

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 Индивидуальный групповой анализ побочных продуктов окисления
циклогексана и дегидрирования циклогексанола

Студент

А.Д. Филоненко
(И.О. Фамилия)

_____ (личная подпись)

Научный
руководитель

к.х.н., доцент, В.С. Писарева
(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

Тольятти 2021

Содержание

Перечень сокращений и обозначений.....	4
Введение.....	5
1 Литературный обзор.....	9
1.1 Производство капролактама.....	9
1.2 Технология и химизм получения циклогексанона.....	10
1.3 Катализаторы процесса окисления циклогексана и дегидрирования циклогексанола.....	13
1.4 Идентификация и количественный анализ примесей производства капролактама.....	15
1.5 Газовая хроматография.....	24
2 Технологическая часть.....	29
2.1 Характеристики сырья и продукции.....	29
2.2 Технологическая схема производства капролактама (стадия окисления циклогексана)	31
3 Экспериментальная часть.....	37
3.1 Подбор условий разделения компонентов ЦГС и СФПК на капиллярной колонке.....	37
3.2 Идентификация пиков основных компонентов ЦГС и СФПК, примесей и микропримесей.....	40
3.3 Выбор метода количественного расчета хроматограмм и определение относительных коэффициентов чувствительности ПИД.....	45
4 Методика определения состава СФПК.....	55
5 Экономическое обоснование проекта.....	70
5.1 Маркетинговый анализ производства.....	70
5.2 Расчёт годовой производственной мощности	71
5.3 Расчёт капитальных вложений на внедрение проекта.....	72
5.4 Расчёт себестоимости продукции.....	75
5.5 Расчёт расходов на содержание и эксплуатацию оборудования.....	77

5.6 Расчёт экономической эффективности внедрения методики в процесс производства капролактама.....	78
Заключение.....	82
Список используемых источников.....	83

Перечень сокращений и обозначений

Анон – циклогексанон;

Анол – циклогесанол;

ГХ – газовая хроматография;

ГХ-МС – газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектором;

ГЖХ – газо-жидкостная хроматография;

ИУ – индекс удерживания;

НФ – неподвижная фаза;

ПФ – подвижная фаза;

ПИД – пламенно-ионизационный детектор;

ПЭГ – полиэтиленгликоль;

СФПК – спиртовая фракция производства капролактама;

ЦГ –циклогексан;

ЦГС – циклогексанон-сырец.

Введение

Полимерные материалы - это ведущие объекты в развитии промышленности. Одними из важных полимерных материалов являются капрон и нейлон.

«Обеспечение высокого качества капролактама – одна из важнейших задач, стоящих перед производителями этого продукта, определяющего качество получаемого из него полиамида и материалов на его основе. Поэтому вопросам оценки качества товарного капролактама уделяется особое внимание» [24].

Циклогексанон является ключевым полупродуктом в производстве капролактама. Обычно циклогексанон получают окислением циклогексана и каталитическим дегидрированием циклогексанола, при чем эти реакции протекают не селективно – с образованием множества побочных продуктов, содержание которых в материальных потоках зависит от качества сырья и условий проведения реакций.

Одной из наиболее нежелательных примесей процесса производства циклогексанона является 2-циклогексенон, из которой, впоследствии, образуется ряд ненасыщенных соединений, присутствие которых в капролактаме может обуславливать его легкую окисляемость.

В условиях получения циклогексаноноксида образуются 2 геометрических изомера циклогексеноноксида. Изомер Syn при последующей перегруппировке Бекмана в среде 20% олеума превращается в лактам 6-амино-гексеновой кислоты.

Часть син-оксида циклогексенона в условиях перегруппировки превращается в свой анти-изомер, который при температуре синтеза капролактама является устойчивым и попадает в товарный продукт в практически неизменном виде.

«Для идентификации и количественного определения основных компонентов смесей, образующихся при окислении циклогексана, наиболее

прогрессивным методом является газовая хроматография, т.к. данный метод позволяет разделять сложные смеси веществ. Примеси производства циклогексанонов могут включать множество различных классов соединений, таких как спирты, альдегиды, сложные эфиры, простые эфиры, углеводороды и кетоны» [1].

Основные трудности при определении примесей заключаются в их большом разнообразии и низких концентрациях.

Цель и задачи исследования.

Цель предпринимаемого исследования – модернизация метода аналитического контроля побочных продуктов производства капролактама. Для выполнения заданной цели было необходимо решить следующие основные задачи:

- Подобрать условия разделения компонентов циклогексанона-сырца и спиртовой фракции производства капролактама;

- Идентифицировать пики основных компонентов циклогексанона-сырца и спиртовой фракции производства капролактама, примесей и микропримесей путем хромато масс-спектрометрического исследования, определения линейных и логарифмических индексов удерживания, сравнением времен удерживания определяемых компонентов и заведомо чистых веществ;

- Выбрать метод количественного расчета хроматограмм (внутренняя нормализация, абсолютная градуировка, внутренний стандарт);

- Определить относительные коэффициенты чувствительности пламенно-ионизационного детектора.

- Разработать методики качественного и количественного анализа циклогексанона-сырца и спиртовой фракции производства капролактама.

Объект исследования.

Объектами данного научного исследования являлись компоненты побочных продуктов, образующихся при окислении циклогексана и дегидрировании циклогексанола, которые содержатся в спиртовой фракции

производства капролактама (СФПК) и циклогексаноне-сырце (ЦГС) производства ПАО «КуйбышевАзот».

Научная новизна.

Для контроля содержания примесных соединений побочных продуктов производства капролактама разработана методика аналитического контроля с помощью газовой хроматографии с использованием капиллярных колонок.

Методы проведения исследования.

Проведение анализа продуктов производства капролактама методом газовой хроматографии с использованием капиллярных колонок.

Поиск и анализ литературных источников по теме исследования.

Теоретическая, научная, практическая значимость.

Необходимость проведения точной идентификации компонентов побочных продуктов процесса окисления циклогексана обусловлена тем, что присутствие примесей в циклогексаноне значительно влияет на качество образующегося капролактама, что, в свою очередь, негативно отражается на процессе полимеризации и качестве товарного полиамида.

Основные положения работы, выносимые на защиту.

На защиту выносятся следующие результаты:

- рекомендуемая методика анализа продуктов производства капролактама;
- данные хромато-масс-спектроскопического анализа исследуемой смеси;
- упрощенная принципиальная технологическая схема окисления циклогексана, показывающая этап образования исследуемой смеси;
- организационно-экономическое обоснование проекта, показывающее эффективность внедрения методики контроля в процесс производства капролактама.

Научная обоснованность и достоверность.

Научная достоверность полученных результатов и выводы работы обеспечены тщательным контролем условий проведения экспериментов, а также использованием современных физико-химических методов анализа, включая хромато-масс-спектрометрию.

Апробация результатов диссертации.

Основные результаты диссертационной работы докладывались на XXVIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (Москва, 2021), а также в сборнике конференции «Дни науки ТГУ» (Тольятти, 2021).

По материалам диссертации были опубликованы в сборнике тезисов XXVIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (Москва, 2021).

Личный вклад диссертанта.

Проведена работа по поиску и анализу литературных данных по теме исследования. Данные, представленные в работе, были получены непосредственно автором диссертации совместно с соавторами опубликованных работ. Автор принимал непосредственное участие в лабораторных экспериментах: выполнял аналитический контроль за ходом химического процесса с помощью метода газовой хроматографии, обрабатывал полученные результаты, производил расчеты, формулировал основные выводы по итогам проделанных работ. Автор принимал непосредственное участие в лабораторных экспериментах, анализировал полученные результаты, проводил расчеты и обобщал результаты проделанной работы.

Объем диссертации.

Диссертация включает введение, перечень условных обозначений, 5 основных разделов, заключение, список используемых источников. Работа изложена на 86 страницах, содержит 30 рисунков, 28 таблиц, 39 литературных источников.

1 Литературный обзор

1.1 Производство капролактама

«Капролактама является одним из самых важных мономеров, используемых для получения полиамидных волокон. Для получения наиболее качественного полиамида, капролактама должен иметь максимально высокую чистоту: содержание примесей в нём определяется миллионными долями и менее» [32].

В работе [27] Карасёвой С.Я. (совместно с Левановой С.В.) сказано, что «сложность полимеризации капролактама обусловлена тем, что данный процесс протекает по нескольким направлениям одновременно, значимость которых в ходе проведения реакции меняется».

«На скорость проведения полимеризации капролактама оказывают влияние следующие факторы: содержание в процессе щелочных металлов и их гидроксидов и солей, вода, аминокислоты, минеральные кислоты. Данные вещества способны оказывать непосредственное влияние на раскрытие циклической молекулы капролактама» [27].

Чистота капролактама оценивается с использованием общепризнанных показателей качества, например, с помощью газохроматографического метода, который обладает высокой чувствительностью и может способствовать точной идентификации примесей различной химической природы.

«Процесс получения капролактама складывается из стадий окисления циклогексанона, перевода его в циклогексанон-оксим и перегруппировки последнего в капролактама. В процессе получения циклогексанона образуется более 50 разнообразных побочных соединений, наличие которых принципиально влияет на качество капролактама» [27].

В результате процессов химических производств, синтезов и технологий всегда образуется множество побочных продуктов, состоящих из

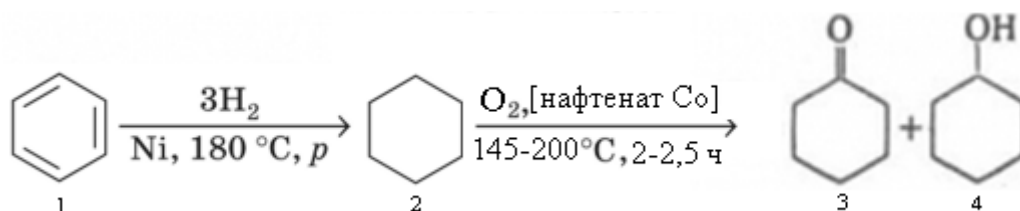
сложных многокомпонентных смесей. Так, например, при производстве капролактама образуется спиртовая фракция.

«В настоящее время контроль процессов может осуществляться благодаря одному из современных инструментальных методов, а именно – с помощью газовой хроматографии» [39].

Изучение побочных продуктов окисления циклогексана циклогексана и дегидрирования циклогексанола имеет первостепенную значимость при оптимизации и модернизации технологического процесса производства капролактама.

1.2 Технология и химизм получения циклогексанона

В промышленном масштабе циклогексанон синтезируют жидкофазным окислением циклогексана, получаемого гидрированием бензола. Данный процесс представлен на рисунке 1. Окисление циклогексана самая сложная стадия всего процесса производства капролактама из бензола [35].



1 – бензол; 2 – циклогексан; 3 – циклогексанон; 4 – циклогексанол

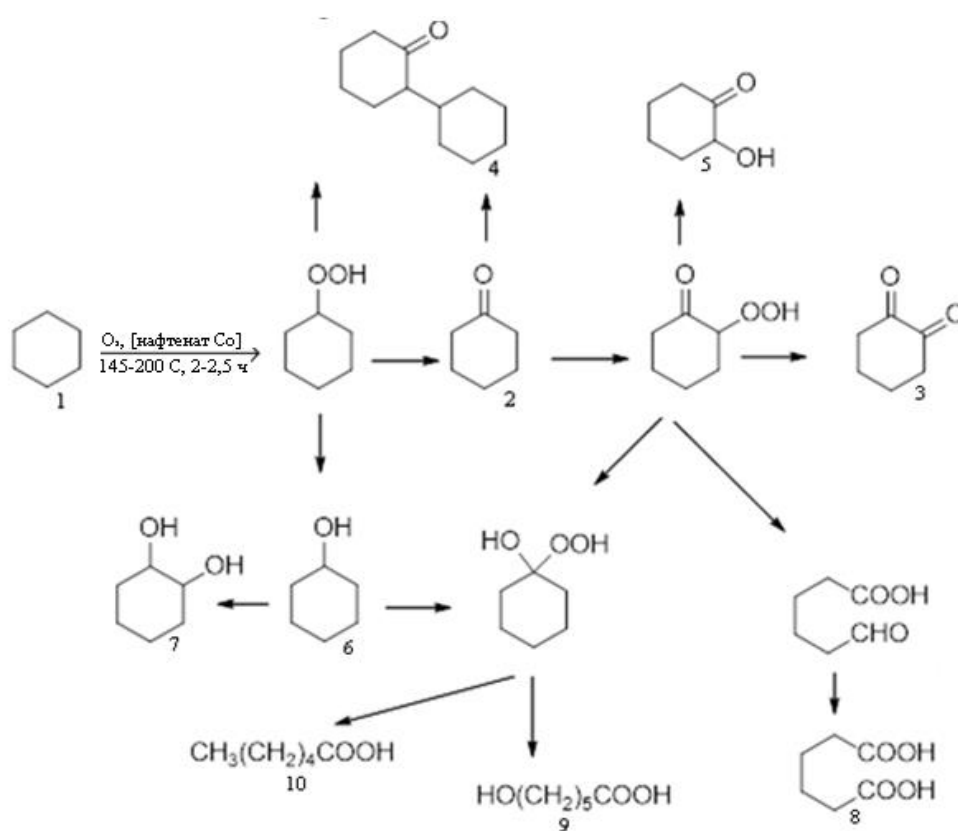
Рисунок 1 - Жидкофазное окисление циклогексана, получаемого гидрированием бензола.

«Несмотря на то, что данный процесс окисления является жидкофазным, воздух, выступающий в качестве окислителя, поступает в зону реакции в виде газа, поэтому появляется сложность проведения процесса, связанная с непростыми гидродинамическими условиями» [24].

«Окисление циклогексана в жидкой фазе протекает по цепному механизму с вырождением цепи» [16], [34].

«Ввиду того, что при окислении циклогексана образуется ряд кислородосодержащих соединений, к данной реакции прикован огромный интерес. В частности, одними из продуктов, которые представляют интерес, т.к. оказывают существенные влияния на последующий ход процесса, являются кетоны и альдегиды» [12], [29].

Например, в работе [23] Эмануэль Н. М представлена следующая схема реакции жидкофазного окисления циклогексана (рисунок 2), в которой обозначены возможные пути образования тех или иных кислородосодержащих побочных продуктов.



1 - циклогексан; 2 - циклогексанон; 3 – 1,2-циклогександиол; 4 – 2-циклогексилиден-циклогексанон-1; 5 – 2-гидроксициклогексанон; 6 - циклогексанол; 7 – циклогександиол-1,2; 8 – адипиновая кислота; 9 – 6-оксигексановая кислота; 10 – гексановая кислота.

Рисунок 2 - Жидкофазное окисление циклогексана

«Значительная часть циклогексанола (до 50 %) образуется непосредственно из циклогексанона по реакциям (рисунок 3)» [30].

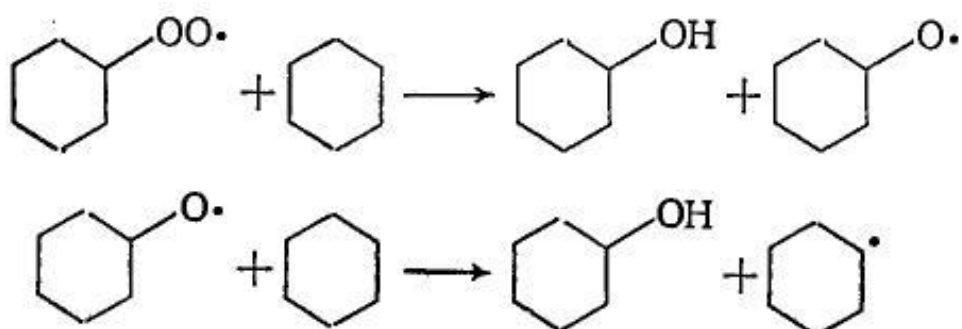


Рисунок 3 - Реакции образования циклогексанола

Циклогексанон как правило образуется в результате вторичных процессов [2].

Общий выход полезных продуктов составляет не менее 75 % от превращенного циклогексана. Соотношение циклогексанола к циклогексанону составляет примерно 2 : 1.

Упрощенную схему окисления циклогексана можно представить в следующем виде (рисунок 4) [5].

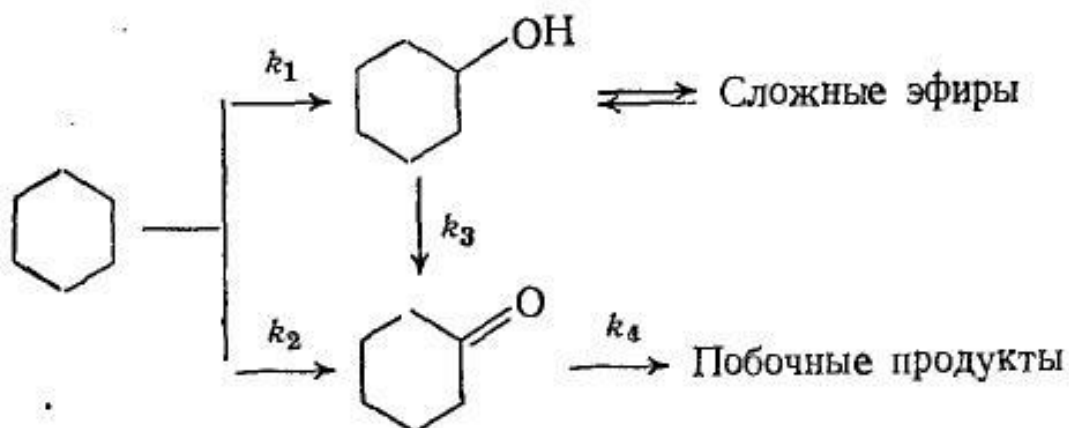


Рисунок 4 - Упрощенная схема окисления циклогексана

«В качестве катализатора в данном процессе применяется раствор нафтената кобальта в свежем циклогексане. Вода вредна не только вследствие ее роли в реакции катализатора с кислотами, но и потому что образует с кобальтом комплексы и способствует образованию побочных продуктов глубокого окисления циклогексана, т.е. приводит к образованию смолообразных продуктов» [38].

