

7. Patent 5750458 US. Combustion catalysts containing binary oxides / T. Chou, T. Kennelly, R.J. Farrauto, 12.05.1998.
8. Patent 5248251 US. Graded palladium-containing partial combustion catalyst and a process for using it / R.A. Dalla Betta, K. Tsurumi, T. Shoji, 28.09.1993.
9. Soisuwan P., Praserttham P., Chambers D.C., Trimm D.L. // Catalysis Lett. 2005. Vol. 103. P. 63.
10. Соловьев С.А., Курилец Я.П., Орлик С.Н. // Теоретическая и экспериментальная химия. 2003. Т. 39. № 1. С. 50.
11. Пат. 65892 UA. Способ приготовления катализатора глубокого окисления метана / Г.Р. Космамбетова, М.Р. Канцера, С.Н. Орлик, опубл. 15.04.2004.
12. Канцера М.Р., Орлик С.Н. // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48. № 3. С. 438.
13. Taichi Sato // Thermochim. Acta. 1985. Vol. 88. P. 69.
14. Мороз Э.М. // Журнал прикладной химии. 1996. Т. 69. № 11. С. 1764.
15. Иванова А.С. // Журнал прикладной химии. 1996. Т. 69. № 11. С. 1799.
16. Мороз Э.М. // Успехи химии. 2011. Т. 80. № 4. С. 315.
17. Candia L.M., Vicente M.A., Gil A. // Appl. Catalysis A: General. 2000. Vol. 196. P. 281.
18. Choudhary V.R., Uphade B.S., Pataskar S.G. // Appl. Catalysis A: General. 2002. Vol. 227. P. 29.
19. Kapteijn F., Langeveld A.D., Moulijn J.A., Andreini A., Vuurman M.A., Turek A.M., Jehng J.M., Wachs I.E. // J. Catalysis. 1994. Vol. 150. P. 94.
20. Цикоза Л.Т., Исмагилов З.Р., Ушаков В.А., Кузнецов В.В., Овсянникова И.А. // Кинетика и катализ. 2003. Т. 44. № 6. С. 879.

УДК 541.128

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОЙ ОБРАБОТКИ НА СОСТАВ, СТРУКТУРУ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНОГО АЛЮМОСИЛИКАТА В РЕАКЦИИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ α -ПИНЕНА

© 2014 г. А.Ю. Сидоренко,
Г.М. Сеньков, В.Е. Агабеков

Институт химии новых материалов НАН Беларуси, г. Минск

Введение

Известно [1], что природные алюмосиликаты, к которым относятся глины, являются эффективными катализаторами в ряде процессов химической техно-

логии. Однако, проявляя при этом высокую селективность по целевым продуктам, они, как правило, обладают низкой каталитической активностью [1, 2].

Наиболее распространенным способом модификации глин, позволяющим изменять их кислотность, состав, структуру и как следствие каталитические свойства, является катионный обмен, проводимый в растворах минеральных кислот [1–9] (с образованием Н-формы алюмосиликата) либо солей металлов [1–3, 10–13]. Отмечается [9, 11, 14], что условия обработки оказывают значительное влияние на каталитическую активность глин.

Сидоренко А.Ю. – мл. науч. сотрудник лаборатории лесохимических композиционных материалов Института химии новых материалов НАН Беларуси. Тел.: (017) 237-68-48. E-mail: camphene@gmail.com, mixa@ichnm.basnet.by

Сеньков Г.М. – канд. техн. наук, ведущий науч. сотрудник той же лаборатории. Тел. тот же. E-mail: mixa@ichnm.basnet.by

Агабеков В.Е. – академик НАН Беларуси, д-р хим. наук, проф., директор Института химии новых материалов НАН Беларуси. Тел.: (017) 263-19-23. E-mail: mixa@ichnm.basnet.by

Так, обработка вермикулита (Казахстан) серной кислотой приводит к обмену катионов Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} на ионы H^+ , увеличению его удельной площади поверхности, радиуса и объема пор [7]. При изомеризации α -пинена на каолиновых глинах (Аргентина), обработанных 6,0 н раствором серной кислоты, его конверсия увеличивается от 3 до 95 %, а селективность по камфену и дипентену возрастает с 57 до 62 % и с 7 до 22 % соответственно [8]. Низкая конверсия α -пинена (4–12 %) наблюдается на Li^+ -, Ca^{2+} -, Mg^{2+} -обменных формах монтмориллонита (Индия) [13].

Кислотно-активированные глины выпускаются фирмами Filtrol-Harshaw (США) [10], Süd Chemie AG (Германия) [15] и др. [3]. Однако такие материалы, как правило, не обладают оптимальными каталитическими свойствами [14]. Путем варьирования условий обработки глины имеется возможность «тонкой подстройки» катализатора под конкретную реакцию [16].

Основными продуктами каталитической изомеризации α -пинена являются камфен и дипентен, которые используются в синтезе душистых веществ и лекарственных препаратов [17]. В промышленности изомеризацию α -пинена традиционно проводят на титановом катализаторе в жидкой фазе, однако реакция протекает медленно (от 40 до 100 ч) с выходом целевых продуктов реакции около 65 % [18, 19]. Катализатор нестабилен, его активность и селективность зависят от условий приготовления [19]. Очевидно, что поиск эффективных каталитических систем для процесса изомеризации α -пинена весьма актуален.

Цель данной работы — установить влияние кислотной обработки природного алюмосиликата на его химический, фазовый состав, пористую и кристаллическую структуру, кислотность и как следствие на каталитическую активность в реакции изомеризации α -пинена.

Экспериментальная часть

Алюмосиликат (Al-Si РБ) в количестве 2–5 г фракции 0,16–0,63 мм помещали в стеклянную колбу, приливали 10 %-ный раствор соляной кислоты, нагревали до 50 °С и обрабатывали при этой температуре с перемешиванием в течение 3 ч, затем промывали до отсутствия ионов хлора в промывных водах, сушили при 105 °С и прокаливали при 125 °С [9, 20]. Количество кислоты, взятое для обработки,

варьировали: 25, 50, 100, 175 и 250 мл 10 %-ной HCl на 1 г Al-Si РБ, что далее по тексту обозначается как 25, ..., 250 мл HCl/г.

