

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

Институт химии и энергетики

(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»

(наименование)

18.03.01 Химическая технология

(код и наименование направления подготовки)

Химическая технология органических и неорганических веществ

(направленность (профиль)/специализация)

## ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)

на тему: Исследование состава и метода переработки легколетучих побочных продуктов  
окисления циклогексана

Обучающийся

П.Н. Бахарев

(И.О.Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

д.х.н., доцент, А.А. Голованов

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

Тольятти 2023

## Аннотация

Выпускная квалификационная работа состоит из аннотации, аннотации на английском языке, введения, 3 разделов, заключения, списка используемой литературы и используемых источников (49 источников) и содержит 27 рисунков, 11 таблиц. Основной текст работы изложен на 52 страницах.

Объектом исследования являются спиртовые фракции производств капролактама, а также погоны и кубовые части ректификационных колонн по ее выделению.

СФПК, газовая хроматография, никелевый катализатор, гидрирование оксида циклогексена, гидролиз СФПК, производство капролактама.

Цель работы – нахождение квалифицированного применения легкокипящих побочных продуктов окисления циклогексана.

В литературном обзоре рассмотрены пути образования побочных продуктов окисления циклогексана. Синтез, свойства и химические превращения оксида циклогексена. Синтез, свойства и химические превращения транс-1,2-циклогександиола.

В результатах и обсуждениях описано:

– экспериментальное нахождение условий гидрирования оксида циклогексена над никелевым катализатором, как способ получения циклогексанона и циклогексанола;

– результаты гидролиза СФПК, как метода получения транс-1,2-циклогександиола;

– разработка метода анализа легкокипящих побочных продуктов окисления циклогексана, а также продуктов их вторичных превращений методами газовой хроматографии и хроматомасс-спектрометрии.

В экспериментальной части подробно описаны методики выполнения экспериментов, вспомогательные материалы, приборы, методики анализа и измерений.

## Abstract

The final qualifying work consists of an abstract, an abstract in English, an introduction, 3 sections, a conclusion, a list of the literature used and the sources used (49 sources) and contains 27 figures, 11 tables. The main text of the work is presented on 52 pages.

The object of the study is the alcohol fractions of caprolactam production, as well as shoulder straps and cubic parts of distillation columns for its separation.

SFPC, gas chromatography, nickel catalyst, hydrogenation of cyclohexene oxide, hydrolysis of SFPC, caprolactam production.

The aim of the work is to find a qualified application of low-boiling by-products of cyclohexane oxidation.

The ways of formation of by-products of cyclohexane oxidation are considered in the literature review. Synthesis, properties and chemical transformations of cyclohexene oxide. Synthesis, properties and chemical transformations of trans-1,2-cyclohexanediol.

The results and discussions describe:

- experimental determination of conditions for hydrogenation of cyclohexene oxide over a nickel catalyst as a method for obtaining cyclohexanone and cyclohexanol;
- results of hydrolysis of SFPC as a method of obtaining trans-1,2-cyclohexanediol;
- development of a method for the analysis of low-boiling by-products of cyclohexane oxidation, as well as products of their secondary transformations by gas chromatography and chromatomass spectrometry.

The experimental part describes in detail the methods of performing experiments, auxiliary materials, instruments, methods of analysis and measurements.

## Содержание

Введение.....	6
1 Литературный обзор .....	7
1.1 Окисление циклогексана .....	7
1.2 Синтез, свойства и химические превращения оксида циклогексена .....	13
1.3 Синтез, свойства и химические превращения циклогександиола-1,2.....	19
2 Результаты и их обсуждение.....	22
2.1 Исследование состава легкокипящих побочных продуктов окисления циклогексана, а также продуктов их вторичных превращений методами газовой хроматографии и хроматомасс-спектрометрии.....	22
2.1.1 Подбор условий разделения компонентов СФПК, погонов и кубовых частей колонн .....	23
2.1.2 Идентификация пиков основных компонентов СФПК .....	26
2.2 Гидролиз СФПК, получение транс-1,2-циклогександиола .....	31
2.3 Гидрирование оксида циклогексена, содержащегося в технических смесях производства капролактама, на никелевом катализаторе.....	32
3 Экспериментальная часть.....	37
3.1 Реактивы и вспомогательные вещества.....	37
3.2 Методы и средства измерений.....	37
3.3 Метод хромато-масс-спектрометрического анализа.....	38
3.4 Методики хроматографического анализа.....	40
3.5 Идентификация хроматографических пиков, определение линейных индексов удерживания веществ .....	42
3.6 Подготовка катализаторов гидрирования СФПК.....	43
3.7 Методика гидрирования СФПК .....	44
3.8 Методика получения транс-1,2-циклогександиола гидролизом СФПК .....	46
Заключение .....	47
Список использованной литературы и используемых источников.....	48

## Перечень сокращений и обозначений

Ам.ЦГ – транс-пентоксициклогексанол-1

Анол – циклогексанол

Анон – циклогексанон

ГХ – газовая хроматография

ГХ/МС – хромато-масс-спектрометрия

ИУ – индекс удерживания

ОЦГ – оксид циклогексена

ПВД – пламенно-ионизационный детектор

СФПК – спиртовая фракция производства капролактама

ТЦГД – транс-1,2-циклогександиол

NIST – национальный институт стандартов и технологий

## Введение

Как отечественная, так и зарубежная технология производства капролактама в основном реализована по схеме включающую в себя стадию окисления циклогексана с последующим выделением циклогексанона и циклогексанола, стадию оксимирования циклогексанона и стадию его перегруппировки в капролактамы. Многообразие химических превращений и низкая селективность процесса окисления (70-85%) приводят к образованию большого количества побочных кислородсодержащих продуктов.

Одним из отходов при стадии производства циклогексанона является спиртовая фракция производства капролактама (СФПК), представляющая собой смесь спиртов, и других кислородсодержащих веществ и применяемая в дальнейшем как растворитель для лакокрасочных материалов.

Забегая вперед, можно сказать, что в СФПК в ходе анализов было обнаружено такое вещество как оксид циклогексена, содержащаяся в ней в значительных количествах и представляющее собой интерес как сырье для производства циклогексанона и циклогексанола, для последующего возврата их в цикл производства капролактама, так и для синтеза других органических веществ.

Целью работы является, найти квалифицированный метод переработки побочных продуктов окисления циклогексана.

Задачами дипломной работы являются:

– исследование состава легкокипящих побочных продуктов окисления циклогексана, а также продуктов их вторичных превращений методами газовой хроматографии и хроматомасс-спектрометрии;

– экспериментальное нахождение условий гидрирования оксида циклогексена над никелевым катализатором, с целью максимального суммарного выхода анона и анола;

– разработка методики получения транс-1,2-циклогександиола гидролизом СФПК.

# 1 Литературный обзор

## 1.1 Окисление циклогексана

Жидкофазное каталитическое окисление циклогексана является основной стадией производства циклогексанола и циклогексанона – полупродуктов синтеза капролактама на основе бензола. Исходное вещество для этого синтеза – циклогексан получают путем гетерогенного каталитического гидрирования промышленно доступного бензола. Образующийся в результате циклогексан окисляют кислородом воздуха при умеренной температуре (рисунок 1).

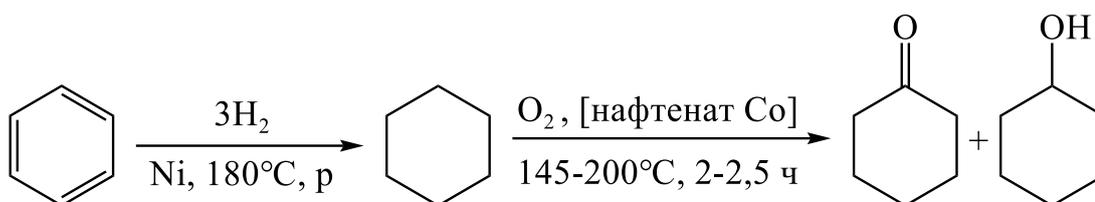


Рисунок 1 – Схема получения циклогексана и циклогексанона

Известно, что окисление углеводородов в жидкой фазе протекает по цепному механизму с вырожденным разветвлением. Цепной механизм окислительных процессов оказывается термодинамически наиболее выгодным, так как каждый из образующихся радикалов приводит к превращению молекул исходного вещества в тот или иной кислородсодержащий продукт. Основным промежуточным молекулярным продуктом окисления циклогексана является гидропероксид циклогексила (ГПЦ). Благодаря распаду на радикалы ГПС в свою очередь инициирует цепные реакции окисления циклогексана. При более глубоких стадиях окисления ГПЦ реагирует с кислотами, спиртами и кетонами образуя свободные радикалы. Таким образом, реакция окисления циклогексана до

циклогексанона и циклогексанола сопровождается множеством побочных процессов [1].

В работах М.Н. Эмануэля [2] представлена схема жидкофазного окисления циклогексана, которая показывает возможные пути образования побочных кислородосодержащих продуктов (рисунок 2).

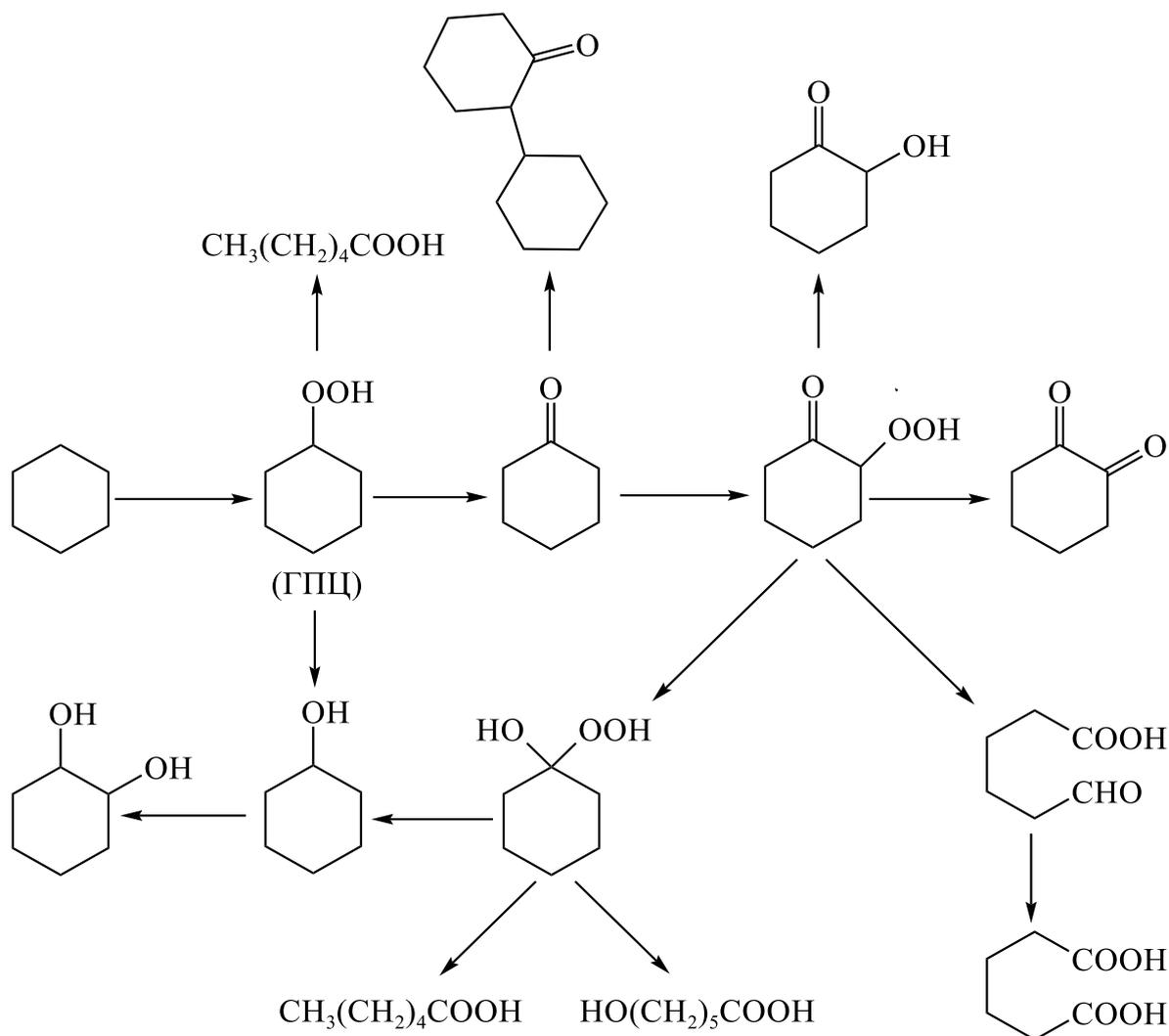


Рисунок 2 – Пути образования побочных продуктов окисления циклогексана

Из схемы следует, что ГПЦ играет ключевую роль в вырожденном разветвлении цепи, и является промежуточным продуктом на пути образования спиртов, кетонов, кислот, эфиров. Следует отметить, что ГПЦ может разлагаться как по моно-, так и по бимолекулярному механизму в зависимости от условий проведения процесса [3] (рисунок 3).

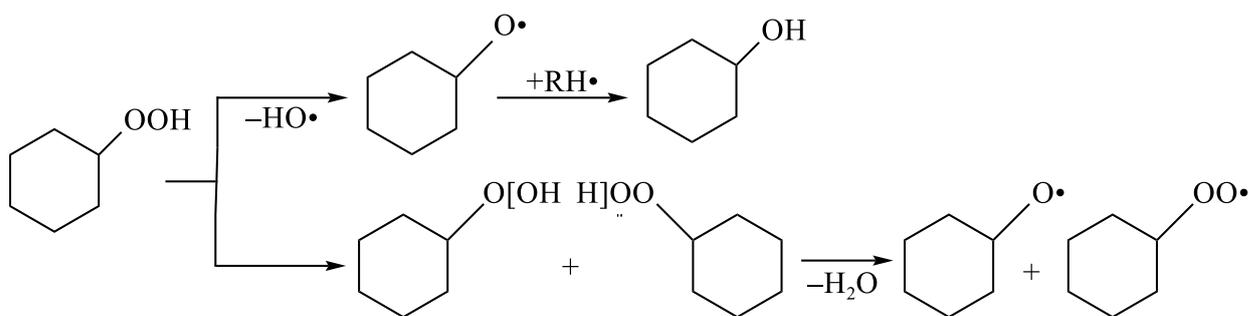


Рисунок 3 – Разложение ГПЦ по моно- и бимолекулярному механизму [2]

В последнем случае происходит ослабление связей O–O и O–H за счет образования водородных связей.

