

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КОБАЛЬТА И МЕДИ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ
ПОТОКАХ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНА МЕТОДОМ МП-АЭС**Н.В. Понарин

Научный руководитель: Д.В. Новиков

Национальный исследовательский Томский государственный университет

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: nikitaponarin@gmail.com

**DETERMINATION OF COBALT AND COPPER CONCENTRATION IN TECHNOLOGICAL
FLOWS OF OXIDATION PROCESS OF CYCLOHEXANE BY METHOD OF MP-AES**

N.V. Ponarin

Scientific Supervisor: D.V. Novikov

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: nikitaponarin@gmail.com

***Abstract.** In this paper, we propose a method for quantifying Co and Cu in the range 0,5-20,000 ppm in the process streams of cyclohexane oxidation products using MP-AES.*

Введение. Каталитическое окисление циклогексана (ЦГ) в циклогексанон и циклогексанол является ключевой стадией промышленного производств капролактама. Классическими катализаторами являются соединения кобальта, никеля, меди, а также ванадат аммония [1-7]. В процессе разработки и испытания новых катализаторов на основе органических солей меди и кобальта необходимо определять содержания меди и кобальта в катализаторе, растворе катализатора и технологических потоках. Учитывая широкий диапазон концентраций, определение предложено проводить методом атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой

Оборудование, реактивы и материалы. Анализ проводился на спектрометре Agilent 4100 MP-AES (Agilent Technologies, США). Для градуировки использовались стандартные образцы ГСО 7998-93 меди (1 мг/мл, ООО «ЦСОВВ»), ГСО 8089-94 кобальта (1 мг/мл, ООО «ЦСОВВ»). Использовалась азотная кислота марки х.ч. (ООО «Вектон-М») по ГОСТ 4461, дистиллированная вода.

Методика определения содержания меди и кобальта. Анализируемые металлы находятся в матрице циклогексана и продуктов его окисления (циклогексанона, циклогексанола), поэтому необходимо проводить пробоподготовку. На электрической плитке проводилось упаривание до сухого остатка. Затем к высохшей пробе прибавлялась по каплям несколько миллилитров концентрированной азотной кислоты, нагревали до полного растворения сухого остатка. Полученный раствор количественно переносили в мерную колбу, доводили до метки дистиллированной водой.

Навеска образца берется в зависимости от предполагаемого содержания исследуемых элементов (табл.1). Содержание меди и кобальта в образце рассчитывалась по формуле 1.

Градуировочную зависимость для меди и кобальта строили в диапазоне от 1 до 10 ppm. Градуировочные растворы готовили из ГСО меди и кобальта (1 мг/мл). Содержание кобальта/меди в пробе рассчитывали по формуле:

$$X_{\text{обр}} = \frac{C^{\text{р-ра}} \cdot V_{\text{к}} \cdot \text{КР}}{m}, (1)$$

где $X_{\text{обр}}$ – содержание кобальта/меди в анализируемой пробе, ppm;

$C^{\text{р-ра}}$ – содержание кобальта/меди в анализируемом растворе, ppm; m – масса пробы, г;

$V_{\text{к}}$ – объем колбы, мл;

КР – коэффициент разбавления (таблица 1)

Правильность методики по определению меди оценивали методом «введено-найдено» на модельных водных растворах (табл.2). Относительное расхождение не превышает 5%.

Таблица 1

Выбор навески образца в зависимости от предполагаемого содержания Co/Cu в пробе

Содержание кобальта/меди, ppm	Навеска пробы, г	Коэффициент разбавления	Объем колбы, мл
0,1–5,0	50,0	1	25
5,0–30,0	5,0	1	25
30,0–100,0	5,0	1	50
100,0–180,0	1,7	1	50
200,0–500,0	1,0	1	100
500,0–1 000,0	0,1	1 000	100
1 000,0–20 000,0	0,01	10 000	100

Полученный раствор анализировали на спектрометре Agilent 4100 MP-AES. Анализ проводили на максимуме излучения меди (324.754 нм), кобальта (340.512 нм) (рис. 1)