Химический состав исходного и обработанного Al-Si РБ определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа (система EDX JED 2201).

Параметры пористой структуры образцов алюмосиликата определяли методом низкотемпературной (77 К) сорбции азота на анализаторе ASAP 2020 MP (Micromeritics).

Фазовый состав Al-Si РБ исследовали методом рентгенофазового анализа ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, диапазон съемки 2–70° 2 θ) на рентгеновском дифрактометре Bruker D8-ADVANCE. Расшифровка дифрактограмм проводилась по международной базе данных PDF-2 [21]. Содержание фаз в катализаторе рассчитывали методом корундовых чисел [22, 23].

ИК-спектры исходного и модифицированного Al-Si РБ записывали на ИК-фурье-спектрометре Bruker Tensor 27. Образцы для анализа готовили прессованием 1,0 мг воздушно-сухого алюмосиликата с 400 мг KBr.

Термогравиметрический анализ глины выполняли с использованием системы термического анализа Mettler Toledo. Образцы нагревали от 25,0 до 1000,0 °С со скоростью 10,0 °С/мин.

Кислотность катализатора определяли методом термопрограммированной десорбции аммиака (ТПД NH_3) по методике, описанной в [20].

Каталитические характеристики алюмосиликатных образцов в реакции изомеризации α -пинена определяли при температуре 130 °С в лабораторном реакторе, представляющем собой трехгорлую колбу объемом 250 мл, снабженную термометром, холодильником и механической мешалкой. Количество катализатора составляло 0,5 и 3,0 мас.% в случае исходного Al-Si РБ и 0,5 мас.% — для модифицированных образцов. Состав исходного сырья (мас.%): α -пинен (90,0), камфен (4,0), 3-карен (2,80), β -пинен (2,30), дипентен (0,30) и трициклен (0,20).

Анализ продуктов реакции осуществляли методом газовой хроматографии («Хромос ГХ-1000» с пламенно-ионизационным детектором) на капиллярной колонке (50 м $\times$ 0,65 мм) с неподвижной жидкой фазой CW-20M, газ-носитель — гелий. Температура в испарителе — 180 °С, в детекторе — 160 °С, программированный подъем температуры колонки от 60 до 160 °С со скоростью 10 °С/мин.

Обсуждение результатов

Влияние кислотной обработки на химический и фазовый состав алюмосиликата

Обработка Al-Si РБ соляной кислотой (25–100 мл HCl/г) приводит к увеличению в нем содержания Al_2O_3 на 3–9 %. При этом количество Na_2O и TiO_2 уменьшается на 4–13 %, FeO и MgO — на 35–50 %, CaO — на 85 %, а содержание K_2O практически не изменяется (табл. 1).

При увеличении объема кислоты до 175 и 250 мл/г отмечается снижение содержания в алюмосиликате, %: Al_2O_3 на 10–16, FeO — на 50–57, CaO — на 95, MgO — на 62, а Na_2O и K_2O — на 25–38 и 13–17 соответственно.

Удельная площадь поверхности исходного алюмосиликата ($52,0 \text{ м}^2/\text{г}$) при обработке 10 %-ной HCl увеличивается до $68–82 \text{ м}^2/\text{г}$. Основную долю пор в исходном Al-Si РБ составляют мезопоры средним диаметром 8,9 нм, а при обработке Al-Si РБ 25–250 мл HCl/г объем и диаметр пор увеличиваются на 18–30 и 4–12 % соответственно.

Согласно данным рентгенофазового анализа (рис. 1) исходный Al-Si РБ состоит из алюмосиликатов слоистого (иллит, каолинит) [1, 24, 25] и каркасного (полевой шпат) [25] строения, а также карбонатов (кальцит, доломит) и оксида (кварц).

На дифрактограммах (рис. 1) модифицированных образцов Al-Si РБ наблюдается исчезновение рефлексов, отнесенных к кальциту (1, 2, 5, 6, и 7 с межплоскостными расстояниями d , Å: 3,86, 3,03, 2,09, 1,91, и 1,87

соответственно) и доломиту (3 и 4 при d 2,89 и 2,19 Å соответственно). Это свидетельствует о том, что при модифицировании катализатора соляной кислотой удаляются карбонаты — кальцит и доломит.

Качественный состав алюмосиликатных фаз в исходном и модифицированных образцах Al-Si РБ одинаков. Основным компонентом Al-Si РБ является иллит (30,0 мас.%). О преобладании данного минерала свидетельствует и существенное (5,3 мас.%) содержание в глине K_2O [26].

Доли иллита, каолинита и кварца в необработанном алюмосиликате составляют 30,0, 19,0 и 25,0 мас.% и увеличиваются после модификации 25 мл HCl/г до 37,0, 22,0 и 28,0 мас.% соответственно за счет удаления карбонатов. С увеличением количества кислоты до 50–250 мл/г содержание фаз в модифицированном алюмосиликате практически не изменяется (табл. 2). Отсутствие ослабления интенсивности рефлексов, характерных для

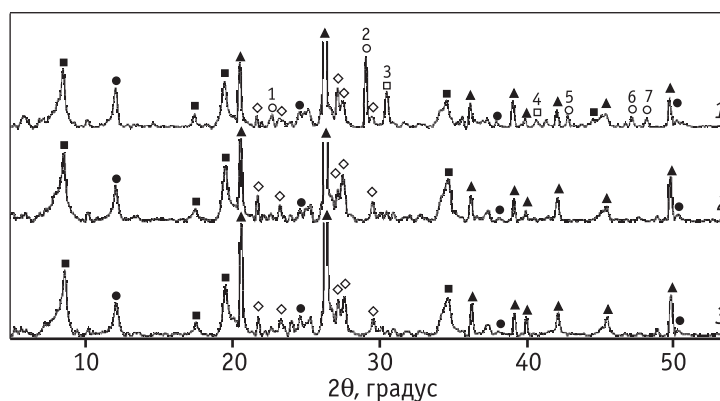


Рис. 1. Дифрактограммы Al-Si РБ: исходного (1) и модифицированных 10 %-ной HCl (мл/г): 25 (2) и 250 (3).

