

УДК 541.128

А. Ю. СИДОРЕНКО, Г. М. СЕНЬКОВ, В. Е. АГАБЕКОВ

**ИЗОМЕРИЗАЦИЯ α -ПИНЕНА В ПРИСУТСТВИИ АЛЮМОСИЛИКАТА,
МОДИФИЦИРОВАННОГО СОЛЯНОЙ И ФОСФОРНОЙ КИСЛОТАМИ***Институт химии новых материалов НАН Беларуси**(Поступила в редакцию 17.04.2015)*

Введение. В процессе каталитической изомеризации α -пинена (основного компонента скипидара) образуются главным образом камфен и дипентен, которые используются в синтезе душистых и биологически активных соединений [1, 2]. В промышленности изомеризацию α -пинена чаще всего проводят в присутствии титановых катализаторов, к недостаткам которых можно отнести их относительно низкую активность [3]. Известно, что эффективными катализаторами этого процесса являются глины (природные алюмосиликаты), в том числе модифицированные [4, 5]. В качестве модифицирующих агентов наиболее часто используют соляную, серную и фосфорную кислоты [6–8]. Ранее [1] нами установлено, что обработка (модификация) природного алюмосиликата (глины) месторождения «Стальное» (Al-Si РБ) 25–250 мл/г 10 % HCl приводит к увеличению его каталитической активности в реакции изомеризации α -пинена, при этом наибольший выход целевых продуктов достигается при количестве модификатора 50 мл/г. Цель настоящей работы – установить влияние модифицирующей кислоты (HCl, H₃PO₄) и условий обработки алюмосиликата на его состав, структуру и каталитическую активность, а также концентрации Al-Si РБ и температуры реакции на количество продуктов изомеризации α -пинена.

Экспериментальная часть. Навески алюмосиликата обрабатывали 50 мл/г 1, 5, 10, 15, и 20 % HCl, а также 50 и 100 мл/г 10 % H₃PO₄ в течение 3 ч при 50 °С, затем промывали дистиллированной водой до отсутствия ионов Cl⁻ в промывных водах, сушили при 105 °С и прокаливали при 125 °С.

Раствор, образующийся после модифицирования Al-Si РБ 50 мл/г 10 % HCl (**фильтрат**), использовали для обработки новых порций исходного алюмосиликата (рециклинг раствора). Содержание катионов Al³⁺ и Fe³⁺ в растворе определяли путем измерения интенсивности окрашивания комплексов роданида железа (III) и алюминия с ксиленоловым оранжевым. Концентрацию в фильтрате Na⁺ и K⁺ определяли путем измерения интенсивности света, излучаемого возбужденными атомами этих элементов при введении анализируемого раствора в пламя горелки. Анализ содержания Ca²⁺ и Mg²⁺ в отработанном растворе проводили комплексонометрическим титрованием [9].

Химический состав Al-Si РБ определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа (система EDX JED 2201). Параметры пористой структуры образцов измеряли на анализаторе ASAP 2020 MP (Micromeritics). ИК-спектры Al-Si РБ записывали в области 4000–400 см⁻¹ на ИК-Фурье спектрометре Bruker Tensor 27. Образцы для анализа готовили прессованием 1,0 мг воздушно-сухого Al-Si РБ с 400 мг KBr.

Изомеризацию α -пинена в количестве 50,0 мл (43,0 г) проводили при температурах 130–150 °С в присутствии 0,25–0,75 мас.% Al-Si РБ. Состав исходного сырья (мас.%): α -пинен (90,0), камфен (4,0), 3-карен (2,8), β -пинен (2,7), дипентен (0,3) и трициклен (0,2) [1].

Анализ продуктов реакции осуществляли на газовом хроматографе Хромос ГХ–1000 по методике, аналогичной [1]. Регенерацию отработанного модифицированного Al-Si РБ проводили в кипящем ацетоне (20 мл/г) [10].

