

УДК 541.128

НОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ИЗОМЕРИЗАЦИИ α -ПИНЕНА

© 2011 г. **В.Е. Агабеков**¹,
Г.М. Сеньков¹, **А.Ю. Сидоренко**¹,
Нгуен Динь Туен²,
Бу Ань Туан²

¹ Институт химии новых материалов
Национальной академии наук Беларуси, Минск
² Институт химии Вьетнамской академии наук
и технологий, Ханой, Вьетнам

Введение

Один из наиболее важных монотерпеновых углеводородов, который широко используется для производства камфена и дипентена — α -пинен. Камфен применяют в медицине (камфара), сельском хозяйстве (инсектициды), в парфюмерно-косметической промышленности при получении душистых веществ (изоборнилацетат, кедрол, мустерон, санталидол), в быту и для других целей [1, 2]. Дипентен — один из компонентов синтетического лимонного масла, для получения бергамила с цветочным запахом. α -Пинен используется в синтезе терпингидрата — известного лекарственного препарата от кашля Coldrex [3].

Основной процесс для получения камфена и дипентена — каталитическая изомеризация α -пинена [4–6]. Промышленный способ получения камфена был разработан В.Е. Тищенко, Г.А. Рудаковым, С.Я. Коротковым на основе реакции изомеризации α -пинена в присутствии алюмосиликатных катализаторов [6].

По мнению многих исследователей [5–13], этот процесс катализируется бренстедовыми кислотными центрами, могущими отдавать протон, легко вступающий в реакцию. Такими активными центрами обладают кислотные катализаторы (твердые,

нерастворимые в α -пинене кислоты, алюмосиликаты). Основные направления реакции — образование камфена и смеси моноциклических терпенов (дипентена, терпинолена, α -, γ -терпиненов и п-цимола) [6–8] на разной силы кислотных центрах поверхности катализатора [8, 12]. Этот процесс можно представить схемой (рис. 1).

В результате протонирования двойной связи и возникновения сопряжения между катионным центром и циклобутановым кольцом бициклической системы α -пинена образуется «неклассический» многоцентровый катион (I).

Направление последующих трансформаций иона (I) зависит от свойств катализатора. На слабых кислотных центрах поверхности катализатора наблюдается преимущественно миграция углерод-углеродных связей [8, 12]. При этом миграция связи C^1-C^6 к атому C^2 катионного центра приводит к образованию борнилкатиона (II). Последний может стабилизироваться посредством «выброса» протона, давая трициклен, либо подвергаться перегруппировке Вагнера—Мейервейна [6], приводящей к образованию изокамфилкатиона (III). Стабилизация последнего («выброс» протона) приводит к получению камфена — основного продукта перегруппировки α -пинена на слабых кислотных центрах поверхности катализатора.

Другим направлением превращений «неклассического» катиона (I) в этих условиях является миграция к атому C^2 связи C^1-C^7 , приводящей к образованию фенхилкатиона (IV). Перегруппировка Вагнера—Мейервейна с разрывом связи C^1-C^2 или C^1-C^6 приводит к образованию катионов (V) и (VI), депротонирование которых дает соответственно α - и β -фенхены.

На сильных кислотных центрах поверхности катализатора основным направлением превра-

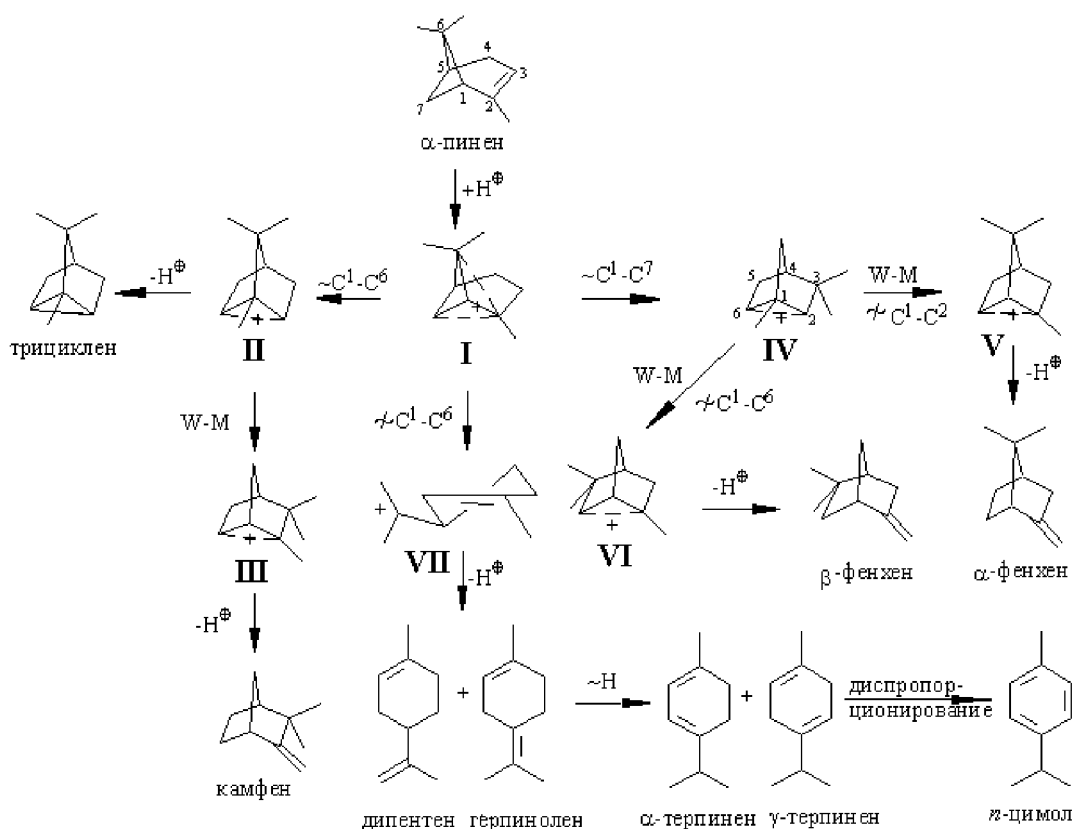
Агабеков В.Е. — академик НАН Беларуси, директор Института химии новых материалов НАН Беларуси (220141, г. Минск, ул. Франциска Скорины, 36). Тел.: (+37517) 263-19-23, факс (+37517) 263-18-23 или 285-92-99.

Сеньков Г.М. — канд. тех. наук, вед. науч. сотрудник лаборатории нефтехимии того же института. Тел.: 268-64-75.
E-mail: senkov@ichnm.basnet.by.

Сидоренко А.Ю. — мл. науч. сотрудник лаборатории нефтехимии того же института. Тел.: 268-64-75.

Нгуен Динь Туен — зав. лабораторией прикладного катализа Института химии Вьетнамской Академии наук и технологий (Ханой, Вьетнам). Тел.: 84.4.22-46-92-88.

Бу Ань Туан — зам. директора того же института, зав. отделом поверхности и катализа. Тел.: +84.4.61-145.

Рис. 1. Схема изомеризации α -пинена

щений пинанового катиона (I) является разрыв связи C^1-C^6 [8, 12], приводящий в образованию ментенилкатиона (VII). Этот ион стабилизируется «выбросом протона», давая смесь дипентена и терпинолена, которые в условиях реакции частично изомеризуются в α - и γ -терпинены посредством гидридных сдвигов. Обменные реакции окисления-восстановления (диспропорционирования) приводят к образованию ароматического углеводорода — *n*-цимола.

Концентрация α -пинена в изомеризате уменьшается с увеличением продолжительности реакции. Известно [6], что катализатор значительно лучше адсорбирует α -пинен, чем продукты его превращения. В начале реакции концентрация α -пинена в изомеризате очень велика по сравнению с концентрацией продуктов реакции, и поэтому адсорбционное равновесие сдвинуто в сторону α -пинена. Однако к концу реакции содержание α -пинена в изомеризате падает настолько, что его количество уже перестает обеспечивать полное насыщение поверхности контакта, а концентрация продуктов реакции возрастает в такой степени, что они могут сорбироваться в заметном количестве на

поверхности катализатора. В этих условиях начинаются реакции полимеризации, и катализатор дезактивируется.

