

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)

18.04.01 Химическая технология  
(код и наименование направления подготовки)

Химия и технология продуктов основного органического и нефтехимического синтеза  
(направленность (профиль))

## ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ)

на тему Исследование состава и разработка методики анализа пирановой фракции  
разложения 4,4-диметилдиоксана-1,3

Обучающийся

Е.С. Зуева

(Инициалы Фамилия)

(личная подпись)

Научный  
руководитель

д-р хим. наук, доцент А.А. Голованов

(ученая степень (при наличии), ученое звание (при наличии), Инициалы Фамилия)

Тольятти 2023

## Содержание

Перечень сокращений и обозначений.....	5
Введение.....	6
1 Литературный обзор .....	10
1.1 2-метилбутадиен-1,3. Технологии получения .....	10
1.2 4,4-диметилдиоксан-1,3 .....	13
1.3 Двухстадийный процесс производства изопрена из изобутилена и формальдегида.....	14
1.3.1 Первая стадия процесса получения изопрена из изобутилена и формальдегида .....	14
1.3.2 Вторая стадия процесса получения изопрена из изобутилена и формальдегида .....	22
1.3.3 Общая схема разложения 4,4-диметилдиоксана-1,3 .....	27
1.4 Обзор метода газовой хроматографии, условий детектирования .....	35
2 Разработка методики анализа пирановой фракции методом газовой хроматографии.....	44
2.1 Подбор условий газохроматографического разделения и детектирования .....	44
2.2 Расчет индексов удерживания .....	50
2.2.1 Индекс удерживания Ковача .....	50
2.2.2 Линейный индекс удерживания .....	51
2.2.3 Расчет индексов удерживания для компонентов пирановой фракции .....	52
2.3 Метод добавки.....	55
2.4 Идентификация компонентов пирановой фракции.....	62

2.5 Повторяемость метода.....	69
3 Методика анализа пирановой фракции.....	72
3.1 Область применения.....	72
3.2 Нормативные ссылки.....	72
3.3 Сущность методики.....	73
3.4 Аппаратура.....	75
3.5 Реактивы и материалы.....	75
3.6 Отбор проб.....	75
3.7 Подготовка к испытанию.....	75
3.8 Проведение испытания.....	77
3.9 Обработка результатов испытания.....	77
3.10 Протокол испытаний.....	78
3.11 Повторяемость методики.....	78
Заключение.....	79
Список используемой литературы и используемых источников.....	80
Приложение А Хроматограмма пирановой фракции, полученная с помощью ГХ-МС.....	86
Приложение Б Хроматограмма пирановой фракции с добавлением 0,4 мл ДМД.....	89
Приложение В Хроматограмма пирановой фракции с добавлением 0,8 мл ДМД.....	90
Приложение Г Хроматограмма пирановой фракции с добавлением 1,6 мл ДМД.....	91
Приложение Д Хроматограмма пирановой фракции с добавлением 2,4 мл ДМД.....	92
Приложение Е Хроматограмма пентилового эфира муравьиной кислоты....	93

Приложение Ж Хроматограмма метилтребутилового эфира.....	94
Приложение И Хроматограмма пирановой фракции с добавлением метилтребутилового эфира .....	95
Приложение К Хроматограмма требутилового спирта .....	96
Приложение Л Хроматограмма пирановой фракции с добавлением требутилового спирта .....	97
Приложение М Хроматограмма пирановой фракции. Испытание 1 .....	98
Приложение Н Хроматограмма пирановой фракции. Испытание 2.....	99
Приложение П Хроматограмма пирановой фракции. Испытание 3.....	100
Приложение Р Хроматограмма пирановой фракции. Испытание 4 .....	101
Приложение С Хроматограмма пирановой фракции. Испытание 5 .....	102
Приложение Т Хроматограмма пирановой фракции. Испытание 6 .....	103

## Перечень сокращений и обозначений

- ГХ – газовая хроматография;
- ГХ-МС – газовая хроматография-масс-спектрометрия;
- ВПП – высококипящие побочные продукты;
- ДМВК – диметилвинилкарбинол (2-метил-3-бутен-ол-2);
- 2,6-ДМГП-1,5 – 2,6-диметилгептадиен-1,5;
- 2,6-ДМГП-2,5 – 2,6-диметилгептадиен-2,5;
- 6,6-ДМГП-2,4 – 6,6-диметилгептадиен-2,4;
- ДМД – диметилдиоксан (4,4-диметилдиоксан-1,3);
- ДС-I – диоксановый спирт I (4-(2-окси-2-пропил)-1,3-диоксан);
- ДС-II – диоксановый спирт II (4-метил-4оксиэтил-1,3-диоксан);
- ДС-III – диоксановый спирт III (4,4-диметил-5-оксиметил-1,3-диоксан);
- ДТП – детектор по теплопроводности;
- ДЭЗ – детектор электронного захвата;
- ИПЭС – изопропенилэтиловый спирт (3-метил-3-бутен-ол-1);
- МДГП – метилдигидропиран (4-метил-5,6-дигидро- $\alpha$ -пиран);
- МИПК – метилизопропилкетон (3-метилбутанон-2);
- МТБЭ – метилтретбутиловый эфир (2-метил-2-метоксипропан);
- МТГП – метилентетрагидропиран (4-метилентетрагидропиран);
- ПЖД – пламенно-ионизационный детектор;
- ПФД – пламенно-фотометрический детектор;
- ТМК – триметилкарбинол (2-метилпропанол-2);
- ФЖД – фотоионизационный детектор.

## Введение

Актуальность и научная значимость настоящего исследования.

Для того чтобы удовлетворить высокий спрос на резинотехнические изделия, в частности на продукцию шинной промышленности, необходима надежная и постоянно расширяющаяся база сырья для изготовления синтетического изопренового каучука. В настоящее время основной метод производства изопрена в промышленности – синтез из изобутилена и формальдегида в 2 стадии: через промежуточное получение 4,4-диметилдиоксана-1,3 (ДМД), а затем его разложение для получения изопрена. Мощности по производству изопрена этим способом в России превышают 300 тысяч тонн в год.

Несмотря на очевидные преимущества процесса, в его производстве образуется большое количество разнообразных побочных продуктов, которым в дальнейшем необходимо находить применение для усовершенствования процесса: сокращения количества отходов и увеличения прибыли от продажи, как основного продукта – изопрена, так и побочных продуктов процесса, которые могут быть полезными в смежных отраслях. Изучение путей образования побочных продуктов является актуальной задачей, особенно, учитывая высокую реакционную способность изопрена.

Для того чтобы анализировать побочные продукты процесса, одним из которых является пирановая фракция разложения 4,4-диметилдиоксана-1,3, в настоящее время нет методики анализа, которая могла бы являться инструментом для изучения качественного и количественного состава побочных продуктов реакции разложения ДМД. Подобные исследования в данной области не проводились.

Необходимо разработать методику анализа пирановой фракции разложения 4,4-диметилдиоксана-1,3.

Объект исследования: побочные реакции разложения ДМД, метод газовой хроматографии для изучения качественного и количественного состава веществ.

Предмет исследования: пирановая фракция разложения ДМД.

Цель: разработка методики анализа пирановой фракции разложения ДМД.

Гипотеза исследования состоит в том, что возможно разработать методику анализа пирановой фракции (побочного продукта реакции разложения ДМД), если:

- изучить побочные реакции разложения ДМД,
- подобрать модель испытания, с помощью которой возможно описать методику анализа в зависимости от заданных параметров.

Для успешной реализации цели были сформулированы следующие задачи:

- Изучить двухстадийный процесс синтеза изопрена из изобутилена и формальдегида.
- Изучить побочные реакции разложения ДМД.
- Исследовать метод газовой хроматографии для анализа пирановой фракции.
- Подобрать условия газохроматографического разделения и детектирования.
- Оптимизировать методику.
- Разработать проект документа, регламентирующий данную методику.

Теоретико-методологическую основу исследования составила научная работа кандидата химических наук Вершинина К.С. по реакции изопрена в условиях жидкофазного разложения ДМД.

Базовыми для настоящего исследования явились также: работы по изучению производства изопрена Огородникова С.К. и Идлиса Е.С.; Платэ Н.А. и Сливицкого Е.В.; Кирпичникова П.А., Береснева В.В. и Поповой Л.М.

Методы исследования:

В исследовании применили практические и теоретические методы, с помощью которых систематизирована информация по теме исследования, определен путь разработки методики анализа пирановой фракции и создан проект документа, регламентирующий данную методику. Использовался метод капиллярной газовой хроматографии.

Опытно-экспериментальная база исследования проводилась на базе научно-исследовательского центра Тольяттинского государственного университета.

Научная новизна исследования заключается в:

- Создании методики анализа пирановой фракции, описывающей процесс испытания.
- Впервые было выяснено, что при реакции разложения ДМД образуется пентилловый эфир муравьиной кислоты.

Теоретическая значимость исследования заключается в:

- Анализе и систематизации информации по образованию побочных продуктов реакции разложения ДМД.
- Создании методики анализа пирановой фракции, с помощью которой возможно изучение, в том числе, и других побочных продуктов реакции разложения ДМД.

Практическая значимость исследования заключается в предложении методики анализа пирановой фракции, которая позволит изучать качественный и количественный состав как пирановой фракции, так и других побочных продуктов реакции разложения ДМД.

Достоверность и обоснованность результатов исследования обеспечивались: результатами исследований.



Личное участие автора в организации и проведении исследования состоит в поиске и анализе литературы по теме исследования, в проведении расчетов, испытаний, в создании методики анализа и ее оптимизации, формулировке выводов.

Апробация и внедрение результатов работы велись в течение всего исследования. Статья на основе работы принята к публикации в международном научном журнале «Инновационная наука» в разделе «Химические науки».

На защиту выносятся:

- Методика анализа пирановой фракции разложения ДМД.
- Проект документа, регламентирующий методику анализа пирановой фракции разложения ДМД.

Структура магистерской диссертации. Работа состоит из перечня сокращений и обозначений, введения, 3 разделов, заключения, содержит 48 рисунков, 23 таблицы, список использованной литературы (53 источника). Основной текст работы изложен на 85 страницах.

# 1 Литературный обзор

## 1.1 2-метилбутадиен-1,3. Технологии получения

«Изопрен – бесцветная легколетучая жидкость с характерным запахом. Изопрен (2-метилбутадиен-1,3) является гомологом 1,3-бутадиена, у которого водород при втором углеродном атоме замещен метильной группой  $\text{CH}_3$ » [12]. Структурная формула показана на рисунке 1.

Эмпирическая формула –  $\text{C}_5\text{H}_8$

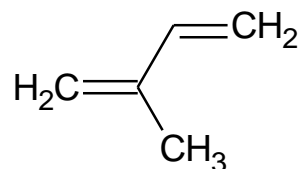


Рисунок 1 – Структурная формула изопрена

Свойства изопрена представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Свойства изопрена

Физические свойства	
Молекулярная масса	68,11 г/моль
Поверхностное натяжение	18,22 мН/м
Динамическая вязкость (при 20 °С)	0,216мПа*с
Плотность (при 20°С и давлении 101,3 кПа)	0,68095г/см <sup>3</sup>
Поверхностное натяжение g	18,3 мН/м (20 °С)
Оптические свойства	
Показатель преломления $n_D^{20}$	1,42194
$C_p^0$	2,25кДж/(кг.К)
Химические свойства	
Растворимость в воде	0,38 г/л (20 °С)

Продолжение таблицы 1

Термические свойства	
Температура плавления	минус 145,95 °С
Температура кипения	34,059 °С
Температура вспышки	минус 54 °С
Температура самовоспламенения	220 °С
Молярная теплоемкость	102,69 Дж/(моль*К) (г) 151,07 Дж/(моль*К) (ж)
Энтальпия образования	минус 75,75 кДж/моль (г) минус 49,36 кДж/моль (ж)
Энтальпия плавления	4,83 кДж/моль
Энтальпия кипения	26,3 кДж/моль
Теплота сгорания (при 25 °С)	3186,58 кДж/моль
Удельная теплота испарения	26,39 кДж/моль
Давление паров:	
при -50°С	0,0015 МПа
при 0°С	0,0263 МПа
при 20 °С	0,0605 МПа
при 100 °С	0,5999 МПа
Критические точки фазового равновесия:	
$p_{\text{крит}}$	3,74 МПа
$t_{\text{крит}}$	211 °С (483,3 К)
$d_{\text{крит}}$	0,247 г/см <sup>3</sup>

«При обычных условиях легко воспламеняется (с воздухом образует взрывоопасные смеси), токсичен. ПДК изопрена в рабочей зоне 40 мг/м<sup>3</sup>. Изопрен практически нерастворим в воде, но хорошо растворим в спирте, эфире и других органических растворителях» [11].

Кроме того, изопрен является мономером терпенов и их производных [13]. Изопрен используется для получения этих соединений синтетическим путем [20], [21], [24].

Образование азеотропных смесей представлено в таблице 2.

Таблица 2 – Образование азеотропных смесей

Наименование растворителя	По массе изопрена (%)	Температура кипения (°C)
метанол	94,8	29,57
этанол	97	32,65
ацетон	80	30,5
изопентан	8	27,7
вода	0,14	32,2

«В разное время нашли следующие способы получения изопрена:

- двухстадийное получение изопрена из изобутилена;
- из изобутилена и формальдегида через 3-метилбутандиол-1,3;
- из изобутилена и метилаля;
- дегидрированием углеводородов C<sub>5</sub>;
- из пропилена;
- из ацетилена и ацетона;
- жидкофазным окислением углеводородов;
- из бутенов-2 и синтез газа.

Из них в промышленном масштабе реализованы только шесть методов (2, 4 (дегидрирование изопентана и окислительное дегидрирование изопентана), 5, 6, 7 методы).

При этом наиболее низкой себестоимостью обладает метод получения изопрена из изобутилена и формальдегида [32, 35].

На данный момент существует несколько методов производства изопрена из изобутилена и формальдегида:

- двухстадийный процесс получения изопрена из изобутилена и формальдегида;
- одностадийный процесс получения изопрена из изобутилена и формальдегида в газовой фазе на гетерогенном катализаторе;

- способ получения изопрена, включающий взаимодействие формальдегида с изобутиленом в газовой фазе в присутствии твердофазного катализатора, содержащего гетерополикислоту» [37].

Наиболее широкое распространение по настоящее время имеет двухстадийный процесс производства изопрена из изобутилена и формальдегида. Данный способ разработали советские ученые Я.И. Ротштейн, М. И. Фарберов и М. С. Немцов в 1944 г.

## 1.2 4,4-диметилдиоксан-1,3

4,4-диметилдиоксан-1,3 (ДМД) – прозрачная бесцветная жидкость с резким запахом [22, 23].

Свойства 4,4-диметилдиоксана-1,3 представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Свойства 4,4-диметилдиоксана-1,3

Физические свойства	
Молекулярная масса	116 г/моль
Плотность (при 20°C и давлении 101,3 кПа)	0,9632 г/см <sup>3</sup>
Химические свойства	
Растворимость в воде:	
при 20 °C	17,95 %
при 80 °C	11 %
Растворимость воды в ДМД:	
при 20 °C	3,2 %
при 90 °C	7,8 %
Термические свойства	
Температура кипения	133,4 °C

ДМД образует азеотроп с водой с температурой кипения 92,8°C (при атм. Р) и составом: ДМД – 65%, вода – 35% (рисунок 2).

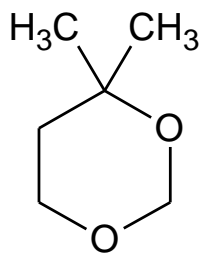


Рисунок 2 – Структурная формула 4,4-диметилдиоксана-1,3

### **1.3 Двухстадийный процесс производства изопрена из изобутилена и формальдегида**

#### **1.3.1 Первая стадия процесса получения изопрена из изобутилена и формальдегида**

«Конденсация альдегидов с олефинами в присутствии кислотных катализаторов обычно называется реакцией Принса» [11].

Путем жидкофазного разложения ДМД протекают следующие реакции изопрена:

- взаимодействие с формальдегидом;
- гидратация;
- олигомеризация;
- взаимодействие с изобутиленом.

«Наибольший вклад в сумму побочных продуктов, образующихся из изопрена, вносит реакция формальдегидом, приводящая к образованию производных пирана» [11].

Первая стадия состоит в конденсации изобутилена с формальдегидом в присутствии катализатора («щавелевая, серная, фосфорная, соляная, борфтористоводородная и другие кислоты» [48], а также галогениды некоторых металлов [5] и катионообменные смолы [26]) с образованием 4,4-диметилдиоксана-1,3 (ДМД) (рисунок 3):

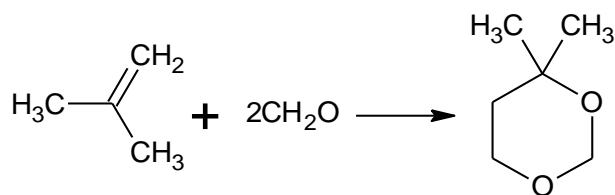


Рисунок 3 – Реакция конденсации с формальдегидом с образованием 4,4-диметилдиоксана-1,3

«Наряду с основными реакциями, как на первой, так и на второй стадии протекают побочные реакции, в результате которых образуются многочисленные продукты различного состава и строения» [30].

Наиболее сложной стадией процесса является конденсация изобутилена с формальдегидом, когда наряду с ДМД получается промежуточный продукт 3-метилбутандиол-1,3 (рисунок 4), находящийся в равновесии с ДМД» [30]. [39].

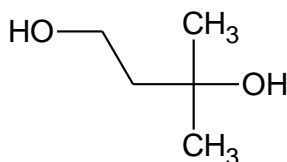


Рисунок 4 – Структурная формула 3-метилбутандиола-1,3

«Очевидно, что образование 1,3-диметилдиоксанов (рисунок 5) может протекать параллельно с синтезом гликолей-1,3 или последовательно через стадию взаимодействия метилбутандиола с еще одной молекулой формальдегида» [41], [49].

«Однако концентрация воды в условиях синтеза значительно выше, чем формальдегида, и более вероятным представляется синтез диметилдиоксана через метилбутандиол» [41], [49].

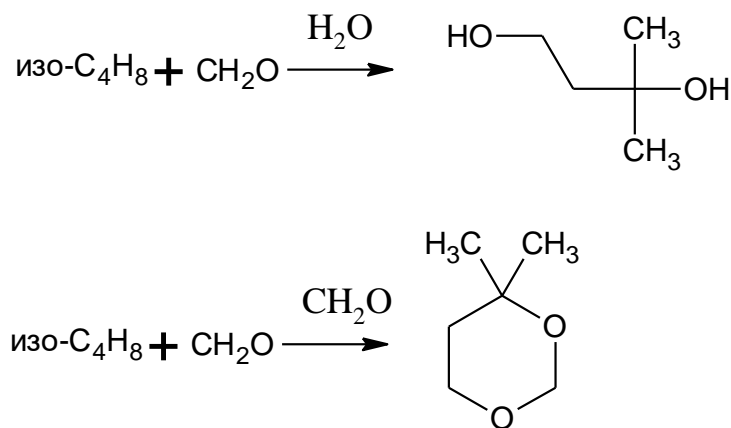


Рисунок 5 – Образование 1,3-диметилдиоксанов

«Кроме этих двух реакций, приводящих к образованию целевого продукта ДМД, в процессе протекают следующие побочные превращения» [41].

Гидратация изобутилена с образованием триметилкарбинола (ТМК) (рисунок 6):

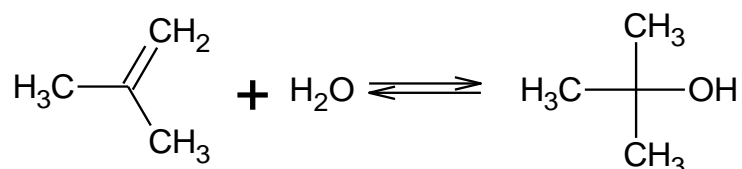


Рисунок 6 – Гидратация изобутилена с образованием триметилкарбинола

«Взаимодействие метилового спирта, присутствующего в качестве примеси в исходном формалине, с формальдегидом с образованием метилаля представлено на рисунке 7» [30].

«Взаимодействие метилового спирта триметилкарбинолом с образованием метил-трет-бутилового эфира представлено на рисунке 8» [30].

«Взаимодействие изобутилена с формальдегидом с образованием непредельного спирта 3-метил-3-бутен-1-ола представлено на рисунке 9» [30].



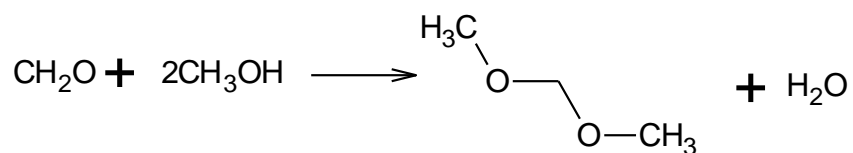


Рисунок 7 – Взаимодействие метилового спирта с формальдегидом с образованием метилаля

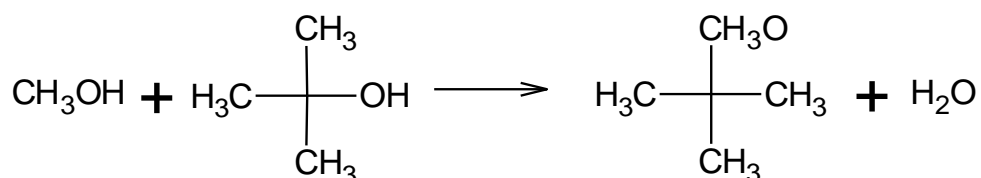


Рисунок 8 – Взаимодействие метилового спирта триметилкарбинолом с образованием метил-трет-бутилового эфира

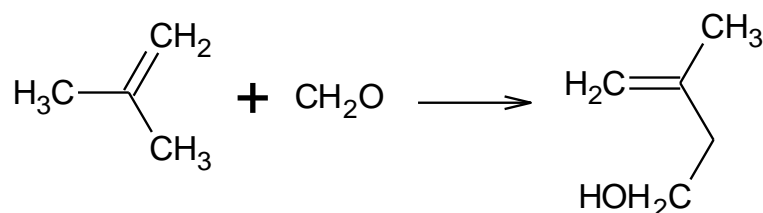


Рисунок 9 – Взаимодействие изобутилена с формальдегидом с образованием 3-метил-3-бутен-1-ола

При превращении изобутилена и формальдегида в диметилдиоксан протекает обратимая ацетализация метилбутандиола (рисунок 10):

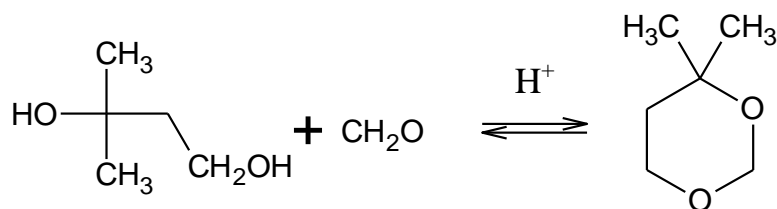


Рисунок 10 – Обратимая ацетализация метилбутандиола

«Эта реакция протекает значительно быстрее, чем образование гликоля, и ее равновесие, также, как и других реакций образования диоксанов-1,3, сдвинуто в сторону образования последних» [30].

«Дегидратация 3-метилбутандиола с образованием трех изомерных изоамиленовых спиртов  $C_5H_9OH$ , а также изопрена» [41, 50] (рисунок 11):

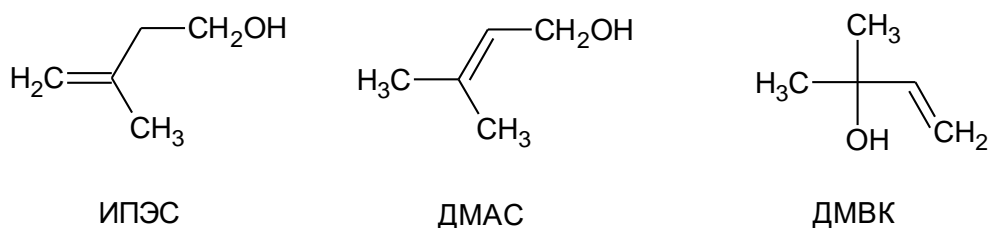


Рисунок 11 – Изомерные изоамиленовые спирты  $C_5H_9OH$

Эти продукты на второй стадии легко превращаются в изопрен.

«В образующихся спиртах преобладает ИПЭС, содержание которого в смеси изомерных изопентеновых спиртов составляет 55-66%. ДМВК является продуктом быстрой равновесной изомеризации диметилаллилового спирта. Более сложен вопрос о происхождении ДМАС и ИПЭС. Оба спирта могут образовываться и при дегидратации метилбутандиола и при непосредственном взаимодействии изобутилена с формальдегидом, а также по обоим вариантам. Экспериментально установлено, что ИПЭС образуется преимущественно в результате взаимодействия изобутилена с формальдегидом» [41].

Реакции превращения изомерных изоамиленовых спиртов  $C_5H_9OH$  на второй стадии в изопрен представлены на рисунке 12.

«Взаимодействие непредельных спиртов с формальдегидом приводит к образованию высококипящих диоксановых спиртов» [30], представлено на рисунке 13.

