

В. Н. Козлов. Исследование продуктов экстракции осмола бензином. Журн. «Гидролизная и лесохимическая промышленность» № 8, 1956. [3]. А. Е. Соснин, В. А. Шишкин, Я. Н. Попов. Установка для обработки осмольной щепы перед экстракцией. ИВУЗ, «Лесной журнал» № 6, 1971. [4]. Н. В. Туховицкий, Г. А. Максудов. К вопросу о применении новых растворителей в канифольно-экстракционной промышленности. Журн. «Лесохимическая промышленность» № 1, М., 1940.

Поступила 9 января 1973 г.

УДК 546.185 : 546.72 : 547.596

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЙ α -ПИНЕНА В ПРИСУТСТВИИ ПРОДУКТОВ ДЕГИДРАТАЦИИ ТРЕХЗАМЕЩЕННЫХ ОРТОФОСФАТОВ ЖЕЛЕЗА (III)

В. В. ПЕЧКОВСКИЙ, Ю. П. КЛЮЕВ, Л. С. ЕЩЕНКО, Л. Н. ЩЕГРОВ
В. М. СЫЧЕВА, И. В. ПЕТРАШЕНЬ

Белорусский технологический институт

Исследован процесс парофазной изомеризации α -пинена в присутствии продуктов дегидратации аморфного (I) и кристаллического (II) трехзамещенных ортофосфатов железа. Установлено, что главный фактор, определяющий выход моноциклических и бициклических соединений, — остаточная гидратность продуктов обезвоживания (I) и (II), применяемых в качестве катализаторов.

В работах [2], [6], [7], [8], [9], [14] показано, что фосфаты ряда металлов проявляют высокую активность в процессах кислотного катализа, например, в реакциях дегидратации и этерификации спиртов, изомеризации циклогексана, дегидрогенизации этилбензола и др. Каталитические свойства $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ исследовали в реакциях дегидратации спиртов [6], в алкилировании бензола и его гомологов [7], в дегидрировании и ароматизации *n*-гептана [14].

Известно, что терпеновые углеводороды легко подвергаются каталитическим превращениям под действием кислых катализаторов. Поэтому представляло интерес изучить каталитическую изомеризацию α -пинена в присутствии продуктов обезвоживания трехзамещенных ортофосфатов железа.

Экспериментальная часть

В данной работе катализаторами служили продукты дегидратации трехзамещенных ортофосфатов железа: аморфного $\text{FePO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ и кристаллического $\text{FePO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$. Последний представлял собой смесь двух модификаций — фосфосидерита и штрэнгита [12].

Аморфный трехзамещенный фосфат железа получали обменной реакцией между FeCl_2 и $\text{Na} \cdot \text{HPO}_4$; после длительного нагревания в кислой среде аморфный фосфат железа переходит в кристаллический [4].

Термографическое исследование процесса и продуктов дегидратации ортофосфатов железа [12] показало, что их обезвоживание сопровождается эндотермическими эффектами в области 80—320° для аморфного фосфата железа и 160—360° для кристаллического. Однако полное обезвоживание образцов наблюдается только при нагреве до ~500°. При обезвоживании аморфного фосфата железа в интервале температур 160—480°C образуются рентгеноаморфные продукты, при обезвоживании кристаллического $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — промежуточные кри-

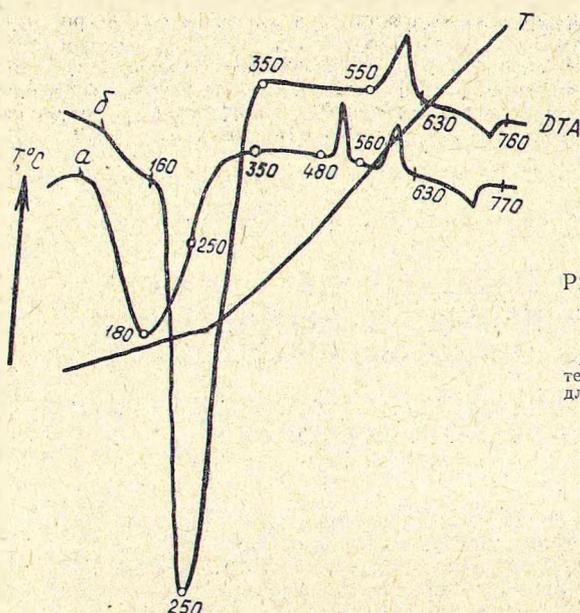


Рис. 1. Термограммы аморфного $\text{FePO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (а) ор. кристаллического $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (б)

DTA — дифференциальная кривая температуры; о — место отбора проб для определения их каталитических свойств.

