

ЛИТЕРАТУРА

1 Федорова, О. Н. Отдельные бумагообразующие свойства целлюлозы, при размоле ее с использованием гарнитур различных геометрических параметров/ О. Н. Федорова, В. И. Шуркина, Ю. Д. Алашкевич// Молодые ученые в решении актуальных проблем науки: Всероссийская научно-практическая конференция. Сборник статей студентов и молодых ученых, Красноярск: СибГТУ, 2014 – Т. 2. – С. 27–30.

2 Пат. 2307883. Российская Федерация, МПК⁵¹ D21D1/30, B02C 7/12. Размалывающая гарнитура [Текст]/ Алашкевич Ю. Д., Ковалев В. И., Харин В. Ф., Мухачев А. П. ; заявитель и патентообладатель: Сибир. госуд. технолог. ун-т № 2006110647/12; заявл. 03.04.2006; опубл. 10.10.2007.

3 Пат. № 2227826. Россия. МПК⁷ D 21 D 1/30. В 02 С 7/12. Размалывающая гарнитура для дисковой мельницы / Ю. Д. Алашкевич, В. И. Ковалев, К. Х. Саргсян, А. А. Набиева, В. Н. Щербаков. – № 2003122252. Заявл. 16.07.2003; Опубл. 27.04.2004. Бюл. №12. – 8 с.

УДК 541.128

А. Ю. Сидоренко, мл. науч. сотр.

Е. В. Логвинович, стажер мл. науч. сотр.

Д. Б. Утенкова, мл. науч. сотр.

Г. М. Сеньков, вед. науч. сотр., канд. техн. наук
mixa@ichnm.basnet.by

(Институт химии новых материалов НАН Беларуси, г. Минск)

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ α -ПИНЕНА В ПРИСУТСТВИИ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ ПРИРОДНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ

Введение. Основными продуктами каталитической изомеризации α -пинена являются камфен и дипентен, которые используются при получении камфары и душистых веществ. Известно, что высокой селективностью по камфену обладают катализаторы на основе природных алюмосиликатов слоистого строения [1, 2]. Модификация алюмосиликатов минеральными кислотами позволяет увеличить их каталитическую активность и выход продуктов реакции [2]. Целью работы являлось установление влияния химического состава и условий кислотной обработки отечественных природных алюмосиликатов на их активность и селективность в реакции изомеризации α -пинена и его эпоксида. Объекты исследования: глина месторождения Лукомль-1 (Л-1, содержит иллит и каолинит), а также сапонит и глауконит.

Экспериментальная часть. Химический состав образцов определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа, удельную поверх-

ность измеряли на анализаторе NOVA 2200 (США). Модификацию алюмосиликата Л-1 проводили путем его обработки 50,0 мл/г 10,0% HCl в течение 3,0 ч при температурах 30–100°C. Затем образцы промывали дистиллированной водой, сушили при 105°C и прокаливали при 150°C.

Изомеризацию α -пинена, который содержал 2,3 мас. % камфена и 0,3 мас. % дипентена, проводили при температуре 140°C в присутствии 3,0 мас. % исходного и 0,5 мас. % модифицированного алюмосиликатов, а эпоксида α -пинена – при 70°C в присутствии 3,0 мас. % катализатора. Анализ продуктов реакции осуществляли методом газожидкостной хроматографии.

Обсуждение результатов. В составе Л-1 основным оксидом металла является Al_2O_3 ($Si/Al = 2,8$). В сапоните и глауконите преобладает FeO, соотношение Si/Al для этих алюмосиликатов равно 2,5 и 5,0 соответственно. Высокое содержание железа в сапоните объясняется наличием примеси гематита, а в глауконите – изоморфным замещением в его структуре ионов Al^{3+} и Si^{4+} на $Fe^{2+/3+}$. Наибольшей удельной поверхностью обладает Л-1 (табл. 1).

Таблица 1 - Химический состав и удельная поверхность необработанных алюмосиликатов

Алюмосиликат	Содержание оксидов, мас. %								$S_{уд.},$ м ² /г
	Al_2O_3	SiO_2	FeO	Na_2O	MgO	K_2O	CaO	TiO_2	
Л-1	19,5	54,7	10,6	0,7	2,9	4,7	5,8	1,2	46,0
Сапонит	18,1	44,7	25,3	0,2	2,4	3,1	1,0	5,2	28,0
Глауконит	11,6	58,4	20,8	-	3,6	4,6	0,50	0,5	29,0

Конверсия α -пинена 50,0% на глине Л-1 наблюдается за 1,5 ч, на сапоните – за 4,0 ч, а на глауконите – только за 9,0 ч. При этом селективность реакции изомеризации α -пинена по камфену в присутствии Л-1 и сапонита практически одинаковая (49,0–51,0%), тогда как на глауконите – на 10% меньше (табл. 2).