Возможно взаимодействие ГПЦ с молекулой углеводорода и радикалами (рисунок 4):

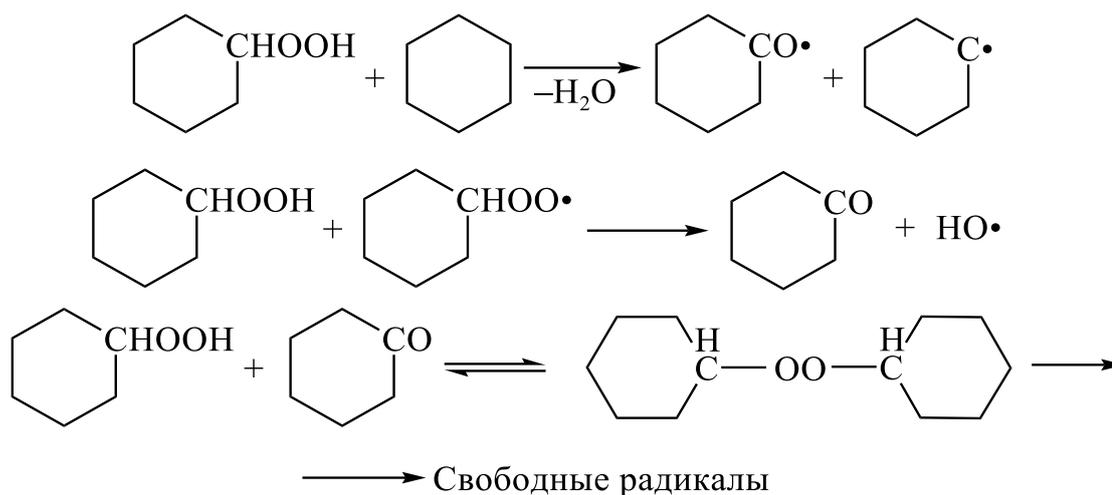


Рисунок 4 – Взаимодействие ГПЦ с молекулой углеводорода [2]

Последняя реакция свидетельствует об ускоряющем действии кетонов на распад ГПЦ на радикалы.

Установлено, что от 25 до 51 % циклогексанона образуется непосредственно консекутивным способом через циклогексанол, а остальное количество непосредственно разложением ГПЦ. Значительная же часть циклогексанола (более 50%) образуется из циклогексана по реакциям (рисунок 5):

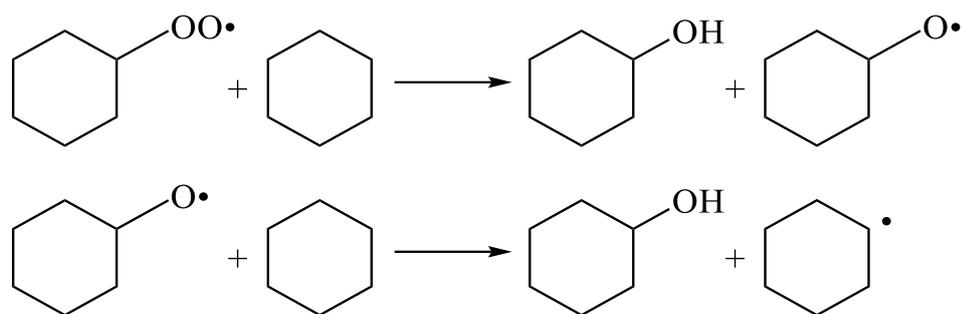


Рисунок 5 – Реакции образования циклогексанола [2]

Основные реакции окисления образовавшегося циклогексанола можно записать следующим образом (рисунок 6):

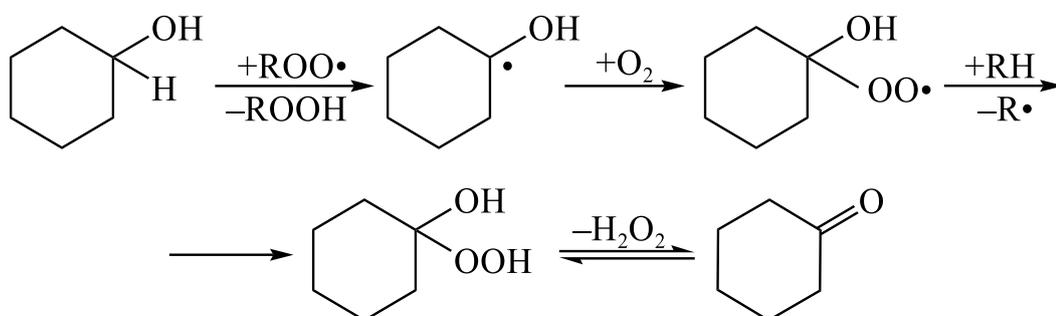


Рисунок 6 – Реакции окисления циклогексанола [2]

Главным первичным продуктом окисления циклогексанола является  $\alpha$ -кетогидропероксид циклогексила. Этот гидропероксид играет роль нового разветвляющего агента, причем более активным, чем ГПЦ [2].

Карбоновые кислоты ускоряют процесс разложения  $\alpha$ -кетогидропероксида циклогексила, что объясняется ионным механизмом реакции (рисунок 7).

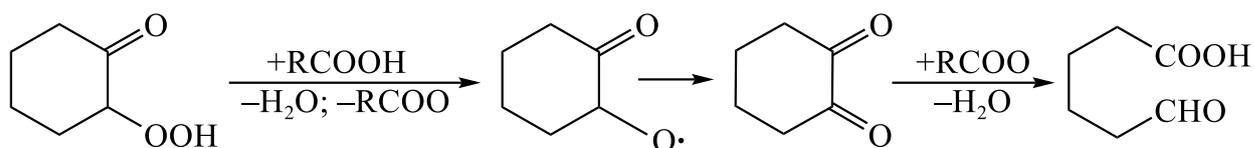


Рисунок 7 – Реакция разложения  $\alpha$ -кетогидропероксида циклогексила [2]

Наряду с превращением по ионному механизму могут происходить молекулярный и свободнорадикальный распады  $\alpha$ -кетогидропероксида циклогексила, роль которых с повышением температуры в условиях процесса должна возрастать. Например, циклогексан-1,2-дион образуется при молекулярном распаде  $\alpha$ -кетогидропероксида, а кетоспирт – свободнорадикальным путем [3] (рисунок 8).

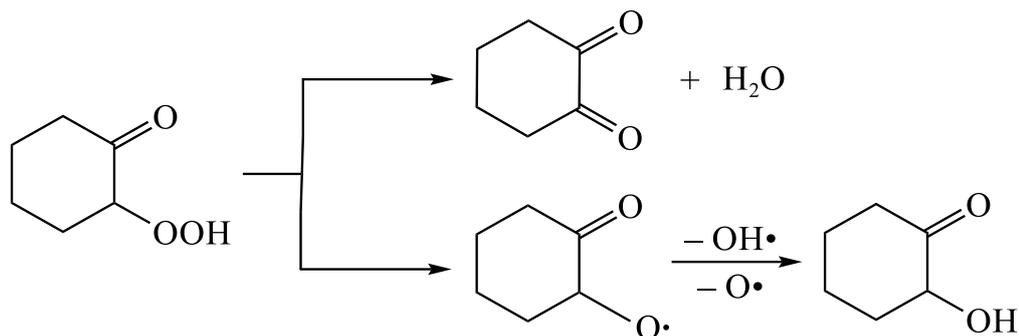


Рисунок 8 – Образование дикетона и кетоспирта [1], [2]

Таким образом, основными источниками образования побочных продуктов при окислении циклогексана являются ГПЦ, циклогексанол и циклогексанон. Продукты разложения образуются из циклогексанона при  $\beta$  – распаде перекисного радикала и  $\alpha$  – кетогидропероксида циклогексила. Основная масса побочных продуктов окисления образуется за счет сопряженного декарбоксилирования адипиновой кислоты [2].

Анализ состава продуктов окисления циклогексана показывает, что на долю гидроперекиси циклогексила, циклогексанола и циклогексанона приходится 87,4%, выход монокарбоновых кислот  $C_3$ – $C_6$  составляет 4,1% (в том числе 2,85% валериановой, 1,3% оксикапроновой кислоты, 1,2% адипиновой). Суммарное содержание циклогексильных эфиров муравьиной, масляной и валериановых кислот составляет 0,7%.

Несмотря на некоторые неясные и спорные детали общей схемы, основные пути превращения при окислении циклогексана можно считать доказанными. Пренебрегая многочисленными побочными продуктами,

образующихся в небольших количествах, упрощенную схему можно представить в следующем виде (рисунок 9):

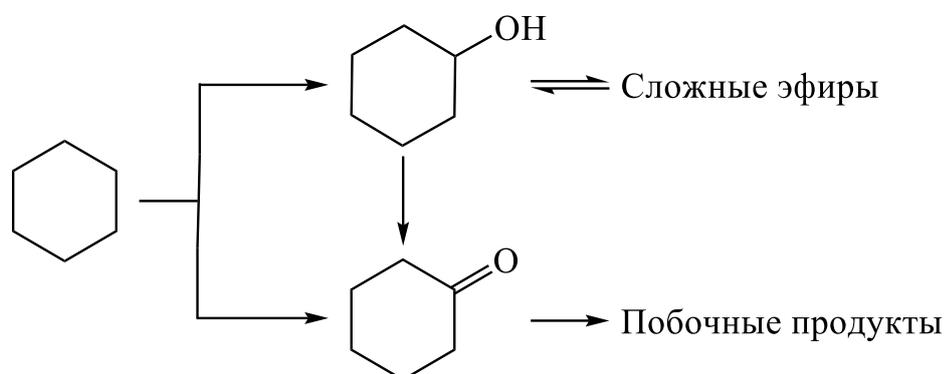


Рисунок 9 – Упрощенная схема окисления циклогексана [1]

Так же при анализе продуктов окисления циклогексана методом ГХ-МС был обнаружен такой продукт как оксид циклогексена (ОЦГ), образующийся через гидропероксид циклогексила [3] (рисунок 10).

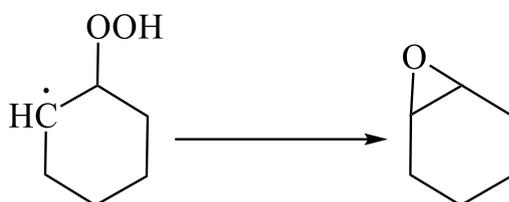


Рисунок 10 – Образование ОЦГ

ОЦГ образуется в довольно больших количествах, поэтому более подробно рассмотрим химические превращения и свойства данного вещества.

## 1.2 Синтез, свойства и химические превращения оксида циклогексена

В статье [5], описывается каталитическое окисление циклогексена с получением ОЦГ. Реакция проводилась с использованием катализатора на основе титана, нанесенного на силикагель (рисунок 11).

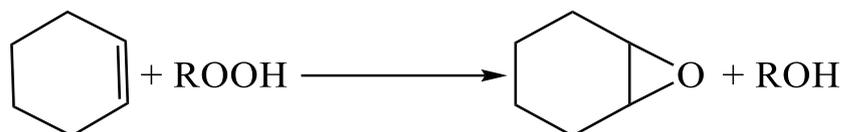


Рисунок 11 – Схема образования ОЦГ

Реакция проводилась при 25 °С в течение двух часов в дихлорметане, который использовался в качестве растворителя. Окислителями данной реакции выступают гидроперекиси. Реакция проводилась с гидропероксидом кумола, а также с трет-бутилгидропероксидом, выходы реакции равны 71 и 89 % соответственно.

Так же эпоксирирование циклогексена описывается в статье [6].

Эпоксирирование циклогексена проводилось моноперфталатом магния (ММРР) с образованием оксида циклогексена в смеси изопропанол – вода в качестве растворителя (рисунок 12).

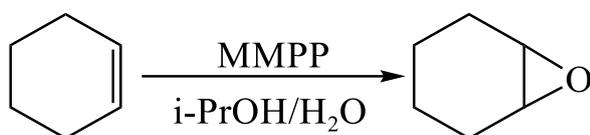


Рисунок 12 – Схема образования ОЦГ

В работе [7], описывается селективное окисление углеводородов (1–децена, циклогексена, цис–циклооктена, циклогексана, циклооктана и т.д.) в довольно мягких условиях (55 °С, 8 ч.) с высокой конверсией и

селективностью с помощью полученного нано-композитного катализатора на основе сложного оксида графена  $\text{AgFeO}_2\text{-G}$  (рисунок 13).

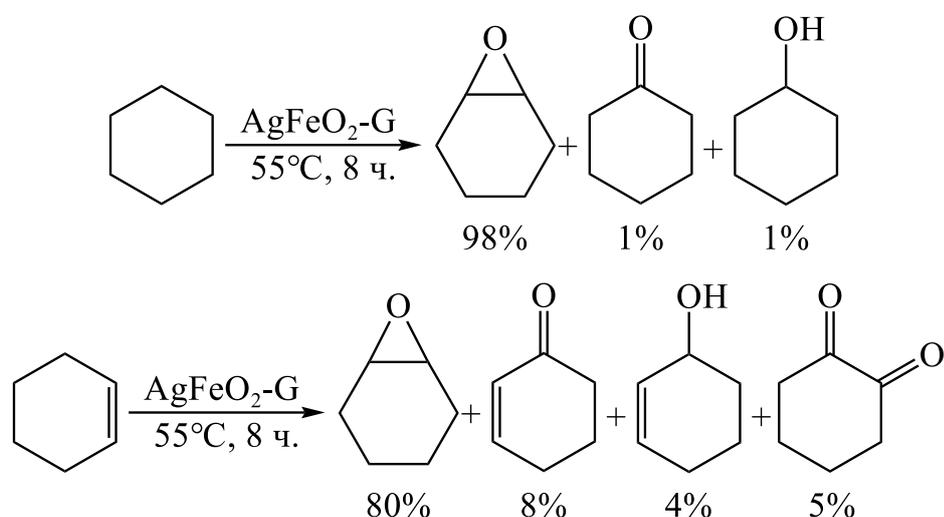


Рисунок 13 – Селективное окисление циклогексана и циклогексена

Интересной особенностью данных реакций является то, что они протекают как с добавлением растворителя (в данном случае в качестве растворителя использовался ацетонитрил) так и без добавления его, что позволяет использовать данный катализатор в так называемой «зеленой» химии.

Открытие кольца эпоксидов нуклеофильными реагентами является важным синтетическим преобразованием, поскольку оно предлагает простой и понятный подход к синтезу многих регио- и стереоселективных 1,2-дифункциональных продуктов с раскрытым кольцом.

