

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 учебного структурного подразделения)

18.03.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической
технологии нефтехимии и биотехнологии

(код и наименование направления подготовки / специальности)

«Рациональное использование энергетических и сырьевых ресурсов»

(направленность (профиль) / специализация)

**ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
(БАКАЛАВАРСКАЯ РАБОТА)**

на тему: Определение качественного состава масла под хроматографическими
методами.

Обучающийся

А.В. Янаева

(Инициалы Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

к.х.н., доцент кафедры «ХТиР» Д.М.Гусев

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

Тольятти 2024

Аннотация

Тема выпускной квалификационной работы: Определение качественного состава масла «ПОД» хроматографическими методами.

Целью работы является разработка хроматографического метода качественного состава легкокипящих компонентов масла «ПОД».

Задачи работ: получение легколетучей фракции масла «ПОД»; идентификация компонентов методом хромато-масс-спектрометрии; определение отдельных компонентов.

В работе рассмотрены теоретические данные о продуктах процесса окисления циклогексана, дегидрирование циклогексанола и поликонденсации циклогексанона, о влиянии катализаторов на три процесса.

Экспериментальная часть работы включает в себя проведения вакуумной перегонки для получения легколетучей фракции, идентификация компонентов с помощью хромато-масс-спектрометрии, проведения опытов с бициклическими кетонами методом газовой хроматографией и УФ-спектроскопией.

Выпускная квалификационная работа объемом 45 страниц, состоит из введения, литературного обзора, экспериментального раздела, результатов и их обсуждения, включает в себя 25 рисунков, 7 таблиц и списка литературы из 28 ссылок, включая 16 иностранных источников.

Abstract

Topic of the final qualification work: Determination of the qualitative composition of the oil "POD" chromatographic methods.

The aim of the work is to develop a chromatographic method for the qualitative composition of the oil "POD".

Objectives: obtaining a volatile fraction of the oil "POD"; identification of components by chromatography-mass spectrometry; determination of individual components.

In this work the theoretical data on the products of the cyclohexane oxidation process, cyclohexanol dehydrogenation and cyclohexanone polycondensation, and the effect of catalysts on three processes.

The experimental part of the work includes the vacuum distillation to obtain a volatile fraction, identification of components using chromatography-mass spectrometry, conducting experiments with bicyclic ketones by gas chromatography and UV spectroscopy.

The graduate qualification work is 45 pages long, consists of an introduction, a literature review, an experimental section, the results and their discussion, includes 25 figures, 7 tables and a reference list of 28 references, including 16 foreign sources.

Содержание

Введение.....	6
1 Литературный обзор.....	7
1.1 Окисление циклогексана.....	7
1.2 Дегидрирование циклогексанола.....	15
1.3 Поликонденсация циклогексанона	18
2 Экспериментальная часть.....	27
2.1 Метод хромато-масс-спектрометрический анализ	27
2.2 Идентификация основных компонентов, определение логарифмических индексов удерживания.....	28
2.3 Определение основных компонентов.....	29
2.3.1 Определение кетонов хроматографическим способом.....	29
2.3.2 Определение кетонов УФ-спектрометрии.....	30
3 Результаты и их обсуждения.....	31
3.1 Идентификация компонентов.....	31
3.2 Определение бициклических веществ.....	39
Заключение.....	42
Список используемой литературы и используемых источников	43

Перечень сокращений и обозначений

Анол - циклогексанол

Анон - циклогексанон

ГПЦ - гидропероксид циклогексила

ГХ-МС - газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектором

ГХ – газовая хроматография

МС – масс-спектрометр

ИУ – индекс удерживания

NIST – национальный институт стандартов и технологий

Введение

Масло «ПОД» представляет собой смесь высококипящих продуктов окисления циклогексана, дегидрирования циклогексанола и поликонденсации циклогексанона. По фракционному составу масло «ПОД» можно условно разделить на две части: летучую и олигомерную. Летучая часть в масле «ПОД» является преобладающей и может колебаться до 70 % масс.

В открытых источниках не указывается из чего оно может состоять. А если знать качественный и количественный состав масла «ПОД», то можно посмотреть, как будет протекать химический процесс, узнать какие вещества являются токсичными и не токсичными.

Кроме того, в нем может содержаться достаточно практически соединения, например, димерный продукт автоконденсации циклогексанона, так называемый дианон. Обладает ингибирующими действиями, является основным компонентом состава «Мовиль» для антикоррозионной обработки днищ и скрытых полостей кузовов легковых автомобилей.

Компоненты масла «ПОД» могут быть в дальнейшем переработаны, например, в ингибиторы коррозии металла или могут использоваться в качестве лакокрасочной продукции. Таким образом, необходимость знать качественный состав является актуальной задачей.

Целью работы является, разработка хроматографического метода качественного состава легкокипящих компонентов масла «ПОД».

Для достижения поставленной цели выявлен ряд необходимых задач:

- получение легколетучей фракции масла «ПОД»;
- идентификация компонентов методом хромато-масс-спектрометрии;
- определение отдельных компонентов.

1 Литературный обзор

Основным источником масла «ПОД» являются три процесса. Процесс окисление циклогексана является объектом многих исследований. Основными продуктами, образующимися при окислении циклогексана, являются циклогексанон, циклогексанол, циклогексил гидропероксид, адипиновая кислота и вода.

Процесс дегидрирования циклогексанола включает комплекс последовательно-параллельных реакций, таких как дегидрирование циклогексанола до циклогексанона (основная реакция), ароматизация циклогексанола до фенола, дегидратация циклогексанола до циклогексена и конденсация циклогексанона до циклогексилиденциклогексанона (последние реакции представляют собой образование побочных продуктов).

Процесс поликонденсации циклогексанона представляют собой изучение продукта циклогексаноновых полимеров.

1.1 Окисления циклогексана

Жидкофазное окисление циклогексана является наиболее известным способом получения циклогексанона и циклогексанола, которые являются основными полупродуктами в синтезе капролактама и адипиновой кислоты. Циклогексан – исходное вещество, получают преимущественно гидрированием бензола. В качестве катализаторов преимущественно используют никельсодержащий катализатор [5] (рисунок 1).

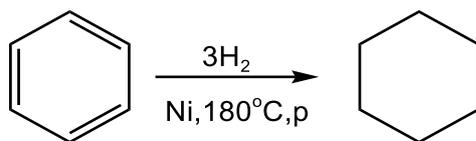


Рисунок 1 – Получение циклогексана

Образующийся циклогексан окисляют кислородом воздуха при умеренной температуре с использованием нафтената кобальта в качестве катализатора [8] (рисунок 2).

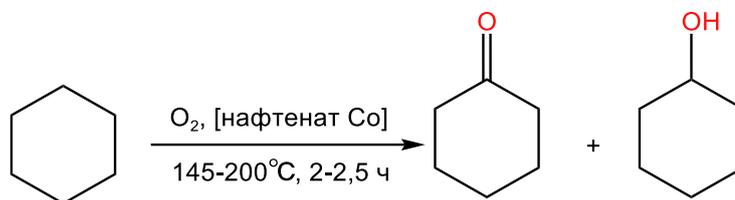


Рисунок 2 - Образование циклогексанона и циклогексанола

Окисление углеводородов в жидкой фазе протекает по цепному механизму с вырожденным разветвлением. Цепной механизм окислительных процессов оказывается термодинамической наиболее выгодным, так как каждый из образующих радикалов приводит к превращению молекул исходного вещества в кислородосодержащий продукт. Первичный продукт окисления циклогексана является гидропероксид циклогексила (ГПЦ). Играет важную роль в вырожденном разветвлении цепи и является промежуточным продуктом на пути образования спиртов, кетонов, кислот и эфиров. Таким образом, реакция окисления циклогексана до циклогексанона (анон) и циклогексанола (анол) сопровождается множеством побочных процессов [5].

В работе Н.М. Эмануэля [1] процесс жидкофазного окисления циклогексана с образованием основных продуктов окисления протекает согласно рисунок 3:

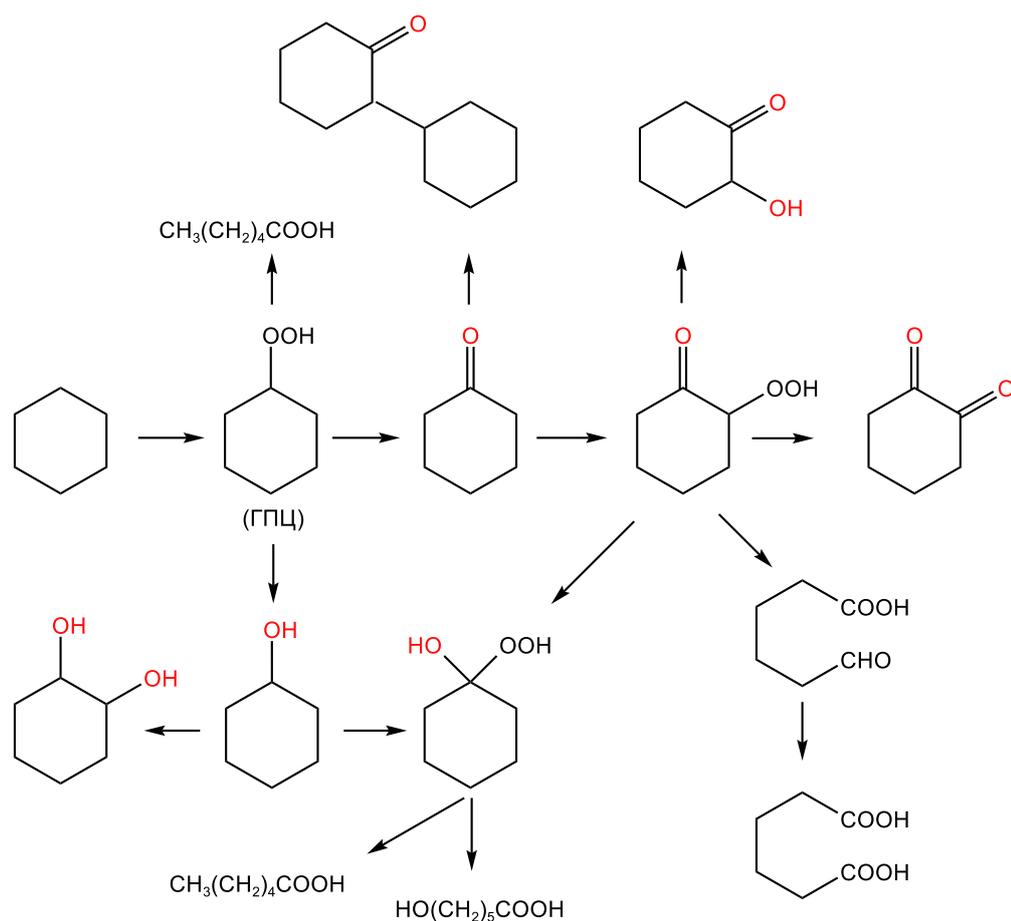


Рисунок 3 – Схема образования побочных продуктов окисления циклогексана

ГПЦ может разлагаться как по моно-, так и по бимолекулярному механизму в зависимости от условий проведения процесса, в последнем случае происходит ослабление связей O-O и O-H за счет образования водородных связей [5] (рисунок 4).

