

УДК 665.948.1

Магистрант А. А. Квеско

Науч. рук. доц. В. Л. Флейшер

(кафедра химической переработки древесины, БГТУ)

**ПРОЦЕСС ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ α -ПИНЕНА
КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
РАЗЛИЧНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ**

В настоящее время для Республики Беларусь производство соснового масла, представляющее собой смесь кислородсодержащих терпеновых производных, которые могут применяться, как в отечественной, так и зарубежной горнодобывающей промышленности, является актуальным и перспективным направлением. В связи с тем, что данный продукт является импортным, то ставятся задачи по налаживанию производства соснового масла в нашей стране, так как для этого имеется хорошая сырьевая база [1].

Основными способами получения терпеновых спиртов является кислотнo-каталитическая гидратация живичного скипидара и жидкофазное окисление α -пинена с использованием различного рода катализаторов. Одним из перспективных направлений переработки скипидара является окисление α -пинена. Окисление может проходить как с сохранением углеродного скелета, так и с разрушением бициклической системы. Молекула α -пинена содержит в своей структуре несколько реакционноспособных групп и может окисляться в различных направлениях в зависимости от условий проведения реакции, а также от используемых реагентов [2].

В качестве катализаторов процесса окисления терпеновых углеводородов, в частности α -пинена, с целью получения терпеновых спиртов (вербенол, вербенон) применяются органические соли и соединения металлов переменной валентности – кобальта, никеля, железа, меди и т.п. Например, как указывают некоторые авторы [3], процесс окисления α -пинена со стеаратами железа (III) и марганца (II) даже при их довольно высоком молярном содержании, сумма моно-кислородсодержащих веществ не превышает 10% по массе. Также низкая степень конверсии со стеаратами меди (II) и кобальта, также при их небольшом молярном содержании. Со всеми стеаратами, как и с ацетатами, при повышении степени окисления возрастает массовое содержание гидроперекисей в оксидате до 22,6–33,6%, селективность до 46%. Изучение влияния ацетилацетонатов, фталоцианиновых,

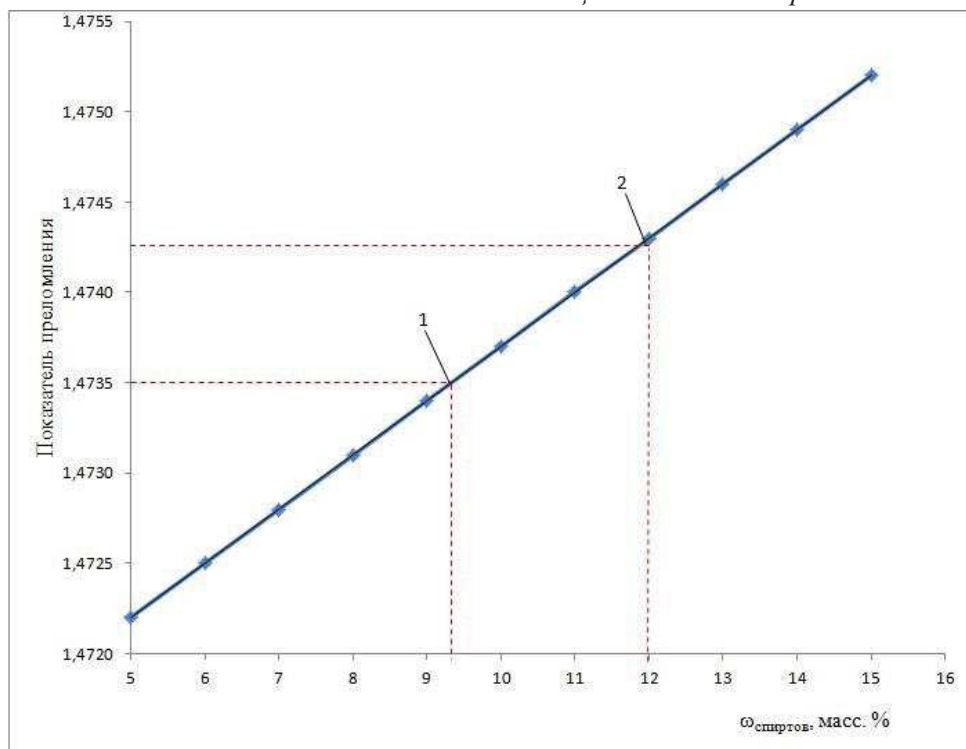
ЭДТА- и фенантролилатных комплексов с металлами на процесс окисления α -пинена показало, что ацетилацетонаты по эффективности влияния на выход моноокислородсодержащих веществ располагаются в следующий ряд: $Co > Cu > Ni$ [4]. Селективность составляет около 45%, а массовая доля гидроперекисей в оксидате во всех случаях составляет более 17%.