В некоторых работах по изучению окисления циклогексана установлено, что «на качество получаемого оксидата и, соответственно, циклогексанона и капролактама влияют также некоторые примеси, присутствующие в циклогексане и воздухе: н-гептан, метилциклогексан. Около 50 % данных соединений в условиях проведения процесса окисляются до гептанона-2. Температура кипения гептанона–2 очень близка к температуре кипения циклогексанона, и поэтому большая его часть остается в циклогексаноне во время ректификации. Гептанон-2 на стадии оксимирования превращается в соответствующий оксим, а на стадии перегруппировки в амид, которые на стадии дистилляции капролактама гидролизуются до метиламина, либо до н-амиламина» [38].

«Бензол, содержащийся в циклогексане, не окисляется в реакторах и не влияет на течение реакции окисления» [38].

1.3 Катализаторы процесса окисления циклогексана и дегидрирования циклогексанола

Катализатор – это один из основных факторов, оказывающих влияние на процесс окисления.

Различают следующие методы инициации: добавление соединений, легко разлагающихся до свободных радикалов (пероксиды, азо-соединения); инициация газа; воздействие ультрафиолетового или радиоактивного излучения, добавление солей металлов с переменной валентностью (Co, Mn, Cr, Fe и др.).

Самыми эффективными на сегодняшний день катализаторами являются катализаторы на основе кобальта и марганца, в частности стеараты, ацетаты, нафтенаты.

В таблице 1 представлено влияние анионов на количественный выход целевых продуктов.

Таблица 1 – Влияние аниона на выход целевых продуктов процессов окисления

Наименование катализатора	Количественный выход, %		
	Циклогексанон	Циклогексанол	Гекандиовая кислота
Стеарат кобальта	33,3	49,8	0
Нафтенат марганца	11,2	52,5	10,9
Ацетат кобальта	20,1	5,3	1,5
Нафтенат кобальта	38,7	19,8	6,2

«Несмотря на то, что катализаторы на основе кобальта зачастую используются при производстве циклогексанона, их использование не обеспечивает высокую конверсию циклогексана. В связи с этим актуальным является поиск более эффективных активаторов» [3], [13], [26], [28].

«Межфазный катализ, как известно, является общепризнанным методом интенсификации гетерофазных процессов, в том числе процесса омыления сложных эфиров» [10], [15].

Следует отметить катализаторы, используемые для дегидрирования циклогексанола. Зачастую «при проведении дегидрирования анола используются катализаторы на основе меди и цинка. Гидродинамические условия проведения данного процесса достаточно сложны – реакция происходит в газовой фазе при непрерывной подаче атмосферного давления в неподвижном слое. В связи с этим происходит постепенная дезактивация катализаторов, но при этом селективность процесса достигает 97 %. Дезактивация катализаторов обусловлена осаждением кокса над активными участками катализаторов» [4].

«Медные катализаторы представляют собой высокодисперсную взвесь и способны работать при относительно невысоких температурах (около 250 °С). При высоких температурах процесса происходит спекание меди, ввиду этого использовать катализаторы на основе меди невозможно. Для того чтобы медный катализатор стал более устойчивым к воздействию внешних факторов, к нему добавляют различные щелочные и щелочноземельные металлы и устойчивые к температурным нагрузкам оксиды металлов. В качестве промотора, повышающего площадь поверхности, используется оксид хрома» [6], [7].

1.4 Идентификация и количественный анализ примесей производства капролактама

В процессе окисления циклогексанона могут образовываться следующие побочных продукты: кислоты монокарбоновые (муравьиная, уксусная, пропионовая, масляная, валериановая) и дикарбоновые (глутаровая, адипиновая и другие), алифатические спирты жирного ряда (бутанол, пентанол и другие).

Кислоты реагируют с циклогексанолом или жирными спиртами с образованием целого ряда сложных эфиров: циклогексилформиата, дициклогексиладипината и других.

Весь комплекс образующихся сложных эфиров можно представить общими формулами, представленными на рисунках 5-9:

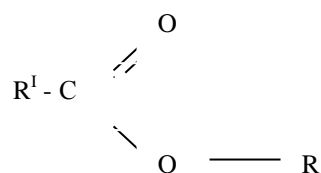


Рисунок 5 – Сложный эфир одноосновной карбоновой кислоты

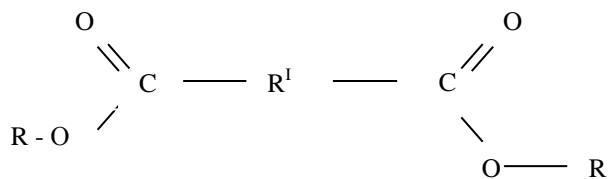


Рисунок 6 - Сложный эфир двухосновной карбоновой кислоты

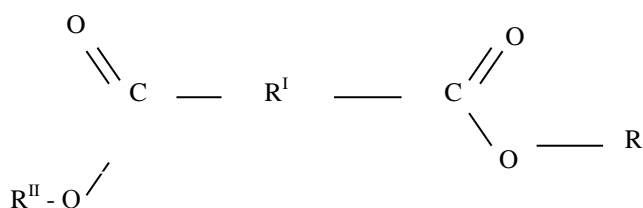


Рисунок 7 – Сложный эфир двухосновной карбоновой кислоты и жирного спирта

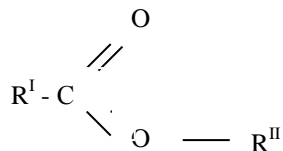


Рисунок 8 - Сложный эфир одноосновной карбоновой кислоты и жирного спирта

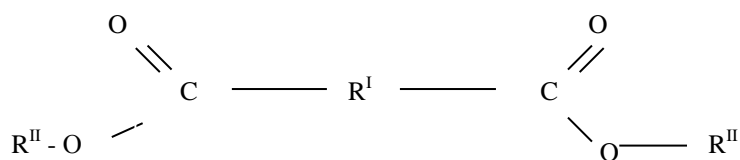


Рисунок 9 - Сложный эфир двухосновной карбоновой кислоты и жирных спиртов

На представленных выше рисунках, R обозначает углеродный остаток циклогексил – C₆H₁₁;

R^I - углеродный остаток карбоновых кислот;

R^{II} - углеродный остаток жирных спиртов.

Для увеличения выхода полезных продуктов и предотвращения загрязнения целевых продуктов эфирами производится омыление последних щелочью (рисунок 10).

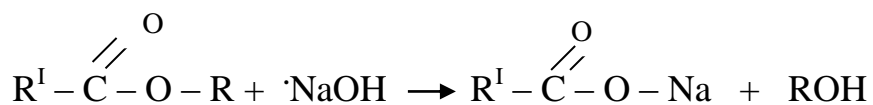


Рисунок 10 – Омыление эфиров щелочью

Реакция омыления других эфиров происходит аналогично.

«Таким образом при омылении образуются натриевые соли карбоновых кислот и спирты (циклогексанол или спирты жирного ряда). Натриевые соли карбоновых кислот экстрагируются технологическим конденсатом (они хорошо растворимы в воде) и отделяются от органических продуктов, которые в воде не растворяются. Водный слой выводится из системы, а органические продукты разделяются методом ректификации» [29].

«Возможность разделения смесей при ректификации обусловлена различием относительных летучестей компонентов смеси, вследствие чего создаются неравновесные потоки пара и жидкости, при взаимодействии фаз между ними происходит массо- и теплообмен, обусловленные стремлением системы к состоянию равновесия. Процесс ректификации осуществляется в тарельчатых ректификационных колоннах, контакт между фазами происходит на тарелках» [28]. Зачастую для идентификации основных компонентов смесей, образующихся при окислении циклогексана в циклогексанон используется газовая хроматография (ГХ). «Примеси

промышленных циклогексанонов включают множество различных классов соединений, таких как спирты, альдегиды, сложные эфиры, простые эфиры, углеводороды и кетоны. Наибольшую эффективность при разделении данных соединений удаётся достигнуть при использовании капиллярных хроматографических колонок» [14]. В исследованиях, проводимых по данной теме, предлагались различные растворители для наиболее полного разделения смеси веществ.

Например, описывается количественный газохроматографический метод анализа многофазных смесей продуктов каталитического окисления циклогексана, где «фазы исследуемой смеси становятся однородными благодаря добавлению достаточного количества тетрагидрофурана и затем все активные соединения силилируются. Данный метод предлагается применять к смесям с низким уровнем ($< 2\%$) циклогексонола, циклогексилацетата, циклогексанона, янтарной и глутаровой кислот; с умеренным содержанием ($< 14\%$) воды, адипиновой кислоты и циклогексан; и большие содержанием ($> 34\%$) тетрагидрофурана и уксусной кислоты. Этот метод также возможно использовать для качественной идентификации фенола, циклогександиолов, муравьиной, валериановой, капроновой, бензойной, щавелевой и малоновой кислот» [11].

«Идентификация примесей, характерных для производства капролактама - это проблема, которая представляет интерес, вероятно, из-за огромного количества веществ, которые могут присутствовать в коммерческом капролактаме. Эти вещества, помимо их структурной сложности, варьируются в зависимости от материалов и методов производства» [9]. На рисунке 11 представлена типичная хроматограмма капролактама, на которой кроме основного пика, можно наблюдать еще восемнадцать пиков различных соединений. Идентификацию различных пиков соединений проводят методами, применяемыми в газожидкостной хроматографии.

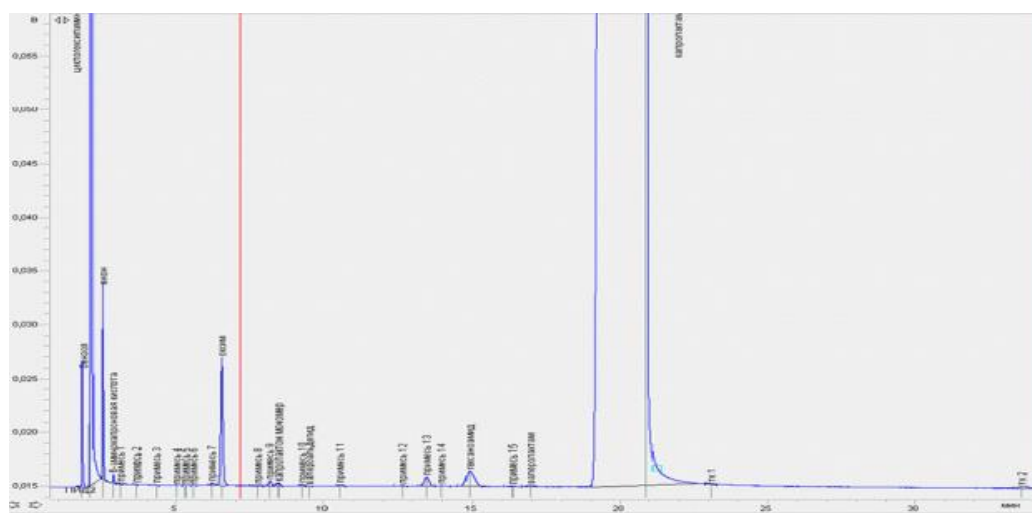


Рисунок 11 - Типичная хроматограмма капролактама, получаемого «окислительным способом»

В таблице 2 приведены примеси промышленного капролактама, получаемого через циклогексанон и циклогексаноноксим, которые удалось идентифицировать с помощью газохроматографических методов [24].

Таблица 2 – Примеси, идентифицированные в промышленном капролактаме [24]

Наименование вещества	Формула
Анилин	$C_6H_5NH_2$
Гексеннитрилы	$C_6H_{11}N$
Циклогексанон	$C_6H_{10}O$
Толуидин	$C_7H_7NO_2$
Циклогексаноноксим	$C_6H_{10}NOH$
γ -Капролактон	$C_5H_{10}COO$
Циклогександиол-1,2	$C_6H_{10}(OH)_2$
Нитробензол	$C_6H_5NO_2$
N-метилкапроамид	$C_6H_{14}CONH$
N-амилацетамид	$C_6H_{14}CONH$
Октагидрофеназин	$C_{12}H_{16}N_2$
δ -Дифенилсульфон	$C_{12}H_8SO_3$
δ -Валеролактам	C_4H_8CONH
δ -Метил- ϵ -валероктам	$C_5H_{10}CONH$
δ -Метил- ϵ -капролактам	$C_6H_{12}CONH$
Метил- ϵ -капролактам	$C_6H_{12}CONH$
Адипоимид	$C_4H_8(CO)_2NH$
Полуамид адипиновой кислоты	$NH_2COC_4H_8COOH$

«Первую группу (1–12) составляют соединения отличной от лактама химической природы, вторую группу (13–16) – изомеры и гомологи, и третью группу (17, 18) – продукты окисления и гидролиза самого капролактама. В процессе окисления циклогексана из примесных углеводородов, особенно из н-гептана, образуется гептанон-2, который на следующих стадиях переработки превращается в амиды С₇. Последние, вследствие близости свойств с капролактамом, проходят вместе с ним все ступени очистки и оказываются источником летучих оснований» [24].

В работе [27] Карасёвой С.Я. (под руководством Левановой С.В.) отражены аспекты возможных путей образования примесных соединений в промышленном капролактаме:

Образование первичных и вторичных спиртов происходит во время окисления циклогексана (рисунок 12) [27]:

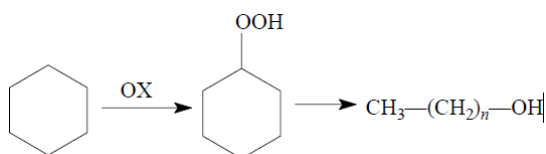


Рисунок 12 – Образование первичных и вторичных спиртов

На стадии оксимирования анона происходит образование пентиламина, гексиламина и гептиламина (рисунок 13) [27]:

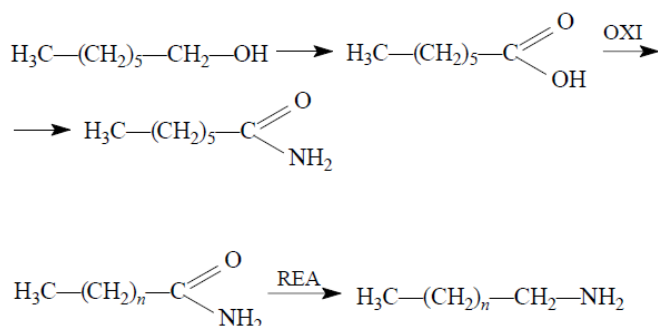


Рисунок 13 – Образование пентиламина, гексиламина и гептиламина

Циклогексиламин получается из циклогексаноноксима и циклогексиламина (рисунок 14) [27]:

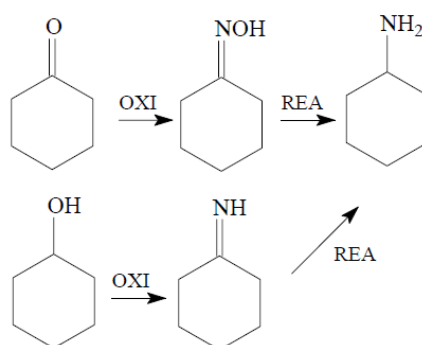


Рисунок 14 – Образование циклогексиламина

В условиях перегруппировки циклогексаноноксима в капролактаме может образовываться анилин. Затем анилин может окисляться до нитробензола (рисунок 15) [27]:

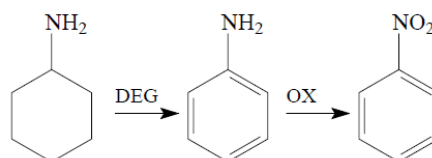


Рисунок 15 – Образование анилина и нитробензола

На стадии оксимирования из 2-гептанона может образовываться пентилацетамид (рисунок 16) [27]:

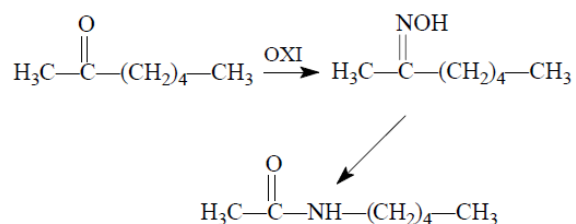


Рисунок 16 – Образование пентилацетамида

ϵ -капролактон способен образовываться из гидроксикапроновой кислоты, которая в свою очередь получается из анола в условиях перегруппировки (рисунок 17) [27]:

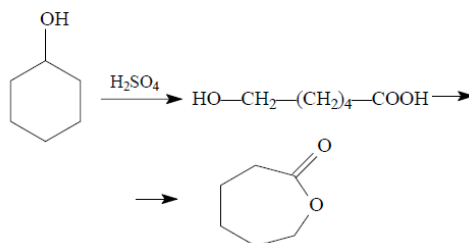


Рисунок 17 – Образование гидроксикапроновой кислоты и ϵ -капролактона

Из метилциклопентанона возможно образование метилвалеролактама (рисунок 18) [27]:

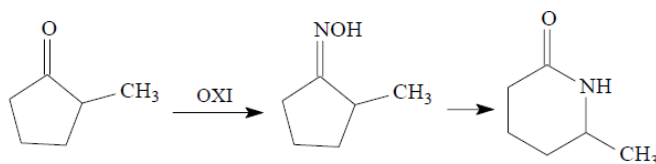


Рисунок 18 – Образование метилвалеролактама

Толуидины и метилкапролактама могут получаться из метилциклогексанона (рисунок 19) [27]:

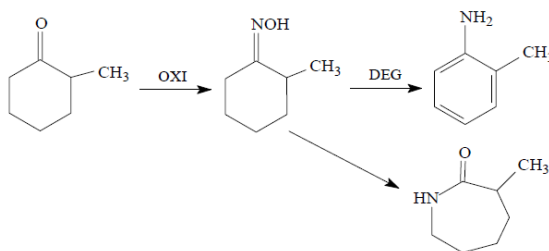


Рисунок 19 – Образование толуидинов и метилкапролактама

На стадии перегруппировки циклогексаноноксима возможно образование октагидрофеназина (рисунок 20) [27]:

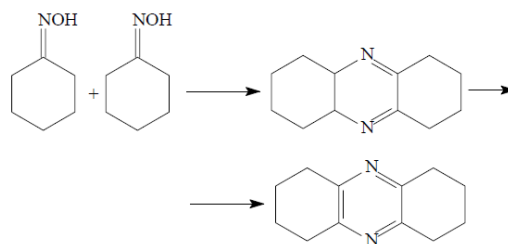


Рисунок 20 – Образование октагидрофеназина

Образование адипимида возможно согласно следующей схеме (рисунок 21) [27]:

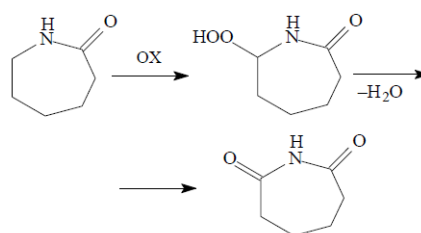


Рисунок 21 – Образование адипимида

В большинстве описанных анализов были использованы хроматографические колонки с полярными жидкими стационарными фазами типа полиэтиленгликоля (ПЭГ).