В статье [8], рассказывается о методике региоселективного раскрытия колец эпоксидов различными нуклеофилами, такими как спирты, вода, уксусный ангидрид и амины, для получения соответствующих  $\beta$ -алкоксиспиртов, 1,2-диолов, 1,2-диацетатов и  $\beta$ -аминоспиртов в присутствии катализатора N-метилпирролидин-2-она (MPHT) (рисунок 14).

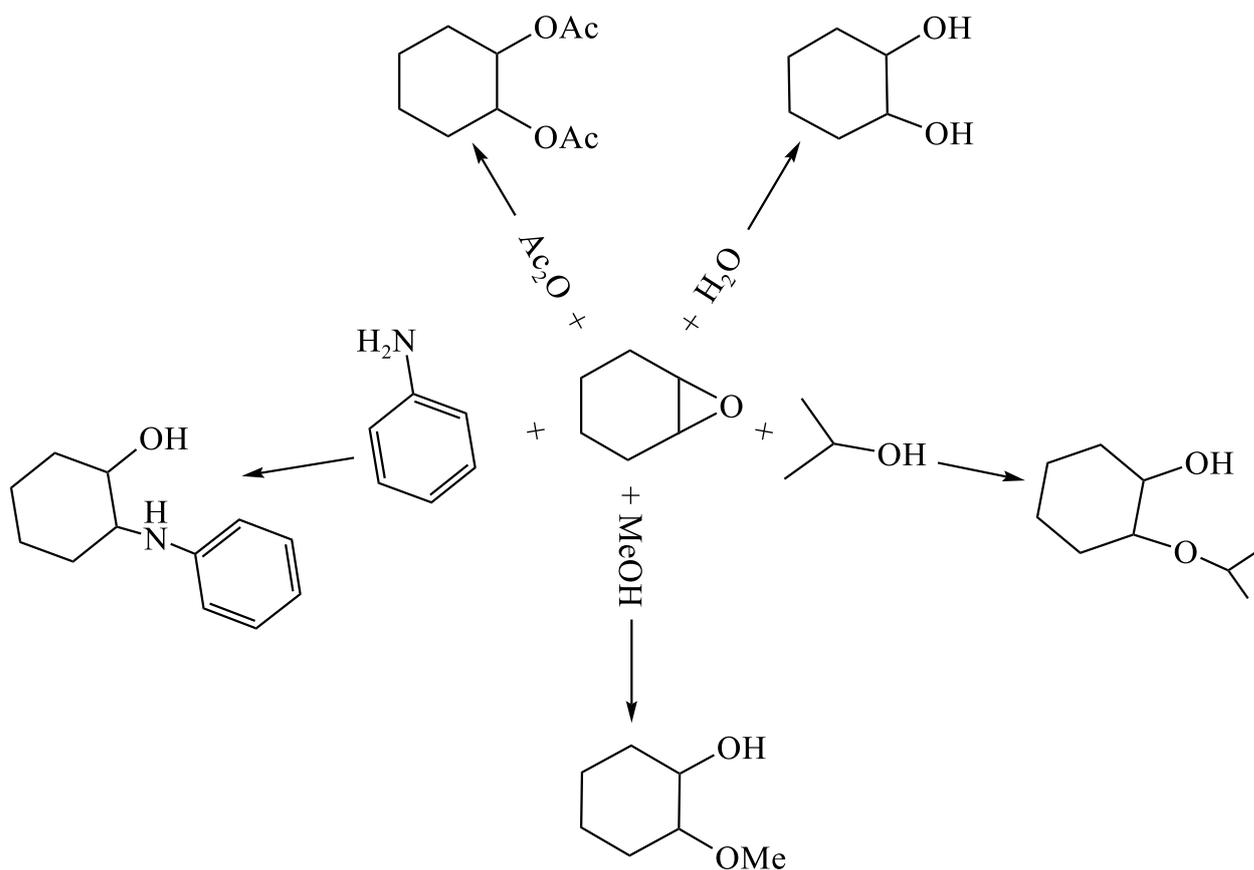


Рисунок 14 – Схема региоселективного раскрытия кольца ОЦГ

Обычно используемые способы раскрытия кольца эпоксидов нуклеофилами включают использование сильных кислот или оснований, которые имеют ряд ограничений, таких как образование нежелательных побочных продуктов и жесткие условия реакции. В данном случае выходы продуктов близки к 100%, реакции протекают при комнатных температурах без использования растворителей.

Хорошо известно, что из-за высокого напряжения оксиранового кольца эпоксиды могут легко раскрываться. Кольцо может быть раскрыто всеми видами нуклеофилов, что делает эти соединения универсальными промежуточными продуктами в органическом синтезе. Реакцию можно проводить как стехиометрически, так и каталитически. Для последнего метода, помимо применения нуклеофила с кислотой Льюиса в качестве активатора (нуклеофильный катализ) или твердых кислот (электрофильный

катализ), кольцо может быть раскрыто с использованием металлов или металлов на носителе в присутствии водорода.

В статье [9] представлены эксперименты по гидрированию ОЦГ с использованием медного катализатора и катализаторов переходных металлов палладия и родия, нанесенные на диоксид кремния. Гидрирование проводилось под давлением как в циркуляционном реакторе, так и в реакторе проточного типа с описанием путей превращения ОЦГ в зависимости от температуры при определенном катализаторе (рисунок 15).

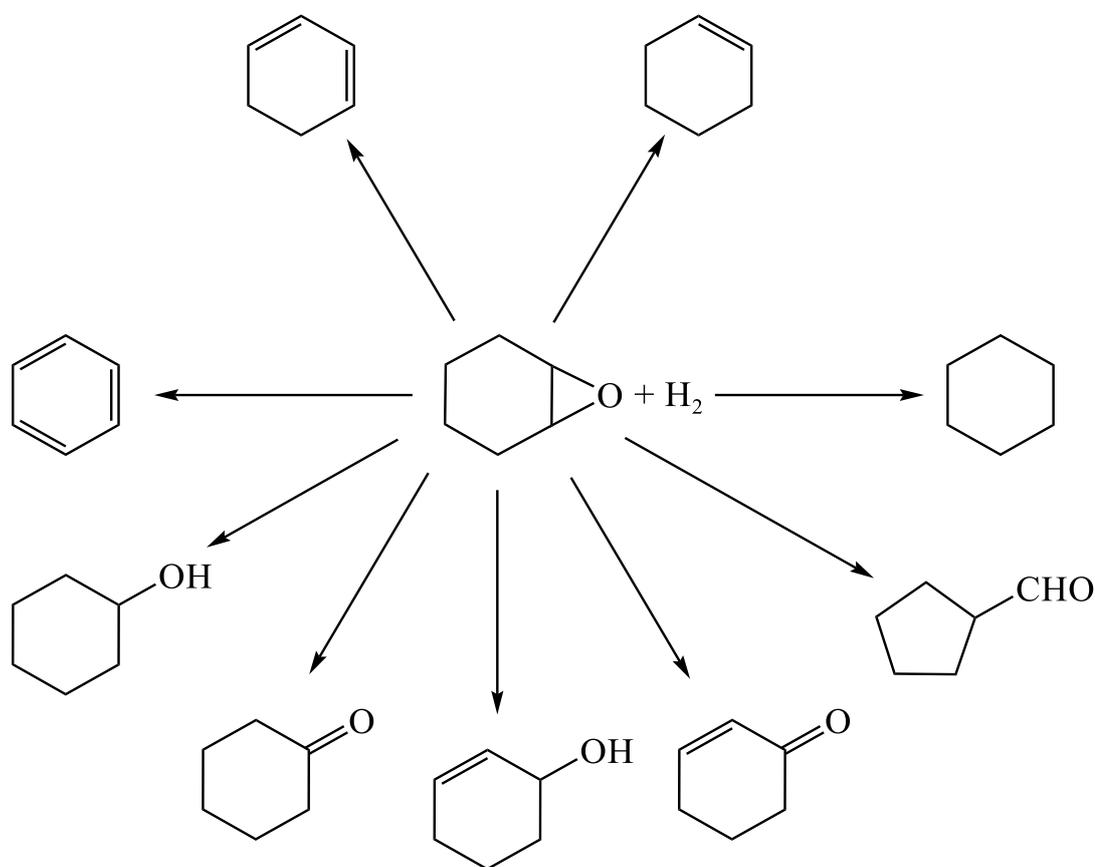


Рисунок 15 – Продукты превращений ОЦГ катализируемые металлами

В таблице 1 представлены результаты гидрирования ОЦГ на медном катализаторе в зависимости от температур и времени реакции.

Изначально реакция проводилась в потоке гелия без добавления водорода при различных температурах. Главными продуктами при температуре 403 К были циклогексанол, циклогексанон и 2-циклогексен-1-

ол. Изомеризация и гидрирование С–О связи были главными путями превращения ОЦГ.

При увеличении температуры до 523 К степень превращения увеличивается до 47%, появляются продукты дезоксигенирования и дальнейшего дегидрирования. Было отмечено, что бензол не образовывался даже при этой температуре. Также не было обнаружено никаких признаков раскрытия гетероцикла.

Превращения ОЦГ также изучались в потоке водорода при различных температурах. При температуре в 373 К и 403 К конверсия ОЦГ составляла примерно 5–7% и 42–49% соответственно. В зависимости от температуры изменяется состав продуктов гидрирования. При температуре в 373 К были обнаружены циклогексен, циклогексанол, циклогексанон и 2-циклогексен-1-ол. При температуре 403 К в небольших количествах образуется 2-циклогексен-1-он.

Образование циклогексанола происходит значительно быстрее, чем циклогексанона, как при 373 К, так и при 403 К. При более высоких температурах скорости образования циклогексена, циклогексанона, циклогексанолола были одинаковы.

Продукты, образование которых не наблюдалось при более низких температурах (1,3-циклогексадиен и циклопентенкарбальдегид), появляются при 443 К. Циклопентенкарбальдегид образовывался с низкой скоростью при 443 К, но при температуре в 523 К (210-минутный отбор проб) его количество значительно увеличилось.

Таблица 1 – Составы продуктов гидрирования ОЦГ с медным катализатором при 403 К

Состав продуктов гидрирования, мол. %							
Время, мин	5	20	35	50	65	120	210
Циклогексен	32,2	20,0	10,3	9,6	9,5	8,2	5,8
Циклогексанол	21,1	35,6	37,0	29,3	26,5	10,6	8,2
Циклогексанон	0,5	0,6	0,8	1,5	2,7	16,8	18,9
2-Циклогексен-1-ол	0,3	0,6	1,0	1,7	2,6	8,0	11,1

Продолжение таблицы 1

Состав продуктов гидрирования, мол. %							
2-Циклогексен-1-он	0,3	0,6	0,7	0,5	0,5	0,4	1,3
Степень превращения, %	54,4	57,4	49,8	42,6	41,8	44,4	45,3

Таблица 2 – Составы продуктов гидрирования ОЦГ с медным катализатором при 523 К

Состав продукта гидрирования, мол. %							
Время, мин	5	20	35	50	65	120	210
Циклогексен	31,7	24,3	22,7	20,2	19,9	17,7	11,0
1,3-Циклогексадиен	0	0	0	0	0	0	0,5
Бензол	0,5	1,1	1,2	1,2	1,0	1,1	0
Циклогексанол	56,4	61,2	61,8	61,7	62,0	59,5	27,0
Циклогексанон	4,7	5,7	5,7	6,8	6,5	9,4	36,0
2-Циклогексен-1-он	0	0	0	0	0	0	0,4
Циклопентен-карбальдегид	0	0	0	0	0	0,4	6,0
Степень превращения, %	93,3	92,3	91,4	89,9	89,4	88,1	85,4

ОЦГ значительно быстрее реагировал на Pd/SiO<sub>2</sub> и Rh/SiO<sub>2</sub>, чем на Cu/SiO<sub>2</sub> (таблица 3 и 4). Степени превращения были близки к 100% и в некоторых случаях достигали этого значения на обоих катализаторах.

В ходе опытов было обнаружено всего три продукта: циклогексан, циклогексанон и циклогексанол. Циклогексан был получен путем деоксигенации, циклогексанон был продуктом изомеризации по С–О связи в ОЦГ, циклогексанол образуется за счет разрыва С–О связи и дальнейшего ее гидрирования.

Было обнаружено, что гидрирование являлось преобладающим путем превращения на обоих металлах. На палладиевом катализаторе преобладал путь изомеризации, в то время как дезоксигенация проходила более лучше при использовании родиевого катализатора.

Таблица 3 – Составы продуктов гидрирования ОЦГ с палладиевым катализатором при 403 К

Состав продукта гидрирования мол. %					
Время, мин	5	20	35	50	65
Циклогексан	3,4	1,0	0,5	0,3	0,1
Циклогексанол	88,6	96,1	97,3	97,7	98,0
Циклогексанон	2,7	2,2	2,2	2,0	1,9
Степень превращения, %	94,7	99,3	100	100	100

Таблица 4 – Составы продуктов гидрирования ОЦГ с родиевым катализатором при 403 К

Состав продукта гидрирования, мол. %					
Время, мин	5	20	35	50	65
Циклогексан	26,4	19,3	14,4	10,7	10,3
Циклогексанол	71,6	77,5	83,5	88,7	89,1
Циклогексанон	0,6	0,5	0,7	0,4	0,5
Степень превращения, %	98,6	97,3	98,6	99,8	99,9

Таким образом было установлено, что ОЦГ обладает высокой реакционной способностью в присутствии катализаторов. В целом, картина для каждого из испытанных катализаторов схожая. В присутствии водорода установлено три типа реакции, каждая из которых приводит к раскрытию оксиранового кольца. Это происходит либо за счет дезоксигенации, либо за счет разрыва одной С–О связи посредством изомеризации или гидрирования.

### **1.3 Синтез, свойства и химические превращения циклогександиола-1,2**

N. Iranpoor в своей статье [10] описывает регио- и стереоселективное раскрытие кольца циклических эпоксидов в спиртах, воде и уксусной кислоте, с использованием каталитического количества гетерогенного катализатора трис[тринитратоCe(IV)]парапериодата (ТТСРР), представляющий собой церий нанесенный на полимерный носитель (рисунок 16).

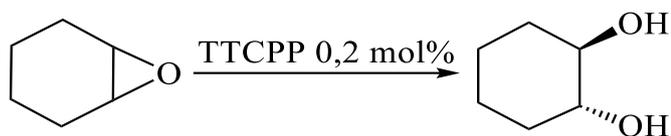


Рисунок 16 – Получение транс-1,2-циклогександиола

Синтез проводится при комнатной температуре в воде или в смеси ацетонитрил/вода в течение часа. После реакцию смесь насыщают хлоридом натрия и экстрагируют эфиром, перекристаллизовывают и получают желаемый продукт с выходом 80-90%.