Катализаторы процесса изомеризации α -пинена

Некоторые авторы [10, 12, 14–19] высказывают мнение об участии в реакции изомеризации α -пинена апротонных центров Льюиса. Показано [15], что отношение кислотных центров Льюиса к кислотным центрам Бренстеда ($L:B$) увеличивается с ростом температуры прокаливания, т.е. при дегидратации центры Бренстеда превращаются в центры Льюиса. При этом, согласно модели [20], два кислотных центра Бренстеда превращаются в один кислотный центр Льюиса (акцептор электронов).

Предположено [12], что на цеолитах *X* и *Y* с $Si:Al = 1,4 \div 200$, используемых в качестве катализаторов реакции изомеризации α -пинена, камфен и бициклические терпены образуются предпочтительно на кислотных центрах Льюиса (Л), а моноциклические — на центрах Бренстеда (Б). При этом чем больше $L:B$, тем выше селективность реакции по камфену.

Аналогичные выводы сделаны при исследовании изомеризации α -пинена на каолине [14] и монтмориллоните [18], обработанных H_2SO_4 . Камфен образуется предпочтительно на центрах Льюиса при повышении Л : Б, а рост кислотности по Бренстеду способствует образованию дипентена.

Активность оксида циркония, сульфата циркония и серной кислоты в качестве катализаторов изомеризации α -пинена, оценивали отношением селективности по бициклическим терпенам к селективности по моноциклическим [10]. Активность была незначительной, если присутствовали только центры Бренстеда (реакция в среде H_2SO_4) и катализатор был неактивен в случае только центров Льюиса (реакция на ZrO_2). При наличии обоих видов центров (катализатор — $Zr(SO_4)_2$) активность была высокой. Отношение активных центров Б : Л проходит через максимум между температурами прокаливания 100 и 250 °С.

В работе [17] показано, что катализатор 2,2%Au/ γ - Al_2O_3 , содержащий нанодисперсные частицы золота, проявляет значительную активность и селективность в парофазной изомеризации α -пинена в растворе *n*-октана при 190–210 °С, использовании в качестве газа-носителя водорода или азота. В этих условиях селективность по камфену достигала 60–80 % при конверсии α -пинена 99,9 %. Активность на этом катализаторе существенно превосходит каталитические превращения только на оксиде алюминия, обработанном NaOH, что указывает на возможную скелетную перегруппировку Вагнера–Меервейна на катионе золота (центр Льюиса).

Согласно [21], реакция изомеризации α -пинена на MCM-41 (кремнеземные мезопористые молекулярные сита) и на Аэросил-200, содержащих разные количества SO_3^- -групп, промотируется кислотными центрами Бренстеда, что обусловлено протонами сульфогрупп; в условиях реакции (50 г α -пинена, 1 г катализатора, 145–150 °С) кислотные центры Льюиса не принимают участия, в отличие от выводов в [12, 22].

При изучении влияния силикатного модуля ($SiO_2/Al_2O_3 = 20 \div 55 \div 66$ — микро- и *m* 66-48, *m* 66-113 — мезопористые) цеолита Beta на его активность в реакции жидкофазной изомеризации α -пинена авторы [13] подтверждают, что в ней наилучшими являются катализаторы с достаточным числом и силой кислотных центров Бренстеда. Наиболее активными оказались цеолит Beta-55 и мезопористые *m*Beta 66-48 и *m*Beta 66-113, что вызвано оптимальным ба-

лансом между кислотностью и развитием системы мезопор, обеспечивающей высокую доступность кислотных центров. Микропористые Beta-20 и Beta 66 показали низкую активность, хотя обладали хорошей кислотностью.

Предварительная термическая обработка (ТО) твердых катализаторов существенно влияет на их активность в реакции жидкофазной изомеризации α -пинена [10, 13, 23–26,]. Изомеризация α -пинена катализируется бренстедовыми кислотными центрами, и кремнистый мезопористый катализатор максимально активен, будучи прокален при 400 °С [25]. Увеличение температуры прокаливания выше 500 °С снижает каталитическую активность. Нагревание суспендированного природного клиноптилолита в вакууме при 500 °С снижает активность и селективность катализатора при жидкофазной изомеризации α -пинена [24]. При этом уменьшается кислотность поверхности катализатора и увеличивается степень ее покрытия ионами железа. Прокаливание промышленного Ti-катализатора при $t > 110$ °С приводит к удалению с его поверхности необходимого для реакции количества координационно связанных молекул воды — источника протонных кислотных центров катализатора, в результате каталитическая активность уменьшается [23].

Нами показано [26], что максимальная температура прокаливания промышленного алюмосиликатного катализатора AC-36, при которой сохраняются его каталитические свойства в реакции изомеризации α -пинена, составляет 500 °С. Предварительное прокаливание сульфата циркония при 250 °С в реакции изомеризации α -пинена приводит к некоторому увеличению конверсии α -пинена (от 70,8 до 73,8 %), селективности по камфену (~10 %) и уменьшению селективности по дипентену (~12 %) [10]. Дальнейшее увеличение температуры прокаливания до 500 °С способствует снижению содержания камфена (от 41,8 % в изомеризате на катализаторе без ТО до 19,2% после прокаливания при 500 °С) и дипентена (от 5,3 % без ТО сульфата циркония до 1,9 % после прокаливания при 500 °С).

Процесс изомеризации и полимеризации скипидара (в отсутствие α -пинена) на титановом и алюмосиликатном катализаторах, согласно [27, 28], протекает по реакции I порядка и идет в две стадии: первая — изомеризация, вторая — полимеризация изомеризованных терпеновых углеводородов. В [29, 30] показано, что в ходе изомеризации живичного скипидара (катализатор — природный цеолит Са-

хаптин) концентрация исходных его компонентов уменьшается по линейной зависимости от времени, что характерно для реакции первого порядка.

Согласно [16, 24, 31, 32] главные продукты изомеризации α -пинена на клиноптилолите — камфен и дипентен образуются параллельно с константами скоростей реакции $k_1 = 3,0 \cdot 10^{-2} / \exp[33,3/(RT)]$ и $k_2 = 1,5 \cdot 10^{-2} / \exp[31,0/(RT)]$ [31]. По данным [24] энергия активации жидкофазной изомеризации α -пинена на этом катализаторе: $E = 80,9$ кДж/моль. На клиноптилолите, не обработанном [16, 24, 31] и обработанном соляной кислотой [32], превращение α -пинена описывается реакцией I порядка.

Парофазная изомеризация α -пинена на $2,2\% \text{Au}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ идет по реакции I порядка с энергией активации $E = 51,0$ кДж/моль [17], что хорошо соответствует результатам, полученным для изомеризации α -пинена на Ti-катализаторе ($E = 46,1$ кДж/моль) [33].

В последние годы особое внимание (в связи с перспективностью использования в каталитических процессах) привлекают катионообменные формы синтетических фожазитов и морденита с катионами переходных металлов и РЗЭ [25, 34–37].

Известно, что цеолиты являются кристаллическими алюмосиликатами. В катионированной форме они представляют соль слабой кислоты (цеолитный каркас) и сильного основания (катионы). Ионы Na^+ в цеолитах компенсируют отрицательный заряд решетки. При катионном обмене Na^+ на H^+ в структуре цеолита образуются мостиковые гидроксилы. Протон мостикового гидроксила выполняет роль компенсирующего катиона и является сильным брэнстедовым центром [38].

Цеолиты обладают значительно большей кислотностью, чем аморфные алюмосиликаты. Индикаторным методом установлено [39], что кислотность гидроксильных (H_0) в цеолитах типа Y изменяется от +3 до –8. Перевод Na-цеолитов в кислотную или водородную H-форму декатионированием позволяет получать эффективные катализаторы скелетной изомеризации углеводородов [40]. Увеличение степени декатионирования от 30,0 до 85,0 % значительно повышает кислотность цеолитов типа Y [41], большую, чем кислотность цеолитов типа X вследствие того, что OH-группы цеолитов типа Y сравнительно менее устойчивы на их декатионированных формах и, особенно, на цеолитах типа X [40].

При введении в цеолиты поливалентных катионов концентрация и сила кислотных центров могут

меняться в широких пределах. Установлена зависимость между ионным радиусом катиона и концентрацией гидроксильных групп, которые образуются после его введения в цеолит [39]. Так, при обмене натрия на поливалентные катионы активность катализаторов возрастает с увеличением заряда и уменьшением радиуса катиона. Введение катионов La^{3+} и Ce^{2+} в цеолит HY вызывает перераспределение кислотных центров по силе, при этом концентрация центров с $H_0 = +2 \div -4$ возрастает, а с $H_0 = -6 \div -8$ падает. Преобладание слабых центров приводит к увеличению выхода камфена на катализаторе CeNaY по сравнению с NaY [42].