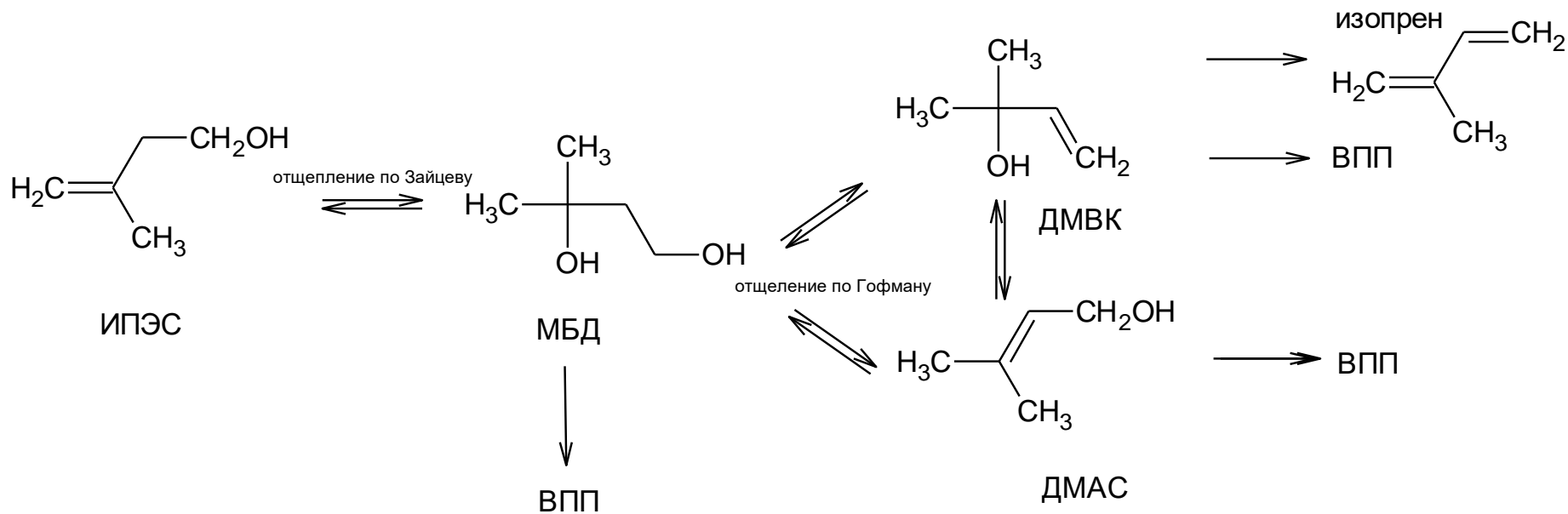


Рисунок 12 – Реакции превращения изомерных изоамиленовых спиртов  $C_5H_9OH$  на второй стадии в изопрен

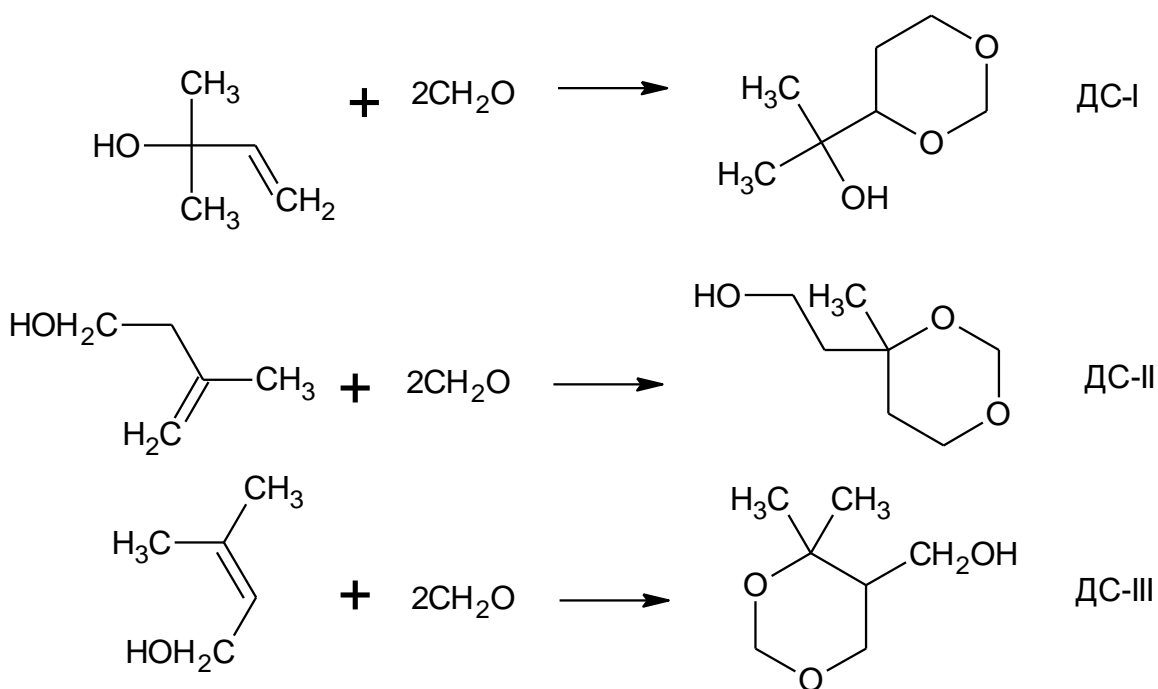


Рисунок 13 – Образование высококипящих диоксановых спиртов

«Гидролиз диоксанового спирта ДС-II приводит к образованию трехатомного спирта 3-метилпентантриола-1,3,5» [47] (рисунок 14):

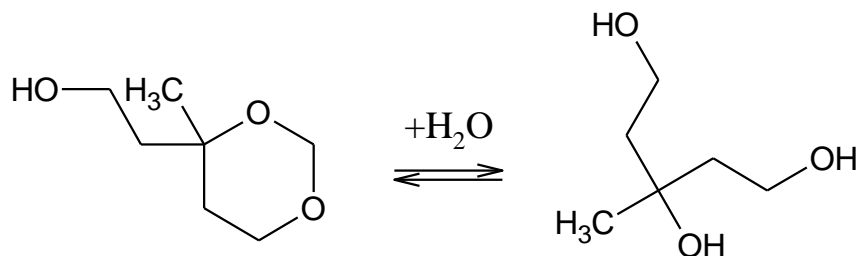


Рисунок 14 – Образование трехатомного спирта 3-метилпентантриола-1,3,5

«Неполная дегидратация триола приводит к образованию третичного тетрагидропиранового спирта, а полная дегидратация – МТГП» [27] (рисунок 15):

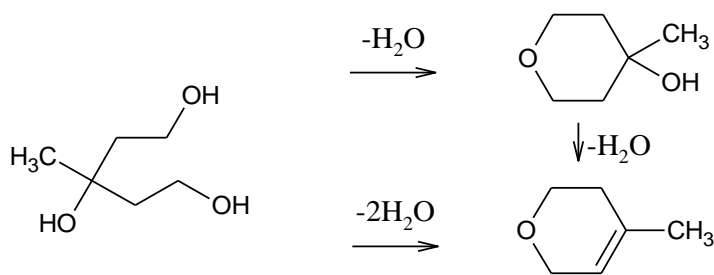


Рисунок 15 – Образование третичного тетрагидропиранового спирта и МТГП

«В технической изобутан-изобутиленовой фракции содержатся бутены нормального строения и бутадиен, которые реагируют с формальдегидом с образованием изомерных диоксанов. При разложении последних, образуются вредные примеси в изопрене» [30]:

– пиперилен – получается при реакции преобразования бутена-1 и формальдегида в 4-этилдиоксан-1,3 и далее в пиперилен (рисунок 16);

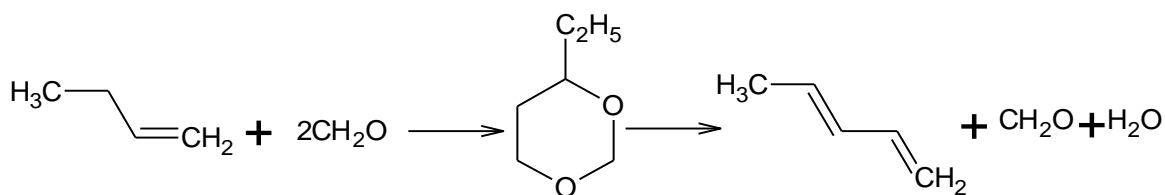


Рисунок 16 – Образование пиперилена

– изовалериановый альдегид – получается при реакции преобразования бутена-2 и формальдегида в 4-диметилдиоксан-1,3 и далее в изовалериановый альдегид (рисунок 17);

– циклопентадиен – получается при реакции преобразования изобутена и формальдегида в 4-винилдиоксан-1,3 и далее в циклопентадиен (рисунок 18).

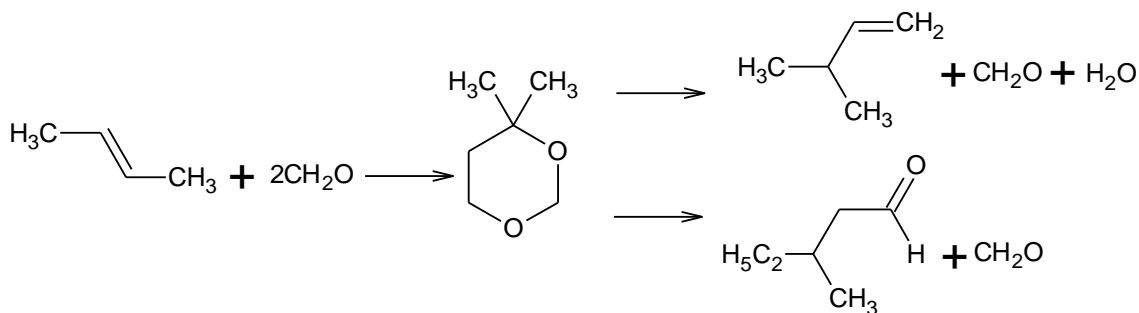


Рисунок 17 – Образование изовалерианового альдегида

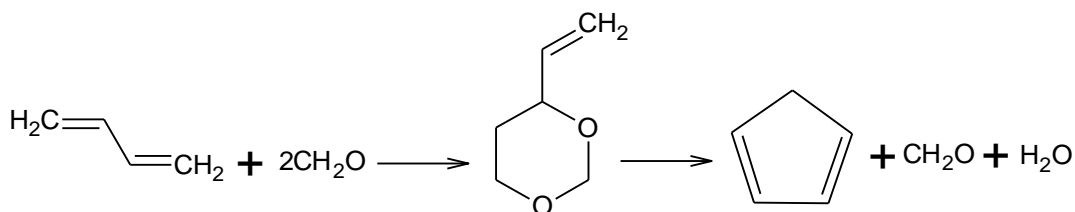


Рисунок 18 – Образование циклопентадиена

### 1.3.2 Вторая стадия процесса получения изопрена из изобутилена и формальдегида

«На второй стадии происходит распад ДМД на изопрен и формальдегид с выделением воды на катализаторе» [46] (рисунок 19):

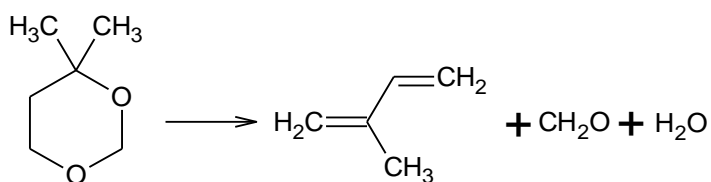


Рисунок 19 – Распад ДМД на изопрен и формальдегид с выделением воды на катализаторе

Выделяющийся формальдегид возвращается на первую стадию.

«Вторая стадия процесса также сопровождается многочисленными реакциями, наибольший удельный вес среди которых имеет жидкофазное разложение ДМД на исходные продукты» [30] (рисунок 20):

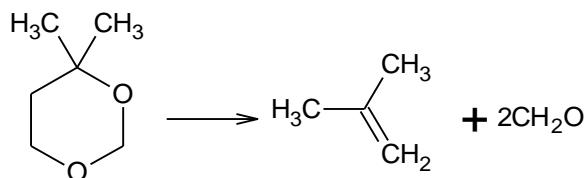


Рисунок 20 – Жидкофазное разложение ДМД на исходные продукты

«Отщепление от ДМД молекулы формальдегида приводит к образованию непредельного спирта, который подвергается дегидратации с образованием изопрена» [30] (рисунок 21):

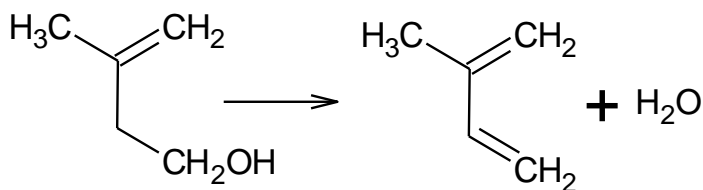


Рисунок 21 – Дегидратация непредельного спирта с образованием изопрена

«При кислотнo-катализируемом разложении 3,3-диметилаллилового спирта и 3-метилбутандиола-1,3, наряду с изопреном образуется метилизопропилкетон» [14].

Структурная формула метилизопропилкетона [44] представлена на рисунке 22.

Основным побочным продуктом разложения ДМД является МДГП, образующийся при взаимодействии изопрена с формальдегидом, процесс представлен на рисунке 23.

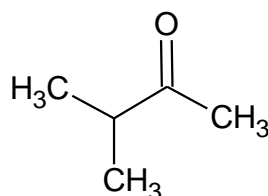


Рисунок 22 – Структурная формула метилизопропилкетона

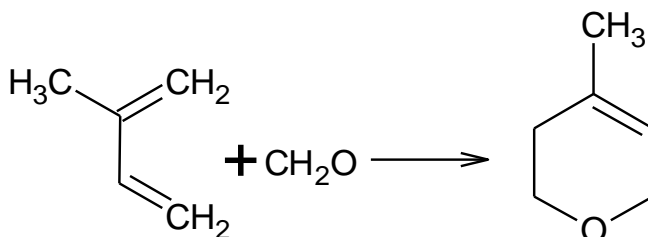


Рисунок 23 – Образование МДГП при взаимодействии изопрена с формальдегидом

«Небольшая часть формальдегида, образующегося при разложении ДМД, частично подвергается крекингу» [45] (рисунок 24):

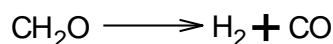


Рисунок 24 – Реакция крекинга формальдегида, образующегося при разложении ДМД

При гидрировании изопрена водородом, выделяющимся при этой реакции, получают амилены (рисунок 25).

«При взаимодействии амиленов с формальдегидом образуются соответствующие диоксаны, которые подвергаются расщеплению с образованием гексадиенов» [30] через 4-изопропилдиоксан-1,3 (рисунок 26) и 4-метил-4-этилдиоксан-1,3 (рисунок 27).



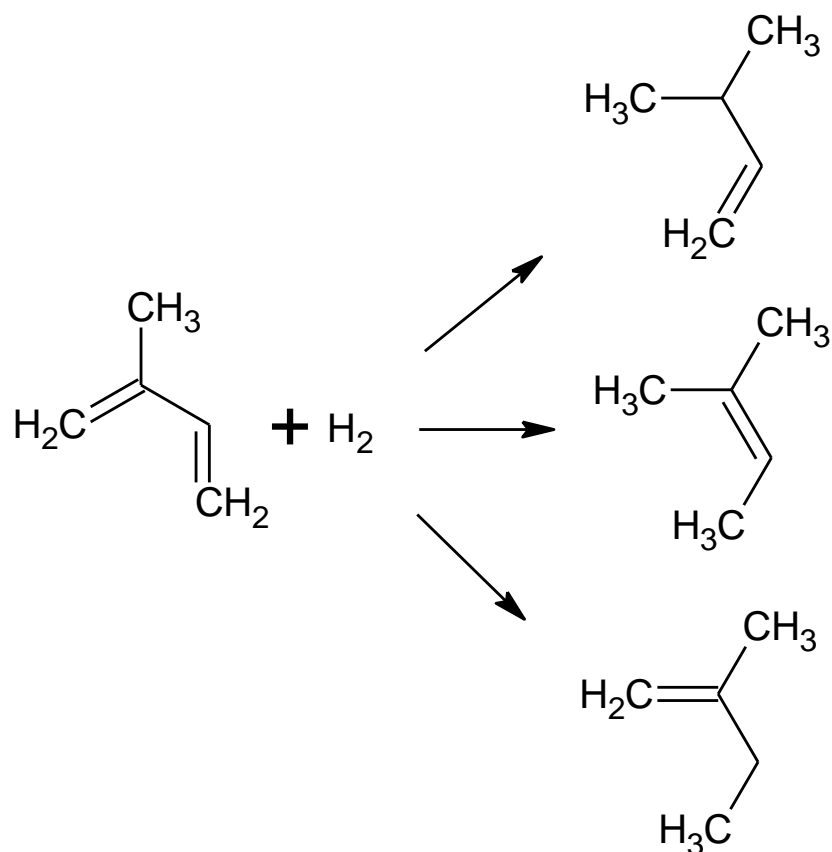


Рисунок 25 – Изоамилены при гидрировании изопрена водородом

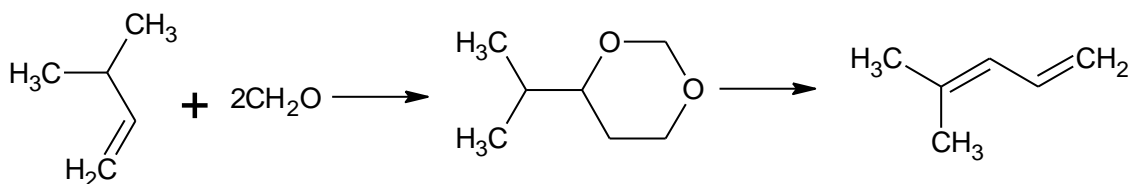


Рисунок 26 – Реакция расщепления диоксанов с образованием гексадиенов через 4-изопропилдиоксан-1,3

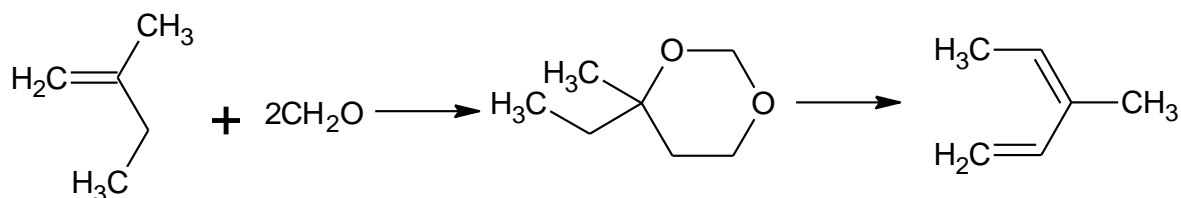


Рисунок 27 – Реакция расщепления диоксанов с образованием гексадиенов через 4-метил-4-этилдиоксан-1,3

«Кроме указанных протекают также реакции, вызванные присутствием в ДМД других изомерных диоксанов, образующихся на первой стадии при взаимодействии бутенов с формальдегидом. В незначительной степени протекают реакции полимеризации изопрена, преимущественно с образованием его циклических димеров терпенового ряда» [41] (рисунок 28):

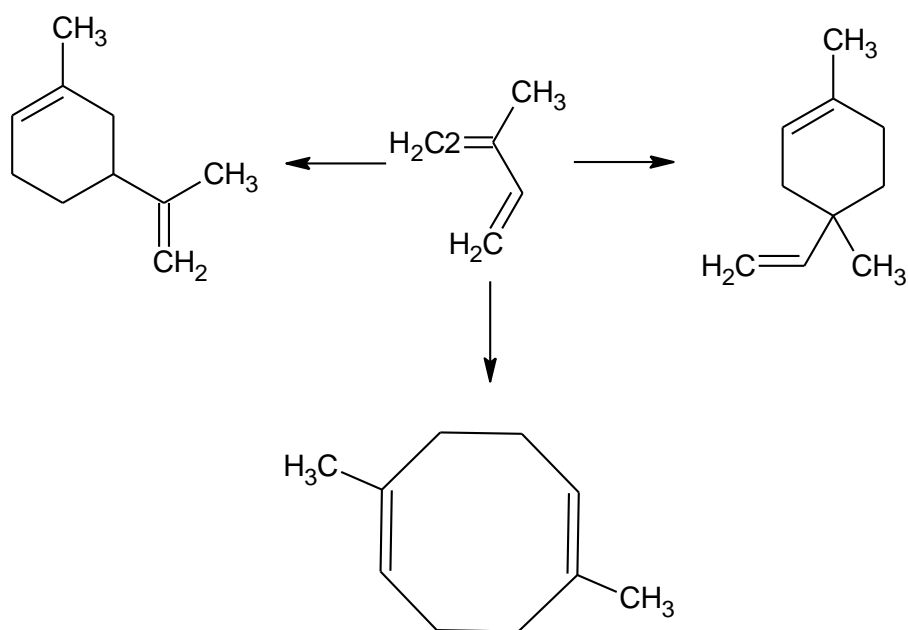


Рисунок 28 – Реакции полимеризации изопрена с образованием циклических димеров терпенового ряда

Эти углеводороды составляют основную часть так называемого «зеленого масла», которое способствует образованию кокса.

При процессе термokatалитического разложения высококипящих побочных продуктов при дегидрации пиранового спирта образуется МТГП (метилентетрагидропиран) и МДГП (метилдигидропиран) – основные компоненты пирановой фракции.

Реакция образования метилдигидропирана (МДГП) и метилентетрагидропирана (МТГП) из диметилдиоксана (рисунок 29):

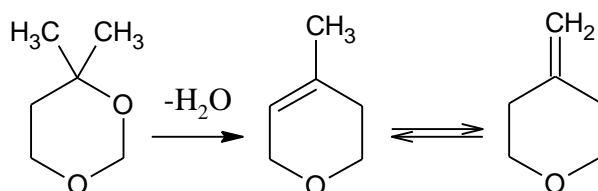


Рисунок 29 – Образование метилдигидропирана (МДГП) и метилентетрагидропирана (МТГП) из диметилдиоксана

Таблица 4 – Физико-химические свойства компонентов пирановой фракции

Наименование вещества	Структурная формула	М.м.	Ткип., °С	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Давление насыщенных паров при 20 °С, гПа (мм рт.ст.)	Растворимость в воде, % мас.
4-метил-5,6-дигидро- $\alpha$ -пиран, (МДГП)		98,1	119,2	0,916	16,7 (12,5)	2,2
4-метилентетрагидропиран, (МТГП)		98,1	108,8	0,901	42,4 (31,8)	0,6

### 1.3.3 Общая схема разложения ДМД

«Вторая стадия синтеза – разложение ДМД – является эндотермическим процессом. Тепловой эффект реакции составляет около – 146,5 кДж/моль. В качестве теплоносителя используется перегретый водяной пар с температурой 700 °С. Разложение ДМД проводится на катализаторе в вертикальных реакторах секционного типа» [30].

Схема разложения ДМД и отгонки органических продуктов из водного слоя представлена на рисунке 30.

Наименование оборудования согласно обозначениям, на схеме разложения ДМД и отгонки органических продуктов из водного слоя представлены в таблице 5.

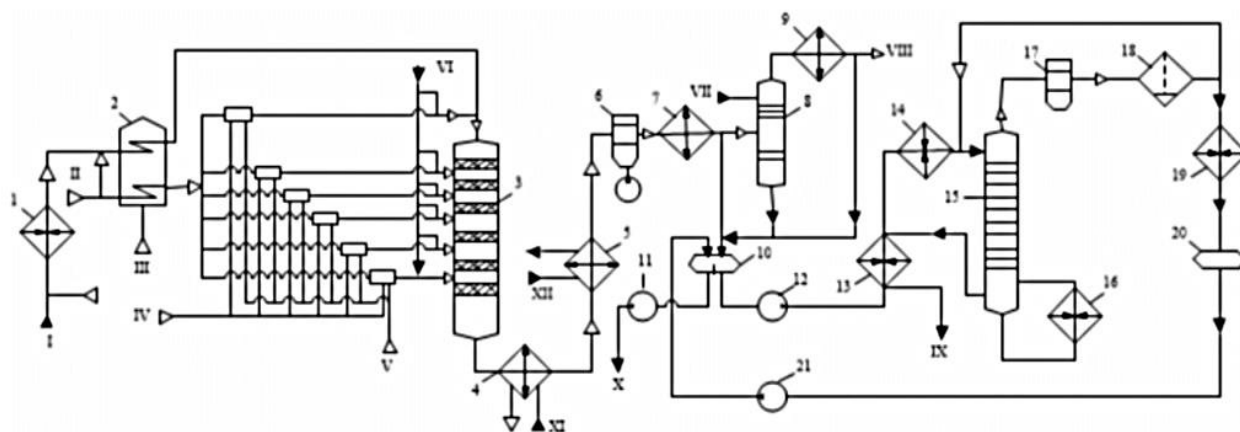


Рисунок 30 – Схема разложения ДМД и отгонки органических продуктов из водного слоя

Таблица 5 – Таблица обозначений на схеме разложения ДМД и отгонки органических продуктов из водного слоя

Наименование оборудования	Обозначение оборудования на схеме (номер)	Наименование вещества	Обозначение вещества на схеме (номер)
испаритель	1	ДМД	I
трубчатая печь	2	водяной пар	
реактор	3	топливный газ	III
котел-утилизатор	4	воздух	IV
теплообменник	5, 13	насыщенный водяной пар	V
воздушный холодильник	6	фосфорная кислота	VI
конденсаторы	7, 9	конденсат	VII
скруббер	8	отдувки на сжигание	VIII
отстойник	10	формальдегидная вода	IX
насосы	11, 12, 21	масляный слой (на выделение изопрена)	X
подогреватель	14	паровой конденсат	XI
ректификационная колонна	15	горячая вода	XII
кипятильник	16	–	–
воздушный конденсатор	17	–	–
сепаратор	18	–	–
холодильник	19	–	–
емкость	20	–	–

«Образующийся контактный-газ проходит котел-утилизатор 4, а затем теплообменник 5, где охлаждается до 115 °С, при этом конденсируется вода и частично органические продукты. Дальнейшее охлаждение и конденсация контактного газа происходит в воздушном холодильнике 6 и конденсаторе 7. Конденсат стекает в отстойник 10, а несконденсировавшиеся газы, в основном изопрен и изобутилен, направляются на отмывку от формальдегида в скруббер 8. Отмывка контактного газа в скруббере осуществляется паровым конденсатом с температурой 33 °С. После отмывки конденсат стекает в отстойник 10. Отмытый от формальдегида контактный газ из скруббера 8 направляется в аммиачный конденсатор 9. Несконденсировавшиеся газы, содержащие небольшое количество изопрена и изобутилена, направляются в цех выделения изопрена, в аварийных случаях – направляются на сжигание» [30].

«Конденсат из конденсатора 9 также собирается в отстойник 10, где происходит расслаивание углеводородного (масляного) и водного слоев. Масляный слой насосом 11 подается на выделение изопрена, водный слой насосом 12 через теплообменник 13 и подогреватель 14 – в колонну 15. В колонне 15 отгоняются азеотропные смеси ДМД, непредельных спиртов и других органических продуктов с водой. Отгоняемые пары конденсируются в воздушном конденсаторе 17, собираются в емкость 20 и возвращаются в отстойник 10. Кубовая жидкость колонны 15 – формальдегидная вода – после рекуперативного теплообменника 13 откачивается на установку переработки водного слоя» [30].

«Цикл контактирования длится 2,5-3,0 час, после чего аппарат переключается на регенерацию [42]. Реактор представляет собой вертикальный аппарат секционного типа (рисунок 31). В каждом реакторе 6 секций и на полках загружен катализатор. Количество катализатора в каждом реакторе 10-12 т. В работе обычно 2 реактора на контактировании и 2 реактора на регенерации» [30].

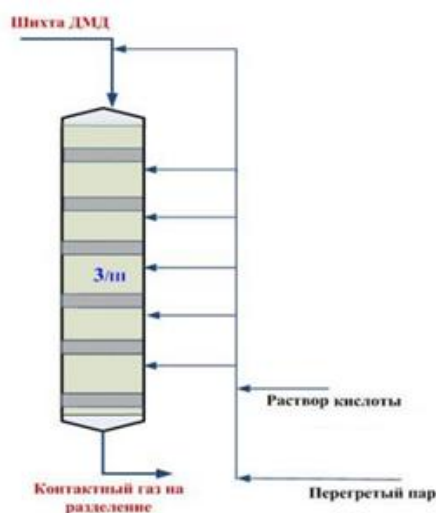


Рисунок 31 – Процесс разложения диметилдиоксана в реакторе

Тепло необходимое для реакции обеспечивается подачей перегретого пара. Количество подаваемого пара, необходимое для разложения ДМД, это весь пар который подается с шихтой ДМД и на полки реактора, соотношение выдерживается  $1,8 \div 2,2 : 1$  (по массе).

Для поддержания активности катализатора в общий поток перегретого пара подается раствор кислоты. Контактный газ, образовавшийся в результате разложения диметилдиоксана, из реактора 3 направляется на конденсацию.

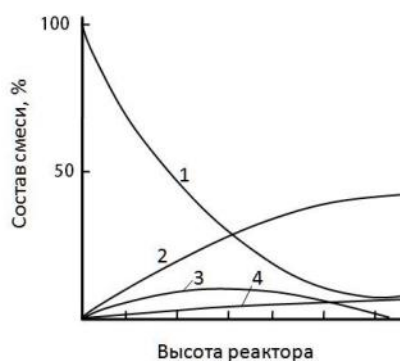


Рисунок 32 – Изменение концентрации продуктов реакции каталитического расщепления 4,4-диметилдиоксана-1,3 по высоте реактора

1 – ДМД;

- 2 – изопрен;
- 3 – изоамиленовый спирт (изопропенилэтанол);
- 4 – формальдегид.

На рисунке 32 приведены изменения концентраций основных компонентов, образующихся при разложении ДМД, по высоте реактора. Следует отметить, что если концентрации изопрена и формальдегида монотонно возрастают по высоте реактора, то содержание изоамиленового спирта имеет максимум в средней части реактора. На выходе из реактора содержание изоамиленового спирта минимально [52].

Таблица 6 – Нормы технологического режима работы реакторов разложения ДМД

Наименование показателя	Норма по ТР	Фактическое значение
Расход сырья, т/час	не нормируется	14-17
Объемная скорость, час <sup>-1</sup>	0,7-1,8	0,9-1,1
Температура перегретого пара, °С	630-720	650-670
Температура шихты ДМД, °С	300-400	315-325
Температура в реакторе, °С	270-390	300-340
Давление в реакторе, кг/см <sup>2</sup>	не более 3,0	менее 3,0
Разбавление ДМД: пар	1: 1,8-2,2	1,9-2,1

«Показатели работы реактора разложения ДМД рассчитываются при определении эффективности работы конкретного реактора по результатам анализа сырья и контактного газа, отбираемых на 1, 2, и 3 часу контактирования с учетом состава газов регенерации» [43].

В течение цикла контактирования происходит снижение активности процесса, так как снижается активность катализатора (рисунок 33):

- снижается выход изопрена на пропущенный ДМД и конверсия ДМД;
- селективность остается примерно на одном уровне.