В статье [11] представлена методика синтеза адипальдегида из циклогександиола.

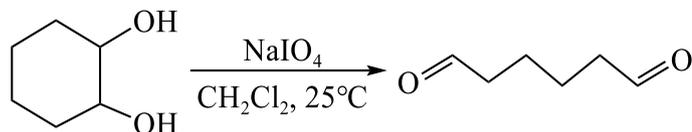


Рисунок 17 – Образование адипальдегида

Раствор периодата натрия в горячей воде добавляют к силикагелю и энергично перемешивают. Затем к получившейся суспензии по каплям добавляют раствор циклогександиола в дихлорэтано и энергично перемешивают в течение суток при комнатной температуре. После удаления дихлорэтана, адипальдегид был получен в виде бесцветного масла с выходом 75%.

В патенте [12] представлена методика по синтезу циклопентен-1-карбальдегида из циклогександиола.

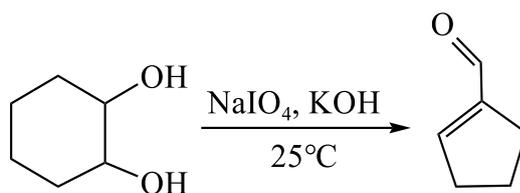


Рисунок 18 – Образование циклопентен-1-карбальдегида

К кислому раствору периодата натрия в воде добавляют раствор 1,2-циклогександиола в этиловом эфире. Смесь энергично перемешивают в течение получаса при комнатной температуре. После добавления водного раствора КОН реакционную смесь перемешивают еще в течение 1 часа. Полученную смесь экстрагируют этиловым эфиром. В дальнейшем из реакционной смеси был удален растворитель с получением циклопентен-1-карбальдегида в виде желтого масла

В статье [13] описывается простое образование индолов из анилинов и диолов с использованием простого и доступного катализатора Ni/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в присутствии паратолуолсульфоновой кислоты (ПТСК) (рисунок 19).

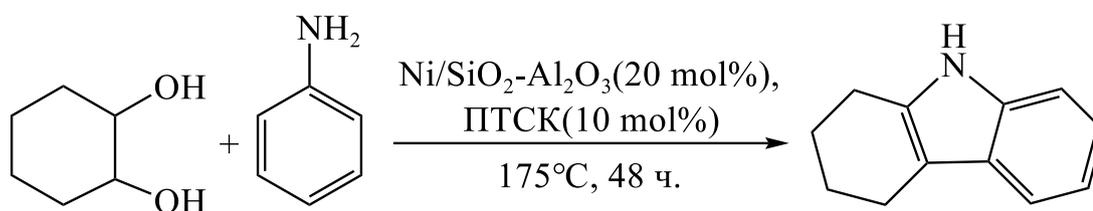


Рисунок 19 – Образование индола

Смесь циклогександиола-1,2, Ni/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, анилина и ПТСК перемешивают при температуре 175°C в течение 48 ч. По истечении этого времени, реакционную смесь разбавляют этилацетатом, фильтруют от катализатора и концентрируют. В дальнейшем смесь разделяют методом флеш-хроматографии с получением уже готового продукта с выходом 48–50 %.

Таким образом, в ходе литературного обзора были рассмотрены основные пути и условия, влияющие на образование побочных продуктов окисления циклогексана. Также были рассмотрены синтез, свойства и химические превращения оксида циклогексена, представляющий собой интерес как сырье для производства циклогексанона и циклогексанола. Синтез, свойства и химические превращения циклогександиола-1,2.

## 2 Результаты и их обсуждение

### 2.1 Исследование состава легкокипящих побочных продуктов окисления циклогексана, а также продуктов их вторичных превращений методами газовой хроматографии и хроматомасс-спектрометрии

Спиртовая фракция производства капролактама является крупнотоннажным побочным продуктом, получаемым в процессе ректификации продуктов окисления циклогексана. Без стадии выделения спиртовой фракции не обходится ни одно производство капролактама.

Для исследования состава были рассмотрены образцы СФПК с разных предприятий (таблица 5), а также погоны и кубовые части колонн по ее выделению (рисунок 20).

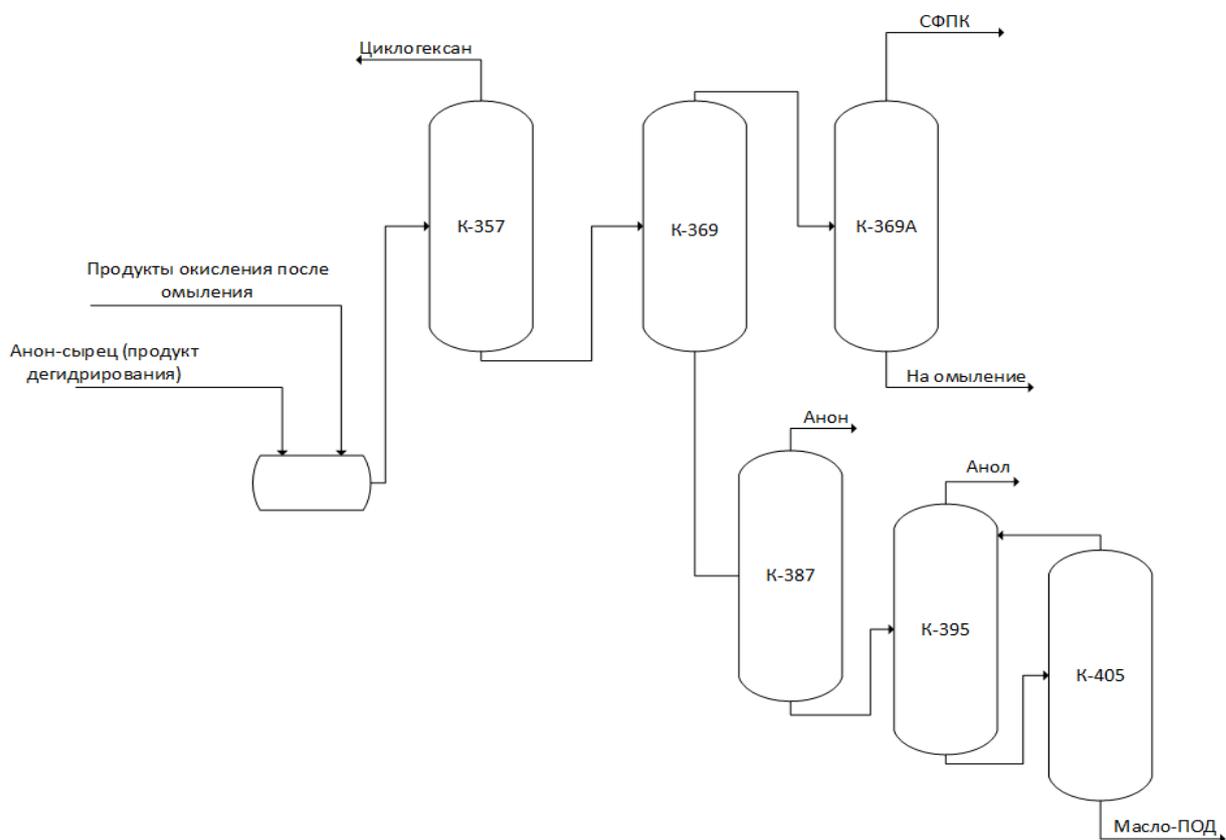


Рисунок 20 – Схема выделения СФПК «ПАО КуйбышевАзот»

Таблица 5 – Образцы СФПК, погонов и кубовых частей колонн

№ образца	Наименование	Предприятие	Год отбора
1	СФПК	ПАО «КуйбышевАзот»	2022
2	СФПК	ПАО «КуйбышевАзот»	2015
3	СФПК	ОХК «ЩекиноАзот»	2013
4	Дистиллят колонны К-369А	ПАО «КуйбышевАзот»	2023
5	Кубовая жидкость колонны К-357	ПАО «КуйбышевАзот»	2023

Согласно литературным данным [1, 14–17], СФПК содержит в своем составе такие вещества как: циклогексан, амиловый, изоамиловый, изопропиловый, бутиловый, изобутиловый спирты, гептаноны, циклопентанон, циклопентанол, анон, анол, циклогексенон, циклогександион, циклогександиол, этилциклогексильный эфир и ряд других кислородсодержащих компонентов, а также целый ряд неидентифицированных соединений.

### **2.1.1 Подбор условий разделения компонентов СФПК, погонов и кубовых частей колонн**

Согласно ТУ ПАО «КуйбышевАзот» анализ СФПК проводится на газовом хроматографе с катарометром и трехметровой насадочной колонкой, заполненной 20% Carbowax 20M на хроматоне; температура колонки 110 °С, газ-носитель – гелий (таблица 6). Расчет хроматограммы производится методом внутренней нормализации площадей хроматографических пиков.

Нами было определено, что данный режим не позволяет полностью разделить компоненты СФПК (рисунок 21), следовательно, полученные результаты не будут адекватными составу проб. Поэтому целесообразно использовать для данного анализа капиллярную колонку с неподвижной жидкой фазой (ГЖХ) средней полярности.

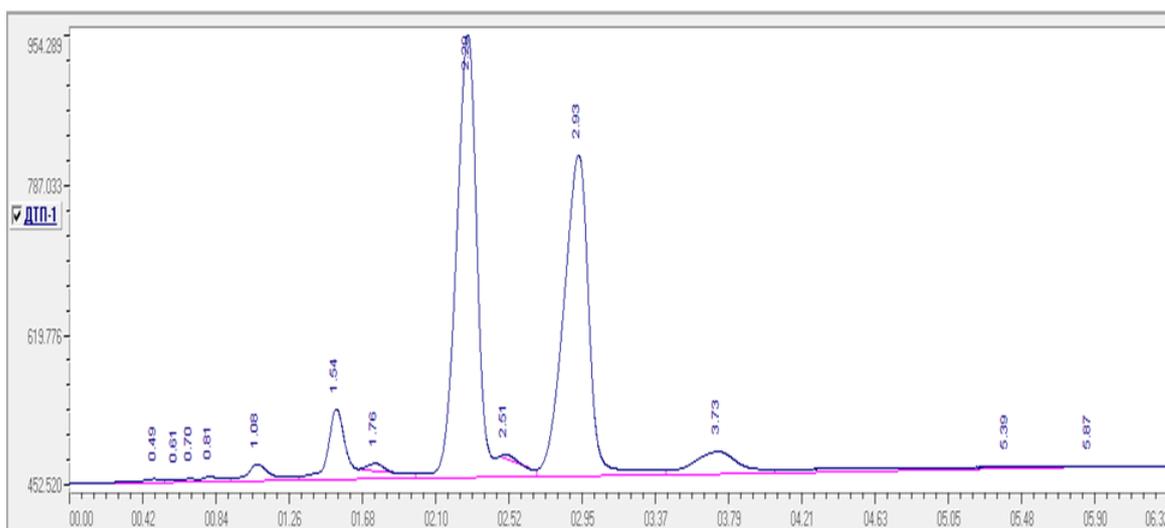


Рисунок 21 – Хроматограмма дистиллята колонны К-369А на насадочной колонке с катарометром

Подбор условий разделения компонентов СФПК был произведен на хроматографе «Кристаллюкс – 4000М» с капиллярной кварцевой колонкой Carbowax-20М и пламенно ионизационным детектором (ПИД, наиболее чувствителен к низким концентрациям).

Газ-носитель: гелий.

Колонка: капиллярная, кварцевая, заполненная полярным сорбентом (Полиэтиленгликоль), длиной 50 м, внутренним диаметром 0,2 мм, толщиной плёнки сорбента 0,4 мкм.

Таблица 6 – Режим работы хроматографа, с капиллярной колонкой Carbowax 20М

Температура колонки	Начальная 50 °С, затем подъем со скоростью 5°/мин до 240 °С
Температура детектора	250 °С
Температура испарителя	250 °С
Скорость подачи газа-носителя	10 мл/мин
Скорость подачи воздуха	600 мл/мин
Скорость подачи водорода	60 мл/мин
Давление	2,3 атм

Так как у компонентов СФПК широкий диапазон температур кипения, и многие вещества имеют близкие температуры кипения, было решено производить анализ в программируемом режиме, с повышением температуры колонки 5 °С в минуту, что обеспечивает полное разрешение пиков многокомпонентной, сложной по составу исследуемой смеси, при относительно небольшом времени анализа в 40 минут (рисунок 22).

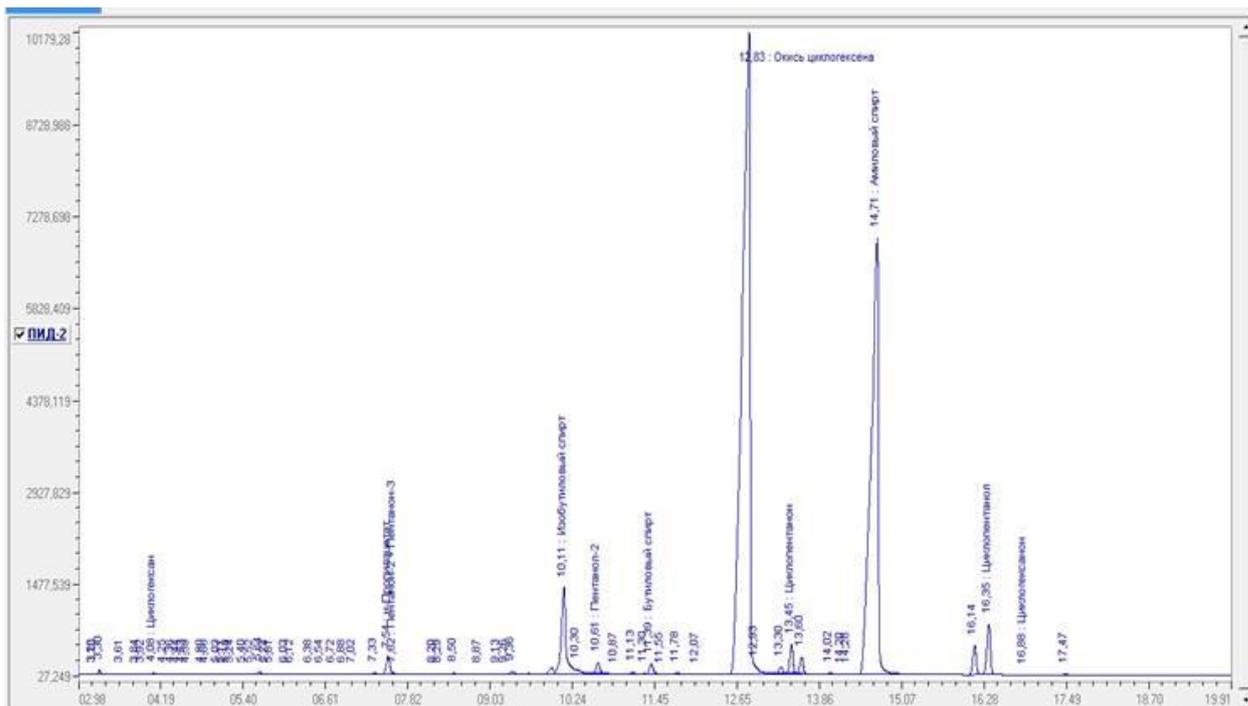


Рисунок 22 – Хроматограмма дистиллята колонны К-369А на капиллярной колонке Carbowax 20M с ПИД

Для анализа тяжелых веществ, входящих в состав СФПК, а также продуктов ее вторичных превращений была использован хроматограф с колонкой заполненной ПДМС (полидиметилсилоксан) (таблица 7), что позволяет существенно сократить время анализа (рисунок 23).