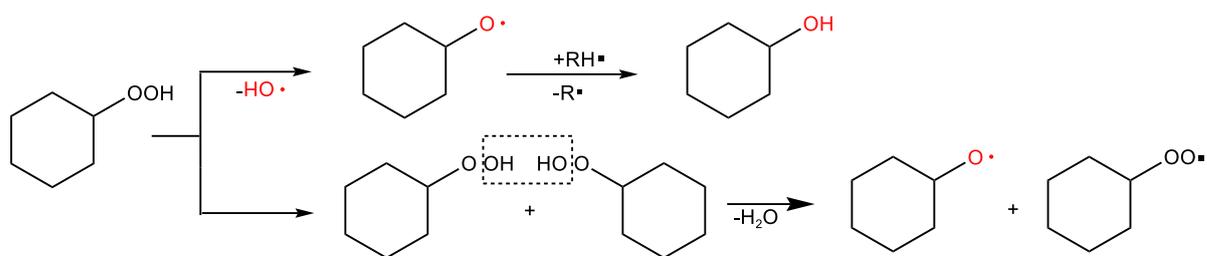


Рисунок 4 – Разложение ГПЦ по моно- и бимолекулярному механизму

Так же возможны взаимодействие ГПЦ с молекулой углеводорода и радикалами (рисунок 5):

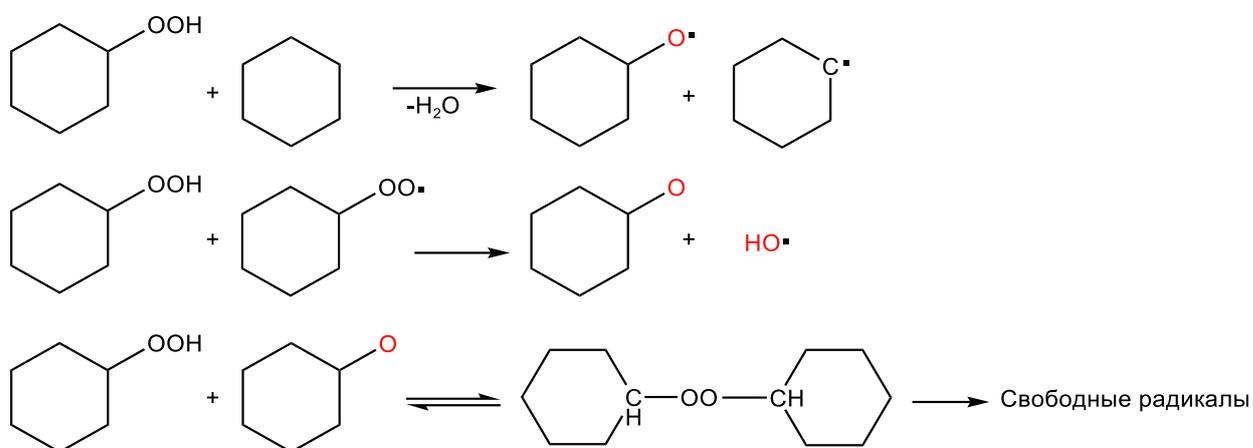


Рисунок 5 – Взаимодействие ГПЦ с молекулой углеводорода

Последняя реакция указывает на ускоряющее действие кетонов на распад гидропероксид циклогексила на радикалы. Превращение ГПЦ может проходить также с одновременным образованием адипиновой и других моно- и дикарбоновых кислот, и прочих соединений [5].

Циклогексанол образуется при окислении циклогексана на начальных стадиях, преимущественно за счет термического и каталитического разложения ГПЦ через циклогексилпероксильный радикал (рисунок 6) и за счет рекомбинации циклогексилпероксильных радикалов (рисунок 7) [25].

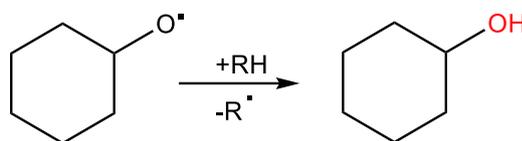


Рисунок 6 – Разложение ГПЦ

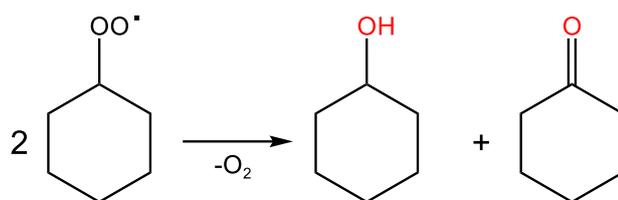


Рисунок 7 – Образование циклогексанола и циклогексанона

Циклогексанола претерпевает цепно-радикальные превращения в среде окисленного циклогексана.

В статье [9], было изучено окисление циклогексана до адипиновой кислоты пероксидом водорода в присутствии комплекса Cu(II) в мягких условиях (323 К, 1 атм.). На рисунке 8 представлены комплексы меди (II) использованных в виде катализатора.

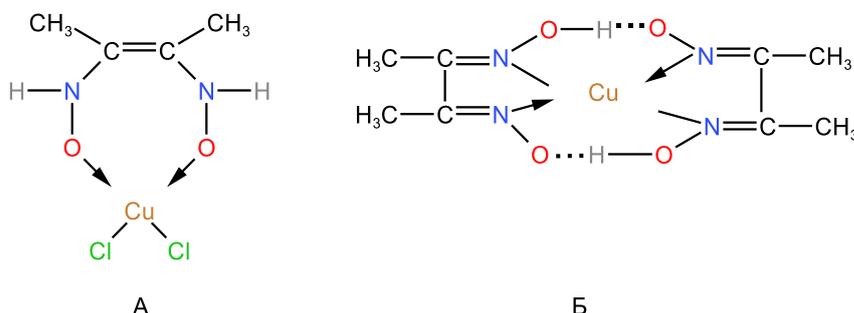


Рисунок 8 – А – диметилглиоксимат Cu(II), Б – бис-(диметилглиоксимат) Cu(II)

Наибольшей активностью обладает комплекс диметилглиоксимат меди (II). Его селективность по кислоте составляет до 84% с образованием промежуточных продуктов циклогексанола и циклогексанона. Со временем выход анона и анола в случае комплекса А падает, что можно отнести в пользу их более глубоко окисления, например, до адипиновой кислоты или других кислот. А в случае комплекса Б их содержание в смеси увеличивается, это

можно объяснить параллельными процессами окисления циклогексана в эти продукты.

Авторами работы [15] изучено жидкофазное окисление циклогексана в анол и анон в отсутствие растворителя, катализируемое N-гидроксифталиимидом (N-ГФИ), в интервале температур 115-150°C воздухом под давлением 0,5-5,0 МПа. N-ГФИ в процессе окисления выполняет двойную роль – катализирует превращение циклогексана в анол и анон, а с другой стороны, способствует превращению анола в анон, тем самым снижает образование адипиновой кислоты и ее эфиров (рисунок 9).

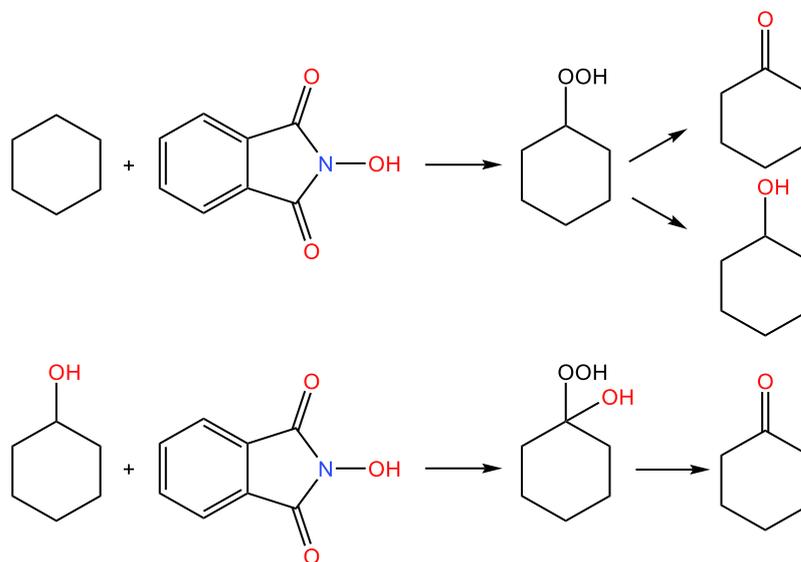


Рисунок 9 – Схема возможных превращений при окислении циклогексана в анол и анон

При использовании N-ГФИ, степень превращения циклогексана возрастает в 2-3 раза при селективности образования анола и анона около 90%.

Т.С. Котельникова с коллегами [20] исследовали механизм образования муравьиной кислоты, образующиеся в промышленном процессе окисления циклогексана и выявили ее роль в образовании циклогексиловых эфиров моно- и дикарбоновых кислот.

При окислении циклогексана в условиях промышленного процесса соотношение выходов циклогексилформиата и муравьиной кислоты значительно превышает соответствующие соотношения для других моно- и дикарбоновых кислот, и их циклогексильных эфиров. Повышенный выход циклогексилформиата обусловлен особенностями алкоголиза смешанных ангидридов, содержащих остаток муравьиной кислоты [20].

В качестве гетерогенных катализаторов селективного окисления циклогексана исследован широкий круг материалов, в том числе металлы (Ag, Pd, Au), оксиды металлов (Mn, Ce, W, Mg, Co) [17,21]. Оксиды металлов являются одними из наиболее изученных материалов.

Обладая окислительно-восстановительными свойствами, оксиды марганца были широко изучены и показали исключительно высокую каталитическую активность в селективном окислении углеводородов, включая метан, пропан, толуол и циклогексан [24].

В статье [21] было рассмотрено селективное окисление циклогексана с использованием биметаллических золото-палладиевых катализаторов, нанесенных на оксид магния. Катализаторы на монометаллическом носителе из Au или Pd проявляют ограниченную активность в отношении окисления циклогексана. При данных катализаторах наблюдаются улучшенные каталитические характеристики. Механические исследования показывают эффект продвижения, возникающий в результате легирования палладия золотом на нанесенном катализаторе, что значительно улучшает гоморасщепление связи O-O в ГПЦ.