сталлические фазы, отличные от конечной фазы безводного фосфата железа. Наличие экзотермических эффектов на кривых нагревания связано с кристаллизацией аморфной фазы в области $480\text{--}550^\circ$ (для $\text{FePO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$), а также с образованием кварцелюбной формы безводного фосфата железа в области $590\text{--}630^\circ$ как в случае аморфного, так и кристаллического трехзамещенных фосфатов железа.

Для приготовления катализаторов исходные гидраты аморфного и кристаллического трехзамещенных фосфатов железа нагревали до температур, показанных на кривых нагревания $\text{FePO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1, а, б). Обезвоживание ортофосфатов железа про-

Фосфат	Температура обезвоживания, °C	Остаточная гидратность, моли	Количество непрореагировавшего α -пинена, %	Степень превращения α -пинена, %	Изомерные моно	
					α -терпинен	диππтен
Аморфный $\text{FePO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	180	1,20	14,0	86,0	6,6	—
	250	0,60	15,8	84,2	5,5	—
	350	0,25	17,2	82,8	4,9	—
	480	0,04	17,0	83,0	3,6	—
	560	—	—	92,9	7,1	—
	Без катализатора (холостой опыт)	—	—	93,8	6,2	—
Кристаллический $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	250	0,75	28,5	79,5	—	2,1
	350	0,30	20,1	79,9	2,5	—
	550	—	—	94,0	6,0	—

водили на специально смонтированной установке при скорости нагрева образцов, как и при термографировании, 2—3 град/мин.

Каталитические свойства продуктов термической дегидратации аморфного и кристаллического трехзамещенных фосфатов железа изучали на примере изомеризации α -пинена в паровой фазе. Получали его путем разгонки живичного скипидара на ректификационной колонне лабораторного типа с числом теоретических тарелок 30. Выделенный α -пинен имел следующие константы: $d_4^{20} = 0,8583$; $n_D^{20} = 1,4650$; $[\alpha_D] = +33,8^\circ$; он был охарактеризован через нитрозохлорид α -пинена с $t_{пл.} = 108^\circ$, что совпадает с литературными данными [3].

Исследование проводили в установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора при 180 и 250°C. Температуру замеряли в зоне расположения катализатора и поддерживали автоматически. Расход подаваемого в установку α -пинена составлял 3—5 мл/час. Количество катализатора во всех опытах составляло 3—5% от веса подаваемого α -пинена.

Продукты реакции с целью отделения от полимеров подвергали вакуумной дистилляции, после чего анализировали с помощью газожидкостной хроматографии на хроматографе ХТ-63*. Идентификацию проводили методом подсадок и путем сравнения времени удерживания образовавшегося компонента и известного вещества на трех фазах различной полярности: 1) 15% апиезона N-хромосорб П 60—80 меш.; 2) 20% трикрезилфосфата хромосорб W 120—140 меш.; 3) 20% полиэтиленгликоля 15 000 хромосорб П 60—80 меш.

