидрирования. Следуя данным из литературы, значения стабильности и селективности медного и цинкового катализатора, имеют лучшие показатели по сравнению с другими. Главной причиной дезактивации катализатора является осаждение кокса над активными участками меди и увеличение площади металлического кристаллита меди [18].

В том числе можно рассмотреть два различных к каталитическому дегидрированию анола, которые заключаются в введение высокого температурного интервала $350 - 450^{\circ}\text{C}$ и низкого - $200 - 300^{\circ}\text{C}$. Также для обеспечения каталитической составляющей можно использовать катализаторы на основе меди и оксида цинка с кальцием. Но в последнее время больший интерес уделяется катализаторам, содержащим медь.

Медные катализатора представляют собой высокодисперсную систему и работоспособны в мягких температурных условиях - $200-300^{\circ}\text{C}$. Такие катализаторы не могут использоваться в процессах, ведущихся при высоко температурном режиме, в виду того, что происходит спекание меди. Для повышения физико-химических свойств медного катализатора к нему добавляют различные щелочные, щелочноземельные металлы, такие как Zn, Cr, Fe, Ni, а также термически стабильные оксиды металлов: Al, Si и Ti. В качестве добавки, часто используют оксид хрома, так как он служит

структурным промотором, который повышает площадь поверхности БЭТ и ингибирует спекание меди [20]. Добавка, представленная ZnO влияет на способность катализатора к дисперсии и увеличивает стабильность медного катализатора [21].

1.3 Методы аналитического контроля состава продуктов жидкофазного окисления

В окислительных процессах органических веществ посредством молекулярного кислорода, независимо в окружающей среде или в промышленном пространстве это происходит, выделяется сложная смесь кислородсодержащих продуктов [23-26]. В промышленности данные реакции осуществляются для получения ценных соединений [22]. Среди продуктов окисления могут быть: кетоны и альдегиды, различные спирты, сложные эфиры, моно – и дикарбоновые кислоты, гидроперекиси, пероксиэфиры, перкислоты, лактоны, ангидриды и ангидриды карбоновых кислот – это монофункциональные соединения; α -гидроксигидропероксиды, α -гидропероксикетоны, α -кетоспирты, α -дикетоны, α -гидроксипероксиэфиры, гидрокси- и оксокислоты, непредельные карбонилсодержащие соединения – бифункционые вещества. Так как даже небольшое содержание кислородсодержащего компонента влияет на чистоту и качество целевого продукта, необходима их точная идентификация.

В главным аналитическим трудностям при количественном анализе кислородсодержащих соединений относится их низкая концентрация, а также способность пероксидных и лабильных соединений разлагаться. Данное свойства пагубно влияет на образцы во время хранения, так как меняет их состав, что введет к большим погрешностям при анализе. Погрешности играют ведущую роль в определении компонентов на первых стадиях окисления. На данных стадиях количество пероксидных соединений находится в большем количестве, относительно других продуктов реакции.

Также изучение состава компонентов смеси продуктов на первых стадиях, представляет возможность наиболее достоверно определить механизм, по которому протекает реакция. Ниже перечислены различные методы определения кислородсодержащих компонентов.

1. Микрометод количественного определения индивидуальных пероксидных соединений [27]

Данный метод служит для определения самостоятельных пероксидных соединений. Он основан на спектрофотометрическом определении компонентов, после разделения их с использованием тонкослойной хроматографии (ТСХ). Окрашивание компонентов осуществляется из-за их взаимодействия с таким веществом как N,N-диметил-п-фенилендиамина с ионами железа (III). В результате этого происходит взаимодействие ионов железа и пероксидных железа, и образуются ионы железа (II).

2. Применение трифенилфосфина для ГЖХ определения пероксидных соединений в продуктах окисления органических веществ [28]

Данный способ базируется на газо-жидкостном хромаграфическом (ГЖХ) исследовании количественного содержания оксида трифенилфосфина, который образуется в результате реакции восстановления пероксидов трифенилфосфинов. Для того чтобы предотвратить искажающий эффект карбонильных соединений, находящихся в анализах, пероксиды восстанавливают с помощью ДМФА.

3. Селективное йодометрическое определение пероксида водорода и α -гидропероксидов в продуктах окисления спиртов [29]

Метод селективного йодометрического определения основан на селективном разложении пероксида водорода, посредством действия на него каталазы. В нем определяется изменение суммарной концентрации пероксидов до и после обработки ферментом. Вещество, которое содержится в пероксидах, а именно α -гидроксициклогексилгидропероксид, влияет на точность измерения. Оно не разлагается в принятых условиях ферментом. Для того чтобы устранить погрешности, обусловленные процессом

диссоциации α -гидроксициклогексилгидропероксида, вводят поправочный коэффициент. Для того чтобы ускорить процесс разложения пероксида водорода каталазой в среде анола, аналиты разбавляют инертными растворителями, такими как: хлорбензол, четырёххлористый углерод.

4. Селективное определение пероксикислот в продуктах окисления органических веществ [30]

Для того чтобы идентифицировать пероксикислоты в продуктах окисления органических веществ их подвергают селективному восстановлению дифенилсульфидом. Далее смесь исследуют с помощью газовой хроматографии и определяют продукты окисления сульфида, такие как дифенилсульфоксид и дифенилсульфон.

5. Йодометрическое определение α -гидроксипероксиэфиров в смесях с пероксидными соединениями других классов в присутствии карбоновых кислот и ионов металлов переменной валентности [31]

Главными промежуточными продуктами в реакциях окисления кетонов пероксикислотами по Байеру–Виллигеру является α -гидроксипероксиэфиры. Также их наличие фиксируют в продуктах окисления органических веществ, так как метод Байера–Виллигера служит главным путем синтеза сложных эфиров первичных спиртом в процессах жидкофазного окисления. α -Гидроксипероксиэфиры образуются за счет нуклеофильного присоединения пероксикислот к карбонильному соединению, после чего распадаются до сложных эфиров.

6. Раздельное определение содержания пероксида водорода, органических гидропероксидов и пероксикислот в продуктах окисления карбоновых кислот [32]

Метод описанный в пункте 3 имеет ограничение, заключающееся в том, что пероксид водорода в окисленной карбоновой кислоте определить сложно. Это объясняется дезактивацией каталазы. Условия, которые позволяют исключить дезактивацию каталазы, следующие: осуществляется одновременная обработка аналитов ДФСО и ферментом. Такой подход

позволяет снизить содержание пероксидных соединений и идентифицировать суммарное содержание пероксикислоты и пероксида водорода. По выходу дифенилсульфоксида и дифенилсульфона определяют концентрацию пероксикислоты, а затем пероксида водорода. Относительное стандартное отклонение (sr) ($n=8$, $P=0,95$) $0,04-0,07$.

7. Определение карбонильных соединений в продуктах окисления органических веществ [33]

Для того чтобы определить карбонильные соединения в продуктах окисления используют метод основанный на взаимодействии карбонильных соединений с 2,4-динитрофенилгидразином под действием катализирующего агента – монохлоруксусной кислоты. Далее полученную смесь анализируют с помощью спектрофотометрии, определяя образованные гидразоны. Пероксидные соединения в данных условиях устойчивы и идентификации не мешают.