Редкоземельные элементы (РЗЭ) в катализаторы вводят, главным образом, для увеличения термической стабильности самих катализаторов [43]. Однако существует мнение, что двойные оксиды Si и РЗЭ должны быть твердыми кислотами, а Ce_2O имеет льюисовы кислотные центры [25]. Каталитическая активность нанесенных на SiO_2 оксидов РЗЭ (La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb) в реакции изомеризации α -пинена (2 мл α -пинена, 50 мг катализатора, 50 °C, 3 ч) увеличивалась с их атомной массой от La (конверсия α -пинена 15,3 %) до Yb (конверсия α -пинена 26,5 %) [44].

В случае цеолитов X и Y при возрастании степени обмена Na^+ на Me^{n+} их каталитическая активность изменяется. При этом существует «порог» степени обмена, после которого она заметно увеличивается, и при дальнейшем замещении катиона Na^+ наблюдается ее быстрый рост. Величина «пороговой» степени обмена зависит от природы, размера и заряда катиона [42].

Минимальная величина «порога» степени обмена катиона натрия на катионы церия, при которой появляется заметная активность цеолитов CeNaX и CeNaY, в реакции изомеризации α -пинена в камфен составляет 10 % Ce от содержания Na^+ в цеолите [42]. Дальнейшее замещение Na^+ на Ce^{3+} вызывает рост активности цеолита. Однако при степенях обмена от 30 до 65 % содержание камфена в изомеризате практически не изменяется. По достижении 75 % степени обмена катионов Na^+ на катионы Ce^{3+} каталитические активности обоих катализаторов снижаются, что, по-видимому, обусловлено особенностями свойств катионов церия в составе цеолита при высоких концентрациях РЗЭ.

В [19] изучено влияние катионов NH_4^+ , Ba^{2+} и Pb^{2+} (при ионном обмене) на каталитические свойства клиноптилолита в изомеризации α -пинена. Скорость реакции на клиноптилолите возрастает с

увеличением концентрации раствора NH_4^+ , а также содержания Ва и Рb. В случае приготовления катализатора механическим смешением клиноптиллолита с РbО каталитическая активность уменьшается, а с ВаО — не изменяется. Этот феномен необходимо дополнительно исследовать.

Активирование катализаторов изомеризации α -пинена кислотами

Многие исследования катализаторов реакции изомеризации α -пинена посвящены природным алюмосиликатам [5, 8, 11, 12, 16, 31, 45–51], цеолитам [8, 12, 22, 24, 31, 51] и сульфату циркония [10, 52–54].

Наиболее доступны и недороги катализаторы, представляющие природные алюмосиликаты, типа Сахатин в РФ [45] и месторождения Стальное в Беларуси (Al—Si РБ) [47, 50]. Известно [11, 14, 31, 55–58], что каталитические и адсорбционные свойства природных алюмосиликатов улучшаются после обработки кислотами, когда из их состава удаляют Са, Na, К и, частично, Fe. Наиболее часто используют соляную [31, 32, 48, 55, 58], серную [14, 11, 57], фосфорную [49] кислоты. Из глин разных месторождений России, подвергнутых обработке соляной кислотой, был получен катализатор, обеспечивающий практически постоянную скорость реакции изомеризации α -пинена [58]. При активировании Al—Si РБ 10 %-ной HCl количество молей α -пинена, подвергшихся конверсии на каждом грамме катализатора, через 6 ч возрастает примерно в 5–5,5 раза, а образование камфена увеличивается в 5,6 раза [48]. Клиноптиллолит был обработан соляной кислотой различных концентраций при 30 или 60 °C в течение 3 и 24 ч [32]. Кислотная активация увеличивает селективность реакции изомеризации α -пинена по камфену и уменьшает селективность по дипентену.

Обработка серной кислотой вермикулита (Казахстан) приводит к обмену катионов Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} на ионы H^+ и увеличению его удельной поверхности, радиуса и объема пор [57]. Показано, что в присутствии 1 мас.% активированного вермикулита при 115–120 °C выход камфена достигает 66 мас.%, и реакция завершается через 20 мин. На таком же количестве промышленного Ti-катализатора выход камфена составил 71 мас.%, но при 135–140 °C и за 3,5 ч.

Монтмориллонит (Индия), обработанный серной кислотой, при ее нормальности 1÷4 увеличивает

выход α -терпинена, а при нормальности 5÷9 — дипентена. Реакция изомеризации α -пинена идет на Бренстедовых кислотных центрах [11].

При изомеризации α -пинена на каолиновых глинах (Аргентина) обработанных 0,6 н. H_2SO_4 , его конверсия возрастает с 3 до 95 % [14].

После обработки Al—Si РБ 10 и 15 %-ной фосфорной кислотой конверсия α -пинена, выраженная в моль/ м^2 [10], через 4 ч возрастает примерно в 2,3 раза, а содержание камфена увеличивается в три раза. При всех значениях конверсии α -пинена образование камфена на обработанных H_3PO_4 образцах алюмосиликата выше, чем на исходном катализаторе [49].

В работе [31] галуизит, активированный уголь, диоксид титана, клиноптиллолит и алюмосиликаты разных месторождений Турции, активированные уксусной или соляной кислотой, применяли в 2-ч реакции изомеризации α -пинена при 155 °C, количестве катализатора 1,0 или 2,5 г. Наибольший выход камфена (~38,5 мас.%) наблюдали на 1 г алюмосиликата.

Согласно [59], в реакции изомеризации α -пинена обработанные фосфорновольфрамовой кислотой (HPW) оксиды титана, кремния и циркония проявляют активность в порядке: $\text{HPWZr} < \text{HPWTi} < \text{HPWSi}$, что хорошо соответствует числу и силе кислотных центров Бренстеда носителей, которые определяли по ТПД (температурно-программированной десорбции) аммиака (для HPWZr, HPWTi и HPWSi количество адсорбированного аммиака, ммоль $\text{NH}_3/\text{г}$ кат., составило 0,56, 0,90 и 2,3 соответственно. По данным РФА на поверхности HPWSi присутствуют кристаллы HPW, а на других катализаторах она диспергирована.

В Институте химии новых материалов Национальной академии наук (ИХНМ НАН) Беларуси совместно с Институтом химии Вьетнамской академии наук и технологий (ВАНТ) разрабатываются новые каталитические системы для процесса изомеризации α -пинена. В качестве катализаторов исследуются природные алюмосиликаты месторождения Стальное Республики Беларусь (Al—Si РБ) и синтезированные на основе диатомита (Al—Dia) и бентонита (ZSM-5/Ben) в Институте химии ВАНТ. Контрольным является промышленный образец AC-36.

Согласно результатам анализа химического состава и измерениям сорбционных характеристик исследованных катализаторов (табл. 1), промышленный катализатор AC-36 состоит, главным об-

Таблица 1

Химический состав, мас.%, и сорбционные характеристики исследованных катализаторов

Катализатор	Al ₂ O ₃	SiO ₂	FeO	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MgO	S _{уд} , м ² /г	V _{пор} , см ³ /г	D _{пор} , нм
АС-36 [60]	11,6	86,1	0,2 ^{*1}	0,3			1,8		266,0	0,40	–
Al–Si РБ	19,5	54,4	9,8	0,8	5,3	6,3	1,2	2,6	49,0	0,11	8,9
Al–Si РБ (50 мл 10 % HCl)	20,4	64,6	5,6	0,7	5,2	0,9	1,1	1,5	69,7	0,15	8,9
Al–Si РБ (50 мл 10 % H ₃ PO ₄)	21,4	63,6	5,4	0,7	5,1	0,6	1,0	2,2	59,6	0,14	9,2
Al/Диатомит	16,2	76,9	5,1	–	0,5	0,6	–	0,8	79,7	0,13	6,5
Бентонит ^{*2}	16,6	62,3	5,3 ^{*1}	1,9	3,9	5,5	1,0	3,1	–	–	–

^{*1} Fe₂O₃.
^{*2} ООО «Буровые материалы» (Москва). S_{уд} – удельная поверхность; V_{пор} – объем, D_{пор} – диаметр пор катализатора.