Таблица 7 – Основные показатели работы реакторов разложения

Показатели работы	Оптимальные по циклу (литературные данные)	Фактическое значение по времени контактирования			
		1 час	2 час	3 час	ср. за цикл
Выход изопрена, %					
- на пропущенный ДМД, % (мас.)	37-40	38-42	33-37	30-32	35-38
- на разложенный ДМД, % (мас.)	50-51	50-51	50-51	50-51	50-51
Конверсия ДМД, % (мас.)	78-80	75-85	68-74	61-65	70-74
Съем изопрена с реактора, т/час	~ 5,0	5,1-6,2	4,4-5,3	4,4-4,7	4,5-5,5

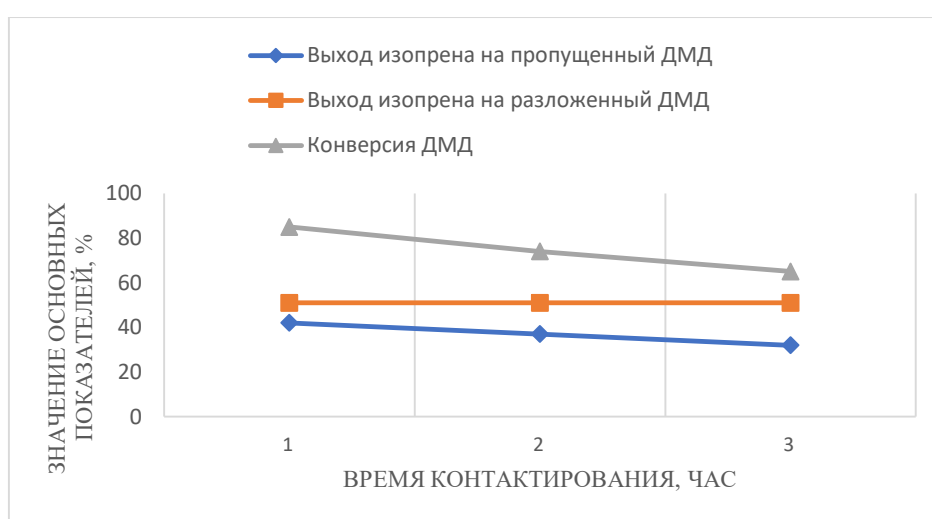


Рисунок 33 – Изменение основных показателей процесса разложения ДМД по времени контактирования

Так же по времени цикла изменяются концентрации основных компонентов в контактном газе и масляном слое:

- снижается концентрация изопрена, изобутилена и формальдегида (рисунок 34);
- возрастает содержание амиленов (рисунок 35);
- концентрация ДМД возрастает (рисунок 36).



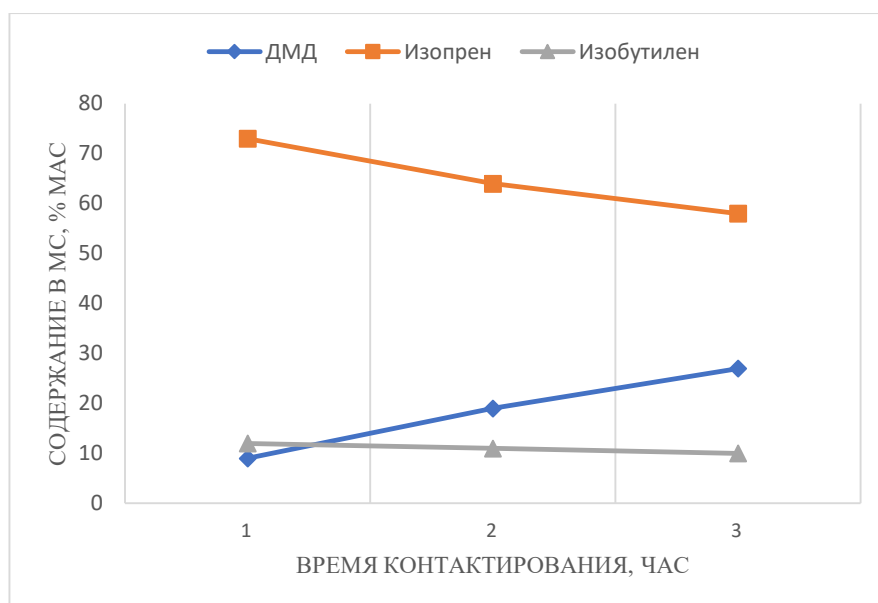


Рисунок 34 – Изменение содержания основных компонентов в масляном слое процесса разложения ДМД по времени контактирования

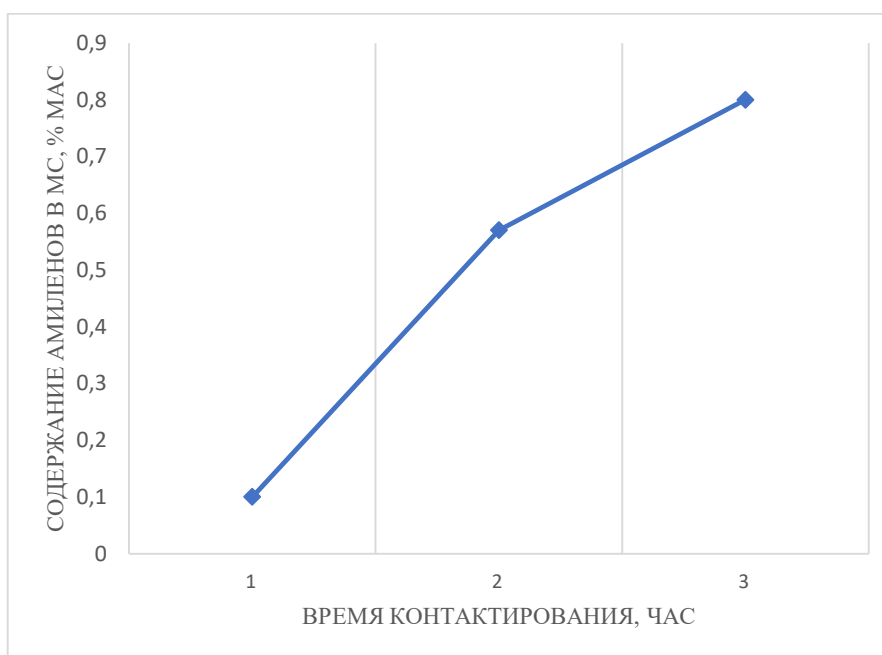


Рисунок 35 – Изменение содержания амиленов в масляном слое процесса разложения ДМД по времени контактирования

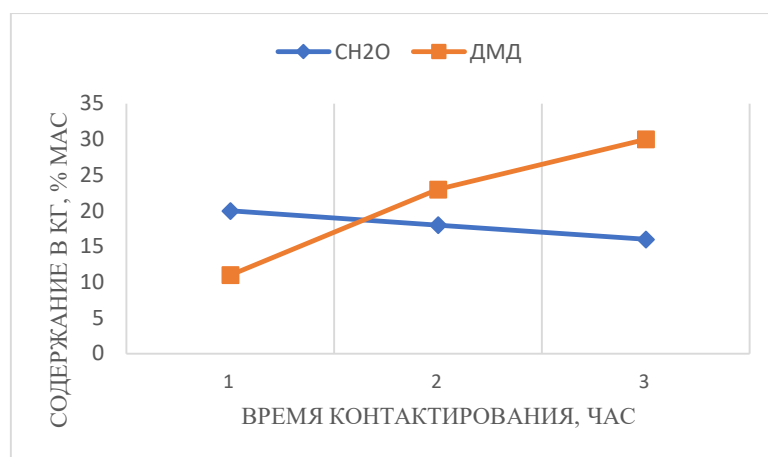


Рисунок 36 – Изменение содержания формальдегида и ДМД в контактном газе процесса разложения ДМД по времени контактирования

Таблица 8 – Примерный состав сырья, масляного слоя и контактного газа реактора разложения ДМД (начало контактирования)

Наименование компонента	Состав, % мас.		
	Сырье	Масляный слой	Контактный газ*
СО <sub>2</sub>	-	-	0,11
изобутилен		12,91	7,54
изоамилены		0,08	0,05
изопрен		72,65	40,62
гексадиены		0,8	0,45
ТМК	3,85	0,53	0,37
вода	-	-	11,61
непредельные спирты	1,66	0,76	2,07
МТГП+МДГП	0,64	3,61	2,42
ДМД	93,62	8,48	10,94
формальдегид	-	-	20,45
кокс	-	-	2,0

\*без учета воды от пара на разбавление

## **1.4 Обзор метода газовой хроматографии, условий детектирования**

По ГОСТ 17567-81 определение газовой хроматографии — это «хроматография, в которой подвижная фаза находится в состоянии газа или пара» [18]. «Сущность газохроматографического (ГХ) эксперимента состоит в пропускании смеси через хроматографическую колонку, заполненную неподвижной фазой (НФ) – сорбентом. НФ может представлять собой твердый адсорбент или тонкую пленку жидкости, нанесенную на поверхность носителя. Пропускание веществ через колонку осуществляется в постоянном потоке подвижной фазы (ПФ). В газовой хроматографии подвижной фазой является инертный по отношению к разделяемым веществам и неподвижной фазе газ – газ-носитель (ГН). Разделение компонентов смеси происходит за счет различия в скоростях их перемещения через колонку. Разница в скоростях возникает в свою очередь вследствие различной сорбции компонентов смеси: одни из них удерживаются НФ слабо и проходят через колонку быстро, другие же сорбируются сильнее и движутся медленно. Подобрав эффективные условия газохроматографического эксперимента, можно разделять сложные смеси, включающие десятки и даже сотни веществ» [17].

В своей работе «Основы молекулярной диагностики. Метаболомика» Юрий Алексеевич Ершов – советский и российский химик, профессор, доктор химических наук, заслуженный деятель науки Российской Федерации (1996), член-корреспондент РАН, редактор и один из авторов первого в России учебника «Общая химия» (1993) и практикума по общей химии для медвузов, который выдержал 15 переизданий, пишет о газовой хроматографии: «Этот метод можно использовать для анализа газообразных, жидких и твердых веществ с молекулярной массой меньше 400 и температурой кипения до 600°C, которые должны удовлетворять определенным требованиям, главные из которых – летучесть, термостабильность, инертность, легкость получения» [25]. «Этим требованиям в полной мере удовлетворяют, как правило,

органические вещества, поэтому газовую хроматографию широко используют как серийный метод анализа органических соединений» [33], [51], [53].

«Достоинствами газовой хроматографии являются:

- сравнительная простота аппаратного оформления;
- весьма широкие границы применимости (можно определять соединения, для которых достигается давление насыщенного пара 0,001-1 мм рт.ст.);
- возможность определения с высокой точностью малых количеств газов органических соединений с высокой точностью;
- быстрота анализа;
- широкий выбор сорбентов и неподвижных фаз;
- высокая гибкость изменения условий разделения;
- возможность осуществления химических реакций в хроматографической колонке или детекторе, что расширяет круг анализируемых соединений (реакционная газовая хроматография);
- повышение информативности при сочетании с различными инструментальными методами (масс-спектрометрией и ИК (Фурье) спектрометрией)» [53].

В Учебно-методическом пособии для студентов химического факультета по спецкурсу «Газохроматографические методы анализа» Н.И. Царев, В.И. Царев, И.Б. Катраков дают определение газового хроматографа: «представляет собой прибор, использующий принцип хроматографии в системах газ-адсорбент или газ-жидкость. В аппаратном оформлении это совокупность нескольких самостоятельных, параллельно функционирующих систем: источник газа-носителя и блок подготовки газов, испаритель, термостат колонок и сами хроматографические колонки, детектор, система регистрации и обработки данных» [51].

Основные принципы работы газового хроматографа.

Устройство ввода (рисунок 37) «подает в поток газа-носителя определенное количество анализируемой смеси в газообразном состоянии

непосредственно перед колонкой. В хроматографической колонке осуществляется разделение смеси на отдельные составляющие компоненты за счет процессов сорбции и десорбции веществ на неподвижной фазе. При этом слабо сорбируемые вещества, будут переноситься подвижной фазой по колонке с большей скоростью и наоборот. Из колонки разделенные компоненты смеси попадают в детектор» [33].

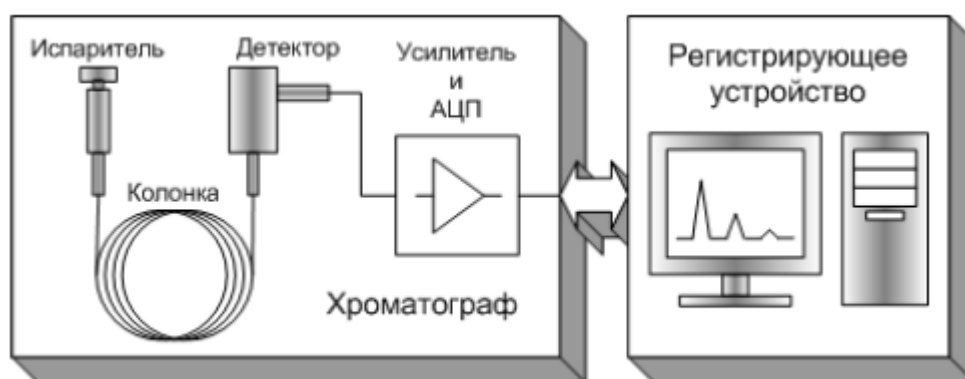


Рисунок 37 – Принципиальная схема газового хроматографа

«Детектор регистрирует присутствие веществ, отличающихся по физическим или физико-химическим свойствам от газа-носителя, и преобразует возникающие изменения в электрический сигнал. Далее происходит усиление и аналого-цифровое преобразование полученного сигнала. Регистрирующий прибор (компьютер или самописец) строит график зависимости сигнала детектора от времени, называемый хроматограммой» [33].

«В газовой хроматографии подвижной фазой является газ. Стационарной фазой является либо пористое полимерное твердое вещество, либо, в большинстве случаев, жидкость с высокой вязкостью, которая в форме тонкой пленки нанесена на носитель. Материал, на который наносится жидкая фаза, может быть или мелкодисперсным твердым веществом с известным гранулометрическим составом (носитель для заполненных

хроматографических колонок) или стеклянным (кварцевым) капилляром. Поток подвижной фазы обозначают в газовой хроматографии как газ-носитель, который движется вдоль жидкой стационарной фазы, при этом разделение веществ происходит за счет многократного повторения процесса распределения каждого компонента между обеими фазами. Газ-носитель осуществляет перенос компонентов от устройства ввода через хроматографическую колонку к детектору. Разделение при этом основывается на различных эффектах:

- всегда вносит вклад температура кипения пробы;
- важный момент – растворимость вещества в стационарной жидкой фазе;
- существенный вклад в разделение вносит адсорбция.

Соединения с высоким давлением пара и/или низкой растворимостью удерживаются в жидкой фазе лишь на короткое время. Наоборот, соединения с низким давлением пара и/или более высокой растворимостью медленно элюируются со стационарной фазы. Транспорт пробы происходит исключительно в газовой фазе, а разделение – в стационарной фазе.

Качество разделения зависит от вида и частоты взаимодействия между пробой и стационарной фазой, это определяется функциональными группами или полярностью пробы и стационарной фазы, а также газа-носителя.

В практике газовой хроматографии в качестве газа-носителя чаще всего используются индивидуальные газы, газообразные соединения и смеси газообразных соединений: азот, водород, гелий, аргон, углекислый газ, воздух» [33].

Аналитические колонки в зависимости от величины внутреннего диаметра, способа размещения неподвижной фазы и соответственно организации внутреннего пространства «подразделяются следующим образом:

- насадочные колонки, характеризующиеся величиной внутреннего диаметра 2-5 мм;

- микронасадочные колонки с величиной внутреннего диаметра 1-2 мм;
- макрокапиллярные колонки с величиной внутреннего диаметра 0,3-0,5 мм;
- микрокапиллярные колонки с величиной внутреннего диаметра 0,10-0,25 мм.

Для капиллярных колонок существует дополнительная классификация:

- колонки, содержащие неподвижную жидкую фазу непосредственно на гладких внутренних стенках колонки;
- колонки, содержащие на гладких внутренних стенках слой пористого сорбента;
- колонки, содержащие на внутренних стенках твердый носитель, пропитанный неподвижной жидкой фазой;
- колонки с химически привитой неподвижной жидкой фазой, в которых неподвижная жидкая фаза химически связана с внутренней поверхностью капилляра» [31].

Капиллярные колонки изготавливают «преимущественно из стекла, так как стекло обладает наименьшей адсорбционной и каталитической активностью. Колонки, изготовленные из меди, нержавеющей стали, применяют в основном для анализа углеводов» [17].

«С 1977 года широко применяются капиллярные колонки из кварца. Их преимущество заключается в низком содержании оксидов металлов: щелочных, алюминия, железа, бора. Оксиды способны легко взаимодействовать с молекулами – донорами электронов, сильные основания (например, амины) могут хемосорбироваться и вообще не выходить из колонки. Для придания капиллярным колонкам дополнительной прочности их внешняя поверхность покрывается лаком специального состава.

Второй класс хроматографических колонок составляют препаративные колонки. Вследствие своего назначения – получения достаточно больших количеств особо чистых веществ – хроматографические колонки этого класса

характеризуются величиной внутреннего диаметра от 10 мм и более, длиной от одного до нескольких десятков метров. Основным материалом для их изготовления – нержавеющая сталь. Хроматографические колонки третьей группы (предколонки) изготавливаются из материалов и имеют характеристики, отвечающие их назначению в каждом конкретном случае» [15].

«Детекторы хроматографические должны обладать:

- низким пределом обнаружения;
- минимальным размытием хроматографических зон;
- широким линейным динамическим диапазоном;
- низким значением дрейфа выходного сигнала во времени под влиянием различных факторов и низким уровнем шума;
- малой инерционностью;
- слабой зависимостью показаний от состава подвижной фазы, изменения скорости ее потока и пульсаций, а также от изменения температуры;
- надежностью и простотой в обслуживании.

В газовой хроматографии практически используют только детекторы дифференциального типа, которые подразделяют на концентрационные и потоковые» [16].

«В концентрационном детекторе «величина сигнала зависит от концентрации компонента  $i$  в потоке газа-носителя, то есть значение выходного сигнала  $E_c = S_c \times c$ , где  $S_c$  – чувствительность (коэффициент пропорциональности),  $c$  – мгновенное значение концентрации определяемого вещества в объеме детектора; площадь хроматографического пика  $S_{pc} = S_c \times q/F$ , где  $q$  – количество вещества, прошедшего через камеру детектора,  $F$  – скорость потока газа-носителя. В таких детекторах (площадь пика зависит от скорости потока) при этом концентрацию вещества рассчитывают по высоте пика» [17].



«В потоковом детекторе значение выходного сигнала:  $E_j = S_j \times j$ , где  $S_j$  – чувствительность;  $j$  – мгновенное значение массовой скорости вещества, поступающего в детектор,  $j = dq/dt$  ( $t$ -время); площадь пика  $S_{pj} = S_j \times q$ .

В таких детекторах количество вещества определяют по площади пика.

«Принадлежность детекторов к одному из типов устанавливают, измеряя зависимость его показаний от скорости газа-носителя. Концентрационные хроматографические детекторы, как правило, неdestructивные (неразрушающие анализируемые вещества), а потоковые – destructивные» [16].

«В газовой хроматографии используется большой спектр детекторов, которые отвечают самым различным требованиям. Выбор производится в зависимости от поставленной проблемы и необходимой чувствительности обнаружения» [16] (рисунок 38).

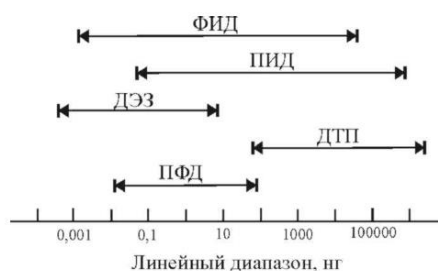


Рисунок 38 – Сравнение линейного динамического диапазона различных газохроматографических детекторов

Основные характеристики применяемых детекторов представлены в таблице 9.

Таблица 9 – Характеристики детекторов

Название	Тип	Деструктивный	Селективный	Типичное минимальное детектируемое количество (S/N=2)	Линейный динамический диапазон
ПВД (пламенно-ионизационный детектор)	Селективный	да	Вещества, ионизируемые в воздушно-Н <sub>2</sub> -пламени	5 пг С/с	10 <sup>7</sup>
ДТП (детектор по теплопроводности)	Универсальный	нет	Все, что имеет теплопроводность, отличную от газа-носителя	400 пг/мл	10 <sup>6</sup>
ДЭЗ (детектор электронного захвата)	Селективный	нет	Электрофилы в газовой фазе	0,1 пг С/с в зависимости от структуры	10 <sup>4</sup>
АФД (азотно-фосфорный детектор)	Селективный	да	N, P, гетероатомы	0,4 пг 0,2 пг	10 <sup>4</sup>
ДЭП (детектор электролитической проводимости)	Селективный	да	галогены, N, S	0,5пг 2 пг 4 пг	10 <sup>6</sup> 10 <sup>4</sup> 10 <sup>4</sup>
ПФД (пламенно-фотометрический детектор)	Специфический	да	P, S	20 пг 0,9 пг	10 <sup>3</sup> 10 <sup>4</sup>
ИК-Фурье (инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье)	Универсальный	нет	Колебания атомов в молекулах	1000 пг для сильно поглощающих соединений	10 <sup>3</sup>
МСД (масс-селективный детектор)	Универсальный	да	Подходит для любого соединения	От 10 пг до 10 нг (полный ионный ток или сканирование)	10 <sup>5</sup>
АЭД (атомно-эмиссионный детектор)	Универсальный	да	Подходит для любого соединения	От 0,1 до 20 пг/с в зависимости от элемента	10 <sup>4</sup>

## Вывод по разделу

В литературном обзоре представлен анализ научной литературы по теме исследования. Проведен анализ литературных источников по теме способов получения изопрена. Представлена информация по побочным реакциям в процессе двухстадийного синтеза изопрена из изобутилена и формальдегида, из которой можно сделать вывод о высокой реакционной способности изопрена. Пирановая фракция является побочным продуктом процесса разложения ДМД.

Далее проведен анализ метода газовой хроматографии, в результате которого сделаны выводы, что для разработки методики анализа пирановой фракции подойдут следующие условия газохроматографического разделения и детектирования:

- тип колонки – капиллярная – за счет малого диаметра существенно снижается размытие пиков в результате диффузии, а значит — повышается эффективность. Использование капиллярных колонок способствует сокращению времени проводимого анализа и улучшению дифференцирования веществ на компоненты;

- газ-носитель – гелий – обеспечивает хорошее разделение, инертен, легкодоступен и безопасен в использовании;

- тип детектора – пламенно-ионизационный детектор – обладает высокой чувствительностью к органическим соединениям, имеет широкий линейный диапазон и сравнительно малую зависимость рабочих параметров от конструкции и внешних условий.

Сделан вывод о необходимости подбора неподвижной фазы, температуры испытания и скорости потока газа-носителя в ходе практических испытаний.

## 2 Разработка методики анализа пирановой фракции методом газовой хроматографии

### 2.1 Подбор условий газохроматографического разделения и детектирования

Для определения оптимальных условий в научно-исследовательской лаборатории была проведена серия испытаний на 2 хроматографах Кристаллюкс-4000.

Начинаем проводить испытание 1 на хроматографе 1 Кристаллюкс-4000. Заданные параметры для испытания 1 указаны в таблице 10, характеристики неполярной колонки в таблице 11.

Таблица 10 – Заданные параметры испытания 1

Параметр	Заданное значение
Колонка, град	90,0-250,0
Детектор, град	250,0
Испаритель, град	250,0
Газ-носитель 1, мл/мин	10,0
Сброс пробы 2, мл/мин	80,0
Поддув 2, мл/мин	30,0
Гелий, мл/мин	60,1
Воздух, мл/мин	499,8
Давление, атм	1,000

Таблица 11 – Характеристики неполярной колонки

Тип колонки	капиллярная
Материал	кварц
Размер	25 м × 0,33 мм × 0,5 μм
Сорбент	ПДМС (ZB-1, США)

Объем вводимой пробы пирановой фракции во всех испытаниях 0,2 мкл.  
Полученная хроматограмма при проведении испытания 1 представлена на рисунке 39.

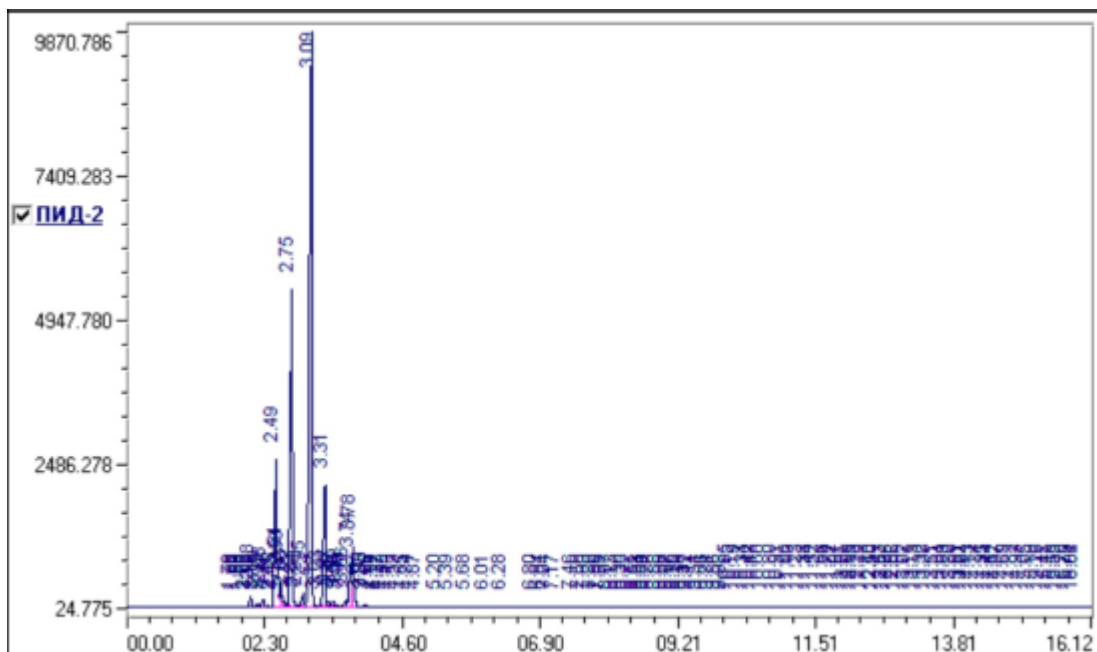


Рисунок 39 – Хроматограмма пирановой фракции испытание 1 на хроматографе 1

На полученной хроматограмме видим, что при заданных условиях испытания 1 хроматограмма обладает низким разделением.

«Способность колонки к разделению зависит от ее эффективности и селективности НФ. Эффективность колонки определяется расширением хроматографического пика по мере прохождения вещества через колонку, которая в свою очередь зависит от скорости газа-носителя, процессов диффузии и сопротивления массообмену» [16].

Проводим испытание 2 на той же колонке, где снижаем температуру колонки и скорость газа-носителя. Заданные параметры для испытания 2 указаны в таблице 12.

Таблица 12 – Заданные параметры испытания 2

Параметр	Заданное значение
Колонка, град	50,0-150,0
Детектор, град	250,0
Испаритель, град	250,0
Газ-носитель 1, мл/мин	3,0
Сброс пробы 2, мл/мин	80,0
Поддув 2, мл/мин	30,0
Гелий, мл/мин	60,1
Воздух, мл/мин	499,8
Давление, атм	1,000

Полученная хроматограмма при проведении испытания 2 представлена на рисунке 40, для выделения значимых значений интегрируем хроматограмму, исключая шумы.

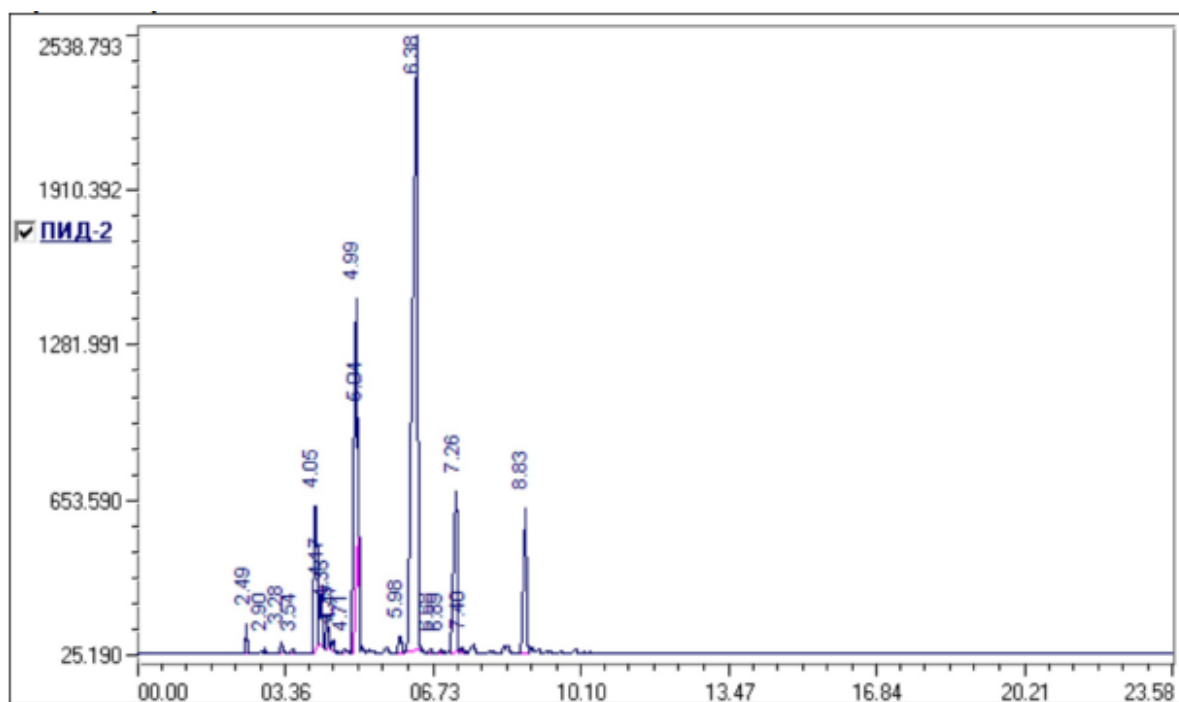


Рисунок 40 – Хроматограмма пирановой фракции испытание 2 на хроматографе 1

На полученной хроматограмме видим, что при заданных условиях испытания 2 разделение пиков на хроматограмме четче и время выхода основных веществ с 4:30 минут увеличилось до 10:30 минут.