8. Разработка газохроматографического метода определения ангидридов карбоновых кислот [34-35]

Из-за взаимодействия с гидроксилсодержащими продуктами окисления (спиртами, гидропероксидами, водой) количество ангидридов в реакционной среде, обычно незначительно. Данный фактор и присутствие в смеси таких компонентов как: карбоновые кислоты, сложные эфиры, лактоны и кетенолы, создают проблему в идентификации ангидридов стандартными аналитическими методами. Для этого предложен газожидкостный хроматографический метод анализа, который позволяет определить ангидриды в виду сложных эфиров. Для этого пробу вводят избыток спирта, который не содержится в продуктах окисления. Еще один метод определения ангидридов основывается на образовании алкилформиатов из ангидридов посредством действия на него муравьиной кислоты и бензилового спирта. Далее полученную смесь исследуют с помощью ГЖХ.

9. Определение спиртов в продуктах окисления карбоновых кислот [36]

Существует метод, который предназначен для определения низкомолекулярных спиртов с невысокой концентрацией. Он основан на последовательные обработки реакционной смеси уксусным ангидридом и пиридинов.

10. Методика определения α , β -ненасыщенных карбоновых кислот [37-38]

Для того чтобы определить количественное содержание α , β -ненасыщенных карбоновых кислот используют методом ГЖХ. Он основан на том, что в смесь вводят избыток преобладающего насыщенного аналога. При этом осуществляются реакции, основанные на трансформациях двойной связи. Для этого используют реакции как электрофильного, так и нуклеофильного присоединения.

1.3.1 Особенности определения гидроксил-, карбонил- и карбоксилсодержащих соединений методом ГЖХ

Так как пероксидные соединения оказывают большое влияние на идентификацию компонентов продуктов реакции окисления, а именно мешают процессу, разработали три способа снижения данного влияния.

Первый метод заключается в осуществлении анализа в условиях, которые способствуют устойчивости пероксидов. Второй путь гласит о переходе пероксидных соединений в устойчивые продукты. Третий метод предполагает учет количества образовавшихся в ходе анализа гидроксидных соединений в качестве поправочных коэффициентов.

Если действовать согласно второму пути, то гидропероксиды перед вводом в хроматограф подвергают обработке соответствующими восстановителями. Так как продуктами восстановления гидропероксидов, являются углеводородов, гидропероксикетонов и α -алкоксигидро-пероксидов являются спирты, то существует необходимость знания их количества, образующееся при восстановлении, так как именно это позволит рассчитать количественное содержание гидроксидных соединений. Под количеством понимается концентрация. В работе [39] идентифицировали продукты

окисления циклогексаноле, при восстановлении гидроксипероксидов трifenилфосфином. Окисление циклогексанола осуществляли в разных средах, таких как циклогексан, 2-гидроксициклогексанон, бензоин, α -гидрокси- α -фенил-*n*-хлорацетофенон и 2-гидрокси тетрагидрофуран в окисленный циклогексанон, бензилфенилкетон, бензил-*n*-хлорфенилкетон и тетрагидрофуран соответственно с *sr* ($n=8$, $P=0,95$) 0,03–0,11.

Для того чтобы в ходе реакции предотвратить образование карбонильных соединений из гидропероксидов углеводов и α -гидропероксикетонов, осуществляют восстановление гидроксипероксидных групп в спиртовые, к примеру, под действием трифенилфосфина. Данная методика применялась перед газожидкостном хроматографическом анализе к следующим исследуемым веществам: циклогексанон, бензальдегид, 1,2-циклогександион, трет-бутил- α оксофенилацетат и бензил- α -оксофенилацетат, а также для продуктов окисления циклогексана, дибензилкетона, циклогексанона, третбутилфенилацетата и бензилфенилацетата соответственно с *sr* ($n=8$, $P=0,95$) 0,01–0,08. Трудности возникают при идентификации карбонильных соединений в смесях, в которых присутствуют α -гидроксипероксиэфиры, α -гидрокси- α -гидропероксикетоны, α -гидрокси- α -алкилпероксикетоны, α -гидрокси- α -ацилпероксикетоны, α -алкоксигидропероксиды, α -ацилоксигидропероксиды и α, α' -дигидроксипероксиды простых эфиров. Это объясняется тем, что реакция восстановления перечисленных соединений дает карбонильные соединения. В таком случае, необходимо заведомо определить концентрацию соответствующих пероксидов, для того чтобы рассчитать содержание карбонильных продуктов. Следует отметить, что суммарная погрешность определения карбонильных соединений, естественно, возрастает; при определении 1,2-циклогександиона в окисленном 2- гидроксициклогексаноне *sr* составляет 0,08–0,11 ($n=8$, $P=0,95$).

Как уже упоминалось ранее, главной проблемой при идентификации карбоновых кислот, сложных эфиров и лактонов в составе продуктов

окисления методом ГЖХ, является реакция распада пероксидов, в результате которой образуются дополнительные компоненты. Еще одним методом устранения влияния данного аспекта, является переход кислот в их производные, такие как метиловые эфиры и др. Это решение достигается путем процесса этерификации аналитов диазометаном (или другими диазоалканами) при 20°. Далее осуществляется разрушение избытка реагента путем введения отсутствующей в анализе кислоты. В результате такой операции метиловые эфиры кислот не образуются из α -ацилоксигидропероксида.

Пероксикислоты в результате воздействия на них диазометан теряют активный кислород и преобразуются в метиловые эфиры карбоновых кислот. Отсюда следует, что пероксикислоты определяются совместно с соответствующими карбоновыми кислотами и это обстоятельство необходимо учитывать при расчете содержания последних, например, в окисленных дибензилкетоне, циклогексаноне, бензилбензоате, каприловом и бензойном альдегидах.

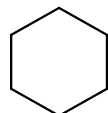
1.4 Вывод по разделу

Таким образом в данной работе был поведен теоретический анализ стадии окисления циклогексана. Рассмотрены физико-химические основы, основные стадии, катализаторы и факторы, влияющие на выход целевых продуктов в данном производстве. Так же в рамках данного раздела были рассмотрены основные методы аналитического контроля состава продуктов жидкофазного окисления.

2 Технологическая часть

2.1 Характеристика сырья и готовой продукции

Эмпирическая формула циклогексана: C_6H_{12} . Структурная соответственно:



Циклогексан представляет собой органическое соединение, не имеющие цвета. Относится к классу циклоалканов, обладает токсичностью. В достаточном количестве присутствует в сырой нефти. В промышленных масштабах его получаем гидрированием бензола в присутствии катализаторов.

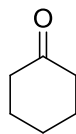
Согласно требованиям, ГОСТ 14198-78 физико-химические свойства циклогексана должны соответствовать данным приведенным в таблице 3 [40].

Таблица 3 - Характеристика циклогексана

Наименование показателя	Норма	
	высший сорт	первый сорт
1. Внешний вид	прозрачная бесцветная жидкость, без механических примесей	
2. Суммарная массовая доля примесей определяемых хроматографически, % В том числе	не более 0,1	не более 0,2
бензола, %	не более 0,005	не более 0,01
Метилциклопентана, %	не более 0,0015	не более 0,04
Метилциклогексан, %	не более 0,02	не более 0,1
н-гептана, %	не более 0,01	не более 0,05
3. Массовая доля серы, %	не более 0,00015	не нормируется

Значение показателя три устанавливают в том случае, если гидрирование бензола проводилось в присутствии сульфидным катализаторов.