В работе [28] нанокристаллы Co_3O_4 , которые были синтезированы с использованием нитрата кобальта в качестве прекурсора. Данные катализаторы показали более высокую активность по сравнению с Co_3O_4 , полученным традиционными методами, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ или гомогенным кобальтовым катализатором в сопоставимых условиях реакции. Селективность 89,1% по анолу и анону при степени превращения

циклогексана 7,6% была реализована на нанокристаллах Co_3O_4 размером 50 нм при 393 К в течении 6 часов.

1.2 Дегидрирование циклогексанола

Дегидрирование циклогексанола является основным процессом получения циклогексанона, и происходит в присутствии цинк-хромового катализатора. Температура данного процесса составляет 420°C , а давление 1 Мпа (рисунок 12) [5].

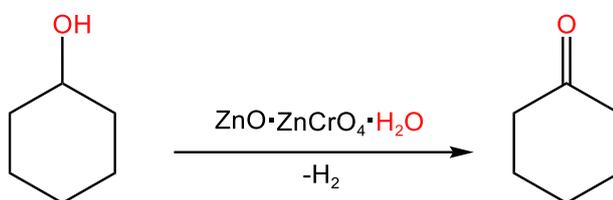


Рисунок 12 – Дегидрирование циклогексанола

Основными побочными продуктами являются фенол и бициклические соединения. При этом 2-циклогексенилциклогексанон составляет лишь небольшую часть от суммы высококипящих соединений [1].

Образование побочных продуктов зависит от условий реакции, применяемого катализатора, качество исходногоанола и ряда других факторов. В статье [26] были рассмотрены два катализатора, состоящих их хромита меди и оксида меди-цинка. Активность катализаторов оценивается при 250°C , при массовой скорости подачи $2,89 \text{ ч}^{-1}$ и времени работы в потоке более 400 ч. В ходе реакции наблюдалось медленная дезактивация катализаторов, приводящая к снижению активности на 50% при времени работы потока 350 ч, но сохраняющая конверсию 30% при этих условиях. Выход по анону выше 97% был получен при обоих катализаторах. Основными

побочными продуктами был фенол, и циклогексен, полученный только на катализаторе хромита меди и в результате дегидратации анола.

Процесс в «мягких» условиях идет в присутствии никель-хромовом катализаторе: интервал температуры от 180 до 200°C, однако необходимо проводить процесс в присутствии инертного разбавителя, например водяного пара [2].

Так же процесс дегидрирования анола включает в себя последовательно-параллельных реакций, таких как: а) дегидрирование анола в анон (основная реакция); б) ароматизация анола в фенол; в) дегидратация анола в циклогексен; г) конденсация анона в циклогексилденциклогексанон (рисунок 13) [16].

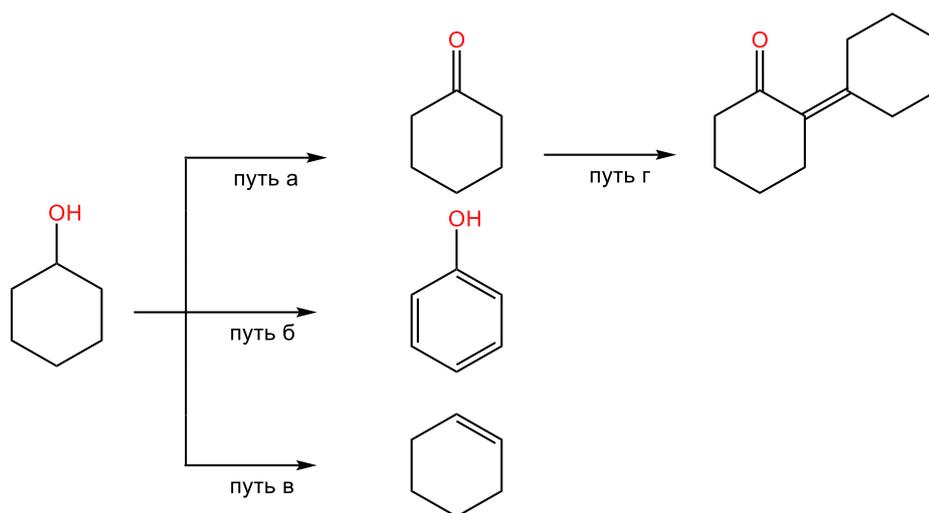


Рисунок 13 – Схема дегидрирования циклогексанола

В статье [14] с помощью рентгеноструктурного анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, ИК-спектроскопии хемосорбированного монооксида углерода и кинетических данных определены активные центры медьсодержащих катализаторов как дегидрирования анола в анон, так и ароматизация анона (одновалентная медь и металлическая медь) и показано, что одновалентная медь значительно более активная, чем металлическая медь,

и одновалентная медь не катализирует образования фенола. В то же время металлическая медь может играть роль активных центров не только при дегидрировании спирта до кетона, но и при ароматизации циклогексанола до фенола.

Среди промышленных катализаторов для дегидрирования циклогексанола в анон широкое распространение получили цинк- и медьсодержащие катализаторы [3].

Применение цинксодержащих катализаторов в виде гранул из чистого цинка и в виде сплава с железом известно из литературы [5,11]. Однако в таком виде катализаторы были признаны неэффективными из-за очень низкой термостабильности и высокой чувствительности к примесям, содержащим в сырье.

Из промышленных высокотемпературных катализаторов на основе оксида цинка можно отметить катализатор, который производится на Ангарском заводе катализаторов и органического синтеза [7]. Катализатор содержит, мас. %: карбоната кальция 16,4 – 37,0; графит 1,0 – 3,0 и оксид цинка. Катализатор готовят путем смешивания порошков основного карбоната цинка и карбоната кальция с добавлением карбоксиметилцеллюлозы либо метилцеллюлозы в виде приготовленного заранее коллоидного раствора. Смесь перемешивают, после чего осуществляют формование. Полученные экструдаты сушат при температуре 120°C, затем прокаливают при 400°C. Полученный после прокалки продукт, содержащий оксид цинка и карбонат кальция, измельчают и смешивают с графитом, и таблетуют.

Степень превращения и селективность катализатора изменяется в пределах 88,7 ÷ 91,4 % и 99,2 ÷ 99,3 % соответственно. Выход целевого продукта при этом составляет 88,8 ÷ 90,8 %, а остаток непрореагировавшего циклогексанола не превышает 7,938 ÷ 10,197 мас. % [7].

В данной статье [27] было исследовано дегидрирование анола в анон с помощью мезопористых медных катализаторах, нанесенных на SiO₂. Катализаторы на основе SBA-15, KIT-6, SiO₂ с содержанием 10% Cu были

получены методом пропитки. Дегидрирование было проведено на этих катализаторах в паровой фазе при 523 К. Медные катализаторы на носителе SBA-15 и KIT-6 показали более высокую активность, чем медный катализатор на SiO₂, что можно объяснить лучшей дисперсностью Cu, малым размером частиц меди и большим количеством активных форм Cu, присутствующих на поверхности катализаторов.

Для дегидрирования анола методом пропитки была приготовлена серия катализаторов Cu-ZnO/SiO₂ с различными мольными соотношениями Cu и ZnO. В статье [18] показано, что добавление ZnO может улучшить дисперсию частиц меди на восстановленных катализаторах Cu-ZnO/SiO₂, на их поверхности обнаружены частицы Cu⁰ и Cu⁺, причем количество Cu⁺ увеличивается с увеличением содержания ZnO. Селективность по фенолу связана с количеством частиц Cu⁺, они должны быть активными центрами образования фенола, а Cu⁰ отвечает за дегидрирование анола до анона.

1.3 Поликонденсация циклогексанона

Поликонденсация циклогексанона (анон) является процессом, в результате которого происходит образование полимеров путем соединения молекул циклогексанона. Этот процесс может применяться в промышленности для получения поликетонов и других полимеров на основе анона.

Циклогексановые полимеры представляют собой продукты поликонденсации циклогексанона, метилциклогексанона или их смеси. Применяются такие полимеры как добавки к другим плёнкообразующим веществам для придания лаковым пленкам блеска и твердости, так же могут быть использованы в различных отраслях промышленности, включая авиацию, автомобильное производство, медицину и других [12].

Циклогексанон конденсируется в присутствии щелочей (или кислот) при нагревании. Продуктами являются 2-(1-циклогексенил) циклогексанона (I) и 2-циклогексилиденциклогексанон («дианон») (II) (рисунок 14) [12]:

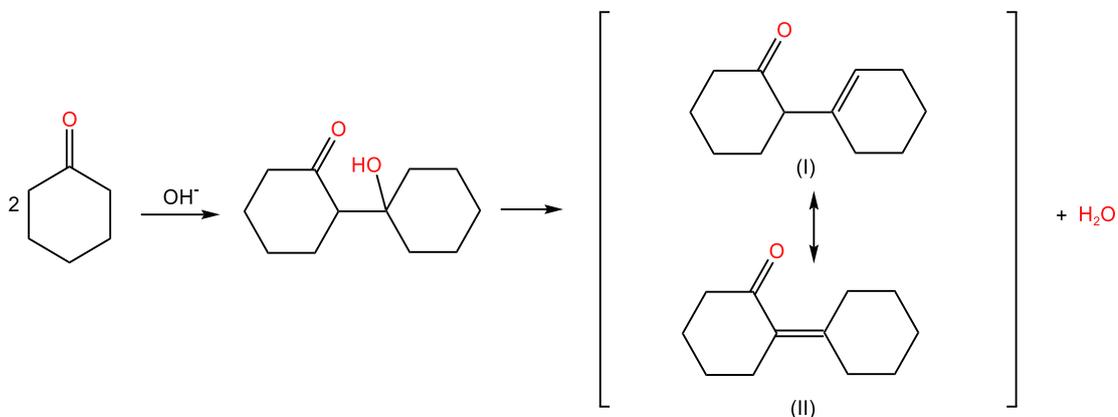


Рисунок 14 – Образование «дианона»

В литературе имеется небольшой объем данных о продуктах поликонденсации циклогексанона, поэтому исследование и анализ результатов образования продуктов в настоящее время становится актуальным.

В работе [6] представлено гидрирование «дианона», которое протекает через две последовательные стадии (I) и (II) с образованием промежуточного кетона – 2-циклогексилциклогексанона, целевого 2-циклогексилциклогексанола и побочного продукта бициклогексила (рисунок 15).

