

УДК 541.127:542.943

# КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ 3- АЦЕТАМИНОТОЛУОЛА ОЗОНОВОЗДУШНОЙ СМЕСЬЮ В УКСУСНОЙ КИСЛОТЕ

*Вивчена кінетика окиснення 3-ацетамінотолуолу в середовищі крижаної оцтової кислоти у присутності ацетату кобальту. Показано, що при температурі 95°C і атмосферному тиску 3-ацетамінотолуол окиснюється молекулярним киснем у край повільно. Швидкість реакції збільшується при окисненні озонотримними газами*

*Ключові слова: окиснення, 3-ацетамінотолуол, озон, каталізатор*

*Изучена кинетика окисления 3-ацетаминотолуола в среде ледяной уксусной кислоты в присутствии ацетата кобальта. Показано, что при температуре 95°C и атмосферном давлении 3-ацетаминотолуол окисляется молекулярным кислородом крайне медленно. Скорость реакции увеличивается при окислении озонотримными газами*

*Ключевые слова: окисление, 3-ацетаминотолуол, озон, катализатор*

*The kinetics of oxidization of the 3- acetaminotoluene in the environment of acetic acid in presence of the acetate of cobalt is studied. It is shown that at a temperature 95° C and atmospheric pressure of the 3- acetaminotoluene oxidizes molecular oxygen extremely slowly. The speed of reaction is increased on an order at oxidization by gases containing ozone*

*Keywords: oxidization, 3-acetaminotoluene, ozone, catalyst*

**А.Г. Галстян**  
доцент\*

**А.С. Бушуев**  
Аспирант\*

**Т.М. Галстян**  
Доцент\*

\*Кафедра технологии органических веществ  
Институт химических технологий  
Восточноукраинский национальный университет  
им. В. Даля  
г. Рубежное  
Контактный тел.: 5-21-78

## 1. Введение

В работе [1] было показано, что при окислении 4-аминотолуола озонотримной смесью в среде ледяной уксусной кислоты окисление осуществляется преимущественно по аминогруппе с образованием смолообразных соединений неуставленного строения и небольших количеств 4-нитротолуола и толухинона.

Направление реакции меняется после N-ацилирования. Окисление развивается, в основном, по ароматическому кольцу и, в меньшей степени, по метильной группе (14%).

В данной работе проведено исследование кинетических особенностей этой реакции с целью выяснения возможности селективного окисления 3-ацетаминотолуола (3-ААТ) в присутствии ацетата кобальта.

## 2. Экспериментальная часть

Исследования проводили в термостатированной стеклянной колонке ( $V=0,02$ л) с пористой перегородкой для диспергирования газа в условиях кинетического режима окисления. В колонку загружали 0,01 л ледяной уксусной кислоты, 0,4 моль/л 3-ААТ, четырехводный ацетат кобальта, после чего подавали газ (воздух, кислород или озонотримную смесь) со скоростью 30 л/ч, концентрация озона в газовой фазе  $(1,5\div 6,0)\cdot 10^{-4}$  моль/л. Если катализатор вводится в систему в окисленной форме, предварительно готовили уксуснокислый раствор ацетата кобальта (II), озонировали его, пропуская озонотримную смесь, после истощающего окисления Co (II) в Co (III) подачу газа прекращали, загружали расчетное количество 3-ААТ и возобновляли подачу озонотримного газа.

По окончании окисления реакционную смесь выливали в стеклянный стакан, на две трети заполненный мелкораздробленным льдом и разбавляли холодной водой так, чтобы общий объем составлял 50 мл. После выпадения в осадок 3-ацетинобензойную кислоту (3-ААБК) отфильтровывали, промывали холодной водой. Затем добавляли 10 мл концентрированной HCl, 20 мл воды, 4 мл спирта и нагревали в течение часа в колбе с обратным холодильником при размешивании. Реакционную массу охлаждали, выделившуюся 3-аминобензойную кислоту (3-АБК) отфильтровывали и сушили.

