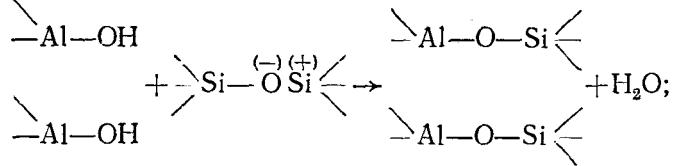
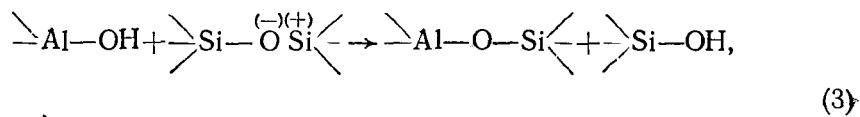
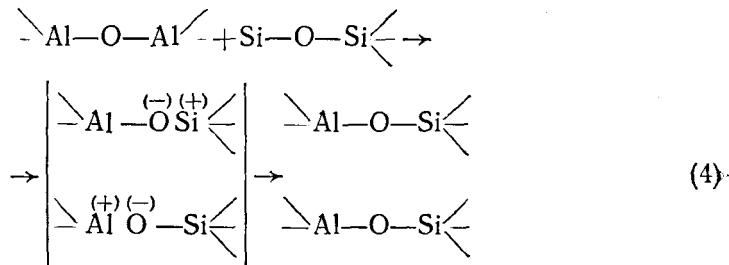


взаимодействие между реакционноспособными группами и разорванными цепями полиметилфенилсилоксана:



взаимодействие между активными центрами оксида алюминия и разорванными фрагментами полиметилфенилсилоксановой цепи, образовавшимися в процессе механо-химической обработки:



Представленные реакции взаимодействия Al_2O_3 с полиметилфенилсилоксаном в значительной степени предопределяются условиями самого процесса (временем диспергирования, рН среды, энергозатратами на процесс измельчения и т. д.) и позволяют на различных этапах дать представление о механизме взаимодействия наполнителей с кремнийорганическим полимером в процессе механо-химического диспергирования.

1. *Органические защитные покрытия* / Пер. с англ. под ред. Е. С. Гуревича. — Л.: Машгиз, 1959. — 352 с.
2. Пашенко А. А., Воронков М. Г. Гидрофобизация. — Киев : Наук. думка, 1973. — 239 с.
3. Руководство по анализу кремнийорганических соединений / А. П. Кречков, В. А. Борк, Е. А. Бондаревская и др. — М. : Госхимиздат, 1962. — 344 с.
4. Гидрофобный вспученный перлит / А. А. Пашенко, М. Г. Воронков, А. А. Крупа, В. А. Свидерский. — Киев : Наук. думка, 1977. — 204 с.
5. Харитонов И. П., Веселов П. А., Козинец А. С. Вакуумноплотные композиционные материалы на основе полиорганосилоксанов. — Л. : Наука, 1976. — 194 с.

Киевский
политехнический институт

Поступила:
17 сентября 1981 г.

УДК 541.183+542.952.1

ПРИМЕНЕНИЕ МОНТМОРИЛЛОНИТА В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРА ИЗОМЕРИЗАЦИИ α - И β -ПИНЕНОВ В КАМФЕН

Ф. Д. Овчаренко, И. Я. Димов, Ю. И. Тарасевич

Терпены широко применяются в химической, парфюмерной, лакокрасочной и других отраслях промышленности [1]. В частности, камfen является важнейшим промежуточным продуктом при синтезе камфары. В настоящее время его получают в основном катализитической изомеризацией α - и β -пиненов, содержащихся в скрипидаре. В качестве катализатора реакции изомеризации используют TiO_2 [2]. Однако было по-

казано [3], что активными катализаторами изомеризации пиненов в камfen могут служить природные алюмосиликаты. К сожалению, большинство работ в этом направлении было выполнено с применением низкоактивных глин типа часов-ярской, использующихся в керамическом производстве [4, 5], но не в качестве эффективных сорбентов и катализаторов.