разом, из оксидов кремния (преимущественно) и алюминия, а общее содержание оксидов других металлов не превышает 2,5 мас.%. Для него, согласно [60], характерны высокая удельная поверхность ($S_{уд} \approx 270 \text{ м}^2/\text{г}$) и объем пор ($V_{пор} \approx 0,4 \text{ см}^3/\text{г}$).

В природном алюмосиликате Al–Si РБ содержание Al₂O₃ в 1,5 раза выше, а SiO₂ в 1,6 раза ниже, чем в промышленном АС-36, при этом количество других оксидов достигает 25,0 мас.%, а величина удельной поверхности меньше в более чем пять раз. Вьетнамский катализатор Al/Dia в отличие от Al–Si РБ характеризуется незначительным содержанием MgO, CaO и K₂O и отсутствием Na₂O. Природный бентонит (согласно литературным данным) по составу близок к Al/Dia, однако в отличие от него содержит меньше SiO₂ и несколько больше Na₂O, CaO и MgO. Характерная особенность Al/Dia и бентонита — пониженное содержание Al₂O₃: ~16 мас.%, по сравнению с ~20 мас.% в Al–Si РБ (см. табл. 1).

Известно, что природные алюмосиликаты даже в пределах одного месторождения могут отличаться неоднородным химическим составом, а их обработка минеральными кислотами приводит к его изменению и различию в каталитических свойствах. Действительно, после кислотной (HCl или H₃PO₄) обработки Al–Si РБ из состава практически полностью удаляется CaO, значительно снижается содержание оксидов магния и железа, возрастает удельная поверхность катализатора. Активирование Al–Si РБ кислотами не снижает количество Al₂O₃ в катализаторе (см. табл. 1). При этом кислотная обработка существенно влияет на каталитическую активность Al–Si РБ.

Методики эксперимента

Исходные образцы α-пинена с содержанием основного вещества не менее 97,5 мас.% получали ректификацией живичного скипидара Борисовского ОАО «Лесохимик» (Беларусь) с массовой долей α-пинена до 78,2 % (ГОСТ 1571-82).

При активировании кислотами 1 г образца Al–Si РБ, прокаленный при 135 °С помещали в колбу и 3 ч перемешивали с 50—100—175—250 мл 10 %-ной HCl или с 50 мл 10 %-ной и 100 мл 15 %-ной H₃PO₄ при 50 °С, затем промывали и сушили при 125 °С.

Кислотность Al–Si РБ определяли ТПД аммиака. Навески (~0,1 г) исследуемых образцов помещали в кварцевый реактор, прокаливали в токе сухого воздуха при 350 °С в течение часа с последующей продувкой азотом. Насыщение проводили 30 мин. в токе осушенного аммиака, разбавленного азотом (1 : 20). Физически адсорбированный аммиак удаляли при 100 °С в токе сухого гелия со скоростью 30 мл/мин в течение часа, затем образец охлаждали до комнатной температуры. Для получения кривой ТПД температуру повышали (линейно) до 800 °С со скоростью 8 °С/мин. Выделяющийся аммиак детектировали катарометром. Сигналы от детектора и датчика температуры регистрировали параллельно через многоканальный АЦП с помощью программы EcoChrom.

Каталитические испытания образцов АС-36, Al–Si РБ, Al/Dia и ZSM-5/Ben (фракция 0,16÷0,63 мм) проводили в трехгорлой колбе, снабженной обратным холодильником с гидравлическим затвором, мешалкой, термометром, в азоте [10, 37]. Количество α-пинена составляло во всех случаях 50 мл, а ка-

Таблица 2

ТПД аммиака на образцах Al–Si РБ

Катализатор Al–Si РБ	Концентрация к.ц., мкмоль NH ₃ /г, при			Поверхностная концентрация к.ц., мкмоль NH ₃ /(м ² ·10 ²) при		
	$E_d \leq 160^{*1}$	$E_d > 160^{*2}$	ΣE_d	$E_d \leq 160^{*1}$	$E_d > 160^{*2}$	ΣE_d
Исходный	26,21	1,38	27,59	50,79	2,68	53,47
Обработанный 10 %-ной HCl, мг/л катализатора:						
50	107,0	16,90	123,90	148,20	23,40	171,60
100	83,35	2,60	85,95	101,30	3,10	104,40
175	60,01	9,00	69,01	85,97	12,83	98,80
250	63,07	2,62	65,69	92,89	3,86	96,75
Примечание. Размерность E_d – кДж/моль. ^{*1} Слабых и средних к.ц. ^{*2} Сильных к.ц.						

тализатора, по отношению к α -пинену, варьировали от 0,5 до 3,0 мас.% (табл. 2).

В предварительно исследованном нами диапазоне числа оборотов мешалки (2–20 об./с) наиболее оптимальная скорость перемешивания α -пинена и катализатора (Al–Si РБ): ≥ 5 об./с [61]. При меньшем числе оборотов мешалки скорость реакции значительно больше скорости транспорта реагирующих веществ, и кинетика реакции определяется скоростью диффузии (диффузионная область). В дальнейшем опыты проводили при 10 об./с, что обеспечивало протекание реакции в кинетической области.

Предварительно α -пинен нагревали до температуры опыта на масляной бане, и, так как реакция изомеризации α -пинена сопровождается быстрым ростом температуры реакционной смеси, навеску катализатора вносили отдельными тремя–четырьмя порциями по ходу процесса. Через определенные промежутки времени отбирали пробы изомеризата и проводили анализ на газовом хроматографе Хромос ГХ-1000 с капиллярной колонкой (50 м×0,65 мм) заполненной неподвижной фазой Carbowax 20М. Температуры: в испарителе 180 °С, в детекторе 160 °С, режим нагрева колонки программированный от 60 до 160 °С со скоростью 5 °С/мин. Опыт прекращали при остаточном содержании α -пинена в изомеризате в пределах 5–10 мас.%.

Для определения количества циклов реакции изомеризации α -пинена на Al–Si РБ фракцию катализатора 0,16±0,63 мм, прокаленную при 135 °С, помещали в колбу с мешалкой и дезактивирова-

ли алюмосиликат α -пиненом в жестких условиях: 150 °С, 50 мл α -пинена, 1,31 г катализатора концентрации 3,0 мас.% по отношению к α -пинену, скорость перемешивания суспензии «катализатор + α -пинен» 100 об/мин. Продолжительность каждого цикла отравления — 7 ч.

Для корректного сравнения активностей исходного Al–Si РБ и образцов, активированных 10 %-ной HCl, различающихся количеством катализатора (исходный — 3,0 мас.%, активированный — 0,5 мас.%) и величиной удельной поверхности (исходный — 51,6 м²/г, активированный — от 67,9 до 82,5 м²/г) в реакции изомеризации α -пинена, накопления камфена и дипентена были выражены в (моль/г катализатора)/ $S_{уд}$, т.е. в моль/м² [10].

Зависимость количества образующихся камфена и дипентена от количества соляной кислоты, используемой для активации Al–Si РБ носит симбатный характер (рис. 2). Максимальная активность катализатора наблюдается при его обработке 50 мл/г 10 %-ной HCl (камфена 81 моль/м² и дипентена 30 моль/м²). При обработке 100, 175 и 250 мл/г 10 %-ной HCl активность алюмосиликата снижается (камфена ~70 моль/м² и дипентена ~25 моль/м²), однако остается выше, чем у исходного катализатора (камфена 18,5 моль/м² и дипентена 11 моль/м²).