Результаты и их обсуждение. Влияние кислотной обработки на состав и структуру Al-Si РБ. Обработка Al-Si РБ 1–10% HCl приводит к увеличению содержания в нем Al₂O₃ на 3,0–5,0%, уменьшению FeO – на 27,0–43,0%, MgO – на 35,0–42,0 % и CaO – на 84,0–86,0% соответственно (табл. 1). В этих условиях количество Na₂O снижается на 13,0%, а K₂O практически не изменяется. При концентрации модификатора (HCl) 15 и 20% наблюдается уменьшение содержания в алюмосиликате всех оксидов металлов. Наиболее устойчивым к обработке HCl является алюминий, уменьшение количества которого составляет 4,0% при действии на Al-Si РБ 20% HCl. В то же время значительная часть оксидов железа, кальция и магния «вымывается» уже при концентрации модификатора 1% (табл. 1). Это свидетельствует о том, что при обработке глины 1% HCl происходит удаление из ее состава карбонатов и аморфного железа. Таким образом, изменения в химическом составе Al-Si РБ при его модификации 5–20% HCl обусловлены удалением примесей, катионным обменом и разрушением части тетра- и октаэдрических слоев алюмосиликата [1].

Таблица 1. Химический состав и пористая структура Al-Si РБ

Al-Si РБ, обработанный	Содержание оксидов, мас. %								Пористая структура		
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	FeO	Na ₂ O	MgO	K ₂ O	CaO	TiO ₂	S _{уд} , м ² /г	V _{пор} , см ³ /г	D _{пор} , нм
50 мл/г HCl с конц, %: 0 (исходный)	19,50	54,4	9,80	0,80	2,60	5,30	6,30	1,20	52,0	0,11	8,9
1	20,0	62,9	7,20	0,80	1,70	5,30	1,0	1,20	56,0	0,12	8,9
5	20,30	64,0	6,0	0,75	1,60	5,25	0,95	1,20	63,0	0,12	9,2
10	20,40	64,6	5,60	0,70	1,50	5,25	0,90	1,10	72,0	0,13	9,5
15	19,50	66,9	4,90	0,65	1,10	5,10	0,80	1,10	88,0	0,14	9,4
20	18,70	69,5	4,0	0,60	0,70	4,90	0,60	1,0	86,0	0,16	9,7
10 % H ₃ PO ₄ , мл/г 50	21,40	63,6	5,40	0,70	2,20	5,10	0,60	1,0	60,0	0,14	9,2
100	22,10	64,10	5,30	0,60	1,40	5,0	0,50	1,0	65,0	0,16	9,8

Удельная поверхность Al-Si РБ возрастает от 52,0 м²/г (исходный) до 56,0, 72,0 и 86,0 м²/г при концентрации модификатора 1, 10 и 20% соответственно. При этом увеличиваются объем (на 9,0–45,0%) и диаметр (на 3,0–9,0%) пор алюмосиликата (табл. 1).

При обработке глины фосфорной кислотой (как и в случае соляной) происходит практически полное удаление оксида кальция, значительно снижается содержание оксидов магния (на 15,0–46,0%) и железа (на 45,0–46,0%) (табл. 1). Увеличение количества Al₂O₃ на 10,0–13,0% происходит за счет «вымывания» других компонентов и свидетельствует о его наибольшей устойчивости к воздействию H₃PO₄.

После модифицирования алюмосиликата 50 и 100 мл/г 10% H₃PO₄ его удельная поверхность составляет 60,0 и 65,0 м²/г, объем пор – 0,14 и 0,16 см³/г, а их диаметр – 9,2 и 9,8 нм соответственно. Отметим, что S_{уд} Al-Si РБ после обработки 50 мл/г 10% HCl увеличивается до 72,0 м²/г, т. е. в большей степени, чем при таком же количестве 10 % H₃PO₄ (60,0 мл/г).