Газ-носитель: гелий.

Колонка: капиллярная, кварцевая, заполненная неполярным сорбентом (полидиметилсилоксан), длиной 25 м, внутренним диаметром 0,33 мм, толщиной плёнки сорбента 0,5 мкм.

Таблица 7 – Режим работы хроматографа, колонкой заполненной ПДМС.

Температура колонки	Начальная 100 °С, затем подъем со скоростью 10°/мин до 300 °С
Температура детектора	320 °С
Температура испарителя	320 °С
Скорость подачи газа-носителя	10 мл/мин
Скорость подачи воздуха	600 мл/мин
Скорость подачи водорода	60 мл/мин
Давление	2,3 атм

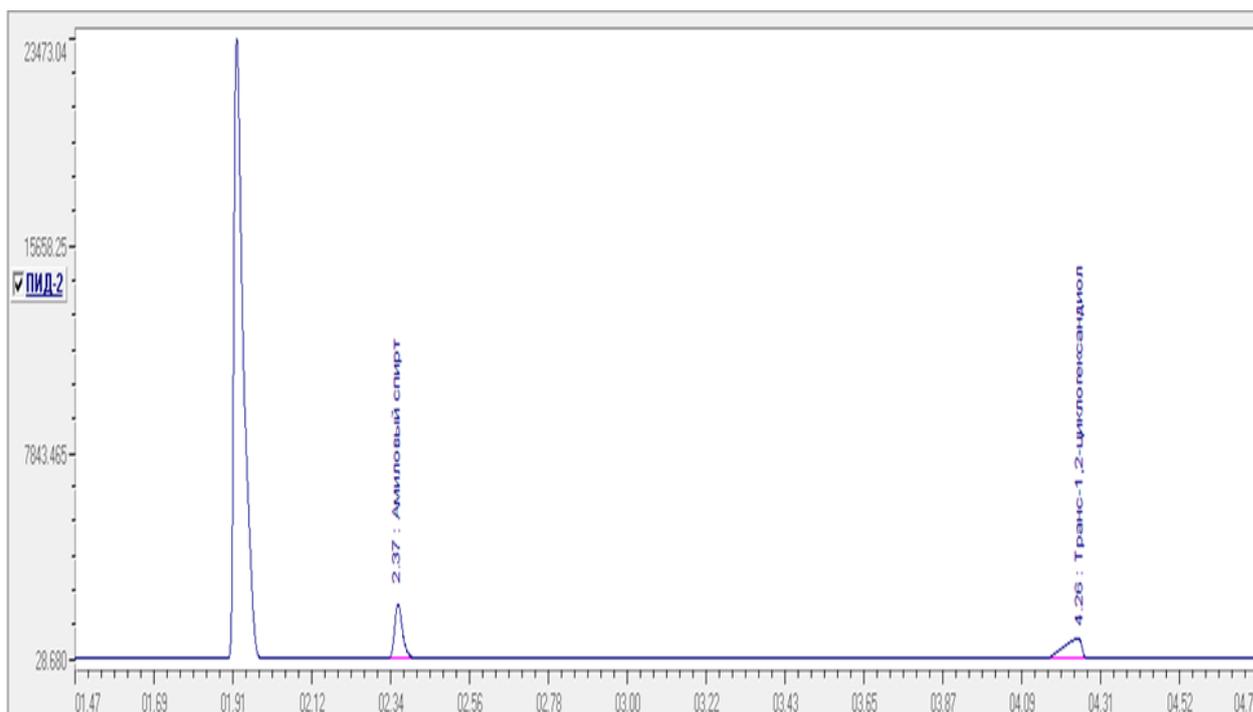


Рисунок 23 – Хроматограмма смеси амилового спирта с транс-1,2-циклогександиола в ацетоне (первый пик) на колонке с ПДМС

### 2.1.2 Идентификация пиков основных компонентов СФПК

После подбора оптимальных хроматографических условий следующей задачей являлось идентификация пиков основных компонентов СФПК, примесей и микропримесей. Была проведена идентификация соединений, из которых состоит СФПК и погоны основных колонн производства. Для этого использовались:

- метод внешнего стандарта, где хроматографировались чистые вещества, предполагаемо входящие в состав СФПК. Для этого были

использованы доступные органические вещества: циклогексан, циклогексен, бутиловый, амиловый, этиловый спирты, циклогексанон, циклогексанол и др.

– проводилась идентификация компонентов исследуемой смеси с помощью линейных индексов удерживания (ИУ). При сравнении данных показателей с литературными базами данных, можно судить о правильности идентификации вещества. Однако идентификация вещества, определенного при помощи ИУ, также должна быть уточнена при помощи других независимых методов.

– также анализируемые СФПК были подвергнуты анализу хроматомасс-спектрометрии. Данный метод позволяет более точно определить качественное содержание компонентов, по сравнению с обычной газовой хроматографией. Анализы были выполнены на газовом хроматомасс-спектрометре GCMS-QP2010 Ultra фирмы Shimadzu.

В таблице 8 представлены результаты идентификации входящих в состав СФПК веществ.

Таблица 8 – Идентификация входящих в состав СФПК веществ

№ компонента	Время удерживания, мин	Индексы удерживания		Характеристики ионов в МС	Результат идентификации
		Экспериментальный	Литературный [ссылка]		
1	4.10	732	726 [18]	–	Циклогексан
2	4.87	821	811 [19]	82 (44.5), 67 (100), 54 (70.8), 39 (26.9).	Циклогексен
3	6.64	938	934 [21]	–	Этанол
4	6.98	955	959 [22]	84 (2.0), 78 (100), 52 (17.0), 39 (9.3).	Бензол
5	7.58	986	992 [23]	73 (13.9), 61 (28.4), 43 (100), 41 (7.7), 30 (0.7).	н-Пропилацетат
6	7.65	989	984 [24]	86 (16.8), 71 (8.8), 58 (9.4), 43 (100), 41 (7.2).	Пентанон-2
7	8.29	1017	1012 [25]	59 (22.8), 45 (100), 41 (17.4) 30 (3.7).	Бутанол-2
8	8.61	1030	1036 [26]	–	Пропанол-1
9	9.33	1058	1043 [27]	91 (100), 65 (14.5), 51 (6.6), 32 (2.9).	Толуол
10	10.10	1089	1090 [28]	–	Изобутиловый спирт
11	10.19	1093	1089 [29]	72 (22.2), 56 (97.8), 44 (100), 41 (78.5), 30 (1.4).	Гексаналь
12	10.69	1111	1122 [30]	73 (8.4), 59 (36.4), 45 (100), 31 (17.4), 30 (4.8).	Пентанол-2
13	11.31	1132	1131 [31]	114 (14.3), 71 (73.2), 43 (100), 41 (21.8), 31 (1.43).	Гептанон-4
14	11.43	1137	1136 [32]	73 (1.7), 56 (100), 43 (57.5), 31 (71.0), 30 (13.7).	Бутанол-1
15	11.71	1145	1139 [33]	106 (5.9), 91 (100), 77 (10.1), 65 (11.5), 51 (10.4).	Этилбензол

Продолжение таблицы 8

№ компонента	Время удерживания, мин	Индексы удерживания		Характеристики ионов в МС	Результат идентификации
		Экспериментальный	Литературный [ссылка]		
16	12.02	1157	1155 [34]	104 (7.1), 85 (23.9), 72 (18.1), 57 (100), 43 (29.7), 41 (11.7)	Гептанон-3
17	12.22	1164	1163 [35]	–	4-Метилпентан-2-ол
18	12.73	1175	1160 [36]	98 (2.9), 97(13.8), 83 (100), 69 (30.2), 41 (52.0) 30 (0.5)	ОЦГ
19	12.92	1188	1182 [37]	–	Гептанон-2
20	13.28	1201	1200 [38]	–	Изоамиловый спирт
21	13.50	1208	1186 [39]	83 (7.1), 84 (50.5), 55 (100), 56 (28.6), 41 (27.5), 36 (0.2)	Циклопентанон
22	14.56	1242	1240 [40]	70 (56.8), 57 (25.5), 42 (100), 41 (66.6), 30 (7.8)	Пентанол-1
23	16.53	1306	1323 [41]	86 (4.9), 71 (3.1), 57 (100), 44 (27.1), 41 (12.2), 30 (2.27)	Циклопентанол
24	16.91	1319	1314 [42]	98 (47.2), 70 (22.8), 69 (32.4), 55 (100), 41 (30.0)	Циклогексанон
25	17.85	1349	1345 [43]	96 (5.7), 83 (6.6), 56 (100), 55 (73.8), 41 (58.7)	Гексанол-1
26	19.53	1405	1394 [44]	82 (44.8), 57 (100), 44 (23.9), 41 (16.2), 30 (1.7)	Циклогексанол
27	21.28	1454	1410 [45]	–	Циклогекс-2-ен-1-он
28	21.50	1472	1479 [46]	–	Циклогекс-2-ен-1-ол
29	31.44	–	–	127 (30), 100 (13.6), 99 (50.2), 98 (38.2), 97 (23.8), 70 (100), 57 (84.7), 43(92.6).	транс-Пентоксициклогексанол -2
30	34.62	–	–	97 (10.1), 98 (32.2), 70 (100), 57 (68.0), 41 (31.8), 30 (3.4)	транс-1,2-Циклогександиол

После подбора оптимальных хроматографических условий и идентификации как предполагаемых, так и входящих в состав СФПК веществ, можно судить о содержании их в представленных на исследование образцах, указанных в таблице 9.

Таблица 9 – Составы образцов

№ образца (таблица 5)	Содержание, % масс				
	1	2	3	4	5
Циклогексан	0.11	–	0.78	0.03	–
Циклогексен	–	–	1.08	–	0.02
трет-Бутиловый спирт	1.10	–	–	–	–
Метанол	0.10	0.04	0.04	–	0.03
Бензол	0.52	–	0.09	–	–
н-Пропилацетат	0.62	0.04	1.92	0,67	0.42
Пентанон-2	0.29	–	–	–	–
Бутанол-2	0.89	0.01	–	–	–
Пропанол-1	0.04	0.04	0.16	0.03	0.05
Толуол	0.14	–	0.07	0.02	0.15
Изобутиловый спирт	2.14	0.37	1.76	4.94	0.60
Гексаналь	0.09	0.18	–	–	–
Пентанол-2	0.79	0.56	0.40	0.44	0.65
Гептанон-4	0.06	0.28	–	–	–
Бутанол-1	1.73	2.37	0.66	0.36	1.09
Этилбензол	0.13	–	–	–	–
Гептанон-3	0.04	–	1.22	–	–
4-Метилпентан-2-ол	–	–	0.62	–	–
ОЦГ	29.65	0.12	13.52	54.26	45.32
Гептанон-2	0.11	–	–	–	–
Изоамиловый спирт	1.16	–	0.03	0.19	0.39
Циклопентанон	0.59	0.14	0.24	0.92	0.44
Пентанол-1	33.21	37.91	23.95	33.57	35.18
Циклопентанол	3.95	4.31	1.52	1.79	3.74
Циклогексанон	11.51	0.08	25.91	–	4.28
Гексанол-1	–	–	0.07	–	0.05
Циклогексанол	0.76	1.39	0.23	0.13	0.29
Циклогекс-2-ен-1-он	–	15.27	–	–	–
Циклогекс-2-ен-1-ол	–	1.15	–	–	–
транс- Пентоксициклогексанол- 2	0.63	18.80	6.47	0.14	0.72
транс-1,2- Циклогександиол	0.79	1.49	9.87	0.12	0.29

Таким образом, можно сделать вывод, что использование насадочных колонок для хроматографического анализа СФПК является не целесообразным и малоэффективным (пики не четкие и плохо разделяются), в отличие от представленного нами метода капиллярной газовой хроматографии, при котором происходит полное разделение компонентов исследуемых смесей.

Также с помощью представленного метода анализа и метода ГХ–МС в исследуемых образцах было обнаружено новые вещества, не упоминавшиеся ранее в литературных источниках по данной теме, такие как оксид циклогексена (ОЦГ) и транс-пентоксициклогексанол-2 содержащиеся в некоторых образцах в значительных количествах.

## **2.2 Гидролиз СФПК, получение транс-1,2-циклогександиола**

Транс-1,2-циклогександиол находит широкое применение в различных областях химического производства, например, в синтезе стабилизаторов синтетического каучука, для желатинизации органических жидкостей, так же является полупродуктом в органическом синтезе. Находит широкое применение при производстве лекарственных препаратов и душистых веществ.

Была разработана методика получения транс-1,2-циклогександиола из ОЦГ, методом гидролиза СФПК в присутствии водного раствора соляной кислоты в качестве катализатора. В ходе эксперимента было установлено, что конверсия ОЦГ близка к 100 % уже через 20 минут после начала реакции. Выход ТЦГД на прореагировавший ОЦГ равен 30,9 %.

Также проводилась реакция без участия соляной кислоты (перемешивание с водой на водяной бане). Установлено, что в отсутствие кислоты реакция не идет.

### 2.3 Гидрирование оксида циклогексена, содержащегося в технических смесях производства капролактама, на никелевом катализаторе

В ходе анализа, было идентифицировано вещество ОЦГ, содержащийся в исследуемых образцах в значительных количествах и представляющий собой интерес как сырье для производства циклогексанона и циклогексанола, с целью возврата данных веществ в цикл производства капролактама.

Из-за высокого напряжения оксиранового кольца содержащегося в ОЦГ, его можно легко раскрыть. Согласно литературным данным [9] реакцию можно провести как стехиометрически, так и каталитически. В последнем случае оксирановое кольцо может быть раскрыто с использованием металлов на носителе в присутствии водорода. В нашем случае был использован никель на оксиде алюминия с содержанием никеля 28 % в пересчете на оксид никеля (рисунок 24).