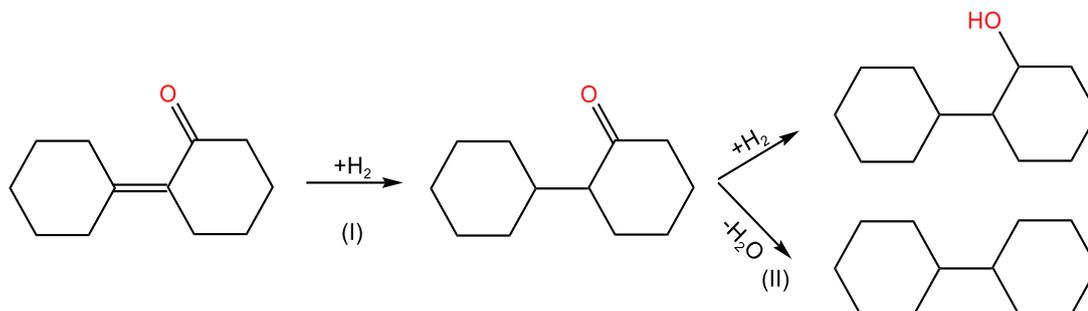


Рисунок 15 – Гидрирование «дианона»

Целевой продукт в настоящее время рассматривается как сырье в производстве эфирных пластификаторов для полимерных композиций (рисунок 16):

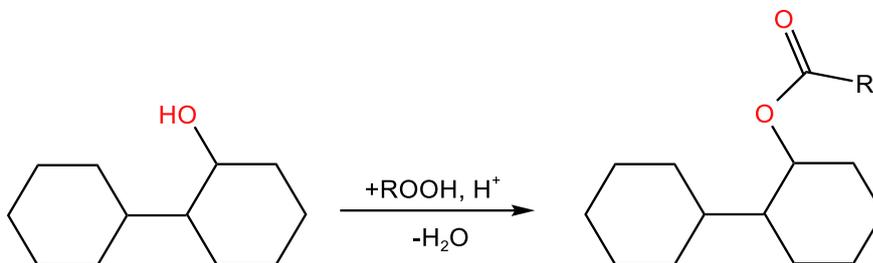


Рисунок 16 – Образование эфирных пластификаторов

Циклогексанон способен вступать в реакцию конденсации с формальдегидом, образуя первоначально метилольные соединения, которые при дальнейшей конденсации образуют полимеры (рисунок 17) [12]:

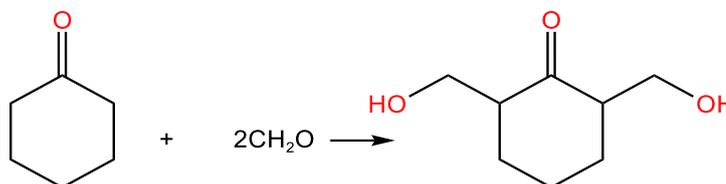


Рисунок 17 – Реакция конденсации циклогексанона

Циклогексаноформальдегидные полимеры применяются для получения спиртовых лаков и политуры по дереву и для придания непромокаемости и огнестойкости тканям.

Циклогексаноформальдегидные смолы получают поликонденсацией циклогексанона с формальдегидом в щелочной среде при 90°C. Строение циклогексаноформальдегидной смолы представлен на рисунке 18 [4]:

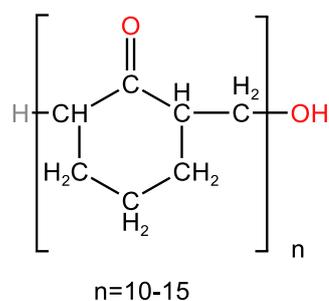


Рисунок 18 – Циклогесаноформальдегидная смола

В промышленности для получения этих смол применяется эмульсионный метод, который заключается в следующем: растворяют в воде эмульгаторы-тилозу (натровая соль карбоксиметилцеллюлозы ВТУ МНП 596-54) и олеат натрия, добавляют анон, дополнительно разбавляют смесь водой и постепенно вводят 20% раствор щелочи. Смесь нагревают до 90 °С и производят поликонденсацию в течение 1,5 часа. Выпавшую в виде крупинок смолу промывают водой до удаления щелочи и сушат при температуре 50 – 60°С [10].

Смолы растворяются в спиртах, кетонах, сложных эфирах и не растворяются в ксилоле, толуоле и других ароматических углеводородов. Температура размягчения смолы 105 - 115°С. Образует бесцветные растворы высокой концентрации (50% и более). Пленки смолы имеют недостаточную эластичность, в толстых слоях склонны к растеканию. Смола хорошо совмещается с фенольными смолами, поливинилацетатами, эфирами целлюлозы, канифолью и другими пленкообразователями [4].

Реакция, показанная на рисунке 14 является первой стадией промышленного синтеза 2-фенилфенола, второй стадией является получение 2-фенилфенола (рисунок 19) [23].

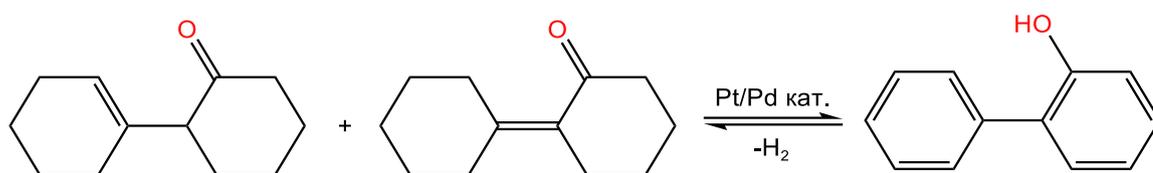


Рисунок 19 – Образование 2-фенилфенола

Побочные продукты комплекса последовательных параллельных реакций образуются, когда самоконденсация анона происходит в жестких условиях эксплуатации, таких как сильная кислотность или основность катализатора, более высокая температура или концентрация катализатора (рисунок 20) [22].

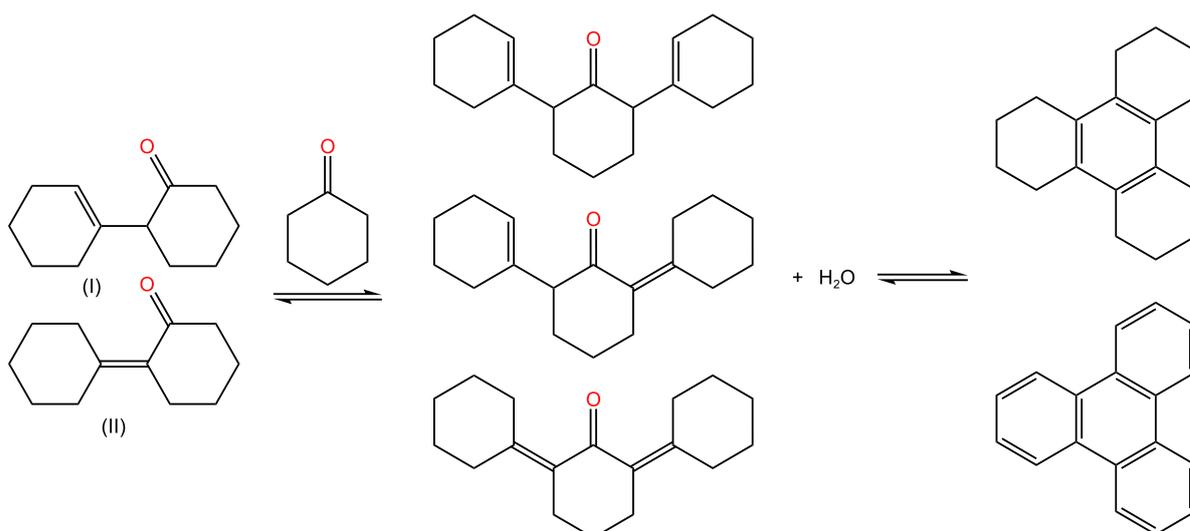


Рисунок 20 – Три- и тетрациклические продукты

Авторами статьи [22] была разработана кинетическая модель образования димера в процессе поликонденсации анона, включающая различные переменные, такие как температура, концентрация катализатора и равновесные концентрации. Реакцию проводили в реакторе периодического действия с использованием в качестве катализатора NaOH (C_{NaOH} от 1,6 до 30

ммоль/кг), температура от 127 до 149°C; для равновесных условий от 100 до 160°C.

Скорость реакции находится в линейной зависимости от концентрации катализатора. Полученная кинетическая модель, представленная в уравнение 1:

$$C_{(D)} = \int_{C_{(D)}}^{C_{D_0}} r_1 dt \quad (1)$$

где C_{D_0} – концентрация диамера, ммоль/кг;

r_1 - скорость основной реакции, ммоль/кг·мин

Предложенная кинетическая модель может помочь выбрать наилучшие условия реакции для обеих областей, уменьшить потери анона при производстве капролактама или увеличить образование димеров для получения о-фенилфенола путем дальнейшей стадии дегидрирования. Достигнута конверсия анона до 80%. Димеры, тримеры и тетрамеры, полученные в результате последовательных параллельных реакций конденсации, идентифицировали и количественно определяли с помощью ГХ/МС [22].

В статье [23] была рассмотрена конденсация анона с использованием в качестве катализатора ионообменная смола Amberlyst 15 при диапазоне температур 70-110°C. Прогоны проводились при давлении 5 бар, чтобы избежать испарения образовавшейся воды, так и в условиях вакуума (0,4 бар), чтобы удалить образовавшуюся воду. Основными продуктами самоконденсации анона являются димеры 2-(1-циклогексенил) циклогексанон (I) и 2-циклогексиденциклогексанон (II). Нежелательные тримеры были получены в значительной степени при самой высокой используемой температуре.

Конденсация анона имеет более низкую энергию активации, чем энергия активации образования тримера, поэтому можно использовать более низкие температуры для получения лучшей селективности образования диамера.

Установлено, что при $T=100^{\circ}\text{C}$ достигается селективность по димеру около единицы при значениях конверсии анона до 0,9. Вода влияет на скорость реакции двумя способами: во-первых, вода, образующаяся при конденсации анона, увеличивает обратную реакцию и, во-вторых, вода может сильно адсорбироваться на активных кислотных центрах, что приводит к снижению скорости реакции [23].

Наиболее распространённым раннем методе осуществления конденсации использовались сильные минеральные кислоты. В последнее время стали использоваться ионообменные смолы (I) и гетерогенные каталитические методы. В статье [19] говорится об использовании ангидридов ортофосфорной кислоты в качестве реагента для конденсации. Они включают пятиокись фосфора и пиррофосфорную кислоту (рисунок 21). Также возможно образования изомера (рисунок 22).