■ — иллит; ● — каолинит; ◇ — полевой шпат; ▲ — α-кварц;
○ — кальцит; □ — доломит

Таблица 1

Химический состав и сорбционные характеристики Al-Si РБ, модифицированного 10 %-ной HCl

Количество 10 %-ной HCl на 1 г Al-Si РБ, мл HCl/г	Содержание оксидов, мас. %								Характеристики пористой структуры		
	Al_2O_3	SiO_2	FeO	Na_2O	MgO	K_2O	CaO	TiO_2	$S_{уд}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{пор}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$D_{пор}$, нм
0	19,5	54,4	9,80	0,80	2,60	5,30	6,30	1,20	52,0	0,11	8,9
25	20,0	64,0	6,20	0,75	1,70	5,30	0,95	1,15	68,0	0,13	9,3
50	20,4	64,6	5,60	0,70	1,50	5,25	0,90	1,10	72,0	0,14	9,5
100	21,2	64,4	5,30	0,70	1,30	5,20	0,80	1,10	82,0	0,16	10,2
175	17,5	69,8	4,80	0,60	1,0	4,60	0,70	1,0	70,0	0,16	9,4
250	16,4	71,9	4,20	0,50	1,0	4,40	0,60	1,0	68,0	0,16	9,3

Таблица 2

Состав фаз, входящих в Al-Si РБ, модифицированного 10 %-ной HCl

Фаза	Количество 10 %-ной HCl, мл/г					
	0	25	50	100	175	250
Иллит	30,0	37,0	37,0	36,0	37,0	39,0
Каолинит	19,0	22,0	21,0	23,0	22,0	22,0
Полевой шпат	10,0	13,0	12,0	12,0	13,0	12,0
α -Кварц	25,0	28,0	30,0	29,0	28,0	27,0
Кальцит	9,0	–	–	–	–	–
Доломит	7,0	–	–	–	–	–

иллита и каолинита на дифрактограмме глины, обработанной 250 мл HCl/г (см. рис. 1), указывает на сохранение кристаллической структуры данных минералов [27].

В структуре иллита (рис. 2) центральный слой алюмокислородных октаэдров окружен двумя тетраэдрическими кремнекислородными сетками [1, 24–27]. Для данного минерала характерны изоморфные замещения кремния алюминием в тетраэдрических слоях и алюминия магнием и железом в октаэдрических [23–26]. По этой причине в кристаллической решетке возникает отрицательный заряд [24–28], который компенсируется катионами (в основном K^+), часть из которых способна вступать в ионный обмен [24–26]. В иллите и каолините обмену подвергаются, в основном, катионы, адсорбированные на поверхности частиц [1, 24, 26, 28]. Наличие в Al-Si РБ 1,2 мас.% TiO_2 (см. табл. 1) связано с изоморфным

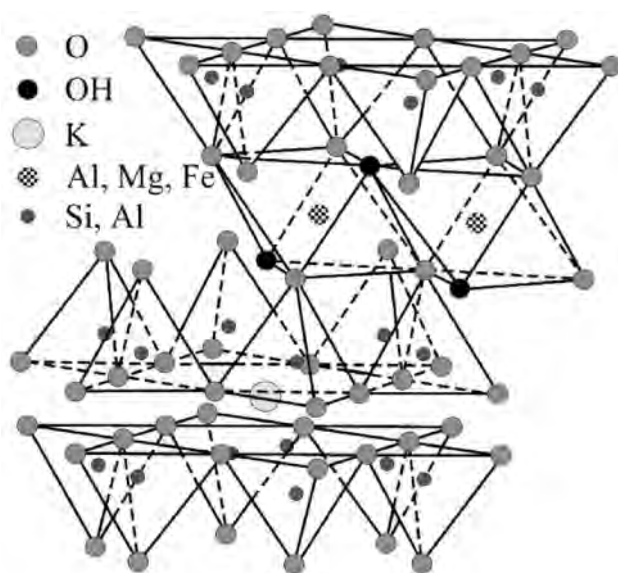
замещением ионов Al на Ti в октаэдрических слоях иллита и каолинита [27, 29].

Влияние кислотной обработки на состав каркасных и обменных катионов алюмосиликата

Количество обменных (не входящих в каркас) катионов в Al-Si РБ уменьшается с увеличением объема кислоты (рис. 3, б). Содержание Ca^{2+} в исходном Al-Si РБ составляет 4,48 мас.%, а при обработке 25 мл HCl/г оно уменьшается до 0,68 мас.% вследствие удаления карбонатов. Дальнейшее уменьшение количества Ca^{2+} (до 0,43 мас.%), происходящее при увеличении объема кислоты до 250 мл/г, связано с катионным обменом. Содержание катионов K^+ и Na^+ в результате обработки HCl также уменьшается, но эти изменения невелики.

Среди каркасных катионов Al^{3+} проявляет наибольшую устойчивость к кислотной обработке. Его содержание возрастает на 2,7–8,7 % при модифицировании Al-Si РБ 25–100 мл HCl/г вследствие удаления карбонатов и железа (см. рис. 3, а). При обработке алюмосиликата 175–250 мл HCl/г количество Al^{3+} в нем уменьшается на 10,3–15,9 % по сравнению с исходным образцом.

Менее устойчивы к воздействию кислоты катионы железа и магния: их количество уменьшается при модифицировании Al-Si РБ 25–100 мл HCl/г (см. рис. 3, а). При этом часть Mg^{2+} удаляется вместе с доломитом. Удаление из алюмосиликата 35 % железа уже при обработке катализатора 25 мл/г активирующей кислоты свидетельствует как о локализации части удаляемых катионов в обменном положении (адсорбированных на поверхности частиц глины) [3], так и о присутствии в составе Al-Si РБ аморфной примеси — оксидов и гидроксидов железа [1, 27]. Исходя из дифрактограммы (см. рис. 1) и химического