Экспериментальные данные по исследованию каталитических превращений α -пинена при 180°C в присутствии продуктов обезвоживания трехзамещенных ортофосфатов железа (табл. 1) показали, что состав изомерных продуктов зависит от температуры нагрева исходных гидратов трехзамещенного ортофосфата железа, то есть от остаточной гидратности продуктов обезвоживания. При термической изомеризации α -пинена в паровой фазе без катализатора степень его превращения равна 6,2%. Присутствие аморфного $FePO_4 \cdot 2,5H_2O$, предварительно нагретого до 180° и содержащего 1,2 моля остаточной воды, приводит к образованию ряда моноциклических (α -терпинен, дипентен,

Таблица 1

продукты, % к сумме смеси терпенов						
циклических		бициклических			неидентифицированные вещества, %	Политерпены, %
α -пинен	β -пинен	линан	камфен	β -пинен		
23,1	21,0	2,0	10,0	2,3	21,0	49,0
22,9	20,7	2,2	11,1	2,2	20,6	45,3
19,4	16,6	2,8	13,8	2,4	22,9	43,2
14,7	11,4	3,3	25,0	3,1	18,6	35,9
—	—	—	—	—	7,1	2,9
1,6	1,2	—	1,7	0,5	1,2	5,2
22,1	12,1	2,0	3,5	—	21,7	45,3
17,3	14,3	3,0	13,6	2,0	27,2	40,0
—	—	—	—	—	6,0	2,5

* Газо-жидкостные хроматограммы были сняты П. И. Мандрукевичем.

п-цимол, п-ментен-3) и бициклических соединений (пинан, камфен, β -пинен). Кроме того, образуются политерпены (табл. 1). Степень превращения α -пинена в данном случае достигает 86%.

Применение $\text{FePO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, обезвоженного до остаточной гидратности 0,6 молей, при катализе α -пинена приводит к увеличению выхода бициклических соединений и уменьшению моноциклических. Дальнейшее возрастание бициклических и снижение моноциклических соединений наблюдается при применении продуктов термического обезвоживания $\text{FePO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, количество остаточной воды в которых уменьшается до 0,25 и 0,04 молей H_2O . Выход же политерпенов со снижением остаточной гидратности продуктов обезвоживания уменьшается (табл. 1).

Образование кристаллического безводного продукта при нагревании $\text{FePO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ до 560° приводит к резкому снижению его каталитической активности при изомеризации α -пинена, так как величина его степени превращения приближается к степени превращения без катализатора (табл. 1).

Из данных табл. 1 также видно, что превращение α -пинена при 180° в присутствии продуктов обезвоживания кристаллического $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ также проходит в трех направлениях: с образованием моноциклических, бициклических и полимерных соединений, выход которых, как и в случае аморфных катализаторов, зависит от остаточной гидратности применяемых фосфатов. Однако степень превращения α -пинена в присутствии продуктов обезвоживания кристаллического $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ниже, чем в присутствии продуктов обезвоживания аморфного $\text{FePO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$. Экспериментальные данные показывают, что в данном случае несколько снижается выход как моноциклических (п-цимол, п-ментен-3, так и бициклических (камфен, β -пинен) соединений.

Превращения α -пинена при 250° в присутствии продуктов обезвоживания аморфного и кристаллического трехзамещенных ортофосфатов железа происходят с той же закономерностью, что и при 180° , то есть при уменьшении гидратности продуктов обезвоживания увеличивается выход бициклических и уменьшается выход моноциклических соединений и политерпенов.

Обсуждение результатов

Согласно литературным данным [9], катализаторы типа алюмосиликатов, цеолитов, а также фосфатов имеют так называемый поверхностный каталитический активный водород, который в условиях катализа способен к обмену между реагирующими молекулами органического вещества и катализатором.

Исходные аморфный и кристаллический трехзамещенные ортофосфаты железа имеют кислотные свойства и представляют собой соединения $\text{Fe}(\text{OH})_x\text{H}_x\text{PO}_4(2,5-x)\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Fe}(\text{OH})_y\text{H}_y\text{PO}_4(2-y)\text{H}_2\text{O}$ [12]. На основании исследования природы воды в гидратах аморфного и кристаллического трехзамещенных ортофосфатов железа можно предположить наличие более прочно связанной воды $\text{Fe}^{+3} \dots \text{H}_2\text{O} \dots \text{OPO}_3$ и менее прочно связанной $\text{Fe}^{+3} \dots \text{H}_2\text{O} \dots \text{H}_2\text{O}$, то есть существование, по крайней мере, двух видов связи. Количеством воды, выделившейся из исходных гидратов, характеризуются не только остаточная гидратность и состав образующихся продуктов дегидратации, но и их кислотность (данные об изменении величины и силы кислотности фосфатов и алюмосиликатов при их температурной обработке приведены нами ранее [10], [11], [13].