Эмпирическая формула циклогексанона: $C_6H_{10}O$. Структурная соответственно:



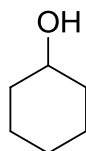
Циклогексан представляет собой органическое соединение, в ряде случаев представляет собой жидкость, не имеющую цвета или бледно-желтую. Является токсичным, имеет запах, приближенный к ацетону. Имеет хорошую растворимость в большинстве органических растворителях. Промышленный способ получения циклогексанона является окисление циклогексана в присутствии катализаторов или дегидрирование циклогексанола. Важнейшее его применение заключается в том, что он является основным промежуточным продуктом в производстве капролактама и адипиновой кислоты.

Согласно ГОСТ 24615-81 физико-химические свойства циклогексанона должны соответствовать данным приведенным в таблице 4 [41].

Таблица 4 – Характеристика циклогексанона

Наименование показателя	Норма
Массовая доля циклогексанона, %	Не менее 99,8
Массовая доля примесей, %	не более 0,1
Массовая доля воды, %	не более 0,1

Эмпирическая формула циклогексанола: $C_6H_{11}OH$. Структурная соответственно:



Циклогексанола представляет собой органическое соединение, не имеющие цвета. Является гигроскопичным и его запах подобен запаху камфары. Имеет хорошую растворимость в кетонах, ароматических и

алициклических углеводородах, спиртах, сложных эфирах. Температура плавления, без наличия примесей составляет 25,15°C. Характеризуется реакциям вторичных спиртом. В промышленном масштабе его получают в процессе гидрирования фенола или при окислении циклогексана в присутствии катализаторов.

Согласно требованиям ТУ-2423-030-00205311-05 физико-химические свойства циклогексанола должны соответствовать данным приведенным в таблице 5 [42].

Таблица 5 – Характеристики циклогексанола

Наименование показателей	Норма	
	высший сорт	первый сорт
Плотность при 25 °С, г/см ³	0,945-0,020	0,945-0,020
Массовая доля циклогексанола, %	не менее 95,0	85,0
Массовая доля примесей, %, не более,	5,0	10,0
в том числе: циклогексанона, % не более	4,0	9,0
Массовая доля воды, %, не более	0,1	0,5

В таблице 6 представлены физико-химические свойства продуктов, образующихся при окислении циклогексана.

Таблица 6 – Основные физические и химические свойства продуктов

Параметры	Циклогексан	Циклогексанон	Циклогексанол
Молекулярная масса	84,16	98,144	100,6
Плотность при 20°C, кг/м ³	778	948,8	945
Температура кипения, °С	80,75	155,6	161,1
Температура плавления, °С	6,2-6,6	-40,2	24
Температура вспышки, °С	-18	40	67
Температура кипения азеотропной смеси, °С	68,95	97	97,8
Растворимость в воде	Практически нерастворим	100С - 10,5 %; 600С – 6 %.	11 °С – 5,65 %.
ПДК, мг/м ³	1,4	0,04	0,06
Класс опасности	4	3	3

2.2 Описание технологической схемы

В ёмкость 1 вводят чистый и циркуляционный циклогексан, находящийся под азотным давлением $P = 0,004 \text{ Па}$. Конденсатор 2, охлаждаемый захлажденной водой во все периоды года, рассчитан для увиливания утечки циклогексана.

Циклогексан находящийся в емкости поступает в верхнюю часть скруббера-конденсатора 4, посредством насоса 2. В конденсаторе 4 находятся кольца «Рашига» и температура составляет 135°C . Такой нагрев обеспечивается теплотой сконденсированных реакционных газов.

Циклогексан после блока 4, непрерывно попадает в емкость 8, посредством насоса 7. В емкости 8 жидкость разделяется на два слоя: органический и водный. В виду того, что содержание воды пагубно влияет на качество процесса и способствует образованию большого количества смол, водный слой удаляется из емкости.

Для того чтобы избежать наличие осколков в насосах 5 и 7, в системе имеются грязеотделители 9 и 10.

Осушенный от водного слоя циклогексан из емкости 8 подается в нагреватель 11, где его разогревают до $140-160^\circ\text{C}$. Данная температура достигается за счет тепла сконденсированного пара. В том числе на орошение абсорбера 12 подается часть циклогексана.

Нагретый циклогексан из 11 блока переходит в реактор 13(1). Окислительный процесс осуществляется в тандеме двух реакторов. Каждый из этих реакторов оснащен двумя секциями, в которые индивидуально поступает воздух.

Процесс окисления является эндотермическим, следовательно, выделяется много тепла. Это тепло удаляется с реакционными газами. Реакционные газы подаются в нижнюю часть адсорбера 12. Это операция выполняется для извлечения полезных продуктов. Очищенный от

дополнительных соединений циклогексан поступают в скруббер конденсатор 4, для нагрева циклогексана-сырца.

Оксидатом называют реакцию смесь, она непрерывно качается насосом 12 из четвертой секции реактора 13(2). Там она подвергается нейтрализации.

Реакционные газы из нижней части абсорбера 16, которые поступила в него из блока 4, подвергаются очистки циклогексана от посторонних соединений. Так же как и конденсатор-скруббер 4, он заполнен кольцами «Рашига», его работа осуществляется под давлением 0,85-0,96 МПа (8,5-9,6 кгс/см²). Влияние высокого давление влияет на содержание циклогексана в отходящих газах, и способствует его уменьшению.

Абсорбентом является смесь циклогексанона (50 -70%) и циклогексанола (50-30%). Именно такой состав отлично способствует абсорбции циклогексана при невысоких температурах.

Свежий и восстановленный абсорбент поступает в емкость 17, в которой азотное дыхание составляет P=0,004 МПа. Заранее охлажденный абсорбент в холодильнике 18 с захлажденной водой, из емкости 17 подается в верхнюю часть абсорбера 16. Важно, чтобы температура абсорбента была не выше 20°C а расход регенерированного составляет не более 63 м³/ч.

Тепло, выделяемое в процессе абсорбции, отводят через холодильник 20 посредством насоса 19. Для избежание попадания осколков от колец «Рашига» из абсорбера в насос 21, предусмотрен грязеотделитель 22.

После абсорбера 16 отходящие газы направляются на каталитическую очистку.