В данной работе в качестве катализатора реакции изомеризации пиненов в камfen был взят очищенный от примесей и включений монтмориллонит из месторождения Кырджали (НРБ), имеющий следующий химический состав, %: SiO_2 51,64; Al_2O_3 13,57; Fe_2O_3 5,42; CaO

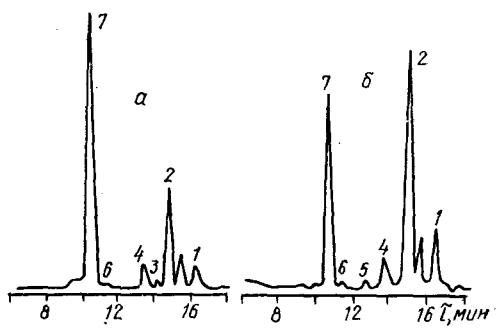


Рис. 1. Хроматограммы разделения изомеризатов, полученных при использовании в качестве катализатора монтмориллонита, активированного при 95–98° в течение 6 ч (a) и 15 %-ной (b) HCl: 1 – а-пинен; 2 – камfen; 3 – β-пинен; 4 – сабинен; 5 – β-мирцен + Δ^3 -карен; 6 – цинеол; 7 – n-цимолов + γ -терпинен. (Температура изомеризации – 125–135°, время контакта скипидар–катализатор – 6 ч, количество катализатора – 5 мас.-%.)

6,91; MgO 2,56; K_2O 1,87; Na_2O 0,85; H_2O 8,29. Потери при прокаливании составляют 8,84; сумма – 99,91; суммарная емкость катионного обмена образца $E=0,67$ мг·экв/г; удельная поверхность S , определенная по низкотемпературной адсорбции азота, – 94 м²/г.

Перед использованием монтмориллонита в качестве катализатора изомеризации его предварительно обрабатывали соляной кислотой различной концентрации в течение различного времени при 25° и 95–98°. Обработка при комнатной температуре даже 20 %-ной HCl в течение 6 ч приводит лишь к незначительному разрушению структуры минерала: в маточном растворе обнаружено 0,58 % Al_2O_3 и 0,06 % Fe_2O_3 . Однако при этой обработке наблюдается заметное увеличение удельной поверхности сорбента ($S=141$ м²/г), растворение карбонатов, содержащихся в исходном образце, и, самое главное, замена его природного, в основном кальциевого, обменного комплекса на катионы Al^{3+} и H^+ . Результаты кондуктометрического титрования H , Al-образцов щелочью [6] показывают, что из 0,67 мг·экв/г обменной емкости 0,22–0,23 мг \times \times экв/г приходится на ионы Al^{3+} , остальные 0,45–0,44 мг·экв/г – на ионы H^+ . По мере «старения» кислых форм содержание Al^{3+} на их обменных центрах растет, а протонов уменьшается [7]. Каталитическая активность H , Al-форм слоистых силикатов существенно выше таковой у природных натриево-кальциевых образцов этих материалов [8, 9].

При обработке горячей 10–20 %-ной соляной кислотой, как и другими горячими кислотами, происходит разрушение исходного минерала и образование каталитически активного продукта, обогащенного аморфным SiO_2 с примесями Al_2O_3 и Fe_2O_3 . По данным химического анализа, в результате активации кырджалийского монтмориллонита 20 %-ной HCl в течение 6 ч при 98° получается продукт, содержащий 76 % SiO_2 , 7 % Al_2O_3 , 1,6 % Fe_2O_3 . Его удельная поверхность составляет 200 м²/г. На обменных центрах активированного образца ($E \approx 0,45$ мг·экв/г) находятся ионы Al^{3+} . Это совпадает с результатами, полученными ранее [10]. Титрование бутиламином в неводной среде показывает, что активированный горячими минеральными кислотами монтмориллонит обладает повышенной, по сравнению с исходными образцами минерала, кислотностью [11].

В качестве катализируемого вещества использовали болгарский бальзамовый скипидар, содержащий, %: а-пинена 64, β-пинена 24, дипентена 5, камфена 1 и небольшие количества n-цимола, γ -терпинена,

β -мирцена, Δ^3 -карена и других терпенов. Таким образом, скрипидар характеризуется высоким содержанием пиненов (до 90 %), что делает его особенно перспективным сырьем для получения камфена.

