

УДК 665.572 / 665.53

Студ. Е.С. Турсунова; магистрант Ю.В. Николайчик

Науч. рук. доц. С. А. Ламоткин

(кафедра физико-химических методов сертификации продукции, БГТУ)

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ ТЕРПЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРИСУТСТВИИ РАЗЛИЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

В последние десятилетия наблюдается увеличение объема производства парфюмерно-косметической продукции. На рынке появляются новые производители в этой отрасли. И для того, чтобы оставаться на таком расширяющемся рынке производителей, парфюмерно-косметические компании заинтересованы не только в сохранении имеющих потребителей, но и в привлечении новых. Это достигается за счет производства качественной продукции. Качество продукции оценивается по различным показателям, среди которых особое значение для потребителей имеет запах. Неповторимую гамму запаха создают душистые вещества, входящие в состав отдушек. Одним из довольно изученных способов получения душистых веществ является окисление терпеновых углеводородов [1].

В данной работе изучался процесс окисления терпеновых углеводородов под действием кислорода воздуха в присутствии различных катализаторов. Окисление проводилось на модельной смеси, в качестве которой выступал скипидар. Катализаторы, использованные при окислении, представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Катализаторы, использованные при окислении

| Номер катализатора | Наименование катализатора и его количество |
|--------------------|--|
| 1 | 1 см ³ CH ₃ COOH и 0,1 см ³ H ₂ SO ₄ (конц. р-ры) |
| 2 | 0,1 г NiCO ₃ |
| 3 | 0,1 г KMnO ₄ |
| 4 | 0,1 г CuSO ₄ ·5H ₂ O |
| 5 | 0,1 г K ₂ Cr ₂ O ₄ |
| 6 | 0,1 г MnCO ₃ |
| 7 | 0,1 г K ₂ Cr ₂ O ₇ |
| 8 | 0,1 г Co(NO ₃)·6H ₂ O |
| 9 | 0,1 г Cd(CH ₃ COO) ₂ |
| 10 | 0,1 г Pb(NO ₃) ₂ |

Для сравнения эффективности катализаторов параллельно осуществлялся процесс окисления терпеновых углеводородов модельной смеси перекисью водорода (H₂O₂) в присутствии кислорода воздуха. Изучению этого процесса посвящены работы [1, 2]. Процесс окисления осуществлялся в установке, представляющей собой остродонную колбу, соединенную с обратным холодильником и деаэратором. Скорость подачи кислорода через деаэратор составила 200 см³/мин. Для нагре-

вания реакционной смеси под колбой была установлена электрическая плитка. Порядок проведения эксперимента: мерным цилиндром отмеряли 20 см³ скипидара и приливали его в остродонную колбу. Далее с помощью лабораторных весов или пипетки отмеряли необходимое количество катализатора, указанного в таблице 1 и помещали его в колбу со скипидаром. Колбу закрепляли на штативе с помощью лапки и присоединяли к ней обратный холодильник и деаэратор. При проведении процесса окисления перекисью водорода (0,2 см³ 6 %-ного раствора) деаэратор не использовали. Электрическую плитку включали таким образом, чтобы температура реакционной смеси поддерживалась на уровне 40 °С. Длительность проведения процесса окисления составила 7 ч.

Результаты процесса окисления анализировались методом газожидкостной хроматографии на хроматографе «Кристалл 5000.1» с использованием кварцевой капиллярной колонки длиной 60 м с нанесенной на нее фазой – 100 %-ным диметилсилоксаном. Условия хроматографирования: изотермический режим при 70 °С в течении 20 мин, затем программированный подъем температуры со скоростью 2 °С/мин до температуры 150 °С с последующим изотермическим режимом при этой температуре в течении 60 мин. В качестве газа-носителя использовался азот. Идентификация продуктов окисления производилась по известным временам удерживания. При протекании процесса окисления заметные изменения в содержании наблюдались у α -пинена и Δ^3 -карена, которые расходовались в процессе окисления на образование новых продуктов. Изменение содержания этих компонентов представлено на рис. 1.

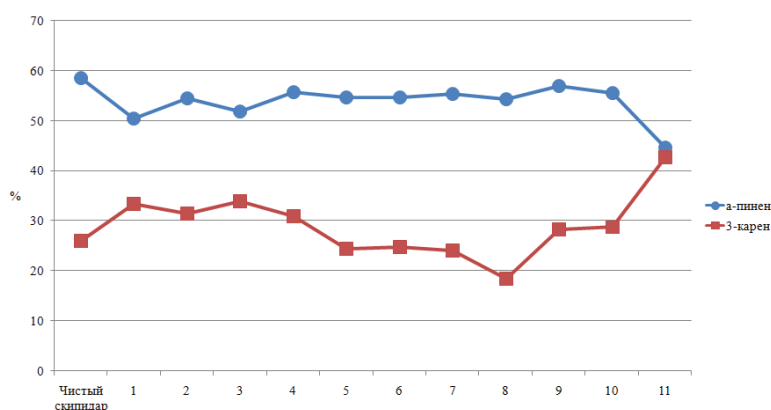


Рисунок 1– Изменение содержания основных компонентов

Из представленной выше диаграммы можно сделать следующие выводы:

– окисление в присутствии всех катализаторов, а также в присутствии перекиси (особенно резко) сопровождалось уменьшением содержания α -пинена;

– процесс окисления в присутствии катализаторов 5, 6, 7 и 8 протекал со значительными затратами Δ^3 -карена.

Из этого следует, что процесс окисления терпеновых углеводов, содержащихся в модельной смеси, глубже протекал в присутствии соединений 5, 6, 7, 8 и 11.

По изменению содержания некоторых других компонентов можно сделать следующие выводы:

– содержание лимонена значительно увеличилось в присутствии 6, 7 и 11;

– содержание терпинолена значительно возросло в присутствии 1, увеличилось в присутствии 5–8;

– содержание мирцена увеличилось под действием 1–4 и 9–11;

– содержание β -фелландрена значительно увеличилось в присутствии 2, 5–10;

– содержание 1,8-цименола резко возросло в присутствии 1;

– содержание α -терпинена увеличилось в присутствии 1, 8 и 11;

– содержание борнилацетата значительно увеличилось в присутствии 5, 7 и 10.

Проанализировав результаты окисления можно сделать вывод, что процесс окисления терпеновых углеводов, содержащихся в модельной смеси, глубже протекал в присутствии соединений 5, 6, 7, 8 и 11.

Однако, принимая во внимание тот факт, что при использовании соединений 5 и 8, содержание неидентифицированных соединений велико (9,29 и 13,79 % соответственно), можно сделать вывод, что процесс окисления терпеновых углеводов глубже всего протекает под действием кислорода воздуха в присутствии катализаторов 6, 7 и под действием перекиси водорода (11) в присутствии кислорода воздуха.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кислицын, А.Н. Исследование процесса жидкофазного иницированного окисления α -пинена кислородом воздуха / А.Н. Кислицын [и др.]; под общ. ред. А.Н. Кислицына // Химия растительного сырья – 2003. – № 1. – С. 53–59.

2. Выглазов, О.Г. Продукты каталитического жидкофазного окисления 3-карена / О.Г. Выглазов [и др.]; под общ. ред. О.Г. Выглазова // Химия природных соединений – 1991. – № 3. – С. 328–334.