На ИК-спектрах образцов Al-Si РБ, обработанных 50 мл/г 1–20% HCl (рис. 1, а), отсутствуют полосы поглощения (ПП) при 1436, 876 и 727 см⁻¹, которые наблюдаются у исходной глины и относятся к валентным колебаниям ионов CO₃²⁻ [4]. Следовательно, из состава Al-Si РБ карбонаты удаляются уже при обработке 1% HCl, что подтверждается и результатами химического анализа (табл. 1).

После модифицирования алюмосиликата 15–20% HCl полоса поглощения при ~1030 см⁻¹, относящаяся к валентным колебаниям Si–O связи, становится более интенсивной и широкой в области 1200–1100 см⁻¹ (рис. 1, а). Это указывает на увеличение доли кремния в образцах и на наличие в связях Si–O–Si углов, близких к 180°, которые характерны для аморфного кремнезема [4, 11]. Таким образом, обработка Al-Si РБ 15–20% HCl приводит к разрушению части его кристаллической структуры с образованием аморфного SiO₂. Однако частота ПП при ~1030 см⁻¹ практически не изменяется, следовательно, существенной деструкции каркаса не происходит.

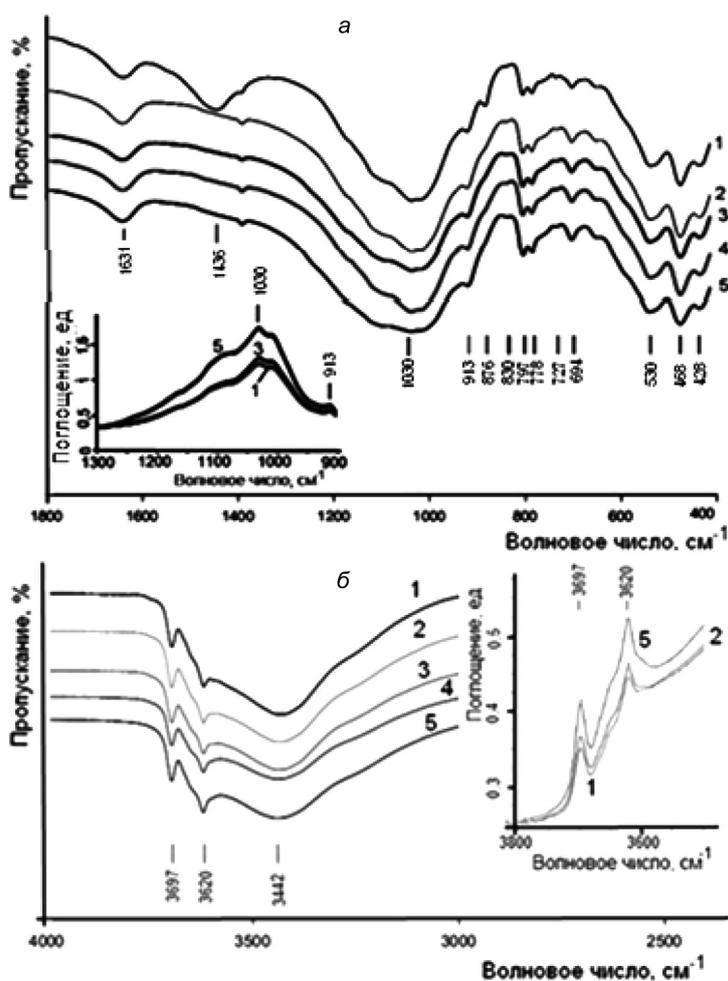


Рис. 1. ИК-спектры образцов Al-Si РБ исходного (1) и модифицированных HCl с концентрацией, %: 1 (2), 10 (3), 15 (4) и 20 (5) в области (см^{-1}) 1800 – 400 (а) и 4000 – 2500 (б)

На ИК-спектрах образцов Al-Si РБ, модифицированных 10–20% HCl, наблюдается увеличение интенсивности сильных ПП при 3697 и 3620 см^{-1} , относящихся к валентным колебаниям гидроксильных групп, координированных с катионами металлов (рис. 1, б) [4]. Следовательно, в результате кислотной модификации алюмосиликата происходит увеличение содержания в нем гидроксидов за счет катионного обмена.