При всех значениях конверсии α -пинена количество образующихся камфена и дипентена на Al–Si РБ, обработанном HCl (50 мл/г) выше, чем на исходном (рис. 3). Так, на образце Al–Si РБ, активированном HCl, количество камфена при 80 %-ной конверсии

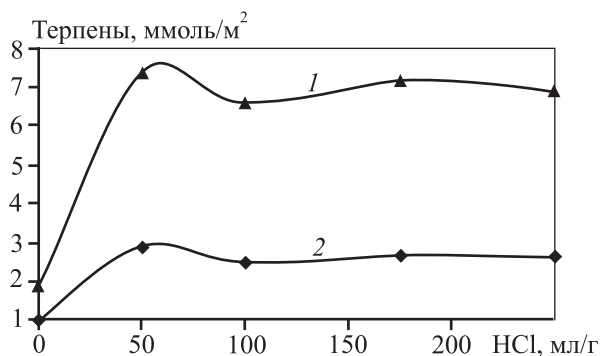


Рис. 2. Зависимость количества камфена (1) и дипентена (2) от обработки Al-Si РБ 10 %ной HCl. Конверсия α-пинена 80 %

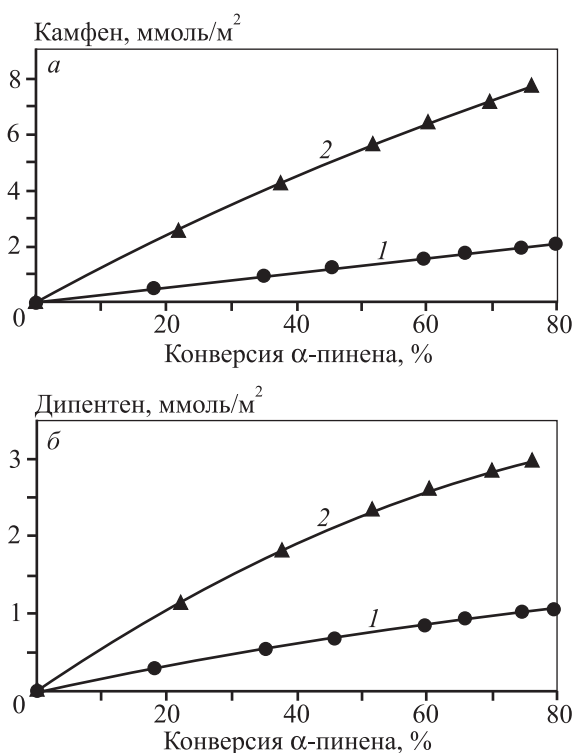


Рис. 3. Зависимость количества образовавшихся камфена (а) и дипентена (б) от конверсии α-пинена в присутствии Al-Si РБ (130 °C): 1 – исходный катализатор, 3 мас. %; 2 – обработанный 50 мл/г 10 %-ной HCl, 0,5 мас. %

α-пинена в ~3,5, а дипентена в ~2,7 раза больше, чем на исходном.

Из всех исследованных катализаторов в реакции изомеризации α-пинена наиболее активен Al-Si РБ обработанный 50 мл HCl. По данным [36] при содержании ~20 мас.% Al₂O₃ наблюдается максимальная концентрация брэнстедовых центров в алюмосиликатных катализаторах и их активность.

По результатам ТПД аммиака на Al-Si РБ, акти-

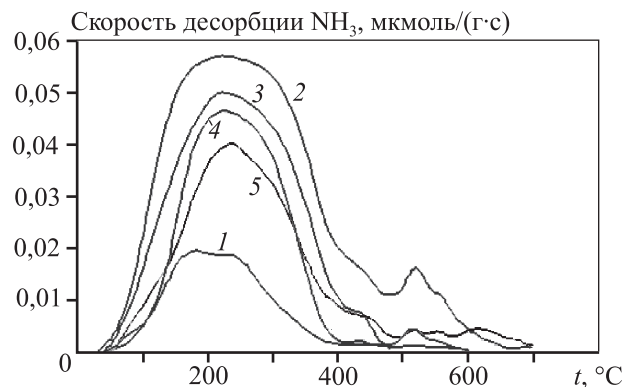


Рис. 4. Зависимости скорости десорбции аммиака от температуры на Al-Si РБ: 1 – исходный катализатор, 2–5 – обработанный HCl (2 – 50, 3 – 100, 4 – 175, 5 – 250 мл/г)

вированном 10 %-ной HCl, получены зависимости скорости десорбции NH₃ на Al-Si РБ от температуры (рис. 4).

Для оценки влияния кислотных центров (к.ц.) на изомеризацию α-пинена их разделили по E_d — энергии активации десорбции аммиака с поверхности алюмосиликата на сильные и средне-слабые (см. табл. 2).

Характер кривых ТПД (см. рис. 4), а также одинаковый порядок средней энергии активации десорбции аммиака указывает на идентичность природы к.ц. во всех катализаторах, что подтверждается одинаковым положением низкотемпературных максимумов на кривых термодесорбции (~230 °C). При этом после обработки HCl более отчетливо наблюдаются высокотемпературные пики (с максимумами около 450 и 520 °C) ввиду возрастания их количества по отношению к исходному Al-Si РБ.

Общее количество к.ц. после обработки 10 %-ной HCl возрастает, проходя через максимум при обработке 50 мл HCl (123,9 мкмоль NH₃/г) и снижается (до 65,69 мкмоль NH₃/г) при дальнейшем увеличении количества кислоты, оставаясь на более высоком уровне, чем в исходном образце (27,59 мкмоль NH₃/г). Аналогичная зависимость наблюдается для слабых и средних к.ц.

Общая поверхностная концентрация кислотных центров в Al-Si РБ, обработанный 50 мл HCl возрастает в ~3,2 раза по сравнению с исходным Al-Si РБ, а концентрация слабых и средних к.ц. — в ~2,9 раза. Количество сильных к.ц. достигает максимума при активации 50 мл 10 %-ной HCl, однако (см. табл. 2) не имеет четкой зависимости от количества HCl.

Как известно, бренстедова кислотность обусловлена мостиковыми гидроксильными группами и появляется при наличии протона в катионо-обменном положении. При этом на возможность образования мостиковых гидроксидов влияет отношение $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$. Значительное возрастание числа к.ц. при обработке 50 мл 10 %-ной HCl обусловлено, по-видимому, катионным обменом. Концентрация к.ц. при увеличении количества HCl может снижаться в результате частичного «вымывания» алюминия из структуры алюмосиликата, что подтверждается данными анализа химического состава (см. табл. 1).

Предполагается [8, 12], что на выход целевых продуктов реакции изомеризации α -пинена влияет число к.ц. разной силы. Сравнение количеств камфена и дипентена, образующихся на 1 м² поверхности катализатора при конверсии α -пинена 85 %, показывает, что образуется камфена в ~3,9 раза больше, чем в случае необработанного алюмосиликата (исходный Al-Si PB) и достигает 74 моль/м² на катализаторе Al-Si PB активированном 50 мл 10 %-ной HCl (рис. 5).

Максимальное количество дипентена (29 моль/м²) образуется также при обработке Al-Si PB 50 мл 10 %-ной HCl . Образование дипентена при этом возрастает в ~2,7 раза. Увеличение образования камфена происходит в более значительной степени, чем дипентена, соответственно селективность реакции по камфену увеличивается до ~61 % (~55 % для исходного Al-Si PB), а по дипентену снижается с ~30 % для исходного Al-Si PB до ~24 % для активированного 50 мл 10 %-ной HCl .

Максимальное образование целевых продуктов реакции на поверхности катализатора совпадает с максимумами поверхностной концентрации к.ц., что может служить подтверждением предположения об образовании камфена преимущественно на средне-слабых к.ц., тогда как дипентен образуется на сильных к.ц. При обработке Al-Si PB 100 мл 10 %-ной HCl снижаются концентрации как сильных, так и средне-слабых к.ц., при этом уменьшается образование целевых продуктов. Количество сильных к.ц. в Al-Si PB 100 мл 10 %-ной HCl по данным ТПД NH_3 значительно меньше, чем в Al-Si PB 50 мл 10 %-ной HCl (см. табл. 2). При этом сохраняется тенденция повышения селективности по камфену по сравнению с исходным Al-Si PB (~61 % по камфену и ~23 % по дипентену). По-видимому, при высоких концентрациях средне-слабых

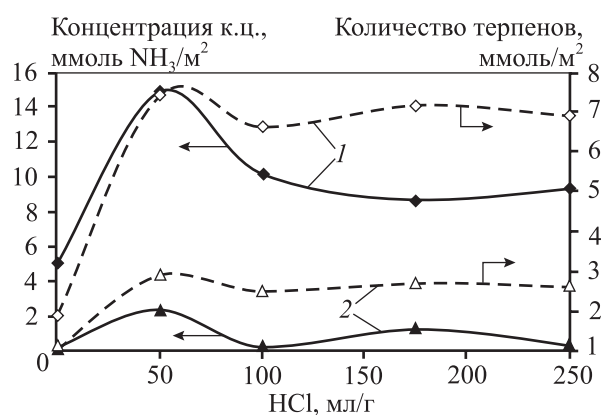


Рис. 5. Зависимости количеств образовавшихся камфена (1) и дипентена (2) и концентраций слабых (1) и сильных (2) к.ц. на поверхности Al-Si PB от объема активированной соляной кислоты

к.ц. на поверхности катализатора, количество сильных к.ц. в некоторых пределах не влияет на селективность по дипентену.