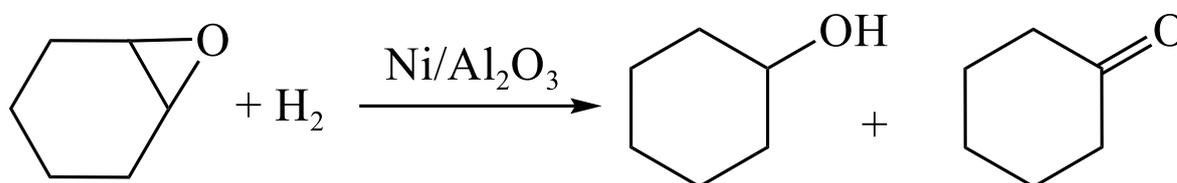


Рисунок 24 – Реакция гидрирования ОЦГ над никелевым катализатором

Было произведено экспериментальное нахождение условий гидрирования, обеспечивающих максимальный выход суммы анона и анола, в пересчете на пропущенный через реактор гидрирования образец № 4, так как исходя из исследований в нем максимальное содержание ОЦГ (54,26 %).

На рисунках 25-26 представлены графики зависимостей выхода анона и анола от температуры и от потока водорода, поступающего в реактор, при подаче в него спиртовой фракции 0,21 г/мин.

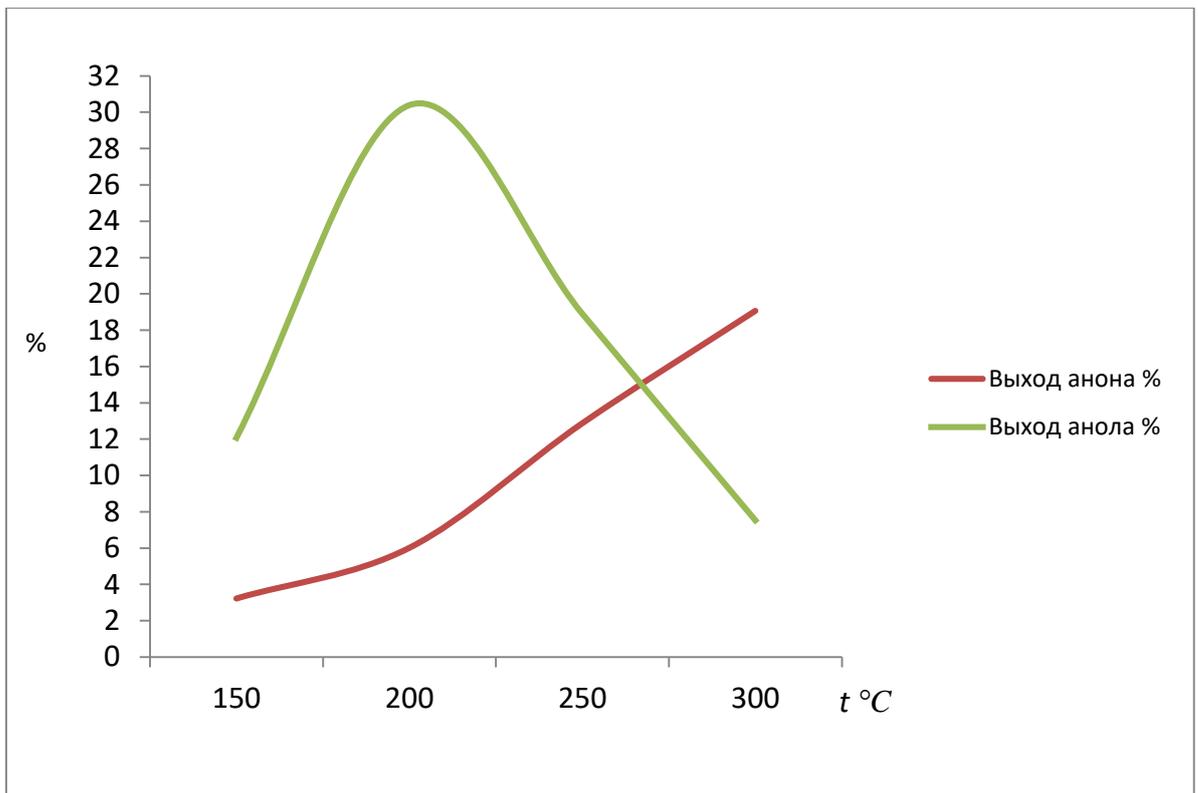


Рисунок 25 – График зависимости выхода анода и катода от температуры

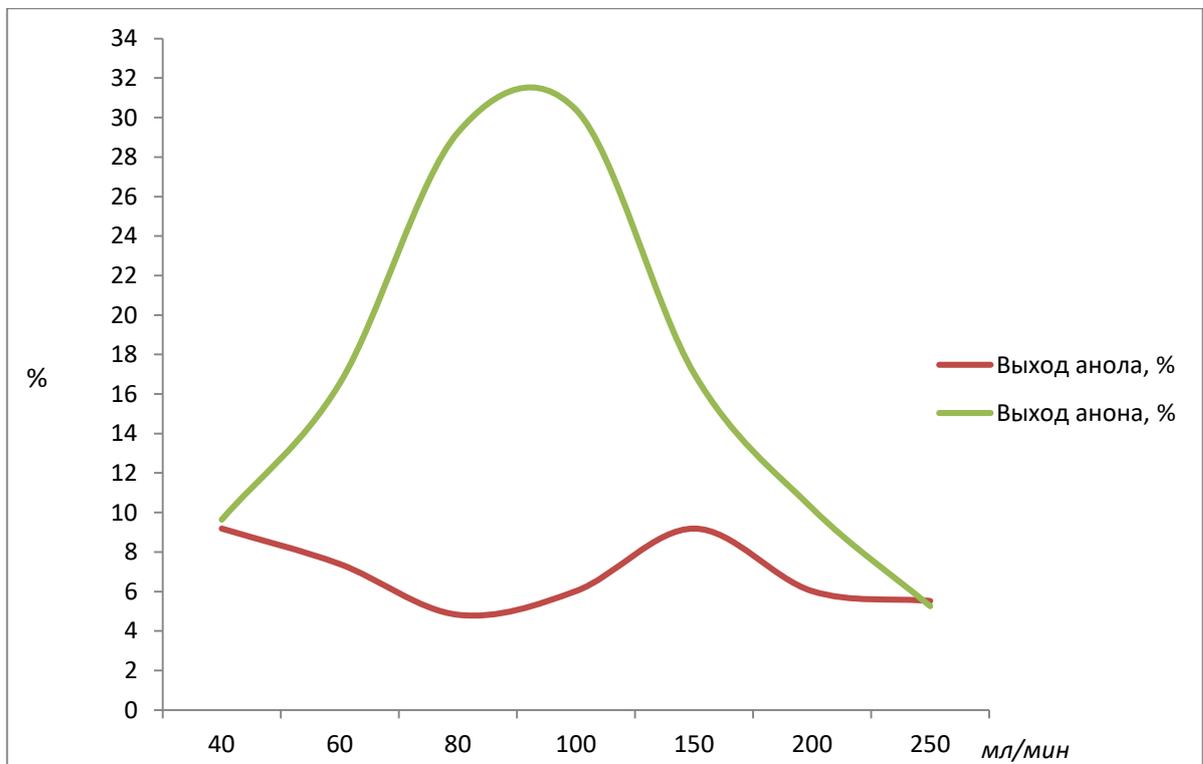


Рисунок 26 – График зависимости выхода анода и катода от скорости подачи водорода

Исходя из результатов, представленных на графиках 25 и 26 можно сделать вывод, что максимальный суммарный выход циклогексанона и циклогексанола, равный 36,4 % на прореагировавший ОЦГ, достигается при температуре в 200 градусов, токе водорода 100 мл/мин при скорости подачи СФПК 0,21 г/мин. Конверсия ОЦГ при гидрировании во всех случаях близка к 100 %.

Помимо анона и анола, при определенных условиях, образуются и другие продукты гидрирования. Например, при достижении температуры в реакторе в 257 °С при токе водорода в 25 мл/мин преимущественно образуется бензол. При температуре в 302 °С и токе водорода 105 мл/мин главным продуктом гидрирования является циклогексен. Также в результате реакции во всех продуктах гидрирования были обнаружены гексанол-1, циклопентанол.

Так же в продуктах реакции методом ГХ-МС был обнаружен в незначительных количествах диамиловый эфир, образующийся в результате межмолекулярной дегидратации амилового спирта, находящегося в СФПК. Было выяснено, что катализатором этого процесса является не никель, а носитель – оксид алюминия, являющийся стандартным общеизвестным катализатором дегидратации спиртов. Кроме того, за счет действия оксида алюминия при проведении экспериментов при более высоких температурах в реакционной смеси был обнаружен пентен, являющийся уже продуктом внутримолекулярной дегидратации амилового спирта.

В ходе экспериментов по разделению компонентов СФПК на лабораторной колонке с дефлегматором было замечено, что кубовая часть перегонки спустя некоторое время закристаллизовалась. Было предположено, что это связано с образованием 1,2-циклогександиола. Для подтверждения этого закристаллизованный осадок был перекристаллизован и выделен в чистом виде. Позже данное вещество методом ГХ-МС было идентифицировано как транс-1,2-циклогександиол. В дальнейшем было замечено, что данное вещество образуется и в результате гидрирования ОЦГ.

Также помимо общеизвестных продуктов гидрирования ОЦГ, был обнаружен новый продукт, не упоминавшийся ранее в литературных источниках – транс-пентоксициклогексанол. Для подтверждения структуры данного вещества предписываемой, данное вещество было выделено в чистом виде трехкратной перегонкой СФПК при вакууме на лабораторной колонке для дальнейшего проведения его анализа. Методом ГХ-МС был зарегистрирован пик молекулярного иона, соответствующий молекулярной массе предполагаемого соединения. Также был выполнен элементный анализ, который показал идентичность состава с предполагаемым веществом. Исходя из результатов выше описанных методов, можно судить о правильности идентификации обнаруженного нами соединения.

Помимо экспериментов по гидрированию, была проведена реакция в токе азота. Было обнаружено, что изомеризация ОЦГ в анон и анол наблюдается не в значительных количествах.

Составы основных продуктов гидрирования, а также условия проведения экспериментов представлены в таблице 10.

Таблица 10 – Условия проведения гидрирования и состав продуктов реакции

№ опыта	Условия гидрирования				Состав продуктов гидрирования, % масс.													
	Скор. под. СФПК г/мин	Скор. под. Н <sub>2</sub> мл/мин	Температура		Циклогексен	Х <sub>1</sub>	Бензол	н-Пропилацетат	Изобутиловый спирт	ОЦГ	Пентанол-1	Циклопентанол	Циклогексанон	Гексанол-1	Циклогексанол	Х <sub>2</sub>	Ам.ЦГ	ТЦГД
			Нач.	Кон.														
1	0,9	106,4	238	302	6,73	–	6,42	4,14	–	1,55	31,16	1,64	7,94	4,65	5,00	4,69	3,36	1,25
2	0,9	102,0	145	122	0,31	–	–	1,54	3,11	38,56	31,77	1,93	0,67	2,22	1,05	–	5,76	–
3	0,9	105,0	308	347	4,20	12,47	3,25	4,93	1,62	4,34	24,78	1,22	8,19	3,00	1,56	5,14	4,82	2,35
4	0,9	105,0	403	418	9,68	18,93	4,25	9,77	1,48	3,10	14,51	–	5,30	2,05	0,78	3,32	–	–
5	0,9	102,0	298	322	4,03	13,38	3,19	5,78	1,38	3,16	25,72	0,94	6,87	3,68	1,99	6,32	2,28	–
6	0,43	105,0	298	302	6,44	7,71	3,96	5,39	1,01	2,97	24,24	1,05	9,22	3,69	2,87	6,67	4,81	3,26
7	0,19	105,0	302	304	12,60	1,13	8,23	6,01	0,94	2,49	21,69	0,39	10,35	3,36	4,09	7,22	2,39	3,10
8	0,9	105,0 N <sub>2</sub>	312	342	1,58	17,24	0,28	3,85	2,46	5,24	29,31	1,50	7,56	2,75	1,01	3,66	4,30	0,80
9	0,21	107,0	250	245	11,24	–	5,43	4,47	0,28	0,64	27,82	0,74	6,99	3,76	10,26	5,06	0,76	1,06
10	0,21	25,0	258	257	9,41	–	8,57	4,09	–	0,82	25,33	0,77	6,94	3,72	5,30	4,69	3,87	3,11
11	0,21	96,0	208	208	4,53	–	2,23	1,14	–	0,13	35,75	1,39	3,27	5,52	16,49	4,18	3,48	2,69
12	0,21	153,8	216	204	2,66	–	0,66	1,50	–	0,16	39,34	1,93	4,99	6,44	9,24	3,11	11,26	0,58
13	0,21	205,0	207	203	1,61	–	–	1,73	1,57	15,03	39,16	2,19	3,76	4,80	5,54	1,13	7,47	1,50
14	0,21	250,0	203	208	0,93	–	–	1,21	2,28	26,07	37,67	2,03	3,00	2,87	2,85	0,66	7,70	1,07
15	0,21	80,6	204	211	4,02	–	2,43	1,04	–	0,12	36,09	1,29	2,62	5,51	15,87	3,76	4,03	2,78
16	0,21	60,8	204	209	3,55	–	1,07	1,80	–	0,12	39,76	1,79	4,01	6,61	8,98	2,35	10,50	3,15
17	0,21	40,9	206	204	4,45	–	1,41	2,75	–	0,22	34,90	1,69	4,99	4,97	5,23	1,57	13,59	3,98

### **3 Экспериментальная часть**

#### **3.1 Реактивы и вспомогательные вещества**

В экспериментальной части работы были использованы следующие химические реактивы общего назначения:

- серная кислота «х. ч.» по ГОСТ 4204-77;
- соляная кислота «х. ч.» по ГОСТ 3118-77;
- гидроксид натрия «х. ч.» по ГОСТ 4328-77
- ацетон «ч. д. а.» по ГОСТ 2603-79;
- толуол «х. ч.» по ГОСТ 5789-78;
- бензол «х. ч.» по ГОСТ 5955-75;
- гидроксилламин серноокислый «х. ч.» по ГОСТ 7298-79;
- эфир петролейный по ГОСТ 11992-66;
- амиловый спирт по ГОСТ 5832-79;
- пентан по ГОСТ 3134-78;
- циклогексан технический по ГОСТ 14198-78;
- спирт изоамиловый по ГОСТ 5830-79;
- спирт этиловый по ГОСТ 5962-2013;
- спирт метиловый по ГОСТ 2222-95;
- н-пропилаат по ГОСТ 8981-78.