Концентрацию озона в газовой фазе на входе и выходе из реактора определяли спектрофотометрическим методом [2]. 3-ААТ, соответствующие спирты и альдегиды анализировали методом ГЖХ на хроматографе с пламенно-ионизационным детектором на колонке длиной 3 м, диаметром 4 мм, заполненной носителем инертон AW-DMCS, с нанесенной на него неподвижной фазой SE-30 в количестве 5% от веса носителя при следующих условиях: температура испарителя 250°C; температура термостата 190°C; скорость газа-носителя (азот) - 1,8, водорода - 1,8 и воздуха - 18 л/ч. В качестве внутреннего стандарта использовали 4-нитрохлорбензол. Текущую концентрацию 3-ААБК определяли методом щелочного титрования, для чего из реакционной массы отбирали пробу (0,5 мл), из которой отгоняли растворитель, затем сухой остаток растворяли в 30 мл 50%-ного раствора этилового спирта, нейтрализованного по фенолфталеину, и титровали 0,05 н раствором едкого натра.

Эффективные константы скорости реакции озона с 3-ААТ и количество озона, поглощенного в ходе реакции определяли по методикам, приведенным в [2]. Константы скорости реакции Co (III) с 3-ААТ рассчитывали графическим методом для случая односторонних реакций второго порядка [3].

### 3. Результаты и их обсуждение

Реакцию окисления 3-ААТ изучали при температуре 95°C и атмосферном давлении в растворе уксусной кислоты при концентрации  $[ААТ]_0 = 0,4$ ;  $[Co(OAc)_2]_0 = 0,14$ ;  $[O_3]_0 = (1,5-6,0) \cdot 10^{-4}$  моль/л. В условиях опытов окисление 3-ААТ кислородом воздуха в присутствии ацетата кобальта (II) протекает крайне медленно (рис.1, кр.1): за 12 часов реакции степень превращения субстрата не превышает 10%, в оксидате обнаружена 3-ААБК с выходом 31% на прореагировавший 3-ААТ.

Скорость окисления 3-ААТ увеличивается с повышением концентрации молекулярного кислорода в системе. Окисление чистым кислородом в присутствии ацетата кобальта (II) полностью завершается за 12 часов (рис. 1, кр. 2). В этом случае за первые 2 часа в системе устанавливается соотношение Co(III)/Co(II) = 0,14, которое остается неизменным до конца опыта. В начальный период окисления (2 часа) наблюдается индукционный период, прекращение которого по времени совпадает с появлением в системе Co(III). Среди продуктов реакции обнаружены 3-ААБК с выходом 30,6%, в промежутке времени 2-4 часа зарегистрированы «следы» 3-ацетинобензальдегида (3-ААБ).

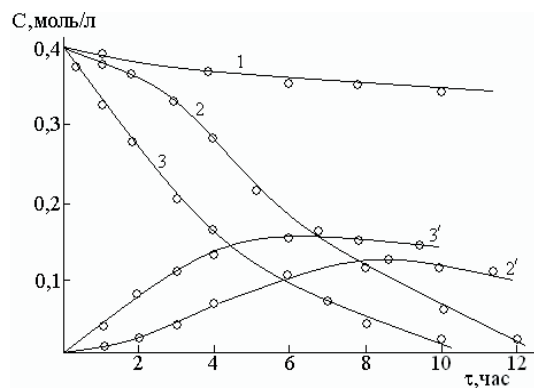
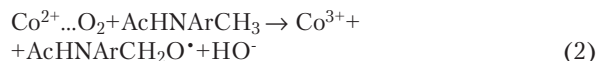


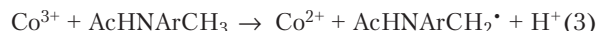
Рис. 1. Окисление 3-ААТ кислородом в уксусной кислоте при 95°C.  $[ААТ]_0 = 0,4$ ;  $[Co(OAc)_2]_0 = 0,14$  моль/л;  $W_{газа} = 30$  л/ч;  $V_p = 0,01$  л. 1 – воздухом; 2, 2' – молекулярным кислородом в присутствии Co(II); 3, 3' – молекулярным кислородом в присутствии Co(III). Цифры со штрихом – накопление 3-ААБК.