Все условия оставим неизменными, вводим 4,4-диметилдиоксан-1,3 (п. 1.2.1) в 1 хроматограф Кристаллюкс-4000, чтобы доказать его содержание в пирановой фракции.

Полученная хроматограмма при проведении испытания 3 с ДМД представлена на рисунке 41.

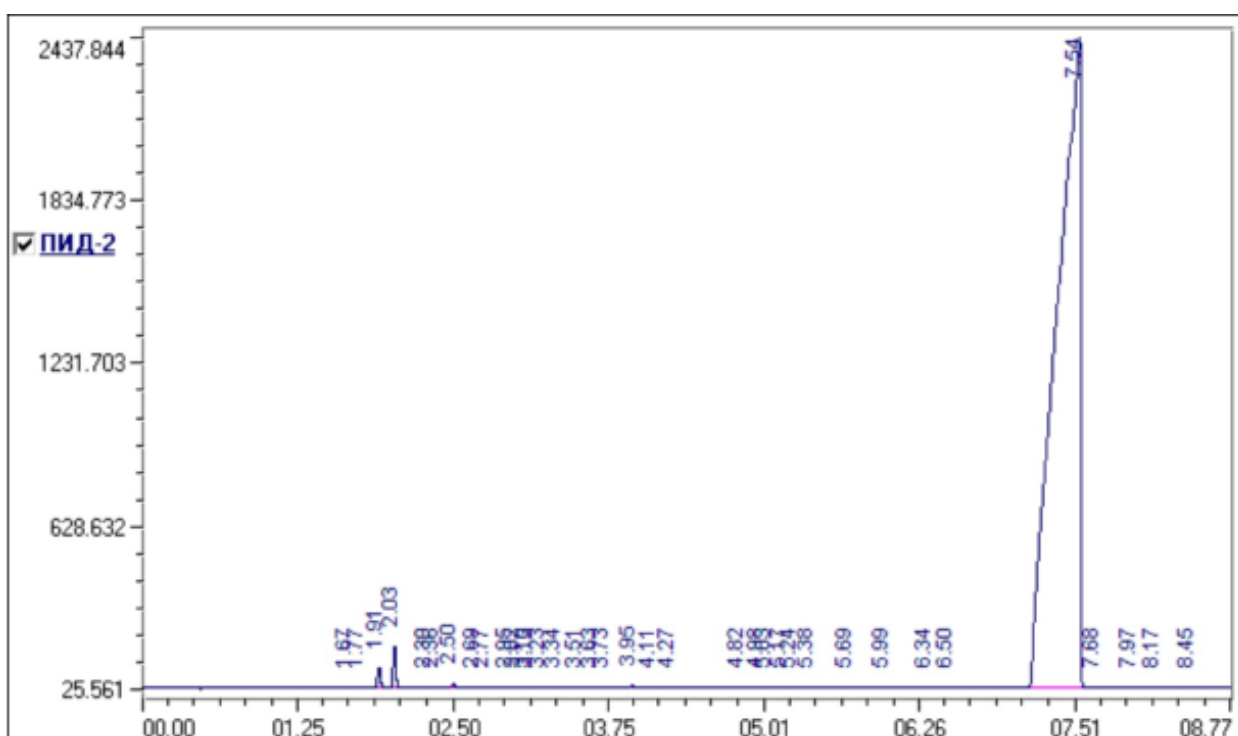


Рисунок 41 – Хроматограмма ДМД испытание 3 на хроматографе 1

ДМД на хроматограмме испытания 2 пирановой фракции выходит на 7:26 минуте, в чистом виде при тех же условиях ДМД выходит на 7:54. Содержание ДМД в пирановой фракции доказано.

Пробуем провести испытания идентичными заданными параметрами, как и в испытании 2, где было лучшее разделение основных компонентов, на хроматографе 2 Кристаллюкс-4000 с установленной полярной колонкой.

Таблица 13 – Характеристики полярной колонки

Тип колонки	капиллярная
Материал	кварц
Размер	50 м × 0,2 мм × 0,4 μм
Сорбент	Carbowax (DB-WAX, США)

Полученная хроматограмма при проведении испытания 4 представлена на рисунке 42.

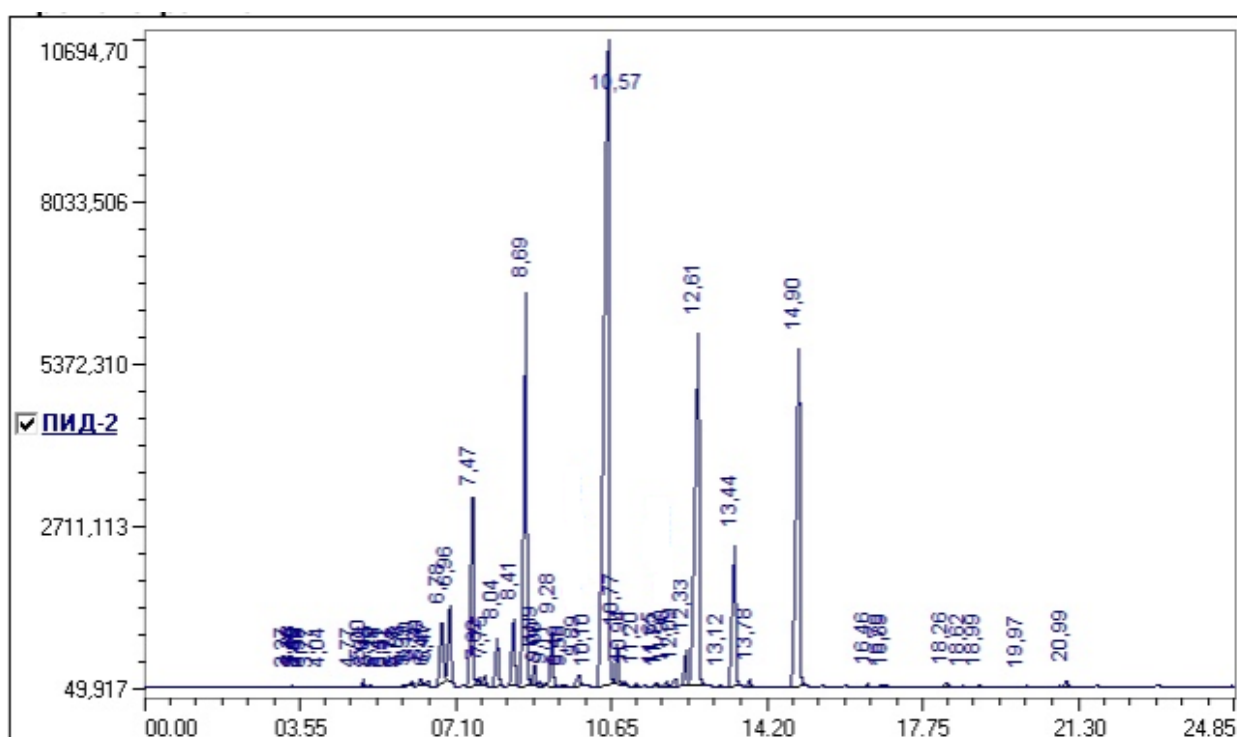


Рисунок 42 – Хроматограмма пирановой фракции испытание 4 на хроматографе 2

При сравнении испытания 2 и испытания 4, заданные параметры идентичны, отличие только в использовании колонки с неполярной (испытание 2) и полярной (испытание 4) фазой.



Как видим из представленных хроматограмм, разделение на полярной колонке лучше, определяется больше основных веществ. Есть вещество на 21:34 минуте, которое не было выявлено на неполярной колонке.

Химики объясняют такое поведение веществ эмпирическим правилом «подобное растворяется в подобном». Вещество лучше растворяется в жидкости, если оно обладает той же полярностью и сходными прочими характеристиками.

Все условия оставим неизменными, вводим 4,4-диметилдиоксан-1,3 (п. 1.2.1) в хроматограф 2 Кристаллюкс-4000, чтобы подтвердить его содержание в пирановой фракции.

Полученная хроматограмма при проведении испытания 5 с ДМД на полярной колонке представлена на рисунке 43.

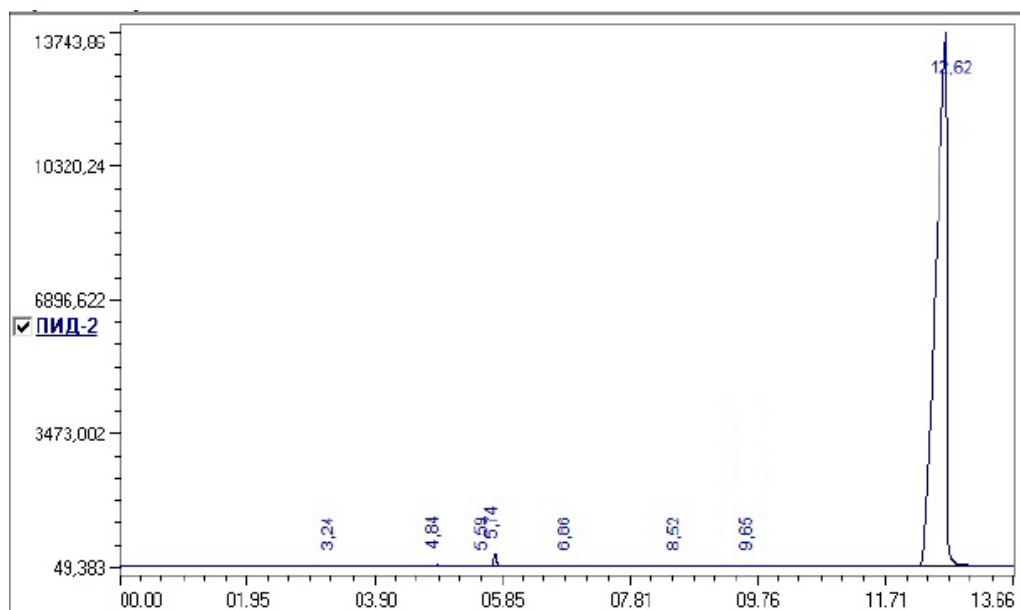


Рисунок 43 – Хроматограмма ДМД испытание 5 на хроматографе 2

ДМД на хроматограмме испытания 4 пирановой фракции выходит на 12:61 минуте, в чистом виде при тех же условиях ДМД выходит на 12:62. Содержание ДМД в пирановой фракции подтверждено и на неполярной и полярной колонке.

## 2.2 Расчет индексов удерживания

### 2.2.1 Индекс удерживания Ковача

«Логарифмический индекс удерживания Ковача является газохроматографическим параметром характеристики относительного удерживания растворенного вещества на определенной жидкой фазе при установленной температуре (в изотермических условиях). Он является важным инструментом для качественной идентификации хроматографических пиков.

Экспериментально установлено, что в изотермических условиях исправленное время удерживания членов гомологического ряда увеличивается логарифмически с увеличением числа атомов углерода, индекс удерживания Ковача является числом, показывающим (на логарифмической шкале) удерживание соединения относительно ряда *n*-алканов. Исправленное время удерживания равно значению фактического времени удерживания минус время удерживания несорбирующегося компонента» [19].

Индекс удерживания Ковача  $I_{iso}$  для соединения *A* вычисляют по формуле:

$$I_{iso} = 100N + 100 \left( \frac{\log_{R(A)} t' - \log_{R(N)} t'}{\log_{R(N+1)} t' - \log_{R(N)} t'} \right) \quad (1)$$

где:  $\log_{R(A)} t'$  – логарифм от исправленного времени удерживания соединения *A*;

$\log_{R(N)} t'$  и  $\log_{R(N+1)} t'$  – логарифмы от исправленных времен удерживания *n*-алканов с числом атомов углерода *N* и (*N* + 1), которые соответственно меньше больше  $\log_{R(A)} t'$ .

«Индексы удерживания Ковача вычисляют по исправленному времени удерживания, полученному в строго изотермических условиях или при

начальной изотермической части анализа с программированной температурой.

Данные изотермической части программы анализа не используют, если перед испытанием проводили изменение температуры.

Индексы удерживания Ковача не зависят от других рабочих параметров. Индексы удерживания Ковача, вычисленные по исправленному времени удерживания, полученные на одной пригодной хроматографической системе, можно сравнивать непосредственно с индексами, полученными на другой системе при использовании одной и той же жидкой фазы, и температуры» [19].

### 2.2.2 Линейный индекс удерживания

«Линейные индексы удерживания являются расширением метода Ковача применительно к газовой хроматографии с программируемой температурой. Линейный индекс удерживания растворенного вещества зависит не только от жидкой фазы, но и от других рабочих параметров. Он является вспомогательным индикатором относительного удерживания растворенных веществ в газохроматографических системах, работающих в идентичных или близких к идентичным условиям.

Основанный на приближении, что в программируемых температурных условиях действительное время удерживания членов гомологического ряда увеличивается линейно с увеличением числа атомов углерода, линейный индекс удерживания является числом, показывающим (на линейной шкале) удерживание соединения относительно ряда *n*-алканов» [19].

Линейный индекс удерживания  $I_{prog}$  для соединения *A* вычисляют по формуле:

$$I_{prog} = 100N + 100 \left( \frac{t_{R(A)} - t_{R(N)}}{t_{R(N+1)} - t_{R(N)}} \right) \quad (2)$$

где:  $t_R$  – фактическое время удерживания

*A*, *N* и (*N* + 1) определяют согласно п. 2.2.1.

«В ограниченном диапазоне и с некоторой потерей точности линейные индексы удерживания можно вычислить с помощью экстраполяции, а не интерполяции. В таком случае  $N$  и  $(N + 1)$  будут определены как число атомов углерода последовательных  $n$ -алканов, элюирующихся непосредственно до (или после) соединения  $A$ . Уравнение в противном случае остается неизменным.

Систему линейного индекса удерживания обычно применяют к анализам с линейным программированием температуры без изотермических частей кривой (даже в начале испытания). Так как индексы обычно ограничены анализами в идентичных рабочих условиях, некоторые аналитики используют систему линейного индекса при многоступенчатом программировании температуры. Такие индексы теоретически не оправданы, однако являются полезными показателями относительного удерживания, особенно для стандартных методов испытания» [19].

### **2.2.3 Расчет индексов удерживания для компонентов пирановой фракции**

Произведем расчет индексов удерживания: линейных (п.2.2.1) и Ковача (п.2.2.2) для пирановой фракции на колонке Carbowax с помощью реперных компонентов.

Реперные компоненты – это характерные компоненты, которые могут быть легко найдены на хроматограмме.

Таблица 14 – Время выхода реперных компонент (Carbowax)

Реперный компонент	Время удерживания, мин
C9	5,89
C10	7,86
C11	10,38
C12	13,24
C13	16,34

Таблица 15 – Линейные индексы удерживания на колонке Carbowax

	Время удерживания	Исправленное время удерживания	Число атомов углерода
Неудерживаемый компонент	0,04	0	
Алкан $N$	5,89	5,85	9
Алкан( $N + 1$ )	7,86	7,82	10
№ компонента	Время удерживания	Исправленное время удерживания	Индекс линейный
1	6,78	6,74	945,2
2	6,96	6,92	954,3
3	7,47	7,43	980,2
	Время удерживания	Исправленное время удерживания	Число атомов углерода
Неудерживаемый компонент	0,04	0	
Алкан $N$	7,86	7,82	10
Алкан( $N + 1$ )	10,38	10,34	11
№ компонента	Время удерживания	Исправленное время удерживания	Индекс линейный
4	8,04	8	1007,1
5	8,41	8,37	1021,8
6	8,69	8,65	1032,9
7	9,28	9,24	1056,3
	Время удерживания	Исправленное время удерживания	Число атомов углерода
Неудерживаемый компонент	0,04	0	
Алкан $N$	10,38	10,34	11
Алкан( $N + 1$ )	13,24	13,2	12
№ компонента	Время удерживания	Исправленное время удерживания	Индекс линейный
8	10,57	10,53	1106,6
9	12,61	12,57	1178,0
	Время удерживания	Исправленное время удерживания	Число атомов углерода
Неудерживаемый компонент	0,04	0	
Алкан $N$	13,24	13,2	12
Алкан( $N + 1$ )	16,34	16,3	13
№ компонента	Время удерживания	Исправленное время удерживания	Индекс линейный
10	13,44	13,4	1206,5
11	14,9	14,86	1253,5

Таблица 16 – Индексы Ковача на колонке Carbowax

	Время удерживания	Исправленное время удерживания	Число атомов углерода
Неудерживаемый компонент	0,04	0	
Алкан $N$	5,89	5,85	9
Алкан( $N + 1$ )	7,86	7,82	10
№ компонента	Время удерживания	Исправленное время удерживания	Индекс Ковача
1	6,78	6,74	948,8
2	6,96	6,92	957,9
3	7,47	7,43	982,4
	Время удерживания	Исправленное время удерживания	Число атомов углерода
Неудерживаемый компонент	0,04	0	
Алкан $N$	7,86	7,82	10
Алкан( $N + 1$ )	10,38	10,34	11
№ компонента	Время удерживания	Исправленное время удерживания	Индекс Ковача
4	8,04	8	1008,1
5	8,41	8,37	1024,3
6	8,69	8,65	1036,1
7	9,28	9,24	1059,7
	Время удерживания	Исправленное время удерживания	Число атомов углерода
Неудерживаемый компонент	0,04	0	
Алкан $N$	10,38	10,34	11
Алкан( $N + 1$ )	13,24	13,2	12
№ компонента	Время удерживания	Исправленное время удерживания	Индекс Ковача
8	10,57	10,53	1107,5
9	12,61	12,57	1180,0
	Время удерживания	Исправленное время удерживания	Число атомов углерода
Неудерживаемый компонент	0,04	0	
Алкан $N$	13,24	13,2	12
Алкан( $N + 1$ )	16,34	16,3	13
№ компонента	Время удерживания	Исправленное время удерживания	Индекс Ковача
10	13,44	13,4	1207,1
11	14,9	14,86	1256,2

### 2.3 Метод добавки

«Наиболее простым по совокупности экспериментальных операций является метод стандартной добавки (Standard Addition Method – SAM, далее по тексту – МСД)» [3,9], поскольку во всех остальных для компенсации эффектов матриц необходимо максимально точно воспроизводить их состав и свойства, что достаточно сложно. «В результате, МСД обеспечивает наибольшую точность определений, так как для приготовления градуировочных образцов в нем фактически используют исходные пробы» [28, 29, 36, 40].

«Метод стандартной добавки основан на том, что в навеску контрольной смеси вносят точную навеску анализируемого вещества, присутствующего в контрольной смеси, и снимают хроматограммы исходной контрольной смеси и контрольной смеси с внесенной в нее стандартной добавкой.

Методика анализа. В предварительно взвешенную колбочку с пробкой вносят пипеткой контрольную смесь и взвешивают, а далее вносят одно из веществ, присутствующих в контрольной смеси, и вновь взвешивают. Далее снимают хроматограммы исходной контрольной смеси и контрольной смеси с внесенной в нее стандартной добавкой определяемого компонента. Измеряют на хроматограммах площади под пиком анализируемого компонента и рассчитывают результат анализа по формуле» [34]:

$$C(x) = C_{ст} \times \left( \frac{S_x}{S_{x+ст} - S_x} \right) \quad (3)$$

где:  $C(x)$  – концентрация анализируемого компонента в пробе;

$S_x$  – площадь под пиком анализируемого компонента в пробе;

$S_{x+ст}$  – площадь под пиком анализируемого компонента в пробе

после введения в пробу его стандартной добавки  $C_{ст}$ ;

$C_{ст}$  – концентрация стандартной добавки анализируемого компонента, %:

$$C_{ст} = 100 \times \left( \frac{m_{доб}}{m_{пробы}} \right) \quad (4)$$

где:  $m_{доб}$  – масса добавки, г;

$m_{пробы}$  – масса хроматографируемой пробы, г.

Используем метод добавок для анализа пирановой фракции, где проба – это пирановая фракция, добавка – ДМД. В 4 испытаниях к 6 мл пирановой фракции введем последовательно 0,4; 0,8; 1,6; 2,4 мл ДМД. Массы проб и добавок указаны в таблице 17.

Таблица 17 – Данные испытаний методом добавок

Номер испытания	Пирановая фракция, мл	Масса пирановой фракции, г	ДМД, мл	Масса ДМД, мл
1	6	5,4649	0,4	0,3474
2	6	5,3573	0,8	0,7985
3	6	5,4120	1,6	1,6223
4	6	5,4731	2,4	2,3246

Расчет концентрации анализируемого компонента в пробе в 4 испытаниях представлен ниже:

$$C(x1) = 100 \times \left( \frac{0,3474}{5,4649} \right) \times \left( \frac{6,8510}{11,6553 - 6,8510} \right) = 9,065 \% \quad (5)$$

$$C(x2) = 100 \times \left( \frac{0,7985}{5,3573} \right) \times \left( \frac{6,8510}{17,2909 - 6,8510} \right) = 9,463 \% \quad (6)$$

$$C(x3) = 100 \times \left( \frac{1,6223}{5,4120} \right) \times \left( \frac{6,8510}{25,6633 - 6,8510} \right) = 9,463 \% \quad (7)$$

$$C(x4) = 100 \times \left( \frac{2,3246}{5,4731} \right) \times \left( \frac{6,8510}{31,5963 - 6,8510} \right) = 11,759 \% \quad (8)$$



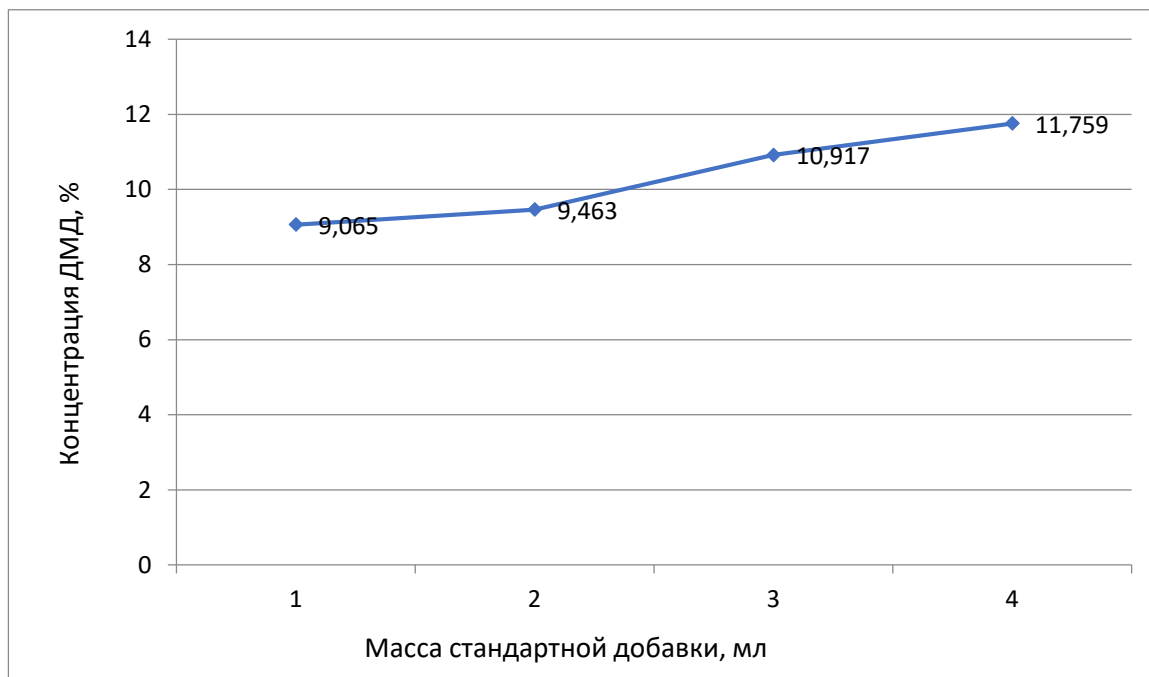


Рисунок 44 – Графическая иллюстрация линейной зависимости  $C = ax + b$  для определения ДМД в пирановой фракции

«Если концентрация определяемого компонента в исходном образце ( $x = 0$ ) равен  $Cx$ , а в результате добавок он возрастает до  $Cx + 1$ ,  $Cx + 2$  и т.д. соответственно, то полученный набор данных может быть аппроксимирован уравнением линейной регрессии  $C = ax + b$

Используем корреляционный анализ. Уравнение парной регрессии. На основании поля корреляции (рисунок 44) можно выдвинуть гипотезу (для генеральной совокупности) о том, что связь между всеми возможными значениями  $x$  и  $C$  носит линейный характер.

Линейное уравнение регрессии имеет вид  $C = ax + b$ . Оценочное уравнение регрессии (построенное по выборочным данным) будет иметь вид  $C = bx + a + \varepsilon_i$ , где  $\varepsilon_i$  – наблюдаемые значения (оценки) ошибок  $\varepsilon_i$ ,  $a$  и  $b$  соответственно оценки параметров  $a$  и  $b$  регрессионной модели, которые следует найти» [34].

Для оценки параметров  $a$  и  $b$  – используем метод наименьших квадратов.

Система нормальных уравнений.

$$a \times n + b \times \sum x = \sum C \quad (9)$$

$$a \times \sum x + b \times \sum x^2 = \sum C \times x \quad (10)$$

Для расчета параметров регрессии построим расчетную таблицу 18.

Таблица 18 – Таблица для расчетов параметров регрессии

Испытание	$x$	$C$	$x^2$	$C^2$	$x \times C$
1	0,4	9,065	0,6	82,1742	3,626
2	0,8	9,463	0,64	89,5484	7,5704
3	1,6	10,917	2,56	119,1809	17,4672
4	2,4	11,759	5,76	138,2741	28,2216
Сумма	5,2	41,204	9,12	429,1776	56,8852

Для наших данных система уравнений имеет вид:

$$a \times 4 + b \times 5,2 = 41,204 \quad (11)$$

$$a \times 5,2 + b \times 9,12 = 56,885 \quad (12)$$

Получаем эмпирические коэффициенты регрессии:  $a = 8,4722$ ,  $b = 1,4068$ .

Уравнение регрессии (эмпирическое уравнение регрессии):

$$C = 1,4068 \times x + 8,4722 \quad (13)$$

Рассчитаем показатель тесноты связи. Таким показателем является линейный коэффициент корреляции, который рассчитывается по формуле:

$$r_{xс} = b \times \frac{S(x)}{S(C)} = b \times \frac{\sqrt{S^2(x)}}{\sqrt{S^2(C)}} = 1,407 \times \frac{0,768}{1,088} = 0,993 \quad (14)$$

Линейный коэффициент корреляции принимает значения от  $-1$  до  $+1$ . Связи между признаками могут быть слабыми и сильными (тесными). Их критерии оцениваются по шкале Чеддока, где  $0,9 < r_{xс} < 1$  – это весьма высокая связь.

Значимость коэффициента корреляции.

«Для того чтобы при уровне значимости  $\alpha$  проверить нулевую гипотезу о равенстве нулю генерального коэффициента корреляции нормальной двумерной случайной величины необходимо вычислить наблюдаемое значение критерия (величина случайной ошибки)» [34]:

$$t_{\text{набл}} = r_{xс} \times \frac{\sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r_{xс}^2}} = 0,993 \times \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{1-0,993^2}} = 12,02 \quad (15)$$

По таблице Стьюдента устанавливаем уровень значимости  $\alpha = 0,05$  и степенями свободы  $k = 2$  находим  $t_{\text{крит}}$ :

$$t_{\text{крит}} = \left( n - m - 1; \frac{\alpha}{2} \right) = t_{\text{крит}}(2; 0.025) = 6.205 \quad (16)$$

где  $m - 1$  – количество объясняющих переменных.

Если  $|t_{\text{набл}}| > t_{\text{крит}}$ , то полученное значение коэффициента корреляции признается значимым (нулевая гипотеза, утверждающая равенство нулю коэффициента корреляции, отвергается). В нашем уравнении коэффициент корреляции статистически значим ( $12,02 > 6,205$ ).