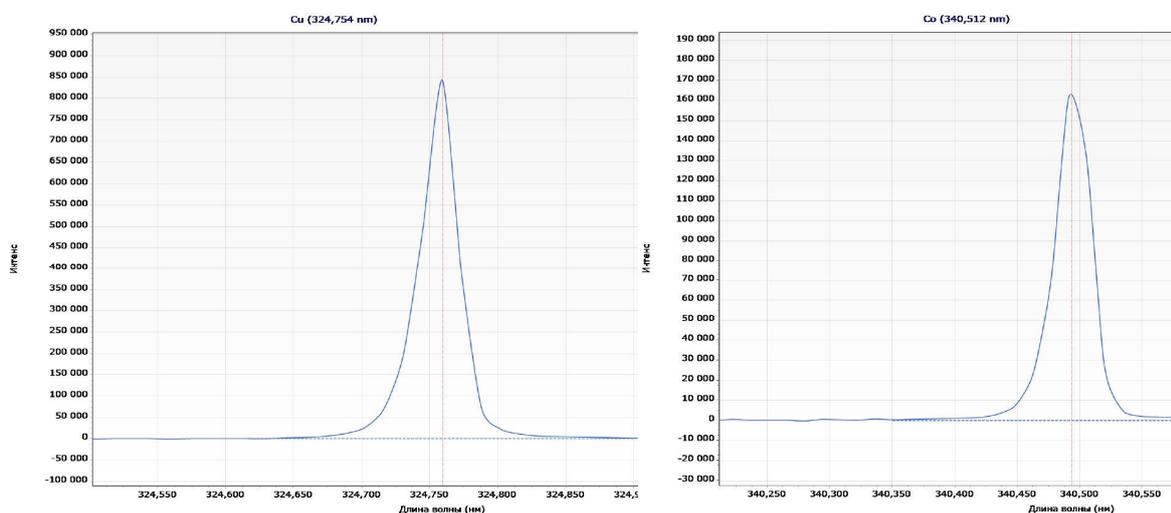


Рис.1. Спектральные линии эмиссии меди (324,754 нм) и кобальта (340,512 нм)

Таблица 2

Проверка правильности методики методом «введено-найдено»

№ раствора	Содержание меди, ppm		Относительное расхождение, %
	введено	найдено	
1	9996,0	9759,6	2,4
2	1017,8	1017,5	0,1
3	101,1	98,0	3,1

Линейность методики по кобальту подтверждали на растворе реальной пробы, содержащей ионы кобальта, методом варьирования навески (табл. 3).

Таблица 3

Анализ реальной пробы при варьировании навески

Навеска образца	Co, ppm	СКО, %	Среднее	Относительное расхождение, %
0,6 г	412,1	1,1	414,0	0,3
	410,9			
	419,1			
1,2 г	408,5	0,7	412,0	
	413,6			
	414,0			

Выводы. Разработана методика определения содержания кобальта и меди в органической матрице (циклогексан и продукты его окисления) методом атомно-эмиссионной спектроскопии с микроволновой плазмой. Методика позволяет проводить количественное определение содержания указанных металлов в диапазоне 0,5-20 000 ppm, что позволяет анализировать их как в концентрированных, так и в разбавленных технологических растворах. Методика использована для анализа реальных проб, отобранные при лабораторных исследованиях на модельной установке и в ходе опытно-промышленных испытаний.

Благодарность. Авторы выражают благодарность руководителю проекта д.х.н. Э.М. Дахнави за постановку задач, помощь в обсуждении и поддержку работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Polen T., Spelberg M., Bott M. Toward biotechnological production of adipic acid and precursors from biorenewables // Journal of Biotechnology, 20 August 2013, V. 167(2), P. 75-84.
2. Unnarkat A., Sridhar T., Wang H., Mahajani S., Suresh A. Cobalt molybdenum oxide catalysts for selective oxidation of cyclohexane // AIChE Journal, 17 June 2016 V. 62, P. 4384-4402.
3. Alshehri A., Alhanash A., Eissa M., Hamdy M. New catalysts with dual-functionality for cyclohexane selective oxidation // Applied Catalysis A: General, 25 March, V. 554, P. 71-79.
4. Nauert S., Schax F., Limberg C., Notestein J. Cyclohexane oxidative dehydrogenation over copper oxide catalysts // Journal of Catalysis, September 2016, V. 341, P. 180-190.
5. Simón E., Rosas J., Santos A., Romero A. Study of the deactivation of copper-based catalysts for dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone // Catalysis Today, June 2012, V. 187, P. 150-158.
6. Jlassi, R. Ribeiro A., Alegria E., Naïli H., Tiago G., Ruffer T., Lang H., Zubkov F., Pombeiro A., Rezik W. Copper(II) complexes with an arylhydrazone of methyl 2-cyanoacetate as effective catalysts in the microwave-assisted oxidation of cyclohexane // Inorganica Chimica Acta, February 2018, V. 471, P. 658-663.
7. Rekkab-Hammoumraoui I., Choukhou-Braham A. Catalytic Properties of Alumina-Supported Ruthenium, Platinum, and Cobalt Nanoparticles towards the Oxidation of Cyclohexane to Cyclohexanol and Cyclohexanone // Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis, April 2018, V. 13, P. 24-35.