Таблица 2 - Продукты реакции изомеризации α -пинена (конверсия 50,0%) в присутствии необработанных алюмосиликатов

Алюмосиликат	Время реакции, ч	Селективность, %		Содержание терпенов, мас. %	
		по камфену	по дипентену	бицикл. и трициклен	моноциклические
Л-1	1,5	51,0	31,5	28,4	20,5
Сапонит	4,0	49,0	28,5	28,6	20,6
Глауконит	9,5	39,5	37,0	22,5	26,3

В реакционной смеси, полученной на Л-1 и сапоните, преобладают бициклические терпеновые углеводороды (камфен, фенхены) и

трициклен. В присутствии глауконитового катализатора предпочтительно образуется смесь моноциклических терпенов: дипентена, α - и γ -терпиненов, терпинолена, *n*-цимола (табл. 2). При этом соотношение Si/Al для глауконита в 2,0 раза больше, чем для глины и сапонита (табл. 1). Отметим, что в присутствии промышленного алюмосиликатного катализатора АС-36 с отношением Si/Al равным 7,0 селективность по камфену составляла 40,0% [1].

В процессе модификации Л-1 соляной кислотой происходит частичное удаление из его состава всех оксидов металлов, причем степень их «вымывания» увеличивается с ростом температуры обработки (табл. 3). Наибольшую устойчивость к действию кислоты проявляет Al_2O_3 , количество FeO и MgO значительно уменьшается, а CaO удаляется практически полностью. Удельная поверхность исходного алюмосиликата Л-1 составляет 46,0 м²/г и увеличивается до 107,0 м²/г в результате его обработки при 100°С (табл. 3).

Таблица 3 - Химический состав и удельная поверхность Л-1

Л-1	Химический состав, мас. %								$S_{уд}$, м ² /г
	Al_2O_3	SiO_2	FeO	Na_2O	MgO	K_2O	CaO	TiO_2	
Исходный	19,5	54,7	10,6	0,7	2,9	4,7	5,8	1,2	46,0
Обработанный при температуре, °С									
30	20,6	60,5	9,8	0,7	1,7	4,7	0,7	1,3	50,0
50	19,3	65,1	7,0	0,7	1,3	4,7	0,6	1,3	52,0
70	19,2	67,5	5,4	0,6	1,0	4,6	0,5	1,2	63,0
90	17,7	70,6	4,6	0,5	0,6	4,4	0,4	1,2	76,0
100	15,6	75,8	2,3	0,3	0,8	3,7	0,3	1,2	107,0

Конверсия α -пинена в присутствии кислотномодифицированных образцов Л-1 значительно увеличивается по сравнению с исходным алюмосиликатом. Максимальная степень превращения α -пинена (96,6%) и наибольшее количество камфена (52,7 мас. %) и дипентена (17,8 мас. %) наблюдается в присутствии Л-1, обработанного 50,0 мл/г 10,0% HCl при 90°С (табл. 4). Увеличение каталитической активности модифицированного Л-1 происходит вследствие замещения его обменных катионов на H^+ и возрастания удельной поверхности. Несмотря на то, что значение $S_{уд}$ для Л-1, обработанного при 100°С, максимальное (107,0 м²/г), конверсия α -пинена в его присутствии меньше, чем на образцах, модифицированных при 30–90°С. Это можно объяснить удалением из его кристаллической структуры значительного количества катионов алюминия, магния и железа, что приводит к уменьшению его кислотности и, как следствие, каталитической активности.

