

## Determination of tar composition as byproduct in adipic acid production

Hong Anmin

Xinjiang Petroleum Institute, Urumqi

**Abstract:** Gas chromatography- mass spectrometry was used to qualitatively and quantificationally determine the components of tar from the production of adipic acid, experimental conditions were optimized, reliable experimental data were obtained, which can provide effective data for using tar. Experimental results show that this method has advantages of high sensitivity, high selectivity, and fast speed.

**Key words:** gas chromatography- mass spectrometry; tar; component

Received: 2020-04-17; Accepted: 2020-05-02; Published: 2020-05-04

# 测定己二酸生产过程中的副产物焦油的组成

洪安民

新疆石油学院, 乌鲁木齐

邮箱: anmhong.22@sina.com.cn

**摘 要:** 采用气相色谱—质谱法, 通过选择优化试验条件, 对己二酸生产过程中的副产物焦油组成进行定性和定量测定。对有效利用焦油, 提供了大量真实可靠的实验数据。实验表明, 该法的灵敏度、选择性高, 测定速度快, 结果令人满意。

**关键词:** 气相色谱—质谱法; 焦油; 组成

收稿日期: 2020-04-17; 录用日期: 2020-05-02; 发表日期: 2020-05-04

Copyright © 2019 by author(s) and SciScan Publishing Limited

This article is licensed under a [Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/).

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>



在己二酸的生产过程中, 首先需要环己烷经过氧化和酯化等过程来制备环己醇、环己酮, 在此生产过程中出现了大量的副产物焦油。目前, 对此焦油的

组成进行定性和定量分析尚未见报道,大多数只是利用焦油来制作燃料和沥青等。由于焦油中含有大量的一元酸、二元酸、一元酯和二元酯,而且含量很高,完全可以针对酸、酯等组分进行充分利用。一是可以通过氧化、酯化变成二元酸,制成己二酸重复使用;二是可以利用酯类来合成一些泡沫、增塑剂等物质在精细化工方面有广泛的应用;三是可以为生产工艺的生产控制和产品质量检验提供一定的依据。可见,对此焦油组成的研究和利用有非常好的经济效益和社会效益。

在试验过程中,发现此焦油中组分复杂,各种物质性质相近,不易分离,使用一般的方法难以实现定性和定量分析。本文采用气相色谱—质谱法对焦油组成进行定性定量测定,实验结果精密度和准确度高,为科学合理的利用焦油,进行精制和深加工提供了大量的基础数据和应用依据。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

仪器:GC—9A 岛津气相色谱仪;色谱质谱联用仪(美国惠普公司 HP5998AGC/MS)。

试剂:氯仿(分析纯);无水乙醇(分析纯);焦油样品(某化工厂提供)。

### 1.2 实验条件

#### 1.2.1 色谱条件

柱温:115 ~ 230℃;检测室温度:320℃;汽化室温度:320℃;固定液:OV—225;载体:铬母沙伯;程序升温:3 min 后,3℃/min;色谱柱:3 mm × 2 M;检测器:氢焰离子化;进样量:0.8 μL。

#### 1.2.2 质谱条件

质谱轰击电压:70 eV;加速电压:3.5 kV;离子源:电子轰击;灯丝电流:5 A;离子源温度:270℃;捕获电流:60 μA;载气为高纯 N<sub>2</sub>,入口压为 1.5 kg/cm<sup>2</sup>。

## 1.3 分离条件的选择

### 1.3.1 固定液的选择

分别采用极性不同的几种溶液 OV—1、SE—52，OV—17 及 OV—225 做固定液，可以得到不同分离效果的色谱图。通过多次试验发现，OV—225 对样品的分离效果最好。OV—225 是氰烷基硅氧烷类化合物，属于极性固定液，它使极性物质按极性顺序出峰，非极性物质按沸点出峰，取得较好的分离效果，因此，本试验选择 OV—225 做固定液。

### 1.3.2 柱温选择

为使焦油中的极性和非极性物质得到有效的分离，分别选择不同的柱温及合适的程序升温速度进行试验，其中程序升温是取得较好分离度的关键，经过反复多次试验，发现采用程序升温从 115 ~ 230℃，按照加热 3 min 后，以 3℃/min 的速度进行程序升温，使得温度范围宽，低沸点、非极性物质在低温下出峰；高沸点、极性的物质在高温下出峰，保证了各组分的有效分离。

## 2 结果和讨论

### 2.1 定性分析

准确称取 0.5 g 左右的焦油样品，溶于 5 mL 氯仿中，进行完全溶解。将处理过的焦油样品，采用色谱—质谱联用技术，做 GC-MS 分析鉴定，检索 WILEY 谱图库，并且与美国《EPA / NIH》质谱图集的标准谱图进行对照，结合有关文献，进行人工谱图分析，结果见图 1。