Наблюдаемые четкие симбатные зависимости между числом сильных и слабых к.ц. и количествами образующихся камфена и дипентена во всем интервале исследованных объемов 10 %-ной HCl подтверждает, что на слабых к.ц. поверхности катализатора наблюдается преимущественно образование камфена, а на сильных — дипентена.

При сравнении промышленного АС-36, исходных и обработанных 50 мл 10 %-ной HCl катализаторов Al-Si PB и вьетнамского Al/Dia при одинаковой температуре реакции (130 °С) самая низкая конверсия α -пинена (~40 %) на Al/Dia (9 ч опыта, 1,0 мас.% катализатора), а самая высокая (~90 %) на Al-Si PB до обработки соляной кислотой (7 ч опыта и 3,0 мас.% катализатора) и после активации HCl (6 ч опыта и 0,5 мас.% катализатора) (рис. 6, а). Промышленный АС-36 занимает промежуточное место с конверсией α -пинена ~75 % за 6 ч опыта и 1,0 мас.% катализатора.

Наименьшее количество камфена в реакции изомеризации α -пинена образуется на вьетнамском Al/Dia : через 9 ч содержание камфена в изомеризате составляет 25 мас.% (рис. 6, б). Самое большое количество камфена получается на Al-Si PB после его обработки соляной кислотой: 50,0 мас.% за 6 ч опыта, при минимальной концентрации катализатора 0,5 мас.%. На исходном Al-Si PB содержание камфена в изомеризате составляет 49,0 мас.% за 7 ч, но при максимальной концентрации катализатора — 3,0 мас.%. На промышленном АС-36 количест-

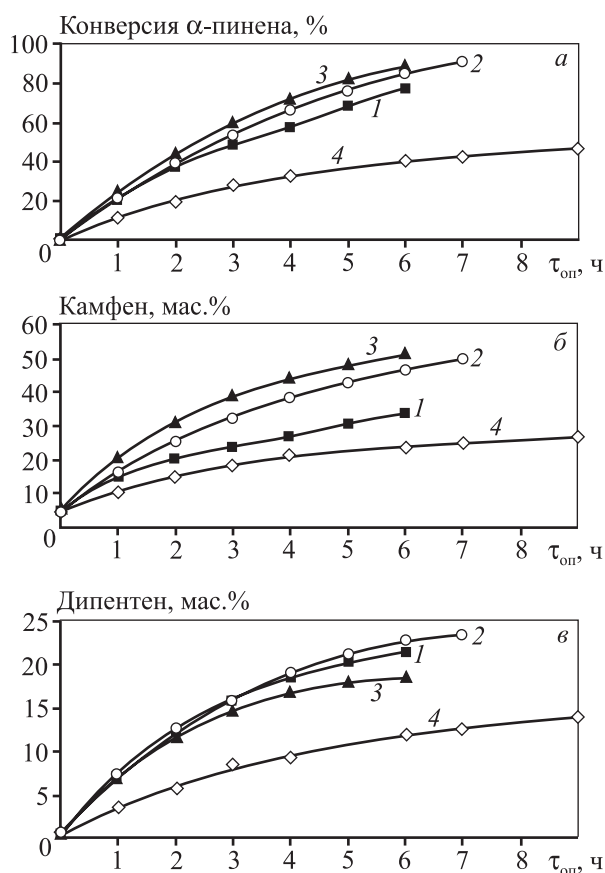


Рис. 6. Зависимость конверсии α -пинена (а), количества образовавшихся камфена (б) и дипентена (в) в реакции изомеризации α -пинена при 130 °С на катализаторах: 1 – АС-36 (1,0 мас.%); 2 – Аl–Si РБ исходный (3,0 мас.%); 3 – Аl–Si РБ 50 мл/г 10 %-ной НСl (0,5 мас.%); 4 – Аl/Dia (1,0 мас.%)

во камфена в изомеризате достигает ~30 мас.% за 6 ч и на 1,0 мас.% катализатора.

Наибольшее количество дипентена в реакции изомеризации α -пинена получается на исходном Аl–Si РБ ~23,0 мас.% за 7 ч и на 3,0 мас.% катализатора (рис. 6, в). На промышленном АС-36 образуется ~22,0 мас.% дипентена за 6 ч, но на 1,0 мас.% катализатора. Активация Аl–Si РБ соляной кислотой не способствует увеличению количества дипентена в реакции изомеризации α -пинена: за 6 ч на 0,5 мас.% катализатора содержание дипентена в изомеризате составляет ~17,5 мас.%. Наименьшее количество дипентена получается на вьетнамском Аl/Dia: через 9 ч на 1,0 мас.% катализатора образуется ~13 мас.% дипентена.

Из всех исследованных катализаторов в реакции изомеризации α -пинена наиболее активен Аl–Si РБ после его обработки кислотами – НСl и Н₃РO₄ [19], когда значительно уменьшается содержание оксидов

железа, магния и несколько возрастает количество Аl₂О₃ (см. табл. 1). Так, при концентрации 1,0 мас.% Аl–Si РБ, обработанного соляной кислотой, и 130 °С достигается 85 %-ная конверсия α -пинена всего за 1,7 ч, при этом селективность процесса по основным продуктам реакции составляет ~60 % по камфену и ~20 % по дипентену. Из моноциклических терпенов, кроме дипентена, образуются также терпинолен (~12 мас.%) и небольшие количества α - и γ -терпиненов и п-цимола. Наименее активен ZSM-5/Ven. При максимальной (140 °С) температуре реакции 85 %-ная конверсия α -пинена достигается только за 7 ч с образованием 43 мас.% камфена (табл. 3).

При определенных условиях вьетнамский катализатор Аl/Dia более эффективен в реакции изомеризации α -пинена, чем промышленный АС-36 и не обработанный кислотами Аl–Si РБ (см. табл. 3). Так, в присутствии Аl/Dia, при 140 °С, концентрации катализатора 1,0 мас.% за 4 ч достигается 85 %-ная конверсия α -пинена, селективность реакции по камфену составляет 50 %, а по дипентену – 27 %.

Энергии активации для исходного и активированного Аl–Si РБ, а также Аl/Dia рассчитывали по начальным скоростям W_0 расходования α -пинена, накопления камфена и дипентена (табл. 4)

Наименее активен исходный Аl–Si РБ — при всех исследованных температурах реакции (130–150 °С) на нем самые низкие начальные скорости расходования α -пинена, накопления камфена и дипентена. Катализатор Аl/Dia в этом же интервале температур по скоростям реакции характеризуют вдвое большие значения. Наиболее высокая активность в реакции изомеризации α -пинена достигнута на Аl–Si РБ активированном 50 мл 10 %-ной НСl. Начальные скорости расходования α -пинена, накопления камфена и дипентена в 2–4 раза превосходят полученные на Аl/Dia.

Энергии активации превращения α -пинена и накопления камфена и дипентена, полученные на исходном Аl–Si РБ и на Аl/Dia близки — от 171 до 181 кДж/моль (см. табл. 4). Величины E для активированного Аl–Si РБ значительно ниже: 94–115 кДж/моль, что согласуется с результатами, полученными на цеолите Сахаптин (124,3 кДж/моль) и на Ti-катализаторе (120 кДж/моль).

