

**СИСТЕМА $\text{Co}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ КАК АНАЛОГ РЕАГЕНТА ФЕНТОНА
В СИНТЕЗЕ ТЕРПЕНОВЫХ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ
ИЗ АЛЬФА-ПИНЕНА**

Процесс жидкофазного окисления терпеновых углеводородов относят к классу цепных вырожденных реакций. Одним из основных признаков, указывающих на цепной характер процесса является применение инициаторов, которые в условиях окисления способны распадаться на свободные радикалы. В качестве инициаторов окисления чаще всего выступают кислород, озон, перекиси и гидроперекиси, различные азосоединения, металлы переменной валентности и др. [1, 2].

Особое внимание уделяется катализаторам на основе металлов переменной валентности, поскольку из-за их валентного состояния они способны присоединять или же отдавать электрон валентно-насыщенной частице, что приводит к образованию свободных радикалов. В литературе приводится большое количество данных об использовании солей кобальта (II) в качестве катализаторов для жидкофазного окисления α -пинена, при котором выход терпеновых кислородсодержащих соединений (эпоксид α -пинена, вербенон, вербенол, пинен-3-ол-2) составляет не более 30–40% [3–6]. Стоит отметить, что применение других солей металлов, кроме Pt и Pd, приводит к выходу ТКС не более 20%.

Ранее нами исследован и оптимизирован процесс жидкофазного окисления α -пинена кислородом воздуха с использованием стеарата кобальта (II) [7]. Однако существенным недостатком кобальтовых катализаторов, участвующих в окислении терпеновых углеводородов является повышенное смолообразование, вследствие чего наблюдается снижение выхода кислородсодержащих продуктов. При этом соотношение мономеров (продукты, получаемые после паровой дистилляции оксидата, включающие исходный углеводород и ТКС) и полимеров, как правило составляет 1,0 : 0,4. Данная проблема привела нас к поиску такой системы катализаторов, которая позволит увеличить количество свободных радикалов, и как следствие увеличить содержание ТКС и уменьшить образование полимеров. Поэтому поиск таких систем является актуальной задачей в настоящих исследованиях.

Одним из реагентов, генерирующих свободные радикалы является пероксид водорода, при разложении которого происходит образование

свободных гидроксильных радикалов. Использование аналога ($\text{Co}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) известной системы Фентона ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) в процессе жидкофазного окисления α -пинена кислородом воздуха может привести к увеличению количества свободных радикалов, которые будут участвовать в образовании целевых продуктов, тем самым повышая их содержание в смеси. В данном случае инициатором выступает пероксид водорода, а катализатором его разложения соли кобальта (II).

Ранее жидкофазное окисление α -пинена с использованием данной системы проводили при температуре 60–65°C, расходе воздуха 600–800 мл/мин, продолжительности процесса 5 ч, при концентрациях водного раствора H_2O_2 – 14, 18, 22, 35%. В таблице 1 представлены данные хроматографического анализа [8].

Таблица 1 – Динамика накопление ТКС и конверсии α -пинена при жидкофазном окислении кислородом воздуха в присутствии $\text{Co}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$

Наименование компонента	Продолжительность процесса, ч					
	0	1	2	3	4	5
	Содержание, %					
<i>α-пинен+стеарат кобальта (II)/H_2O_2 (14%-ный водный раствор)</i>						
α -Пинен	98,0	96,1	90,3	84,6	79,9	76,3
$\sum_{\text{ТКС}}$ (по вербенолу и вербенону)	–	1,4	7,9	12,5	15,2	17,9
<i>α-пинен+стеарат кобальта (II)/H_2O_2 (18%-ный водный раствор)</i>						
α -Пинен	98,0	89,6	80,0	74,2	68,3	63,9
$\sum_{\text{ТКС}}$ (по вербенолу и вербенону)	–	7,6	16,5	20,2	25,3	28,4
<i>α-пинен+стеарат кобальта (II)/H_2O_2 (22%-ный водный раствор)</i>						
α -Пинен	98,0	89,9	84,5	80,2	79,3	78,1
$\sum_{\text{ТКС}}$ (по вербенолу и вербенону)	–	7,0	9,9	11,4	12,0	13,8
<i>α-пинен+стеарат кобальта (II)/H_2O_2 (35% конц.)</i>						
α -Пинен	98,0	–	–	–	–	85,6
$\sum_{\text{ТКС}}$ (по вербенолу и вербенону)	менее 10%					

По данным хроматографического анализа использование 18%-го водного раствора пероксида водорода в жидкофазном окислении α -пинена дает наибольшее содержание ТКС равное 28,4%. Однако использование 35% концентрированного раствора пероксида водорода приводит к небольшой селективности процесса, где содержание ТКС не превышает 10%.