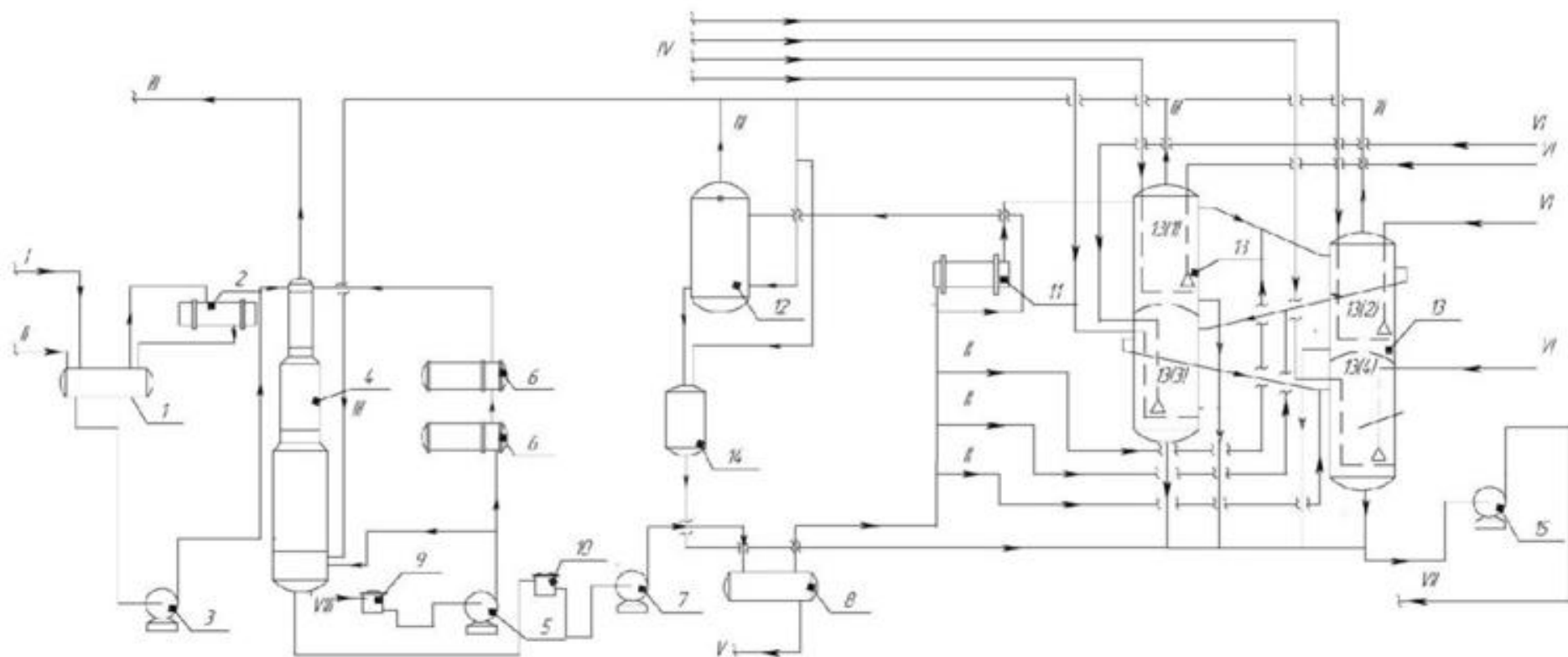


Рисунок 3 – Технологическая схема

2.3 Аналитический контроль

Как и на всех предприятиях по выпуску различной продукции на «КуйбышевАзот» осуществляют аналитический контроль реакционных газов, а именно наличие в компонентах кислорода. Точность этой операции очень важна, так как смесь кислорода и циклогексана образует взрывоопасную квинтэссенцию. Измерения осуществляют на выходе реактора, предназначенного для окисления, в скруббере-конденсатора 4 и на выходе абсорбера. Данные об аналитическом контроле представлены в 7 таблицы. В таблице 8 представлены числовые значения определяемых веществ.

Состав компонентов определяют с помощью газожидкостной хроматографии, это обусловило тем, что фенол, циклогексанон, бензол, циклогексанон и соответственно циклогексан не конкурируют с друг другом в разделении и четко выражены на хроматограммах.

При анализе группового и индивидуального состава продуктов окисления циклогексана видно, что присутствие кислородосодержащих компонентов в оксидате (реакционной смеси), составляет 95%. Доля гидроперекиси циклогексила, анона и анола составляет 87,4%. Моно- и дикарбоновые кислоты C_2 — C_6 получают с выходом 4,1%. Водорастворимые спирты образуются с выходом 0,05%. В процессе синтеза одной тонны капролактама осуществляется образование: 200-300 кг моно- и дикарбоновых кислот (C_2 — C_6) в основном адипиновая кислота и 50 кг алифатических спиртов в основном амиловый спирт [43].

Таблица 7 – Аналитический контроль

№ п/п	Наименование стадии, процесса, место отбора проб.	Контролируемый параметр	Единица измерения	Частота контроля	Норма	Метод испытания	Кто контролирует
1	Трубопровод циклогексана после разделительного сосуда 8	массовая доля циклогексанона и циклогексанола	%	по требованию	0,5-0,7	хроматографический	лаборант ОТК
		массовая доля воды	%	по требованию	не нормируется	метод азеотропной перегонки (ДинаСтарка)	лаборант ОТК
2	Трубопровод реакционных газов после 1,2,3,4 секций реактора 13(1), 13(2)	объемная доля кислорода	%. об	по требованию	не более 3,0	хроматографический	лаборант ОТК
		объемная доля окиси углерода СО	%. об	по требованию	не более 3,0	хроматографический	лаборант ОТК
		массовая доля эфиров	%	по требованию	не нормируется	титриметрический	лаборант ОТК
		массовая доля кислот	%	по требованию	не нормируется	титриметрический	лаборант ОТК
		массовая доля гидроперекиси	%	по требованию	не нормируется	титриметрический	лаборант ОТК
3	Трубопровод отработанного абсорбента из абсорбера 16	массовая доля циклогексана	%	по требованию	не более 30,0	хроматографический	лаборант ОТК

Таблица 8 – Результаты хроматографического и химического анализов оксидатов цехов № 22 и 35 ПАО «КуйбышеваАзот» (Составы продуктов представлены в % масс.)

Анон	Анол	Сумма анона и анола	Эфиры	Кислоты	Гидроперекиси	Кислоты									
						уксусная	пропионовая	масляная	валерьяновая	капроновая	оксикапроновая	молочная	янтарная	глутаровая	адипиновая
2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
1,80	2,38	4,18	0,69	0,65	0,84	0,003	0,007	0,025	0,148	0,076	0,149			0,033	0,168
1,79	2,54	4,33	0,69	0,85	0,73	0,008	0,007	0,037	0,213	0,089	0,113	0,004	0,007	0,039	0,290
1,48	2,39	3,87	0,46	0,70	0,86	0,003	0,008	0,018	0,123	0,051	0,105			0,025	0,171
		3,30	0,70	0,44	1,10	Сл.	Сл.	0,009	0,083	0,035	0,084			0,016	0,093
		3,40	0,54	0,51	1,19	0,003	0,003	0,010	0,063	0,030	0,027	0,005	0,004	0,022	0,151
		3,73	0,55	0,43	0,92	0,003	0,002	0,005	0,007	0,061	0,021	Сл.	Сл.	0,002	0,041
		3,66	0,66	0,38	0,63	0,007	0,005	0,013	0,088	0,032	0,016	Сл.	Сл.	0,005	0,025
		3,27	0,99	0,41	1,10	0,004	0,004	0,009	0,068	0,037	0,127		Сл.	0,024	0,158
1,60	2,88	4,48	0,77	0,43	0,50	0,004	0,004	0,018	0,122	0,046	0,021	0,003	0,002	0,007	0,063

2.4 Выводы по разделу

В данном разделе были описаны характеристики сырья и готовой продукции, была описана технологическая схема и был представлен аналитический контроль. Были представлены результаты хроматографического и химического анализов оксидатов цехов № 22 и 35 ПАО «КуйбышеваАзот».

3 Экспериментальная часть

Для того чтобы определить состав основных компонентов, а также установить их количественное содержание в смеси спиртовой фракции полученной при окислении циклогексана, использовали метод газовой хроматографии. Так как состав примесей в продукте циклогексанона достаточно разнообразен, метод ГХ позволяет определить многие компоненты. Примеси могут быть представлены следующими классами: спирты, углеводороды, кетоны, сложные и простые эфиры [46].

В виду того, что разнообразие примесей велико и к тому же их содержание характеризуется низкими концентрациями, это затрудняет их идентификацию.