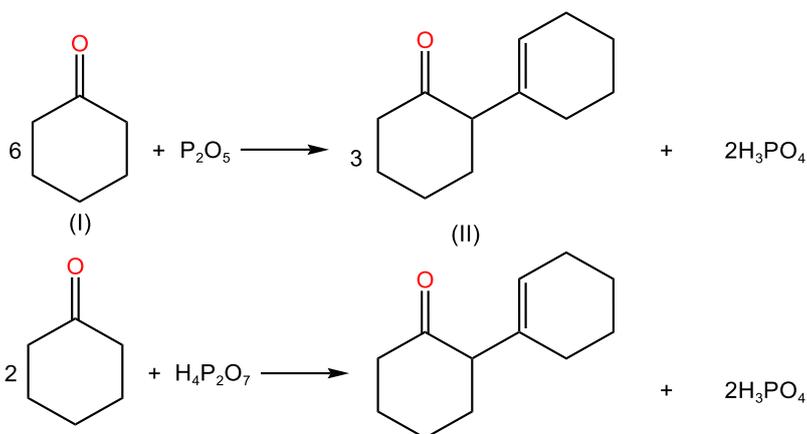


Рисунок 21 – Реакция с пятиокисью фосфора и пиррофосфорной кислотой

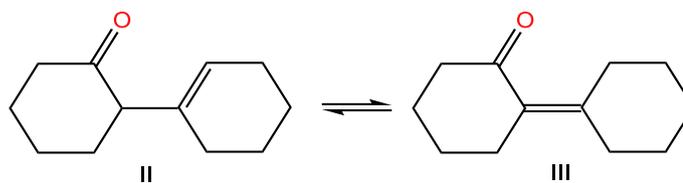


Рисунок 22 – Изомеризация II в III

Если очищенный 2-(1-циклогексенил) циклогексанон (II) кратковременно контактировать с кислотными или основными реагентами, смесь двух изомеров кетонов дает примерно 90% (II) и 10% (III) во всех случаях. Поскольку этот сдвиг равновесия легко происходит в условиях, которые встречаются при любом получении этих продуктов конденсации, будут получены только смеси изомеров. В литературах были случаи, когда продукт конденсации был конкретно идентифицирован как 2-циклогексиденциклогексаноне (III), указывали показатели преломления в диапазоне от 1,4919 до 1,5079, тогда как-то кто заявлял о чистом 2-(1-циклогексенил) циклогексаноне давали диапазон от 1,5048 до 1,5070. Такие низкие значения этого изомера, позволяют предположить, что в нем так же присутствует некоторое количество 2-циклогексиденциклогексанона [19].

В статье [13] рассмотрены предположения авторов о структурной формулы для кетона $C_{12}H_{18}O$. Кон и Натланд предположили β -ненасыщенный кетон (рисунок 22 (II)), из-за его нормальной молекулярной рефракции, большей стабильностью двойной связи в циклогексановом кольце и очень высокого выхода адипиновой кислоты при озонлизе. Эванса и Гиллама привело наличие поглощения низкой интенсивности в ультрафиолетовом секторе к преобладающей структуре (рисунок 22 (II)). Кунце полагал, что истинную структуру кетона представляет (рисунок 22 (III)), поскольку он смог выделить производное дибензилидена в результате реакции кетона с бензальдегидом. Риз впоследствии получил изомерный кетон путем обработки соединения (А) (рисунок 23) основанием при низких температурах и приписал продукту структуру (рисунок 22 (III)) на основании его повышенной

молекулярной рефракции и образования дикетона при попытке перегнать эпоксид, полученный действием щелочи пероксида на кетон (рисунок 24).

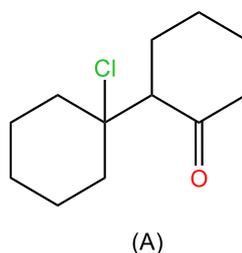


Рисунок 23 – Структура 2-(1-хлорциклогексил) циклогексанон

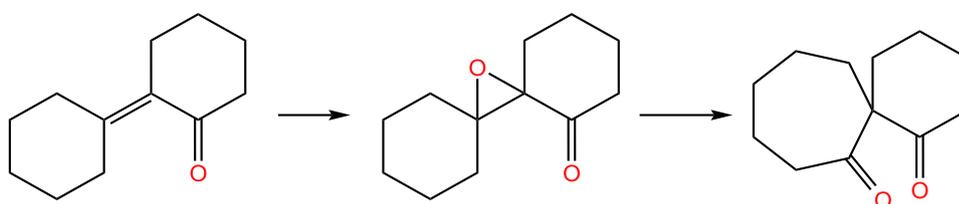


Рисунок 24 – Образование дикетона

По представленным литературным данным видно, что состав масла ПОД и его характеристики определяются качественным и количественным составом побочных продуктов трех последовательных процессов. В виду большой вариативности в проведении каждого из процессов при различных катализаторах, температурах, условиях, итоговый состав масла ПОД может отличаться. Хроматографический контроль масла ПОД позволяет отследить протекание процесса через маркерные вещества, а также определение в нем веществ, представляющих практический интерес как ингибиторы коррозии.

2 Экспериментальная часть

В Колбу Кляйзена поместили навеску масло «ПОД» массой 43,81 г закрепили на штативе в установке для вакуумной перегонки, поместив в глицериновую баню, установленную на плитку для нагрева до температуры кипения. Поместили два термометра, один не посредственно в колбу Кляйзена, другой в глицериновую баню. Так же в колбу поместили капилляр, который соединялся с силиконовой трубкой, через которую поступал аргон. Зафиксировали начало температуры кипения: дистиллят - 81°C и куб – 132°C, далее зафиксировали конечную температуру кипения процесса: дистиллят – 195°C и куб – 270°C. Перегонка продолжалась в течение 2 часов.

В результате получили в колбе приемника легкокипящие компоненты массой 35,2 г, что составляет 80 %, а в колбе Кляйзена твердый маслянистый осадок, темного цвета, массой 7,8 г, что составляет 18 %.

2.1 Метод хромато-масс-спектрометрический анализ

Идентификация основных компонентов масло «ПОД» проводилась методом хромато-масс-спектрометрии, представляющей собой газовый хроматограф с программируемым пневмоконтролем, одновременно совмещенный с масс-спектрометрическим детектором. Анализ проводился при следующих условиях.

ГХ:

- Программа термостата: начальная температура 60.0 °C с подъемом температуры до 280 °C со скоростью 3 °C мин., с последующей выдержкой в течение 70 мин;
- Температура инжектора: 260.0 °C;
- Время ввода образца: 1.00 мин;
- Газ носитель: He;
- Давление: 57.4 кПа;

- Общий поток: 104.00 мл/мин;
- Поток по колонке: 1.00 мл/мин;
- Линейная скорость: 36.5 см/с;
- Обдув септы: 3.0 мл/мин;
- Деление потока: 1:100;

МС:

Темп.ион.ист.: 280°C, темп.интерфейса: 280°C, задержка на пик растворителя 2 мин, энергия электронного удара 70 эВ.

2.2 Идентификация основных компонентов, определение логарифмических индексов удерживания

Для дальнейшего использования в хроматографических системах без использования масс-спектрометра необходимо определить индексы удерживания (ИУ) Ковача по следующему уравнению (2):

$$I_x = 100 \left(\frac{\lg t_{R(x)} - \lg t_{R(z)}}{\lg t_{R(z+1)} - \lg t_{R(z)}} + z \right) \quad (2)$$

где $\lg t_{(R)x}$ – приведенное время удерживания определяемого компонента;

$\lg t_{(R)z}$ и $\lg t_{(R)z+1}$ – приведенные время удерживания n-алканов с числом атомов углерода z и (z+1), элюирующихся до и после определяемого вещества.

Согласно (2) для определения ИУ Ковача необходимы времена удерживания n-алканов элюируемых при тех же условиях что и определяемые компоненты образца. Время удерживания n-алканов приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Время удерживания алканов

Наименование алканов	Время удерживания
Декан (C ₁₀ H ₂₂)	8,829
Ундекан (C ₁₁ H ₂₄)	12,803
Додекан (C ₁₂ H ₂₆)	17,244
Тридекан (C ₁₃ H ₂₈)	21,783
Тетрадекан (C ₁₄ H ₃₀)	26,238
Пентадекан (C ₁₅ H ₃₂)	30,520
Гексадекан (C ₁₆ H ₃₄)	34,556
Гептадекан (C ₁₇ H ₃₆)	38,478
Октадекан (C ₁₈ H ₃₈)	42,177
Нонадекан (C ₁₉ H ₄₀)	45,691
Эйкозан (C ₂₀ H ₄₂)	48,999

2.3 Определение основных компонентов

В ходе анализа, были идентифицированы кетоны, которые изомиризируются друг в друга и за чего появляется проблема в их разделении. Был проведён ряд экспериментов с кетонами.

Приготовили 6 пенициллинок и поместили в них жидкий кетон Валлаха(II) с навесками приближенные к 0,3 г и в 5 пенициллинок добавили твердый кетон Ризе(III) в соотношениях 10, 20, 30, 40 и 50% от навески кетона Валлаха. Размешивали до полного растворения твердого кетона.

2.3.1 Определение кетонов хроматографическим способом

Подготовка инжектора. Лайнер-инжектор предварительно обработан кипящий смесью азотной и серной кислотой в соотношении 1:1 в течение 20 минут, после чего он был обработан 3-метилхлорсиланом и высушен в сушильном шкафу при температуре 105°C в течение 20 минут. Затем предварительно подготовленный лайнер без стекловолокна был установлен в хроматограф, перед инъекциями был проколот 3-метилхлорсилан где-то 10 раз, чтобы с помощью его паров покрыть всю остальную часть испарителя. После выхода 10 пиков вкололи выше приготовленные растворы. Каждую пробу прокалывали 3 раза чтобы исключить случайные результаты и

усреднить данные. Так же после 3 ведения одной пробы прокалывали 3-метилхлорсиланам, чтоб промыть от лишних примесей.

2.3.2 Определение кетонов УФ-спектрометрии

Из приготовленных ранее навесок, отбираем по 0,05 г в 6 мерных колб на 100 мл. Доводим до метки этиловым спиртом, перемешиваем. Затем отбираем 5 мл полученного раствора в колбу на 50 мл и доводим до метки этиловым спиртом, перемешиваем и измеряем оптическую плотность. Измерения проводились при $\lambda=255,012$ нм по отношению к холостому раствору (этиловый спирт). Каждое измерение проводилось по 3 раза с целью исключения случайных результатов и усреднения данных.

Далее по формуле (3) были рассчитаны концентрации кетона (III) в кетоне (II):

$$C_{(III)} = \frac{A \cdot M \cdot V_{\text{колбы}}}{L \cdot \varepsilon \cdot m} \cdot 100\% \quad (3)$$

где A – оптическая плотность;

M – молярная масса кетона, г/моль;

$V_{\text{колбы}}$ – объем колбы, мл;

L – толщина поглощения слоя, см;

ε – молярный коэффициент светопоглощения, 6158 (л/моль·см);

m – масса навески, г.