Исходя из сказанного выше, можно было ожидать определенной связи между степенью дегидратации (то есть количеством остаточной воды) продуктов термического обезвоживания и составом катализатора при изомеризации α -пинена. Известно [1], [5], [15], что изомеризация α -пинена в присутствии кислотных катализаторов может идти в двух направлениях: 1) с разрывом четырехчленного кольца и образованием моноциклических терпенов; 2) без разрыва четырехчленного кольца с образованием изомерных α -пинену бициклических соединений.

Как показали опыты, величина остаточной гидратности продуктов обезвоживания трехзамещенных фосфатов железа существенным образом влияет на соотношение между реакциями образования моноциклических терпенов и политерпенов, с одной стороны, и бициклических терпенов, с другой. С уменьшением гидратности до определенного предела, а следовательно и количества менее связанной воды, выход бициклических терпенов возрастает, а моноциклических терпенов и политерпенов падает. Это дает основание предполагать, что наличие двух видов связи H_2O в исходных гидратах трехзамещенного ортофосфата железа приводит в процессе их обезвоживания к образованию различного количества и разной силы кислотных центров, определяющих направление изомеризации α -пинена. На основании экспериментальных данных можно заметить, что более прочная связь (H^+) протона остаточной воды с кислотным остатком способствует образованию бициклических соединений, среди которых количественно преобладает камфен (табл. 1).

Таким образом, каталитическая изомеризация α -пинена может проходить в трех направлениях: с образованием моноциклических, бициклических и полимерных терпенов. Главный фактор, определяющий выход моноциклических и бициклических соединений, — остаточная гидратность продуктов обезвоживания трехзамещенных фосфатов железа, применяемых в качестве катализаторов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Б. А. Арбузов, З. Г. Исмаева. Известия АН СССР, отделение химических наук, 5, 843, 1953. [2]. А. А. Баландин, А. И. Кукина, Н. Е. Маленберг, М. М. Ермилова. ДАН СССР, 161, 851, 1965. [3]. М. Горяев, И. Плива. Методы исследования эфирных масел, Алма-Ата, 1962. [4]. Л. С. Ещенко, Л. Н. Щегров, В. В. Печковский. ЖНХ, 16, 11, 3030, 1971. [5]. Ю. П. Клюев. Сборник научных работ института химии АН БССР, вып. 6, 176, 1958. [6]. Н. Е. Маленберг, А. А. Баландин, А. И. Кукина. Известия АН СССР, сер. хим., 4, 574, 1962. [7]. Н. Е. Маленберг, А. А. Баландин, А. И. Кукина. Известия АН СССР, сер. хим., 9, 1565, 1965. [8]. Н. Е. Маленберг, А. И. Кукина, М. М. Ермилова. Вестник Московского университета, 3, 31, 1965. [9]. Н. Е. Маленберг, А. И. Кукина, Т. Н. Фадеева. Вестник Московского университета, 1, 107, 1966. [10]. К. В. Толчьева, Е. Н. Росоловская, М. К. Красильникова. «Нефтехимия», 11, 2, 179, 1962. [11]. К. В. Толчьева, Е. Н. Росоловская. «Нефтехимия», 11, 3, 298, 1962. [12]. Л. Н. Щегров, В. В. Печковский, Л. С. Ещенко. ЖНХ, 17, 4, 934, 1972. [13]. Т. Акио, Я. Ясүо, И. Мицуоли, С. Акира. J. Chem. Soc. Jap. Ind. Chem. Soc., 73, 6, 1069, 1970. [14]. S. Malinowski, M. Malinowski, A. Krzywicki. Przem. Chem. 49, 2, 74, 1970. [15]. C. Siggrig, L. Weg, M. Soland. Z. Chem., 6, 4, 1966, 138.

Поступила 22 января 1973 г.