Иная кинетическая картина наблюдается при введении в систему кобальта в трехвалентном состоянии (рис. 1, кр. 3). Окисление развивается без индукционного периода и заканчивается в течение 10 часов. Кобальт на протяжении всей реакции находится преимущественно в трехвалентном состоянии, 3-ААБК образуется с выходом 35%, обнаружены «следы» 3-ААБ.

Полученные в условиях катализа Co(II) экспериментальные данные вполне согласуются с литературными, в соответствии с которыми образование радикалов в системе в начале реакции предполагается при взаимодействии двухвалентного кобальта с кислородом и 3-ААТ [4]:



В этот период наблюдается индукционный период. Торможение прекращается, когда в системе накапливается определенное количество трехвалентного кобальта (для 3-ААТ  $[Co^{3+}] \approx 1,7 \cdot 10^{-2}$  моль/л). Отсутствие индукционного периода в условиях, когда кобальт вводится в систему в трехвалентном состоянии, подтверждает это предположение и служит доказательством вовлечения 3-ААТ в окисление по метильной группе по реакции (3):



Таким образом, для ускорения процесса следует создать в начальный период окисления достаточно высокую скорость образования Co(III), что приведет к ускорению реакции (3) и обеспечит быстрое развитие процесса окисления по метильной группе. Эта задача довольно успешно решается при окислении 3-ААТ озоном, который пропускается вместе с воздухом или молекулярным кислородом через уксуснокислый раствор 3-ААТ и ацетата кобальта (III). Ацетат кобальта (III) получают при исчерпывающем озонировании раствора ацетата кобальта (II) в уксусной кислоте.

Из рис. 2 видно, что непрерывное пропускание озон-воздушной смеси через систему 3-ААТ – Co(OAc)<sub>3</sub>

– AcOH приводит к окислению с высокой скоростью, время окисления сокращается с 10 до 0,3 часа (рис. 1 и 2). Озон в систему необходимо подавать непрерывно, прекращение его подачи вызывает остановку процесса (рис. 2).

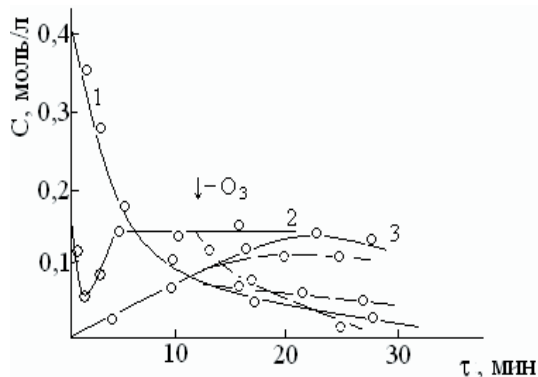


Рис. 2. Окисление 3-ААТ озоноздушной смесью в уксусной кислоте в присутствии ацетата кобальта (II) при 95°С. [Co(OAc)<sub>2</sub>]<sub>о</sub> = 0,14; [3-ААТ]<sub>о</sub> = 0,4; [O<sub>3</sub>]<sub>о</sub> = 4,5·10<sup>-4</sup> моль/л; 1 – 3-ААТ; 2 – [Co(III)]; 3 – 3-ААБК.

Скорость окисления 3-ААТ растет с увеличением концентрации озона в озоноздушной смеси, при этом выход соответствующей 3-ААБК меняется не существенно и составляет 35% (табл. 1).

Таблица 1

Влияние концентрации озона в озоноздушной смеси на скорость и селективность окисления 3-ААТ (условия см. рис. 2).