Каталитическую изомеризацию проводили при 125—135 и 155—165°, различном расходе предварительно высушенного катализатора и различном времени контакта скрипидар — катализатор. Реакционную смесь непрерывно перемешивали магнитной мешалкой в колбе, снабженной обратным холодильником. Определенную температуру поддер-

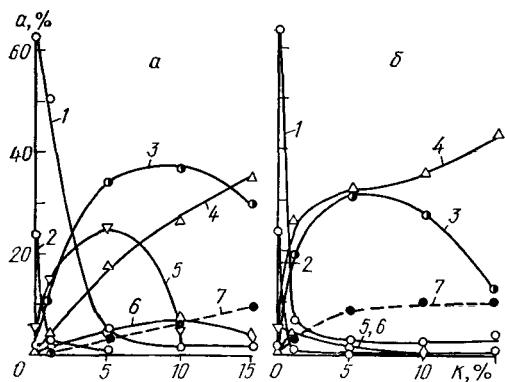


Рис. 2. Изменение содержания компонентов скрипидара после его каталитической изомеризации при 125—135° (а) и 155—165° (б) в течение 2 ч в присутствии различных количеств (K, мас. %) H, Al-формы монтмориллонита, полученной обработкой исходного минерала 5 %-ной HCl при 25°: 1 — α -пинен; 2 — β -пинен; 3 — камфен; 4 — n -цимол + γ -терпинен; 5 — цинеол; 7 — сабинен.

живали электронагревателем, снабженным контактным термометром. После окончания процесса изомеризат отделяли от катализатора фильтрованием. Состав изомеризата определяли методом газо-жидкостной хроматографии [12, 13] на хроматографе «Фрактова GV-200» фирмы «Карло-Эрба» (Италия) с пламенно-ионизационным детектором. Идентификацию компонентов хроматографируемой смеси проводили путем

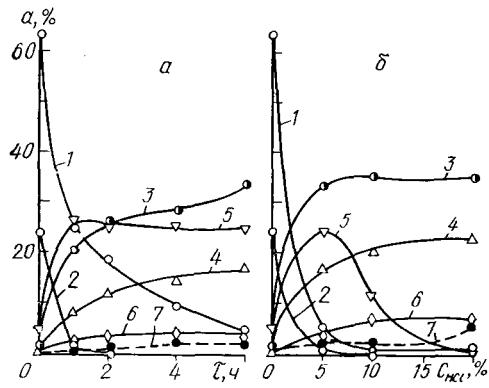


Рис. 3. Изменение содержания компонентов скрипидара после его изомеризации при 125—135° в присутствии 5 мас. % H, Al-формы монтмориллонита, полученной обработкой исходного минерала HCl при 25°: а — при различном времени изомеризации, минерал обработан 5 %-ной HCl; б — H, Al-форма минерала получена его обработкой HCl различной концентрации, время изомеризации 6 ч. (Обозначения кривых те же, что и на рис. 2.)

сравнения времен удерживания эталонных и идентифицируемых веществ (метод метки [13]). Для определения содержания компонентов в смеси применяли метод внутренней нормализации [12]. Процентное содержание i -го компонента находили по формуле

$$a_i = \frac{S_i}{\sum_{i=1}^n S_i} \cdot 100 \%,$$

где S_i — площадь пика i -го компонента, а $\sum_{i=1}^n S_i$ — сумма площадей всех пиков хроматограммы. Для определения площадей отдельных пиков и всей хроматограммы использовали интегратор.

Из рис. 1—3 и данных таблицы видно, что выход тех или иных продуктов изомеризации зависит от типа используемого катализатора, его количества, времени и температуры изомеризации. При использо-

вании в качестве катализатора изомеризации активированного горячей соляной кислотой монтмориллонита максимальный выход наиболее ценных изомеризатов камфена и *n*-цимола наблюдается на образцах, полученных обработкой исходного минерала разбавленной (2—5 %-ной) HCl. Разрушение структуры монтмориллонита при воздействии на минерал кислоты такой концентрации еще невелико, и на обменных центрах конечного продукта наряду с ионами Al^{3+} присутствуют протоны. Однако по мере повышения концентрации обрабатывающей кислоты

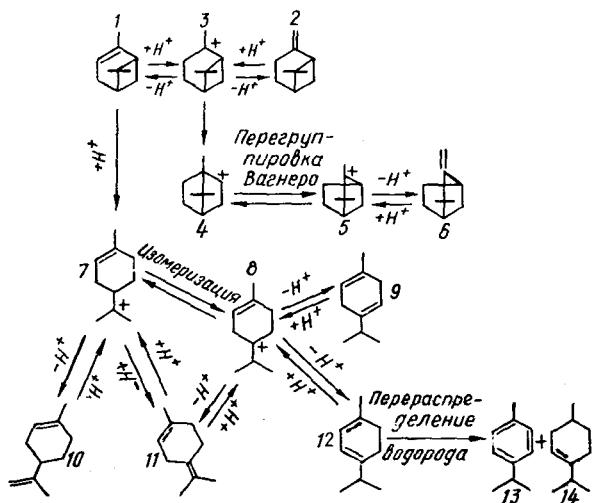


Рис. 4. Схема изомеризации α - и β -пинена в камфен и *n*-цимол: 1 — α -пинен; 2 — β -пинен; 3 — пинилкарбониевый катион; 4 — изокамфилкарбониевый катион; 5 — камфен; 6 — α -терпенилкарбониевый катион; 7 — α -карбониевый катион; 8 — γ -терпинен; 9 — β -терпинен; 10 — дипентен; 11 — терпинолен; 12 — α -терпинен; 13 — *n*-цимол; 14 — Δ^3 -*n*-ментен.

кислотность конечного продукта все в большей степени определяется аprotонными обменными и координационно насыщенными Al^{3+} -центрами. Использование этих образцов в качестве катализаторов реакции изомеризации скрипидара приводит к пониженному выходу камфена и *n*-цимола несмотря на увеличение удельной поверхности катализатора до 200 m^2/g . Этот факт служит доказательством того, что катализитическое превращение α - и β -пиненов в камфен и *n*-цимол проходит на протонных кислых центрах поверхности алюмосиликатов.

Следовательно, для большего выхода целевых продуктов камфена и *n*-цимола катализитическую изомеризацию скрипидара рационально проводить на H, Al-образцах монтмориллонита, полученных обработкой исходного минерала кислотой при комнатной температуре. Действительно, данные рис. 2, 3 показывают, что в зависимости от условий проведения процесса с применением H, Al-монтмориллонита выход камфена достигает 35—38 %, а *n*-цимола — свыше 40 %. При 125—135° реакция изомеризации идет преимущественно с образованием камфена, при 155—165° — с образованием *n*-цимола (см. рис. 2). Для достижения максимального выхода камфена при минимальном содержа-

Состав изомеризатов, полученных в результате 6-часового контакта скрипидара с 5 мас. % монтмориллонита, активированного HCl при 95—98° (температура изомеризации 125—135°)

Концентрация HCl, %	Время активации, ч	Компонент, мас. %								
		α -Пинен	β -Пинен	Камфен	Дипентен	n -Цимол + γ -терпинен	Цинеол	β -Мицлен + Δ^3 -карен	Сабинен	β -Феландрен
2	0,5	6,45	0,15	36,60	12,90	17,35	4,60	1,75	—	0,35
2	6,0	1,20	—	39,20	0,50	20,60	2,90	—	5,80	—
5	6,0	0,85	0,50	34,00	0,90	25,75	2,55	—	6,15	—
10	1,0	6,85	0,60	24,55	4,00	16,90	3,70	0,45	3,60	1,05
10	3,0	7,90	0,70	24,55	0,70	18,20	4,00	—	4,15	0,45
10	6,0	8,30	0,55	24,35	2,30	18,00	6,15	—	3,35	0,40
20	6,0	6,82	0,35	33,45	22,65	10,85	2,90	1,65	—	0,65

нии в изомеризате *n*-цимола монтмориллонит следует обрабатывать 5 %-ной HCl, добавлять полученный катализатор в скрипидар в количестве 5 мас.% и реакционную смесь нагревать 6 ч при 125—135°.

Механизм реакций изомеризации α - и β -пиненов [3] схематически представлен на рис. 4. Присоединением протона по двойной связи оба пинена превращаются в пинилкарбониевый кation. Последний необратимо переходит в борнилкарбониевый кation, затем, претерпевая перегруппировку Вагнера, он превращается в изокамфилкарбониевый кation, который, отщепляя протон, переходит в камфен.

Если каталитическое превращение α -пинена начинается с присоединения протона к четырехчленному циклу, то образуется α -терпинилкарбониевый кation. Отщепляя протон, он превращается в смесь дипентена (лимонена) и терпинолена. Последний в результате вторичных реакций переходит в α - и γ -терпинены. Реакция перераспределения водорода в α -терпинене приводит к образованию *n*-цимола и Δ^3 -*n*-ментена.

1. Краткая химическая энциклопедия: В 5-ти т.— М.: Сов. энциклопедия, 1967.— Т. 5, с. 110—114.
2. Справочник лесохимика / М. И. Глухарева, Н. П. Дроздов, Л. А. Ермакова и др.— М.: Лесная промышленность, 1974.— 372 с.
3. Рудаков Г. А. Химия и технология камфары.— М.; Л.: Гослесбумиздат, 1961.— 224 с.
4. Овчаренко Ф. Д. Гидрофильность глинистых минералов.— Киев: Изв-во АН УССР, 1961.— 292 с.
5. Мороз И. И., Комская М. С., Сивчиков М. Г. Справочник по фарфоро-фаянсовой промышленности.— М.: Легкая индустрия, 1976.— 296 с.
6. Васильев Н. Г. Интерпретация кривых кондуктометрического титрования кислых форм каолинита.— Колloid. журн., 1972, 34, № 4, с. 601—603.
7. Васильев Н. Г. Овчаренко Ф. Д. Химия поверхности кислых форм природных слоистых силикатов.— Успехи химии, 1977, 46, № 8, с. 1488—1511.
8. Hawthorne D. G., Solomon D. H. Catalytic activity of sodium kaolinites.— Clays and Clay Miner., 1972, 20, N 2, p. 75—78.
9. Брык М. Т. Полимеризация на твердой поверхности неорганических веществ.— Киев: Наук. думка, 1981.— 288 с.
10. Тарасевич Ю. И., Васильев Н. Г., Годованая О. Н. О природе обменной кислотности активированного минерального кислотами монтмориллонита.— Колloid. журн., 1973, 35, № 3, с. 595—598.
11. Тарасевич Ю. И., Овчаренко Ф. Д. Адсорбция на глинистых минералах.— Киев: Наук. думка, 1975.— 351 с.
12. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. А. В. Киселева и В. П. Древинга.— М.: Изд-во МГУ, 1973.— 447 с.
13. Холькин Ю. И. Хроматография в химии древесины.— М.: Лесная промышленность, 1976.— 288 с.

Институт колloidной химии и химии воды
им. А. В. Думанского АН УССР
Высший институт народного хозяйства им. Д. Благоева (НРБ)

Поступила
11 мая 1982 г.

УДК 546.882.65:541.454:54—161

ОСОБЕННОСТИ СОСТОЯНИЯ ВОДЫ В СОВМЕСТНООСАЖДЕННЫХ ГИДРОКСИДАХ РЗЭ И НИОБИЯ

А. М. Сыч, Р. В. Максакова, А. М. Калиниченко

Использование совместноосажденных гидроксидов (СОГ) при синтезе оксидных соединений с особыми свойствами имеет ряд преимуществ перед обычным керамическим методом. Кроме снижения энергетических затрат указанный вариант синтеза позволяет значительно улучшить гомогенность конечного продукта и обеспечивает хорошую воспроизводимость заданных свойств. Особенности строения СОГ в основном зависят от двух факторов: высокого диспергирования исходных компонентов на ионно-молекулярном уровне и глубокого химического взаимодействия между компонентами на различных уровнях в процессе формирования СОГ [1].