В настоящее время состав продуктов окисления циклогексана и дегидрирования циклогексанола на ПАО «КуйбышевАзот» преимущественно определяют с помощью газовой хроматографии на насадочных колонках, которые не обладают достаточной эффективностью для полного разделения основных компонентов и, в особенности, примесей и микропримесей. Пример хроматограммы циклогексанола, полученной на насадочной колонке приведен на рисунке 22.

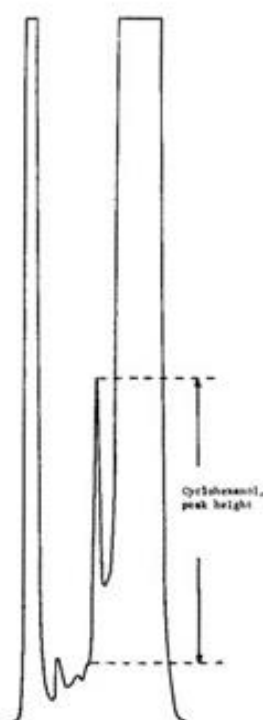


Рисунок 22 - Фрагмент хроматограммы определения циклогексанола [11]

Для прецизионного определения состава продуктов производства циклогексанола необходимо разработать газохроматографические методики их анализа на капиллярных колонках, с использованием которых, как известно, можно разделить смеси практически любой сложности.

1.5 Газовая хроматография

Газовая хроматография – это один из самых популярных и универсальных методов, благодаря которому возможно проводить идентификацию и количественную оценку смесей всевозможных легколетучих веществ, в частности продуктов химических синтезов и производств.

Данный метод основан на перераспределении компонентов смеси между подвижной (газом-носителем) и неподвижной (стационарной) фазами. Неподвижная (стационарная) фаза представляет собой хроматографическую колонку, заполненную частицами твёрдого или тяжелолетучего вещества – сорбента. Выбор характеристик колонки зависит от свойств исследуемой смеси.

Устройство ввода пробы может быть, как «прямым» (т.е. смесь веществ в жидком состоянии микрошприцом вводится в инжектор, где испарение происходит непосредственно перед входом в колонку), так и с помощью ДРП (дозатора равновесного пара) (в данном случае смесь веществ предварительно испаряется в специальном устройстве, а в инжектор хроматографа вводится паровая фаза).

При выходе из колонки все вещества попадают в детектор, который обнаруживает и фиксирует их количество. Регистрируются сигналы детектора в виде хроматограмм (зависимость сигнала детектора от времени удерживания или удерживаемого объёма). Каждый компонент на хроматограмме представляется в виде гауссовского пика – где вершина пика – это максимальное количество вещества, элюируемого из колонки. Устройство газового хроматографа представлено на рисунке 23. Для детектирования компонентов в газовой хроматографии применяют ряд всевозможных детекторов, самым популярным среди которых является пламенно-ионизационный детектор (ПИД).

ПИД представляет собой горелку, где в качестве горючего газа, как правило, применяют водород. В качестве газа, поддерживающего горение, используется кислород (воздух). Непосредственно в пламени горелки находится электрод-коллектор.

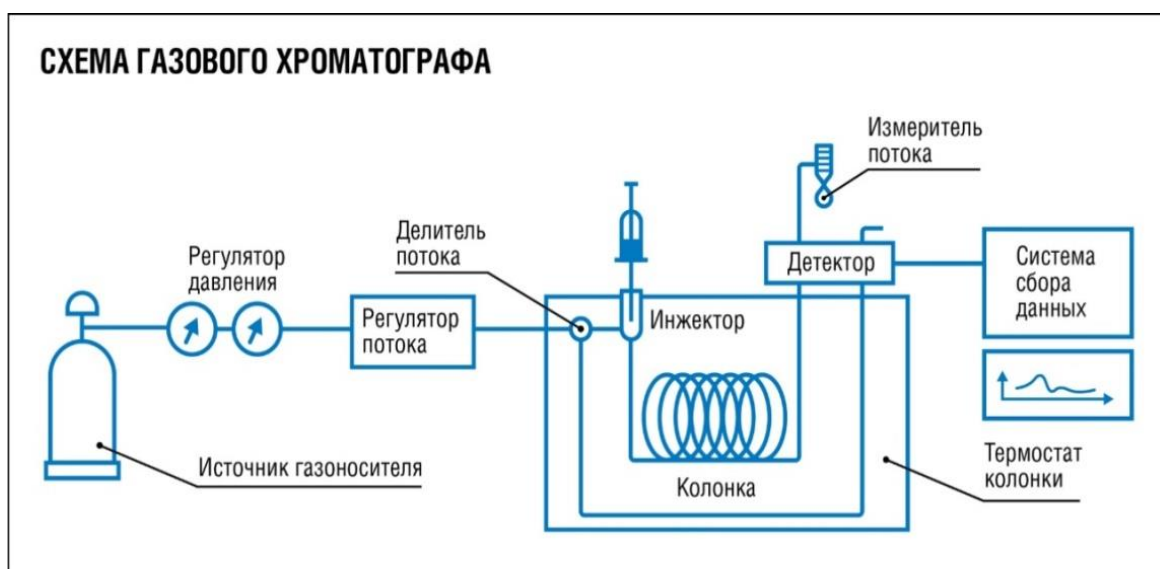


Рисунок 23 - Схема устройства газового хроматографа

Когда пламя горит в токе чистого газа-носителя, ионизация водорода равна нулю, и на хроматограмме это представлено в виде нулевой (базовой) линии. Как только, элюируясь из колонки, в пламя попадает какое-либо вещество, происходит его моментальное сгорание и, соответственно, появление тока заряженных частиц. Ионы упорядочиваются и формируют электрический сигнал, который измеряется и представлен на хроматограмме в виде пика.

В качестве газа-носителя возможно использование любого инертного газа (не рекомендован водород из-за высокой «текучести» и взрывоопасности). Очень важным требованием к газу-носителю при работе с ПИД является его чистота, т.к. содержащиеся в газе-носителе, например, вода или кислород, могут вступать в реакцию с неподвижной фазой, вследствие чего может произойти её унос из колонки, что одновременно снижает и чувствительность анализатора, и срок службы колонки.

К недостаткам использования ПИД можно отнести необходимость подведения дополнительных газов (водорода и воздуха); данный способ полностью разрушает исследуемое вещество; наличие пламени (требуются дополнительные действия для соблюдения пожарной безопасности);

отсутствие возможности детектировать негорючие вещества (например, воду).

К положительным аспектам использования данного детектора относится высокая чувствительность.

Для определения количественного содержания используют величину площади пика. Она, как правило, прямопропорциональна количеству вещества в смеси, т.е. чем больше концентрация вещества, тем больше будет площадь пика данного компонента.

Для качественной характеристики пользуются показателем времени удерживания компонента (или объема удерживания), т.к. при постоянных определённых условиях хроматогафирования, каждое вещество будет иметь индивидуальное время (объем) удерживания.

«Для определения содержания веществ в пробе используют, как правило, три метода анализа: метод абсолютной градуировки, метод внутренней нормализации и метод внутреннего стандарта» [25].

Метод абсолютной градуировки является наиболее распространенным и простым методом анализа. Этот способ заключается в том, что количество образцов рассчитывается на основе параметров хроматографического пика испытуемого вещества и коэффициента чувствительности. Основными требованиями к реализации метода абсолютной градуировки являются: максимальная точность дозирования компонентов при подготовке растворов и точность инжектирования, а также строгое соблюдение хроматографических условий при калибровке и при определении содержания анализируемого вещества.

При методе внутренней нормализации значение содержания компонента образца выражается как отношение площади обнаруженного компонента к общей площади всех пиков, присутствующих на хроматограмме. Этот метод способен предоставить информацию об относительном содержании компонента в тестовой смеси.

«При использовании метода внутреннего стандарта к анализируемой

смеси и раствору стандартного образца добавляется точное количество стандартного вещества с известной концентрацией. При этом вещество, используемое в качестве внутреннего стандарта, должно полностью растворяться в используемом растворителе, и при хроматографировании не наслаиваться на определяемое вещество и остальные компоненты исследуемой пробы, иметь стабильность и не содержать примесей.

Однако, структура и свойства по возможности должны быть максимально близки к свойствам и структуре определяемого образца. После хроматографирования полученных растворов определяют соотношения площадей пиков определяемого вещества и внутреннего стандарта» [19].

Выводы: контроль и достижение чистоты капролактама – актуальный вопрос, стоящий перед химической промышленностью. От чистоты капролактама напрямую зависит процесс полимеризации и качество товарных синтетических волокон.

Самой сложной стадией в производстве капролактама, при которой образуется множество вредоносных кислородосодержащих побочных соединений, является стадия окисления циклогексана (для получения циклогексанона). Одним из основных факторов, оказывающих влияние на процесс окисления, является катализатор.

На образование примесей в товарном капролактаме оказывают влияние такие аспекты как: содержание примесных соединений в реагентах, условия проведения реакций. Определение примесей в капролактаме представляет интерес из-за их большого разнообразия.

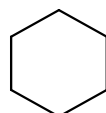
Самым популярным и эффективным методом для контроля содержания примесных соединений в капролактаме или на стадиях его производства, является газовая хроматография.

2 Технологическая часть

2.1 Характеристики сырья и продукции

«Циклогексан имеет следующую эмпирическую формулу: C_6H_{12} » [20].

Структурная формула:

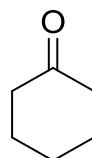


Согласно требованиям, ГОСТ 14198-78 «содержание примесей и описание соответствовать данным, приведенным в таблице 3» [20].

Таблица 3 – Требования к чистоте и описанию циклогексана

Наименование нормируемого компонента	Допустимое содержание (% , не более)	
	Первый сорт	Высший сорт
Сера	Не нормируется	0,00015
Гептан	0,05	0,01
Гексагидротолуол	0,1	0,02
Метилциклопентан	0,04	0,0015
Бензол	0,01	0,005
Описание	Прозрачная жидкость без цвета	

«Циклогексанон имеет следующую эмпирическую формулу: $C_6H_{10}O$ » [21]. Структурная формула:



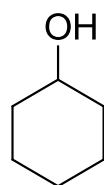
Циклогексанон является органическим соединением - жидкостью, от бесцветного до бледно-желтого цвета. Это токсичное вещество, которое имеет запах, приближенный к запаху ацетона.

Согласно ГОСТ 24615-81 «содержание побочных компонентов в циклогексаноне должны соответствовать данным, приведенным в таблице 4» [21].

Таблица 4 – Требования к чистоте циклогексанола

Наименование нормируемого компонента	Массовая доля, %
Вода	Не более 0,1
Другие примеси	Не более 0,1
Циклогексанон	Не менее 99,8

«Циклогексанол обозначается следующей эмпирической формулой: $C_6H_{11}OH$ » [37]. Структурная формула:



Циклогексанол — это органическое соединение, бесцветная жидкость с запахом камфоры. Гигроскопичен.

Согласно ТУ-2423-030-00205311-05, должен соответствовать требованиям, приведенным в таблице 5 [37].

Таблица 5 – Требования к чистоте циклогексанола

Наименование нормируемого компонента	Массовая доля, %	
	Первый сорт	Высший сорт
Вода	Не более 0,5	Не более 0,1
Другие примеси	Не более 10	Не более 5
Циклогексанол	Не менее 85	Не менее 95

2.2 Технологическая схема производства капролактама (стадия окисления циклогексана)

В упрощенном виде технологическая схема окисления циклогексана представлена на рисунке 24.

Циклогексан и оборотный циклогексан поступают в горизонтальную цилиндрическую емкость Е-1.

Затем циклогексан подвергается тщательной подготовке, очищаясь и подогреваясь в скруббере и емкостях.

«Жидкофазное окисление циклогексана осуществляется последовательно в четырех секциях реакторов Р-1/1 и Р-1/2. Каждый реактор состоит из двух секций и с индивидуальным подводом воздуха в каждую секцию. Реакторы окисления представляют собой пустотелый аппарат секционного типа» [33].

Время пребывания циклогексана в реакторах равно 25-30 минутам.

Количество смол, образующихся в процессе окисления циклогексана, в значительной степени зависит от количества воды, поступающей с циклогексаном, от содержания в циклогексане циклогексанона и циклогексанола и от количества подаваемого катализатора.

«В качестве катализатора процесса окисления циклогексана используется раствор нафтената кобальта в циклогексане» [33].

Не допускается попадание воды с раствором катализатора.

«Для обеспечения лучшего контакта воздуха с циклогексаном, распределение его по сечению в каждой секции реактора производится через два распределительных кольцевых трубопровода с отверстиями диаметром 2 мм. Воздух барбатирует через слой циклогексана снизу-вверх, отдавая по пути содержащийся в нем кислород» [33].

«Суммарное содержание циклогексанона и циклогексанола в оксидате за один проход поддерживается в пределах 3,5-5,0 % вес., при этих условиях обеспечивается наилучший выход полезных продуктов» [33].

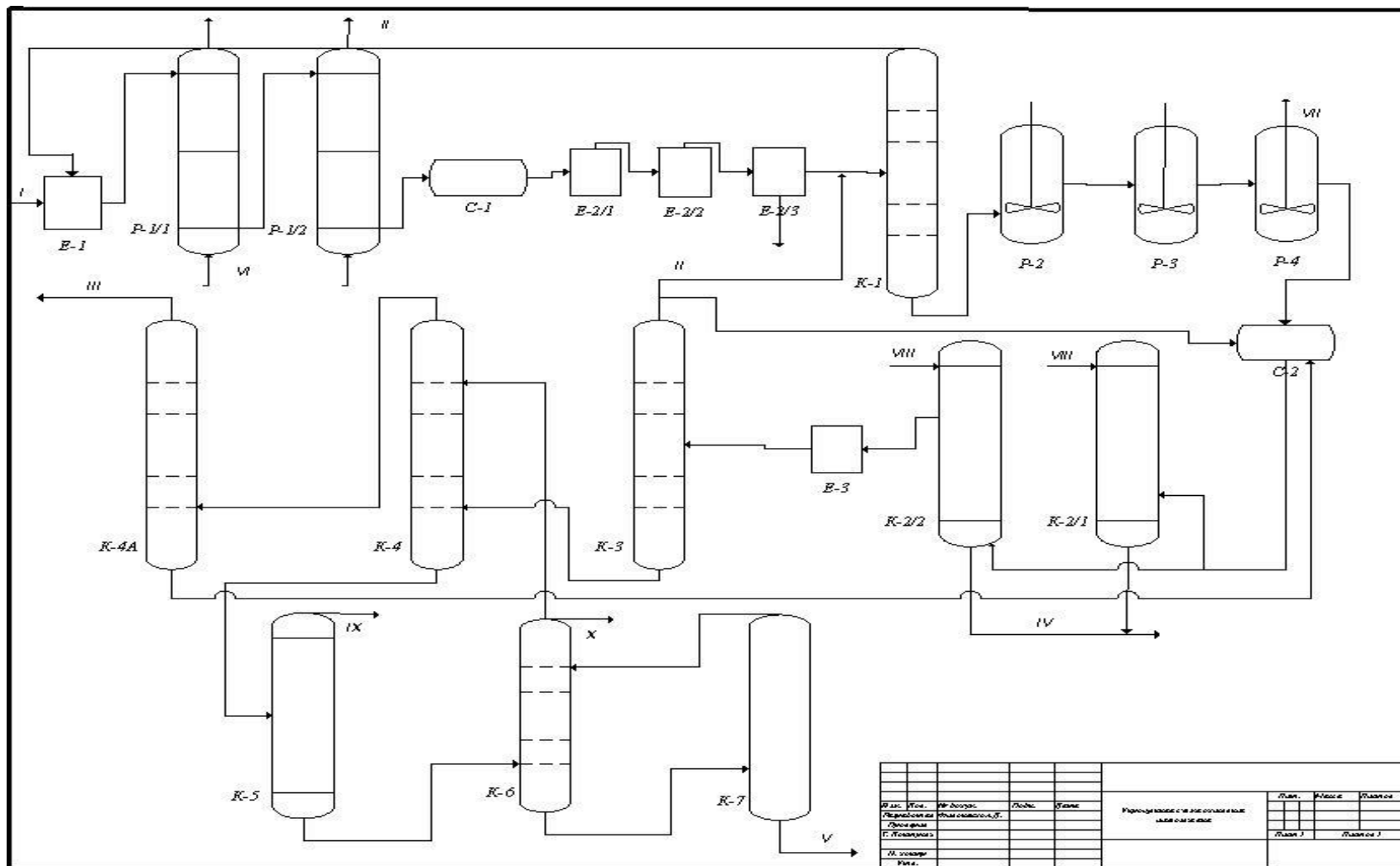


Рисунок 24 - Технологическая схема производства капролактама (стадия окисления циклогексана)

На рисунке 24 видно: Р-1/1, 1/2 - реакторы окисления; С-1, 2 – смесители; Е 2/1, 2/2, 2/3 – разделительные сосуды; К-1 – ректификационная колонна; Р-2, 3, 4 – реакторы омыления; К-2/1, 2/2 – экстракционные колонны; Е-1, 3 – емкости; К-3 – колонная отгонки ЦГ из органического слоя; К-4 – колонная отгонки СФПК 1 ступени; К-4А - колонная отгонки СФПК 2 ступени; К-5 – ректификационная колонна отгонки анола; К-6 – колонна отгонки анола; К-7 – колонна узла отгонки остаточного анола. I – циклогексан; II – оборотный циклогексан; III – СФПК; IV – водно-щелочной слой; V – масло ПОД; VI – воздух; VII – газовая фаза; VIII – конденсат; IX – анол-ректификат; X – анол-ректификат.