#### **3.2 Методы и средства измерений**

Масс-спектры ЭУ (при 70 эВ) регистрировали на хроматомасс-спектрометре «Shimadzu GCMSQP2010Ultra» (Япония) с капиллярной колонкой Optima-5MS. ИК спектры получены на спектрометре «Shimadzu IRTracer-100» (Япония) для образцов в таблетках KBr или для тонкого слоя

жидкости между пластин KBr. Количественный микроанализ на С, Н, выполняли согласно методикам [48], [49].

Транс-1,2-циклогександиол. Белые кристаллы, т.пл. 98–103 °С. В ходе экспериментов по разделению компонентов СФПК на лабораторной колонке с дефлегматором было замечено, что кубовая часть перегонок СФПК закристаллизовалась. Было предположено, что это обусловлено образованием 1,2-циклогександиола в результате длительного нагрева кубовой части в процессе перегонки СФПК. Закристаллизованный продукт был отфильтрован, промыт петролейным эфиром и перекристаллизован в нем же, отфильтрован еще раз и высушен от растворителя. Масс-спектр,  $m/z$  (I отн. %): 97 (10.1), 98 (32.2), 70 (100), 57 (68.0), 41 (31.8), 30 (3.4). Найдено, %: С 62.04; Н 10.41.  $C_6H_{12}O_2$ . Вычислено, %: С 62.13; Н 10.62.

Транс-пентоксициклогексанол-2. Бесцветная жидкость, т.кип. 119–122 °С. Образец СФПК № 4 трехкратно перегоняли в вакууме с отбором средних фракций. Масс-спектр,  $m/z$  (I отн. %): 187 (1.3), 186 (5.6), 169 (1.7), 140 (3.1), 127 (30), 115 (8.5), 100 (13.6), 99 (50.2), 98 (38.2), 97 (23.8), 70 (100), 57 (84.7), 43 (92.6), 41 (58.4), 31 (8.7), 30 (2.7). ИК спектр,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 3458 (ОН), 2932 (С–Н). Найдено, %: С 70.81; Н 12.07.  $C_{11}H_{22}O_2$ . Вычислено, %: С 70.92; Н 11.90.

### **3.3 Метод хромато-масс-спектрометрического анализа**

Идентификацию компонентов СФПК и реакционных смесей выполняли на хромато-масс-спектрометрической системе «Shimadzu-GCMSQP2010Ultra», представляющей собой газовый хроматограф с программируемым пневмоконтролем, одновременно совмещенный с масс-спектрометрическим детектором.

Разделение компонентов осуществлялось на кварцевой капиллярной колонке ОПТИМА 5 MS с 100% полидиметилсилоксановой (ПДМС) неподвижной фазой, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной пленки 0,25 мкм. Для идентификации разделенных компонентов

использовался квадрупольный масс-спектрометр с рениевым катодом, тип ионизации – электронный удар.

Режим работы хроматографа:

- начальная температура термостата колонки, 60 °С;
- скорость линейного программирования, 10 °С/мин;
- конечная температура колонки, 280 °С;
- время конечной изотермы, 70 мин;
- температура детектора, 260 °С;
- температура инжектора, 260 °С;
- давление на входе в капиллярную колонку, 57,4 кПа;
- газ-носитель – гелий (99,995 %) использовали в режиме

постоянного тока 1 мл/мин, деление потока 1:10. Инжекция осуществлялась автоматически, объем вводимой пробы 1 мкл. Перед инъекцией пробы разбавлялись 1:10 в ацетоне.

Режим работы масс-спектрометра:

- электронная энергия, 70 эВ;
- температура электронного источника, 280 °С;
- температура интерфейса ГХ/МС, 280 °С;
- измерения проводили при регистрации масс-хроматограмм по

полному ионному току в области значений  $m/z$  30-300 а. е. м. и скорости сканирования  $1 \text{ скан} \times \text{с}^{-1}$ ;

– параметры системы ГХ/МС/ПВД контролировали с помощью процессора «Р-III 512 МБ ОЗУ, Windows 7». Управление системой настройку МСД, прием и обработку результатов измерений проводили с использованием программного обеспечения прибора;

– компоненты идентифицировали сравнением зарегистрированного масс-спектра с базой данных NIST. Отнесение спектра к определенной структуре считалось достоверным, если значение коэффициентов сходимости при прямом и обратном библиотечном поиске были больше 800.

### 3.4 Методики хроматографического анализа

Для обеспечения аналитического контроля необходимо было разработать методики выполнения измерений массовой доли компонентов реакционной смеси. Для анализа воспользовались газохроматографическим методом. Работу выполняли на хроматографах серии «Кристаллюкс-4000М» с ПИД и катарометром.

Поскольку представлял интерес количественный состав по всем основным компонентам пробы, а число этих компонентов было велико (минимум 15-20), массовую долю компонента принимали равной площади пика, т.к смесь сложная и многокомпонентная воспользоваться другими методами расчета затруднительно и нерационально.

При выполнении анализов использовали следующие средства измерения, аппаратуру и вспомогательные устройства:

- газовый хроматограф с детектором по теплопроводности;
- газовый хроматограф с детектором по ионизации в пламени;
- неподвижные фазы: полидиметилсилоксан, ПЭГ-6000, Carbowax-20M;
- газы-носители: технический гелий по ТУ 51-940-80 – при использовании детектора по ионизации в пламени, азот газообразный технический по ГОСТ 9293-74 – при использовании детектора по теплопроводности;
- водород технический марки А по ГОСТ 3022-80 для питания пламенно-ионизационного детектора;
- сжатый воздух по ГОСТ 24484-80 для питания пламенно-ионизационных детекторов;
- хроматографические колонки: капиллярные кварцевые длиной 50 м внутренним диаметром 0,2 мм и толщиной пленки сорбента 0,4 мкм, насадочная стальная с длиной 3 м и внутренним диаметром 3 мм;
- микрошприцы МШ-10М по ТУ 2-733-106;

– аналитические весы общего назначения.

Управление системой, настройку, прием и обработку результатов измерений, проводили с использованием программного обеспечения прибора «NetChrom V2.0».

Перед началом анализов колонки предварительно кондиционировали при температуре в 240 °С в течении 2-3 часов, до достижения стабильности нулевой линии.

Для анализа СФПК согласно ТУ «ПАО КуйбышевАзот», использовалась насадочная колонка с неподвижной фазой 20 % Carbowax-20М на хроматоне, снабженной детектором по теплопроводности. Температура колонки 110 °С. Температура детектора и испарителя 150 °С. Газ-носитель – гелий, расход 40 мл/мин. Скорость подачи воздуха 40 мл/мин. Давление внутри колонки 2,3 атм. Объем анализируемой пробы 1 мкл. Время анализа 10 минут.

Полный количественный анализ образцов СФПК, дистиллятов и кубовых частей колонн по ее выделению, а также продуктов их превращений, использовалась капиллярная кварцевая колонка, заполненная полярной неподвижной фазой Carbowax-20М с ПИД. Температура колонки: начальная 50 °С, затем подъем со скоростью 5°/мин до 240 °С. Температура детектора и испарителя 250 °С. Газ-носитель – гелий, расход 10 мл/мин. Скорость подачи воздуха 600 мл/мин. Скорость подачи водорода 60 мл/мин. Давление внутри колонки 2,3 атм. Объем анализируемой пробы 0,2 мкл. Время анализа 40 минут.

Для сокращения времени анализа тяжелых продуктов реакций, таких как транс-1,2-циклогександиол, пентоксициклогексанол, имеющих большие времена удерживания при использовании режима на капиллярной колонке, был разработан метод их анализа на неполярной капиллярной кварцевой колонке, заполненной полидиметилсилоксаном с ПИД, что существенно сокращает время их анализа. Температура колонки 100 °С, затем подъем со скоростью 10°/мин до 300 °С. Температура детектора и испарителя 320 °С.

Газ-носитель – гелий, расход 10 мл/мин. Скорость подачи воздуха 600 мл/мин. Скорость подачи водорода 60 мл/мин. Давление внутри колонки 2,3 атм. Объем анализируемой пробы 1 мкл. Время анализа 10 минут.

### 3.5 Идентификация хроматографических пиков, определение линейных индексов удерживания веществ

Для идентификации веществ, соответствующих хроматографическим пикам, использовались линейные индексы удерживания, так как они являются безразмерным параметром, характеризующим удерживание анализата относительно удерживания n-алканов.

Для данного способа в выбранных хроматографических условиях были получены хроматограммы гомологического ряда n-алканов (до пентадекана) (таблица 11), и путем линейной интерполяции исправленных параметров удерживания, рассчитаны ИУ для определяемых соединений.

Таблица 11 – Времена удерживания парафиновых углеводородов

Нормальные парафиновые углеводороды	Время удерживания, мин
Пентан (C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> )	3,30
Гексан (C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> )	3,48
Гептан (C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> )	3,86
Октан (C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> )	4,60
Нонан (C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> )	5,89
Декан (C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> )	7,86
Ундекан (C <sub>11</sub> H <sub>24</sub> )	10,38
Додекан (C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> )	13,24
Тридекан (C <sub>13</sub> H <sub>28</sub> )	16,34
Тетрадекан (C <sub>14</sub> H <sub>30</sub> )	19,39
Пентадекан (C <sub>15</sub> H <sub>32</sub> )	22,32

Линейный индекс удерживания  $I_{\text{prog}}$  соединения А вычисляли по формуле (1):

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

где  $t_{R(A)}$  – скорректированное время удерживания соединения А;

$t_{R(N)}$  и  $t_{R(N+1)}$  – скорректированное время удерживания n-алканов с числом атомов углерода N и (N+1), которые соответственно меньше и больше числа атомов углерода, чем в соединении А.

Сравнивая полученные значения с базой данных национального института стандартов и технологий США (NIST), можно судить о правильности идентификации и возможном наличии тех или иных веществ в исследуемой смеси.

Также для идентификации хроматографических пиков, был использован метод внешнего стандарта. Пик идентифицировался путем инъекции в хроматограф чистого вещества. Если время удерживания чистого вещества совпадает с временем удерживания предполагаемого, можно судить о правильности его идентификации.

### **3.6 Подготовка катализаторов гидрирования СФПК**

Для гидрирования СФПК в работе использовались следующие катализаторы:

- никелевый катализатор, производства г. Ангарск с содержанием Ni 28% в пересчете на NiO, на носителе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;
- силикагель «КСКГ» по ГОСТ 3956-76 производства Hong Kong chemical corp.

Перед использованием данные катализаторы были измельчены в ступке на более мелкие фракции. В дальнейшем происходил отбор фракции в пределах 1-3 мм, путем пропускания измельченного катализатора через сито с известными размерами ячеек. После чего катализатор помещался в реактор и сушился в токе азота при температуре 400-500 °С в течение 2-3 часов.

После сушки, вместо азота в реактор подавался водород и при той же температуре происходило восстановление катализатора в течение 6-7 часов. Окончанием восстановления катализатора свидетельствовало прекращение конденсации паров воды в холодильнике на выходе из реактора.

### 3.7 Методика гидрирования СФПК

Для газофазного каталитического гидрирования СФПК была собрана лабораторная установка проточного типа, представленная на рисунке 27.

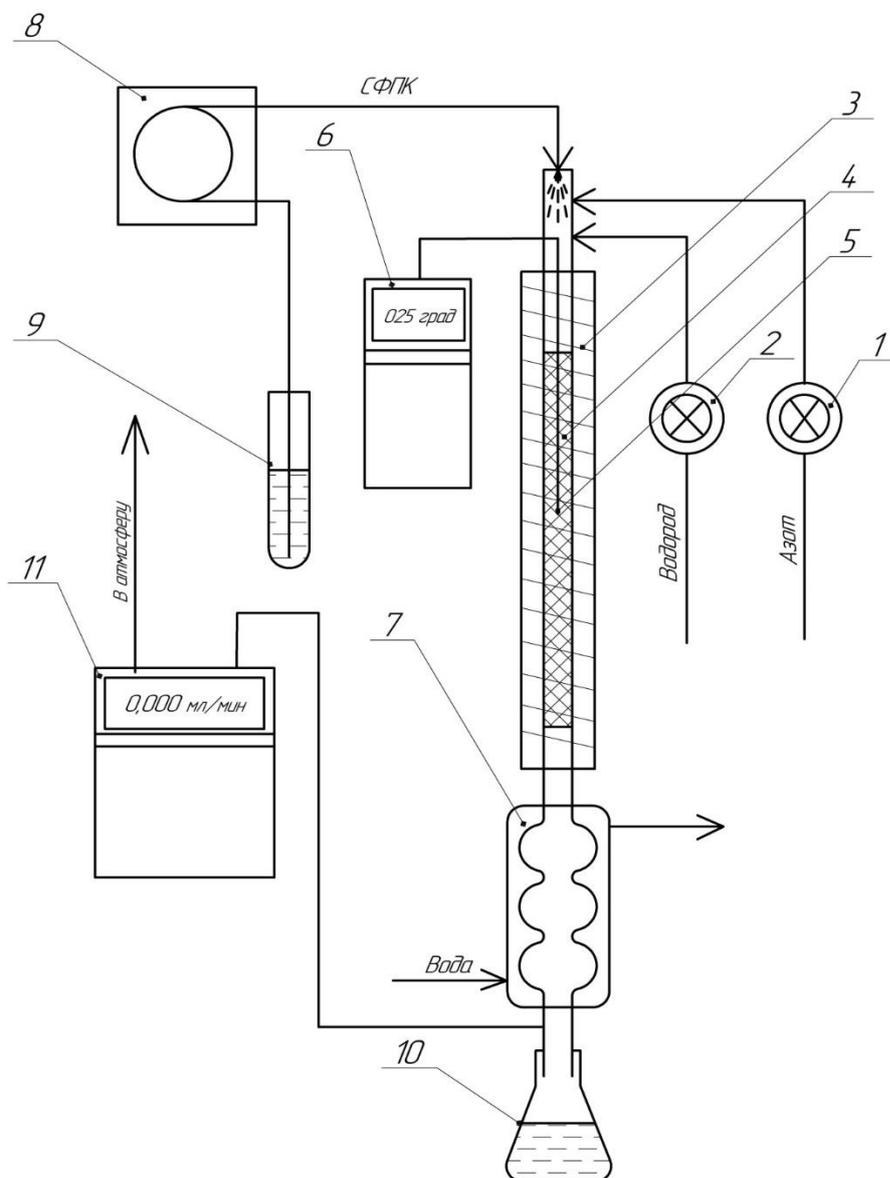


Рисунок 27 – Схема лабораторной установки гидрирования

Предварительно взвешенный образец СФПК (с точностью  $\pm 0.001$  г) из пробирки 9 с заданной скоростью перистальтическим насосом 8 поступает в верхнюю часть реактора, сюда же поступает водород, с заданным расходом, подача которого регулируется игольчатым краном 2. Испаряясь в верхней части реактора смесь водорода и СФПК проходит через слой катализатора 4. Продукт реакции конденсируясь в холодильнике 7, охлаждаемый проточной водой, поступает в колбу приемник 10, откуда часть продукта отбиралась и вводилась в хроматограф для количественного и качественного анализа. За температурой в реакторе следили при помощи электронного термометра 6, который в свою очередь снимает показатели с термопары 5, погруженной в слой катализатора. Объемная скорость расхода газов контролировалась с помощью электронного расходомера 11 который присоединен к выходу из реактора силиконовой трубкой. Обогрев реактора осуществлялся намотанной вокруг него нитью накала 3. За счет регулирования лабораторным автотрансформатором подаваемого напряжения на нить накала, в реакторе достигалась нужная для определенного эксперимента температура. Для предотвращения попадания в реактор атмосферного воздуха, перед экспериментом реактор продувался азотом.