**Рис. 2.** Фрагмент структуры иллита [24]

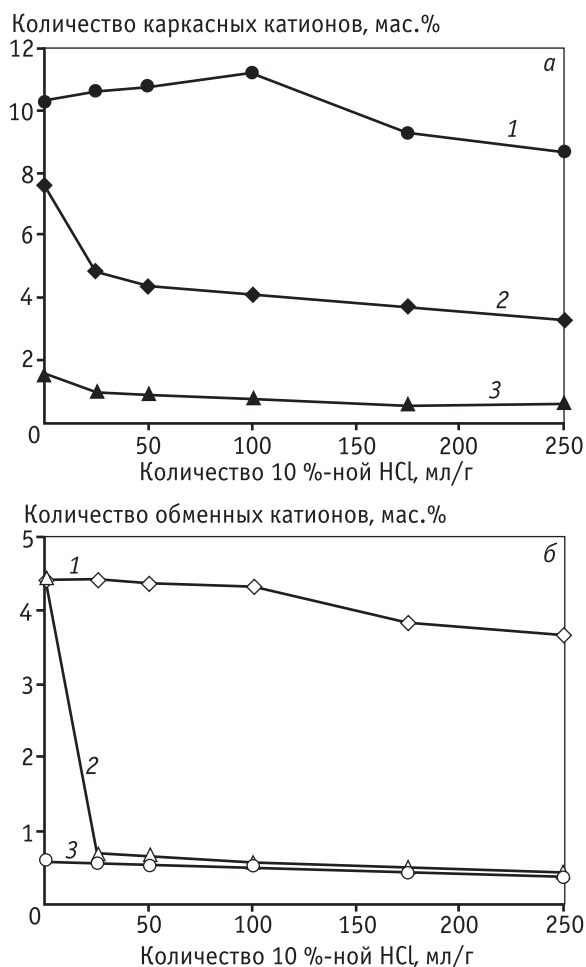


Рис. 3. Зависимость содержания каркасных (а: 1 – Al; 2 – Fe; 3 – Mg) и обменных (б: 1 – K; 2 – Ca; 3 – Na) катионов в Al-Si РБ от количества модификатора

состава (см. табл. 1) алюмосиликата, модифицированного 250 мл HCl/г, разрушению подвергается только часть элементарных слоев иллита и каолинита, периодичность в наложении трехслойных пакетов друг относительно друга сохраняется.

Таким образом, обработка глины 25–250 мл HCl/г приводит к замещению части обменных катионов на H^+ , вследствие чего возрастает бренстедовская кислотность образца, а в раствор переходит часть каркасных катионов. Наибольшее количество катионов алюминия, железа и магния удаляется при модифицировании Al-Si РБ 175 и 250 мл HCl/г.

ИК-спектроскопия и термогравиметрический анализ образцов алюмосиликата

В ИК-спектрах исследуемых материалов обнаруживаются интенсивные полосы поглощения (ПП) между 960 и 1060 cm^{-1} , которые ха-

рактерны для слоистых силикатов [30]. Так, в спектре всех образцов (рис. 4, а) присутствует широкая интенсивная полоса поглощения с максимумом при 1030 cm^{-1} , перегибами при ≈ 1170 , ≈ 1080 и ≈ 1010 cm^{-1} . В интервале частот 950–400 cm^{-1} наблюдаются хорошо обозначенные пики при 914, 695 и 530 cm^{-1} (с перегибом около 520 cm^{-1}), 469 и 429 cm^{-1} , дублет 798 и 778 cm^{-1} , а также поглощение с низкой интенсивностью при 831, 727 и 645 cm^{-1} . В спектре исходного Al-Si РБ имеются ПП у 1436, 876 и 712 cm^{-1} , относимые к валентным колебаниям ионов CO_3^{2-} [31]. Отсутствие данных полос поглощения в спектрах глины, модифицированной 25–250 мл HCl/г, подтверждает удаление кальцита и доломита из ее состава при кислотной обработке. Полосы в области 1100–900 cm^{-1} (частоты валентных колебаний) и 460–430 cm^{-1} (частоты деформационных колебаний) относятся к Si–O-связям слоистых алюмосиликатов [28].

Слабая ПП между 800 и 850 cm^{-1} , наблюдаемая во всех образцах алюмосиликата (при 831 cm^{-1}), отражает наличие ионов Al^{3+} в тетраэдрической позиции [29]. Максимум поглощения около 430 cm^{-1} (см. рис. 4, а) указывает на высокое содержание Fe^{3+} в октаэдрических слоях иллита [25].

Присутствующие в спектре Al-Si РБ полосы поглощения в области 800–500 cm^{-1} (см. рис 4, а) обозначаются как Si–O– Me^{3+} и Si–O– Me^{2+} (Me^{2+} – Mg^{2+} , Fe^{2+} , Me^{3+} – Al^{3+} , Fe^{3+}) [29]. Согласно [27, 31], присутствие двухвалентных катионов в октаэдрических позициях глинистых минералов вызывает смещение интенсивной полосы поглощения связи Si–O–Al около 538 cm^{-1} в сторону более низких частот. Это наблюдается в спектре исходного Al-Si РБ (ПП 530 cm^{-1}). Удаление части катионов Fe^{2+} и Mg^{2+} после обработки алюмосиликата 250 мл HCl/г подтверждается смещением данной ПП к 532 cm^{-1} . Как отмечается в [31], интенсивность Н–О–Al полосы (914 cm^{-1}), чувствительной к нахождению в октаэдрических позициях слоистых алюмосиликатов катионов железа и магния, возрастает при уменьшении их количества, что и наблюдается после модификации Al-Si РБ 250 мл HCl/г (см. рис. 4, а).

Для ИК-спектров полевых шпатов наиболее интенсивными являются ПП в области 1200–900 cm^{-1} , обусловленные валентными колебаниями O–Si–O в тетраэдрах [30].