Оценка уравнения регрессии. Связь между  $C$  и  $x$  определяет знак коэффициента регрессии  $b$  (если  $> 0$  – прямая связь, иначе – обратная). В нашем примере связь прямая.

Ошибка аппроксимации.

$$\bar{A} = \frac{\sum |C_i - C_x| / C_i}{n} \times 100\% = \frac{0,0429}{4} \times 100\% = 1,07\% \quad (17)$$

В среднем, расчетные значения отклоняются от фактических на 1,07%. Поскольку ошибка меньше 7%, то данное уравнение можно использовать в качестве регрессии.

Коэффициент детерминации.

$$r_{xC}^2 = 0,993^2 = 0,9863 \quad (18)$$

То есть в 98,63% случаев изменения  $x$  приводят к изменению  $y$ . Другими словами – точность подбора уравнения регрессии – высокая. Остальные 1,37% изменения  $C$  объясняются факторами, не учтенными в модели (а также ошибками спецификации).

Оценка параметров уравнения регрессии. Анализ точности определения оценок коэффициентов регрессии. Несмещенной оценкой дисперсии возмущений является величина:

$$S^2 = \frac{\sum (C_i - C_x)^2}{n - m - 1} = \frac{0,0647}{2} = 0,0323 \quad (19)$$

$S^2 = 0,0323$  – необъясненная дисперсия или дисперсия ошибки регрессии (мера разброса зависимой переменной вокруг линии регрессии).

$$S = \sqrt{S^2} = \sqrt{0,0323} = 0,18 \quad (20)$$

$S = 0,18$  – стандартная ошибка оценки.

«Стандартная ошибка регрессии рассматривается в качестве меры разброса данных наблюдений от смоделированных значений. Чем меньше значение стандартной ошибки регрессии, тем качество модели выше» [34].

$S_a$  – стандартное отклонение случайной величины  $a$ .

$$S_a = S \times \frac{\sqrt{\sum x^2}}{n \times S(x)} = 0,18 \times \frac{\sqrt{9,12}}{4 \times 0,768} = 0,177 \quad (21)$$

$S_b$  – стандартное отклонение случайной величины  $b$ .

$$S_b = \frac{S}{\sqrt{n} \times S(x)} = \frac{0,18}{\sqrt{4} \times 0,768} = 0,117 \quad (22)$$

Проверка гипотез относительно коэффициентов линейного уравнения регрессии.

1)  $t$ -статистика. Критерий Стьюдента.

$$t_{\text{крит}} = \left( n - m - 1; \frac{\alpha}{2} \right) = t_{\text{крит}}(2; 0.025) = 6.205 \quad (23)$$

$$t_b = \frac{b}{S_b} = \frac{1,407}{0,117} = 12,02 \quad (24)$$

Поскольку  $12,02 > 6,205$ , то статистическая значимость коэффициента регрессии  $b$  подтверждается (отвергаем гипотезу о равенстве нулю этого коэффициента).

$$t_a = \frac{a}{S_a} = \frac{8,472}{0,177} = 47,94 \quad (25)$$

Поскольку  $47,94 > 6,205$ , то статистическая значимость коэффициента регрессии  $a$  подтверждается (отвергаем гипотезу о равенстве нулю этого коэффициента).

2) F-статистика. Критерий Фишера.

$$F = \frac{\sum(C_i - \bar{C})^2}{\sum(C_i - C_x)^2} \times \frac{n-m-1}{m} = \frac{4,74-0,0647}{0,0647} \times \frac{4-1-1}{1} = 144,48 \quad (26)$$

Табличное значение критерия со степенями свободы  $k_1 = 1$  и  $k_2 = 2$ ,  $F_{\text{табл}} = 18,5$ .

Поскольку фактическое значение  $F > F_{\text{табл}}$ , то коэффициент детерминации статистически значим (найденная оценка уравнения регрессии статистически надежна).

Вывод: Изучена зависимость  $C$  от  $x$ . На этапе спецификации была выбрана парная линейная регрессия. Оценены ее параметры методом наименьших квадратов. Статистическая значимость уравнения проверена с помощью коэффициента детерминации и критерия Фишера. Установлено, что в исследуемой ситуации 98,63% общей вариабельности  $C$  объясняется изменением  $x$ . Установлено также, что параметры модели статистически значимы. Возможна экономическая интерпретация параметров модели – увеличение  $x$  на 1 ед.изм. приводит к увеличению  $C$  в среднем на 1,407 ед.изм.

## 2.4 Идентификация компонентов пирановой фракции

Используя литературный обзор, приведенный в 1 главе, хроматограмму ГХ, хроматограмму ГХ-МС, представленную в приложении А и полученные

индексы удерживания в п.2.2.3 переходим к идентификации компонентов пирановой фракции, процентное содержание которых более 1%.

Хроматограмма с идентификацией пиков представлена на рисунке 45, где компоненты пирановой фракции представлены в таблице 19.

Анализируя двухстадийный процесс производства изопрена из изобутилена и формальдегида (п.1.3), делаем вывод о том, что основными компонентами пирановой фракции разложения 4,4-диметилдиоксана-1,3 являются:

- 4,4-диметилдиоксан-1,3 (ДМД);
- 4-метилентетрагидропиран (МТГП);
- 4-метил-5,6-дигидро- $\alpha$ -пиран (МДГП).

Что подтверждается научными исследованиями Огородникова С.К. и Идлиса Е.С. в 1973 году [37]; Кирпичникова П.А., Береснева В.В. и Поповой Л.М. в 1986 году [30]; Платэ Н.А. и Сливицкого Е.В. в 2002 году [41]; Вершинина К.А. в 2011 году [14] и других научных деятелей. Подтверждают научные данные результаты, полученные с помощью ГХ-МС (представлены в приложении А), где ДМД, МТГП и МДГП находятся в наибольшем процентном содержании в пирановой фракции.

Содержание ДМД в пирановой фракции доказано практически в ходе подбора хроматографических условий, по времени выхода вещества в чистом виде, результаты представлены в п.2.1, а также методом добавок ДМД (п.2.3.) в чистом виде, где с увеличением введения ДМД в пирановую фракцию, возрастала соответственно и площадь пика на полученных хроматограммах (представлены в приложениях Б, В, Г, Д).

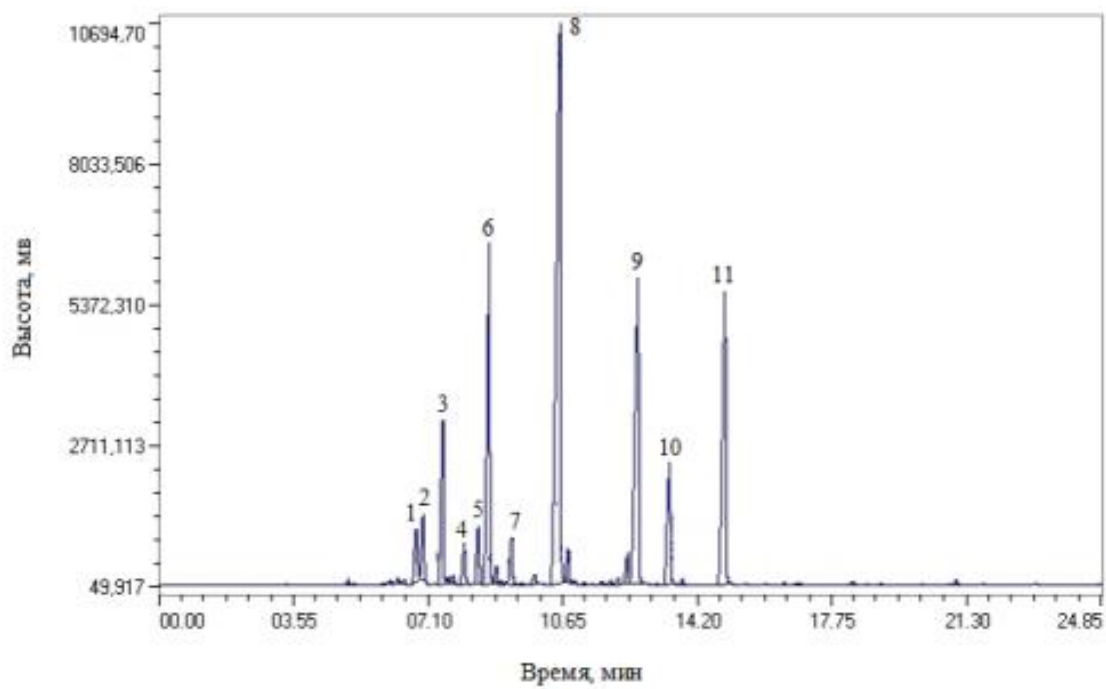


Рисунок 45 – Хроматограмма пирановой фракции по методу на колонке Carbowax



Таблица 19 – Идентификация компонентов пирановой фракции

Время удерживания вещества, мин	Площадь вещества на хроматограмме, %	Индекс линейный	Индекс Ковача	Вещество	Ссылка на источник
6,78	2,2776	945,2	948,8	2,6- ДМГП -1,5	Приложение А, [1], [10], [14]
6,96	2,3067	954,3	957,9	2,6- ДМГП-2,5	[14]
7,47	4,9687	980,2	982,4	6,6- ДМГП -2,4	Приложение А
8,04	1,3899	1007,1	1008,1	2-этилбутен-2-аль	Приложение А, [8], [14]
8,41	1,9673	1021,8	1024,3	х	-
8,69	11,436	1032,9	1036,1	МТГП	[14], [30], [37], [41], Приложение А
9,28	1,4669	1056,3	1059,7	ДМВК	[7], [14], [30], [37], [41]
10,57	35,4418	1106,6	1107,5	МДГП	[14], [30], [37], [41], Приложение А
12,61	15,1352	1178	1180	ДМД	[14], [30], [37], [41], Приложение А
13,44	4,99	1206,5	1207,1	х	-
14,9	13,1652	1253,5	1256,2	ИПЭС	[2], [6], [14], [30], [37], [41]

После идентификации основных компонентов пирановой фракции переходим к идентификации других веществ. Содержание изопрена и изобутилена в пирановой фракции также доказано [14], [30], [37], [41], но изучая физико-химические свойства данных веществ (п.1.1) и данные, полученные Вершининым К.А. в ходе своей работы «Реакции изопрена в условиях жидкофазного разложения 4,4-диметилдиоксана-1,3» видим, что время выхода изобутилена и изопрена с 1 по 2 минуту, что в наших результатах также подтверждается, но процентное содержание в пирановой фракции методом ГХ ниже 1%, поэтому в таблице 19 данные результаты не зафиксированы.

По результатам ГХ-МС (представлены в приложении А) в данной пирановой фракции находится пентильный эфир муравьиной кислоты  $C_6H_{12}O_2$  (рисунок 46) .

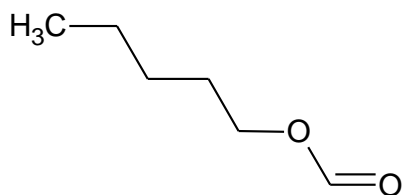


Рисунок 46 – Структурная формула пентилового эфира муравьиной кислоты

Попробуем синтезировать пентильный эфир муравьиной кислоты в чистом виде, для этого смешаем амиловый спирт с муравьиной кислотой в пропорциях 1:1 в пробирке и нагреем, доведем вещество до кипения в пробирке, при этом постоянно помешивая, чтобы реакция проходила равномерно. Разделение проходит при образовании 2 слоев. Далее добавляем воду очищенную и выделяем из смеси пентильный эфир муравьиной кислоты. При испытании данного вещества при заданных хроматографических условиях (хроматограмма представлена в приложении Е) доказано

содержание пентилового эфира муравьиной кислоты в пирановой фракции менее 1 %.

Рассмотрим гипотезу о нахождении в данной пирановой фракции метилтретбутилового эфира, что подтверждается научными данными (рисунок 8) [14], [30], [37], [41], используя реактив метилтретбутилового эфира производства «Химбаза».

Время выхода по разработанному методу составило в чистом виде с 3 по 4 минуту (хроматограмма представлена в приложении Ж). При использовании метода добавок (хроматограмма представлена в приложении И) пик метилтретбутилового эфира вышел также с 3 по 4 минуту, не взаимодействуя с другими веществами пирановой фракции, вследствие чего мы можем сделать вывод о том, что в данной пирановой фракции нет МТБЭ.

Согласно научным данным и практическим результатам, представленными в работе Вершинина К.А. в пирановой фракции возможно наличие триметилкарбинола (2-метилпропанола-2), что объясняется как присутствием изобутилена в исходной смеси, так и обратной реакцией Принса (рисунок 6) [11].

Для подтверждения данной гипотезы нахождения ТМК в испытуемой пирановой фракции был использован трет-бутиловый спирт (2-метилпропанол-2) – продажный реактив марки «хч» производства TCI Europe N.V., с чистотой более 99,0% (ГХ).

Время выхода по разработанному методу составило в чистом виде около 6 минут (хроматограмма представлена в приложении К). При использовании метода добавок (хроматограмма представлена в приложении Л) пик трет-бутилового спирта вышел также около 6 минуты, не взаимодействуя с другими веществами пирановой фракции, вследствие чего мы можем сделать вывод о том, что данная пирановая фракция была очищена от ТМК. По результатам работы Вершинина К.А.: «При кислотнo-катализируемом разложении 3,3-диметилаллилового спирта и 3-метилбутандиола-1,3, наряду с изопреном образуется метилизопропилкетон» (рисунок 22) [14]. Нахождение МИПК

также не подтвердилось, так как пик вещества должен выходит за ТМК, а данная пирановая фракция была от него очищена.

Рассмотрим результаты ГХ-МС (представлены в приложении А). Было подтверждено нахождение 2,6-диметилгептадиена-1,5, что также подтверждается побочными реакция разложения ДМД и в научной работе Вершинина К.А., где данный пик выходит с 6 по 7 минуту, а пик 2,6-диметилгептадиена-2,5 выходит примерно сразу за ним с интервалом около 30 секунд. По нашему методу интервал около 20 секунд.

Нахождение 2,6-диметилгептадиена-1,5 также подтверждают линейный индекс и индекс Ковача, полученные при расчетах, которые соответствуют индексам, полученным Zhao, C.; Zeng, Y.; Wan, M.; Li, R.; Liang, Y.; Li, C.; Zeng, Z.; Chau, F.-T. [10] и Costa, R.; De Fina, M.R.; Valentino, M.R.; Rustaiyan, A.; Dugo, P.; Dugo, G. [1] для данного вещества.

По ГХ-МС также обнаружено высокое содержание 6,6-диметилгептадиена-2,4 (около 7%), что аналогично веществу под номером 3, а также подтверждается временем выхода после 2,6-диметилгептадиена-1,5 и 2,6-диметилгептадиена-2,5.

Нахождение 2-этилбутен-2-оля также подтверждают результаты ГХ-МС и линейный индекс и индекс Ковача, полученные при расчетах, которые соответствуют индексам, полученным Umamo, K.; Hagi, Y.; Nakahara, K.; Shyoji, A.; Shibamoto, T. [8] для данного вещества.

Диметилвинилкарбинол (2-метил-3-бутен-ол-2) и изопропенилэтиловый спирт (3-метил-3-бутен-ол-1) являются изомерными изоамиленовыми спиртами  $C_5H_9OH$  и получают при дегидратации 3-метилбутандиола (рисунок 11) [14], [30], [37], [41].

Согласно научным данным и практическим результатам, представленными в работе Вершинина К.А. в пирановой фракции пик ДМВК выходит сразу после пика МТГП, что аналогично полученным результатам (рисунок 45), а также подтверждается по линейному индексу и индексу Ковача, полученным при расчетах, которые соответствуют индексам,

полученным Tressl, R.; Friese, L.; Fendesack, F.; Köppler, H. [7] для данного вещества. Также согласно научным данным и практическим результатам, представленными в работе Вершинина К.А. в пирановой фракции пик ИПЭС выходит сразу после пика ДМД примерно через 2 минуты, что аналогично полученным результатам (рисунок 45), а также подтверждается по линейному индексу и индексу Ковача, полученным при расчетах, которые соответствуют индексам, полученным de la Fuente, E.; Martinez-Castro, I.; Sanz, J. [2] и Soria, A.C.; Martinez-Castro, I.; Sanz, J. [6] для данного вещества.

Неидентифицированные вещества под номерами 5 и 10 приняты за х (таблица 19). При использовании научных данных, результатов ГХ-МС, линейных индексов и индексов Ковача было идентифицировано 9 из 11 компонентов пирановой фракции с процентным содержанием более 1%.

## 2.5 Повторяемость метода

Повторяемость аналитического метода оценим по результатам не менее шести определений для однородных образцов.

Анализ проводился в условиях валидируемой методики [4], определяли содержание 11 компонентов пирановой фракции, вычислим относительное стандартное отклонение (RSD) результатов концентрации.

Вычислим концентрацию  $C_i$ , % масс., каждого компонента по формуле:

$$C_i = 100 \times \left( \frac{A_i}{\sum A_i} \right) \quad (27)$$

где:  $A_i$  – площадь пика  $i$ -го компонента.

Критерии приемлемости:

- Относительное стандартное отклонение (RSD);
- Повторяемость – не более 2,0 %.

Таблица 20 – Валидация повторяемости методики определения концентрации

Вещество	Концентрация в пирановой фракции, %						Расчетные значения		
	Испытание 1 (Приложение Л)	Испытание 2 (Приложение М)	Испытание 3 (Приложение Н)	Испытание 4 (Приложение О)	Испытание 5 (Приложение П)	Испытание 6 (Приложение Р)	Стандартное отклонение	Среднее значение	Повторяемость
2,6- ДМГП -1,5	2,2631	2,2776	2,2134	2,2456	2,2946	2,2945	0,031456192	2,2648	1,38891698
2,6- ДМГП-2,5	2,2537	2,3067	2,3263	2,3067	2,3067	2,3145	0,025078969	2,30243333	1,089237558
6,6- ДМГП -2,4	5,0065	4,9687	5,1067	4,9687	4,9687	4,9547	0,057106275	4,95666667	1,143116205
2-этилбутен-2-аль	1,4302	1,3899	1,4201	1,3899	1,3933	1,3945	0,01756023	1,40298333	1,251634946
х	1,962	1,9673	1,9712	1,9673	1,9543	1,9641	0,005846594	1,96436666	0,297632542
МТГП	11,5213	11,4356	11,512	11,4512	11,436	11,442	0,039477981	11,46635	0,344294228
ДМВК	1,4676	1,4669	1,4952	1,4669	1,4669	1,4752	0,011299454	1,47311666	0,767044085
МДГП	34,547	35,4418	35,2248	35,4418	35,4418	35,641	0,386944497	35,2897	1,096479985
ДМД	14,5104	15,1352	15,2559	15,1352	15,1352	15,1472	0,270084109	15,0531833	1,79419929
х	4,8444	4,99	4,7891	4,765	4,88	4,91	0,082508337	4,86308333	1,696626015
ИПЭС	12,4287	12,5421	12,6117	12,6021	12,5541	12,4621	0,074027716	12,5334666	0,590640383

Хроматограммы представлены в приложениях М, Н, П, Р, С, Т.

Заключение: повторяемость соответствует требованиям.

## Вывод по разделу

В результате сделан вывод о зависимости разделения пиков на хроматограмме от хроматографических условий. Для анализа зависимости от заданных параметров температуры, скорости потока газа-носителя и неподвижной фазы проведен подбор хроматографических условий в ходе практических испытаний. Приведены формулы для расчета индекса Ковача и линейного индекса и далее переход к расчету этих индексов. Полученные данные позволили подтвердить идентификацию компонентов пирановой фракции. Далее для подтверждения правильности методики использован метод добавок ДМД к пирановой фракции, установлена линейная зависимость, статистическая значимость уравнения проверена с помощью коэффициента детерминации и критерия Фишера. В ходе обработки данных, приведенных в первой главе, хроматограммы ГХ, хроматограммы ГХ-МС, представленной в приложении А и полученных индексов удерживания в п.2.2.3 было идентифицировано 9 из 11 компонентов пирановой фракции с процентным содержанием более 1%. Впервые было выяснено, что при реакции разложения ДМД образуется пентиловый эфир муравьиной кислоты, но его процентное содержание в данной пирановой фракции было менее 1%, поэтому в таблице 19 идентификации компонентов пирановой фракции данная информация не была внесена. В результате сделан вывод о том, что при использовании предложенного метода возможна идентификация компонентов пирановой фракции качественно и количественно.

### **3 Методика анализа пирановой фракции**

#### **3.1 Область применения**

#### **3.2 Нормативные ссылки**

Данная методика может применяться для определения компонентов пирановой фракции и их количественного содержания капиллярной газовой хроматографией.

Использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 17567-81 Хроматография газовая. Термины и определения

ГОСТ 26703-93 Хроматографы аналитические газовые. Общие технические требования и методы испытаний

ГОСТ 2517-2012 Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб

ГОСТ 31873-2012 Нефть и нефтепродукты. Методы ручного отбора проб.

«Примечание – при пользовании настоящей методикой целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования – на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год. Если ссылочный стандарт заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться заменяющим (измененным) стандартом. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку» [19].



### 3.3 Сущность методики

«Сущность методики заключается в хроматографическом разделении компонентов пирановой фракции на полярной селективной неподвижной фазе, с последующей регистрацией компонентов пирановой фракции пламенно-ионизационным детектором, и определении концентрации компонентов в пирановой фракции» [19].

«Образец пирановой фракции вводят в газовый хроматограф, оснащенный кварцевой капиллярной колонкой Carbowax» [19].

«Под действием газа-носителя – гелия образец проходит через колонку, в которой происходит разделение его компонентов. Компоненты регистрируются пламенно-ионизационным детектором при их элюировании из колонки. Сигнал детектора обрабатывается системой электронного сбора данных или интегрирующим компьютером» [19].

Каждый получаемый пик идентифицируют по индексу удерживания сравнением с данными таблицы 21 или визуальным сравнением с хроматограммами (рисунки 47 и 48).

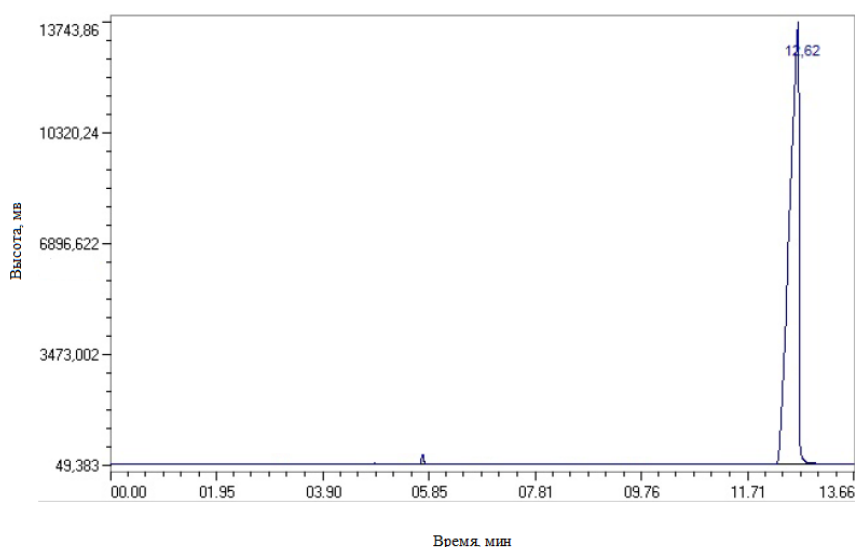


Рисунок 47 – Хроматограмма стандартного образца диметилдиоксана (4,4-диметилдиоксана-1,3)

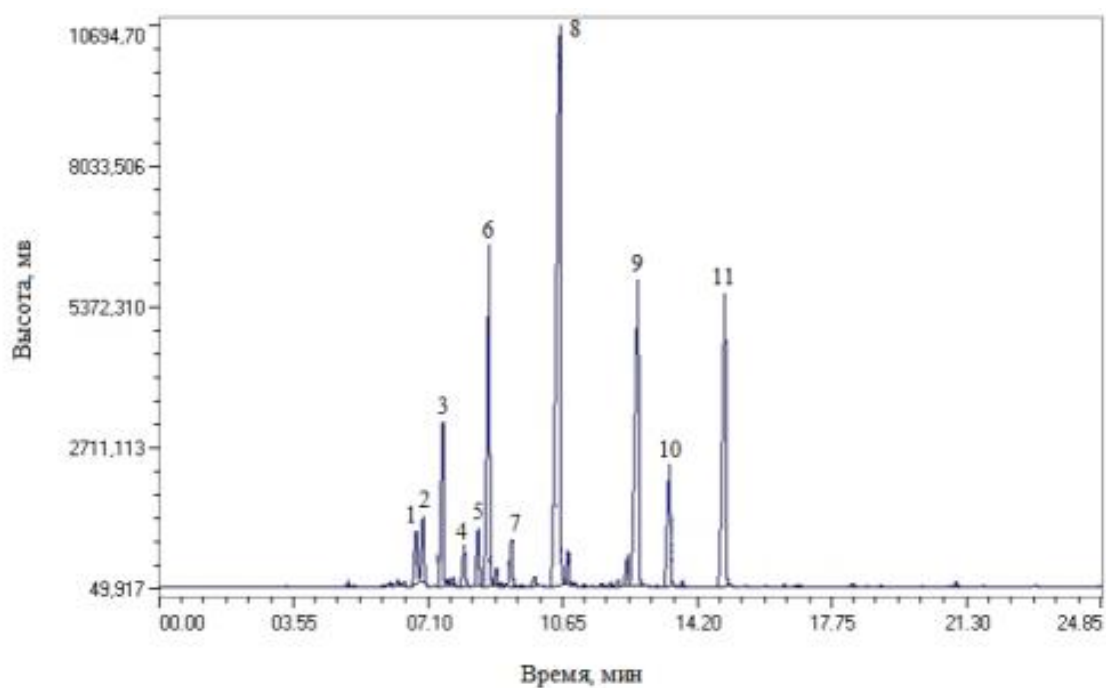


Рисунок 48 – Хроматограмма пирановой фракции

Таблица 21 – Характеристики удерживания компонентов пирановой фракции

Вещество	Время удерживания вещества, мин	Индекс линейный	Индекс Ковача
2,6- ДМГП -1,5	6,78	945,2	948,8
2,6- ДМГП-2,5	6,96	954,3	957,9
6,6- ДМГП -2,4	7,47	980,2	982,4
2-этилбутен-2-аль	8,04	1007,1	1008,1
х	8,41	1021,8	1024,3
МТГП	8,69	1032,9	1036,1
ДМВК	9,28	1056,3	1059,7
МДГП	10,57	1106,6	1107,5
ДМД	12,61	1178	1180
х	13,44	1206,5	1207,1
ИПЭС	14,9	1253,5	1256,2

Продолжительность определения до 30 мин.

### **3.4 Аппаратура**

3.4.1 Хроматограф с пламенно-ионизационным детектором, интегратором. Газовое питание хроматографа осуществляется по инструкции, прилагаемой к прибору.

3.4.2 Кварцевая капиллярная колонка Carbowax длиной 50 м, внутренним диаметром 0,2 мм, толщина пленки которой равна 0,4 мкм. Допускается применять другие колонки с аналогичными характеристиками.

3.4.3 Микрошприц вместимостью 1 мкдм<sup>3</sup> (1 мкл) с ценой деления 0,02 мкдм<sup>3</sup> (0,02 мкл).

Используют ручной или автоматический ввод образца шприцем в инжектор.

### **3.5 Реактивы и материалы**

3.5.1 Пирановая фракция – побочный продукт получения изопрена из изобутилена и формальдегида.

3.5.2 Диметилдиоксан (4,4-диметилдиоксан-1,3).

### **3.6 Отбор проб**

«Если нет других указаний, пробы отбирают по ГОСТ 2517 или ГОСТ 31873 и/или в соответствии с требованиями национальных стандартов и правилами отбора проб испытуемого продукта» [38].

### **3.7 Подготовка к испытанию**

3.7.1 Колонку устанавливают и кондиционируют в соответствии с инструкциями изготовителя или поставщика. После кондиционирования выходное отверстие колонки соединяют с входным отверстием пламенно-

ионизационного детектора и проверяют герметичность системы. При обнаружении утечки перед проведением испытания фитинги подтягивают или заменяют.

3.7.2 Температурные датчики термостата газохроматографической колонки калибруют с помощью независимого электронного устройства для измерения температуры, такого как термопара или платиновый термометр сопротивления.

3.7.3 Независимый датчик, фиксирующий температуру, помещают в термостат рядом с колонкой. Датчик не должен касаться стенок термостата.

3.7.4 Устанавливают температуру термостата 35 °С и выдерживают не менее 15 мин, затем отмечают показание датчика.

3.7.5 Если показание независимого датчика температуры отличается от 35 °С более чем на 0,5 °С, следуют инструкциям изготовителя для точной настройки температуры термостата газового хроматографа.