Анализ осуществляли на газовом хроматографе: Кристалл 4000 с пламенно-ионизационным детектором. Выбор детектора объясняется его чувствительностью к низким концентрациям. В качестве газа носителя выступал гелий.

В качестве неподвижной фазы использовали хроматографическую капиллярную колонку с сорбентом, имеющим высокую полярность DB-WAX (Полиэтиленгликоль (ПЭГ)). Размер колонки 30 метров на 0,32 мм, толщина пленки сорбента составляла 3 мкм.

Физические условия:

- давление газа – 0,55 атм;
- температура: 60 °С.

Также были определены индексы (ИУ) удерживания. ИУ характеризует удерживание веществ и рассчитывается по формуле:

$$I = 100n + 100p \frac{t_{R(X)} - t_{R(n)}}{t_{R(n+p)} - t_{R(n)}}$$

Где n и p – количество атомов углерода в двух n -алканах.

В таблице 9 представлены времена удерживания и индексы удерживания компонентов, входящих в состав фракции

Таблица 9 - Времена удерживания и индексы удерживания компонентов, входящих в состав фракции

№ п/п	Вещество	t_R , мин	$RI_{\text{эксп}}$	$RI_{\text{библ}}$
1	Циклогексан	3,02	734	722
2	Циклогексен	3,45	820	808
3	2-Метилпропанол-2	4,03-4,10	894	900
4	Метанол	4,15-4,18	905	911
5	Изопропиловый спирт	4,51	929	932
6	Этанол	4,63-4,64	937	937
7	Пропанол-1	6,63	1044	1022
8	Бутанол-2	8,05	1101	1022
9	2-Метилпропанол-1	8,17	1101	1094
10	Пентанол-2	9,02	1126	1118
11	Гептанон-4	9,53	1139	1118
12	Бутанол-1	9,98	1151	1143
13	Гептанон-3	10,57	1167	1163
14	Амилциклогексан	11,44	1190	-
15	Гептанон-2	11,72	1197	1184
16	Циклопентанон	12,18	1207	1202
17	Бутоксициклогексан	14,57	1255	-
18	Пентанол-1	14,87	1262	1250
19	Циклогексанон	17,47	1312	1311
20	Циклопентанол	18,07	1323	1300
21	Гексанол-1	20,52-20,53	1368	1360
22	Циклогексанол	23,81	1422	1403
23	2-Циклогексанон	25,97	1457	-
24	2-Этилгексанол-1	28,73	1503	1499
25	Октанол-1	32,97-32,99	1573	1560
26	Деканол-1	45,07-45,13	1777	1771
27	2-Циклогексилциклогексанон	56,18	1976	-
28	Фенол	58,35	-	1987

Для более точной идентификации компонентов, входящих во фракцию, использовали метод внешнего стандарта. Который заключался в отдельном

хроматографировании компонентов, которые предположительно могли содержаться во фракции. Для того, чтобы повысить точность анализа были приготовлены калибровочные растворы. Эти растворы представляли собой смесь компонентов, содержащихся во фракции, смешанных в различных концентрациях. Эти операции позволили определить поправочные коэффициенты.

Поправочные коэффициенты получают при анализе стандартных серий. Для стандартного компонента K_p принят за единицу [47]. K_p рассчитывают по формуле:

$$k_i = \frac{S_{ст}}{S_i} * \frac{C_i}{C_{ст}} * k_{ст}$$

Результаты определения относительных поправочных коэффициентов для некоторых компонентов СФПК приведены в таблицах 10-15.

Таблица 10 – Результаты анализа искусственных смесей продуктов окисления циклогексана и дегидрирования циклогексанола

Компонент	t _R , мин	Смесь 1, масс. доли, %		Площади	Кп	Смесь 2, масс. доли, %		Площади	Кп	Смесь 3, масс. доли, %		Площади	Кп	Кп среднее	Стандартное отклонение Кп		СКО Кп
		приготовлено	определено			приготовлено	определено			приготовлено	определено						
Циклогексан	3.00–3.02	1,40	1,88	22,90	0,8454	8,02	10,20	133,10	0,7868	2,34	3,17	37,30	0,7586	0,7887	0,053991189	6,84571	
			1,84	26,00	0,7386		10,29	129,80	0,7657		3,18	38,00	0,7492				
			1,83	21,97	0,9073		10,31	123,70	0,7786		3,13	39,80	0,7679				
Бутанол-1	9.90–10.10	0,98	0,86	10,40	1,3031	13,62	12,01	156,60	1,1357	36,46	34,21	402,30	1,0959	1,1588	0,10395953	8,971561	
			0,84	11,90	1,1297		12,04	151,80	1,1119		34,75	415,80	1,0669				
			0,86	10,20	1,3680		12,06	144,70	1,1303		34,38	437,90	1,0875				
Пентанол-1	14.80–15.10	84,50	83,73	1015,70	1,1505	22,40	21,49	278,20	1,0514	4,71	4,54	54,30	1,0489	1,0717	0,066184794	6,175834	
			84,18	1188,50	0,9753		21,36	267,70	1,0369		4,54	54,30	1,0553				
			83,57	1001,30	1,2015		21,30	254,90	1,0553		4,52	57,50	1,0699				
Циклогексанон	17.30–17.50	2,69	3,06	37,20	1,0000	24,79	24,74	323,70	1,0000	52,66	54,15	636,80	1,0000	1,0000	0	0	
			2,61	36,90	1,0000		24,50	307,20	1,0000		53,60	640,70	1,0000				
			3,20	38,30	1,0000		24,80	297,70	1,0000		54,04	687,80	1,0000				
Циклогексанол	23.60–23.90	10,43	10,41	126,40	1,1411	31,17	31,29	408,10	0,9973	3,83	3,88	45,60	1,0157	1,0345	0,07654069	7,398763	
			10,31	145,60	0,9826		31,59	398,10	0,9703		3,88	46,30	1,0064				
			10,41	124,80	1,1899		31,30	375,60	0,9966		3,89	49,50	1,0106				

Таблица 11 – Проверка коэффициентов поправки

Компонент	t _R , мин	Смесь 1, масс. доли, %			Смесь 2, масс. доли, %			Смесь 3, масс. доли, %			Кп среднее
		приготовлено	определено	определено с учетом Кп	приготовлено	определено	определено с учетом Кп	приготовлено	определено	определено с учетом Кп	
Циклогексан	3.00– 3.02	1,40	1,88	1,40	8,02	10,20	7,89	2,34	3,17	2,38	0,7887
			1,84	1,37		10,29	7,97		3,18	2,38	
			1,83	1,36		10,31	7,97		3,13	2,34	
Бутанол-1	9.90– 10.10	0,98	0,86	0,94	13,62	12,01	13,64	36,46	34,21	37,66	1,1588
			0,84	0,92		12,04	13,70		34,75	38,28	
			0,86	0,93		12,06	13,69		34,38	37,88	
Пентанол-1	14.80– 15.10	84,50	83,73	84,60	22,40	21,49	22,41	4,71	4,54	4,70	1,0717
			84,18	85,17		21,36	22,34		4,54	4,62	
			83,57	84,52		21,30	22,31		4,52	4,60	
Циклогексанон	17.30– 17.50	2,69	3,06	2,89	24,79	24,74	24,33	52,66	54,15	51,45	1,0000
			2,61	2,47		24,50	23,92		53,60	50,91	
			3,20	3,02		24,80	24,31		54,04	51,35	
Циклогексанол	23.60– 23.90	10,43	10,41	10,16	31,17	31,29	31,73	3,83	3,88	3,81	1,0345
			10,31	10,07		31,59	32,07		3,88	3,81	
			10,41	10,17		31,30	31,73		3,89	3,82	