Для нейтрализации продуктов окисления используется щелевой смеситель С-1 и разделительные сосуды Е-2/1-3. Разделительные сосуды работают в режиме полного гидравлического заполнения без газовой фазы.

Непрореагировавший циклогексан отгоняется из продуктов окисления в ректификационной колонне К-1. За счёт собственного тепла испаряется 30-40 % циклогексана. В ректификационную колонну К-1 также подается дистиллят колонны отгонки циклогексана К-3 из отделения ректификации.

Кубовая жидкость ректификационной колонны К-1 непрерывно откачивается насосом на стадию омыления отделения ректификации для дальнейшего разделения продуктов окисления.

Омыление эфиров производится в трёх каскадно-расположенных реакторах Р-2, Р-3, Р-4. «Реактор омыления представляет собой цилиндрический аппарат с рубашкой, снабженный мешалкой пропеллерного типа. Суммарное время пребывания смеси в трех реакторах омыления при максимальной нагрузке составляет не менее 60 минут» [33].

«Из реактора Р-4 реакционная смесь самотеком поступает в смеситель С-2, в который добавляется циклогексан-дистиллят колонны К-3 с целью лучшего отделения в экстракционных колоннах К-2/1 и К-2/2 органического слоя от водного» [33].

Циклогексанон и циклогексанол хорошо растворяются в циклогексане (экстрагируются), вода в циклогексане практически нерастворима. Поэтому в экстракторах К-2/1 и К-2/2 вода, с растворенными в ней натриевыми солями, в основном адипиновой кислоты, отделяется от органического слоя, состоящего из раствора циклогексанона и циклогексанола в циклогексане.

«Экстракция солей органических кислот из реакционной смеси производится в экстракционных колоннах насадочного типа К-2/1 и К-2/2 (работают параллельно)» [33].

Реакционная смесь подается в нижнюю часть экстракционных колонн К-2/1 и К-2/2, а конденсат – в верхнюю часть колонн.

Органический слой из экстракционной колонны К-2 поступает в емкость Е-3, откуда насосом подается в качестве питания в колонны К-3.

Отгонка циклогексана и воды из омыленного органического слоя производится в колонне К-3 при атмосферном давлении.

Температура верха колонны – 65-75 °С, а куба – не более 170 °С. Греющий агент – водяной пар.

Сконденсировавшиеся циклогексан, циклогексен и вода поступают из конденсаторов в сборник флегмы, где происходит разделение на органический слой и водный слой и оттуда самотеком поступают в сборник С-2.

«Наряду с другими побочными продуктами в реакционной смеси, поступающей из отделения окисления циклогексана, содержатся спирты – пентанол, бутанол, циклопентанол, кетоны – циклопентанон, гептанон-2 и др., в продуктах дегидрирования – циклогексен» [33].

Эти примеси, называемые в дальнейшем общим названием «спиртовая фракция», отгоняются в колоннах К-4 и К-4А на питание которых поступает кубовый продукт колонн К-3, а также дистилят колоны К-6.

Колонна К-4А предназначена для извлечения из спиртовой фракции циклогексанона и циклогексанола, которые возвращаются на стадию омыления. В колонну в качестве питания поступает дистилят колонны К-4.

Данная колонна работает с атмосферным давлением и с температурой верха колонны 122-132 °С.

«Сконденсировавшиеся спирты стекают из конденсаторов в сборник флегмы, откуда насосом подаются в качестве флегмы в колонну К-4А, а их избыток, после охлаждения в холодильнике выдаются по линии спиртовой фракции» [33].

Кубовая жидкость колонны К-4А насосом через холодильник, где охлаждается до температуры не более 90 °С, выдается на стадию омыления.

Получение циклогексанона-ректификата осуществляется в ректификационной колонне К-5.

Питанием колонны является кубовый продукт колонны К-4. Колонна работает под вакуумом. Температура верха 70-78 °С, температура в кубе не более 106 °С.

Греющим агентом испарителя являются пары дистиллята (спиртовая фракция) из колонны К-4.

«Пары дистиллята колонны К-5, состоящие из циклогексанона с массовой долей легкокипящих не более 0,01 % в виде примеси, поступают в конденсаторы. Жидкость из конденсаторов стекает в сборник флегмы, откуда подается в качестве флегмы в колонну. Подача верхней флегмы поддерживается постоянной с помощью регулятора расхода через фильтр и клапан, установленный на линии подачи флегмы в колонну. Оставшаяся часть циклогексанона-ректификата насосом через холодильник, где охлаждается оборотной водой до температуры не более 50 °С, подается на склад промежуточных продуктов» [33].

Кубовая жидкость поступает в колонну К-6 в качестве питания, для выделения циклогексанола-ректификата.

Получение циклогексанола-ректификата осуществляется в колонне К-6.

Питанием колонны являются кубовый продукт колонны К-5.

Колонна работает под вакуумом. Вакуум в колонне создается механическим вакуум-насосом.

Пары дистиллята поступают последовательно в конденсаторы. Охлаждающим агентом для конденсаторов является обратная вода и захлажденная вода. Из конденсаторов жидкая фаза стекает в флегмовую емкость.

Кубовая жидкость из колонны К-6 насосом выдается в выпарной аппарат К-7 для извлечения остаточного циклогексанола из масла-ПОД.

Отгонка циклогексанола из кубовой жидкости колонны К-6 до массовой доли циклогексанола не более 3,5 % производится в выпарном аппарате при давлении и температуре не более 170 °С. Пары циклогексанола и дианона поступают колонну К-7, где орошаются дистиллятом колонны поз К-6 от насоса и далее в конденсатор, где конденсируются и охлаждаются до температуры не более 70 °С обратной водой и стекают в сборник, откуда центробежным насосом подаются в линию питания колонны получения циклогексанола-ректификата К-6 или в линию органического слоя в емкость, или в линию «Х»-масел.

Кубовая жидкость выпарного аппарата (масло-ПОД) поступает в сборник, откуда центробежным насосом выдается в отделение подготовки сырья в емкость грязных «Х»-масел.

«Для снижения концентрации циклогексанола в масле-ПОД предусмотрена линия циркуляции кубовой жидкости насосом в выпарной аппарат» [33].

Выводы: к чистоте реагентов и продуктов стадии окисления циклогексана, а также к другим их физико-химическим свойствам, предъявляются достаточно жёсткие требования.

Технологическая схема окисления циклогексана и выделения циклогексанона и циклогексанола представляет собой сложный процесс, от условий которого зависит количество побочных продуктов реакции.

3 Экспериментальная часть

3.1 Подбор условий разделения компонентов ЦГС и СФПК на капиллярной колонке

Для решения первой поставленной задачи (подбор условий разделения компонентов ЦГС и СФПК на капиллярной колонке) в начале проведения экспериментальных работ были выбраны следующие хроматографические условия:

Газовый хроматограф: Кристалл 4000, снабжённый ПИД (наиболее чувствителен к низким концентрациям).

В процессе проведения исследований было принято решение перенести работы по разработке методики на хроматограф Shimadzu GC 2010 Plus (также снабжённый ПИД), находящийся в контрольной лаборатории предприятия ООО «Озон» (рисунок 25).



Рисунок 25 - Газовый хроматограф Shimadzu GC 2010 Plus

Газ-носитель: азот.

Давление подаваемого газа: 0,55 атм.

Стационарная фаза: капиллярная колонка для газовой хроматографии DB-WAX, заполненная полярным сорбентом (Полиэтиленгликоль), длиной 60 м, внутренним диаметром 0,32 мм, толщина плёнки сорбента 0,5 мкм.

Дополнительно были испытаны неподвижные фазы: HP-5 (5%-полидифенил 95%-полидиметилсилоксана), DB-624 (6%-цианопропилфенил 94%-диметилполисилоксан) (рисунок 26), Rtx-35 Amine (35%-дифенил 65%-диметилполисилоксан) (рисунок 27).

В результате проведенных исследований установлено, что неполярные неподвижные фазы не подходят для разделения рабочей смеси.

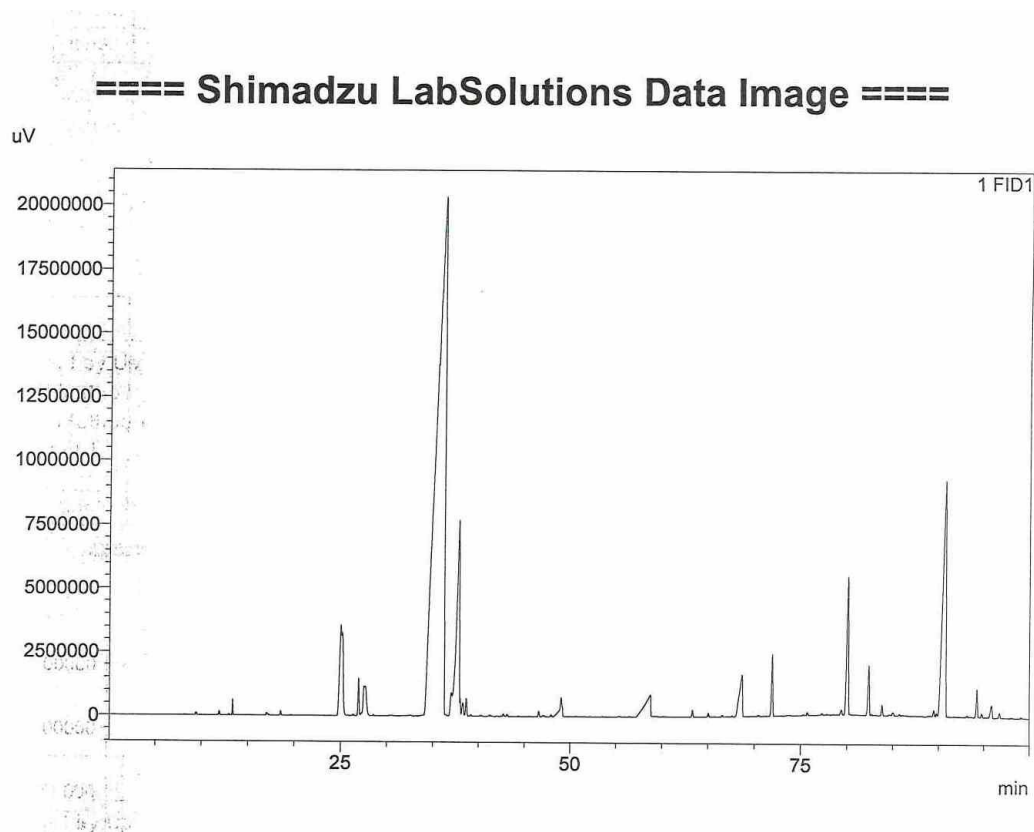


Рисунок 26 - Хроматограмма СФПК на колонке DB-624

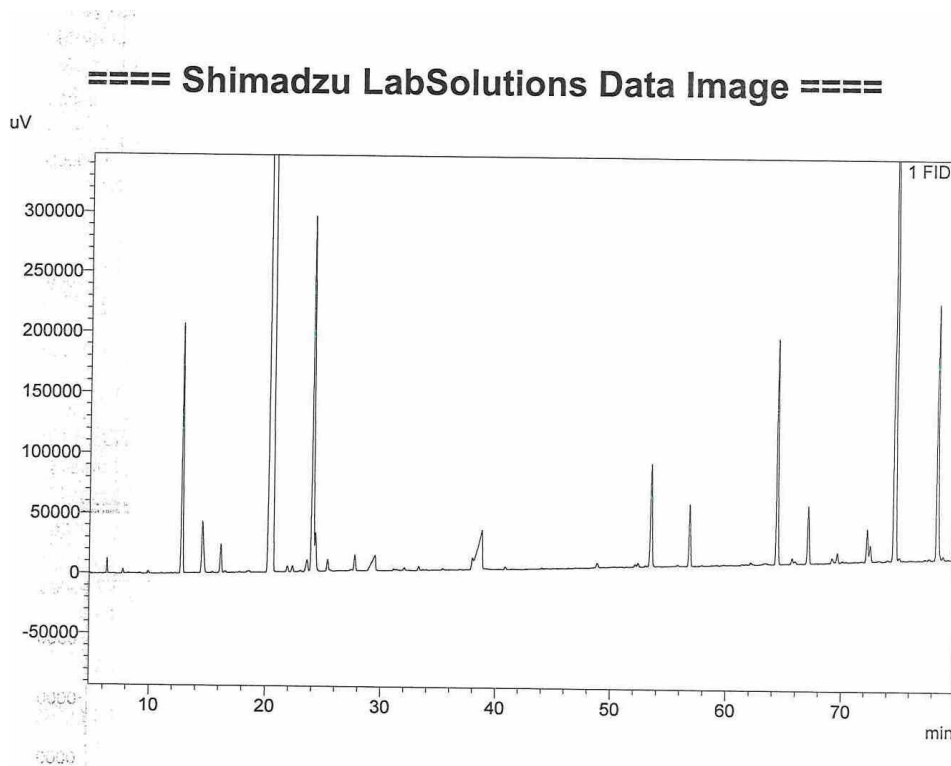


Рисунок 27 - Хроматограмма СФПК на колонке Rtx-35 Amine

Также было изучено влияние длины колонки, диаметра и толщины неподвижной фазы на разрешения компонентов. Опытным путём было определено, что для оптимального разрешения между пиками длины колонки в 30 м недостаточно, при использовании 50-метровой колонки с более тонкой фазой, было получено практически полное разделение.

При подборе условий хроматографирования, очень важным является особое внимание к полноте разделения примесей, выходящих на хвостах пиков компонентов с большими концентрациями. В качестве примера приведена хроматограмма циклогексанона-сырца на 50-метровой DB-WAX (Carbowax 20M) (рисунок 28), где наблюдается подобное разделение пика основного компонента (циклогексанона) и пика примеси (2-циклогексенона).

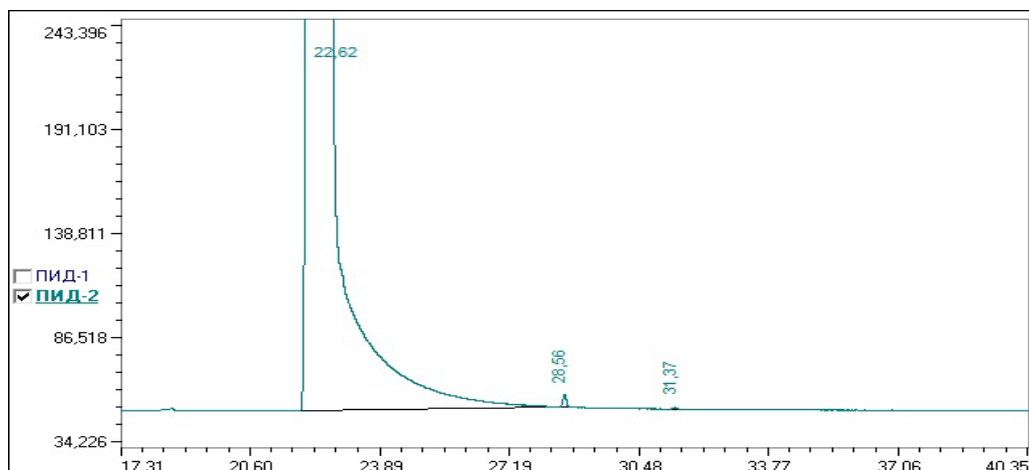


Рисунок 28 - Хроматограмма ЦГС на 50-метровой DB-WAX

Температурная программа представляла собой температурный скачок от 80 °С до 240 °С со скоростью 2 °С/мин.

В данных условиях, некоторые из основных пиков на хроматограмме СФПК разделились недостаточно хорошо, в результате чего было принято решение уменьшить начальную температуру программы.

Самое оптимальное разрешение, пригодное для количественной оценки, было получено при начальной температуре программы 60 °С.

3.2 Идентификация пиков основных компонентов ЦГС и СФПК, примесей и микропримесей

После подбора оптимальных хроматографических условий следующей задачей исследований являлась идентификация пиков основных компонентов циклогексанона-сырца и спиртовой фракции производства капролактама, примесей и микропримесей.

Была проведена идентификация соединений, из которых состоит спиртовая фракция производства капролактама (СФПК) и погоны основных колонн производства. Для этого использовались:

Метод внешнего стандарта, где хроматографировались предполагаемо возможные компоненты состава спиртовой фракции. Для этого были синтезированы по известным методикам следующие компоненты: циклогексен; циклопентанол; 2-циклогексенон.

А также использовались доступные органические растворители: циклогексан; бутиловый спирт; амиловый спирт; циклогексанон; циклогексанол и др.

Проводилась идентификация компонентов исследуемой смеси с помощью индексов удерживания Ковача.

Индекс удерживания Ковача является безразмерным параметром, характеризующим удерживание аналита относительно удерживания n-алканов. Например, для метана - 100, этана - 200, пропана - 300 и т. д. Индекс удерживания аналита умножается на 100 единиц числа атомов углерода нормального алкана с таким же временем удерживания, как и у аналита.

«Для данного способа в выбранных хроматографических условиях были получены хроматограммы гомологического ряда n-алканов (до эйкозана) (таблица 6), и путем линейной интерполяции исправленных параметров удерживания, рассчитаны ИУ для определяемых соединений» [19].

Таблица 6 – Времена удерживания парафиновых углеводородов

Нормальные парафиновые углеводороды	Время удерживания, мин
Пентан (C ₅ H ₁₂)	7,84
Гексан (C ₆ H ₁₄)	8,22
Гептан (C ₇ H ₁₆)	8,99
Октан (C ₈ H ₁₈)	10,47
Нонан (C ₉ H ₂₀)	13,14
Декан (C ₁₀ H ₂₂)	17,33
Ундекан (C ₁₁ H ₂₄)	22,98
Додекан (C ₁₂ H ₂₆)	29,68
Тридекан (C ₁₃ H ₂₈)	36,82
Тетрадекан (C ₁₄ H ₃₀)	44,06
Пентадекан (C ₁₅ H ₃₂)	51,13

Продолжение таблицы 6

Нормальные парафиновые углеводороды	Время удерживания, мин
Гексадекан (C ₁₆ H ₃₄)	57,72
Гептадекан (C ₁₇ H ₃₆)	64,42
Октадекан (C ₁₈ H ₃₈)	70,63
Нондекан (C ₁₉ H ₄₀)	76,56
Эйкозан (C ₂₀ H ₄₂)	82,05

Сравнивая полученные значения с доступными базами данных, можно судить о правильности идентификации и возможном наличии тех или иных веществ в исследуемой смеси.