Каталитические свойства Al-Si РБ. Конверсия α -пинена за 6 ч реакции в присутствии 0,50 мас.% исходного алюмосиликата составляет 2,7% и после его модификации 1% HCl увеличивается до 18,2%, а 10% HCl – 89,4%. На алюмосиликате, обработанном 20% HCl, степень превращения α -пинена равна 26,8%. Количество камфена за это же время на необработанном Al-Si РБ составляет 5,3 мас.%, а на модифицированном 1, 10 и 20% HCl – 14,0, 52,1 и 18,6% соответственно. Максимальная концентрация дипентена в изомеризате – 18,9 мас.% – достигается при обработке алюмосиликата 10 % HCl.

Таким образом, наибольшая степень превращения α -пинена и максимальное количество целевых продуктов реакции (камфен, дипентен) наблюдается в присутствии алюмосиликата, модифицированного 50 мл/г 10% HCl. Увеличение каталитической активности Al-Si РБ после кислотной обработки происходит вследствие замещения его обменных катионов на протоны кислоты, в результате чего увеличивается количество бренстедовских кислотных центров, на которых и протекает изомеризация α -пинена [1]. Увеличение концентрации модификатора до 15 и 20% приводит к снижению активности алюмосиликата, что можно объяснить деструкцией части его каркаса.

В присутствии 0,50 мас.% Al-Si РБ, обработанного 50 и 100 мл/г 10% H_3PO_4 , за 6 ч реакции превращается 60,1 и 56,8% α -пинена, тогда как на таком же количестве исходного алюмоси-

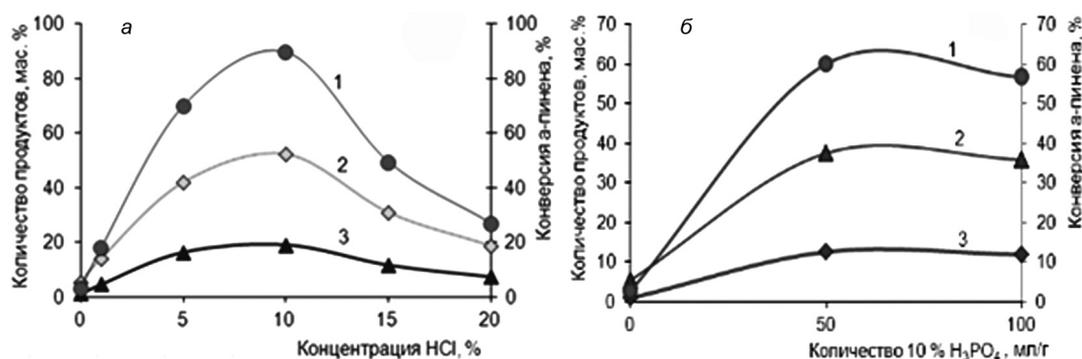


Рис. 2. Зависимость конверсии α-пинена (1), содержания камфена (2) и дипентена (3) в изомеризате от концентрации HCl (а) и от количества 10 % H₃PO₄ (б); время реакции – 6 ч, количество катализатора – 0,50 мас.%

ликата – только 2,7% (рис. 2, б). Наибольшее количество камфена и дипентена в изомеризате – 37,5 и 12,6 мас.% соответственно наблюдается на алюмосиликате, модифицированном 50 мл/г 10% H₃PO₄, что на 14,6 и 6,3 мас.% меньше, чем на Al-Si РБ, обработанном таким же количеством 10% HCl.