Таблица 12 – Результаты анализа искусственных смесей продуктов окисления циклогексана и дегидрирования циклогексанола

Компонент	t _R , мин	Смесь 1, масс. доли, %		Площади	Кп	Смесь 2, масс. доли, %		Площади	Кп	Смесь 3, масс. доли, %		Площади	Кп	Кп среднее	Стандартное отклонение Кп	СКО Кп
		приготовлено	определено			приготовлено	определено			приготовлено	определено					
Циклопентанон	11.89-11.95	2,91	2,49	31,76	0,9756	5,23	4,71	57,27	0,8655	5,34	4,83	53,26	0,8380	0,8829	0,068839843	7,797084
			2,51	31,43	0,9639		4,74	52,61	0,8298		4,79	54,39	0,8247			
Амиловый спирт	14.99-15.02	90,24	91,38	1164,43	0,8252	86,39	88,02	1069,53	0,7655	85,44	87,00	958,70	0,7448	0,7700	0,042993287	5,583202
			91,35	1144,58	0,8208		88,11	977,00	0,7381		87,13	988,62	0,7259			
Циклогексанон	17.18-17.24	2,90	2,42	30,88	1,0000	5,45	4,25	51,65	1,0000	5,23	3,97	43,71	1,0000	1,0000	0	0
			2,41	30,19	1,0000		4,10	45,49	1,0000		3,87	43,93	1,0000			
Циклопентанол	17.60-17.63	2,91	2,74	34,86	0,8889	1,00	0,99	12,03	0,7878	1,73	1,77	19,46	0,7430	0,7974	0,069248789	8,684054
			2,75	34,51	0,8778		1,00	11,05	0,7554		1,75	19,86	0,7317			
Фенол	58.35–58.39	1,04	0,95	12,11	0,9145	1,93	2,02	24,56	0,7447	2,26	2,43	26,80	0,7048	0,7737	0,100170907	12,94718

Таблица 13 – Проверка коэффициентов поправки

Компонент	t _R , мин	Смесь 1, масс. доли, %			Смесь 2, масс. доли, %			Смесь 3, масс. доли, %			Kп среднее
		Приготовлено	Определено	Определено с учетом Kп	Приготовлено	Определено	Определено с учетом Kп	Приготовлено	Определено	Определено с учетом Kп	
Циклопентанон	11.89-11.95	2,91	2,49	2,82	5,23	4,71	5,30	5,34	4,83	5,43	0,8829
			2,51	2,84		4,74	5,34		4,79	5,39	
Амиловый спирт	14.99-15.02	90,24	91,38	90,32	86,39	88,02	86,29	85,44	87,00	85,32	0,7700
			91,35	90,28		88,11	86,41		77,90	85,48	
Циклогексанон	17.18-17.24	2,90	2,42	3,11	5,45	4,25	5,41	5,23	3,97	5,05	1,0000
			2,41	3,09		4,10	5,22		3,87	4,93	
Циклопентанол	17.60-17.63	2,91	2,74	2,80	1,00	0,99	1,01	1,73	1,77	1,79	0,7974
			2,75	2,82		1,00	1,01		1,75	1,78	
Фенол	58.35-58.39	1,04	0,97	0,94	1,93	2,02	1,99	2,26	2,43	2,40	0,7737
			0,98	0,97		2,05	2,02		2,45	2,42	

Таблица 14 – Результаты анализа искусственных смесей продуктов окисления циклогексана и дегидрирования циклогексанола

Компонент	t _R , мин	Смесь 1, масс. доли, %		Площади	Кп	Смесь 2, масс. доли, %		Площади	Кп	Смесь 3, масс. доли, %		Площади	Кп	Кп среднее	Стандартное отклонение Кп	СКО Кп
		приготовлено	определено			приготовлено	определено			приготовлено	определено					
Бутоксциклогексан	14,55-14,68	1,14	1,28	15,32	0,8893	4,98	5,63	71,50	0,9315	16,80	19,06	214,76	1,0596	0,9601	0,088673863	9,2358391
Циклогексанон	17,53-17,58	98,86	98,72	1181,42	1,0000	95,02	94,37	1270,80	1,0000	83,20	80,94	1126,91	1,0000	1,0000	0	0

Таблица 15 - Проверка коэффициентов поправки

Компонент	t _R , мин	Смесь 1, масс. доли, %			Смесь 2, масс. доли, %			Смесь 3, масс. доли, %			Кп среднее
		приготовлено	определено	определено с учетом Кп	приготовлено	определено	определено с учетом Кп	приготовлено	определено	определено с учетом Кп	
Бутоксциклогексан	14,55-14,68	1,14	1,28	1,23	4,98	5,63	5,41	16,80	19,06	18,30	0,9601

Далее мы перешли непосредственно к анализу образца СФПК с производства циклогексанола

На рисунке 4 представлена хроматограмма анализа СФПК.

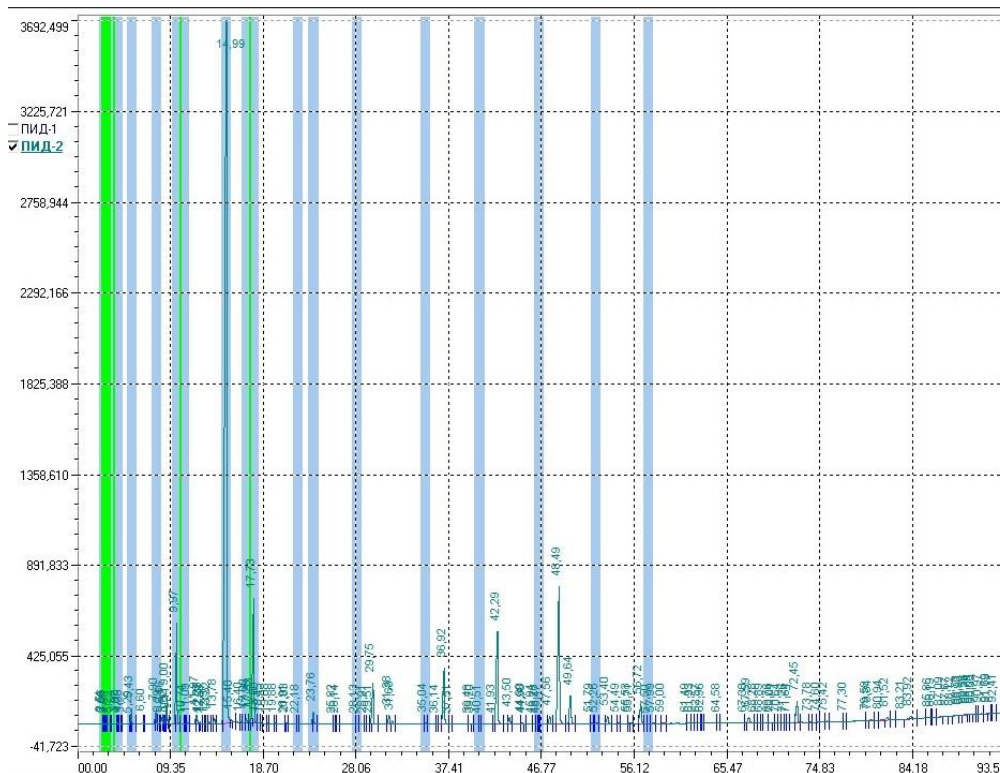


Рисунок 4- Хроматограмма продуктов окисления циклогексана и дегидрирования циклогексанола