Наличие α -кварца в глине подтверждается характерными полосами поглощения в области 1200–1100 cm^{-1} , дублетом в области 800–780 cm^{-1} [31, 32]

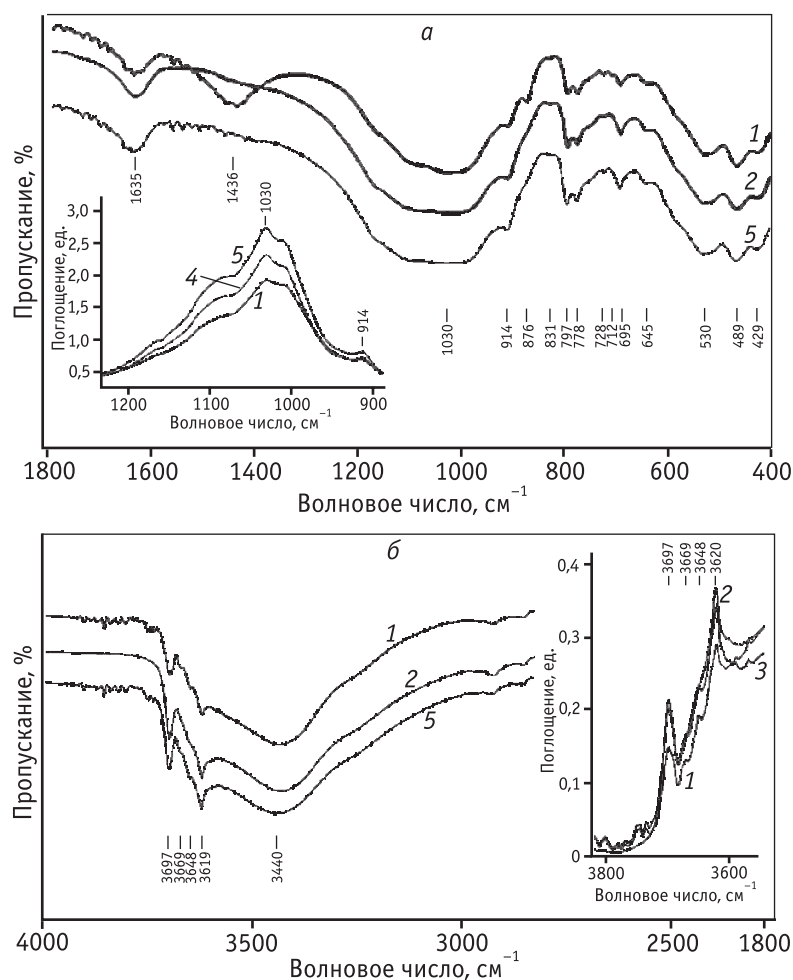


Рис. 4. ИК-спектры в областях (см^{-1}) 1800–400 (а) и 4000–1800 (б) Al-Si РБ исходного (1) и модифицированных 10 %-ной HCl (мл/г): 50 (2), 100 (3), 175 (4) и 250 (5)

и ПП 695, ≈ 520 и 469 см^{-1} [31]. Максимумы поглощения в областях $1200\text{—}1100$ и $530\text{—}460 \text{ см}^{-1}$ относятся соответственно к валентным и деформационным O—Si—O и Si—O—Si колебаниям кремнекислородного каркаса, дублет $800\text{—}780 \text{ см}^{-1}$ обусловлен Si—O—Si колебаниями колец из тетраэдров SiO_4 [1, 30].

После обработки Al-Si РБ 175 и 250 мл HCl/г в ИК-спектрах (см. рис. 4, а) наблюдается усиление интенсивности полос поглощения в интервале $1250\text{—}950 \text{ см}^{-1}$, относимых к Si—O валентным колебаниям алюмосиликатных минералов и кварца, что связано с возрастанием содержания кремния в Al-Si РБ при удалении из его структуры части каркасных и обменных катионов. Максимумы поглощения исходной и модифицированной 250 мл HCl/г глины приходятся на 1030 и 1032 см^{-1} соответственно, т.е. смещения данной ПП в более высокочастотную об-

ласть практически не происходит. Это указывает [27] на отсутствие разрушения значительной части элементарных слоев иллита и каолинита.

Широкие интенсивные полосы поглощения при 3440 и 1635 см^{-1} (см. рис. 4, а, б) относятся соответственно к валентным и деформационным колебаниям гидроксильных групп адсорбированных молекул воды.

В области $3700\text{—}3600 \text{ см}^{-1}$ (см. рис. 4, б) наблюдаются сильные ПП при 3697 и 3619 см^{-1} и значительно более слабые у 3669 и 3648 см^{-1} . Согласно [33, 34] все эти максимумы поглощения относятся к валентным колебаниям гидроксильных групп, координированных с октаэдрическими катионами, в том числе с Al^{3+} (3619 см^{-1}). После кислотной обработки Al-Si РБ существенно возрастает интенсивность полос поглощения структурных гидроксильных групп за счет катионного обмена.

На термогравиметрической кривой исходного Al-Si РБ (рис. 5, кривая TG-1) наблюдаются три участка интенсивной потери массы в областях температур $40\text{—}120$, $400\text{—}600$ и $680\text{—}760 \text{ }^\circ\text{C}$ с максимумами скорости уменьшения массы (см. рис. 5, кривая DTG-1) при 95 , 510 и $735 \text{ }^\circ\text{C}$ соответственно. Максимумы при 95 и $510 \text{ }^\circ\text{C}$ обусловлены

выделением адсорбционной и химически связанной воды (дегидроксилирование) [29, 35]. Потеря массы в интервале температур $680\text{—}760 \text{ }^\circ\text{C}$ связана с разложением карбонатов, содержащихся в исходной глине.

На кривой DTG-2 Al-Si РБ, обработанного 250 мл HCl/г, не наблюдаются максимумы скорости потери массы в интервале $680\text{—}760 \text{ }^\circ\text{C}$. Это свидетельствует о том, что в его составе отсутствуют кальцит и доломит, которые удаляются в процессе кислотной модификации глины.

Незначительную потерю массы (максимумы на кривых DTG-1, DTG-2 при приблизительно $315 \text{ }^\circ\text{C}$) можно отнести к разложению органических веществ, содержащихся в глине.

