

ДИНАМИКА НАКОПЛЕНИЯ ПЕРЕКИСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРОЦЕССЕ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ α -ПИНЕНА

При жидкофазном окислении α -пинена происходит образование большого количества перекисных соединений в оксидате. В зависимости от структуры перекисных радикалов, их содержания и механизма окисления зависит качественный и количественный состав конечного продукта. Основными источниками радикалов являются термический распад гидроперекисей (окисление без участия катализатора), образование комплексов ионов металлов с кислородом (с участием кислорода и катализатора на основе солей металлов переменной валентности) и образование перекисного радикала при присоединении молекулы кислорода к свободному углеводородному радикалу (автоокисление) [1]. Количественная оценка образования перекисных соединений на стадиях механизма через определение перекисного числа (ПЧ) позволяет определить лимитирующую стадию реакции и стадию, когда происходит образование основных продуктов жидкофазного окисления.

Процесс жидкофазного окисления α -пинена проводили при следующих параметрах: температура – 70°C , расход воздуха – $16,67 \text{ см}^3/\text{с}$, продолжительность – 7 ч, масса катализатора стеарата кобальта (II) – 0,2–0,5 масс. %. Отбор проб оксидата для определения перекисного числа проводили каждый час. Перекисное число определяли согласно ГОСТ Р 51487–99 [2]. На рисунке 1 представлена динамика накопления перекисных соединений в процессе жидкофазного окисления α -пинена.

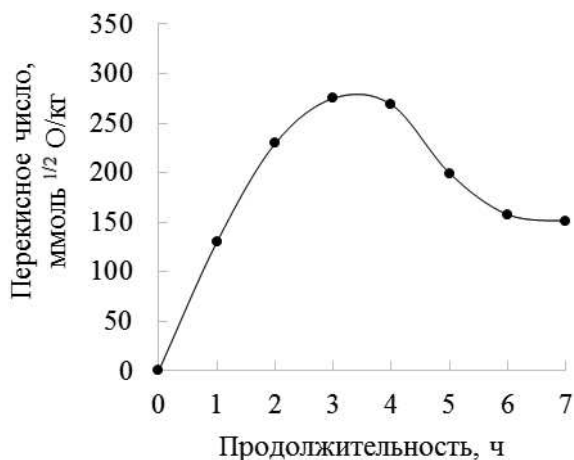


Рисунок 1 – Динамика накопления перекисных соединений в процессе жидкофазного окисления α -пинена

Можно предположить, что индукционный период, при котором происходит накопление перекисных и гидроперекисных соединений и активной формы катализатора является самым продолжительным (3–4 ч), при этом максимальное значение перекисного числа на данной стадии находилось в диапазоне 275–269 ммоль $\frac{1}{2}$ О/кг. На 4 ч окисления происходит уменьшение количества перекисных соединений, о чем свидетельствует снижение значения перекисного числа 268–151 ммоль $\frac{1}{2}$ О/кг, и, далее, его плавное выравнивание с тенденцией к снижению. Это можно объяснить тем, что количество перекисных соединений уравнивается с количеством продуктов реакции, при этом дальнейшее окисление (более 7 ч) может привести к образованию большого количества полимерных соединений, что в конечном итоге снижает выход терпеновых кислородсодержащих соединений.

Таким образом исследована динамика накопления перекисных соединений в процессе жидкофазного окисления α -пинена кислородом воздуха с использованием стеарата кобальта (II), благодаря которой можно определить характер протекания процесса и отследить предположительные стадии образования как перекисных соединений, так и продуктов реакции.

ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. ГОСТ Р 51487–99. Масла растительные и жиры животные. Метод определения перекисного числа. Госстандарт России от 22 дек. 1999 г. № 643-ст. 13 с.