3.7.6 Регулируют рабочие параметры газового хроматографа в соответствии с таблицей 22. Включают детектор, зажигают пламя и позволяют системе достичь равновесия.

Таблица 22 – Рабочие условия хроматографа

Параметр	Значение
Колонка, град	50,0-150,0
Детектор, град	250,0
Испаритель, град	250,0
Газ-носитель 1, мл/мин	3,0
Сброс пробы 2, мл/мин	80,0
Поддув 2, мл/мин	30,0
Гелий, мл/мин	60,1
Воздух, мл/мин	499,8
Давление, атм	1,000

### **3.8 Проведение испытания**

3.8.1 Включение хроматографа, установку заданных параметров, настройку электрических блоков и регистратора проводят по инструкции изготовителя, прилагаемой к прибору.

3.8.2 Объем вводимой пробы пирановой фракции 0,2 мкл.

3.8.3 Проводят расчет по хроматограмме с помощью интегратора (системы обработки данных) или ручным способом.

### **3.9 Обработка результатов испытания**

3.9.1 Идентифицируют каждый пик, визуально сравнивая его с тем же самым пиком на соответствующей стандартной хроматограмме (рисунки 47 или 48). Учитывают различие относительных размеров пика для разных образцов.

Примечание – для проведения настоящего испытания и идентификации пиков на хроматограммах используют качественные стандартные образцы диметилдиоксана и триметилкарбинола, для которых получают хроматограммы (рисунки 47 и 48). Для облегчения идентификации пиков можно проанализировать каждый стандартный образец и сравнить его хроматограмму с полученной хроматограммой пробы.

3.9.2 Каждый пик также можно идентифицировать, сравнивая его индекс удерживания с индексом удерживания соединений, приведенных в таблице 21. Формула вычисления индексов удерживания приведена в п.2.2.1-п.2.2.2. Незначительные отличия колонок, температуры и расходов газа могут привести к отклонению значений индекса удерживания от значений, приведенных в таблице. Времена удерживания и, следовательно, индексы удерживания также изменяются при перегрузке колонки.

3.9.3. Если для автоматической идентификации пиков используют компьютерный интегратор, проверяют отчет для обеспечения правильной идентификации пиков.

Примечание – для предотвращения серьезных ошибок очень важна тщательная проверка идентификации пиков.

3.9.4 Суммируют площади всех пиков углеводородных компонентов.

3.9.5 Вычисляют концентрацию  $C_i$ , % масс., каждого компонента по формуле:

$$C_i = 100 \times \left( \frac{A_i}{\sum A_i} \right) \quad (28)$$

где:  $A_i$  – площадь пика  $i$ -го компонента.

### **3.10 Протокол испытаний**

3.10.1 Записывают наименование каждого компонента более 1% площади включительно и концентрацию с точностью до 0,01 % масс.

### **3.11 Повторяемость методики**

#### **3.11.1 Повторяемость.**

Расхождение между результатами последовательных определений, полученными одним и тем же оператором на одной и той же аппаратуре при постоянных рабочих условиях на идентичном испытуемом материале в течение длительного времени при нормальном и правильном выполнении метода испытания, не может превышать 2,0.

Вывод по разделу

В результате предложен проект документа, регламентирующий методику анализа пирановой фракции.

## Заключение

В исследовании систематизированы данные по двухстадийному синтезу изопрена из изобутилена и формальдегида, с помощью анализа литературных источников.

Проведен анализ метода газовой хроматографии, в ходе которого были подобраны тип колонки, газ-носитель и тип детектора для проведения испытаний. Далее для анализа зависимости от заданных параметров температуры, скорости потока газа-носителя и неподвижной фазы проведен подбор хроматографических условий в ходе практических испытаний.

Приведены формулы для расчета индекса Ковача и линейного индекса и далее переход к расчету этих индексов. Полученные данные позволили подтвердить идентификацию компонентов пирановой фракции.

Использован метод добавок ДМД к пирановой фракции, установлена линейная зависимость, статистическая значимость уравнения проверена с помощью коэффициента детерминации и критерия Фишера.

В ходе обработки данных, приведенных в первой главе, хроматограммы ГХ, хроматограммы ГХ-МС, представленной в приложении А и полученных индексов удерживания в п.2.2.3 было идентифицировано 9 из 11 компонентов пирановой фракции с процентным содержанием более 1%. Впервые было выяснено, что при реакции разложения ДМД образуется пентилловый эфир муравьиной кислоты, но его процентное содержание в данной пирановой фракции было менее 1%, поэтому в таблице идентификации компонентов пирановой фракции данная информация не была внесена.

Сделан вывод о том, что при использовании предложенного метода возможна идентификация компонентов пирановой фракции качественно и количественно.

В результате работы предложен проект документа, регламентирующий методику анализа пирановой фракции.

## Список используемой литературы и используемых источников

1. An investigation on the volatile composition of some *Artemisia* species from Iran, *Flavour Fragr. J.*, 2008, 24, 2, 75-82.
2. de la Fuente, E.; Martinez-Castro, I.; Sanz, J., Characterization of Spanish unifloral honeys by solid phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry, *J. Sep. Sci.*, 2005, 28, 9-10, 1093-1100.
3. Ellison S.L.R., Thompson M. // *Analyst*. 2008. V. 133. P. 992-997.
4. Method validation and quality control procedures for pesticide residues analysis in food and feed. Doc. № SANCO/10684/2009. 2009. 42 p.
5. Pat. 2,308,192 US. Unstaturated alcohols and process for manufacture thereof / L.A. Mikeska, E. Arundale (US). № 302122; Filed 31.10.39; Publ. 12.01.43; US Cl. 260-632. 4 p.
6. Soria, A.C.; Martinez-Castro, I.; Sanz, J., Analysis of volatile composition of honey by solid phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry, *J. Sep. Sci.*, 2003, 26, 9-10, 793-801.
7. Tressl, R.; Friese, L.; Fendesack, F.; Köppler, H., Studies of the volatile composition of hops during storage, *J. Agric. Food Chem.*, 1978, 26, 6, 1426-1430.
8. Volatile chemicals formed in the headspace of a heated D-glucose/L-cysteine Maillard model system, *J. Agric. Food Chem.*, 1995, 43, 8, 2212-2218.
9. Vial J., Jardy A. Quantitation by standard addition // *Encyclopedia of Chromatography* / [Ed. J. Cazes]. Taylor & Francis, 2010. V. 3. P. 1975-1976.
10. Comparative analysis of essential oils from eight herbal medicines with pungent flavor and cool nature by GC-MS and chemometric resolution methods, *J. Sep. Sci.*, 2009, 32, 4, 660-670.
11. Аверко-Антонович Л.А. и др. Химия и технология синтетического каучука М.:Химия, КолосС, 2008. - 357 с.
12. Бошкатова Т.В., Жигалин Я.Л. Технология синтетических каучуков. - Л.: Химия, 1987 г.



13. Вачуро К.В., Мищенко Г.Л. Именные реакции в органической химии: справочник. М.: Химия, 1976. С. 329.
14. Вершинин К.А. Реакции изопрена в условиях жидкофазного разложения 4,4-диметилдиоксана-1,3: Дис. . канд. хим. наук : 05.17.04; СПбГТИ(ТУ) ; Всерос. науч.-исслед. ин-т нефтехим. процессов. - СПб., 2011. - 179 с. : ил. - Библиогр.: с. 134-155.
15. Винарский В.А. Хроматография [Электронный ресурс]: Курс лекций в двух частях: Часть 1. Газовая хроматография. — Электрон. текст. дан. (4,1 Мб). — Мн.: Научно-методический центр “Электронная книга БГУ”, 2003.  
Бесков В.С., Сафронов В.С. Общая химическая технология и основы промышленной экологии: учебник для вузов. —М.: Химия, 1999. 472 с.
16. Газовая хроматография / А. А. Жуховицкий, Н. М. Туркельтауб. - Москва : Гостоптехиздат, 1962. - 442 с. : ил.
17. Газовая хроматография : электронное учеб. пособие / сост. А.А. Голованов, О.Б. Григорьева, В.В. Бекин. – Тольятти : Изд-во ТГУ, 2014. – 112 с. : 1 оптический диск.
18. ГОСТ 17567–81. Хроматография газовая. Термины и определения. 1981. – 13 с.
19. ГОСТ 32507-2013. Бензины автомобильные и жидкие углеводородные смеси. Определение индивидуального и группового углеводородного состава методом капиллярной газовой хроматографии.
20. Дыкман А.С. Основные направления переработки побочных продуктов производства изопрена из изобутилена и формальдегида. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2004. 32 с.
21. Дыкман А.С., Имянитов Н.С., Вершинин К.А., Седякина Ю.Е. Побочные продукты производства изопрена со стационарным гомогенным катализатором: сб. науч. тр. ВНИИНефтехим «Актуальные задачи нефтехимии и нефтепереработки / под общ. ред. А.В. де Векки. СПб.: НПО «Профессионал», 2010. 284 с.

22. Дыкман А.С., Леонтьев П.Ю., де Векки А.В. Термический гидролиз побочных продуктов узла синтеза 4,4-диметил-1,3-диоксана // Нефтепереработка и нефтехимия. 2013. № 11. С. 23-27.
23. Дыкман А.С., Леонтьев П.Ю., де Векки А.В. Химизм образования побочных продуктов производства 4,4-диметил-1,3-диоксана // Известия СПбГТИ(ТУ). 2014. № 24(50). С. 39-42.
24. Дыкман А.С., Пинсон В.В., Флегонтов А.М., Шефтер В.Е. Строение высококипящих побочных продуктов производства изопрена и химизм их образования // Нефтепереработка и нефтехимия. 2013. № 8. С. 27-34.
25. Ершов, Ю. А. Основы молекулярной диагностики. Метаболомика : учебник / Ершов Ю. А. - Москва : ГЭОТАР-Медиа, 2016. - 336 с. - ISBN 978-5-9704-3723-0. - Текст : электронный // ЭБС "Консультант студента" : [сайт]. - URL : <https://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785970437230> (дата обращения: 22.05.2022). - Режим доступа: по подписке.
26. Исагулянц В.И., Сафаров М.Г. Взаимодействие изобутилена и пентенов с формальдегидом в присутствии катионита КУ-2 // Нефтехимия. 1965. Т. 5, № 4. С. 545-548.
27. Закошанский В.М., Идлис Г.С., Огородников С.К., Баталин О.Е., Блажин Ю.М. Механизм образования пирановых соединений при синтезе 4,4-диметил-1,3-диоксана // Журн. орг. химии. 1975. Т. 11, № 1. С. 152-155.
28. Зенкевич И.Г., Климова И.О. // Ж. аналит. химии. 2006. Т. 61, № 10. С. 1048-1054.
29. Зенкевич И.Г., Рагозина Т.Н. // Ж. прикл. химии. 1998. Т. 71, № 5. С. 763-767.
30. Кирпичников П. А., Береснев В. В., Попова Л. М. Альбом технологических схем основных производств промышленности синтетического каучука : учебное пособие для вызов. – Л. : Химия, 1986. – 224 с.

31. Конденсация изобутилена с формальдегидом на катализаторе КУ-2 / М.Г. Сафаров, Г.И. Рутман, А.Ф. Артемьев, В.И. Исагулянц // Журн. прикл. химии. 1970. Т. 43, вып. 12. С. 2726-2731.
32. Кудинова И.Н. Синтетические каучуки, тенденции и перспективы внутреннего рынка / И.Н. Кудинова // Вестник химической промышленности. - 2010. - №2. – с. 27
33. Лабораторный практикум по газовой хроматографии : учебно-методическое пособие по дисциплине "Газовая хроматография" для студентов химического факультета направлений подготовки 04.03.01 (020100) - Химия и специальности, 020201 - Фундаментальная и прикладная химия и специальности 04.05.01 (020201.65) - Фундаментальная и прикладная химия / [сост. О. И. Сидорова, С. И. Галанов] ; Нац. исслед. Том. гос. ун-т, Хим. фак. - Томск : Издательский Дом Томского государственного университета, 2016.
34. Лабораторный практикум по физико-химическим методам анализа. Часть 2. Хроматографические и электрохимические методы анализа / Н.С. Кичева, С.А. Машина, О.П. Яблонский, О.В. Кузьмичев, В.Н. Крутецкая, О.С. Горячева, И.Ю. Звонкина. – Ярославль: Изд-во ЯГТУ, 2006. – 63 с.
35. Литвин О.Б., Соловьев К.С., Яковлев К.А. Современный промышленный синтез изопрена // Обзор. инф. сер. Производство синтетических каучуков. М.: ЦНИИТЭнефтехим. 1968. 96 с.
36. Макаров Е.Д., Зенкевич И.Г. // Вестн. С-Петербург. ун-та. Сер. физ.-хим. 2007. Вып. 2. С. 80-87.
37. Огородников С.К., Идлис Е.С. «Производство изопрена», изд.: Ленинград, «Химия», 1973, –296 с.: ил.
38. Определение индивидуального компонентного состава бензина методом газовой хроматографии. Методические указания к выполнению лабораторных работ по курсу «Химическая технология топлива и углеродных материалов» для студентов IV курса, обучающихся по направлению 240100 «Химическая технология и биотехнология» / Сухинина О.С, Ивашкина Е.Н;

Национальный исследовательский Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. – 34с.

39. Оптимизация процесса гидролитического расщепления 4,4-диметилдиоксана-1,3 в 3-метилбутандиол-1,3 под давлением изобутилена методом статического планирования эксперимента / Т.Д. Баснина, В.З. Шарф, Г.К. Опарина и др. // Нефтехимия. 1966. Т. 6, № 3. С. 463-465.

40. Остроухова О.К., Зенкевич И.Г. // Ж. аналит. химии. 2006. Т. 61, № 5. С. 481-491.

41. Платэ Н.А., Сливицкий Е.В. Основы химии и технологии мономеров. – М. «Наука», 2002. – 715 с.

42. Получение 4,4-диметилдиоксана-1,3 из промышленной изобутан-изобутиленовой фракции и формальдегида в условиях опытной установки / М.Г. Сафаров, Г.И. Рутман, А.Г. Ликумович, В.И. Исангулянц // Журн. прикл. химии. 1973. Т. 46, вып. 12. С. 2726-2731.

43. Сергеев П.Г., Иванова Л.А. Получение первичных спиртов путем конденсации олефинов с формальдегидом / Синтез спиртов и органических продуктов из нефтяных углеводородов. М.: ГХИ. 1960. труды, вып. 2. С. 239-247.

44. Серей А. Справочник по органическим реакциям. М.: гос. изд. хим. лит-ры, 1962. 299 с.

45. Смит М. Органическая химия Марча. Реакции, механизмы, строение. — Москва: Лаборатория знаний, 2020. — Т. 1. — С. 311—320. — 458 с.

46. Тренке К.М., Немцов М.С. Изучение состава побочных продуктов синтеза диметилдиоксана // Журн. прикл. химии. 1963. Т. 36, № 7-8. С. 1595-1603.

47. Тренке К.М., Немцов М.С., Киселева М.М. Изучение побочных реакций синтеза диметилдиоксана из изобутилена и формальдегида // Журн. орг. химии. 1967. Т. 3. № 7. С. 1365-1371.

48. Фарберов М.И. Двойственная реакционная способность при взаимодействии олефинов с альдегидами // ДАН СССР. 1956. Т. 110, №6. С. 1005-1008.

49. Фарберов М.И., Ротштейн Я.И., Кутьин А.М., Шемякина Н.К. Взаимодействие простейших олефинов с водными растворами формальдегида и ацетальдегида // Журн. общ. химии. 1957. Т. 27, № 10. С. 2806-2817.

50. Хакимуллин Р.Р. Получение изопрена путем дегидрирования изопентана и изоамилена / Р.Р. Хакимуллин, А.А. Назаров, С.А. Вилохин // Вестник Казанского технологического университета. №16. 2012, - с. 154-158.

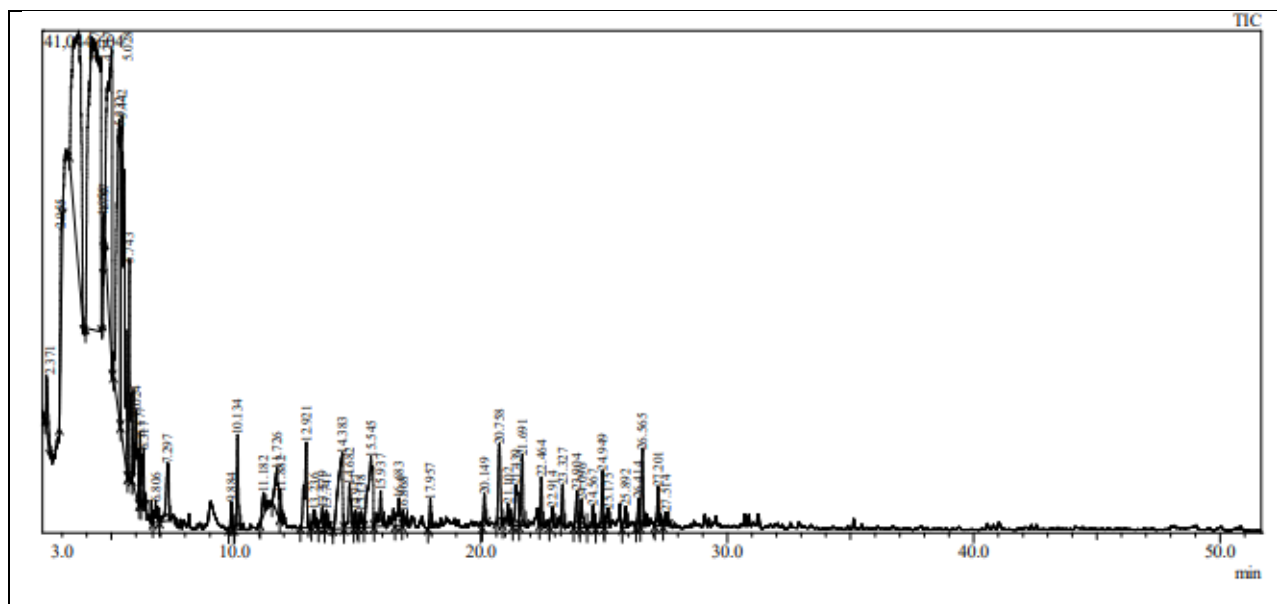
51. Царев Н.И., Царев В.И., Катраков И.Б. Практическая газовая хроматография: Учебно-методическое пособие для студентов химического факультета по спецкурсу «Газохроматографические методы анализа». — Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2000. – 156 с.

52. Чугунов Ю.В., Фазлыева М.Г., Ефремов Ю.Я., Готлиб Е.М., Верижников Л.В., Гринберг Л.П., Самуилов Я.Д. Определение состава тяжелой фракции побочных продуктов производства изопрена // Журн. прикл. химии. 1996. Т. 69, № 7. С. 1160-1163.

53. Юинг Г. Инструментальные методы химического анализа/ Г. Юинг - М.; Мир, 1989.

## Приложение А

### Хроматограмма пирановой фракции, полученная с помощью ГХ-МС



Peak	R. Time	I. Time	F. Time	Area	Area %	Height	Height %	A/H	Mark	Имя
1	2,371	2,318	2,508	25068466	0,82	4389682	1,50	5,71		3-Циклогексен-1-ол, ацетат
2	2,955	2,895	3,025	34691463	1,13	8238461	2,82	4,21		2-Бутенал, 2-этил-
3	3,677	3,292	3,882	4352922626	14,22	19603770	6,70	22,20	MI	2Н-Пиран, тетрагидро-4-метилен-
4	4,217	3,952	4,610	769637349	25,13	23868116	8,16	32,25	MI	2Н-Пиран, 3,4-дигидро-4-метил-
5	4,656	4,633	4,680	7936088	0,26	6755615	2,31	1,17	MI	2-Циклопентен-1-он, 3,4-диметил-
6	4,707	4,692	4,727	3118652	0,10	2532985	0,87	1,23	MI	Циклогексен, 3,3,5-триметил-
7	5,028	4,738	5,047	309157706	10,10	26094294	8,92	11,85	MI	1,3-диоксан, 4,4-диметил-
8	5,332	5,088	5,375	244217654	7,98	24167704	8,27	10,11		6,6-диметилгепта-2,4-диен
9	5,442	5,375	5,668	268543532	8,77	25589194	8,75	10,49	V	Изобутилпент-4-энилкарбонат
10	5,743	5,668	5,842	70754731	2,31	17082533	5,84	4,14		1,5-гептадиен, 2,6-диметил-
11	6,024	5,842	6,122	61498402	2,01	6586113	2,25	9,34		Циклопропан, 1,1-диметил-2-(2-метил-1)
12	6,177	6,135	6,215	15226624	0,50	5458103	1,87	2,79		Циклопентен, 1,2,3,4,5-пентаметил-

## Продолжение Приложения А

13	6,317	6,215	6,375	24291353	0,79	4572266	1,56	5,31	V	4-Пиранон, 2,3-дигидро-
14	6,806	6,682	6,962	12428224	0,41	1660812	0,57	7,48		Циклогексен, 3,3,5-триметил-
15	7,297	6,962	7,402	38585730	1,26	4611103	1,58	8,37	V	Муравьиная кислота, пентильовый эфир
16	9,884	9,762	9,975	8944557	0,29	2176068	0,74	4,11		2(5H)-фуранон, 3,5,5-триметил-
17	10,134	9,975	10,255	36224027	1,18	7643215	2,61	4,74		Циклогексен, 1-метил-3-винилокси-
18	11,182	11,042	11,282	12052987	0,39	1816314	0,62	6,64		3-Трифторацетокситридекан
19	11,726	11,522	11,842	36570247	1,19	3500667	1,20	10,45		2-тиофенуксусная кислота, додециловый эфир
20	11,882	11,842	11,962	7481822	0,24	2379835	0,81	3,14	V	Бицикло[2.2.1]гепт-2-ен, 2-метил-
21	12,921	12,668	13,068	49628065	1,62	6922598	2,37	7,17		Циклопентанпропанол, 2-метилен-
22	13,236	13,122	13,295	7270834	0,24	1373275	0,47	5,29		Бицикло[2.2.1]гепт-2-ен, 1-метил-
23	13,579	13,415	13,655	9033890	0,30	1602668	0,55	5,64		Бицикло[3.2.0]гепт-2-ен, 2-метил-
24	13,741	13,655	13,828	6753982	0,22	1441459	0,49	4,69		Бицикло[3.2.0]гепт-2-ен, 2-метил-
25	14,383	14,002	14,442	78517749	2,56	6103307	2,09	12,86		2-тиофенуксусная кислота, ундек-10-энил
26	14,682	14,442	14,842	26857629	0,88	3559549	1,22	7,55	V	Бифенилен, 1,2,4а,4b,7,8,8а,8b-октагид
27	14,917	14,842	15,028	7242679	0,24	1398947	0,48	5,18	V	17-Октадецен-14-ин-1-ол
28	15,138	15,028	15,255	8055574	0,26	1296421	0,44	6,21	V	Гептановая кислота, 2-метил-2-бутиловый эфир
29	15,545	15,255	15,668	77252128	2,52	5699293	1,95	13,55	V	Дегидро-мевалонный лактон
30	15,937	15,668	16,082	20696459	0,68	2836229	0,97	7,30	V	Бифенилен, 1,2,4а,4b,7,8,8а,8b-октагид
31	16,683	16,522	16,802	16985180	0,55	2190747	0,75	7,75	V	1-Пент-3-инилциклопента-1,3-диен

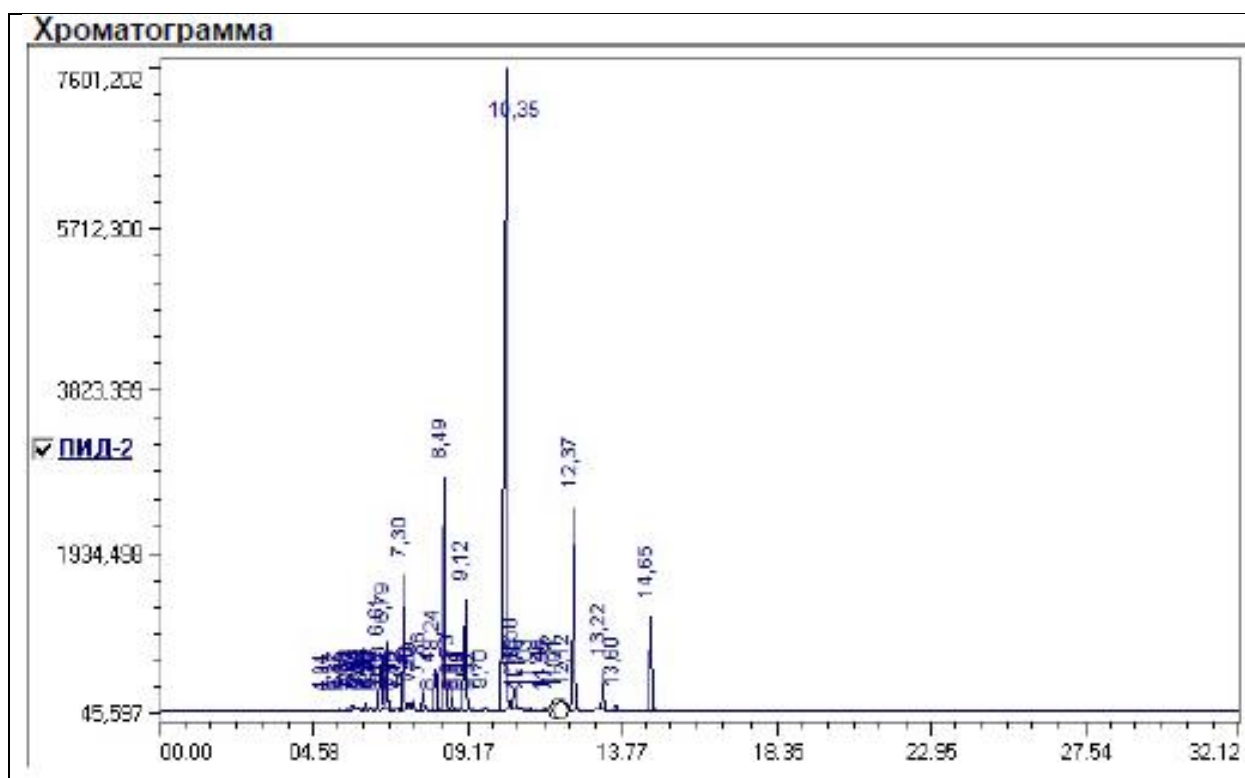
## Продолжение Приложения А

32	16,868	16,802	17,015	6197077	0,20	1063326	0,36	5,83	V	Бицикло[3.2.0]гепт-2-ен, 2-метил-
33	17,957	17,855	18,028	9235853	0,30	2296517	0,79	4,02		3-Оксабицикло[3.3.0]окт-6-ен-2-один, 4-ме
34	20,149	20,055	20,228	10683630	0,35	2532536	0,87	4,22		Бифенилен, 1,2,4а,4в,7,8,8а,8в-октагид
35	20,758	20,628	20,882	39689366	1,30	6371010	2,18	6,23		3-Циклогексен-1-ол, ацетат
36	21,102	20,822	21,162	10972327	0,36	1680222	0,57	6,53	V	Пиридин-2,3,5,6-тетрамин
37	21,439	21,295	21,562	28735739	0,94	3337391	1,14	8,61		Бицикло[3.3.0]окт-2-ен-8-он, 3-метил-
38	21,691	21,562	21,815	32131999	1,05	5753264	1,97	5,59	V	1-(триметилсилил)-1-пропин
39	22,464	22,375	22,548	17105511	0,56	3866417	1,32	4,42		4-Оксо-бета-изодамаскол
40	22,914	22,775	23,042	9076502	0,30	1576219	0,54	5,76		1,3-диоксан-5-метанол, 5-этил-
41	23,327	23,242	23,428	14128052	0,46	3152541	1,08	4,48		3-Циклогексен-1-карбоксальдегид, 1,3,4-три
42	23,904	23,762	24,015	16293845	0,53	29157762	1,00	5,59		1,3-Диоксан-4-он, 2-(1,1-диметилэтил)-5
43	24,096	24,015	24,308	13544250	0,44	2256808	0,77	6,00	V	Бромуксусная кислота, 4-метилпентильный эфир
44	24,567	24,308	24,668	9454141	0,31	1820640	0,62	5,19		Фумаровая кислота, ди(циклогекс-3-энилметил)
45	24,949	24,668	25,015	23919198	0,78	4586195	1,57	5,22		Гептановая кислота, 2-пентен-1-ил эфир
46	25,175	25,015	25,255	10866592	0,35	1476306	0,50	7,36	V	1Н-инден, 2-децилоктагидро-
47	25,892	25,255	25,975	10425029	0,34	1717691	0,59	6,07		Бицикло[6.4.0]додека-9,11-диен
48	26,414	25,975	26,468	12211655	0,40	2312641	0,79	5,28		1-Адамантил метилкетон
49	26,565	26,468	26,655	34843735	1,14	6260924	2,14	5,57	V	Бензол, (3-октилундецил)-
50	27,201	27,055	27,268	15938173	0,52	3178203	1,09	5,01		Бензол, (3-октилундецил)-
51	27,514	27,402	27,628	6685417	0,22	1085055	0,37	6,16	V	Бицикло[3.1.0]гексан-3-ол, 4-метилен-1
				<b>3062154500</b>	<b>100,00</b>	<b>292391011</b>	<b>100,00</b>	<b>0</b>		