Кислотные свойства образцов Al-Si РБ

На зависимости скорости десорбции аммиака от температуры нагрева (рис. 6) для всех исследо-

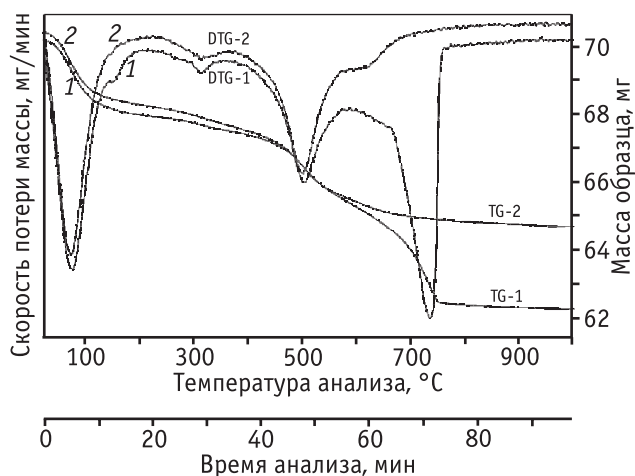


Рис. 5. Термогравиметрические кривые Al-Si РБ: исходного (1) и модифицированного 250 мл HCl/г (1)

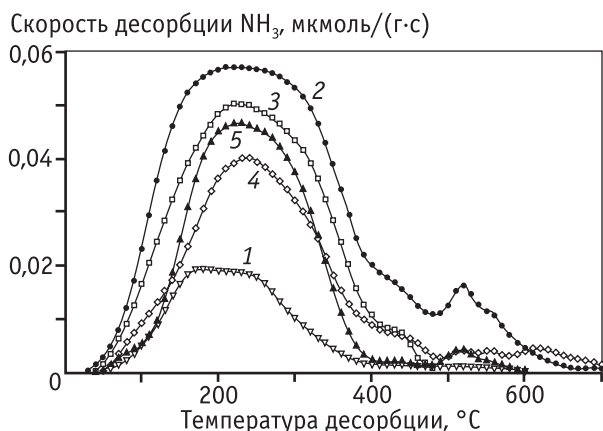


Рис. 6. Зависимости скорости десорбции аммиака от температуры нагрева для образцов Al-Si РБ — исходного (1) и модифицированных, мл HCl/г: 50 (2), 100 (3), 175 (4), 250 (5)

ванных образцов Al-Si РБ наблюдаются максимумы приблизительно при 230 и 520 °C, перегиб приблизительно при 450 °C, что свидетельствует об идентичной природе кислотных центров в исходном и модифицированных образцах. Это подтверждается и одинаковым порядком значений средней энергии активации десорбции аммиака E_{dcp} (табл. 3). После обработки глины соляной кислотой интенсивность всех пиков увеличивается, что указывает на возрастание количества кислотных центров (к. ц.) в результате модифицирования.

Количество аммиака, десорбирующегося с поверхности исходного Al-Si РБ, — $53,5 \cdot 10^{-2}$ мкмоль/м² и возрастает в случае модифицированных образ-

Таблица 3

Значения концентрации кислотных центров на поверхности Al-Si РБ и средняя энергия активации десорбции NH₃

Количество 10 %-ной HCl на 1 г Al-Si РБ, мл HCl/г	Концентрация кислотных центров $\cdot 10^2$ в Al-Si РБ, мкмоль NH ₃ /м ² (средняя энергия активации десорбции E_d , кДж/моль)		
	слабых и средних *	сильных **	общая
0 (исходный)	50,8 (113,0)	2,7 (178,0)	53,5 (116,2)
50	148,2 (118,6)	23,4 (180,5)	171,6 (127,3)
100	101,3 (117,8)	3,1 (165,0)	104,4 (119,3)
175	86,0 (119,4)	12,8 (190,1)	98,8 (128,9)
250	93,0 (118,7)	3,9 (177,2)	96,9 (120,4)

* $E_d \leq 160$ кДж/моль.

** $E_d > 160$ кДж/моль.

цов (см. табл. 3). В исходной глине и продуктах ее модификации преобладают к. ц. слабой и средней силы. Максимальное количество слабых, средних и сильных к. ц. наблюдается в Al-Si РБ, обработанном 50 мл HCl/г. Возрастание количества к. ц. в глине происходит в результате замещения их обменных катионов на протоны. Известно, что Н-форма глин (мостиковые гидроксилы) является неустойчивой и самопроизвольно превращается в Al^{3+} -, Fe^{3+} - или Mg^{2+} -формы за счет выхода данных ионов из структуры алюмосиликата [1, 36]. Молекулы воды, связанные с обменными катионами, поляризуются по схеме $[Me(H_2O)_x]^{z+} = [Me(OH)(H_2O)_{x-1}]^{z+1} + H^+$, проявляя кислотные свойства [36]. Согласно [1] такие комплексы обладают свойствами слабых к. ц. поверхности кислотно-активированных глин. При удалении части каркасных катионов алюмосиликата снижается количество мостиковых гидроксильных групп, а так же поляризованных силанольных групп, которые вносят существенный вклад в формирование бренстедовской кислотности. Поэтому кислотность Al-Si РБ при обработке 175 и 250 мл HCl/г ниже, чем при обработке 50 мл HCl/г.

Влияние кислотной обработки на каталитические свойства Al-Si РБ

Для получения корректных данных первоначально была изучена зависимость конверсии α -пинена в реакции изомеризации на исходном алюмосиликате (3,0 мас.%) за 6 ч реакции от частоты вращения мешалки ($V_{\text{меш}}$). Из полученной зависимости (рис. 7) следует, что при $V_{\text{меш}} < 300$ об/мин скорость реакции зависит от интенсивности перемешивания, т.е. лимитируется скоростью подвода α -пинена к поверхности катализатора (область внешней диффузии). При увеличении частоты вращения от 300 до 600 об/мин значение конверсии α -пинена не изменяется. Исходя из этого, все дальнейшие каталитические эксперименты проводили при $V_{\text{меш}} = 600$ об/мин, что обеспечивало протекание реакции в области отсутствия влияния внешнего мас-

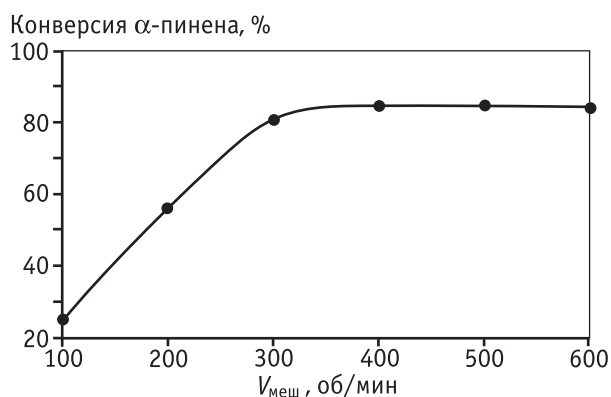


Рис. 7. Зависимость конверсии α -пинена от частоты вращения мешалки. Условия реакции: 130 °С, содержание Al-Si РБ – 3,0 мас.%, время реакции – 6 ч