3 Результаты и их обсуждения

Масло ПОД представляет собой густую вязкую жидкость сложного качественного состава с характерным запахом. Ввиду достаточно большого фракционного состава масла, анализ его в исходном виде затруднен, так как тяжелокипящие компоненты могут при введении в испаритель хроматографа коксоваться и претерпевать дальнейшие превращения, мешая ходу анализа. Таким образом, для анализа легкокипящих компонентов необходима пробоподготовка, в качестве которой использовалась перегонка под вакуумом.

В данной работе перегонка осуществлялась с навеской 43,81 г и при следующих условиях. Вакуумную перегонку проводили при диапазоне температур от 81 до 195°C и остаточным давлением 2 мм.рт.ст в атмосфере аргона, чтобы исключить температурную деструкцию, так как при более высоких температурах легкокипящие компоненты начнут разлагаться.

В результате перегонки было получено легкокипящие компоненты массой 35,2 г что составляет 80 % от исходной загрузки.

3.1 Идентификация компонентов

Полученная легкокипящая фракция масла «ПОД» была подвергнута анализу хромато-масс-спектрометрии. Этот метод позволяет более точно определить качественное содержание компонентов, по сравнению с обычной газовой хроматографией. Получена хроматограмма рисунок 25.

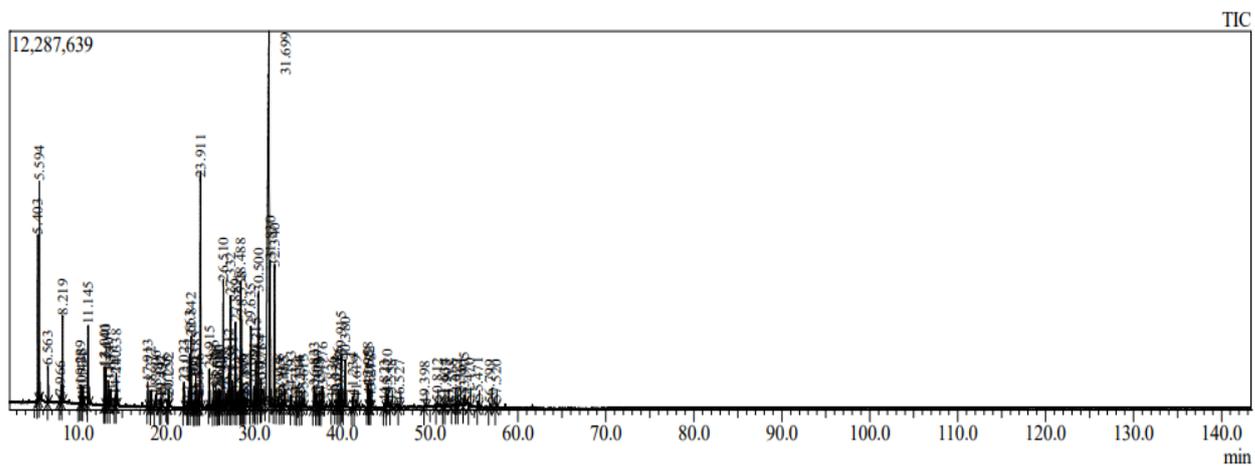


Рисунок 25 – хроматограмма легкокипящего компонента

Идентификация соединений была проведена с помощью библиотек NIST 11, NIST 11s. Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Идентифицированные продукты

Пик	Время удерживания	I.Time	F.Time	Область	Область %	Высота	Высота %	A/N	Название веществ
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	5.403	5.342	5.465	13697595	2.15	5349578	4.74	2.56	Циклогексанол
2	5.594	5.538	5.658	18191357	2.85	7059299	6.25	2.58	Циклогексанон
3	6.563	6.515	6.645	3001371	0.47	1173184	1.04	2.56	2-циклогексен-1-он
4	7.966	7.852	8.022	3001371	0.14	152330	0.13	5.88	Пентален
5	8.219	8.132	8.322	9223870	1.45	2805254	2.49	3.29	Фенол
6	10.289	10.215	10.375	2644887	0.42	594098	0.53	4.45	Циклогексанол
7	10.433	10.375	10.488	1395475	0.22	367596	0.33	3.80	2-этилциклогексанол
8	10.534	10.488	10.615	809950	0.13	242716	0.22	3.34	2Н-пиран-2-он
9	11.145	11.018	11.292	13229607	2.08	2546811	2.26	5.19	1,2-циклогександиол
10	13.001	12.898	13.065	5819925	0.91	1257547	1.11	4.63	1,4-циклогександиол
11	13.140	13.065	13.285	5528786	0.87	1214763	1.08	4.55	1,3-циклогександиол
12	13.440	13.285	13.565	2890077	0.45	799291	0.71	3.62	2-гексен
13	13.637	13.565	13.738	1881140	0.30	488019	0.43	3.85	Циклогексанон
14	14.210	14.118	14.272	1339834	0.21	327498	0.29	4.09	2-оксепанон
15	14.338	14.272	14.465	4242576	0.67	1033958	0.92	4.10	2-этилиденциклогексанон
16	17.913	17.818	18.012	2775196	0.44	787106	0.70	3.53	2-гексен
17	18.272	18.178	18.378	2208862	0.35	541721	0.48	4.08	1Н-инден-1-он
18	18.806	18.652	18.912	2182595	0.34	409592	0.36	5.33	Циклогексанон, 2-метилпропилиден
19	19.342	19.252	19.425	1088634	0.17	276686	0.25	3.93	Фуран
20	19.497	19.425	19.565	887832	0.14	252608	0.22	3.51	5-циклодеценовая, 1,2-эпоксидная смола
21	20.155	20.078	20.225	895052	0.14	247270	0.22	3.62	Сернистая кислота, изогексилгексиловый эфир
22	20.292	20.225	20.378	1236382	0.19	335725	0.30	3.68	1,2-циклопентандиол
23	22.023	21.912	22.125	3317280	0.52	819480	0.73	4.05	1,1'-бициклогексил
24	22.431	22.352	22.512	746990	0.12	177628	0.16	4.21	Циклогексанметанол
25	22.663	22.512	22.752	7636652	1.20	1734034	1.54	4.40	Циклогексанон, 2-метилпропилиден
26	22.842	22.752	22.932	9302441	1.46	2280108	2.02	4.08	Пентановая кислота, циклогексиловый эфир
27	23.191	23.112	23.265	1026058	0.16	267774	0.24	3.83	9,12-октадекадиеноил хлорид

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
28	23.385	23.265	23.452	4712179	0.74	1058690	0.94	4.45	Циклогексен
29	23.493	23.452	23.598	1149397	0.18	268185	0.24	4.29	Циклогексанон
30	23.746	23.598	23.785	1509503	0.24	336211	0.30	4.49	Пентаналь, 5-[(тетрагидро-2Н-пиран-2-ил)окси]
31	23.911	23.785	24.078	43943134	6.90	7554975	6.69	5.82	1,1'-оксибис (циклогексан)
32	24.915	24.825	25.005	5095031	0.80	1210230	1.07	4.21	Циклогексанон, 4-(1,1-диметилпропил)
33	25.386	25.278	25.558	4235229	0.66	738047	0.65	5.74	Транс-4,5-эпоксидекан
34	25.675	25.558	25.772	2779531	0.44	632277	0.56	4.40	4,6,6-триметилбицикло[3.1.1]гептан-2-ол
35	25.858	25.772	25.932	1559306	0.24	329343	0.29	4.73	3,9-эпоксип-п-мента-1,8(10)-диен
36	26.006	25.932	26.065	2659574	0.42	617341	0.55	4.31	Циклогексанон,
37	26.131	26.065	26.212	2185595	0.34	522447	0.46	4.18	4,6,6-триметилбицикло[3.1.1]гептан-2-ол
38	26.510	26.378	26.612	19811313	3.11	4108122	3.64	4.82	Циклогексанон, 2-пропилциклогексанон
39	26.798	26.705	26.918	2243904	0.35	461083	0.41	4.87	1-гептадек-1-инилциклопентанол
40	27.112	26.918	27.212	6918743	1.09	1135859	1.01	6.09	4-циклогексил-1-бутанол
41	27.332	27.212	27.445	19182684	3.01	3618601	3.21	5.30	Циклогептанон, 2-(2-метилпропилиден)
42	27.551	27.445	27.645	3701420	0.58	865371	0.77	4.28	9,12-октадекадиеноилхлорид
43	27.889	27.758	28.005	13368234	2.10	2731955	2.42	4.89	Циклогексанон, 2-(2-нитро-2-пропенил)-
44	28.142	28.005	28.232	2449920	0.38	490366	0.43	5.00	2-бутилциклогексанон
45	28.488	28.365	28.532	22417084	3.52	4051217	3.59	5.53	2,3,3-триметил-2-(метилбутил) циклогексанон
46	28.558	28.532	28.685	10268604	1.61	2969089	2.63	3.46	(5Е,7Е)-додекадиенальный
47	28.785	28.685	28.818	717693	0.11	137976	0.12	5.20	1-гептадецен
48	28.899	28.818	29.025	2080040	0.33	317149	0.28	6.56	2Н-пиран, 2-(2-гептадецинилокси) тетрагидро-
49	29.133	29.025	29.212	1256811	0.20	256209	0.23	4.91	4(1Н)-азуленон, октагидро-1-метилен
50	29.635	29.518	29.738	12824707	2.01	2577322	2.28	4.98	2,3,3-триметил-2-(метилбутил) циклогексанон
51	29.991	29.878	30.105	3565384	0.56	668314	0.59	5.33	Изобербанол
52	30.215	30.105	30.372	7350348	1.15	1467709	1.30	5.01	2-пропенвая кислота, 2-метил-, циклогексиловый эфир
53	30.500	30.372	30.598	19470788	3.06	3655055	3.24	5.33	[1,1'-бициклогексил]-2-он
54	30.784	30.698	30.852	4626436	0.73	829226	0.73	5.58	3,4-дигидро-6-метокси-1(2Н) нафталенон
55	30.921	30.852	31.165	5689586	0.89	489222	0.43	11.63	Трицикло[4.2.2.2(2,5)]додекан-3-ол