«В процессе выполнения хроматографического анализа, при котором для качественной характеристики используется метод Ковача (таблица 7), при постоянстве условий, измеряются времена или объемы удерживания трех веществ - исследуемого и двух нормальных алканов - различающихся числом атомов углерода на единицу» [17].

«Существуют следующие преимущества использования индексов удерживания Ковача для идентификации компонентов:

- Стандарт представляет собой не случайное вещество, а гомологичный ряд нормальных углеводородов, что делает определение индекса очень точным и воспроизводимым. Кроме того, нормальные углеводороды более доступны в качестве стандартных веществ» [17].

- «Значения индексов удерживания намного меньше зависят от температуры колонки, чем относительные объемы (времена) удерживания, что расширяет температурный диапазон колонки, в котором будет производиться идентификация» [17].

- «Если имеются данные из источников литературы по индексам удерживания Ковача, качественный анализ может быть проведен без использования отдельных веществ. Однако результаты идентификации, полученные с использованием метода Ковача, также должны быть проверены с использованием других независимых методов» [17].

Таблица 7 – Индексы удерживания Ковача (RI) некоторых предполагаемых компонентов исследуемой смеси [8]

Наименования компонента	Литературный ИУ	Экспериментальный ИУ
Циклогексан	730	735
Циклогексен	810	895
Третбутиловый спирт	900	902
Метиловый спирт	910	920
Изопропиловый спирт	930	931
Этиловый спирт	937	937
Пропиловый спирт	1040	1043
Метилэтилкарбинол	1080	1101
Изобутиловый спирт	1099	1104
Вторамиловый спирт	1118	1125
Дипропилкетон	1120	1140
Бутиловый спирт	1143	1150
Бутилэтилкетон	1165	1167
Пентилциклогексан	-	1190
Пентилметилкетон	1190	1195
Цилопентанон	1202	1205
Бутоксициклогексильный эфир	1207	1255
Амиловый спирт	1260	1261
Циклогексанон	1311	1312
Циклопентанол	1310	1321
Гексиловый спирт	1360	1365
Циклогекснол	1415	1420
2-Циклогексенон	1422	1458
2-Этилгексиловый спирт	1500	1503
Октиловый спирт	1567	1572
Дециловый спирт	1771	1777
2-Циклогексилциклогексанон	-	1976
Гидроксибензол	1987	-

В данный момент при использовании этого метода существуют проблемы в идентификации (не все масс-спектры содержат молекулярные ионы), что не позволяет идентифицировать некоторые компоненты СФПК.

Исследуемые смеси были подвергнуты анализу методом ГХ-МС. Благодаря чему были идентифицированы компоненты СФПК, рассмотрены и приведенные в таблице 8, с указанием количества (метод ГХ-МС).

Таблица 8 – Идентифицированные компоненты СФПК и их количество (методом ГХ-МС)

Наименование компонента	% (метод внутренней нормализации)
Амиловый спирт	33,65
1,2-Циклогександиол производное	17,05
2-Децил-3-метилбутиловый эфир янтарной кислоты	10,9
Трипентилортоформиат	7,27
Циклопентанол	6,05
Пентиловый эфир гексановой кислоты	3,74
Пропил-пропандиовая кислота	2,22
Моноацетат-1,2-циклогександиол	0,15
Капроновый альдегид	0,61
Пентиловый эфир муравьиной кислоты	0,16
Бутиловый спирт	2,64
Моноацетат-1,2-циклогександиол	2,71
Циклопентанон	0,3
1-Этилбутиловый спирт	0,27
2-Метилпентиловый спирт	0,15
1-Метилциклоамиловый спирт	0,29
2-Метил-4-оксо-пентановая кислота	0,15
Циклогексанон	0,21
1-Этилпропиловый эфир	0,3
Валеральдегид	0,42
Этиловый эфир 2,4-диоксопентановой кислоты	0,26
Пенталовый эфир пентановой кислоты	1,13
Неидентифицированный компонент	0,46
Циклопентиловый эфир гексановой кислоты	0,18
Изопентил 3-гидрокси-2-метиленбутаноат	0,21
2-(1,1-диметилэтил)-цилоксанол	1,48
5,6-Декандиол	0,5
1-Метилбутиловый спирт	0,99
Бутиловый эфир пентановой кислоты	0,17
3-Метилбет-2-енил-2-пентиловый эфир янтарной кислоты	0,1
4-Гексин-3-ол	0,17

Продолжение таблицы 8

Наименование компонента	% (метод внутренней нормализации)
4-(1,1-диметилэтил)-циклогексанон	0,67
Цис-1,2-циклогександиол	0,85

3.3 Выбор метода количественного расчета хроматограмм и определение относительных коэффициентов чувствительности ПИД

Для выполнения третьей поставленной задачи исследования было необходимо выбрать метод количественного расчета хроматограмм и определить относительные коэффициенты чувствительности пламенно-ионизационного детектора.

В связи с тем, что исследуемые смеси являются многокомпонентными, их составляющими являются большое количество разнообразных веществ в очень низких концентрациях, для количественного определения компонентов был выбран метод внутренней нормализации.

«Используя метод внутренней нормализации необходимо учитывать разный отклик детектора к различным веществам пробы с помощью калибровочных коэффициентов, зависящих от свойств вещества, способа детектирования, а также от конструкции детектора. Недостатки метода заключаются в трудности разделения всех компонентов сложных смесей, необходимости их идентификации и трудоемкости определения калибровочных коэффициентов, хотя некоторые компоненты могут и не представлять аналитического интереса» [31].

«Относительные поправочные коэффициенты определяют на основании анализа бинарных смесей какого-либо компонента, выбранного в качестве стандарта, с остальными. Для стандартного вещества поправочный коэффициент принимается равным единице» [18].

Были приготовлены бинарные смеси и определены относительные поправочные коэффициенты чувствительности ПИД по следующим компонентам: циклопентанон; циклопентанол; пентанол-1; фенол; циклогексан; бутанол-1; циклогексанол, бутилциклогексан, изопропанол, метанол, этанол (таблицы 9, 11, 13, 15 и 17).

А также была проведена проверка полученных коэффициентов чувствительности (таблицы 10, 12, 14, 16 и 18).

Таблица 9 – Определение коэффициентов чувствительности детектора по исследуемой смеси: циклогексан, бутанол-1, пентанол-1, циклогексанон, циклогексанол

Результаты анализа искусственных смесей продуктов окисления циклогексана и дегидрирования циклогексанола															
Компонент	Смесь 1, масс. доли, %		Площади	Кп	Смесь 2, масс. доли, %		Площади	Кп	Смесь 3, масс. доли, %		Площади	Кп	Кп среднее	Стандартное отклонение Кп	СКО Кп
	Приготовлено	Определено			Приготовлено	Определено			Приготовлено	Определено					
Циклогексан	1,40	1,56	68,03	1,0248	8,02	9,29	558,53	1,0073	2,34	2,75	171,42	0,9723	1,0080	0,021749329	2,157623
		1,65	69,10	1,0084		8,96	599,77	1,0000		2,50	170,93	1,0353			
Бутанол-1	0,98	0,84	42,23	1,1557	13,62	11,15	890,41	1,0731	36,46	31,62	2284,79	1,1367	1,1274	0,032514606	2,884128
		0,86	42,46	1,1487		11,05	887,81	1,1472		30,58	2500,24	1,1028			
Пентанол-1	84,50	83,48	4180,15	1,0067	22,40	21,64	1533,66	1,0246	4,71	4,59	302,81	1,1079	1,0588	0,049038602	4,631324
		83,15	4017,79	1,0467		21,30	1615,50	1,0369		4,59	315,16	1,1302			
Циклогексанон	2,69	2,68	133,96	1,0000	24,79	24,53	1739,10	1,0000	52,66	56,89	3750,98	1,0000	1,0000	0	0
		2,71	133,88	1,0000		24,44	1853,85	1,0000		57,99	3982,45	1,0000			
Циклогексанол	10,43	11,04	503,04	1,0325	31,17	33,39	2090,77	1,0459	3,83	4,14	263,99	1,0334	1,0352	0,00998463	0,964529
		10,94	500,08	1,0380		34,25	2290,00	1,0179		4,33	277,61	1,0434			

Таблица 10 – Проверка полученных коэффициентов чувствительности детектора по исследуемой смеси: циклогексан, бутанол-1, пентанол-1, циклогексанон, циклогексанол

Проверка Коэффициентов поправки										Кп среднее
Компонент	Смесь 1, масс. доли, %			Смесь 2, масс. доли, %			Смесь 3, масс. доли, %			
	Приготовлено	Определено	Определено с учетом Кп	Приготовлено	Определено	Определено с учетом Кп	Приготовлено	Определено	Определено с учетом Кп	
Циклогексан	1,40	1,56	1,32	8,02	9,29	7,94	2,34	2,75	2,44	1,0080
		1,65	1,39		8,96	8,02		2,50	2,27	
Бутанол-1	0,98	0,84	0,92	13,62	11,15	14,15	36,46	31,62	36,31	1,1274
		0,86	0,95		11,05	13,27		30,58	37,11	
Пентанол-1	84,50	83,48	85,17	22,40	21,64	22,89	4,71	4,59	4,75	1,0588
		83,15	84,69		21,30	22,69		4,59	4,79	
Циклогексанон	2,69	2,68	2,58	24,79	24,53	24,51	52,66	56,89	52,88	1,0000
		2,71	2,67		24,44	24,59		57,99	52,44	
Циклогексанол	10,43	11,04	10,02	31,17	33,39	30,51	3,83	4,14	3,85	1,0352
		10,94	10,31		34,25	31,44		4,33	3,78	

Таблица 11 – Определение коэффициентов чувствительности детектора по исследуемой смеси: циклопентанон, циклогексанон, циклопентанол, фенол

Результаты анализа искусственных смесей продуктов окисления циклогексана и дегидрирования циклогексанола													
Компонент	Смесь 1, масс. доли, %		Площади	Кп	Смесь 2, масс. доли, %		Площади	Кп	Смесь 3, масс. доли, %		Площади	Кп	Кп среднее
	Приготовлено	Определено			Приготовлено	Определено			Приготовлено	Определено			
Циклопентанон	2,91	2,49	31,76	0,9756	5,23	4,71	57,27	0,8655	5,34	4,83	53,26	0,8380	0,8829
		2,51	31,43	0,9639		4,74	52,61	0,8298		4,79	54,39	0,8247	
Циклогексанон	2,90	2,42	30,88	1,0000	5,45	4,25	51,65	1,0000	5,23	3,97	43,71	1,0000	1,0000
		2,41	30,19	1,0000		4,10	45,49	1,0000		3,87	43,93	1,0000	
Циклопентанол	2,91	2,74	34,86	0,8889	1,00	0,99	12,03	0,7878	1,73	1,77	19,46	0,7430	0,7974
		2,75	34,51	0,8778		1,00	11,05	0,7554		1,75	19,86	0,7317	
Фенол	1,04	0,95	12,11	0,9145	1,93	2,02	24,56	0,7447	2,26	2,43	26,80	0,7048	0,7737
		0,98	12,23	0,8853		2,05	22,68	0,7103		2,45	27,81	0,6826	

Таблица 12 – Проверка полученных коэффициентов чувствительности детектора по исследуемой смеси: циклопентанон, циклогексанон, циклопентанол, фенол

Проверка Коэффициентов поправки										
Компонент	Смесь 1, масс. доли, %			Смесь 2, масс. доли, %			Смесь 3, масс. доли, %			Кп среднее
	Приготовлено	Определено	Определено с учетом Кп	Приготовлено	Определено	Определено с учетом Кп	Приготовлено	Определено	Определено с учетом Кп	
Циклопентанон	2,91	2,49	2,82	5,23	4,71	5,30	5,34	4,83	5,43	0,8829
		2,51	2,84		4,74	5,34		4,79	5,39	
Циклогексанон	2,90	2,42	3,11	5,45	4,25	5,41	5,23	3,97	5,05	1,0000
		2,41	3,09		4,10	5,22		3,87	4,93	
Циклопентанол	2,91	2,74	2,80	1,00	0,99	1,01	1,73	1,77	1,79	0,7974
		2,75	2,82		1,00	1,01		1,75	1,78	
Фенол	1,04	0,97	0,94	1,93	2,02	1,99	2,26	2,43	2,40	0,7737
		0,98	0,97		2,05	2,02		2,45	2,42	

Таблица 13 – Определение коэффициентов чувствительности детектора по исследуемой смеси: бутоксициклогексан, циклогексанон

Результаты анализа искусственных смесей продуктов окисления циклогексана и дегидрирования циклогексанола													
Компонент	Смесь 1, масс. доли, %		Площади	К _п	Смесь 2, масс. доли, %		Площади	К _п	Смесь 3, масс. доли, %		Площади	К _п	К _п среднее
	Приготовлено	Определено			Приготовлено	Определено			Приготовлено	Определено			
Бутоксициклогексан	1,14	1,28	16,32	0,8348	4,98	5,63	71,50	0,9315	16,80	17,06	234,76	0,9693	0,9119
Циклогексанон	98,86	98,72	1181,42	1,0000	95,02	94,37	1270,80	1,0000	83,20	80,94	1126,91	1,0000	1,0000

Таблица 14 – Проверка полученных коэффициентов чувствительности детектора по исследуемой смеси: бутоксициклогексан, циклогексанон

Проверка Коэффициентов поправки										К _п среднее
Компонент	Смесь 1, масс. доли, %			Смесь 2, масс. доли, %			Смесь 3, масс. доли, %			
	Приготовлено	Определено	Определено с учетом К _п	Приготовлено	Определено	Определено с учетом К _п	Приготовлено	Определено	Определено с учетом К _п	
Бутоксициклогексан	1,14	1,28	1,17	4,98	5,63	5,13	16,80	17,06	16,96	0,9119

Таблица 15 – Определение коэффициентов чувствительности детектора по смеси: циклогексан, изопропанол, бутанол-1, пентанол-1, циклогексанон

Результаты анализа искусственных смесей продуктов окисления циклогексана и дегидрирования циклогексанола													
Компонент	Смесь 1, масс. доли, %		Площади	Кп	Смесь 2, масс. доли, %		Площади	Кп	Смесь 3, масс. доли, %		Площади	Кп	Кп среднее
	Приготовлено	Определено			Приготовлено	Определено			Приготовлено	Определено			
Циклогексан	24,31	24,22	14544065,00	0,9999	6,67	6,66	3556040,00	1,0008	13,25	13,31	1504039,00	0,9991	0,9995
		24,24	14281981,00	1,0001		6,76	3869612,00	0,9999		13,26	1501223,00	1,0002	
		24,14	14652300,00	0,9999		6,67	3643415,00	0,9958		13,80	1512564,00	1,0000	
Изопропанол	8,74	8,70	5226692,00	0,9995	2,31	2,27	1214676,00	0,9986	2,49	2,44	276230,00	0,9973	0,9986
		8,74	5150701,00	0,9998		2,31	1322301,00	0,9999		2,51	284301,00	0,9998	
		8,74	5307317,00	0,9994		2,29	1253276,00	0,9939		2,49	273276,00	0,9987	
Бутанол-1	25,41	25,38	15240728,00	0,9999	76,01	75,93	40548988,00	1,0006	57,88	57,96	6548988,00	0,9992	0,9995
		25,43	14984776,00	0,9999		75,89	43453984,00	0,9996		57,76	6539434,00	1,0002	
		25,49	15469754,00	1,0000		75,87	41465932,00	0,9953		56,10	6146593,00	1,0004	
Пентанол-1	9,08	9,09	5456353,00	1,0003	7,85	7,94	4328611,00	0,9802	20,11	20,23	2286117,00	0,9991	0,9972
		9,09	5355592,00	1,0001		7,89	4516803,00	0,9999		20,29	2297803,00	0,9999	
		9,08	5509274,00	1,0003		7,92	4330977,00	0,9947		21,27	2330977,00	1,0002	
Циклогексанон	32,46	32,61	19580813,00	1,0000	7,16	7,19	3842026,00	1,0000	6,27	6,06	684202,00	1,0000	1,0000
		32,51	19155634,00	1,0000		7,16	4098297,00	1,0000		6,18	699829,00	1,0000	
		32,56	19760854,00	1,0000		7,24	3938160,00	1,0000		6,33	693816,00	1,0000	

Таблица 16 – Проверка полученных коэффициентов чувствительности детектора по смеси: циклогексан, изопропанол, бутанол-1, пентанол-1, циклогексанон

Проверка Коэффициентов поправки									
Компонент	Смесь 1, масс. доли, %		Определено с учетом K_p	Смесь 2, масс. доли, %		Определено с учетом K_p	Смесь 3, масс. доли, %		Определено с учетом K_p
	Приготовлено	Определено		Приготовлено	Определено		Приготовлено	Определено	
Циклогексан	24,31	24,22	24,22	6,67	6,66	6,66	13,25	13,31	13,30
		24,24	24,24		6,76	6,76		13,26	13,28
		24,14	24,14		6,67	6,67		13,80	13,81
Изопропанол	8,74	8,70	8,69	2,31	2,27	2,27	2,49	2,44	2,44
		8,74	8,73		2,31	2,31		2,51	2,51
		8,74	8,73		2,29	2,29		2,49	2,49
Бутанол-1	25,41	25,38	25,38	76,01	75,93	75,95	57,88	57,96	57,99
		25,43	25,43		75,89	75,89		57,76	57,70
		25,49	25,49		75,87	75,89		56,10	57,13
Пентанол-1	9,08	9,09	9,07	7,85	7,94	7,92	20,11	20,23	20,19
		9,09	9,07		7,89	7,87		20,29	20,25
		9,08	9,06		7,92	7,90		21,27	20,23
Циклогексанон	32,46	32,61	32,63	7,16	7,19	7,20	6,27	6,06	6,07
		32,51	32,53		7,16	7,16		6,18	6,19
		32,56	32,59		7,24	7,25		6,33	6,34