Продолжительности работы разных катализаторов неодинаковы. Катализатор, полученный из титаната натрия, применяется многократно без регенерации, отчего его расход очень мал, порядка

Таблица 3

Активность катализаторов и продукты реакции изомеризации α -пинена; конверсия 85%

Катализатор	$t_p, ^\circ\text{C}$	$\tau_p, \text{ч}$	$m_{\text{кат}}, \text{мас. \%}$	Содержание продуктов, мас. %		
				камфен	дипентен	моноциклы ^{*3}
AC-36	130	7,0	0,5	34,0	20,0	31,0
Al-Si PБ		6,0	3,0	46,0	23,0	16,0
Al-Si PБ ^{*1}		32	1,5	28,5		20,2
Al-Si PБ (50 мл 10%-ной HCl)		5,5	0,5	48,0	16,0	21,0
Al-Si PБ (50 мл 10%-ной HCl)		1,7	1,0	49,1	17,2	18,7
Al-Si PБ (50 мл 10%-ной H ₃ PO ₄)	130	7,2	0,5	52,3	17,4	15,3
Al-Si PБ (50 мл 10%-ной H ₃ PO ₄)		3,0	1,0	51,0	17,0	17,0
Al/Dia ^{*2}		15,0	1,0	31,0	16,0	7,0
Al-Si PБ	140	5,5	3,0	51,5	23,0	10,5
Al/Dia		4,0	1,0	43,0	23,0	19,0
ZSM-5/Ben		7,0	1,0	43,5	23,0	18,5

*¹, *² Конверсия α -пинена, %: 48,7 *¹, 54 *².*³ α - и γ -терпинены, терпинолен, п-цимол

Таблица 4

Энергии активации и начальные скорости расходования α -пинена и накопления камфена и дипентена

Катализатор	$t_p, ^\circ\text{C}$	$W_0, \text{ммоль}/(\text{г}\cdot\text{мин})$			$E \pm 15, \text{кДж}/\text{моль}^*$		
		расходования α -пинена	накопления		α -пинена	камфена	дипентена
			камфена	дипентена			
Al-Si PБ исходный	130	0,5	0,3	0,2	176	174	171
	140	1,6	0,8	0,5			
	150	5,9	3,4	2,0			
Al-Si PБ (50 мл 10 %-ной HCl)	130	4,5	3,2	1,3	115	94	102
	140	12,0	6,9	3,2			
	150	23,0	12,0	5,5			
Al/Dia	130	1,1	0,6	0,4	176	177	181
	140	3,9	2,0	1,2			
	150	13,2	6,8	4,5			
TiO ₂ [6]	100÷130		–		120		–
Цеолит Сахаптин [30]	130÷160		–		124,3	80,5	–
Клиноптилолит [24]	100÷180		–		80,9	–	–

* Для Al-Si PБ и Al/Dia.

0,6 кг/т переработанного пинена [6]. Кратность использования цеолита Сахаптин на сульфатном скипидаре без потери каталитической активности, которую можно характеризовать стабильностью состава получаемого изомеризата не ниже семи. Пре-

имущество живичного скипидара как сырья для изомеризации — существенное увеличение кратности (до 15) использования цеолита Сахаптин без восстановления его каталитической активности [62].

Результаты варьирования числа циклов реакции

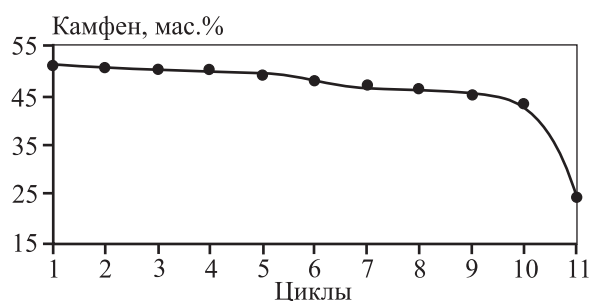


Рис. 7. Зависимость содержания камфена в изомеризате от числа циклов реакции при изомеризации α -пинена на Al—Si РБ ($\tau_{\text{оп}} = 7$ ч)

изомеризации α -пинена на Al—Si РБ приведены на рис. 7. Каждый цикл реакции изомеризации α -пинена сопровождается некоторым снижением содержания камфена в изомеризате. Начальная концентрация камфена в изомеризате 50 мас.% понижается до ~45 мас.% за первые 10 циклов реакции и затем резко снижается до 28 мас.% в последнем 11-ом цикле.

Предварительные опыты показали, что регенерация дезактивированного Al—Si РБ (за 11 циклов) ацетоном восстанавливает его активность по камфену до исходного уровня.

Пути образования продуктов превращения α -пинена на исследованных катализаторах и других каталитических системах: катионообменных смолах, алюмосиликате Сахатпин (Россия), сульфате циркония аналогичны [7, 10, 45], не зависит от температуры процесса, его продолжительности и концентрации катализатора. Разные активности и селективности катализаторов промышленного AC-36, природного Al—Si РБ, в том числе после кислотной обработки, Al/Dia и ZSM-5/Ben обусловлены величиной их удельной поверхности, числом и силой активных протонных центров при катионном обмене.

Таким образом, разрабатываемые каталитические системы весьма перспективны для их использования при изомеризации терпеновых углеводов [50].

Заключение

Активность и селективность каталитических систем в процессе изомеризации α -пинена зависят от их состава и условий приготовления. Используемый промышленный гетерогенный Ti-катализатор изомеризации α -пинена требует продолжительного цикла реакции (несколько суток) и характеризуется довольно низкой селективностью.

Наиболее доступны и недороги катализаторы,

представляющие природные алюмосиликаты. Однако надлежащий контроль за процессом из-за неоднородности состава алюмосиликата в месторождении обычно затруднен. Одно из перспективных направлений повышения активности катализаторов на основе природных алюмосиликатов — их предварительная обработка растворами HCl, H₃PO₄, способствующая удалению оксида Ca, снижению содержания оксидов Mg и Fe, росту удельной поверхности катализатора, повышению числа кислотных центров и направлению реакции изомеризации α -пинена с преимущественным образованием камфена.

Авторы выражают благодарность канд. хим. наук Е.Е. Князевой (МГУ им. М.В. Ломоносова) за проведение ТПД аммиака образцов Al—Si РБ и канд. хим. наук Т.Ф. Кузнецовой (ИОНХ НАН Беларуси, Минск) за выполнение сорбционных измерений.

Литература

1. Хейфиц Л.А., Дашунин И.М. Душистые вещества и другие продукты для парфюмерии. М.: Химия, 1994.
2. Ковернинский И.Н., Комаров В.И., Третьяков С.И. и др. Комплексная химическая переработка древесины. Архангельск. Изд-во АрхГТУ, 2002.
3. Рязанова Т.В., Тихомирова Г.В., Почкутов И.С. // Российский химический журнал. 2004. Т. XLVIII. № 3. С.95.
4. Выродов В.А., Кислицин А.Н., Глухарева М.И. Технология лесохимических производств. М.: Лесная промышленность, 1987.
5. Агабеков В.Е., Сеньков Г.М. // Катализ в промышленности. 2007. № 4. С.38.
6. Рудаков Г.А. Химия и технология камфары. М.: Лесная промышленность, 1976.
7. Танабе К. Катализаторы и каталитические процессы. М.: Мир, 1993.
8. Lopez C.M., Machado F.J., Rodriguez K. et al. // Catal. Letters. 1999. Vol. 62. P. 221.
9. Masini O., Grzona L., Comelli N. et al. // J. Chil. Chem. Soc. 2003. № 4. P. 48.
10. Comelli N.A., Ponzi E.N., Ponzi M.I. // Chem. Engn. J. 2006. Vol. 117. № 2. P. 93.
11. Yadav M.Kr., Chudasama C.D., Jasra R.V. // J. of Molecular Catal. A: Chemical. 2004. Vol. 216. № 1. P. 51.
12. Severino A., Esculsas A., Rocha J. et al. // Appl. Catal. A: General. 1996. Vol. 142. P. 255.
13. Gündüz G., Dimitrova R., Yilmaz S. et al. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2005. Vol. 225. P. 253.