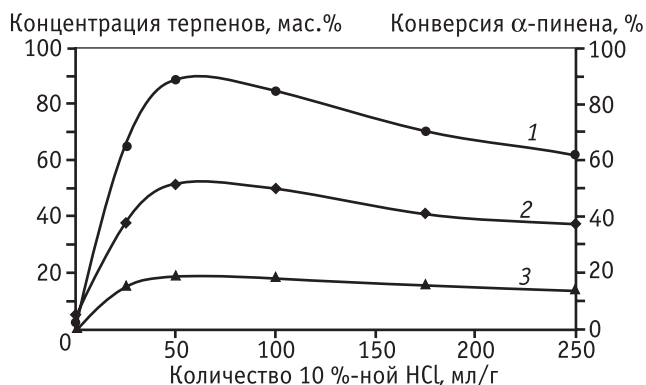


Рис. 8. Зависимость конверсии α -пинена (1) и концентрации камфена (2) и дипентена (3) в продуктах от количества активированной соляной кислоты. Условия реакции: 130 °С, 0,5 мас.% катализатора, время реакции – 6 ч

сопереноса. При этом нельзя исключить влияние внутренней диффузии. Но поскольку размер зерен катализатора во всех случаях был одинаковым, можно полагать, что скорость внутренней диффузии во всех образцах была приблизительно равной.

Зависимость конверсии α -пинена в реакции изомеризации и концентрации целевых продуктов (камфена и дипентена) от количества модификатора — соляной кислоты приведена на рис. 8. На исходном катализаторе (0,5 мас.%) за 6 ч реакции конверсия α -пинена составляет 2,7 %. На модифицированной 25, 50 и 250 мл HCl/г глине в тех же условиях реакции превращается 65,4, 89,4 и 62,3 % α -пинена соответственно. При этом концентрация камфена в изомеризате увеличивается от 5,1 мас.% на исходном образце до 38,3, 50,3 и 37,6 мас.% соответственно на модифицированных, а концентрация дипентена — от 1,0 до 15,4, 18,9 и 14,4 мас.% соответственно.

Максимальная конверсия α -пинена и наибольшее количество целевых продуктов в реакционной смеси наблюдаются на алюмосиликате, модифицированном 50 мл HCl/г, который характеризуется самой высокой концентрацией к. ц. Снижение активности обработанного 175 и 250 мл HCl/г Al-Si РБ (по сравнению с обработанным при 50 мл HCl/г) можно объяснить разрушением части октаэдрических и тетраэдрических слоев алюмосиликата в процессе модификации, что приводит к снижению количества к. ц. и уменьшению его поверхности. Таким образом, степень превращения α -пинена возрастает с увеличением кислотности катализатора.

Известно, что за конкретное направление реакции отвечают не все центры поверхности катализатора, а лишь определенная их группа [37]. В Al-Si РБ преобладают слабые и средние к. ц., при этом основным продуктом реакции является камфен. Это дает основание полагать, что данные центры направляют реакцию по пути предпочтительного образования камфена через перегруппировку Вагнера — Меервейна. В то же время сильные к. ц. обуславливают раскрытие четырехуглеродного цикла α -пинена с образованием смеси монотерпенов, в которой преобладает дипентен. Селективность реакции по камфену и дипентену (конверсия α -пинена 85 %) на исходном Al-Si РБ составляет 55 и 30 % соответственно, а после кислотной модификации возрастает по камфену и снижается по дипентену на 5—6 %.

Помимо камфена и дипентена в меньших количествах образуются моноциклические (α - и γ -тер-

Таблица 4

Состав (мас.%) изомеризата α -пинена при конверсии 85 % на Al-Si РБ – исходном и модифицированном 50 мл HCl/г

Компоненты изомеризата	Al-Si РБ	
	Исходный	Модифицированный
Фенхены	1,2	1,9
Трициклен	3,2	5,8
α -Пинен	13,1	13,5
Камфен	46,0	49,5
β -Пинен	0,4	0,3
3-Карен	1,8	0,6
α -Терпинен	3,0	2,1
Дипентен	23,0	18,5
γ -Терпинен	1,4	1,2
п-Цимол	0,8	0,6
Терпинолен	6,1	5,9

пинены, п-цимол, терпинолен), бициклические (фенхены) терпены и трициклен (табл. 4). При этом на исходном алюмосиликате суммарное количество бициклических продуктов и трициклена (50,4 мас.%) меньше, чем на модифицированном 50 мл HCl/г (57,1 мас.%). Обратная закономерность наблюдается по отношению к моноциклическим соединениям. Таким образом, кислотная модификация глины способствует направлению изомеризации α -пинена по пути образования большего количества бициклических терпенов. Данный факт можно объяснить существенным возрастанием количества слабых к. ц. за счет структурных катионов, которые переходят в обменное положение в процессе самопроизвольного превращения продуктов кислотной активации глины.

Важно отметить, что модифицированный алюмосиликат позволяет получать примерно 90 %-ную конверсию α -пинена за 6 ч, в то время как на промышленном титановом катализаторе реакция завершается за 40–100 ч [18]. Суммарное количество целевых продуктов изомеризации α -пинена на Al-Si РБ составляет 68 мас.%, что несколько больше, чем на TiO₂ (65 мас.%) [18]. Таким образом, модифицированный природный алюмосиликат может представлять интерес в качестве катализатора для промышленного процесса изомеризации α -пинена в камфен и дипентен.

Заключение

Изучено влияние кислотной обработки (10 %-ным раствором HCl в количестве 25–250 мл/г) на химический, фазовый состав, пористую и кристаллическую структуру природного алюмосиликата (Al-Si РБ) и его каталитические свойства в реакции изомеризации α -пинена. Установлено, что в процессе такой обработки:

— происходит удаление карбонатов, вследствие чего увеличивается содержание основных фаз — иллита и каолинита;

— увеличивается удельная площадь поверхности алюмосиликата;

— протекает катионный обмен, в результате чего существенно возрастает количество кислотных центров Бренстеда на поверхности алюмосиликата, при этом максимальной кислотностью характеризуется Al-Si РБ, обработанный 50 мл HCl/г. Удаление части каркасных катионов при обработке 175 и 250 мл HCl/г обуславливает более низкую кислотность данных образцов, чем при модифицировании 50 мл HCl/г.