В присутствии 0,25 и 0,50 мас.% алюмосиликата, модифицированного 50 мл/г 10 % HCl, конверсия α-пинена составляет 45,7 и 89,4% за 7 и 6 ч реакции соответственно, в то время как на 0,75 мас.% практически полное превращение α-пинена достигается уже за 2 ч (табл. 2). Максимальное количество камфена в изомеризате наблюдается за 4 ч реакции в присутствии 0,625 мас.% катализатора, а дипентена – при 0,50 мас.% Al-Si РБ за 6 ч (табл. 2).

Т а б л и ц а 2. Конверсия α-пинена и состав образующихся продуктов при различных количествах Al-Si РБ, обработанного 50 мл/г 10 % HCl (температура реакции – 130 °С)

Количество катализатора, мас.%	Время реакции, ч	Конверсия α-пинена, %	Концентрация основных продуктов реакции, мас.%	
			камфен	дипентен
0,25	7	45,7	29,6	11,2
0,375	7	70,9	43,2	16,5
0,50	6	89,4	52,1	18,9
0,625	4	95,6	54,7	18,4
0,75	2	93,3	54,0	18,3

Концентрация дипентена в реакционной смеси составляет 19,0% при конверсии α-пинена 90,0% и уменьшается до 18,1% при степени превращения 95,0% (рис. 3). При этом наблюдается увеличение содержания терпинолена, α- и γ-терпиненов – побочных продуктов реакции. Поэтому наиболее целесообразно проводить процесс изомеризации α-пинена до достижения его конверсии ~90%.

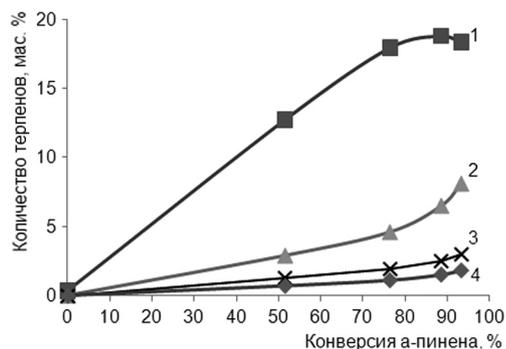


Рис. 3. Зависимость концентрации дипентена (1), терпинолена (2), α-терпинена (3) и γ-терпинена (4) в изомеризате от конверсии α-пинена (температура реакции – 130 °С, количество катализатора – 0,75 мас.%)

При температуре реакции 120 °С в присутствии 0,50 мас.% Al-Si РБ, модифицированного 50 мл/г 10% HCl, за 7 ч конверсия α-пинена составляет 74,1%, тогда как при 150 °С за 2 ч – 95,2% (табл. 3).

Наибольшая концентрация камфена (54,0 мас.%) в реакционной смеси наблюдается при 150 °С после 2 ч реакции, а дипентена (18,9%) при 130 °С через 6 ч (табл. 3).

Для того чтобы избежать потери целевых продуктов (дипентен), необходимо контролировать протекание реакции и своевременно ее прекращать. Поэтому оптимальной температурой реакции является 130 °С, а концентрацией катализатора – 0,50 мас.%

Таблица 3. Конверсия α -пинена и состав образующихся продуктов при различных температурах реакции в присутствии 0,50 мас.% Al-Si РБ, обработанного 50 мл/г 10 % HCl

Температура реакции, °С	Время реакции, ч	Конверсия α -пинена, %	Концентрация основных продуктов реакции, мас.%	
			камфен	дипентен
120	7	74,1	44,3	17,5
130	6	89,4	52,1	18,9
140	3	88,3	51,9	18,3
150	2	95,2	54,0	17,2

Рециклинг отработанного раствора соляной кислоты. Конверсия α -пинена за 6 ч реакции на Al-Si РБ, активированном отработанным раствором (фильтратом), несколько уменьшается с каждым последующим циклом использования фильтрата (рис. 4, а). Так, при обработке глины исходной 10% HCl (50 мл/г) степень превращения α -пинена составляет 89,4%, и снижается до 67,1% после 7-кратного использования фильтрата.