Таблица 17 – Определение коэффициентов чувствительности детектора по смеси: циклогексан, метанол, изопропанол, этанол, циклогексанон

Результаты анализа искусственных смесей продуктов окисления циклогексана и дегидрирования циклогексанола														
Компонент	t _R , мин	Смесь 1, масс. доли, %		Площади	К _п	Смесь 2, масс. доли, %		Площади	К _п	Смесь 3, масс. доли, %		Площади	К _п	К _п среднее
		Приготовлено	Определено			Приготовлено	Определено			Приготовлено	Определено			
Циклогексан	9.491–9.498	4,75	4,74	3285317,00	1,0003	3,74	3,65	2576144,00	1,0004	11,01	10,97	6940947,00	0,9996	1,0000
			4,72	3261946,00	0,9997		3,64	2575074,00	0,9998		10,82	6964207,00	1,0001	
			4,72	3280019,00	0,9998		3,64	2572394,00	1,0003		10,69	6873563,00	0,9997	
Метанол	13.341–13.349	1,28	1,31	905473,00	1,0031	0,81	0,86	610941,00	0,9940	2,86	2,96	1869793,00	1,0012	1,0007
			1,30	898356,00	0,9998		0,87	613592,00	1,0029		2,89	1858473,00	1,0010	
			1,32	915450,00	1,0018		0,87	613351,00	1,0027		2,89	1857253,00	1,0003	
Изопропанол	14.406–14.416	1,17	1,18	816115,00	1,0025	0,44	0,52	368888,00	0,9954	3,31	3,39	2144259,00	0,9999	0,9981
			1,17	811230,00	0,9964		0,52	368727,00	0,9975		3,36	2164011,00	0,9995	
			1,18	822644,00	0,9966		0,52	369562,00	0,9947		3,37	2165645,00	1,0003	
Этанол	14.751–14.759	0,39	0,45	313847,00	0,9941	0,21	0,24	168906,00	1,0033	1,89	2,02	1275185,00	1,0019	0,9971
			0,44	306412,00	0,9921		0,24	172394,00	0,9847		1,99	1283606,00	0,9979	
			0,45	313103,00	0,9985		0,25	176144,00	1,0033		1,99	1282171,00	0,9977	
Циклогексанон	38.991– 39.053	92,41	92,30	63995191,00	1,0000	94,80	94,72	66882377,00	1,0000	80,93	80,66	51014153,00	1,0000	1,0000
			92,36	63808812,00	1,0000		94,73	67005493,00	1,0000		80,94	52101485,00	1,0000	
			92,33	64148405,00	1,0000		94,72	66957022,00	1,0000		81,06	52107686,00	1,0000	

Таблица 18 – Проверка полученных коэффициентов чувствительности детектора по смеси: циклогексан, метанол, изопропанол, этанол, циклогексанон

Проверка Коэффициентов поправки										
Компонент	t _R , мин	Смесь 1, масс. доли, %		Определено с учетом K _п	Смесь 2, масс. доли, %		Определено с учетом K _п	Смесь 3, масс. доли, %		Определено с учетом K _п
		Приготовлено	Определено		Приготовлено	Определено		Приготовлено	Определено	
Циклогексан	9.491–9.498	4,75	4,74	4,74	3,74	3,65	3,65	11,01	10,97	11,01
			4,72	4,72		3,64	3,64		10,82	10,83
			4,72	4,72		3,64	3,64		10,69	10,69
Метанол	13.341–13.349	1,28	1,31	1,31	0,81	0,86	0,86	2,86	2,96	2,96
			1,30	1,30		0,87	0,87		2,89	2,89
			1,32	1,32		0,87	0,87		2,89	2,89
Изопропанол	14.406–14.416	1,17	1,18	1,18	0,44	0,52	0,52	3,31	3,39	3,38
			1,17	1,17		0,52	0,52		3,36	3,35
			1,18	1,18		0,52	0,52		3,37	3,36
Этанол	14.751–14.759	0,39	0,45	0,45	0,21	0,24	0,24	1,89	2,02	2,01
			0,44	0,44		0,24	0,24		1,99	1,98
			0,45	0,45		0,25	0,25		1,99	1,98
Циклогексанон	38.991– 39.053	92,41	92,30	92,32	94,80	94,72	94,73	80,93	80,66	80,67
			92,36	92,37		94,73	94,73		80,94	80,95
			92,33	92,30		94,72	94,72		81,06	81,07

Выводы: при подборе хроматографических условий, обеспечивающих требуемое разделение между компонентами исследуемых смесей, особое внимание уделялось выбору неподвижной фазы, параметрам хроматографической колонки, давлению подаваемого газа, делению потока, температурной программе анализа.

Идентификацию компонентов проводили с помощью сравнения времен удерживания компонентов и заведомо чистых веществ, с помощью индексов удерживания Ковача и благодаря хромато масс-спектрометрическому исследованию.

Для количественного определения компонентов исследуемых смесей был выбран метод внутренней нормализации. Т.к. при его использовании, неотъемлемым условием является определение относительных коэффициентов чувствительности пламенно-ионизационного детектора, были приготовлены и проанализированы бинарные смеси. Благодаря этому были определены относительные поправочные коэффициенты чувствительности пламенно-ионизационного детектора по следующим компонентам: циклопентанон; циклопентанол; пентанол-1; фенол; циклогексан; бутанол-1; циклогексанол, бутилциклогексан, изопропанол, метанол, этанол. А также была проведена проверка полученных коэффициентов чувствительности. Расчёт и проверка относительных коэффициентов чувствительности ПИД велся в программе Excel.

4 Методика определения состава СФПК¹

Введение

Для прецизионного определения состава побочных продуктов производства капролактама актуальна разработка методики их анализа на капиллярных колонках, с использованием которых, как известно, можно разделить смеси практически любой сложности.

«Чтобы обеспечить постоянный порядок элюирования углеводов и их разделение, а также воспроизводимое время удерживания, в методах настоящего стандарта установлены жесткие требования к колонке, температуре и расходам газов. Для успешного применения настоящего метода испытания важно строгое соблюдение всех приведенных условий» [22].

Область применения

Представленная методика направлена на определение индивидуального и группового компонентного состава спиртовой фракции производства капролактама методом капиллярной газовой хроматографии.

Данный метод распространяется на побочные продукты производства капролактама и предназначен для определения индивидуальных углеводов и групп n-парафиновых, изопарафиновых, ароматических, нафтеновых, олефиновых углеводов, спиртов, альдегидов, кетонов и т.д. методом высокоэффективной капиллярной газовой хроматографии в диапазоне от 0,5 % до 95,0 % масс.

Метод позволяет определять индивидуальные углеводороды при концентрации не менее 0,1 % масс.

Сущность методов

Сущность метода заключается в хроматографическом разделении СФПК и жидких углеводородных смесей на капиллярной колонке с полярной неподвижной фазой с последующей регистрацией углеводов пламенно-

¹ Описанные условия приведённой методики являются рекомендуемыми и могут быть изменены согласно требованиям и функциональным возможностям предприятия.

ионизационным детектором и автоматизированной обработкой полученной информации с помощью программного обеспечения.

Представительный образец СФПК и жидких углеводородных смесей вводят в газовый хроматограф, оснащенный кварцевой капиллярной колонкой с полиэтиленгликолем в качестве неподвижной фазы [22].

«Под действием газа-носителя – гелия/азота 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].

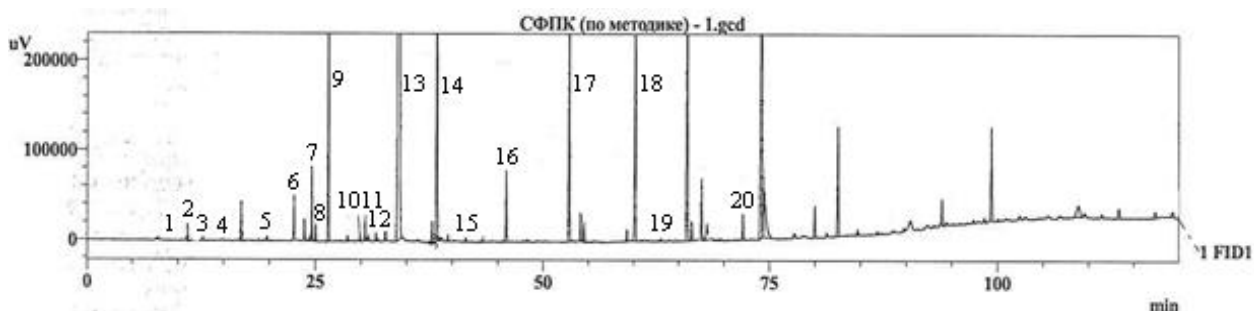
Каждый получаемый пик идентифицируют по индексу удерживания сравнением с данными таблицы 19 или визуально, сравнивая с типичными хроматограммами (рисунок 29).

Таблица 19 - Типичные характеристики удерживания и содержание идентифицированных компонентов спиртовой фракции производства

Компонент	% (метод внутренней нормализации)	Время удерживания, мин	Исправленное время удерживания, мин	Линейный индекс удерживания Ковача
Метан	0	6,51	0,00	100
Циклогексан	0,003	9,49	2,98	730
Циклогексен	0,12	10,70	4,19	810
Третбутиловый спирт	0,04	12,50	5,99	900
Метиловый спирт	0,002	12,90	6,38	910
Изопропиловый спирт	0,01	14,42	7,91	930
Этиловый спирт	0,002	14,63	8,12	937
Пропиловый спирт	0,05	19,89	13,38	1040
Вторбутиловый спирт	0,02	24,15	17,64	1101
Изобутиловый спирт	0,77	24,51	18,00	1099
Вторамиловый спирт	0,2	25,26	18,75	1118
Дипропилкетон	0,07	25,73	19,22	1120
Бутиловый спирт	3,37	26,46	19,95	1143
Бутилэтилкетон	0,08	27,48	20,97	1165

Продолжение таблицы 19

Компонент	% (метод внутренней нормализации)	Время удерживания, мин	Исправленное время удерживания, мин	Линейный индекс удерживания Ковача
Пентилметилкетон	0,24	30,47	23,96	1190
Циклопентанон	0,1	31,67	25,16	1202
Бутоксциклогексильный эфир	0,02	33,51	27,00	1207
Амиловый спирт	53,5	34,23	27,72	1260
Циклогексанон	6,49	39,54	33,03	1262
Циклопентанол	0,05	41,56	30,05	1311
Гексильный спирт	0,9	47,21	40,70	1360
Циклогексанол	0,04	52,38	45,87	1415
2-Циклогексенон	0,1	57,13	50,62	1422
2-Этилгексильный спирт	0,03	63,21	56,70	1500
Октиловый спирт	0,34	72,55	66,04	1567



1 – циклогексан; 2 – циклогексен; 3 – метиловый спирт; 4 – изопропиловый спирт; 5 – пропиловый спирт; 6 – вторбутиловый спирт; 7 – изобутиловый спирт; 8 – дипропилкетон; 9 – бутанол-1; 10 – гептанон-3; 11 – гептанон-2; 12 – циклопентанон; 13 – пентанол-1; 14 – циклогексанон; 15 – циклопентанол; 16 – гексанол-1; 17 – циклогексанол; 18 – 2-циклогексенон; 19 – 2-этилгексанол-1; 20 – октанол-1

Рисунок 29 - Типовая хроматограмма спиртовой фракции производства капролактама, полученная на капиллярной колонке с Carbowax-20M

Идентификацию пиков компонентов проводят с использованием соответствующего компьютерного программного обеспечения.

Индексы удерживания, приведенные в таблице 19 были получены по результатам анализа эталонных соединений или эталонных образцов методом газовой хроматографии.

С помощью метода ГХ-МС были идентифицированы компоненты, которые могут присутствовать в СФПК.

Таблица 20 - Характеристики удерживания возможных компонентов СФПК

Компонент	Линейный индекс удерживания Ковача	Библиотечный индекс удерживания Ковача
Бутаналь	1004	905
n-Пропил ацетат	1034	979
Пентаналь	1037	-
Этоксциклогексан	1091	991
Гексаналь	1099	1099
5-Метил-3-гексанол	1107	1262
3-Пентанол	1113	1111
3-Метил-3-пентанол	1120	1080
2-Пентанол	1124	1120
Пентиловый эфир муравьиной кислоты	1132	1187
1-Бутанол	1150	1152
Пентиловый эфир уксусной кислоты	1184	1183
Циклопентанон	1202	1186
3-Гексанол	1205	1202
2-Гексанол	1226	1232
1-Метил-циклопентанол	1234	-
1-Пентанол	1253	1255
Циклогексанон	1295	1285
Циклопентанол	1305	1300
Бутиловый эфир пентановой кислоты	1318	1306
Этил 2,4-диоксвалериат	1321	-
2-Бутилтетрагидрофуран	1348	-
Пенталовый эфир пентановой кислоты	1424	1401
Неидентифицированный компонент	1557	-
Циклопентиловый эфир гексановой кислоты	1604	-
Трипентилортоформиат	1644	-
2-(1,1-диметилэтил)-цилоксанол	1717	-
5,6-Декандиол	1729	-

Продолжение таблицы 20

Компонент	Линейный индекс удерживания Ковача	Библиотечный индекс удерживания Ковача
2-Децил-3-метилбутиловый эфир янтарной кислоты	1735	-
1-Пентил-1-бутанон	1760	1792
3-Метилбет-2-енил-2-пентилловый эфир янтарной кислоты	1775	-
4-Гексин-3-ол	1778	-
1,2-Циклогександиол производное	1825	-
Пропил-пропандиовая кислота	1883	-
Цис-1,2-циклогександиол	1910	-
Моноацетат-1,2-циклогександиол	1967	-
Транс-1,2-циклогександиол	1981	-
2-Метил-4-оксо-пентановая кислота	2034	-
4-(1,1-диметилэтил)-циклогексанон	2206	1645
4-Метилпентил 3-гидрокси-2-метилбуаноат	2219	-
Моноацетат-1,2-циклогександиол	2305	-
Изопентил 3-гидрокси-2-метиленбуаноат	2326	-
6-Деканон	2370	-

Аппаратура, реактивы и материалы

Хроматограф

«При выполнении измерений применяют любые аналитические газовые хроматографы с пламенно-ионизационным детектором, блоком программирования температуры термостата колонок, а также электронные средства поддержания скорости или давления потока газа-носителя, водорода и воздуха, обеспечивающие стабильность получения характеристик удерживания анализируемых компонентов» [22].

Колонка

В настоящем методе используют кварцевую капиллярную колонку длиной 60 м, внутренним диаметром 0,32 мм, покрытую пленкой привитого на ее поверхности полиэтиленгликоля с толщиной слоя 0,5 мкм (например,

DB-WAX). Подробная характеристика приведена в паспорте колонки. Можно применять другие колонки с идентичной эффективностью.

Программное обеспечение для обработки хроматографических данных «Используют системы Хром Кард-Пиона, Хроматек ДНА, Аджилент ДНА, Галакси ДНА, Перкин-Элмер-ДНАХ, НетХром, Хромос. Можно использовать полностью автоматизированный способ обработки хроматограмм и ручной способ. При ручном способе обработки хроматограмм время анализа увеличивается приблизительно в четыре раза за счет более длительной процедуры идентификации пиков на хроматограмме» [22].

Реактивы и материалы

При работе с опасными и вредными веществами необходимо соблюдать правила, установленные в ГОСТ 12.0.004.

Газы-носители – гелий, азот, водород.

Циклогексан, х.ч., с содержанием основного вещества не менее 99,6% масс.

Пентанол, х.ч., с содержанием основного вещества не менее 99,6% масс.

Циклогексанол, х.ч., с содержанием основного вещества не менее 99,6% масс.

Циклогексанон, х.ч., с содержанием основного вещества не менее 99,6% масс.

Циклопентанол, х.ч., с содержанием основного вещества не менее 99,6% масс.

Циклопентанон, х.ч., с содержанием основного вещества не менее 99,6% масс.

Смесь нормальных парафиновых углеводородов.

Подготовка к проведению измерений

При проведении измерений обеспечивают поддержание следующих условий:

температура окружающей среды, °С 10-30;
относительная влажность воздуха, % отн. 30-80;
атмосферное давление, кПа 84-107;
напряжение переменного тока, В 180-242;
частота переменного тока, Гц 49-51 [22].

Подготовка хроматографа

Включение хроматографа, проверку его на герметичность, управление измерительными блоками и компьютером осуществляют в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора.

Подготовка хроматографической колонки

Кварцевую капиллярную колонку присоединяют к испарителю и термостатируют в потоке газа-носителя при температуре от 35°С до 250°С при программировании температуры со скоростью 2 °С/мин.

«Выдерживают при максимальной температуре 2 ч. Затем охлаждают термостат, соединяют колонку с детектором и проверяют герметичность газовой системы. Процедура кондиционирования приведена в паспорте колонки» [22].

Хроматограф выводят на режим, приведенный в таблице 21.

Таблица 21 - Режим работы хроматографа

Наименование показателя	Значение
Газы	
Давление, атм	0,55
Инжектор	
Температура, °С	270
Деление потока	От 175:1 до 275:1
Лайнер	Деактивированное стекло
Объем ввода пробы, мкл	0,2 - 1
Детектор	
Температура, °С	250-300
Скорость потока газов:	-
водород, см/мин	30-40

Продолжение таблицы 21

Наименование показателя	Значение
воздух, см/мин	300-400
Термостат колонки	
Начальная температура термостата колонок, °С	60
Скорость программирования термостата колонок, °С/мин	2
Конечная температура колонок, °С	240
Время конечной изотермы, мин	100 мин и более
Колонка	
Длина, м	50 и более
Внутренний диаметр, мм	0,32
Толщина пленки, мкм	0,5
Стационарная фаза	Полиэтиленгликоль

Режим работы одинаков для всех марок аналитических газовых хроматографов с пламенно-ионизационным детектором.