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
56	31.699	31.245	31.745	154575781	24.26	11904546	10.55	12.98	2-циклогексалиденциклогексанон
57	31.830	31.745	31.998	26665732	4.18	4620695	4.09	5.77	1,5-декалиндион
58	32.340	32.185	32.478	28074891	4.41	4506134	3.99	6.23	2-циклогексалиденциклогексанон
59	32.778	32.478	32.878	1922374	0.30	301073	0.27	6.39	(Бромметил) циклогексан
60	32.945	32.878	33.145	872175	0.14	133529	0.12	6.53	Транс-1,3-циклогександиол
61	33.315	33.172	33.385	1095269	0.17	197583	0.18	5.54	Циклогексан, 1,2-диэтилил-4-(1-метилэтилиден)
62	33.465	33.385	33.572	1250214	0.20	206939	0.18	6.04	1-гептадек-1-инилциклогексанол
63	34.193	34.118	34.318	1814913	0.28	381938	0.34	4.75	2-пропилциклогексанон
64	34.732	34.652	34.852	792527	0.12	179729	0.16	4.41	Пиразин, 2-метокси-3-(1-метилпропил)-
65	35.114	34.852	35.172	1947661	0.31	293849	0.26	6.63	Пергидрофенантрен
66	35.234	35.172	35.438	1106641	0.17	177040	0.16	6.25	Циклобута[1,2:3,4]дициклооктен
67	35.613	35.438	35.732	1901383	0.30	309811	0.27	6.14	2-бутилциклогексан-1-он
68	36.833	36.678	36.998	3585883	0.56	698468	0.62	5.13	Бициклогексил-2,3-дион
69	37.099	36.998	37.225	2315214	0.36	453945	0.40	5.10	Бициклогексил-2,3-дион
70	37.323	37.225	37.425	1174364	0.18	209116	0.19	5.62	Лонгипинан
71	37.425	37.425	37.598	1328136	0.21	259486	0.23	5.12	2-пентилиденциклогексанон
72	37.598	37.598	37.932	3916065	0.61	698230	0,62	5.61	Бицикло[8.2.0]додекан-11-он, 12-хлор
73	38.826	38.758	38.905	936468	0.15	212921	0.19	4.40	2-Циклопентен-1-он, 3-этил-2-(2-пентенил)-
74	39.324	39.198	39.465	1282423	0.20	207456	0.18	6.18	цис-7,10,-Гексадекадиенал
75	39.586	39.465	39.665	2795747	0.44	561518	0.50	4.98	2-пентилиденциклогексанон
76	39.747	39.665	39.812	2580818	0.41	408423	0.36	6.32	2,2'-биоксепан
77	39.915	39.812	40.118	10233611	1.61	1657949	1.47	6.17	Бициклогексил-2,3'-дион
78	40.380	40.118	40.505	8437019	1.32	1507821	1.34	5.60	Бициклогексил-2,3'-дион
79	41.234	41.092	41.372	1943600	0.31	369422	0.33	5.26	2-пентилиденциклогексанон
80	41.619	41.372	41.785	1648193	0.26	264304	0.23	6.24	1-пентен-3-он, 1-(2,6,6-триметил-1-циклогексен-1-ил)
81	42.958	42.798	43.025	3908306	0.61	705562	0.63	5.54	2-изопропил-5-метил-6-оксабицикло[3.1.0]гесан-1-карбоксальдегид

Продолжение таблице 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
82	43.065	43.025	43.105	1662560	0.26	402561	0.36	4.13	(7R,8S)-цис-анти-цис-7,8-эпокситрицикло[7
83	43.172	43.105	43.238	3095975	0.49	562340	0.50	5.51	2-изопропил-5-метил-6-оксабицикло[3.1.0]гесан-1-карбоксальдегид
84	43.278	43.238	43.358	1293399	0.20	298146	0.26	4.34	1-бутанон, 4-нитро-1-(2-оксоциклогексил)
85	44.823	44.705	44.958	894034	0.14	159681	0.14	5.60	3-циклопентилпропионовая кислота, 4-нитрофениловый эфир
86	45.120	45.012	45.265	2325078	0.36	434145	0.38	5.36	1-пентен-3-он, 1-(2,6,6-триметил-1-циклогексен-1-ил)
87	45.558	45.452	45.705	838789	0.13	138757	0.12	6.05	4-(4-этилциклогексил)-1-пентилциклогексен
88	46.527	46.398	46.652	735423	0.12	120286	0.11	6.11	Бицикло[6.3.0]ундека-1,7-диен-3-он
89	49.398	49.318	49.625	747334	0.12	84645	0.07	8.83	2-додецилциклогексанон
90	50.812	50.692	50.932	781051	0.12	141106	0.13	5.54	1,2-дипентилциклопропен-3-карбоновая кислота
91	51.634	51.425	51.692	910178	0.14	130680	0.12	6.96	Фумаровая кислота, 10-хлордецилгептиловый эфир
92	51.907	51.692	52.145	1322143	0.21	103931	0.09	12.72	6-изопропенил-4,8а-диметил-1,2,3,5,6,7,8,8а-октагидронафталин-2-ол
93	52.518	52.452	52.918	1341809	0.21	61806	0.05	21.71	1(2Н)-нафталенон, октагидро-5-гидрокси-4а-метил-
94	53.027	52.918	53.158	1150982	0.18	143575	0.13	8.02	1-бензолсульфоногидразид
95	53.364	53.158	53.492	799999	0.13	129355	0.11	6.18	Цис-7,10,-гексадекадиенал
96	53.905	53.758	53.998	1538525	0.24	308372	0.27	4.99	4аН-циклопропил[е]азулен-4а-ол
97	54.470	54.372	54.625	1008846	0.16	133612	0.12	7.55	Этил 5,8,11,14,17-икозапентаеноат
98	55.471	55.372	55.612	937324	0.15	199453	0.18	4.70	1(2Н)-нафталенон, октагидро-5-гидрокси-4а-метил
99	56.799	56.678	57.012	1087475	0.17	106834	0.09	10.18	Бицикло[6.2.0]декан-9-он, 10,10-дихлор
100	57.520	57.398	57.585	763934	0.12	143634	0.13	5.32	Циклогексанбутаналь

637208251 100 112869671 100

Также проводилась идентификация компонентов легкокипящей фракции с помощью логарифмического индекса удерживания Ковача. ИУ позволит уйти от хромато-масс-спектрометрии к обычному пламенно-ионизационному детектору. Рассчитаны индексы удерживания представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Идентификация веществ входящих в состав масло «ПОД»

№ компонента	Время удерживания, мин	Индексы удерживания	Наименования веществ
1	2	3	4
1	10.289	1041	Циклогексанол
2	10.433	1044	2-этилциклогексанол
3	10.534	1047	2Н-пиран-2-он
4	11.145	1162	1,2-циклогександиол
5	13.001	1105	1,4-циклогександиол
6	13.140	1108	1,3-циклогександиол
7	13.440	1116	2-гексен
8	13.637	1121	Циклогексанон
9	14.210	1135	2-оксепанон
10	14.338	1138	2-этилиденциклогексанон
11	17.913	1216	2-гексен
12	18.272	1224	1Н-инден-1-он
13	18.806	1237	Циклогексанон, 2-метилпропилиден
14	19.342	1249	Фуран
15	19.497	1252	5-циклодеценовая, 1,2-эпоксидная смола
16	20.155	1266	Сернистая кислота, изогексилгексильный эфир
17	20.292	1269	1,2-циклопентандиол
18	22.023	1305	1,1'-бициклогексил
19	22.431	1315	Циклогексанметанол
20	22.663	1321	Циклогексанон, 2-метилпропилиден
21	22.842	1325	Пентановая кислота, циклогексильный эфир
22	23.191	1333	9,12-октадекадиеноил хлорид
23	23.385	1338	Циклогексен
24	23.493	1340	Циклогексанон
25	23.746	1346	Пентаналь,5-[(тетрагидро-2Н-пиран-2-ил)окси]
26	23.911	1350	1,1'-оксибис (циклогексан)
27	24.915	1372	Циклогексанон, 4-(1,1-диметилпропил)
28	25.386	1382	Транс-4,5-эпоксидекан
29	25.675	1387	4,6,6-триметилбицикло[3.1.1]гептан-2-ол
30	25.858	1392	3,9-эпоксип-п-мента-1,8(10)-диен
31	26.006	1395	Циклогексанон,
32	26.131	1397	4,6,6-триметилбицикло[3.1.1]гептан-2-ол
33	26.510	1406	Циклогексанон, 2-пропилциклогексанон
34	26.798	1413	1-гептадек-1-инилциклопентанол

Продолжение таблицы 3

1	2	3	4
35	27.112	1421	4-циклогексил-1-бутанол
36	27.332	1427	Циклогептанон, 2-(2-метилпропилиден)
37	27.551	1432	9,12-октадекадиеноилхлорид
38	27.889	1440	Циклогексанон, 2-(2-нитро-2-пропенил)-
39	28.142	1446	2-бутилциклогексан-1-он
40	28.488	1454	2,3,3-триметил-2-(метилбутил) циклогексанон
41	28.558	1456	(5E,7E)-додекадиенальный
42	28.785	1461	1-гептадецен
43	28.899	1463	2Н-пиран, 2-(2-гептадецинилокси) тетрагидро-
44	29.133	1469	4(1Н)-азуленон, октагидро-1-метилен
45	29.635	1480	2,3,3-триметил-2-(метилбутил) циклогексанон
46	29.991	1488	Изовербанол
47	30.215	1493	2-пропенная кислота, 2-метил-, циклогексильный эфир
48	30.500	1499	[1,1'-бициклогексил]-2-он
49	30.784	1506	3,4-дигидро-6-метокси-1(2Н) нафталенон
50	30.921	1510	Трицикло[4.2.2.2(2,5)]додекан-3-ол
51	31.699	1530	2-циклогексиденциклогексанон
52	31.830	1533	1,5-декалиндион
53	32.340	1546	2-циклогексиденциклогексанон
54	32.778	1557	(Бромметил) циклогексан
55	32.945	1561	Транс-1,3-циклогександиол
56	33.315	1570	Циклогексан, 1,2-диэтилил-4-(1- метилэтилиден)
57	33.465	1574	1-гептадек-1-инилциклогексанол
59	34.193	1591	2-пропилциклогексанон
60	34.732	1604	Пиразин, 2-метокси-3-(1-метилпропил)-
61	35.114	1614	Пергидрофенантрен
62	35.234	1618	Циклобута[1,2:3,4]дициклооктен
63	35.613	1628	2-бутилциклогексан-1-он
64	36.833	1659	Бициклогексил-2,3-дион
65	37.099	1666	Бициклогексил-2,3-дион
66	37.323	1671	Лонгипинан
67	37.519	1676	2-пентилиденциклогексанон
68	37.776	1682	Бицикло[8.2.0]додекан-11-он, 12-хлор
69	38.826	1709	2-Циклопентен-1-он, 3-этил-2-(2-пентенил)-
70	39.324	1723,69	цис-7,10,-Гексадекадиенал
71	39.586	1730,93	2-пентилиденциклогексанон
72	39.747	1735,35	2,2'-биоксепан
73	39.915	1739,95	Бициклогексил-2,3'-дион
74	40.380	1752,56	Бициклогексил-2,3'-дион
75	41.234	1775,37	2-пентилиденциклогексанон
76	41.619	1785,49	1-пентен-3-он, 1-(2,6,6-триметил-1- циклогексен-1-ил)
77	42.958	1822,93	2-изопропил-5-метил-6- оксабицикло[3.1.0]гесан-1-карбоксальдегид
78	43.065	1826,04	(7R,8S)-цис-анти-цис-7,8-эпокситрицикло[7

Продолжение таблицы 3

79	43.172	1829,14	2-изопропил-5-метил-6-оксабицикло[3.1.0]гесан-1-карбоксальдегид
80	43.278	1832,20	1-бутанон, 4-нитро-1-(2-оксоциклогексил)
81	44.823	1876,03	3-циклопентилпропионовая кислота, 4-нитрофениловый эфир
82	45.120	1884,29	1-пентен-3-он, 1-(2,6,6-триметил-1-циклогексен-1-ил)
83	45.558	1896,36	4-(4-этилциклогексил)-1-пентилциклогексен
84	46.527	1925,94	Бицикло[6.3.0]ундека-1,7-диен-3-он

3.2 Определение бициклических веществ

В литературном обзоре были рассмотрены кетоны, которые на данный момент представляют практический интерес как ингибитор коррозии. Обычной хроматографии определить его нельзя, так как при повышенной температуре данное вещество переходит в таутомерное равновесии.