Количество камфена и дипентена в реакционной смеси в присутствии Al-Si РБ, обработанного исходным раствором HCl (1 цикл), составляет 52,1 и 18,9 мас.% соответственно и уменьшается до 42,0 и 14,9 мас.% на 7-м цикле его использования (рис. 4, б).

В растворе, полученном после обработки глины 50 мл/г 10% HCl, преобладают катионы Ca^{2+} , Al^{3+} и Fe^{3+} , причем их содержание возрастает с каждым последующим циклом (табл. 4).

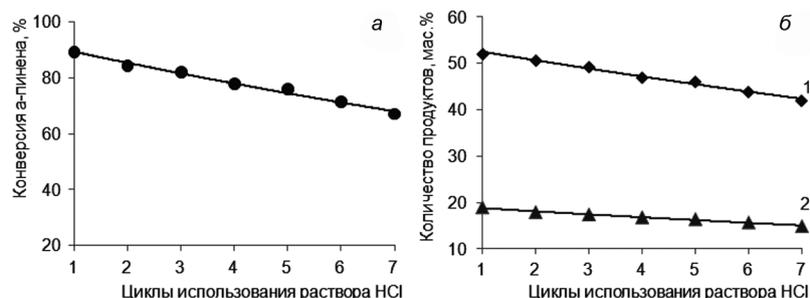


Рис. 4. Зависимость конверсии α -пинена (а) и концентрации камфена (1) и дипентена (2) в изомеризате (б) от числа циклов использования раствора HCl; температура реакции – 130 °С, время – 6 ч, количество катализатора – 0,50 мас.%

Таблица 4. Содержание ионов металлов в отработанном растворе HCl

Циклы использования раствора HCl	Концентрация катионов, ммоль/л					
	Al^{3+}	Fe^{3+}	Mg^{2+}	Na^{+}	K^{+}	Ca^{2+}
1	15,90	15,20	7,50	1,10	3,90	20,10
3	43,40	41,30	22,10	3,0	11,30	59,80
5	72,30	61,90	34,30	4,60	17,20	97,20
7	96,80	80,20	46,10	5,70	21,90	132,0

Снижение конверсии α -пинена в присутствии модифицированного Al-Si РБ, наблюдающееся с увеличением числа рециклов, можно объяснить тем, что присутствующие в фильтрате ионы металлов участвуют в катионном обмене. Это приводит к уменьшению степени замещения катионов глины на H^{+} . Кроме того, присутствие в качестве обменных катионов глины Ca^{2+} и Mg^{2+} снижает кислотность глинистых минералов [11], а следовательно, и их каталитическую активность.

Стабильность и регенерация Al-Si РБ. Каждый цикл изомеризации α -пинена (6 ч при температуре 130 °С и 0,50 мас.% Al-Si РБ, модифицированного 50 мл/г 10% HCl) сопровождается уменьшением содержания целевых продуктов в реакционной смеси (рис. 5).

Количество камфена и дипентена уменьшается за 7 циклов на 19,2 и 6,6 мас.% соответственно, а после 8-кратного использования катализатора – на 29,6 и 11,1 мас.%. В присутствии регенери-

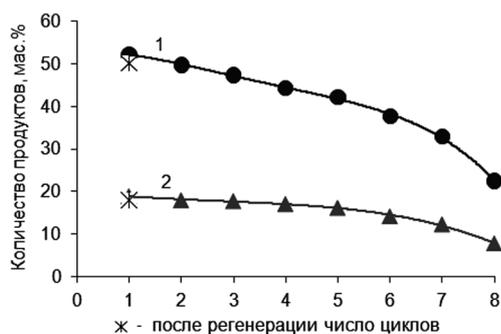


Рис. 5. Зависимость количества камфена (1) и дипентена (2) в изомеризате от числа циклов использования Al-Si РБ, модифицированного 50 мл/г 10 % HCl (время цикла – 6 ч)

рованного Al-Si РБ за 6 ч реакции концентрация камфена составляет 50,1 мас.%, а дипентена – 18,0 мас.%, что незначительно меньше, чем на «свежем» алюмосиликате (рис. 5).