Таблица 4 - Конверсия α -пинена и количество продуктов реакции за 2,0 ч реакции в присутствии 0,5 мас. % Л-1

Л-1	Конверсия α -пинена	Содержание, мас.%	
		Камфен	Дипентен
Исходный	2,6	3,7	1,1
Обработанный при температуре, °С			
30	79,6	44,8	16,7
50	82,3	45,8	16,7
70	94,9	52,3	17,6
90	96,6	52,7	17,8
100	68,9	39,3	15,1

Ранее было показано, что α -пинен изомеризуется на Бренстедовских к.ц. природного алюмосиликата [1]. Известно, что реакция изомеризации эпоксида α -пинена на к.ц. Бренстеда протекает с образованием преимущественно карвеола, а на центрах Льюиса – камфоленового альдегида (рис. 1) [3]. Эту реакцию использовали в качестве тестовой на Льюисовскую кислотность алюмосиликатов.

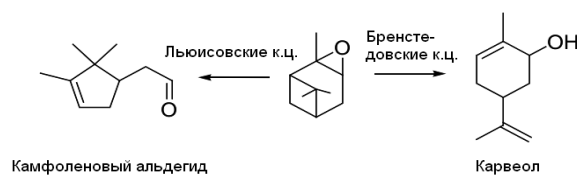


Рисунок 1 - Схема изомеризации эпоксида α -пинена

Наибольший выход камфоленового альдегида (50,0 мас. %) наблюдается в присутствии глауконита, следовательно, он обладает наибольшей Льюисовской кислотностью (табл. 3).

Таблица 2 - Продукты реакции изомеризации эпоксида α -пинена (конверсия 99%)

Алюмосиликат	Время реакции, ч	Содержание продуктов, мас. %	
		Камфоленовый альдегид	Карвеол
Л-1	0,5	36,3	23,4
Сапонит	4,0	39,3	21,1
Глауконит	5,0	50,0	13,4

Выводы. Изомеризация α -пинена в присутствии природных алюмосиликатов слоистого строения с Si/Al равным 2,5–2,8 (Л-1, сапонит) протекает с образованием преимущественно бициклических продуктов, а при Si/Al = 5,0 (глауконит) в продуктах реакции преобладают моноциклические терпены. Кислотная модификация Л-1 приводит к увеличению его каталитической активности в реакции изомеризации α -пинена. Наибольшая конверсия α -пинена наблюдается в присутствии алюмосиликата, модифицированного 50,0 мл/г 10,0%

НСI при 90°C. Изомеризация эпоксида α -пинена на исследованных алюмосиликатах протекает с образованием преимущественно камфенового альдегида, что свидетельствует о наличии на их поверхности кислотных центров Льюиса.

ЛИТЕРАТУРА

1 Agabekov V.E., Sen'kov G.M., Sidorenko A.Yu., Nguyen Dinh Tuyen, Vu Anh Tuan //Catalysis in Industry – 2011. – Vol. 3. No. 4. P. 319–330.

2 Sidorenko A. Yu., Sen'kov G.M, Agabekov V.E. // Catalysis in Industry. – 2014. – Vol. 6, №. 2. – P. 94–104.

3 Stekrova M., Kumar N., Aho A [et al.] // Applied Cat. – 2014. – Vol. 470. –P. 162–167.

УДК 661.183.2

К. А. Романенко, магистрант;
Н. И. Богданович, проф., д-р техн. наук;
А. М. Уханова, магистрант; А. А. Шутова, магистрант
kristinaromanenko@yandex.ru (Северный (Арктический) Федеральный
университет имени М.В. Ломоносова, г. Архангельск, РФ)

УГЛЕРОДНЫЕ АДСОРБЕНТЫ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИЕЙ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА БОБРУЙСКОГО ГИДРОЛИЗНОГО ЗАВОДА

За последние годы в связи с ростом промышленных мощностей чрезвычайно обострилась проблема утилизации отходов. В особенности это коснулось таких многотоннажных отраслей, как лесоперерабатывающая, лесохимическая и гидролизная промышленности. Что касается последней, то основной отход производства, а именно гидролизный лигнин в промышленных масштабах накопился во многих странах постсоветского пространства. Около 40% его использовалось в качестве топлива при получении технологического пара, остальное вывозилось в отвалы.

Прогнозные оценки его запасов в отвалах составляют миллионы тонн[1]. Несмотря на множество предложенных решений по переработке гидролизного лигнина в продукты, нужные народному хозяйству, все они не нашли широкого промышленного применения. Наиболее распространенным на данный момент методом утилизации лигнина является его сжигание в топках котельных, что нельзя считать рациональным.

Альтернативой сжиганию является осуществление процесса квалифицированной его переработки в режиме пиролиза с получени-