Методом введено-найденно были подготовлены ряд моделей смеси. Для этого к кетону ((II) рисунок 22, раздел 1.3) прибавляем кетон (III) в соотношениях 10, 20, 30, 40 и 50% от навески кетона (II). В таблице 4 приведены навески кетонов.

Таблица 4 – Навески кетонов

Кетон (II)	Кетон (III)
0,3135	0,0328
0,3098	0,0628
0,3065	0,0928
0,3096	0,1250
0,3045	0,1520

В результате получились следующие проценты в таблице 5.

Таблица 5 – Содержание кетона

Введено, кетона (III)		Найдено, кетона (III)	
г	%	г	%
0,0328	9,57	0,0207	6
0,0628	17,01	0,0230	6
0,0928	23,44	0,0264	6
0,1250	28,76	0,0263	6
0,1520	33,29	0,0584	12

По таблице 5 видно не адекватность результатов, что подтверждается, что данный изомер находится в таутомерном равновесии согласно литературным источникам.

Далее нами был предложен способ изменить данную ситуацию путём соответствующий подготовки инжектора, который был отмыт и вымочен в 3-метилхлорсилане. Анализ в ГХ проводилась в следующих условиях:

- Температура колонки: 180 °С;
- Температура детектора: 320 °С;
- Температура испарителя: 185 °С;
- Газ носитель: Не;
- Давление: 1000 атм;
- Сброс пробы: 80 мл/мин;
- Поддув: 30 мл/мин;

Результаты представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Результаты хроматографии

Введено кетона, %	Найдено кетона, %
исходное вещество	1,58
10	10,29
20	15,74
30	25,05
40	29,65
50	20,10

По методике введено-найдено, получили совпадения. Чтобы дополнительно доказать, что у нас получились нужные соотношения, была проведена УФ-спектрометрия.

Максимум поглощения наблюдается при длине волны $\lambda=255,012$ нм. С помощью УФ мы можем определить содержание Ризе (III) в Валахи (II). Результаты эксперимента представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Оптические плотности

Взяты соотношения кетонов, %	A	$C_{(III)}, \%$
10	0,190987	9,57
20	0,32873	18,07
30	0,432931	24,85
40	0,550527	31,56
50	0,611617	34,66

Таким образом, кроме того, что у нас совпадают значения введено-найденно хроматографически, у нас так же совпала методом УФ-спектрометрии. Поэтому мы можем утверждать, что предложенный нами проб подготовка себя полностью оправдывает.

Заключение

В ходе выполнения выпускной квалификационной работы были получены следующие результаты:

- предложен диапазон температур кипения с соответствующим остаточным давлением для выделения легколетучей фракции масла «ПОД» без деструкции компонентов во время перегонки;

- проведено хроматографическое исследование с использованием масс-спектропии методом электронного удара для качественной идентификации компонентов легколетучей части масла «ПОД»;

- установлены времена удерживания отдельных компонентов легколетучей части масла «ПОД»;

- вычислены индексы удерживания Ковача для отдельных компонентов легколетучей части, для адаптации проведенного хроматографического исследования в условиях газо-жидкостной хроматографии с использованием пламенно-ионизационного детектора;

- показано, что в составе легколетучей фракции масла «ПОД» содержится кетон 2-(1-циклогексенил) циклогексанон, представляющий из себя потенциальным ингибитором коррозии;

- продемонстрировано, что в условиях хроматографического определения в испарителе хроматографа 2-(1-циклогексенил) циклогексанон находится в динамическом равновесии с 2-циклогексиденциклогексаноном, что препятствует достоверному определению концентрации обоих компонентов;

- предложен способ подготовки испарителя хроматографа, включающего в себя кипячения стеклянного вкладыша в смеси азотной и серной кислоты с последующей обработкой 3-метилхлорсиланом. В данных условиях показано отсутствие динамического равновесия в испарителе;

- методом УФ-спектропии показана сходимость результатов хроматографического эксперимента.

Список используемой литературы и используемых источников

1. Березин И.В. Окисление циклогексана / И.В. Березин, Е.Т. Денисов, Н.М. Эмануэль. – М.: МГУ, 1962. – 302 с.
2. Земфир Н.С., Кулов Н.Н. Химическая энциклопедия. ТРИ-ЯРТ. Том 5 – 1999
3. Лебедева О.Е. Катализаторы и носители из нетрадиционного силикатного железосодержащего сырья / Диссертация. Доктор хим.наук: 02.00.15 / Лебедева Ольга Евгеньевна. – Алаты, 2000. – 220 с.
4. Лившиц М.Л., Пшиялковский Б.И. Лакокрасочные материалы: Справочное пособие. – М.: Химия, 1982. – 360 с.
5. Овчинников В.И. Производство капролактама / В.И. Овчинников, В.Р. Ручинский. – М.: Химия, 1980. – 262 с.
6. Поздеев В.А. Гидрирование фенола, 2-циклогексилденциклогексанона и метиловых эфиров непредельных карбоновых кислот в присутствии Pd, Ni, Cr, Co и Mo содержащих катализаторов: Дисс. канд.хим.наук. 2012.
7. Пат. РФ 2447937. Катализатор для дегидрирования циклогексанола в циклогексанон и способ его приготовления / Резниченко И.Д., Садивский С.Я., Целютина М.И. и др. – 27.08.2010.
8. Патент 2420506 Российская Федерация, МПК С 07 С 35/08, С 07 С 29/48. Способы получения циклогексанола: № 2009138786/04: заявл. 20.10.2009: опубл. 10.06.2011 бюл. № 16 / патентообладатель Учреждение Российской академии наук / Институт нефтехимии и катализа РАН.
9. Рамазанов Д.Н., Ключев М.В. Окисление циклогексана до адипиновой кислоты пероксидом водорода в присутствии комплексов меди. Химия и химическая технология, 2009, том 52 вып. 4, с. 44-46.
10. Сапгира И.Н. Лакокрасочные материалы сырье и полупродукты: Справочник. Москва, 1961, 323 с.

11. Соловьев Ю.И. История химии. Развитие химии с древнейших времен до конца XIX в. Пособие для учителей. М., «Просвещение», 1976.
12. Сорокин М.Ф. Практикум по синтетическим полимерам для лаков / М.Ф. Сорокин, К.А. Лялюшко. – Москва: Издательство «Высшая школа», 1965, с. 95.
13. Bhattacharya S.K., Wilson E.M. 1076. 2-Cyclohexylidenecyclohexanone and 2-Cyclohex-1'-enylcyclohexanone, and the Condensation of the Latter with Diethyl Oxalate.
14. Fridman V. Z., Davydov A. A. Dehydrogenation of Cyclohexanol on Copper-Containing Catalysts // Journal of Catalysis. 2000. № 1 (195). С. 20–30.
15. Frolov A. S. [и др.]. INTENSIFICATION OF THE CYCLOHEXANE LIQUID PHASE OXIDATION PROCESS // Fine Chemical Technologies. 2018. № 4 (13). С. 50–57.
16. Gliński M., Ulkowska U., Iwanek E. Application of Heterogeneous Copper Catalyst in a Continuous Flow Process: Dehydrogenation of Cyclohexanol // Journal of Chemical Education. 2016. № 9 (93). С. 1623–1625.
17. Hereijgers B. P. C., Weckhuysen B. M. Aerobic oxidation of cyclohexane by gold-based catalysts: New mechanistic insight by thorough product analysis // Journal of Catalysis. 2010. № 1 (270). С. 16–25.
18. Ji D. [и др.]. Dehydrogenation of cyclohexanol on Cu–ZnO/SiO₂ catalysts: The role of copper species // Catalysis Communications. 2007. № 12 (8). С. 1891–1895.
19. Kelly K. K., Matthews J. S. Preparation and purification of 2-(1-cyclohexenyl)cyclohexanone // Journal of Chemical & Engineering Data. 1969. № 2 (14). С. 276–277.
20. Kotelnikova T. S., Voronina S. G., Perkel A. L. Formation of formic acid and cyclohexyl formate in oxidation of cyclohexane // Russian Journal of Applied Chemistry. 2006. № 3 (79). С. 416–420.
21. Liu X. [и др.]. Liquid phase oxidation of cyclohexane using bimetallic Au–Pd/MgO catalysts // Applied Catalysis A: General. 2015. (504). С. 373–380.

22. Lorenzo D. [и др.]. Kinetic of Alkali Catalyzed Self-Condensation of Cyclohexanone // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2013. № 6 (52). С. 2257–2265.
23. Lorenzo D. [и др.]. Kinetic Model of Catalytic Self-Condensation of Cyclohexanone over Amberlyst 15 // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2014. № 49 (53). С. 19117–19127.
24. Peng S., Chadwick D. Selective oxidation of cyclohexane over nanostructured manganese tungstate: Contribution of Mn and W related sites // *Catalysis Communications*. 2023. (185). С. 106805.
25. Perkel A. L., Voronina S. G. Liquid-phase oxidation of cyclohexane. Cyclohexyl hydroperoxide, cyclohexanol, and cyclohexanone, mechanisms of formation and transformation // *Russian Chemical Bulletin*. 2019. № 3 (68). С. 480–492.
26. Simón E. [и др.]. Study of the deactivation of copper-based catalysts for dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone // *Catalysis today*. 2012. № 1 (187). С. 150–158.
27. Sridevi B. [и др.]. Studies on dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone over mesoporous SiO₂ supported copper catalysts // *Journal of Chemical Sciences*. 2017. № 5 (129). С. 601–608.
28. Zhou L. [и др.]. Catalytic oxidation of cyclohexane to cyclohexanol and cyclohexanone over Co₃O₄ nanocrystals with molecular oxygen // *Applied Catalysis A: General*. 2005. (292). С. 223–228.