[O <sub>3</sub> ] <sub>о</sub> ·10 <sup>4</sup> , моль/л	Скорость реакции 10 <sup>4</sup> , моль/(л·с)	Выход 3-ААБК, %
1,5	1,2	25,0
3,0	1,8	27,0
4,5	2,2	35,0

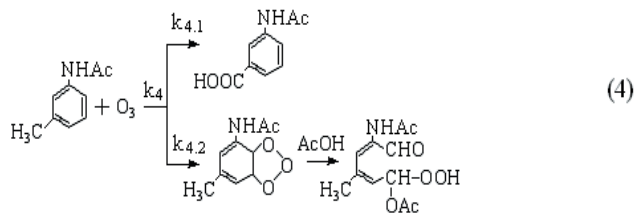
Отмечена линейная зависимость между скоростью расходования 3-ААТ и начальной концентрацией озона в озоноздушной смеси. Порядок реакции по озону равен 2. На окисление одного моля 3-ААТ расходуется примерно 1,6 молей озона (табл. 2).

Таблица 2

Расход озона на окисление 1 моля 3-ААТ при температуре 95°С. [ААТ]<sub>о</sub> = 0,4; [Co(OAc)<sub>2</sub>]<sub>о</sub> = 0,14; [O<sub>3</sub>]<sub>о</sub> = 5,5·10<sup>-4</sup> моль/л; W<sub>газа</sub> = 30 л/ч; V<sub>р.</sub> = 0,01 л.

Время окисления, мин	Пропущено озона, моль·10 <sup>-3</sup>	Поглотилось озона, моль·10 <sup>-3</sup>	Расход озона на 1 моль 3-ААТ
30	8,3	6,3	1,6

Невысокая селективность окисления по метильной группе является следствием высокой скорости некаталитической реакции озона с 3-ААТ, которая приводит, в основном, к разрушению ароматического кольца [1,2]:



Например, для 3-ААТ в условиях опытов (рис. 2) при 95°С k<sub>3</sub> = 0,074, а k<sub>4</sub> = 70,8 л/(моль·с). Для оценочных расчетов значений k<sub>4.1</sub> и k<sub>4.2</sub> были использованы сведения по селективности реакции озона по бензильному положению и ароматическому кольцу (соответственно 14,2 и 85,8 %): k<sub>4.1</sub> = 70,8·0,142 = 10,1 л/(моль·с); k<sub>4.2</sub> = 70,8·0,858 = 60,7 л/(моль·с). Если принять, что селективность окисления по метильной группе определяется соотношением (k<sub>3</sub> + k<sub>4.1</sub>) / (k<sub>3</sub> + k<sub>4</sub>), ее можно рассчитать по формуле:

$$S = \frac{K_{4.1}[O_3]_o + K_3[Co(OAc)_2]_o}{K_4[O_3]_o + K_3[Co(OAc)_2]_o} \cdot 100, \%$$

Расчетная селективность хорошо согласуется с экспериментальными данными (табл. 3). Из табл. 3 видно, что в присутствии ацетата кобальта окисление 3-ААТ без разрушения ароматического кольца в определенной мере возможно лишь при соизмеримых концентрациях катализатора (0,14 моль/л). Дальнейшее повышение селективности за счет увеличения концентрации катализатора невозможно в связи с повышением вязкости раствора, что приводит к снижению скорости растворения озона в жидкой фазе.

Таблица 3

Влияние концентрации ацетата кобальта (II) на скорость и селективность окисления 3-ААТ (условия см. рис. 2).

[Co(OAc) <sub>2</sub> ] <sub>о</sub> , моль/л	Скорость реакции ·10 <sup>4</sup> , моль/л·с	Выход 3-ААБК, %	
		расчетный	из опыта
0,05	1,3	21,1	21,8
0,10	1,6	29,0	28,1
0,14	2,2	33,1	34,0
0,20	3,9	40,6	35,0

Таким образом, показано, что в среде ледяной уксусной кислоты в присутствии ацетата кобальта (II) окисление 3-ААТ кислородом развивается медленно, основным продуктом окисления по метильной группе является 3-ААБК с выходом 35%. Реакция ускоряется введением озона в систему. Роль озона заключается в генерировании активной формы катализатора - Со(III), обладающего высокой субстратной селективностью в реакциях окисления по метильной группе.

Литература

1. Галстян, А. Г. Окисление 4-аминотолуола озонem в растворе уксусной кислоты [Текст] / А. Г. Галстян, А. С. Бушуев, Р. Н. Соломянный. // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т. 81, №7. – С. 1120 – 1123.