Параметры реактора:

- материал – стекло;
- высота 41 см;
- высота слоя катализатора 31 см;
- объем 54,4 см<sup>3</sup>;
- объем загружаемого катализатора 43,7 см<sup>3</sup>;
- диаметр 1,34 см;
- объемная скорость подачи сырья 0,0057 ч<sup>-1</sup>.

### **3.8 Методика получения транс-1,2-циклогександиола гидролизом СФПК**

Для гидролиза в круглодонную колбу объемом 25 мл, снабженную обратным холодильником, было закружено 5 мл дистиллята колонны К-369А вместе с водным 10 % раствором соляной кислоты. В дальнейшем реакционную смесь нагревали при перемешивании в кипящей водяной бане в течение двух часов. С интервалом в каждые 20 минут перемешивание останавливалось до полного разделения водного и органического слоя, органический слой отбирали шприцем дозатором и помещали в герметичный пенициллиновый флакон, промывали раствором  $\text{NaHCO}_3$  от кислоты.

Каждая проба была в дальнейшем анализирована методом газовой хроматографии, параллельно отмечалась зависимость образования транс-1,2-циклогександиола от времени. Было показано, что гидролиз ОЦГ, содержащегося в СФПК, в отсутствие кислоты (нагревание с водой при перемешивании) практически не происходит.

## Заключение

Определено, что использование методики для хроматографического анализа СФПК на насадочных колонках, согласно ТУ «ПАО КуйбышевАзот» является не целесообразным и малоэффективным.

Был разработан метод капиллярной газовой хроматографии для анализа продуктов окисления циклогексана, при котором происходит полное разделение компонентов исследуемых смесей.

Экспериментальным путем были подобраны условия гидрирования СФПК, именно ОЦГ, содержащегося в ней в значительных количествах с суммарным выходом анона и анола 36,4 % в пересчете на пропущенный через реактор ОЦГ. Данный метод позволяет возвращать в процесс производства капролактама 197 кг анона и анола с 1 тонны дистиллята колонны К-369А.

Обнаружен новый продукт гидрирования ОЦГ транс-пентоксициклогексанол, не упоминавшийся ранее в литературных источниках по данной теме.

Представлена методика получения транс-1,2-циклогександиола гидролизом СФПК.

## Список использованной литературы и используемых источников

1. Овчинников, В.И. Производство капролактама / В.И. Овчинников, В.Р. Ручинский. – М. : Химия, 1980. – 262 с.
2. Березин, И. В. Окисление циклогексана / И. В.Березин, Е. Т. Денисов, Н. М. Эмануэль. – М.: МГУ, 1962. – 302 с.
3. Эмануэль, Н. М. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе / Н. М.Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус. – М. : Наука, 1965. – 375 с.
4. Эмануэль, Н. М. Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений / Н. М. Эмануэль, Г. Е. Заиков, З. К. Майзус. – М. : Наука, 1973. – 279 с.
5. Fraile, José M.; García, Nuria; Herrerías, Clara I.; Mayoral, José A.; *Catalysis Today*; vol. 173; nb. 1; (2011); p.15 – 20.
6. Paul Brougham, Mark S. Cooper, David A. Cummeron, Harry Heaney, Nicola Thompson; *Science China Chemistry*; vol.58; nb. 11; (2015); p. 1734 – 1740.
7. Hosseini, Seyed Majid; Hosseini-Monfared, Hassan; Abbasi, Vahideh; Khoshroo, Mohammad Reza; *Inorganic Chemistry Communications*; vol. 67; (2016); p. 72 – 79.
8. Singhal, Sweety; Jain, Suman L.; Sain, Bir; *Synthetic Communications*; vol. 41; nb. 12; (2011); p. 1829 – 1837.
9. Andr'as Fasi; Istvan Palinko; *Journal of Catalysis*; vol. 81; (1999); p. 28 – 36.
10. Iranpoor; Zardaloo; *Synthetic Communications*; vol. 24; nb. 14; (1994); p. 1959 – 1969.
11. Yang, Lu; Zhang, Ze; Cheng, Bofei; You, Yezi; Wu, Decheng; Hong, Chunyan; *Science China Chemistry*; vol.58; nb. 11; (2015); p. 1734 – 1740.
12. Hu, Yu Lin; Jiang, Hui; Zhu, Jie; Lu, Ming; *New Journal of Chemistry*; vol. 35; nb. 2; (2011); p. 292 – 298.

13. Charvieux, Aubin; Hammoud, Abdul Aziz; Duclos, Marie-Christine; Duguet, Nicolas; Métaу, Estelle; Tetrahedron Letters; vol. 78; (2021); Art.No: 1532702.
14. Ручинский В.Р., Кандидатская диссертация, М., МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1961.
15. Лупанов П.А. и др., Химическая промышленность ., 1975, №5, с. 336 – 339.
16. Олевский В.М., Ручинский В.Р. Ректификация термически нестойких продуктов. М., «Химия», 1972, 263с.
17. Патент 2227176 Российская Федерация, МПК Н 04 В 1/38, Н 04 J 13/00. Способ получения антикоррозионной композиции: № 2000131736/09: заявл. 1999.08.12: опубл. 20.04.2004/ заявитель и патентообладатель Л.С. Моисеева.
18. Ramsey, J.D.; Flanagan, R.J., Detection and Identification of Volatile Organic Compounds in Blood by Headspace Gas Chromatography as an Aid to the Diagnosis of Solvent Abuse, J. Chromatogr., 1982, 240, 2, 423-444.
19. Robinson, P.G.; Odell, A.L., Comparison of isothermal and non-linear temperature programmed gas chromatography. The temperature dependence of the retention indices of a number of hydrocarbons on squalane and SE-30, J. Chromatogr., 1971, 57, 11-17.
20. Waggott, A.; Davies, I.W., Identification of organic pollutants using linear temperature programmed retention indices (LTPRIs) - Part II, 1984, retrieved from.
21. Gonzalez-Rios, O.; Suarez-Quiroz, M.L.; Boulanger, R.; Barel, M.; Guyot, B.; Guiraud, J.-P.; Schorr-Galindo, S., Impact of ecological post-harvest processing of coffee aroma: II Roasted coffee., J. Food Composition Analysis, 2007, 20, 3-4, 297-307.
22. Waggott, A.; Davies, I.W., Identification of organic pollutants using linear temperature programmed retention indices (LTPRIs) - Part II, 1984, retrieved from.

23. Xiao, Z.; Dai, S.; Niu, Y.; Yu, H.; Zhu, J.; Tian, H.; Gu, Y., Discrimination of Chinese vinegars based on headspace solid-phase microextraction - gas chromatography mass spectrometry of volatile compounds and multivariate analysis, *J. Food Sci.*, 2011, 76, 8, c1125-c1135.
24. Qian, M.C.; Wang, Y., Seasonal Variations of Volatile Composition and Odor Activity Value of Marion (*Rubus spp. hyb*) and Thornless Evergreen (*R.laciniatus L.*) Blackberries, *J. Food. Sci.*, 2005, 70, 1, c13-c20.
25. Welke, J.E.; Manfroi, V.; Zanus, M.; Lazarotto, M.; Zini, C.A., Characterization of the volatile profile of Brazilian merlot wines through comprehensive two dimensional gas chromatography time-of-flight mass spectrometric detection, *J. Chromatogr. A*, 2012, 1226, 124-139.
26. Welke, J.E.; Manfroi, V.; Zanus, M.; Lazarotto, M.; Zini, C.A., Characterization of the volatile profile of Brazilian merlot wines through comprehensive two dimensional gas chromatography time-of-flight mass spectrometric detection, *J. Chromatogr. A*, 2012, 1226, 124-139.
27. Gonzalez-Rios, O.; Suarez-Quiroz, M.L.; Boulanger, R.; Barel, M.; Guyot, B.; Guiraud, J.-P.; Schorr-Galindo, S., Impact of ecological post-harvest processing of coffee aroma: II Roasted coffee., *J. Food Composition Analysis*, 2007, 20, 3-4, 297-307.
28. Gyawali, R.; Kim, K.-S., Bioactive volatile compounds of three medicinal plants from Nepal, *Kathmandu Univ. J. Sci., Engineering and Technol.*, 2012, 8, 1, 51-62.
29. Welke, J.E.; Manfroi, V.; Zanus, M.; Lazarotto, M.; Zini, C.A., Characterization of the volatile profile of Brazilian merlot wines through comprehensive two dimensional gas chromatography time-of-flight mass spectrometric detection, *J. Chromatogr. A*, 2012, 1226, 124-139.
30. Johanningsmeier, S.D.; McFeeters, R.F., Detection of volatile spoilage metabolites in fermented cucumbers using nontargeted, comprehensive 2-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry (GCxGCxTOFMS), *J. Food Sci.*, 2011, 76, 1, c168-c177.

31. Flanagan, R.J.; Streete, P.J.; Ramsey, J.D., Volatile Substance Abuse, UNODC Technical Series, No 5, United Nations, Office on Drugs and Crime, Vienna International Centre, PO Box 500, A-1400 Vienna, Austria, 1997, 56.
32. Selli, s.; Cabaroglu, T.; Canbas, A., Flavour components of orange wine made from a Turkish cv. Kozan, *Int. J. Food Sci. Technol.*, 2003, 38, 5, 587-593.
33. Cajka, T.; Riddellova, K.; Klimankova, E.; Carna, M.; Pudil, F.; Hajslova, J., Traceability of olive oil based on volatiles pattern and multivariate analysis, *Food Chem.*, 2010, 121, 1, 282-289.
34. Vinogradov, B.A., Production, composition, properties and application of essential oils, 2004, retrieved from.
35. Lopez, M.L.; Villatoro, C.; Fuentes, T.; Graell, J.; Lara, I.; Echeverria, G., Volatile compounds, quality parameters and consumer acceptance of 'Pink Lady' apples stored in different conditions, *Postharvest Biol. Technol.*, 2007, 43, 1, 55-66.
36. Chung, H.-Y.; Yung, I.K.S.; Ma, W.C.J.; Kim, J.-S., Analysis of volatile components in frozen and dried scallops (*Patinopecten yessoensis*) by gas chromatography/mass spectrometry, *Food Res. Int.*, 2002, 35, 1, 43-53.
37. Peterson, D.G.; Reineccius, G.A., Determination of the aroma impact compounds in heated sweet cream butter, *Flavour Fragr. J.*, 2003, 18, 4, 320-324.
38. Rowan, D.D.; Hunt, M.B.; Dimouro A.; Alspach P.A.; Weskett R.; Volz, R.K.; Gardiner, S.E.; Chagne, D., Profiling fruit volatiles in the progeny of a Royal Gala x Granny Smith apple (*Malus x domestica*) cross, *J. Agr. Food Chem.*, 2009, 57, 17, 7953-7961.
39. Welke, J.E.; Manfroi, V.; Zanus, M.; Lazarotto, M.; Zini, C.A., Characterization of the volatile profile of Brazilian merlot wines through comprehensive two dimensional gas chromatography time-of-flight mass spectrometric detection, *J. Chromatogr. A*, 2012, 1226, 124-139.
40. Ferrari, G.; Lablanquie, O.; Cantagrel, R.; Ledauphin, J.; Payot, T.; Fournier, N.; Guichard, E., Determination of key odorant compounds in freshly

distilled cognac using GC-O, GC-MS, and sensory evaluation, *J. Agric. Food Chem.*, 2004, 52, 18, 5670-5676.

41. Mihara, S.; Tateba, H.; Nishimura, O.; Machii, Y.; Kishino, K., Volatile components of Chinese quince (*Pseudocydonia sinensis* Schneid), *J. Agric. Food Chem.*, 1987, 35, 4, 532-537.

42. Werkhoff, P.; Güntert, M.; Krammer, G.; Sommer, H.; Kaulen, J., Vacuum headspace method in aroma research: flavor chemistry of yellow passion fruits, *J. Agric. Food Chem.*, 1998, 46, 3, 1076-1093.

43. Canuti, V.; Conversano, M.; Li Calzi, M.; Heymann, H.; Matthews, M.A.; Ebeler, S.E., Headspace solid-phase microextraction - gas chromatography - mass spectrometry for profiling free volatile compounds in Cabernet Sauvignon grapes and vines, *J. Chromatogr. A.*, 2009, 1216, 15, 3012-3022.

44. Fu, S.-G.; Yoon, Y.; Basemore, R., Aroma-active components in fermented bamboo shoots, *J. Agric. Food Chem.*, 2002, 50, 3, 549-554.

45. Ádámová, M.; Orinák, A.; Halás, L., Retention indices as identification tool in pyrolysis-capillary gas chromatography, *J. Chromatogr. A.*, 2005, 1087, 1-2, 131-141.

46. Chung, H.Y., Volatile components in crabmeats of *Charybdis feriatus*, *J. Agric. Food Chem.*, 1999, 47, 6, 2280-2287.

47. Welke, J.E.; Manfroi, V.; Zanús, M.; Lazarotto, M.; Zini, C.A., Characterization of the volatile profile of Brazilian merlot wines through comprehensive two dimensional gas chromatography time-of-flight mass spectrometric detection, *J. Chromatogr. A.*, 2012, 1226, 124-139.

48. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М.: Химия, 1975, 51–56.

49. Гельман Н.Э., Терентьева Н.А., Шанина Г.М., Кипаренко Л.М., Резл В. Методы количественного органического микроанализа. М.: Химия, 1987, 233–234.