Для изучения динамики накопления ТКС в 35% концентрированном растворе пероксида водорода со стеаратом кобальта (II) жидкофазное

окисление α -пинена кислородом воздуха проводили в течении 24 ч, при температуре 70–75°C, расходе воздуха 700–750 мл/мин, масса катализатора – 0,4 мас. %, расход инициатора (пероксид водорода) – 25, 50 и 75 мл, объем исходного субстрата – 50 мл. В результате было проведено 3 опыта и определено качественное и количественное содержание ТКС в оксидате. Данные хроматографического анализа представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Динамика накопление ТКС и конверсии α -пинена при жидкофазном окислении кислородом воздуха в присутствии $\text{Co}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (35% концентрированный раствор)

Наименование компонента	Продолжительность процесса, ч					
	0	5	10	15	20	24
Содержание, %						
<i>α-пинен+стеарат кобальта (II)/H_2O_2 (35%), количество H_2O_2 –25 мл</i>						
α -Пинен	98,0	90,9	87,6	85,3	80,5	73,3
$\sum_{\text{ТКС}}$ (по вербенулу и вербенону)	–	0,3	4,1	5,3	7,9	11,8
<i>α-пинен+стеарат кобальта (II)/H_2O_2 (35%), количество H_2O_2 –50 мл</i>						
α -Пинен	98,0	90,1	80,1	79,4	77,4	75,4
$\sum_{\text{ТКС}}$ (по вербенулу и вербенону)	–	3,2	4,2	5,1	6,9	11,8
<i>α-пинен+стеарат кобальта (II)/H_2O_2 (35%), количество H_2O_2 –75 мл</i>						
α -Пинен	98,0	–	–	–	–	91,8
$\sum_{\text{ТКС}}$ (по вербенулу и вербенону)	менее 1%					

Исходя из таблицы 2 можно сделать вывод о нецелесообразности использования в процессе жидкофазного окисления концентрированного раствора пероксида водорода без участия соразработителя (например, ацетонитрил). Поскольку при продолжительном окислении содержание ТКС в оксидате не превышает 11%. Последующие исследование жидкофазного окисления α -пинена будут проводится аналогичным образом с использованием 18%-го раствора пероксида водорода с участием апротонного растворителя необходимого для гомогенизации данной системы с исходным субстратом.

Список использованных источников

1. Эмануэль Н.М., Заиков Г.Е., Майзус З.К. Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений. М.: Наука. 1973. 278 с.
2. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К. Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965. 375 с.

3. Кислицин А.Н., Каблукова И.Н., Трофимов А.Н. Исследование процесса жидкофазного инициированного окисления сульфатного α -пинена кислородом воздуха. Сообщение 2 // Химия растит. сырья. 2003. № 4. С. 31–36.

4. Кислицин А.Н., Каблукова И.Н., Трофимов А.Н. Исследование процесса жидкофазного инициированного окисления α -пинена кислородом воздуха. Сообщение 1 // Химия растит. сырья. 2003. № 1. С. 53–59.

5. Vecerra J.A., Villa A.L. Thermodynamic analysis of α -pinene and limonene allylic oxidation over a $\text{FePcCl}_{16}\text{-NH}_2\text{-SiO}_2$ catalyst // Chemical Engineering Technology. 2018. Vol. 41. No. 1. P. 124–133.

6. Бухаркина Т.В., Вержичинская С.В., Гречишкина О.С., Караджаев М.А. Подготовка этилбензола к воспроизводимому эксперименту по его жидкофазному окислению молекулярным кислородом в присутствии стеарата кобальта // Усп. в химии и хим. техн-и. Т. 30. № 11. 2016. С. 41–43.

7. Сосновская, А.А. Оптимизация процесса жидкофазного окисления α -пинена кислородом воздуха в присутствии стеарата кобальта (II) / А.А. Сосновская, Я.В. Боркина, В.Л. Флейшер // «Известия Национальной Академии Наук Беларуси». Серия химических наук – Минск, 2019. – Т. 55. – № 2. – С. 233–239.

8. Сосновская, А. А. Система $\text{Co}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ как катализатор жидкофазного окисления альфа-пинена / А. А. Сосновская, В.Л. Флейшер // тез. докл. 83-ой науч. практ. конф. профес.-преподават. состава, науч. сотrud. и аспиp., Минск, 4–15 февраля 2019 г. / БГТУ; редкол.: И.В. Войтов [и др.]. – Минск, 2019. – С. 18.

УДК 665.775

Е.И. Грушова, М.В. Станько, М.А. Горошко
Белорусский государственный технологический университет

ПЕРСПЕКТИВНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ СТРУКТУРИРОВАНИЯ НЕФТЯНГО БИТУМНОГО ВЯЖУЩЕГО

В настоящее время лучшим вяжущим материалом для дорожных покрытий считают битумно-полимерные композиции (БПК), которые получают по схеме, представленной на рисунке 1.

БПК обеспечивает высокие морозостойкость, теплостойкость, адгезионную способность и хорошие пластические свойства. Однако