Выводы. В процессе обработки алюмосиликата соляной и фосфорной кислотами происходит: удаление из его состава карбонатов и аморфного железа; «вымывание» каркасных и обменных катионов, причем степень их удаления увеличивается с ростом количества и концентрации HCl и H₃PO₄; катионный обмен, в результате чего повышается кислотность и, как следствие, каталитическая активность Al-Si РБ; увеличивается удельная поверхность, диаметр и объем пор Al-Si РБ, причем в наибольшей степени S_{уд} повышается после обработки HCl.

Наибольшую каталитическую активность проявляет алюмосиликат, модифицированный 50 мл/г 10% HCl. Оптимальные условия проведения реакции изомеризации α-пинена: температура – 130 °С, концентрация катализатора – 0,50 мас.%.

Установлена возможность использования (рециклинга) отработанного раствора HCl в качестве модифицирующего агента для исходного Al-Si РБ. Показано, что каталитическая активность алюмосиликата, модифицированного 50 мл/г 10% HCl, сохраняется 42 ч и практически полностью восстанавливается при его регенерации ацетоном.

Литература

1. Sidorenko A. Yu., Sen'kov G. M., Agabekov V. E. // Catalysis in Industry. 2014. Vol. 6, N 2. P. 94–104.
2. Ильина И. И., Максимчук Н. В., Семиколонов В. А. // Рос. хим. журн. 2004. Т. XLVIII, № 3. С. 38–53.
3. Maki-Arvela P. et al. // Cat. Rev. 2007. Vol. 49. P. 197–340.
4. Handbook of clay science. Part A: Fundamentals / Edited by F. Bergaya and G. Lagaly. Developments in clay science. – Elsevier. 2013. Vol. 5. 1752 P.
5. Volcho K. P., Salakhutdinov N. F. // Mini-Reviews in Org. Chem. 2008. Vol. 5. P. 345–354.
6. Комаров В. С., А. И. Ратько А. И. Адсорбенты: получение, структура, свойства. Минск: Беларус. навука, 2009.
7. Комаров В. С. Адсорбционно-структурные, физико-химические и каталитические свойства глин Белоруссии. Минск: Наука и техника, 1970.
8. Комаров В. С. Синтез и регулирование пористой структуры адсорбентов. Минск: БИТ «Хата», 2003.
9. Васильев В. П., Морозова Р. П., Кочергина Л. А. Практикум по аналитической химии. М.: Химия, 2000.
10. Agabekov V. E. et al. // Catalysis in Industry. 2011. Vol. 3, N 4. P. 319–330.
11. Тарасевич Ю. И., Овчаренко Ф. Д. Адсорбция на глинистых минералах. Киев: Наукова думка, 1975.

A. YU. SIDORENKO, G. M. SEN'KOV, V. E. AGABEKOV

ISOMERIZATION OF α-PINENE IN PRESENCE OF ALUMINOSILICATE MODIFIED BY HYDROCHLORIC AND PHOSPHORIC ACIDS

Summary

α-Pinene catalytic isomerization over natural aluminosilicate (Al-Si RB) modified by hydrochloric and phosphoric acid solutions has been studied. The effect of Al-Si RB acid treatment on its composition, structure and catalytic activity has been investigated. The highest α-pinene conversion and yield of target products (camphene, dipentene) has been observed in presence of aluminosilicate treated by 50 ml/g of 10% HCl. Operation time of the catalyst has been determined. Possibility of waste acid solution recycling has been shown.