Преобладание в алюмосиликате кислотных центров слабой и средней силы обуславливает протекание изомеризации α -пинена по пути преимущественного образования камфена.

Наибольшую активность в реакции изомеризации α -пинена показывает катализатор с максимальной кислотностью поверхности (обработанный 50 мл HCl/г).

Модифицированный алюмосиликат позволяет получать примерно 90 %-ную конверсию α -пинена за 6 ч, тогда как на промышленном титановом катализаторе реакция завершается за 40–100 ч. Суммарное количество целевых продуктов изомеризации α -пинена на Al-Si РБ составляет 68 мас.%, что несколько больше, чем на TiO₂ (65 мас.%).

Таким образом, модифицированный природный алюмосиликат может представлять интерес в качестве катализатора для промышленного процесса изомеризации α -пинена в камфен и дипентен.

Авторы выражают благодарность канд. хим. наук Е.Е. Князевой за проведение ТПД аммиака, канд. хим. наук Н.Л. Будейко за запись дифрактограмм, канд. хим. наук В.Г. Лугину за проведение термогравиметрического анализа и мл. науч. сотруднику С.А. Махнач за снятие ИК-спектров образцов Al-Si РБ.

Литература

- Handbook of clay science. Edited by Bergaya, F., Theng, B.K.G. and Lagaly, G. Developments in clay science. Vol. 1, Elsevier, Amsterdam, 2006, 1241 p.
- Kumar P., Jasra R.V., Bhatt S.G.T. // Ind. Eng. Chem. Res. 1995. Vol. 34. P. 1440–1448.
- Финевич В.П., Аллерт Н.А., Карпова Т.Р., Дуплякин В.К. // Рос. хим. журнал. 2007. № 2. С. 69–74.
- Дистанов У.Г., Михайлов А.С., Конюхова Т.П. и др. Природные сорбенты СССР. М.: Недра. 1990, 280 с.
- Батталова Ш.Б. Физико-химические основы получения и применения катализаторов и адсорбентов из бентонитов. Алма-ата: Наука. 1986, 186 с.
- Colina F.G., Costa J. // Ind. Eng. Chem. Res. 2005. Vol. 44. P. 4495–4500.
- Батталова Ш.Б., Мукитанова Т.Р., Джакишева Р.Д. // Изв. АН Каз. ССР. 1977. № 2. С. 71–73.
- Volzone C., Masini O., Comelli N.A. et al. // Materials Chemistry and Physics. 2005. Vol. 93. P. 296–300.
- Agabekov V.E., Sen'kov G.M., Sidorenko A.Yu., Nguyen Dinh Tuyen, Vu Anh Tuan // Catalysis in Industry, 2011. Vol. 3. № 4. P. 319–330.
- Moronta A., Luengo G., Ramirez Y. et al. // Appl. Clay Sci., 2005. Vol. 29. P. 117–123.
- Harrad D., Chambellan A., Lavalley J.C. // Catal. Let., 1998. Vol. 54. P. 227–233.
- Neaman A., Pelletier M., Villieras F. // Appl. Clay Sci., 2003. Vol. 22. P. 153–168.
- Yadav M.Kr., Chudasama C.D., Jasra R.V. // J. Mol. Catal. A: Chemical. 2004. Vol. 216. № 1. P. 51–59.
- Rhodes C.N., Brown D.R. // Catal. Let. 1994. Vol. 24. P. 285–291.
- Hart M.P., Brown D.D. // J. Mol. Catal. A: Chemical, 2004. Vol. 212. P. 315–321.
- Салахутдинов Н.Ф., Волчо К.П. // Тезисы докладов V Всероссийской научной конференции «Химия и технология растительных веществ». Сыктывкар — Уфа, 2008. С. 17.
- Хейфиц Л.А. Дашунин И.М. Душистые вещества и другие продукты для парфюмерии. М.: Химия, 1994. 256 С.
- Выродов В.А., Кислицин А.Н., Глухарева М.И. Технология лесохимических производств. М.: Лесная промышленность, 1987. 352 С.
- Рудаков Г.А. Химия и технология камфары. М.: 1976. 208 С.
- Сидоренко А.Ю., Сеньков Г.М., Агабеков В.Е. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2012. № 4. С. 65–70.
- PDF-2 Database JCPDS (PC PDF Win-2000).
- Chung F.H. // Advances in X-ray Analysis, 1973. Vol. 17. P. 106–115.
- Hubbard C.R., Evans E.H. // J. Appl. Cryst. 1976. Vol. 9. P. 169.
- Grim R.E. Clay Mineralogy. McGraw-Hill, New York, 1968. 596 p.
- Бетехтин А.Г. Курс минералогии. М.: КДУ, 2008. 721 с.
- Грим Р.Э. Минералогия и практическое использование глин. М.: Мир, 1967. 510 с.
- Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. Киев: Наукова думка, 1975. 351 с.
- Литл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. М.: Мир, 1969. 516 с.
- Котельников Д.Д., Конюхов А.И. Глинистые минералы осадочных пород. М.: Недра, 1986. 247 с.
- Плюснина И.И. Инфракрасные спектры силикатов. М.: МГУ, 1967. 187 с.
- Плюснина И.И. Инфракрасные спектры минералов. М.: МГУ, 1977. 170 с.
- Gates W.P., Anderson J.S., Raven M.D., Churchman G.J. // Applied Clay Science, 2002. Vol. 20. P. 189–197.
- Vicente-Rodriguez M.A., Suarez M., Banares-Munoz M.A., Lopez-Gonzalez J.D. // Spectrochim. Acta Part A. 1996. Vol. 52. P. 1685–1694.
- Tyagi B., Chudasama C.D., Jasra R.V. // Spectrochimica Acta Part A, 2006. Vol. 64. P. 273–278.
- Vieira C.M.F., Sanchez R., Monteiro S.N. // Construction and Building Materials. 2008. Vol. 22. P. 781–787.
- Тарасевич Ю.И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов. Киев: Наукова думка, 1988. 248 с.
- Топчиева К.В., Тхоанг, Хо Ши. Активность и физико-химические свойства высококремнистых цеолитов и цеолитсодержащих катализаторов. М., Изд-во Моск. ун-та, 1976. 168 с.