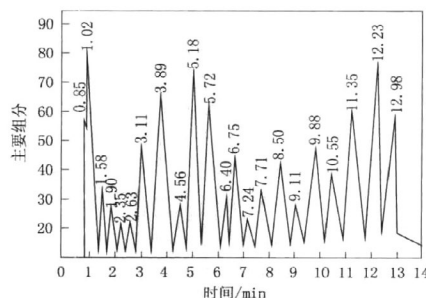


图 1 焦油主要组分 GC-MS 图

各组分定性分析结果见表 1。

表 1 焦油各组分保留时间及定性结果

序号	化合物名称	保留时间 / min	分子式	分子量
1	环己醇	0.85	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	100.16
2	环己酮	1.02	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	98.14
3	丁酸	1.58	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	88.11
4	戊酸	1.90	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	102.13
5	己酸	2.35	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	116.16
6	庚酸	2.63	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	130.18
7	二环己醚	3.11	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O	182.30
8	戊酸环己酯	3.89	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	184.27
9	戊酸异丁酯	4.56	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	158.24
10	己酸环己酯	5.18	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	198.30
11	辛酸异戊酯	5.72	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	214.34
12	6-甲氧基-3,4-二氢萘	6.40	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O	160.23
13	1,2-环己二醇	6.75	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	116.16
14	1-乙氧基萘	7.24	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> O	172.22
15	2-环己烯基环己酮	7.71	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O	178.27
16	1,3-环己二醇	8.50	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	116.16
17	环己基环己酮	9.11	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O	180.29
18	1,4-环己二醇	9.88	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	116.16
19	2-乙氧基甲烷	10.55	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	104.15
20	丁二酸环己醇酯	11.35	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	272.25
21	戊二酸环己醇酯	12.23	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub>	286.37
22	己二酸环己醇酯	12.98	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	300.49

## 2.2 定量分析

采用归一化法,在上述选定的色谱条件下,取一定量的实际样品,按照本方法操作,记录谱图,每个样品重复 5 次,各组分的浓度的测量结果和相对偏差计算所得数据见表 2。

表 2 焦油各组分定量分析结果

序号	化合物名称	平均值, %	相对偏差
1	环己醇	3.407 3	0.15
2	环己酮	16.612 5	0.32
3	丁酸	0.576 4	0.08
4	戊酸	0.533 1	0.07
5	己酸	0.234 1	0.03
6	庚酸	0.284 0	0.04
7	环己醚	4.142 5	0.17

续表

序号	化合物名称	平均值, %	相对偏差
8	戊酸环己醇酯	8.817 1	0.22
9	戊酸异丁酯	2.542 6	0.14
10	己酸环己醇酯	7.195 0	0.30
11	辛酸异戊酯	5.580 5	0.24
12	6- 甲氧基 -3, 4- 二氢萘	1.520 7	0.19
13	1, 2- 环己二醇	3.415 3	0.23
14	1- 乙氧基萘	0.951 5	0.10
15	2- 环己烯基环己酮	0.964 7	0.09
16	1, 3- 环己二醇	2.452 1	0.19
17	环己基环己酮	2.060 9	0.21
18	1, 4- 环己二醇	3.415 2	0.25
19	2- 乙氧基甲烷	1.587 5	0.12
20	丁二酸环己醇酯	8.553 8	0.29
21	戊二酸环己醇酯	12.316 7	0.35
22	己二酸环己醇酯	10.877 9	0.31

### 3 结论

综上所述, 使用本方法对该焦油样品进行定性和定量分析, 是一种非常简便的方法, 只要正确选取试验条件, 产物的鉴定很容易, 定量分析结果也很准确, 可以说是分析速度快、灵敏度高、重复性好, 具有很好的推广价值和应用价值, 本文采用的方法测定焦油中各组分含量是比较理想的方法。

### 参考文献

- [1] 杭州大学化学系. 分析化学手册(第四分册)[M]. 北京: 化学工业出版社, 1984.
- [2] 斯科格 DA. 仪器分析原理[M]. 上海: 科学技术出版社, 1981.
- [3] 杨丽莉, 胡恩宇, 母应锋. 环境水体中痕量酚类化合物气相色谱-质谱联用测定法研究[J]. 中国环境监测, 2007, 23(4): 40-43.
- [4] 谭晓杰, 田中克佳, 毕开顺, 陈晓辉. 野菊花挥发油化学成分的气相色谱-质谱联用分析[J]. 色谱, 2005, 23(2): 213.
- [5] 杨海鹰. 气相色谱在石油化工中的应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.