«Проводят анализ смеси нормальных парафиновых углеводородов, составленной из индивидуальных углеводородов (в равных долях), и определяют время удерживания компонентов (таблица 22). Изменением давления на входе в колонку следует получить точное совпадение времени удерживания индивидуальных углеводородов с данными, приведенными в таблице 22, т.к. эти значения являются основой для вычисления индексов удерживания, по которым проводят идентификацию пиков на хроматограмме» [22].

Таблица 22 – Времена удерживания парафиновых углеводородов

Нормальные парафиновые углеводороды	Время удерживания, мин
Пентан (C ₅ H ₁₂)	7,84
Гексан (C ₆ H ₁₄)	8,22
Гептан (C ₇ H ₁₆)	8,99

Продолжение таблицы 22

Нормальные парафиновые углеводороды	Время удерживания, мин
Октан (C ₈ H ₁₈)	10,47
Нонан (C ₉ H ₂₀)	13,14
Декан (C ₁₀ H ₂₂)	17,33
Ундекан (C ₁₁ H ₂₄)	22,98
Додекан (C ₁₂ H ₂₆)	29,68
Тридекан (C ₁₃ H ₂₈)	36,82
Тетрадекан (C ₁₄ H ₃₀)	44,06
Пентадекан (C ₁₅ H ₃₂)	51,13
Гексадекан (C ₁₆ H ₃₄)	57,72
Гептадекан (C ₁₇ H ₃₆)	64,42
Октадекан (C ₁₈ H ₃₈)	70,63
Нондекан (C ₁₉ H ₄₀)	76,56
Эйкозан (C ₂₀ H ₄₂)	82,05

При несовпадении времени удерживания с данными таблицы 22 необходимо провести корректировку времени удерживания парафинов с помощью используемой компьютерной программы.

Проведение испытаний

Пробу вводят в испаритель хроматографа с помощью автосемплера или микрошприца вместимостью 1 мкл.

Обработка результатов испытаний

Идентификацию хроматографических пиков проводят по линейным или логарифмическим индексам удерживания углеводородов.

«Вычисляют индекс удерживания углеводорода I_x по формуле (6):

$$I_x = 100 \cdot \left[\frac{t_x - t_z}{t_{z+1} - t_z} + Z \right] \quad (6)$$

где t_x - время удерживания определяемого углеводорода, мин;

t_Z - время удерживания нормального парафина с числом углеродных атомов в молекуле, элюирующегося до идентифицируемого углеводорода, мин;

t_{Z+1} - время удерживания нормального парафинового углеводорода с числом углеродных атомов в молекуле, элюирующегося после идентифицируемого углеводорода, мин;

Z - число атомов углерода в молекуле» [22].

«По формуле (6) выполняется автоматическое вычисление индексов удерживания, по которым осуществляется идентификация компонентов спиртовой фракции производства капролактама путем сравнения их с индексами удерживания, имеющимися в базе данных программного обеспечения» [22].

«Для количественного определения компонентов используется метод внутренней нормализации. Используя метод внутренней нормализации необходимо учитывать разный отклик детектора к различным веществам пробы с помощью калибровочных коэффициентов, зависящих от свойств вещества, способа детектирования, а также от конструкции детектора. Данные коэффициенты малочувствительны к небольшим изменениям в условиях проведения эксперимента» [31].

При расчёте концентраций некоторых компонентов СФПК необходимо учесть поправочные коэффициенты ПИД, приведенные в таблице 23. Для этого полученное значение концентрации вещества необходимо умножить на соответствующий поправочный коэффициент. Для остальных компонентов принять поправочный коэффициент равным единице.

Таблица 23 – Поправочные коэффициенты ПИД

Наименование компонента	Коэффициент чувствительности ПИД
Фенол	0,7737
Циклопентанол	0,7974
Циклопентанон	0,8826
Бутоксициклогексан	0,9119
Этиловый спирт	0,9971
Изопропиловый спирт	0,9986
Амиловый спирт	0,9972
Циклогексан	0,9995
Бутиловый спирт	0,9995
Метиловый спирт	1,0007
Циклогексанол	1,0352

В результате компьютерной обработки хроматографических данных получают:

- концентрацию индивидуальных углеводородов (в массовых, мольных или объемных процентах);

- концентрацию н-парафиновых, изопарафиновых, ароматических, нафтеновых и олефиновых углеводородов (суммарный массовый, мольный или объемный процент);

- концентрацию компонентов с одинаковым количеством атомов углерода и усредненной молекулярной массой (суммарный массовый, мольный или объемный процент);

- распределение компонентов по группам и по числу атомов углерода.

Результаты заносят в таблицу отчета.

Приложение 1. Линейные индексы удерживания

Индекс удерживания Ковача — это безразмерный параметр, характеризующий удерживание анализа относительно удерживания n-алканов. Например, для метана - 100, этана - 200, пропана - 300 и т. д. Индекс удерживания анализа умножается на 100 единиц числа атомов углерода

нормального алкана с таким же временем удерживания, как и у аналита (рисунок 30).

«В процессе выполнения хроматографического анализа, при котором для качественной характеристики используется метод Ковача, при постоянстве условий, измеряются времена или объемы удерживания трех веществ - исследуемого и двух нормальных алканов - различающихся числом атомов углерода на единицу. При этом время или объем удерживания исследуемого вещества необходимо выбирать таким образом, чтобы оно находилось между временами или объемами удерживания двух выбранных алканов» [17].

«Существуют следующие преимущества использования индексов удерживания Ковача для идентификации компонентов:

- Стандарт представляет собой не случайное вещество, а гомологичный ряд нормальных углеводородов, что делает определение индекса очень точным и воспроизводимым. Кроме того, нормальные углеводороды более доступны в качестве стандартных веществ» [17].

- «Значения индексов удерживания намного меньше зависят от температуры колонки, чем относительные объемы (времена) удерживания, что расширяет температурный диапазон колонки, в котором будет производиться идентификация» [17].

- «Если имеются данные из литературы по индексам удерживания Ковача, качественный анализ может быть проведен без использования отдельных веществ. Однако результаты идентификации, полученные с использованием метода Ковача, также должны быть проверены с использованием других независимых методов» [17].

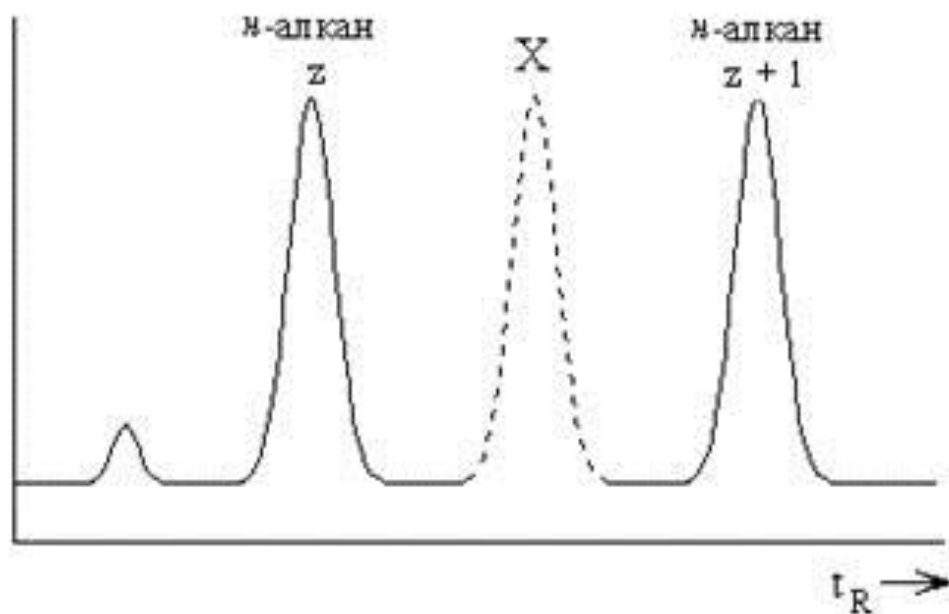


Рисунок 30 – Общая схема определения индекса удерживания вещества X.

Приложение 2. Изменение и вычисление параметров потока газа-носителя

«При работе с пламенно-ионизационным детектором скорость потока газа-носителя в колонке можно измерить с помощью некоторых приборов, например расходомера с мыльной пленкой. При этом другие газовые потоки должны быть отключены» [22].

Скорость потока в колонке можно также вычислить, используя размеры колонки и параметры потока, по формулам 7-13.

Время задерживания колонки t_m , с:

$$t_m = t_{R(\text{метана})}, \quad (7)$$

где $t_{R(\text{метана})}$ – время удерживания метана, с.

Средняя линейная скорость газа μ , см/с:

$$\mu = L/t_m, \quad (8)$$

где L – длина колонки, см.

Поправочный коэффициент сжимаемости газа j :

$$j = 2/3 * (p^2 - 1) / (p^3 - 1), \quad (9)$$

где p – отношение значения абсолютного давления на входе в колонку к значению абсолютного давления на выходе из нее.

Линейная скорость на выходе из колонки μ_0 , см/с:

$$\mu_0 = \mu / j \quad (10)$$

Площадь поперечного сечения колонки, A_c , см²:

$$A_c = (\pi(d_i)^2) / 4, \quad (11)$$

где d_i – внутренний диаметр колонки, см.

Скорость потока газа-носителя F_c , см³/мин:

$$F_c = \mu_0 A_c 60 \quad (12)$$

Отношение деления потока S при вводе пробы:

$$S = (F_c + F_v) / F_c, \quad (13)$$

где F_v – скорость потока, измененная через клапан делителя.

Рекомендации при определении высокого содержания примесных соединений в циклогексаноне-сырце, а также в побочных продуктах реакции окисления циклогексана.

При выявлении нежелательного содержания компонентов* в циклогексаноне-сырце или побочных продуктах производства капролактама, рекомендуется заменить бензол-сырец на фенол-сырец.

При использовании фенола в качестве исходного сырья в процессе получения циклогексанона, образуется гораздо меньшее количество кислородосодержащих примесных соединений, т.к. отсутствует стадия окисления циклогексана.

Кроме того, при использовании в качестве сырья фенола, селективность процесса может достигать более 97 %.

Выводы: благодаря разработанной методике возможно осуществлять качественный и количественный текущий анализа продуктов производства капролактама. В качестве исследуемого объекта была выбрана спиртовая фракция как «наихудший вариант», т.к. данная смесь является наиболее сложной, в её состав могут входить порядка 50 различных соединений в различных концентрациях. Однако предложенные хроматографические условия и подход к идентификации и количественной оценке могут применяться не только для анализа СФПК, благодаря данной методике можно определять состав продуктов других этапов производства капролактама, изменяя лишь некоторые параметры анализа.

Внедрение методики в производство капролактама для текущего контроля содержания примесей необходимо для обеспечения высокого качества товарного продукта.

* - предел количественного содержания компонентов исследуемых смесей устанавливается требованиями спецификаций предприятия.

5 Организационно-экономическое обоснование

5.1 Описание производства и маркетинговый анализ

Изучение побочных продуктов окисления циклогексана и дегидрирования циклогексанола может представлять большой интерес при оптимизации и модернизации технологического процесса производства капролактама.

Для контроля содержания примесных соединений побочных продуктов производства капролактама разработана методика аналитического контроля с помощью газовой хроматографии с использованием капиллярных колонок, благодаря которым, как известно, возможно разделять смеси практически любой сложности.

При обнаружении примесей в нежелательном количестве рекомендовано оптимизировать технологический процесс производства капролактама – заменить исходное сырьё: бензол на фенол.

Достижение экономического эффекта от модернизации аналитического контроля побочных продуктов предполагается за счёт повышения качества производимого капролактама. Технические решения для достижения экономического эффекта заключаются во внедрении нового метода контроля, а также оптимизации технологии производства при замене исходного сырья.

ПАО «КуйбышевАзот» является одним из ведущих предприятий российской химической промышленности.

Краткий маркетинговый анализ рынка сбыта капролактама:

Основные производственные мощности на 01.01.2020 г. включают: 238 тыс. тонн в год капролактама; 212 тыс. тонн гранулята полиамида-6 (ПА-6); 18,8 тыс. тонн полиамидной технической и текстильной нити; 33 млн. погонных метров пропитанной кордной ткани.

- средняя рыночная цена капролактама – 150 руб. за 1 кг;

- объёмы продаж капролактама – 7,2 тыс. т. в год (на внутренний рынок); 231 тыс. т. (внутренняя переработка капролактама на предприятии);

- предполагаемые потребители карполактама: большая часть производимого капролактама идёт на внутреннюю переработку для получения полиамида, который, в свою очередь, перерабатывается для получения инженерных нитей, пластиков и плёнок.

При модернизации аналитического контроля побочных продуктов технологического процесса получения капролактама предполагается увеличение качества конечного продукта, и, соответственно, его цены.

Расчёт технологических параметров осуществлён по стадии жидкофазного окисления циклогексана для получения циклогексанона. Расчёт затрат на модернизацию – по аналитическому контролю процесса и оптимизации технологии производства.

5.2 Расчёт годовой производственной мощности

Произведенная мощность определяется по формуле (14):

$$M = Q_{\text{час}} \cdot \Phi_{\text{эф}}; \quad (14)$$

где $Q_{\text{час}}$ – часовая производительность аппарата, (т/час);

$\Phi_{\text{эф}}$ – эффективный фонд времени работы оборудования в год, (час).

«В химической промышленности оборудование работает круглосуточно. Остановка производится только для выполнения планового ремонта» [36]. Поэтому, годовой эффективный фонд времени работы оборудования ($\Phi_{\text{эф}}$, часов) определяется по формуле (15) [36]:

$$\Phi_{\text{эф}} = (D_{\text{к}} - D_{\text{рем}}) \cdot 24; \quad (15)$$

где $D_{\text{к}}$ – календарная продолжительность года, (сут);

$D_{рем}$ – плановые простои оборудования для ремонта, (сут).

Результаты расчётов годовой производственной мощности сводятся в таблицу 24.

Таблица 24 - Расчёт годовой производственной мощности основного оборудования (по циклогексанону) [36]:

Показатели	Количество
Плановые простои оборудования, сут.	10
Эффективное время работы оборудования, сут.	355
Эффективное время работы оборудования, час.	8520
Часовая производительность оборудования, т/час.	25,1
Годовая производственная мощность, т/год.	214200

5.3 Расчёт капитальных вложений (инвестиций)

«Капитальные затраты на приобретение и монтаж оборудования складываются из прямых затрат на его приобретение и сопутствующих затрат (установка, обслуживание): формула (16)» [36]:

$$K_{П.об} = K_{об} + K_{соп} \quad (16)$$

где $K_{П.об}$ – капитальные затраты на оборудование, (руб.);

$K_{об}$ – прямые затраты на приобретение (изготовление) оборудования, (руб.);

$K_{соп}$ – сопутствующие затраты на оборудование, (руб.).

Прямые капитальные вложения в основное оборудование и материалы приведены в таблице 25.

Таблица 25 - Прямые капитальные вложения в основное оборудование и материалы

№	Наименование оборудования	Количество	Стоимость оборудования, руб.	
			за ед.	всего
1	Газовый хроматограф, оснащенный ПИД	1	2000000	2000000
2	Капиллярная хроматографическая колонка, заполненная ПЭГ, размером 60 м x 0,32 мм, с толщиной плёнки 0,5 мкм	1	80000	80000
3	Газ-носитель – азот (особой чистоты)	3 баллона по 40 л	690	2070
4	Циклогексан	0,8 кг	294	294
5	Пентанол	1 л	14000	14000
6	Циклогексанол	0,95 кг	460	460
7	Циклогексанон	0,91 кг	660	660
8	Циклопентанол	1 кг	1255	1255
9	Циклопентанон	1 кг	884	884
10	Смесь нормальных парафиновых углеводородов	1 амп. 3 мл	630	630
	Итого:			$K_{об}=2100253$

После расчёта прямых капитальных вложений необходимо рассчитать сопутствующие капитальные вложения: затраты на доставку оборудования, его монтаж, пуско-наладочные работы, демонтаж старого оборудования и его утилизация. Данные затраты принимаются по укрупнённым нормам в процентах от стоимости оборудования. За стоимость оборудования примем цену газового хроматографа (2000000 руб.):

– доставка – 2 % ($K_{дост}$) = 40000 руб.;

– монтаж оборудования – 10 % ($K_{монт}$) = 200000 руб.;

– пуско-наладочные работы – 2 % ($K_{пн}$) = 40000 руб.;

– демонтаж устаревшего оборудования – 5 % от стоимости нового оборудования ($K_{дем}$) = 100000 руб.

Сопутствующие капитальные затраты на оборудование рассчитываются по формуле (17):

$$K_{con} = K_{пр} + K_{об} \frac{K_{дост} + K_{монт} + K_{труб} + K_{куп} + K_{ин} + K_{дем}}{100\%} - K_{ост}; \quad (17)$$

$$K_{con} = K_{об} + K_{дост} + K_{монт} + K_{ин} + K_{дем} - K_{ост} = 1980253 \text{ руб.}$$

«Формула (17) учитывает возможность реализации устаревшего оборудования по остаточной стоимости (примем данную стоимость за 500000 руб.). Если демонтируемое оборудование полностью изношено и не представляет никакой ценности, то его реализую по цене металлолома (1...2 % от первоначальной стоимости оборудования). Выручка от реализации устаревшего оборудования вычитается из суммы сопутствующих капитальных затрат» [36].

Расчёт затрат на модернизацию оборудования.