Приложение Б

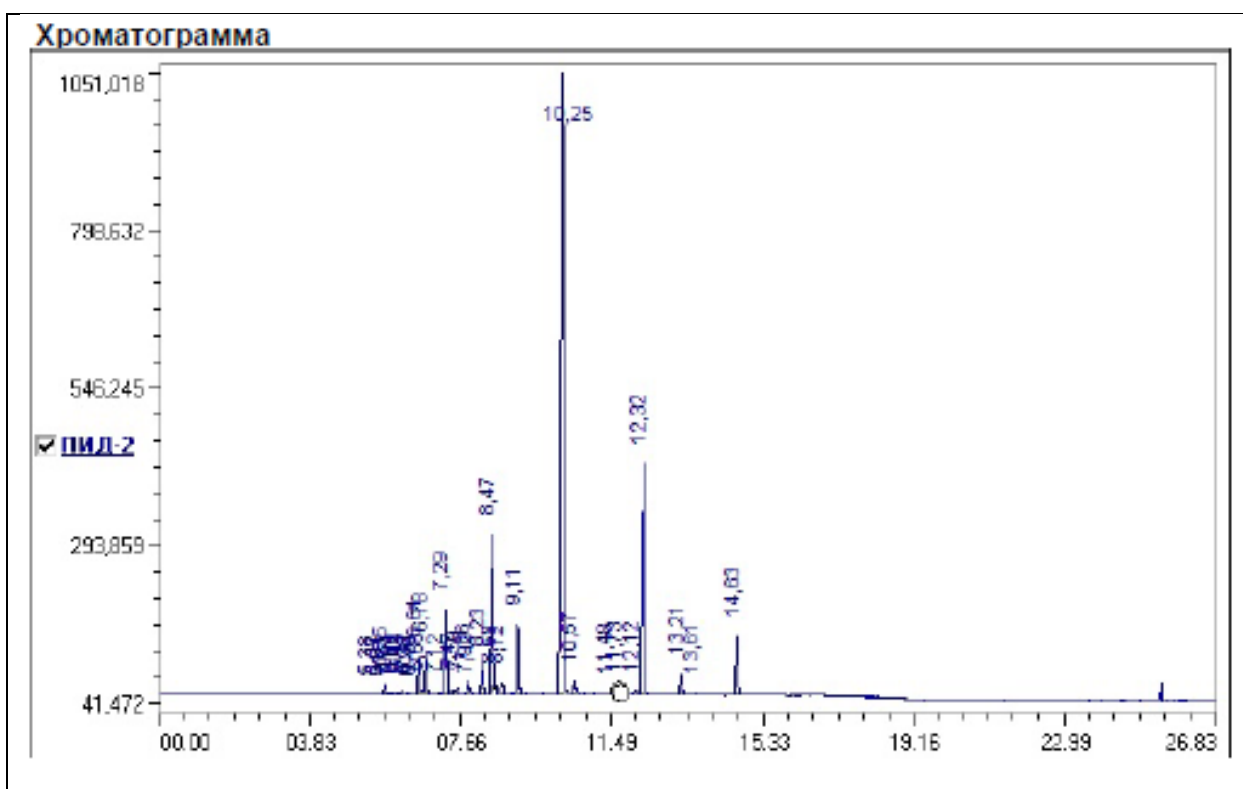
Хроматограмма пирановой фракции с добавлением 0,4 мл ДМД



Время, мин	Компонент	Высота, мв	Площадь мв*мин	Высота, %	Площадь, %
6,61	-	635,547	29,0228	3,1028	2,2839
6,79	-	803,451	37,8338	3,9226	2,9773
7,30	-	1575,010	68,6153	7,6894	5,3996
7,86	-	248,237	12,1336	1,2119	0,9548
8,24	-	512,614	23,5215	2,5027	1,8510
8,49	-	2710,659	140,4699	13,2339	11,0540
9,12	-	1310,160	57,9289	6,3964	4,5586
10,35	-	7187,393	609,0359	35,0900	47,9270
12,37	ДМД	2375,722	148,1108	11,5986	11,6553
13,22	-	414,081	20,3276	2,0216	1,5996
14,65	-	1132,586	59,1013	5,5295	4,6509

## Приложение В

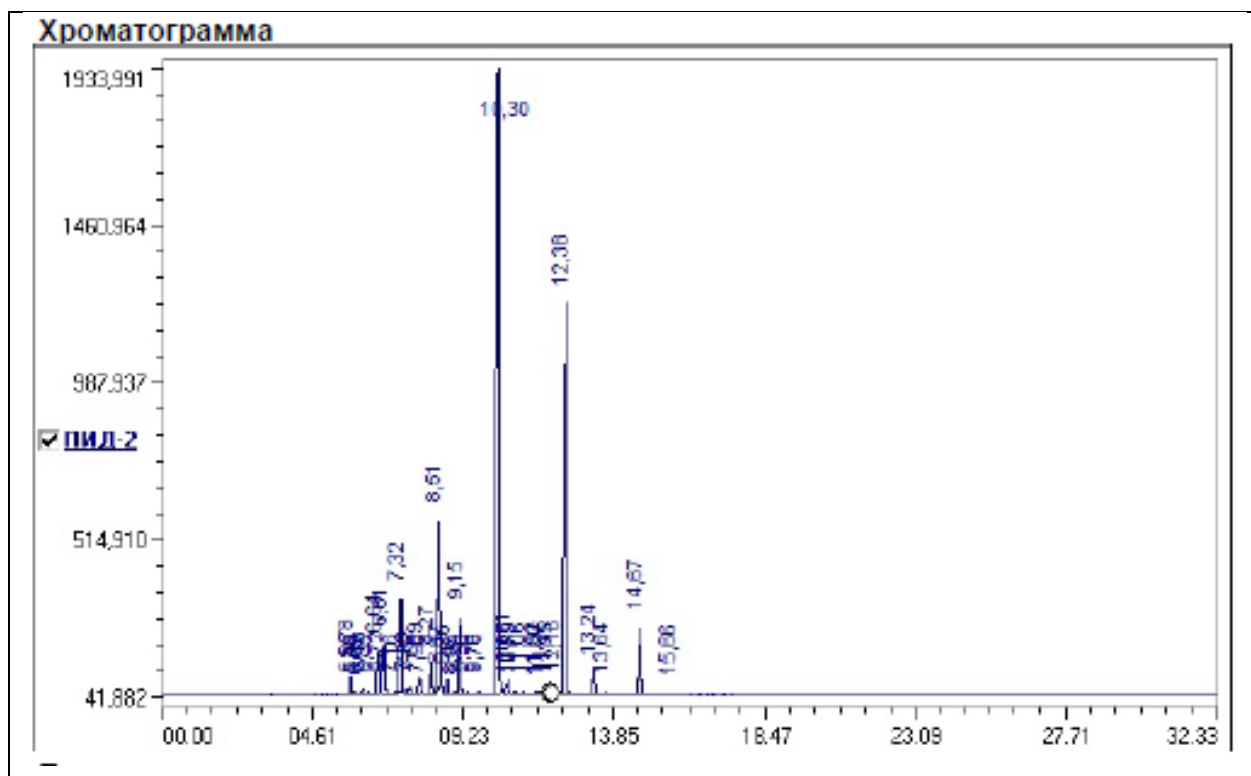
### Хроматограмма пирановой фракции с добавлением 0,8 мл ДМД



Время, мин	Компонент	Высота, мв	Площадь мв*мин	Высота, %	Площадь, %
6,61	-	59,163	2,3738	2,5840	2,3720
6,78	-	68,653	2,8949	2,9985	2,8927
7,29	-	134,903	5,4360	5,8920	5,4319
7,86	-	19,487	0,6969	0,8511	0,6963
8,23	-	46,254	1,9030	2,0202	1,9015
8,47	-	245,254	9,7408	10,7117	9,7334
9,11	-	109,683	4,6535	4,7905	4,6499
10,25	-	993,547	44,6445	43,3938	44,6103
12,32	ДМД	369,284	17,3042	16,1287	17,2909
13,21	-	34,299	1,5948	1,4980	1,5936
14,63	-	93,194	4,4419	4,0703	4,4385

Приложение Г

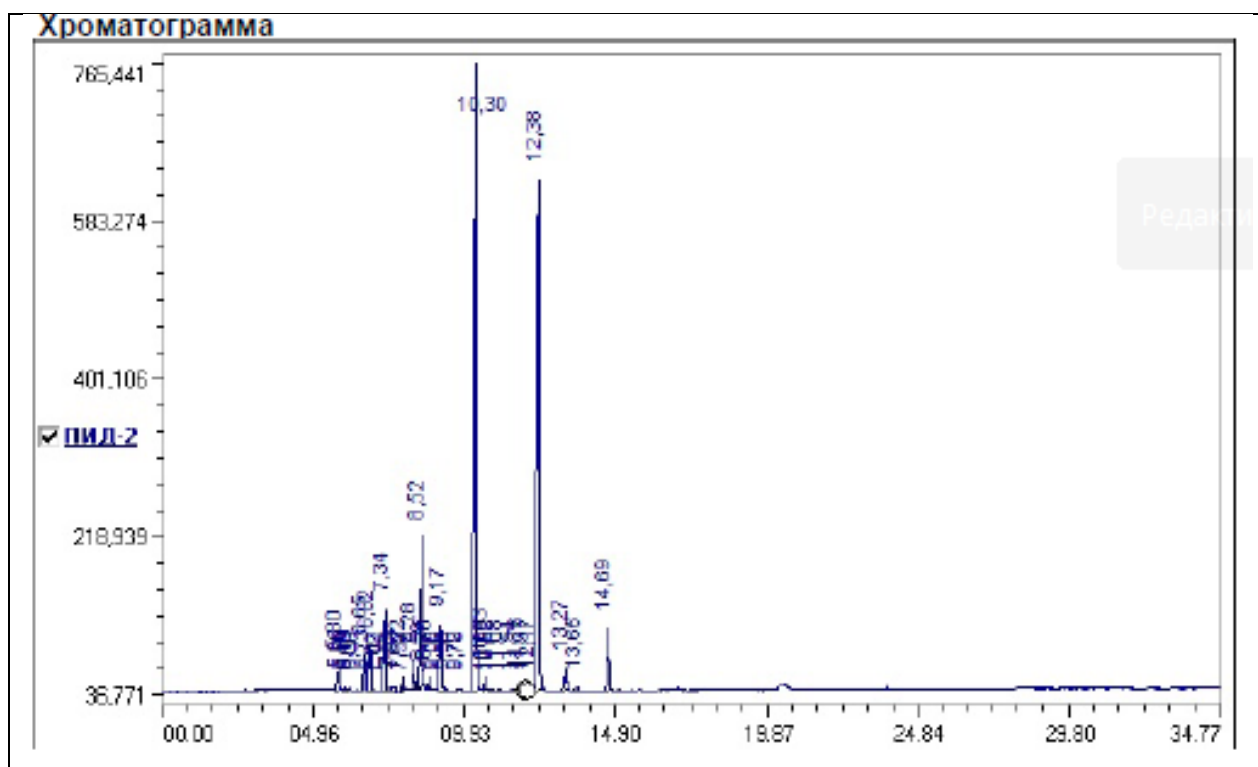
Хроматограмма пирановой фракции с добавлением 1,6 мл ДМД



Время, мин	Компонент	Высота, мв	Площадь мв*мин	Высота, %	Площадь, %
6,64	-	122,474	4,9233	2,4920	2,1036
6,81	-	144,829	5,9465	2,9420	2,1036
7,33	-	277,438	10,7865	5,6450	4,6089
7,89	-	38,984	1,3958	0,7932	0,5964
8,27	-	93,863	3,8372	1,9098	1,6396
8,51	-	497,827	19,8441	10,1292	8,4791
9,15	-	223,470	9,5867	4,5469	4,0963
10,30	-	1786,830	93,3890	36,3564	39,9038
12,38	ДМД	1171,498	60,0612	23,8363	25,6633
13,24	-	62,775	3,2921	1,2773	1,4067
14,67	-	197,577	9,6391	4,0201	4,1186

Приложение Д

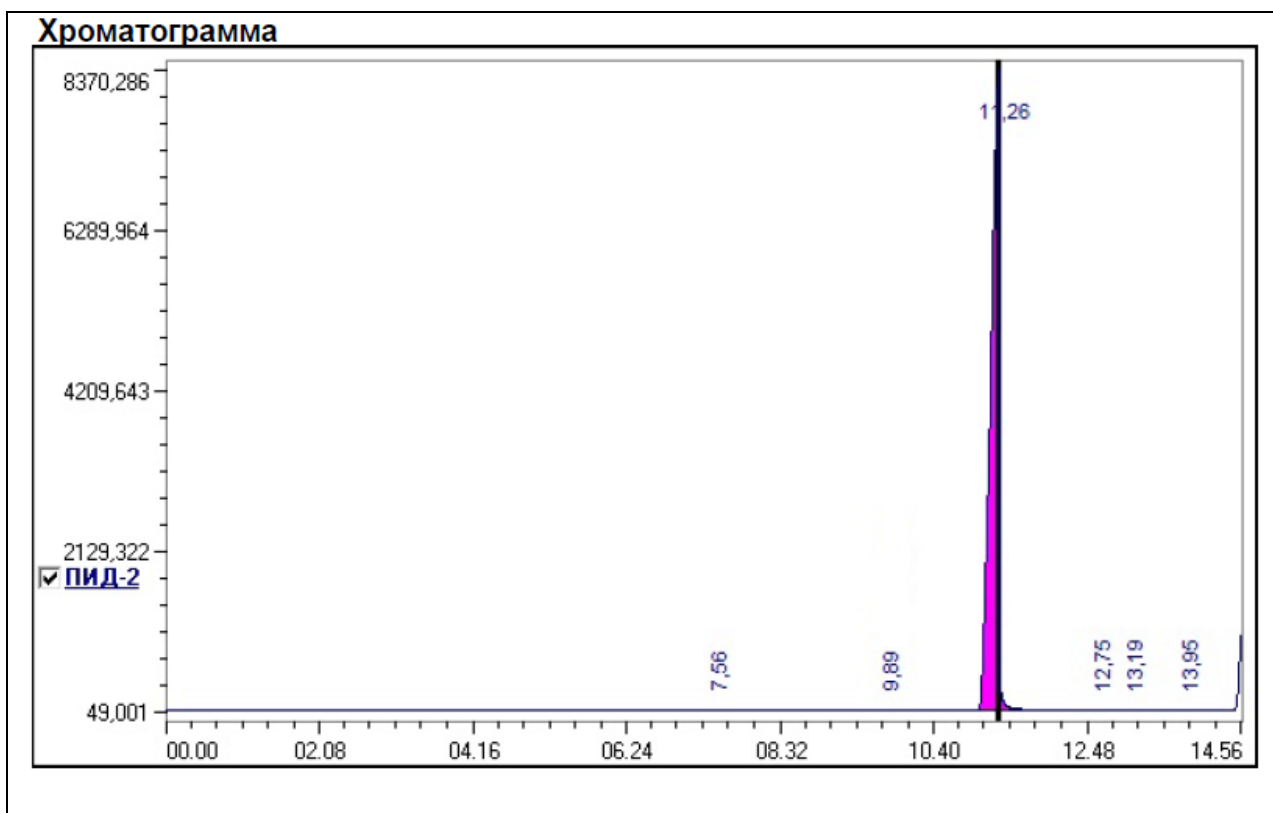
Хроматограмма пирановой фракции с добавлением 2,4 мл ДМД



Время, мин	Компонент	Высота, мв	Площадь мв*мин	Высота, %	Площадь, %
6,65	-	41,576	1,7155	2,0912	1,9320
6,83	-	49,944	2,1023	2,5121	2,3676
7,34	-	92,407	3,7082	4,6480	4,1761
7,92	-	12,551	0,4802	0,6313	0,5408
8,28	-	32,220	1,3384	1,6206	1,5073
8,52	-	166,464	6,8338	8,3730	7,6962
9,17	-	75,389	3,3087	3,7920	3,7263
10,63	-	724,972	32,5369	36,4653	36,6429
12,38	ДМД	588,274	28,0558	29,5895	31,5963
13,27	-	25,775	1,2099	1,2965	1,3626
14,69	-	70,593	3,3688	3,5508	3,7939

## Приложение Е

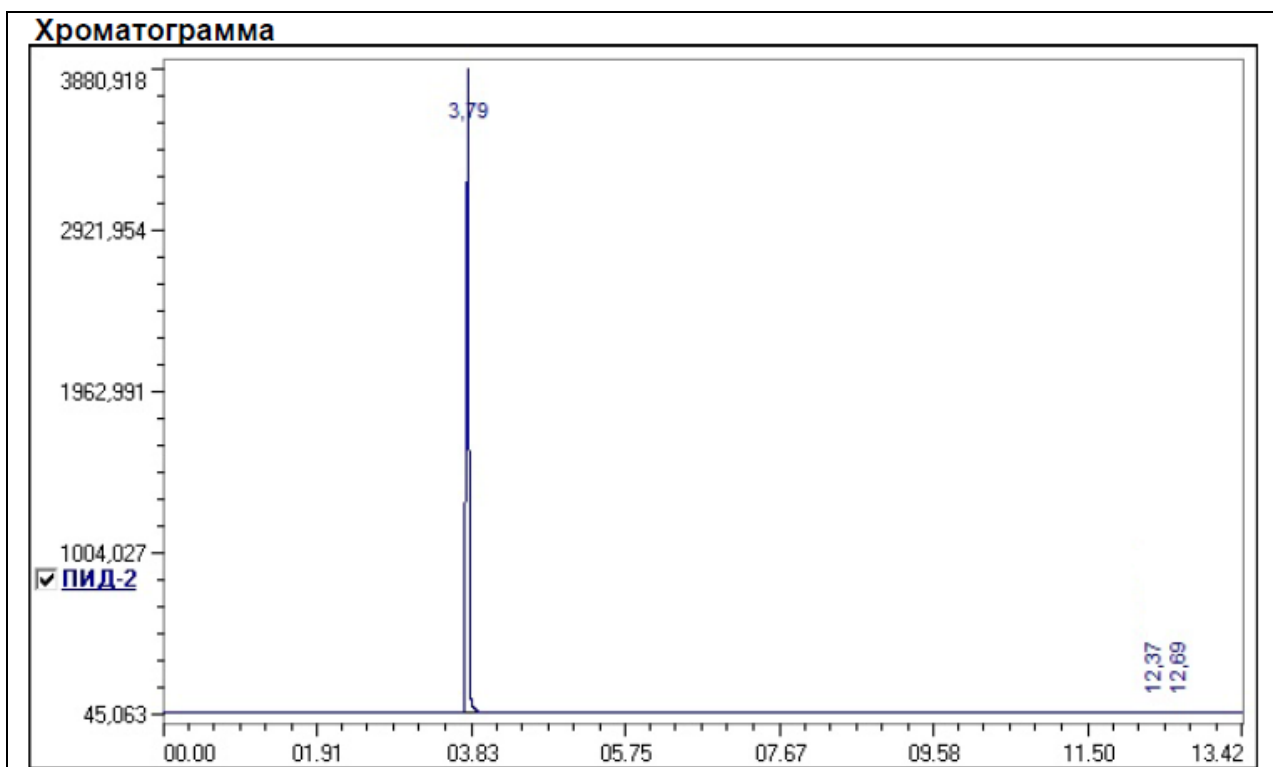
### Хроматограмма пентилового эфира муравьиной кислоты



Время, мин	Компонент	Высота, мв	Площадь мв*мин	Высота, %	Площадь, %
7,56	-	1,861	0,1315	0,0224	0,0135
9,89	-	8,914	0,4172	0,1071	0,0427
11,26	Пентиловый эфир муравьиной кислоты	8306,980	975,6517	99,8043	99,8878
12,75	-	2,402	0,1021	0,0289	0,0104
13,19	-	1,970	0,2753	0,0237	0,0282
13,95	-	1,141	0,1697	0,0137	0,0174
		8323,267	976,7475	100,0000	100,0000

## Приложение Ж

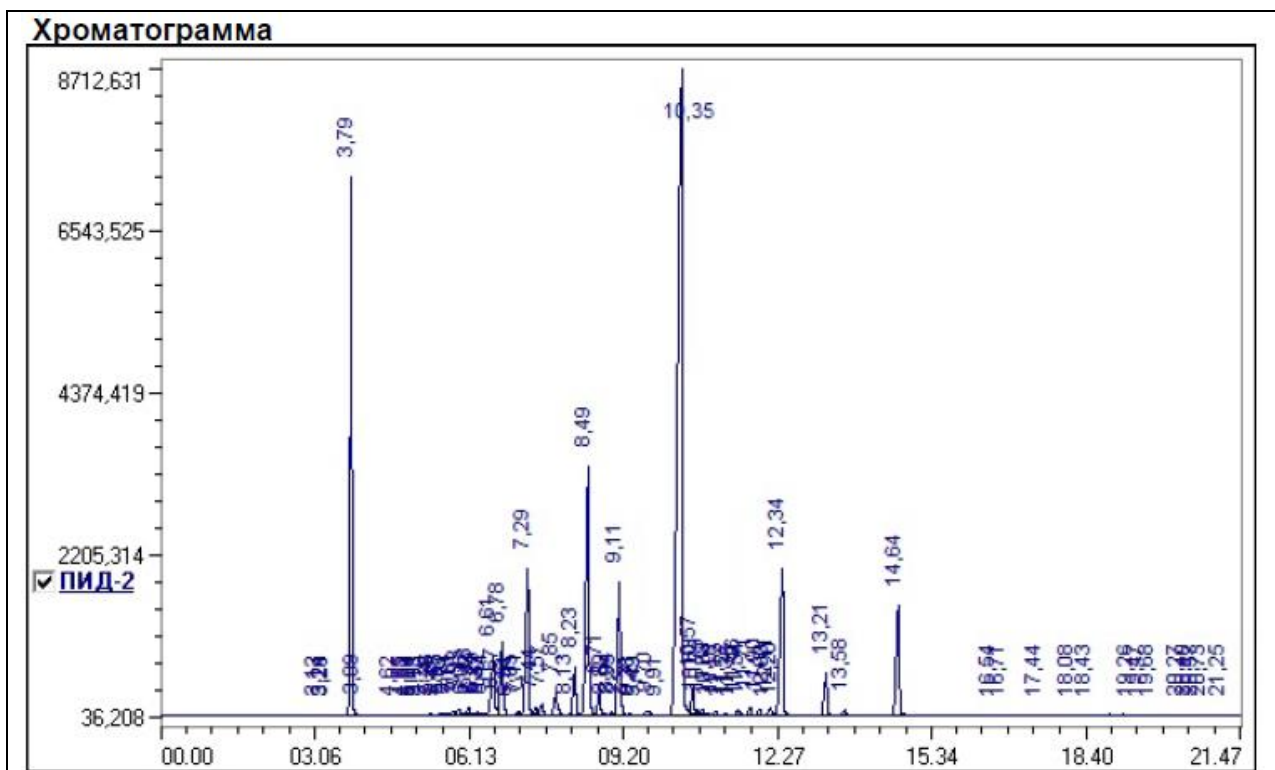
### Хроматограмма метилтребутилового эфира



Время, мин	Компонент	Высота, мв	Площадь мв*мин	Высота, %	Площадь, %
3,79	МТБЭ	3834,746	106,1251	99,8356	98,9681
12,37	-	1,472	0,3488	0,0383	0,3253
12,69	-	4,842	0,7577	0,1261	0,7066
		3841,059	107,2316	100,0000	100,0000

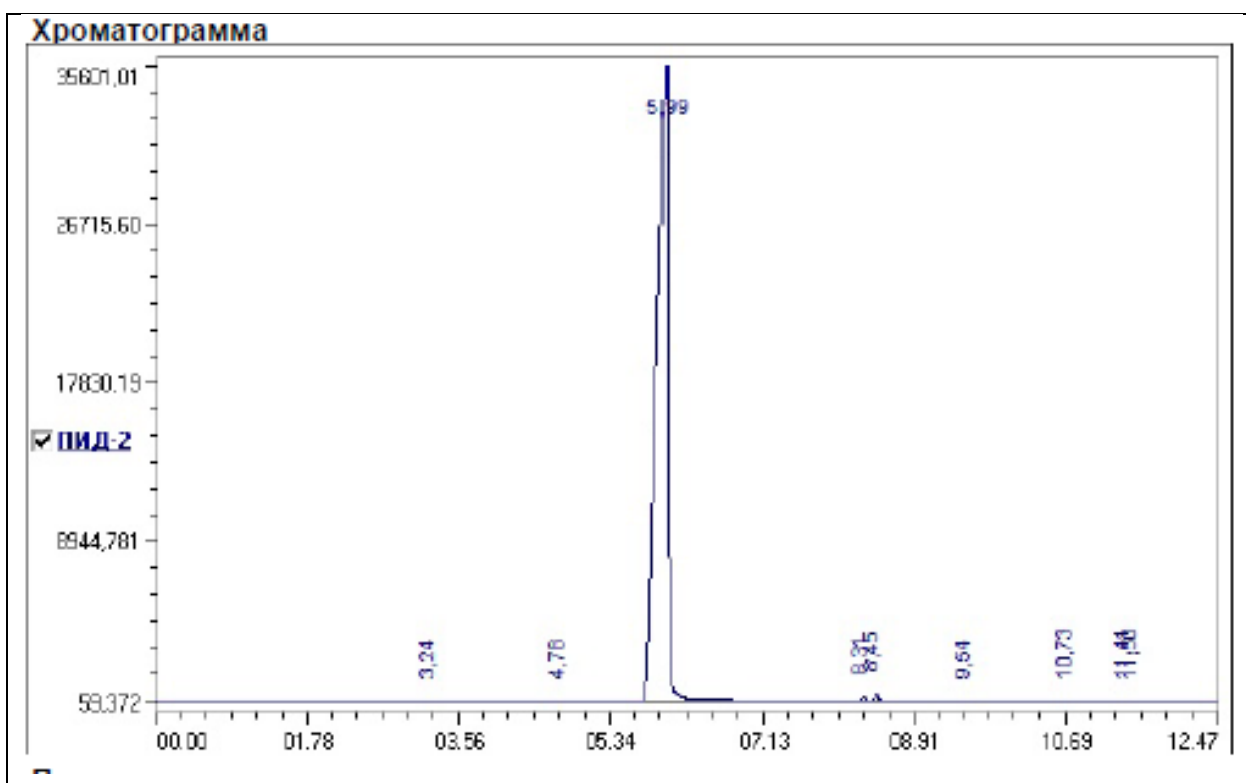
## Приложение И

### Хроматограмма пирановой фракции с добавлением метилтребутилового эфира



Время, мин	Компонент	Высота, мв	Площадь мв*мин	Высота, %	Площадь, %
3,79	МТБЭ	7205,160	179,6174	22,4529	9,5659
6,61	-	794,161	49,0751	2,4748	2,6136
6,78	-	970,817	53,3239	3,0253	2,8399
7,29	-	1976,339	95,6577	6,1587	5,0945
7,85	-	304,284	17,7084	0,9482	0,9431
8,23	-	634,679	32,0317	1,9778	1,7059
8,49	-	3330,363	190,7826	10,3782	10,1606
9,11	-	1785,386	84,4162	5,5637	4,4958
9,91	-	8663,395	826,6416	26,9971	44,0247
12,34	ДМД	1966,268	117,5492	6,1273	6,2604
13,21	-	570,119	29,4939	1,7766	1,5708
14,64	-	1460,357	80,7161	4,5508	4,2987