2. Разумовский, С. Д. Озон и его реакции с органическими соединениями [Текст] / С. Д. Разумовский, Г. Е. Заиков – М. : Наука, 1974. – 322 с.
3. Эмануэль Н. М. Курс химической кинетики [Текст] / Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре – М. : Высшая школа, 1969. – 166 с.
4. Эмануэль Н. М. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе [Текст] / Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, Э. К. Майзус – М. : Наука, 1965. – 375 с.

*Сахароза сповільнює швидкість гідратації СаО за рахунок зміни рН та підвищення концентрації іонів  $Ca^{2+}$  і  $OH^-$  в поровому електроліті. В результаті цього утворюється проміжна фаза в вигляді дрібнодисперсних пластівців*

*Ключові слова: оксид кальцію, гідратація, портландит, сахароза*

*Сахароза замедляет скорость гидратации СаО за счет изменения рН и повышения концентрации ионов  $Ca^{2+}$  и  $OH^-$  в поровом электролите. В результате этого образуется промежуточная фаза в виде мелкодисперсных хлопьев*

*Ключевые слова: оксид кальция, гидратация, портландит, сахароза*

*A saccharose slows speed of hydration of СаО due to the change of рН and increase of concentration of ions of  $Ca^{2+}$  and  $OH^-$  in a pore electrolyte. As a result of this generate an intermediate phase is in the type of fine-dispersed flakes*

*Key words: calcium oxide, hydration, portlandite, saccharose*

УДК 666.943

## ДОСЛІДЖЕННЯ ГІДРАТАЦІЇ ОКСИДУ КАЛЬЦІЮ В ПРИСУТНОСТІ САХАРОЗИ

**Я. Б. Якимечко**

Кандидат технічних наук, доцент\*

Контактний тел.: 067-746-60-93

E-mail: slavko@gmail.com

**Л. Я. Паращук**

Аспірант\*

Контактний тел.: (0322) 258-21-67

E-mail: sylikat@polynet.lviv.ua

\*Кафедра хімічної технології силікатів

Національний університет «Львівська політехніка»

вул. С.Бандери, 12, м.Львів, Україна, 79013

### Вступ

Будівельне вапно - одне із найстаріших в'язучих, що використовується в будівельній практиці. Найчастіше з вапна виготовляють будівельні розчини, сухі суміші, низькомарочні бетони повітряного твердіння. Значна ефективність використання вапна досягається при виготовленні вапняно-пуцоланових чи вапняно-шлакових в'язучих. Введення в склад таких композицій всього 25...30% вапна дозволяє отримати міцний водостійкий цементний камінь, сформований гідросилікатними та алюмосилікатними сполуками. Структурування в цих системах відбувається за рахунок тоберморитоподібної гелевої фази, її кристалізації та утворення зростків між кристалічними новоутвореннями. Однак, при наявності значної кількості гелевої складової вапняно-пуцоланові в'язучі характеризуються підвищенням зсіданням та низькою стійкістю до перемінних циклів зволоження-висихання. Крім того, процес утворення водостійких сполук

значно розтягується в часі та потребує спеціальних умов при твердінні, зокрема підвищеної вологості на протязі не менше 7-14 діб. Вказані недоліки перешкоджають широкому використанню таких в'язучих в промисловій практиці.

В зв'язку з цим значний інтерес представляють в'язучі, що формують міцний камінь за рахунок кристалізації моногідратів в вигляді просторової кристалічної системи. Набір міцності в моногідратних в'язучих проходить в скорочені терміни, твердіння супроводжується збільшенням об'єму системи, а отриманий камінь характеризується невеликими деформаціями зсідання [1]. До таких в'язучих відносяться портландитові композиції, що отримують при твердінні меленого негашеного вапна.

На відміну від негашеного, твердіння гідратного вапна проходить за змішаним механізмом. На першому етапі утворюється коагуляційна система, яка перетворюється в кристалічний зросток за рахунок випаровування води. На другому етапі проходить про-