В случае, если на предприятии имеется газовый хроматограф, оснащённый ПИД, но работающий с насадочными колонками, возможно провести его модернизацию, а именно установить адаптер-переходник для подключения капиллярной колонки. «Тогда капитальные затраты на приобретение оборудования и строительство отсутствуют, но необходимо рассчитать затраты на модернизацию по формулам (18–19)» [36]:

$$K_{mod} = C_{вв} + (P_{сб} + P_{дем}) \cdot K_{нак} - C_{дем} \quad (18)$$

где K_{mod} – затраты на модернизацию оборудованию, (руб.);

$C_{вв}$ – стоимость покупки или изготовления вновь вводимых узлов и приборов, (руб.);

$C_{дем}$ – стоимость демонтируемых узлов и приборов по остаточной стоимости или по цене металлолома, (руб.);

$P_{сб}$ – расходы на сборочные и монтажные работы, (руб.);

$P_{дем}$ – расходы на демонтаж, (руб.);

$K_{нак}$ – коэффициент накладных расходов ($K_{нак}=1,5$).

$$K_{мод} = 5000 + (500 + 250) \cdot 1,5 - 50 = 6075 \text{ руб.}$$

$$P_{сб} = T_{сб} \cdot Z_{ср.м} \cdot (1 + K_{пр} + K_{вн} + K_y + K_{нф} + K_{\delta} + K_c) \quad (19)$$

где $T_{сб}$ – трудоёмкость сборки и монтажа вновь вводимых узлов и приборов в нормочасах, (руб./час);

$Z_{ср.м}$ – средневзвешенная тарифная ставка рабочих бригады, выполняющей модернизацию, (руб.);

$K_{пр}$ – коэффициент премирования, принимается по данным базового предприятия ($K_{пр} = 0,2$), (руб.);

$K_{вн}$ – коэффициент выполнения норм ($K_{вн} = 0,1$), (руб.);

K_y – коэффициент доплат за условия труда ($K_y = 0,12$), (руб.);

$K_{нф}$ – коэффициент доплат за профмастерство ($K_{нф} = 0,15$), (руб.);

K_{δ} – коэффициент доплаты до часового, дневного и месячного фонда ($K_{\delta} = 0,08$), (руб.);

K_c – единый социальный налог ($K_c = 0,262$), (руб.).

$$P_{сб} = 8 \cdot 1000 \cdot (1 + 0,2 + 0,1 + 0,12 + 0,15 + 0,08 + 0,262) = 15296 \text{ руб.}$$

5.4 Расчёт себестоимости продукции

«В данном подразделе будут рассчитаны себестоимость одной тонны товарной продукции» [36].

Расчёт расходов на сырьё и полуфабрикаты.

Годовой расход сырья ведётся по формуле (20) [36]:

$$P_{с.год} = P_{час} \cdot \Phi_{эф} \quad (20)$$

где $P_{год}$ – годовой расход сырья и полуфабрикатов, (т);

$P_{час}$ – часовой расход сырья и полуфабрикатов, (т/час).

Расход сырья на одну тонну продукции ведется по формуле (21):

$$P_{с.уд} = \frac{P_{с.год}}{M}; \quad (21)$$

Числовой расход сырья взят из материального баланса постоянного регламента цеха № 22 АО «КуйбышевАзот» (таблица 26). Указанная стоимость сырья условна.

Таблица 26 - Расход сырья на одну тонну продукции

Наименование сырья	Ед. изм.	Расход на одну тонну продукции		Цена за единицу, руб.	Сумма, руб.	
		базовый	проект		базовый	проект
Сырье и материалы						
Бензол	т	1,1784	-	36000	42422	-
Фенол	т	-	1,0301	48000	-	49445
ИТОГО					42422	49445
Полуфабрикаты						
Водород	т.м ³	1,108	1,108	559,73	620	620
Азот	т.м ³	1	1	335,64	335	335
ИТОГО					955	955
Вспомогательные материалы						
Едкий натр	т	0,1674	0,1674	1840	308	308
Калий едкий	кг	0,04	0,04	24,47	0,98	0,98
ИТОГО					308	308
Катализаторы						
Нафтенат кобальта	кг	0,227	-	319,77	72,59	-
Катализатор Н-5-15	кг	0,076	0,076	117,65	8,94	8,94
Катализатор СМС-4	Кг	0,49	0,49	150	73,5	73,5

Продолжение таблицы 26

Наименование сырья	Ед. изм.	Расход на одну тонну продукции		Цена за единицу, руб.	Сумма, руб.	
		базовый	проект		базовый	проект
Катализатор G-33RS	кг	0,097	0,097	545	53	53
ИТОГО					208	135
Энергоресурсы						
Электроэнергия	т.кВт	1,2	1,2	405,56	486	486
Пар	Гкал	3,92	3,92	85,38	836	836
Вода речная	м ³	30	30	1,1	33	33
Конденсат паровой	т	14	14	4,93	69	69
Сумма					45320	52270

5.5 Расчёт расходов на содержание и эксплуатацию оборудования

Затраты на одну тонну продукции определяются по формуле (22):

$$P_{об.год} = \frac{P_{об.}}{M}; \quad (22)$$

Указанная стоимость оборудования условна.

Расходы на содержание и эксплуатацию оборудования приведены в таблице 27.

Таблица 27 - Расходы на содержание и эксплуатацию оборудования

Наименования пунктов расхода	Сумма, руб.	
	базовый	проект
Установка оборудования	300000	300000
Содержания и ремонт оборудования	45000	45000
Обслуживание инструментов	15000	15000
Остальные расходы	3000	3000
ИТОГО	429000	429000

При оптимизации технологического процесса получения капролактама – замене исходного сырья на бензол, сократятся расходы на содержание и эксплуатацию оборудования узла окисления циклогексана. Примем данную сумму условно равной 500000. Тогда затраты на содержание и эксплуатацию оборудования составят 0,00 руб.

5.6 Расчёт экономической эффективности внедрения методики в процесс производства капролактама

«Определим годовую прибыль от продажи готовой продукции по базовому варианту» [36]:

$$Pr_{ож, баз} = (C_{пр} - C_{н, баз}) \cdot M \quad (23)$$

где $C_{н, баз}$ – себестоимость одной тонны продукции по базовому варианту, (руб./т);

$C_{пр}$ – рыночная стоимость одной тонны продукции, (руб./т).

$$Pr_{ож, баз} = (165000 - 45320,52) \cdot 214200 = 25635344616 \text{ (руб./год)}$$

Определим налог на прибыль:

$$H_{пр} = \frac{Pr_{ож} \cdot K_{нал}}{100}; \quad (24)$$

где $K_{нал}$ – ставка налога на прибыль (24 %).

$$H_{пр} = \frac{25635344616 \cdot 24}{100} = 6152482707 \text{ (руб./год)}$$

Чистая ожидаемая прибыль от продажи:

$$Pr_{чист1} = Pr_{ож, баз} - H_{пр} \quad (25)$$

$$Pr_{чист1} = 25635344616 - 6152482707 = 19482861908 \text{ (руб./год)}$$

«Определим годовую прибыль от продажи готовой продукции по проектному варианту» [36]. Рассмотрен вариант, когда на предприятии имеется газовый хроматограф, оснащённый ПИД, но работающий с насадочными колонками. Рыночная цена целевого продукта взята условно и увеличена относительно фактической рыночной стоимости за счёт получения наиболее высокого качества.

$$Pr_{ож,пр} = (C_{пр} - C_{н,пр}) \cdot M \quad (26)$$

где $C_{н,баз}$ – себестоимость одной тонны продукции по базовому варианту, (руб./т);

$C_{пр}$ – рыночная стоимость одной тонны продукции, (руб./т).

$$Pr_{ож,пр} = (193350 - 73641,33) \cdot 214200 = 25641597114 \text{ (руб./год)}$$

Определим налог на прибыль:

$$H_{пр} = \frac{Pr_{ож} \cdot K_{нал}}{100}; \quad (27)$$

где $K_{нал}$ – ставка налога на прибыль (24 %).

$$H_{пр} = \frac{25641597114 \cdot 24}{100} = 6153983307 \text{ (руб./год)}$$

Чистая ожидаемая прибыль от продажи:

$$Pr_{чист2} = Pr_{ож,пр} - H_{пр} \quad (28)$$

$$Pr_{чист2} = 25641597114 - 6153983307 = 19487613806 \text{ (руб./год)}$$

Определим прибыль от внедрения проекта [36] (руб./год):

$$Pr_{\text{чист}} = Pr_{\text{чист}2} - Pr_{\text{чист}1} \quad (29)$$

$$Pr_{\text{чист}} = 19487613806 - 19482861908 = 4751898 \text{ (руб./год)}$$

Определим срок окупаемости проекта [36] (год):

$$T_{\text{ок}} = \frac{K_{\text{общ}}}{Pr_{\text{чист}}}; \quad (30)$$

$$T_{\text{ок}} = \frac{502641,33}{4751898,5} = 0,1 \text{ (год)}$$

«Общая текущая стоимость доходов чистой дисконтированной прибыли в течение принятого горизонта расчета определяется по формуле (31)» [36]:

$$D_{\text{ОБЩ.ДИСК}} = \sum_{t=1}^{T_r} Pr_{\text{чист}} \cdot \frac{1}{(1+E)^t}, \text{ руб.} \quad (31)$$

где T_r – принятый горизонт расчета, (лет);

E – процентная ставка на капитал (0,08).

t – первый, второй, третий и т.д. год получения прибыли в пределах принятого горизонта расчета (0,1).

$$D_{\text{общ.дох}} = \sum_{t=1}^1 4751898 \cdot \frac{1}{(1-0,08)^{0,1}} = 4791686 \text{ (руб.)}$$

Интегральный экономический эффект (чистый дисконтированный доход) определяется по формуле (32) [36]:

$$\mathcal{E}_{\text{ИИТ}} = ЧДД = D_{\text{ОБЩ.ДИСК}} - K_{\text{общ}}, \text{ руб.} \quad (32)$$

$$\mathcal{E}_{ИИТ} = 4791686 - 2581523 = 2210162 \text{ руб.}$$

«Общая стоимость доходов выше, чем текущая стоимость затрат, следовательно, проект является эффективным» [36].

Определим индекс доходности [36]:

$$ИД = \frac{Д_{общ.дох}}{К_{общ}} \quad (33)$$

$$ИД = \frac{4791686}{2581523} = 1,9$$

Индекс доходности показывает прибыль на каждый вложенный рубль.

Технико-экономические показатели разработанного проекта приведены в таблице 28. Данные, использованные для расчёта, условны.

Таблица 28 - Технико-экономические показатели проекта

Показатели	Значение показателя
Производственная мощность, т/год	214200
Себестоимость продукции, руб./т	73641,33
Капитальные вложения, руб.	2581523,33
Чистая прибыль, руб.	4751898,5
Интегральный экономический эффект	2210162,91
Срок окупаемости	2 месяца
Индекс доходности	1,9

Выводы: при внедрении методики контроля содержания побочных продуктов окисления циклогексана, возможно получать капролактамы более высокого качества, который будет иметь более высокую рыночную стоимость. Из данного расчёта эффективности следует, что при вложениях на сумму 2581523,33 руб., проект является эффективным. Срок окупаемости внедрения проекта 2 месяца.

Заключение

- Определено, что для анализа испытуемых смесей наиболее эффективным и подходящим оказался метод газожидкостной хроматографии.
- Проведены экспериментальные исследования, направленные на определение состава побочных продуктов производства капролактама
- Разработана методика качественного и количественного анализа циклогексанона-сырца и спиртовой фракции производства капролактама методом газовой хроматографии с использованием капиллярных колонок. Внедрение методики в производство капролактама для текущего контроля является актуальным и необходимым.
- При обнаружении допустимого количества примесных соединений в продуктах процесса окисления циклогексана, одним из возможных действий может являться извлечение продукта в момент образования минимального количества кислородосодержащих побочных соединений, что обеспечит более высокое качество целевого продукта.
- Проведена оценка экономической эффективности проекта. Внедрение методики определения состава побочных продуктов в текущий процесс получения капролактама может обеспечить получение более высококачественного продукта, который будет иметь более высокую рыночную стоимость. При капитальных вложениях на сумму 2581523,33 руб., проект является эффективным. Срок окупаемости внедрения проекта 2 месяца.
- В настоящее время применяются технологические системы, которые обеспечивают получение более высококачественной продукции, например, применение в качестве сырья – фенола.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. A. Romero. Dehydrogenation of Cyclohexanol to Cyclohexanone: Influence of Methylcyclopentanols on the Impurities Obtained in ϵ -Caprolactam / A. Romero, P. Yustos, A. Santos. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003, T. 42, №. 16, С. 3654 – 3661.
2. Arijit B., Amol M., Kinetic Modeling of Liquid Phase Oxidation of Cyclohexane, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Volume 81, April 2003.
3. Chaudhari S.M., Waghulde A.S., Samuel V., Bari M.L. and Chumbhale V.R.// *Res. J. Chem. Sci.* –013. V.3 (7). P.38-44.
4. D. Ji, W. Zhu, Z. Wang, G. Wang, *Catal. Commun.* 8 (2007) 1891–1895.
5. Deno N. C., Berkheimer H. E., Evans W. Z., Peterson K. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 81, №10, 2344 (1959).
6. Fridman, V. Z., and Davydov, A. A., *J. Catal.* 195, 20 (2000) and Swift, H. E., and Bozik, J. E., *J. Catal.* 12, 5 (1968).
7. H.F. Chang, M.A. Saleque, *Appl. Catal. A: Gen.* 103 (1993) 233–242.
8. Hamblet C.H. Chance F.S. Oxidation of petroleum cyclohexane, USA. pat. 2557581, 19. VI 1951. *Chem. Abstrs.*, 45, 9255h, 1951.
9. L. G. Jodra. Impurity Content and Quality Definition of Commercial ϵ -Caprolactam / L. G. Jodra, A. Romero, F. Garda-Ochoa, J. Aracll // *Department of Physical Chemistry of Industrial Processes. Faculty of Chemistry, Complutense University, Madrid, Spain* *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1981, T.20, №. 1, С. 562-566.
10. Revyakin V.A., Levanova S.V., Sirovskiy F.S. Kinetics and mechanism of dehydrochlorination of 3,4-dichlorobutene using phase-transfer catalysis. *Kinetika i kataliz [Kinetics and Catalysis]*. 1988;29(4):962-966 (in Russ.).

11. Richart J. Katnik. Gas Chromatographic Analysis of Cyclohexane Oxidation Products / Richart J. Katnik, Gary V. Johnson // Journal of Chromatographic Science. 1970, T. 8, №. 9, С. 543–545.
12. Van Asselt W. J., van Krevelen D. W., Rec. trav. Chim., 82, 429 (1965).
13. Vyawahare Y.K., Chumbhale V.R., Pardhy S.A., Samuel V., Aswar A.S.//IJCT. 2010. №17 P.43.
14. W. Czerwiński. Capillary gas chromatography of impurities in cyclohexanone / W. Czerwiński, A. Stepień // Journal of Chromofography A. – 1982, T. 241, №. 1, С. 57-60.
15. Yanovskaya L.A., Yufit S.S. Organic Synthesis in Two Phase System. Moscow: Khimiya Publ., 1982. 184 p. (in Russ.).
16. Березин И. В., Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т. Окисление циклогексана. Изд. МГУ, 1962. 456 с.
17. Все рефераты на allrefs.net [Электронный ресурс] / Хроматографические методы. Общая характеристика методов. URL: <http://allrefs.net/c39/4dwqn/> (дата обращения: 03.12.2020).
18. Гольберт К. А., Вигдергауз М. С. Введение в газовую хроматографию. 3-е изд., перераб. и доп. М. : Химия, 1990.
19. Гольберт К. А., Вигдергауз М. С. Курс газовой хроматографии. 2-е изд., М. : Химия, 1974. 220 с.
20. ГОСТ 14198-78 Циклогексан технический.
21. ГОСТ 24615-81 Циклогексанон технический.
22. ГОСТ 32507-2013. Бензины автомобильные и жидкие углеводородные смеси. Определение индивидуального и группового углеводородного состава методом капиллярной газовой хроматографии (Переиздание). М. : Изд-во стандартов, 2015.
23. Денисов Е. Т., Эмануэль Н. М., Майзус З. К. Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе, М. : «Наука», 1965. 274 с.

24. Жданук Е. Н., Крутько Э. Т., Прокопчук Н. Р. Исследования факторов, влияющих на качество капролактама. Минск : БГТУ, 2011.
25. Зенкевич И. Г., Косман В. М. Методы количественного хроматографического анализа лекарственных веществ // Изд-во СПХФА, 1999. С. 80.
26. Калия М. Л., Бенев Д., Темкин О. Н. Применение цеолитов в катализе. Тезисы Докл. III Всесоюзной Конф. М. : «Наука», 1985. 48 с.
27. Карасёва С. Я. К вопросу о качестве капролактама и полиамида / С. Я. Карасёва, Е. Л. Красных, С. В. Леванова, Г. Г. Петров, С. Я. Садивский // Российский химический журнал, 2006. № 3.
28. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного и нефтехимического синтеза. М. : Химия, 1981. 472 с.
29. Мартыненко Е.А. Изучение закономерностей щелочного гидролиза сложных эфиров в производстве циклогексанона: автореф. дис. канд. хим. наук. Самар. гос. Тех. Университет, Самара, 2015.
30. Мартыненко Е.А. Циклогексанон в производстве капролактама. Проблемы и решения / Е.А. Мартыненко, И.Л. Глазко, С.В. Леванова // Известия академии наук. Серия химическая, 2016. № 10, 2513-2521 с.
31. Новак Й. Количественный анализ методом газовой хроматографии. Пер. с англ. М. : Мир, 1978.
32. Петров А. А. Органическая химия / А. А. Петров, Х. В. Бальян, А. Т. Трощенко. М. : Москва, 1981.
33. Постоянный технологический регламент №ТР-22Б. Получение циклогексанона цеха №22. Книга 1.
34. Производство капролактама ; под ред. В. И. Овчинникова, В. Р. Ручинского. М. : Химия, 1977.
35. Производство циклогексанона и адипиновой кислоты окислением циклогексана ; под ред. М.С. Фурмана. М. : «Химия», 1967. С. 5-7.

36. Сергеев А. В. Методические указания к выпускной квалификационной работе (экономическое обоснование работы). Тольятти. : ТГУ, 2007.

37. ТУ-2423-030-00205311-05 Циклогексанол технический.

38. Хелпикс.Орг - Интернет помощник [Электронный ресурс] / Окисление циклогексана. URL:: <https://helpiks.org/6-85906.html/> (дата обращения: 12.04.2021).

39. Четайкина П.В. Химико-аналитическая параметризация процесса производства высококачественного капролактама: выпускная квалификационная работа. Тольятти. : ТГУ, 2010.