Приложение К  
Хроматограмма третилового спирта

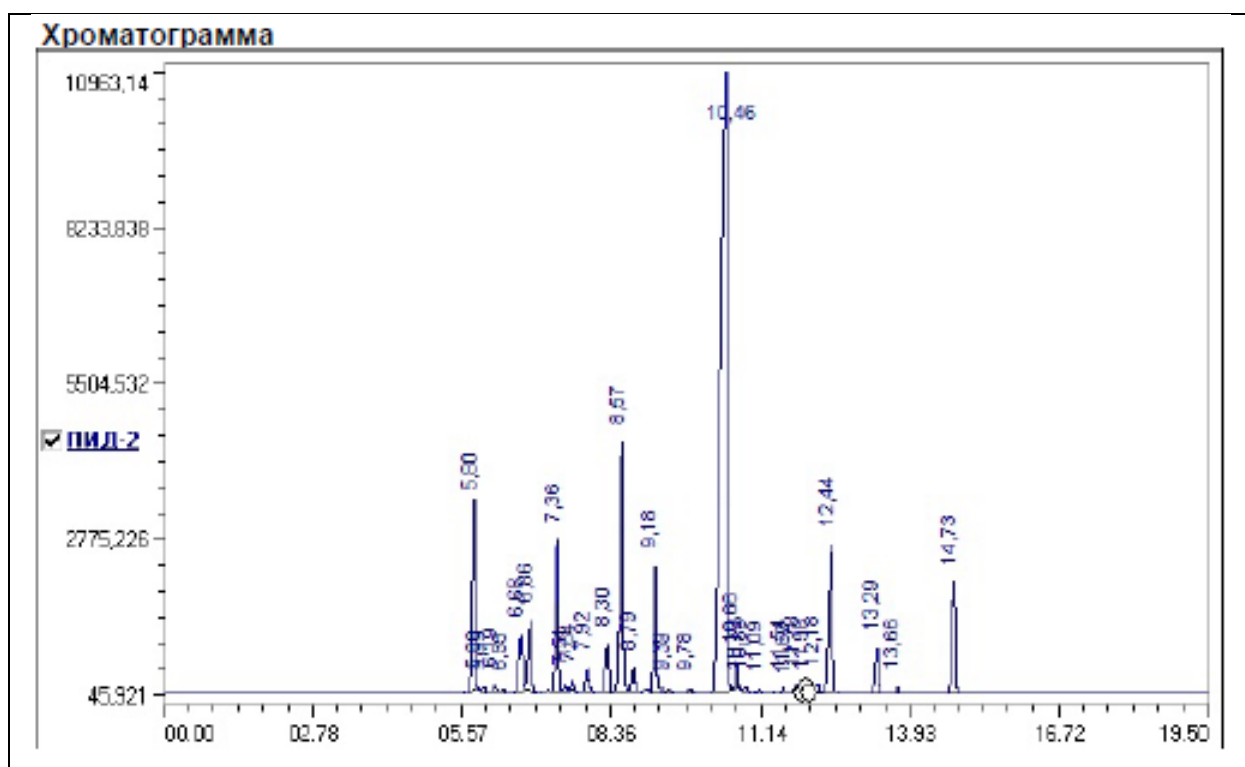


Время, мин	Компонент	Высота, мв	Площадь мв*мин	Высота, %	Площадь, %
3,24	-	16,225	0,4457	0,0447	0,0095
4,78	-	28,277	1,4036	0,0780	0,0301
5,99	ТМК	35529,248	4637,9147	97,9503	99,3207
8,31	-	238,947	9,8249	0,6588	0,2104
8,45	-	451,024	19,0854	1,2434	0,4087
9,54	-	2,789	0,1112	0,0077	0,0024
10,74	-	1,704	0,2152	0,0047	0,0046
11,42	-	1,602	0,2302	0,0044	0,0049
11,51	-	2,932	0,4030	0,0081	0,0086



Приложение Л

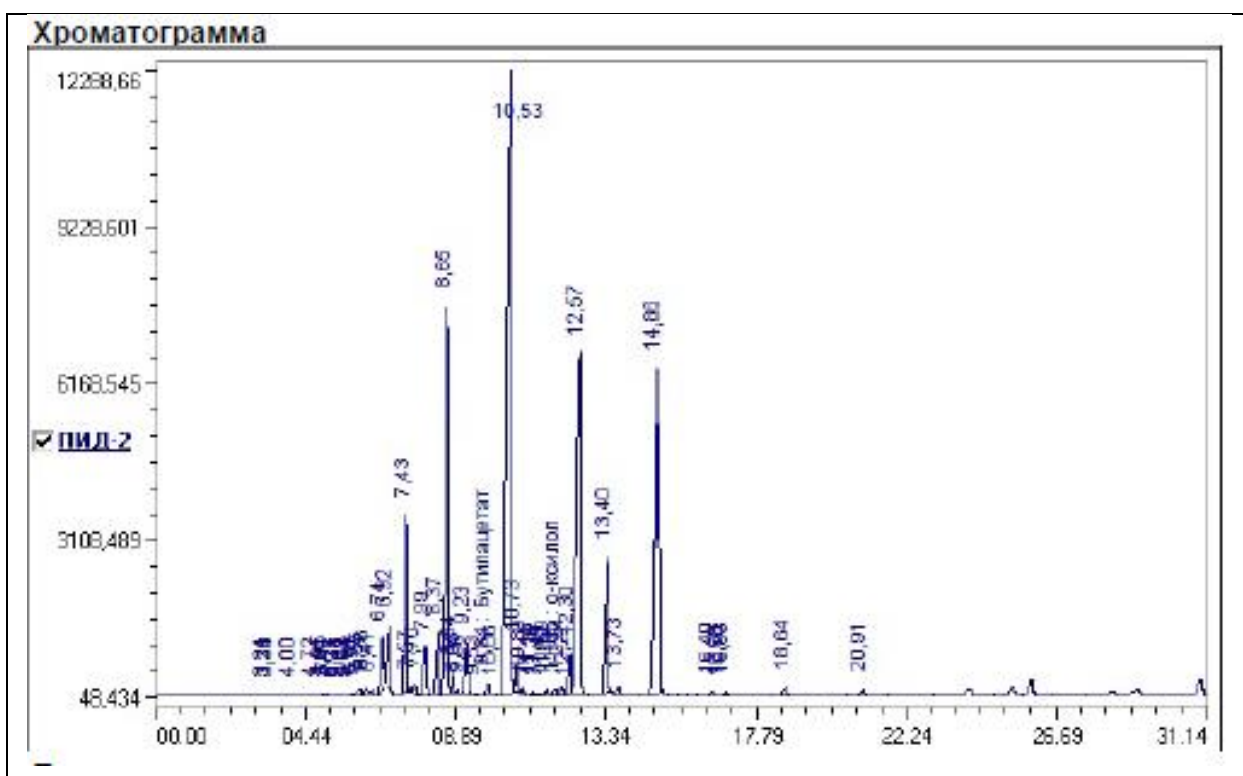
Хроматограмма пирановой фракции с добавлением третибутилового спирта



Время, мин	Компонент	Высота, мв	Площадь мв*мин	Высота, %	Площадь, %
5,80	ТМК	3150,443	122,6371	9,2305	5,0597
6,68	-	963,478	64,9839	2,8229	2,6811
6,86	-	1206,449	71,1650	3,5348	2,9361
7,36	-	2627,537	126,5351	7,6984	5,2205
7,92	-	403,834	21,6990	1,1832	0,8953
8,30	-	808,074	42,0820	2,3676	1,7362
8,57	-	4344,766	256,1590	12,7298	10,5686
9,18	-	2189,884	108,8023	6,4162	4,4889
10,46	-	10861,202	1192,8975	31,8223	49,2162
12,44	ДМД	2583,678	168,9605	7,5699	6,9709
13,29	-	772,447	39,4134	2,2632	1,6261
14,73	-	1915,112	110,0296	5,6111	4,5396

Приложение М

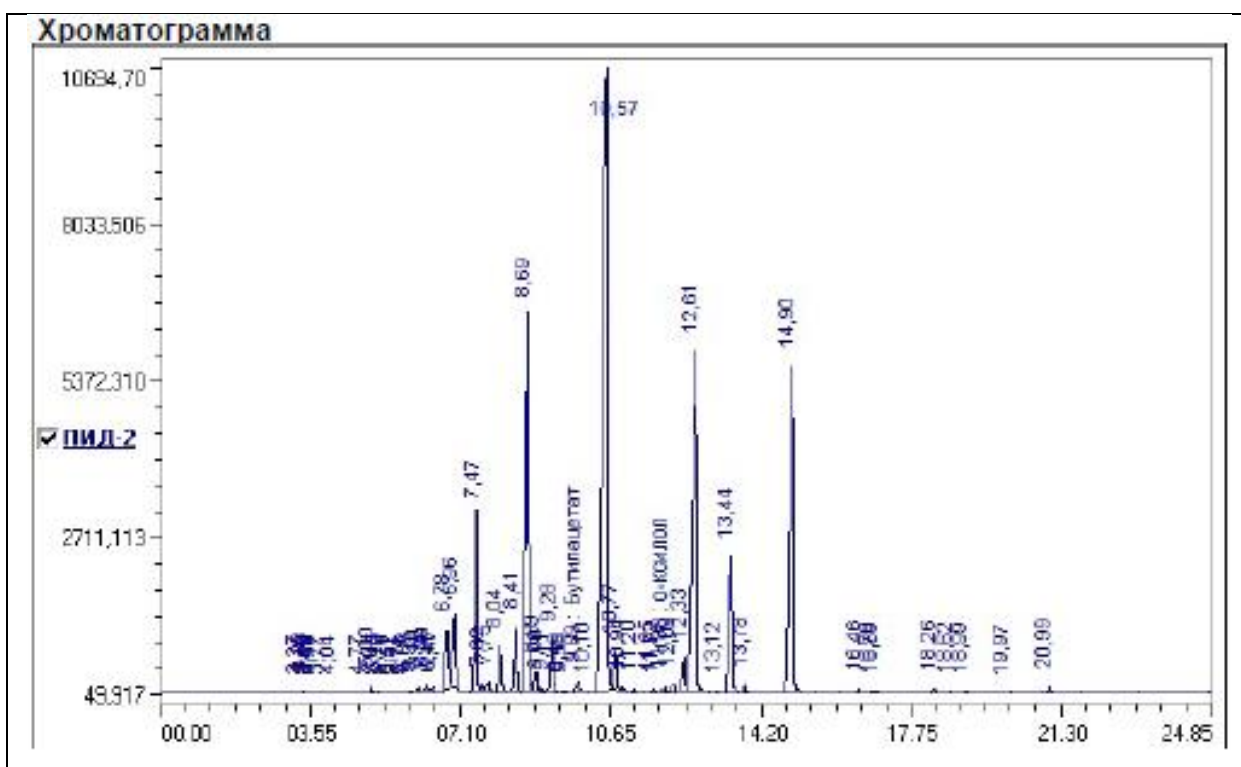
Хроматограмма пирановой фракции. Испытание 1



Время, мин	Компонент	Высота, мв	Площадь мв*мин	Высота, %	Площадь, %
6,74	2,6- ДМГП -1,5	978,356	92,1870	2,0186	2,2631
6,92	2,6- ДМГП-2,5	1239,668	100,8629	2,5578	2,2537
7,43	6,6- ДМГП -2,4	3441,993	221,4128	7,1018	5,0065
8,00	2-этилбутен-2-аль	914,213	67,8174	1,8863	1,4302
8,37	х	1191,636	91,0414	2,4587	1,962
8,65	МТГП	7530,758	525,1990	15,5381	11,5213
9,23	ДМВК	990,002	64,8253	2,0427	1,4676
10,53	МДГП	12163,988	1527,2381	25,0977	34,547
12,58	ДМД	6636,737	661,4512	13,6935	14,5104
13,40	х	2623,887	198,8107	5,4138	4,8444
14,86	ИПЭС	6344,473	546,8028	13,0904	12,4287

Приложение Н

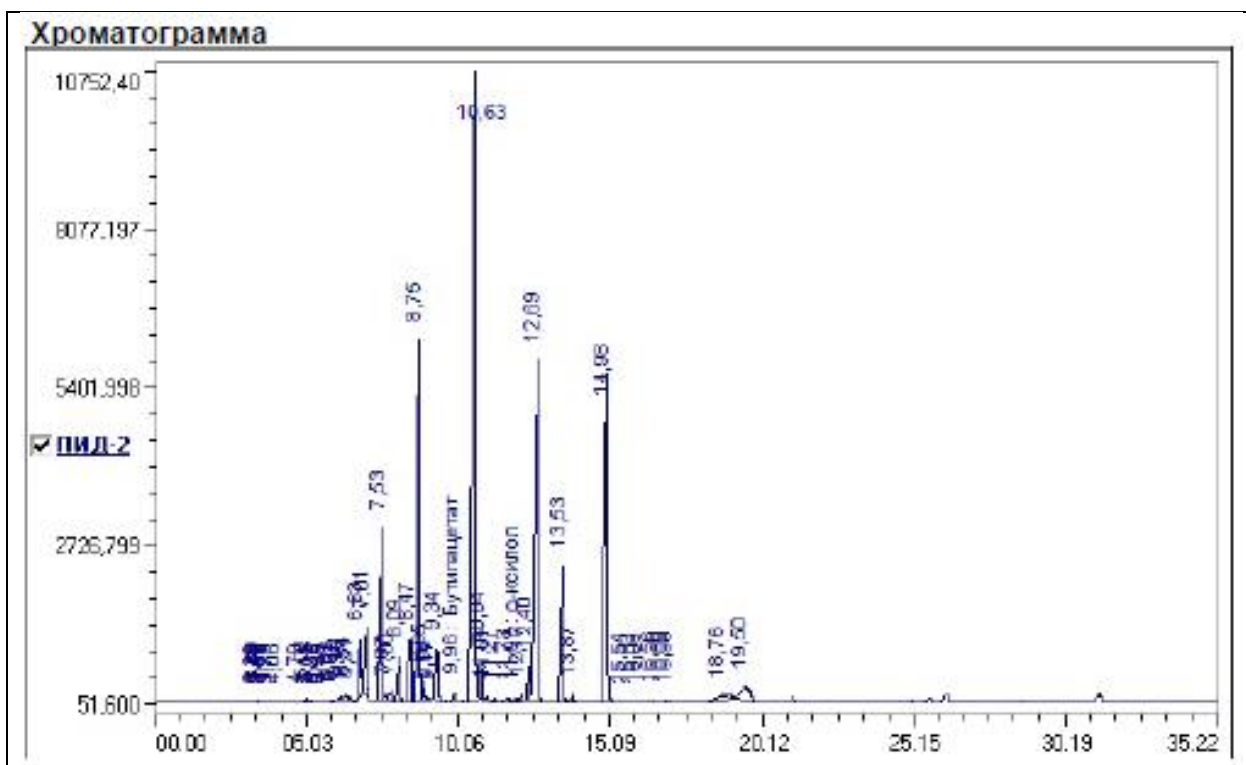
Хроматограмма пирановой фракции. Испытание 2



Время, мин	Компонент	Высота, мв	Площадь мв*мин	Высота, %	Площадь, %
6,78	2,6- ДМГП -1,5	1003,411	75,4410	2,3744	2,2776
6,96	2,6- ДМГП-2,5	1236,418	76,4056	2,9258	2,3067
7,47	6,6- ДМГП -2,4	2964,129	164,5755	7,0141	4,9687
8,04	2-этилбутен-2-аль	786,934	46,0364	1,8622	1,3899
8,41	х	1080,992	65,1638	2,5580	1,9673
8,69	МТГП	6369,676	378,7913	15,0728	11,4356
9,28	ДМВК	880,620	48,5872	2,0838	1,4669
10,57	МДГП	10593,612	1173,9269	25,0681	35,4418
12,61	ДМД	5763,293	501,3190	13,6379	15,1352
13,44	х	2288,786	165,2832	5,4160	4,99
14,90	ИПЭС	5547,135	436,0659	13,1264	12,5421

Приложение П

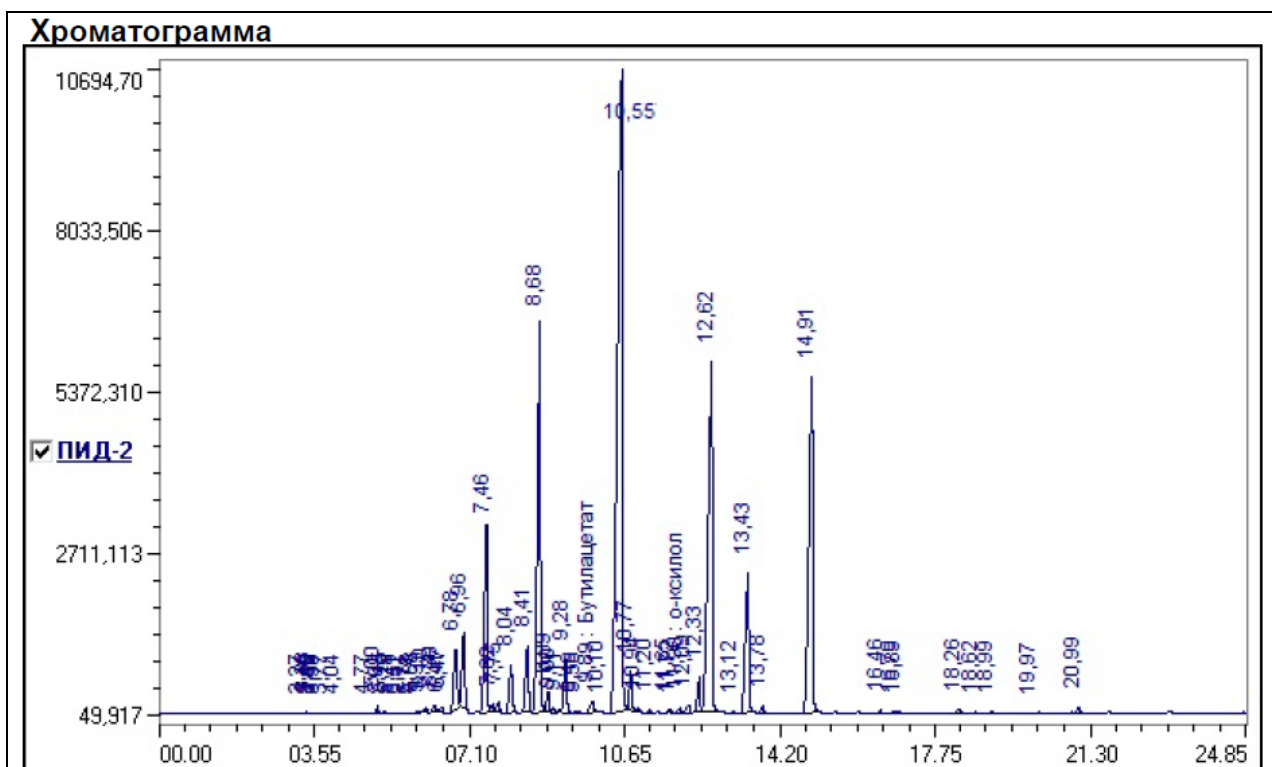
Хроматограмма пирановой фракции. Испытание 3



Время, мин	Компонент	Высота, мв	Площадь мв*мин	Высота, %	Площадь, %
6,83	2,6- ДМГП -1,5	940,574	72,2773	2,2952	2,2134
7,01	2,6- ДМГП-2,5	1187,577	79,0003	2,8979	2,3263
7,53	6,6- ДМГП -2,4	2908,546	175,4981	7,0974	5,1067
8,09	2-этилбутен-2-аль	762,030	50,1362	2,5384	1,4201
8,47	х	1040,245	68,7776	2,5384	1,9712
8,75	МТГП	6103,895	403,8688	14,8946	11,512
9,35	ДМВК	877,797	51,4468	2,1420	1,4952
10,63	МДГП	10633,610	1211,0179	25,9479	35,2248
12,69	ДМД	5760,143	508,6506	14,0558	15,2559
13,53	х	2298,932	169,8166	5,6098	4,7891
14,98	ИПЭС	4890,365	435,6796	11,9334	12,6117

Приложение Р

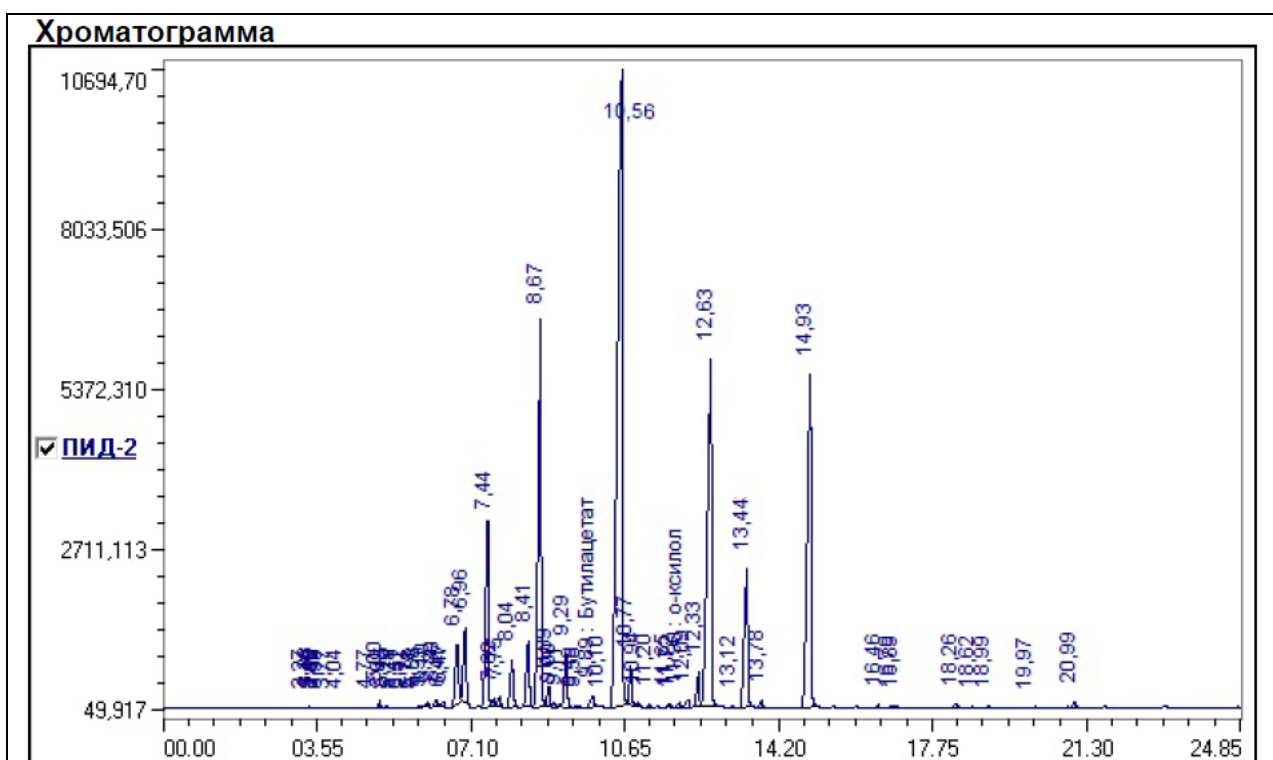
Хроматограмма пирановой фракции. Испытание 4



Время, мин	Компонент	Высота, мв	Площадь мв*мин	Высота, %	Площадь, %
6,78	2,6- ДМГП -1,5	1003,411	75,4410	2,3744	2,2456
6,96	2,6- ДМГП-2,5	1236,418	76,4056	2,9258	2,3067
7,46	6,6- ДМГП -2,4	2964,129	164,5755	7,0141	4,9687
8,04	2-этилбутен-2-аль	786,934	46,0364	1,8622	1,3899
8,41	х	1080,992	65,1638	2,5580	1,9673
8,68	МТГП	6369,676	378,7913	15,0728	11,4512
9,28	ДМВК	880,620	48,5872	2,0838	1,4669
10,55	МДГП	10593,612	1173,9269	25,0681	35,4418
12,62	ДМД	5763,293	501,3190	13,6379	15,1352
13,43	х	2288,786	165,2832	5,4160	4,765
14,91	ИПЭС	5547,135	436,0659	13,1264	12,6021

Приложение С

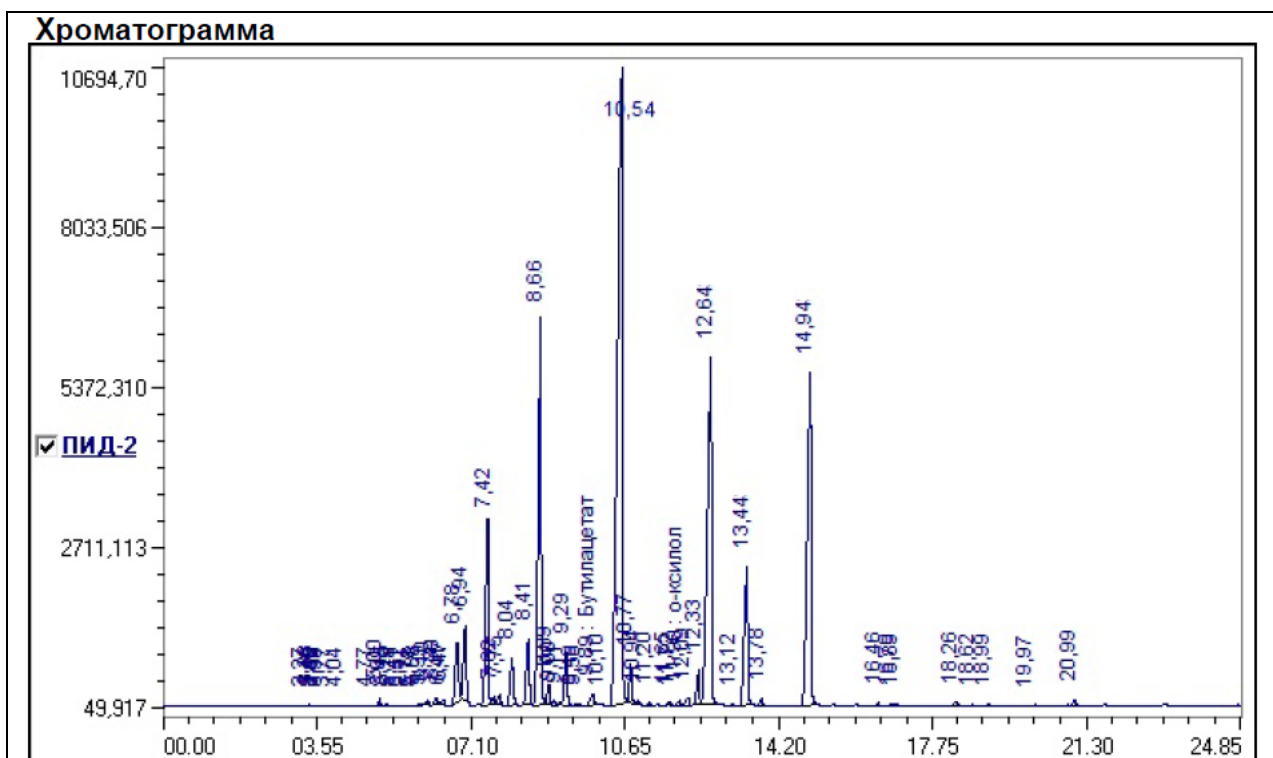
Хроматограмма пирановой фракции. Испытание 5



Время, мин	Компонент	Высота, мв	Площадь мв*мин	Высота, %	Площадь, %
6,78	2,6- ДМГП -1,5	1003,411	75,4410	2,3744	2,2946
6,96	2,6- ДМГП-2,5	1236,418	76,4056	2,9258	2,3067
7,44	6,6- ДМГП -2,4	2964,129	164,5755	7,0141	4,9687
8,04	2-этилбутен-2-аль	786,934	46,0364	1,8622	1,3933
8,41	х	1080,992	65,1638	2,5580	1,9543
8,67	МТГП	6369,676	378,7913	15,0728	11,436
9,28	ДМВК	880,620	48,5872	2,0838	1,4669
10,56	МДГП	10593,612	1173,9269	25,0681	35,4418
12,63	ДМД	5763,293	501,3190	13,6379	15,1352
13,44	х	2288,786	165,2832	5,4160	4,88
14,93	ИПЭС	5547,135	436,0659	13,1264	12,5541

Приложение Т

Хроматограмма пирановой фракции. Испытание 6



Время, мин	Компонент	Высота, мв	Площадь мв*мин	Высота, %	Площадь, %
6,78	2,6- ДМГП -1,5	1003,411	75,4410	2,3744	2,2945
6,96	2,6- ДМГП-2,5	1236,418	76,4056	2,9258	2,3145
7,44	6,6- ДМГП -2,4	2964,129	164,5755	7,0141	4,9547
8,04	2-этилбутен-2-аль	786,934	46,0364	1,8622	1,3945
8,41	х	1080,992	65,1638	2,5580	1,9641
8,67	МТГП	6369,676	378,7913	15,0728	11,442
9,28	ДМВК	880,620	48,5872	2,0838	1,4752
10,56	МДГП	10593,612	1173,9269	25,0681	35,641
12,63	ДМД	5763,293	501,3190	13,6379	15,1472
13,44	х	2288,786	165,2832	5,4160	4,91
14,93	ИПЭС	5547,135	436,0659	13,1264	12,4621