14. Volzone C., Masini O., Comelli N.A. et al. // Materials Chemistry and Physics. 2005. Vol. 93. P. 296.
15. Hammache S., Goodwin Jr. // J. Catal. 2003. Vol. 218. P. 258.
16. Akpolat O., Gündüz G., Özkan F., Besün N. // Appl. Catal. A: General. 2004. Vol. 265. № 1. P. 11.
17. Simakova I.L., Solkina Yu.S., Moroz B.L. et al. // Appl. Catal. A: General. 2010. Vol. 385. P. 136.
18. Begün N., Özkan F., Gündüz G. // Appl. Catal. A: General. 2002. Vol. 224. P. 285.
19. Özkan F., Gündüz G., Akpolat O. et al. // Chem. Eng. J. 2003. Vol. 91. P. 257.
20. Ward J.W. // J. Catal. 1996. P. 238.
21. Roman-Aguirre M., Gochi Y., Sanchez A. et al. // Appl. Catal. A: General. 2008. Vol. 334. № 1-2. P. 59.
22. Gündüz G., Dimitrova R., Yilmaz S. // Appl. Catal. A: General. 2005. Vol. 282. P. 61.
23. Батталова Ш.Б., Мукитанова Т.Р. // Гидролизная и лесохимическая промышленность. 1984. № 2. С. 8.
24. Allahverdiev A., Irandoust S., Murzin D.Y. // J. Catal. 1999. Vol. 185. P. 352.
25. Yamamoto T., Tanaka T., Funabiki T. // J. Phys. Chem. 1998. Vol. 102. № 30. P. 5830; 1999. Vol. 103. № 31. P. 6450.
26. Сеньков Г.М., Никитина А.М., Агабеков В.Е. // Весці НАН Б. Сер. хім. навук. 2004. №4. С.36.
27. Старцева Л.Г. Разработка технологии по каталитическим превращениям основных компонентов скипидара на кислых катализаторах: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Л.: ЛТА им. С.М. Кирова, 1983.
28. Выродов В.А., Старцева Л.Г. // Лесохимия и подсочка. Обзор. информ. Вып. 2. М.: ВНИПИЭИлеспром, 1989. С. 9.
29. Соболева С.В. Получение политерпенов на основе скипидара с использованием природного цеолита «Сахаптин»: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Красноярск: Сиб. ГТУ, 2001.
30. Рязанова Т.В., Тихомирова Г.В., Соболева С.В., Радбиль А.Б. // Химия растительного сырья. 2000. № 1. С.89.
31. Findik S., Gündüz G. // J. Amer. Oil Chem. Soc. 1997. Vol. 74. № 9. P. 1145.
32. Unveren E., Gündüz G., Özcan F. // Chem. Eng. Com. 2005. Vol. 192. № 3. P. 386.
33. Ebmeyer F. // J. Mol. Struct.:Theochem. 2002. Vol. 582. № 1-3. P. 251.
34. Сеньков Г.М., Никитина А.М., Горбачевич М.Ф. и др. // Весці НАН Б. Сер. хім. навук. 2000. № 3. С. 79; № 4. С. 93.
35. Сеньков Г.М., Никитина А.М., Агабеков В.Е. // Тр. XV Междунар. научно-техн. конф. «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии. Реактив 2002» (Уфа, 7-10 окт. 2002 г.). Уфа: «Реактив», 2003. С. 12.
36. Сеттерфилд Ч. Практический курс гетерогенного катализа. М.: Мир, 1984.
37. Сеньков Г.М., Никитина А.М., Агабеков В.Е. // Тр. XVII Междунар. научно-техн. конф. «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии. Реактив 2004» (Уфа, 12-14 окт. 2004 г.). Уфа: «Реактив», 2005. Т. 2. С. 7.
38. Чукин Г.Д. // Оптические центры в адсорбции и катализе: Матер. VI Всес. школы-семинара (Алма-Ата, 1980 г.). Алма-Ата: Наука, 1984. С. 61.
39. Ионе К.Г. Полифункциональный катализ на цеолитах. Новосибирск: Наука, 1982.
40. Пигузова Л.И. Высококремнеземные цеолиты и их применение в нефтепереработке и нефтехимии. М.: Химия, 1974.
41. Топчиева К.В., Тхонг Хо Ши. Активность и физико-химические свойства высококремнистых цеолитов. М.: Изд-во Московского университета, 1976.
42. Сеньков Г.М., Никитина А.М., Агабеков В.Е. // Тр. XVIII Междунар. научно-техн. конф. «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии. Реактив 2005» (Минск-Уфа, 18-21 окт. 2005 г.). Минск: БГТУ, 2005. С. 46.
43. Arai H., Machida M. // Appl. Catal. A: General. 1996. Vol. 138. P. 161.
44. Yamamoto T., Tanaka T., Matsuyama T., Funabiki T. // Phys. Chem. Chem. Phys. 1999. Vol. 1. № 11. P. 2841; J. Phys. Chem. B. 2001. Vol. 105. № 9. P. 1908.
45. Климанская Т.В. Переработка скипидара в камфен и изоборнеол с использованием природного цеолита «Сахаптин»: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Красноярск: Сиб.ГТУ, 2003.
46. Volzone C., Masini O., Comelli N. et al. // Appl. Catal. A: General. 2001. Vol. 214. P. 213.
47. Сеньков Г.М., Никитина А.М., Агабеков В.Е. // Тр. XXI Междунар. научно-техн. конф. «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии. Реактив 2008» (Уфа, 14-16 окт. 2008 г.). Уфа: «Реактив», 2008. Т. 1. С. 58.
48. Сеньков Г.М., Сидоренко А.Ю., Агабеков В.Е. // Тр. XXII-Междунар. научно-техн. конф. «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии. Реактив 2009» (Уфа 23-25 ноября 2009 г.). Уфа: «Реактив», 2009. С. 75.
49. Сидоренко А.Ю., Сеньков Г.М., Агабеков В.Е. // IV Всероссийская конференция «Химия и полная пе-

- переработка биомассы леса» (С.-П., Россия, 14-18 июня 2010 г.). СПб. 2010. С. 94.
50. Пат. 12925 (РБ) Способ получения камфена / Г.М. Сеньков, А.М. Никитина, В.Е. Агабеков, С.Н. Бондаренко, Н.Г. Козлов, В.В. Шкарубо. 2009.
 51. Аллахвердиев А.И., Соколова Н.А., Гундуз Г. // ЖФХ. 1998. Т. 72. № 10. С. 1816.
 52. *Ecormier M.A., Wilson K., Lee A. F.* // J. Catal. 2003. Vol. 215. № 1. P. 57.
 53. *Grzona L., Comelli N., Masini O.* et al. // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. 2000. Vol. 69. № 2. P. 271.
 54. *Comelli N.A., Ponzi E.N., Ponzi M.I.* // Journal of the American Oil Chemists' Society. 2005. Vol.82. № 7. P. 531.
 55. Комаров В.С., Ратько А.И. Адсорбенты: получение, структура, свойства. Мн.: Беларуская навука, 2009.
 56. Магарил Р.З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти. М.: КДУ, 2008.
 57. Батталова Ш.Б., Мукитанова Т.Р., Джакишева Р.Д. // Изв. АН Каз. ССР. 1977. № 2. С. 71.
 58. Тищенко В.Е., Рудаков Г.А. // Журнал прикладной химии. 1933. Т. 6, № 4. С. 698.
 59. *Comelli N., Grzona L., Masini O.* et al. // J. Chil. Chem. Soc. 2004. Vol. 49. № 3. P. 245.
 60. Рудин М.Г., Дробкин А.Е. Краткий справочник нефтепереработчика. Л.: Химия, 1980.
 61. Сеньков Г.М., Никитина А.М., Агабеков В.Е. // Тр. XX Междунар. научно-техн. конф. «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии. Реактив 2007» (Минск, 2-4 окт. 2007 г.). Минск: «Реактив», 2007. С. 92.
 62. Радбиль А.Б. Разработка научно-прикладных основ технологических процессов глубокой переработки скипидара и внедрение их в производство. Автореф. дис. ... докт. техн. наук. Красноярск. Сиб. ГТУ. 2009.

УДК 547.51 + 665.73

РАСКРЫТИЕ ЦИКЛОВ АРОМАТИЧЕСКИХ И НАФТЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ – НОВЫЙ ПУТЬ УЛУЧШЕНИЯ КАЧЕСТВА ТОПЛИВ

© 2011 г. Л.М. Кустов

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва

Одна из основных проблем переработки топлив — удаление полициклических ароматических и нафтеновых углеводородов, присутствие которых вызывает образование продуктов уплотнения на катализаторах или сажи в выхлопных газах двигателя, работающего на дизельном топливе, а также снижает цетановое число. Присутствие полициклических нафтенов и ароматических углеводородов нежелательно и в бензиновых топливах. Наличие тяжелых полициклических соединений в дизельном топливе приводит к повышению точки замерзания и снижению качества зимних топлив.

Улучшение качественных характеристик моторных топлив тесно связано с ужесточением требований к содержанию в них ароматических углеводородов, в частности бензола. Одним из направлений решения данной проблемы может быть селективное раскрытие циклов ароматических и нафтеновых углеводородов с образованием алканов с тем же числом атомов углерода, что и в исходном углеводороде [1]. В случае раскрытия полициклических соединений положительным эффектом может считаться и образование моноциклических соединений, которые менее склонны к образованию сажи и имеют более низкую температуру замерзания. Процессы раскрытия циклов безусловно более актуальны для конверсии тяжелого углеводородного сырья, содержащего полициклические нафтеновые и ароматические соединения.

Кустов Л.М. – докт. хим. наук, проф., зав. лабораторией Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН. Тел.: (499) 137-29-35. E-mail: lmk@ioc.ac.ru.