Целью данной работы являлось изучение процесса жидкофазного окисления α -пинена с использованием стеарата Co (II) и ацетилацетоната Ni (II) в качестве катализаторов, определение выходов кислородсодержащих продуктов и анализ их физико-химических свойств. Окисление α -пинена (масса 50 г, содержание основного вещества 98,2%) кислородом воздуха в присутствии стеарата Co (II) проводили при температуре $80^{\circ}C$, количеством катализатора 0,1 г, продолжительности процесса 6 ч при расходе воздуха 307 мл/см^3 . Окисление α -пинена кислородом воздуха в присутствии ацетилацетоната Ni (II) проводили в идентичных условиях. По окончании процесса в полученную смесь добавляли щелочь для разрушения гидроперекисей, образовавшиеся в процессе окисления. При добавлении щелочи происходит выпадения темно-коричневого осадка, и происходит расслоение смеси. Для отделения кислородсодержащих продуктов, а также терпеновых углеводородов от полимеров и гидроперекисей проводили перегонку с паром. Полученный продукт, состоящий из кислородсодержащих соединений и терпеновых углеводородов осушали над безводным Na_2SO_4 , после этого измеряли показатель преломления для определения выхода спиртов по градуированному графику. Градуировочный график построен для различных смесей, состоящих из чистого вербенона и α -пинена и показывает зависимость показателя преломления смеси от содержания в ней вербенона (таблица 1).

Таблица 1 – Показатели преломления при соотношении α -пинен : вербенон, масс.

Соотношение α -пинен : вербенон, масс.				
1 : 0	0,8 : 0,2	0,5 : 0,5	0,3 : 0,7	0 : 1
Показатель преломления смеси, n^{20}_D				
1,4720	1,4752	1,4820	1,4910	1,4979

По градуировочному графику (рисунок 1) можно определить выход кислородсодержащих продуктов по их показателю преломления. Показатель преломления продуктов окисления с использованием стеарата Co (II) составляет 1,4743, а при применении ацетилацетоната Ni (II) составляет 1,4739, что соответствует выходу продуктов окисления 12,0 и 9,2% соответственно.



1 – ацетилацетонат Ni (II); 2 – стеарат Co (II)

Рисунок 1 – Зависимость показателя преломления от содержания вербена в продуктах окисления α-пинена

Таким образом, можно сделать вывод, что по селективности процесса, а также выходу кислородсодержащих продуктов, стеарат Co (II) является лучшим катализатором по сравнению с ацетилацетонатом Ni (II). Поэтому дальнейшее исследование в области жидкофазного окисления α-пинена будут проводиться с использованием данного катализатора, варьируя только основными параметрами процесса, для достижения максимального выхода кислородсодержащих соединений и уменьшения образования побочных продуктов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Журавлев, И.П. Канифоль и скипидар и продукты их переработки / И.П. Журавлев. – Москва: Лесная промышленность, 1988. – 71 с.
2. Сравнительное изучение аэробного окисления скипидара / С.Ю. Меньшиков [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т. 81. – №1. – С. 56–58.
3. Кислицин, А.Н. Исследование процесса жидкофазного инициированного окисления α-пинена кислородом воздуха. Сообщение 1 / А.Н. Кислицин, А.Н. Каблукова, А.Н. Трофимов // Химия растительного сырья. – 2003. – №1. – С. 53–59.