Поправочные коэффициенты представлены в таблице 16

Таблица 16 – Поправочные коэффициенты

Компонент	Кп
Циклогексан	0,7887
Циклопентанон	0,8796
Циклопентанол	0,7944
Пентанол-1	0,7672
Фенол	0,7669
Амиловый спирт	0,7700
Циклогексан	0,7892

Продолжение таблицы 16

Бутанол-1	1,1596
Циклогексанон	1,000
Циклогексанол	1,0352
Бутоксициклогексан	0,9601

Далее мы перешли непосредственно к анализу спиртовой фракции производства капролактама на капиллярной колонке DB-WAX (Carbowax 20M). Полученные данные сравнивали с данными о составе образца, полученными методом ГХ анализа на насадочной хроматографической колонке по ТУ 2499-017-00205311-99. Состав образца на капиллярной колонке был взят из данных производственной лаборатории ПАО КуйбышевАзот

Концентрации компонентов вычислили по формуле:

$$\omega = \frac{S_i * K_i * 100}{\sum_{i=1}^n K_i * S_i}$$

И сравнили состав СФПК на насадочной колонке и на капиллярной колонке. Результаты вычисления представлены в таблице 17

Таблица 17 – Сравнение концентраций на насадочной и капиллярной колонках

Название компонента	Состав СФПК на насадочной колонке	Состав СФПК на капиллярной колонке
Циклогексан	0,009	0,005
Пропанол-1	Не определялся	0,055
Пентанол-1	Не определялся	0,980
Пентанол-2	Не определялся	Не обнаружен
Бутанол-1	4,688	4,338
Бутанол-2	Не определялся	Не обнаружен
Амиловый спирт	49,292	42,169
Гептанон-2	Не определялся	0,061
Гептанон-3	Не определялся	Не обнаружен

Продолжение таблицы 17

Гексанол-1	Не определялся	Не обнаружен
Циклопентанол	5,926	4,963
Циклопентанон	Не определялся	0,429
Циклогексанол	0,789	0,670
Циклогексанон	6,045	6,248
Бутоксициклогексан	Не определялся	Не обнаружен
∑ неидентифицированных легколетучих На насадочной колонке X1-X5 На капиллярной колонке X1-X12	1,059	0,784
∑ неидентифицированных легколетучих На насадочной колонке X6-X17 На капиллярной колонке X13-X31	32,043	39,298
Фенол	Не определялся	Не обнаружен
Дианон	0,147	Не обнаружен

3.1. Вывод по разделу

Для спиртовой фракции как одного из коммерчески-реализуемых побочных продуктов данного производства было проведено сравнение состава, посредством метода газо-жидкостной хроматографии на капиллярной и насадочной хроматографических колонках. Результат показал, что при анализе СФПК методом капиллярной газовой хроматографии позволяет идентифицировать гораздо больше компонентов данной анализируемой смеси, чем при использовании насадочной колонки

Заключение

Таким образом в данной работе был поведен теоретический анализ стадии окисления циклогексана. Рассмотрены физико-химические основы, основные стадии, катализаторы и факторы, влияющие на выход целевых продуктов в данном производстве.

Чаще всего в роли катализаторов процесса окисления циклогексанона выступают соли металлов переменной валентности такие как кобальт, марганец, вольфрам железа, алюминий, свинец, хром и другие. Для спиртовой фракции как одного из коммерчески-реализуемых побочных продуктов данного производства было проведено сравнение состава, посредством метода газо-жидкостной хроматографии на капиллярной и насадочной хроматографических колонках. Результат показал, что при анализе СФПК методом капиллярной газовой хроматографии позволяет идентифицировать гораздо больше компонентов данной анализируемой смеси, чем при использовании насадочной колонки. Благодаря методу капиллярной газовой хроматографии мы смогли идентифицировать следующие вещества: циклогексан, пропанол-1, Пентанол-1, Бутанол-1, Амиловый спирт, Гептанон-2, Циклопентанол, Циклопентанон, Циклогексанол, Циклогексанон.

По результатам проведенной работы, видно, что количество найденных не идентифицированных компонентов на хроматограмме полученной с использованием полярной колонки DB-WAX (Полиэтиленгликоль (ПЭГ)), увеличивается вдвое.

Данная работа может послужить первым этапом к разработке более точного метода контроля состава продукта СФПК. Так как в процессе данного исследования, к сожалению, нам не удалось идентифицировать остальные компоненты. При продолжении работы возможно следует прибегнуть к большей вариации хроматографических колонок и использованию дополнительных методов, таких как масс-спектрокопия.

Список используемых источников

1. Официальный сайт АО «КуйбышевАзот» [Электронный ресурс] – режим доступа: <http://www.kuazot.ru>, свободный, – Загл. с экрана.
2. Производство капролактама/ Под ред. В.И. Овчинникова, В.Р. Ручинского.-М.: Химия, 1977.
3. Hoot W. F., Kobe K. A. Vapor-phase Air Oxidation of Cyclohexane. *Industr. and Engng. Chem.*, 47.
4. Engineering Aspects of Industrial Liquid-Phase Air Oxidation of Hydrocarbons, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000, 39, 3958-3997
5. Березин И. В., Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т. Окисление циклогексана. Изд. МГУ, 1962. 456 с.
6. Van Asselt W. J., van Krevelen D. W., *Rec. trav. Chim.*, 82, 429 (1965)
7. Deno N. C., Berkheimer H. E., Evans W. Z., Peterson K. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 81, №10, 2344 (1959).
8. Hamblet C.H. Chance F.S. Oxidation of petroleum cyclohexane, USA. pat. 2557581, 19. VI 1951. *Chem. Abstrs.*, 45, 9255h, 1951.
9. Arijit B., Amol M., Kinetic Modeling of Liquid Phase Oxidation of Cyclohexane, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Volume 81, April 2003.
10. Martynenko E.A., Glazko I.L., Levanova S.V., Portnova Yu.V. Intensification of cyclohexanone stage from impurities in caprolactam production using phase transfer catalysis. *Zhurnal prikladnoi khimii = Russian Journal of Applied Chemistry*. 2014;84(7):907-912 (in Russ.).
11. Производство циклогексанона и адипиновой кислоты окислением циклогексана / под ред. М.С. Фурмана. М.: «Химия», 1967. - С. 5-7.
12. Chaudhari S.M., Waghulde A.S., Samuel V., Bari M.L. and Chumbhale V.R.// *Res. J. Chem. Sci.* – 2013. – V.3 (7). - P.38-44.
13. Vyawahare Y.K., Chumbhale V.R., Pardhy S.A., Samuel V., Aswar A.S.// *IJCT*. – 2010. №17. – P.43.

14. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1981. – 472 с.
15. Каля М.Л., Бенев Д., Темкин О.Н. Применение цеолитов в катализе. Тезисы Докл. III Всесоюзной Конф. М.: «Наука». 1985. с.48
16. Yanovskaya L.A., Yufit S.S. Organic Synthesis in TwoPhase System. Moscow: Khimiya Publ., 1982. 184 p. (in Russ.).
17. Revyakin V.A., Levanova S.V., Sirovskiy F.S. Kinetics and mechanism of dehydrochlorination of 3,4-dichlorobutene using phase-transfer catalysis. Kinetika i kataliz [Kinetics and Catalysis]. 1988;29(4):962-966 (in Russ.).
18. D. Ji, W. Zhu, Z. Wang, G. Wang, Catal. Commun. 8 (2007) 1891–1895.
19. V.Z. Fridman, A.A. Davydov, K. Titievesky, J. Catal. 222 (2004) 545–557 and G.S. Jeon, G. Seo, J.S. Chung, Korean J. Chem. Eng. 12 (1995) 132–133.
20. H.F. Chang, M.A. Saleque, Appl. Catal. A: Gen. 103 (1993) 233–242.
21. Fridman, V. Z., and Davydov, A. A., J. Catal. 195, 20 (2000) and Swift, H. E., and Bozik, J. E., J. Catal. 12, 5 (1968).
22. Лебедев, Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1975. – 592 с.
23. Денисов, Е.Т. Механизм жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений / Е.Т. Денисов, Н.И. Мицкевич, В.Е. Агабеков. – Минск: Наука и техника, 1975. – 334 с.
24. Перкель, А.Л. Деструкция углеродной цепи в процессе жидкофазного окисления насыщенных соединений / А.Л. Перкель, С.Г. Воронина, Б.Г. Фрейдин // Успехи химии. – 1994. – Т. 63. – № 9. – С. 793–796.
25. Перкель, А.Л. Устранение искажающего влияния пероксидных соединений при определении кислородсодержащих продуктов окисления органических веществ / А.Л. Перкель, С.Г. Воронина // Журн. аналит. химии. - 1998. - Т. 53, № 4. - С. 343-363.
- 26.5. Perkel, A.L. Formation and Conversion of Peroxide Intermediates of the N- and cycloalkanes Oxidation in a Liquid-Phase / A.L. Perkel, S.G.

- Voronina, E.I. Buneeva // Peroxides at the Beginning of the Third Millennium. Synthesis, Properties, Application / ed. by V.L.Antonovsky, O.T.Kasaikina, G.E.Zaikov. - New York: Nova Science Publishers, 2004. - P.
- 27.Перкель, А.Л. Микрометод определения индивидуальных пероксидных соединений / А.Л. Перкель, С.Г. Воронина, Р.Л. Перкель // Журн. аналит. химии. - 1991. - Т. 46, № 11. - С.2283-2286.
- 28.Перкель, А.Л. Применение трифенилфосфина для газохроматографического определения пероксидных соединений в продуктах окисления органических веществ / А.Л. Перкель, Л.В. Крутская, Б.Г. Фрейдин // Журн. аналит. химии. - 1994. - Т. 49, № 7. - С. 768-772.
- 29.Селективное йодометрическое определение пероксида водорода и α -гидроксигидропероксидов в продуктах окисления спиртов / Е.И. Бунеева, С.В. Пучков, О.Н. Ярыш, А.Л. Перкель // Журн. аналит. химии. - 1998. - Т.53, № 4. - С. 343-363.
- 30.Богомольный Г.М., Перкель А.Л.Способ определения органических перкислот А.с.СССР №1559283.- Изобретения. Открытия.- 1990.- №15 11. Перкель, А.Л. Селективное определение перкислот в продуктах окисления органических веществ / А.Л. Перкель, Г.М. Богомольный, С.Г. Воронина // Журн. аналит. химии. - 1991. - Т. 46, № 7. - С. 1411-1414.
- 31.Шумкина, Т.Ф. Йодометрическое определение α -оксиперэфиров в смесях с пероксидными соединениями других классов в присутствии карбоновых кислот и ионов металлов переменной валентности / Т.Ф. Шумкина, С.Г. Воронина, А.Л. Перкель // Журн. аналит. химии. -1997. - Т. 52, № 6. - С. 629-634.
- 32.Фотометрическое и газохроматографическое определение пероксида водорода и пероксибутановой кислоты в окисленной бутановой

- кислоте / Ю.В. Непомнящих, Г.Г. Боркина, А.В. Караваева, А.Л. Перкель // Журн. аналит. химии. - 2005. - Т. 60, № 11. - С. 1152-1156.
33. Определение карбонилсодержащих соединений в продуктах окисления органических веществ газохроматографическим и фотометрическим методами / А.Л. Перкель, Б.Г. Фрейдин, С.Г. Воронина, Р.Л. Перкель // Журн. аналит. химии. - 1993. - Т. 48, № 8. - С. 1399-1406.
34. Перкель, А.Л. Определение ангидридов карбоновых кислот в продуктах окисления органических веществ / А.Л. Перкель, Б.Г. Фрейдин // Журн. аналит. химии. - 1993. - Т. 48. - № 2. - С. 353-358.
35. Котельникова, Т.С. Газохроматографическое определение ангидридов карбоновых кислот в продуктах окисления спиртов и других органических веществ / Т.С. Котельникова, С.Г. Воронина, А.Л. Перкель // Журн. аналит. химии. - 2006. - Т. 61. - № 12. - С. 1297-1300.
36. Применение смешанных ангидридов для определения кислородсодержащих соединений в продуктах окисления органических веществ / Т.С. Котельникова, Ю.В. Непомнящих, С.Г. Воронина, С.В. Пучков // Вестник КузГТУ. - 2009. - № 2. - С. 70-74.
37. Определение кротоновой кислоты и её эфиров в продуктах окисления масляной кислоты и её эфиров / Ю.В. Непомнящих, Г.Г. Боркина, А.В. Караваева, А.Л. Перкель // Вестник КузГТУ. - 2003. - № 2. - С. 65-67.
38. Боркина, Г.Г. Особенности газохроматографического определения α,β -ненасыщенных карбоновых кислот / Г.Г. Боркина, Ю.В. Непомнящих, А.Л. Перкель // Журн. аналит. химии. - 2009. - Т. 64, № 11. - С. 1148-1153.
39. Перкель, А.Л. Устранение искажающего влияния пероксидных соединений при газохроматографическом определении гидроксил- и карбоксилсодержащих и сложноэфирных продуктов окисления органических веществ / А.Л. Перкель, Б.Г. Фрейдин, С.Г. Воронина // Журн. аналит. химии. - 1993. - Т. 48, № 10. - С. 1697-1705.

- 40.ГОСТ 14198-78 Циклогексан технический.
- 41.ГОСТ 24615-81 Циклогексанон технический.
- 42.ТУ-2423-030-00205311-05 Циклогексанол технический.
- 43.Сивачев Е. Л., Суровая В.Э., Бобровникова А.А. Получение технических продуктов из отходов производства капролактама // Тех и оборудование химической, биотехнологической и пищевой пром.: Материалы XI Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием. 2018 С. 126.
44. Денисов Е. Т., Эмануэль Н. М., Майзус З. К. Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе, М., «Наука», 1965, 274 с.
45. Березин И. В., Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т. Окисление циклогексана. Изд. МГУ, 1962. 456 с.
- 46.A. Romero. Dehydrogenation of Cyclohexanol to Cyclohexanone: Influence of Methylcyclopentanols on the Impurities Obtained in ϵ -Caprolactam / A. Romero, P. Yustos, A. Santos. // Ind. Eng. Chem. Res. –2003, –Т. 42, –№. 16, –С. 3654 – 3661
47. Гольберт К. А., Вигдергауз М. С. Введение в газовую хроматографию. — 3-е изд., перераб. и доп. —М.: Химия, 1990. —352 с: