

ПОЛУЧЕНИЕ ЦИС-ПИНАНА ПУТЕМ ГИДРИРОВАНИЯ СКИПИДАРА В РАСТВОРЕ ЭТАНОЛА

И. А. Козлов¹, А. В. Игнатов¹, Л. А. Кузнецов¹, Ю. А. Пинчук¹,
А. Б. Радбиль², И. С. Ильичев², А. А. Шалашова³, Е. А. Маврина³

¹АО «Русский катализатор»

²«Управляющая компания БХХ «Оргхим», АО

³НИИ химии ФГАОУ ВО «Нижегородский университет им. Н. И. Лобачевского»

Поступила в редакцию 09.11.2015 г.

Аннотация. Изучено гидрирование раствора очищенного сульфатного скипидара в этаноле на высокопористом ячеистом палладиевом катализаторе в интервале температур 105-125 °С и при давлении водорода 0.9-1.5 МПа. Получен цис-пинан с выходом 98%, определены оптимальные условия процесса: температура 110 °С, давление водорода 1.1 МПа, катализатор 2.5% Pd с подложкой ZnO нанесенной на γ -Al₂O₃.

Ключевые слова: гидрирование, гетерогенный катализ, скипидар, α -пинен, цис-пинан, высокопористые ячеистые катализаторы

Abstract. Purified sulfate turpentine hydrogenation on cellular highly porous catalysts in ethanol solutions was studied for temperatures 105-125 °C and hydrogen pressure 0.9-1.5 MPa. Cis-pinane was synthesized with yield 98% and process optimum conditions were found as temperature 110 °C, hydrogen pressure 1.1 MPa, catalyst 2.5% Pd with ZnO layer on γ -Al₂O₃.

Keywords: hydrogenation, heterogeneous catalysis, turpentine, α -pinene, cis-pinane, cellular highly porous catalysts.

Сульфатный метод переработки древесины для получения целлюлозы является самым применяемым в мире, так как он позволяет применять практически любые виды древесины, и является экономически выгодным из-за возможности регенерации химикатов. Органическим отходом такой переработки является сульфатный скипидар, который на территории стран СНГ в основном используется как растворитель. Методы глубокой химической переработки сульфатного скипидара подробно рассмотрены в [1, 2].

В нашей работе рассматривается метод переработки сульфатного скипидара гидрированием на палладиевом катализаторе. Сульфатный скипидар содержит не менее 60% α -пинена [3] – непредельного бициклического терпена состава C₁₀H₁₆. При гидрировании α -пинена образуется смесь транс- и цис-изомеров пинана. Последний имеет особый практический интерес. Цис-пинан

используется как промежуточный продукт в синтезе линалоола, нерола и гераниола [3], которые в свою очередь являются полупродуктами для синтеза ряда ценных веществ.

Механизм каталитического гидрирования двойной С-С связи хорошо изучен и описан [4]. В основном восстановление проводят с использованием гетерогенных катализаторов в интервале давлений 0.1-15.0 МПа и, как правило, нагрее до 50-200 °С. В качестве катализаторов обычно используют металлы платиновой группы, никель и кобальт [4-7]. В последние годы наблюдается повышенный интерес к использованию в качестве катализаторов наночастиц перечисленных выше металлов. Это позволяет значительно снизить давление до 0.1 МПа и температуру до 30-70 °С [8, 9]. Однако промышленное использование таких катализаторов затруднено из-за сложности и дороговизны их производства.

Еще одним подходом в области гетерогенного катализа, примененным, в том числе, в нашей работе, является использование блочных высокопористых ячеистых катализаторов, которые

© Козлов И. А., Игнатов А. В., Кузнецов Л. А., Пинчук Ю. А., Радбиль А. Б., Ильичев И. С., Шалашова А. А., Маврина Е. А., 2016

представляют собой керамический каркас, полученный дублированием полимерной матрицы пенополиуретана. На этот каркас наносится подложка из оксидов различных металлов для увеличения поверхности, а затем каталитически активный металл [10-12]. Подобные катализаторы хорошо показали себя в процессах гидрирования и позволяют упростить процесс за счет исключения стадии фильтрования [13-15].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовался скипидар сульфатный очищенный Усть-Илимского лесопромышленного комплекса (УИС) ТУ 2416-010-80255613-2007, предварительно очищенный от сернистых соединений по методике, описанной в [16]. Содержание серы после очистки не превышало 50 ppm.

Гидрирование УИС проводили на высокопористом ячеистом катализаторе с активной подложкой из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, а также оксидов кальция и цинка, и активным металлом. В качестве каталитически активного металла использовали никель (до 10% масс.) или палладий (0.5-3.0% масс.). Катализаторы были изготовлены согласно [12].

Гидрирование УИС осуществляли следующим образом.

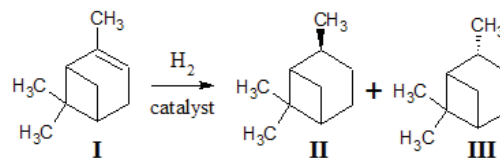
В стальной реактор объемом 300 мл помещали 100 мл раствора УИС в этаноле (содержание УИС не более 2% об.), затем с помощью крестовин и шайб устанавливали блочный катализатор так, чтобы он не соприкасался с жидкой фазой, пока реактор находится в вертикальном положении. Воздух из реактора удаляли 3-4 продувками водородом, после чего устанавливали начальное давление 0.9-1.5 МПа, которое поддерживали в течение всего эксперимента. Необходимую температуру поддерживали с помощью электрообогрева. Перемешивание реакционной массы происходило за счет возвратно-поступательного движения реактора в горизонтальном положении с частотой 120-160 об/мин. Среднее время одного эксперимента составляло 1-2 ч. После окончания гидрирования реактор переводили в вертикальное положение и выдерживали 45 мин, давая жидкости полностью стечь с блочного катализатора. Затем из реактора извлекали катализатор, после чего выливали раствор. Катализатор регенерировали в муфельной печи при 500-600 °С в течение 5-6 часов. Количество регенераций одного катализатора без заметного снижения его активности составляло не менее 10 раз.

Количественный анализ состава скипидара и продуктов реакции проводили методом газовой хроматографии на приборе «Кристалл-Люкс 4000М» с пламенно-ионизационным детектором. Капиллярная колонка ZB-1 длиной 30 м и внутренним диаметром 0.25 мм; неподвижная фаза ZB-1; толщина слоя фазы 0.25 мкм; температура испарителя – 250 °С, детектора – 250 °С; программирование температуры колонки от 50 (выдержка при начальной температуре – 5 минут) до 240 °С со скоростью 4 градуса в минуту; расход газа-носителя азота – 20 мл/мин; расход водорода – 60 мл/мин; расход воздуха – 470 мл/мин.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Гидрирование двойной С-С связи, как правило, идет в присутствии гетерогенного катализатора, например, никелевого или палладиевого [4]. В нашей работе были применены блочные высокопористые ячеистые аналоги широко распространенных в лабораторной практике катализаторов, таких как никель Ренея или палладий на твердом носителе. При приготовлении никелевого катализатора в качестве подложки, предварительно наносимой на керамический каркас, был нанесен $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. В случае палладиевого катализатора поверх подложки из оксида алюминия наносили дополнительный слой из оксида кальция или цинка, чтобы убрать небольшую кислотность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и исключить процесс изомеризации α -пинена в присутствии Pd [4].

Присоединение водорода по двойной связи при гидрировании α -пинена (I) может приводить к образованию цис- (II) и транс-пинана (III) в зависимости от условий процесса. Химические свойства оптических и конформационных изомеров близки [3], поэтому в нашей работе рассматривались только рацемические смеси цис- и транс-изомеров.



На иллюстрации (рис. 1) графически представлена зависимость выхода цис- и транс-пинана от природы использованного катализатора и подложки. Применение никеля в данном процессе нецелесообразно из-за низкого суммарного выхода пинана, который объясняется тем, что условия процесса (120 °С, 1.5 МПа) недостаточны для активации никеля. При использовании палладие-

вых катализаторов значительно лучший результат дало использование образца с подложкой из оксида цинка. Это связано с особенностью изготовления катализатора с подложкой из CaO, которая при обжиге в печи значительно хуже закрепляется на поверхности носителя, что приводит к механическим потерям палладия с поверхности катализатора в ходе процесса гидрирования.

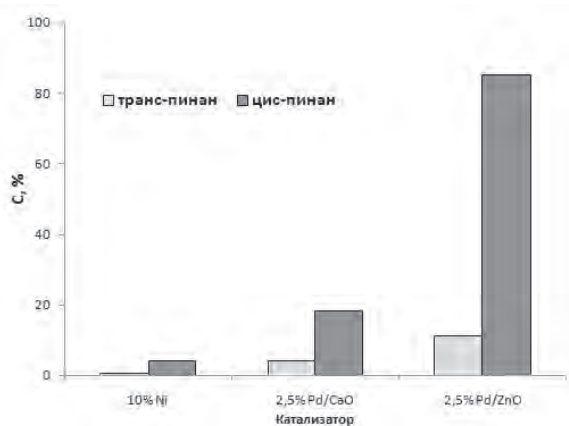


Рис. 1. Зависимость выхода цис- и транс-пинана от типа катализатора, используемого при гидрировании скипидара

В нашей работе было рассмотрено гидрирование УИС на катализаторе с подложкой ZnO с содержанием Pd 2.5% масс., в интервале температур 105-125 °C (рис. 2). Показано, что суммарный выход двух пространственных изомеров пинана при изменении температуры реакции практически не изменяется и остается стабильно высоким ~96.5-98%. Однако соотношение цис- и транс-пинана в конечном продукте зависит от температуры. Так, при 105-110 °C получен наиболее высокий выход цис-пинана (~87-88%), а его соотношение к транс-изомеру составило 9:1. При увеличении температуры до 115-120 °C выход цис-пинана снижается до ~81.5% за счет увеличения выхода транс-пинана, соотношение цис- и транс-изомеров составило 5.5:1. Эти данные подтверждаются классическими представлениями о том, что в присутствии палладиевого катализатора изомеризация веществ возрастает с увеличением температуры. При дальнейшем увеличении температуры (125 °C) выход цис-пинана снова несколько увеличивается (~85%), что объясняется, по-видимому, тем, что происходит частичная изомеризация других продуктов, входящих в состав УИС.

Согласно классическим представлениям о катализе, увеличение начального давления реакции

приводит к увеличению скорости гидрирования и, как следствие, к увеличению выхода целевого продукта. В нашей работе было рассмотрено гидрирование УИС на катализаторе с подложкой ZnO с содержанием Pd 2.5% масс., в интервале давлений 0.9-1.5 МПа (рис. 3). Показано, что при начальном давлении 0.9 МПа суммарный выход двух пространственных изомеров пинана составляет 90%, а при увеличении давления до 1.1-1.5 МПа возрастает до ~95-98%. При этом выход целевого цис-изомера достигает максимума (88%) при 1.1 МПа, а затем имеет небольшое снижение до 80-83% при 1.3-1.5 МПа.

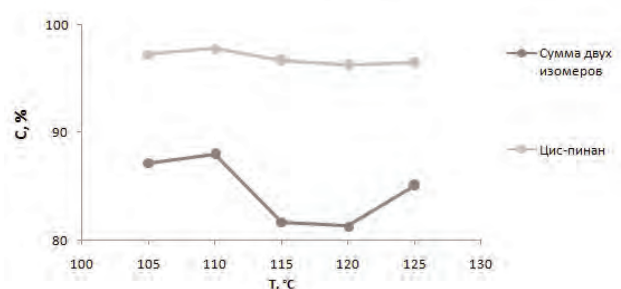


Рис. 2. Зависимость выхода продуктов гидрирования УИС от температуры процесса

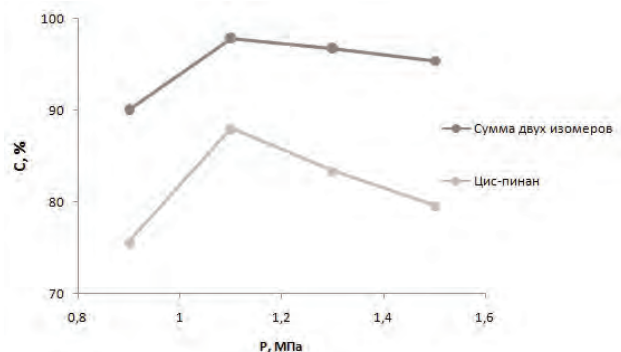


Рис. 3. Зависимость выхода продуктов гидрирования УИС от начального давления процесса

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен и реализован эффективный способ гидрирования раствора УИС в этаноле с получением целевого продукта цис-пинана с выходом 98%. Показана зависимость выхода цис-пинана от температуры и начального давления процесса. Определены оптимальные параметры процесса, позволяющий получить максимальный выход цис-пинана: температура 110 °C, давление 1.1 МПа, катализатор 2,5% Pd с подложкой ZnO нанесенной на γ -Al₂O₃.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Образования и Науки РФ в рамках проекта «Создание высокотех-

Козлов И. А., Игнатов А. В., Кузнецов Л. А., Пинчук Ю. А., Радбиль А. Б., Ильичев И. С., Шалашова А. А., Маврина Е. А. нологического производства», реализуемого по постановлению Правительства №218 (договор №02.G25.31.0073).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Радбиль А. Б. Разработка научно-прикладных основ технологических процессов глубокой переработки скипидара и внедрение их в производство: дисс. докт. техн. наук / А.Б. Радбиль. — Красноярск, 2009. — 386 с.
2. Сульфатный скипидар как возобновляемое сырье для получения новых химических материалов / А. Б. Радбиль [и др.] // Вопросы химии и химической технологии. — 2013. — № 5. — С. 147-154
3. Ильина И. И. Каталитический синтез душистых веществ из растительных монотерпенов / И. И. Ильина, Н. В. Максимчук, В. А. Семиколонов // Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева. — 2004. — Т. XLVIII, № 3. — С. 38-53.
4. Rylander P. N. Hydrogenation Methods / P. N. Rylander. — USA: Academic Press Inc., 1985. — P. 193.
5. Кулажанов К. С. Гидрирование алкенов на Pd-черни в универсальном буферном растворе под давлением водорода / К. С. Кулажанов, Т. О. Омаркулов, М. Ш. Сулейменова // Вестник КазНУ. — 2011. — № 4. — С. 153-156
6. Catalytic Hydrogenation of Aromatic Compounds in the Liquid Phase / M. Králik [et al.] // Journal of Chemistry and Chemical Engineering. 2012. — Vol. 6. — P. 1074-1082.
7. Исаева В. И. Применение металлорганических каркасных структур в катализе (обзор) / В. И. Исаева, Л. М. Кустов // Нефтехимия. — 2010. — Т. 50, № 3. — С. 179-193.
8. Изучение гидрирования алкенов на наночастицах никеля в изопропанолe при атмосферном давлении водорода / В. Н. Мохов [и др.] // Известия ВолгГТУ. — 2013. — Т. 10. № 4. — С. 84-91.
9. Наноразмерные частицы в катализе: получение и использование в реакциях гидрирования

АО «Русский катализатор»

Козлов И. А., к. т. н., руководитель МРК АО «Русский катализатор»

E-mail: noateq@gmail.com

Игнатов А. В., инженер-исследователь

E-mail: aleksandrignatov@yandex.ru

Кузнецов Л. А., инженер-исследователь

E-mail: kuznetcov@mail.ru

и восстановления (обзор) / Ю. В. Попов [и др.] // Известия ВолгГТУ. — 2014. — Т. 12, № 7. — С. 5-44.

10. Козлов А.И. Блочные ячеистые катализаторы и перспективы их использования в химии и технологии нитросоединений / А.И. Козлов, В.Л. Збарский, В.Н. Грунский — М.: РХТУ им. Д.И.Менделеева, 2009. — 119 с.

11. Способ изготовления высокопористых ячеистых керамических изделий / А. И. Козлов [и др.] // Пат. 2294317 Рос. Федерация. Заявитель и патентообладатель Закрытое акционерное общество «Русский катализатор». Заявл. 14.10.2004. Оpubл. 27.03.2006.

12. Пат. 2333795 РФ. Высокопористый ячеистый катализатор для процессов жидкофазного гидрирования / А. И. Козлов [и др.]; Заявитель и патентообладатель Закрытое акционерное общество «Русский катализатор». Заявл. 29.09.2005. Оpubл. 10.04.2007.

13. Селективное гидрирование дибензальацетона на высокопористом ячеистом палладиевом катализаторе / О. В. Стародубцева [и др.] // Химическая промышленность сегодня. — 2012. — № 8. — С. 11-17.

14. Пат. 2278140 РФ.Способ гидрирования канифоли в реакторе с блочным ячеистым катализатором / Т. И. Долинский [и др.]; Заявитель и патентообладатель Закрытое акционерное общество «Торговый дом «Оргхим». Заявл. 03.12.2003. Оpubл. 10.06.2005.

15. Пат. 2309142 РФ. Способ каталитического нитрования ароматических соединений на ячеистом высокопористом катализаторе / А. И. Козлов [и др.]; Заявитель и патентообладатель Открытое акционерное общество «Химпром». Заявл. 28.12.2005. Оpubл. 27.10.2007.

16. Глубокая очистка скипидара от сернистых соединений / И. С. Ильичев [и др.] // Вестник Нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского. — 2014. — № 1. — С. 110-114.

“Russky Katalizator” JSC

Kozlov I. A., PhD, Head of Moscow Department

E-mail: noateq@gmail.com

Ignatov A. V., Research Engineer

E-mail: aleksandrignatov@yandex.ru

Kuznetsov L. A., Research Engineer

E-mail: kuznetcov@mail.ru

Получение цис-пинана путем гидрирования скипидара

*Пинчук Ю. А., инженер-исследователь
E-mail: yuri.pinchuk85@mail.ru*

*Pinchuk Yuri A., Research Engineer
E-mail: yuri.pinchuk85@mail.ru*

*«Управляющая компания БХХ «Оргхим», АО
Радбиль А. Б., д. т. н., директор по развитию
и маркетингу
E-mail: a.radbil@orgkhim.com*

*“ORGKHM Biochemical Holding Management
Company” JSC
Radbil A. B., PhD, Development and Marketing
Director
E-mail: a.radbil@orgkhim.com*

*Ильичев И. С., к. х. н., руководитель блока раз-
вития лесохимии
E-mail: i.ilichev@orgkhim.com*

*Ilichev Iliia S., PhD, Head of Forest Chemistry
Development Unit
E-mail: i.ilichev@orgkhim.com*

*НИИ Химии ННГУ им. Н.И.Лобачевского
Шалашова А. А., младший научный сотрудник
E-mail: aleksa-a1989@mail.ru*

*Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod
Shalashova A. A., Junior Research Scientist
E-mail: aleksa-a1989@mail.ru*

*Маврина Е. А., младший научный сотрудник
E-mail: ekaterina.mawrina@yandex.ru*

*Mavrina E. A., Junior Research Scientist
E-mail: ekaterina.mawrina@yandex.ru*