УДК 666.715.4/7 + 547.596.4 + 547.596.7
DOI: 10.35211/1990-5297-2020-5-240-11-15

Ю. В. Попов, Н. В. Немцева, К. В. Щербакова, В. М. Мохов, Д. Н. Небыков

**ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ГИДРИРОВАНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ МОНОТЕРПЕНОВ
В ПАРОГАЗОВОЙ ФАЗЕ В ПРИСУТСТВИИ НАНЕСЕННЫХ
НА γ - Al_2O_3 НАНОЧАСТИЦ НИКЕЛЯ**

Волгоградский государственный технический университет

E-mail: nervvwho@gmail.com

Изучен процесс гидрирования природных монотерпенов, таких как α -пинен, цитронеллаль, камфен при катализе наночастицами никеля на γ - Al_2O_3 в непрерывном режиме, в газовой фазе проведения реакции. Показано, что при проведении процесса в парогазовой фазе выход основного продукта достигает 90 %.

Ключевые слова: гидрирование, нанокатализ, никель, монотерпены.

Терпены – распространенные в природе органические соединения, построенные из звеньев изопрена – 2-метилбутадиена-1,3, имеющего формулу C_5H_8 [1]. Терпены и их производные (терпеноиды) содержатся в самых различных объектах животного и растительного происхождения, например, в скипидаре и талловых продуктах, получаемых в целлюлозно-бумажной промышленности. Так, мировое производство скипидарных масел в настоящее время составляет около 530 тыс. тонн в год [2].

Терпены и терпеноиды находят широкое применение в химической промышленности, где они являются важным источником сырья и промежуточных продуктов для производства большого ряда ароматизаторов и отдушек, например, парфюмерная промышленность потребляет около 130 тыс. тонн пиненов в год. Одним из ключевых этапов переработки терпенового сырья в парфюмерии и пищевой промышленности является процесс гидрирования, так как соответствующие гидрированные продукты обладают более мягкими, нежными и приятными ароматами, в то время как сами терпены обладают достаточно резкими и сильными запахами.

Известен способ жидкофазного гидрирования смеси терпенов, в состав которой входили п-цимол, дипентен, γ -терпинен, терпинолен, α -пинен, камфен, Δ^3 -карен, 1,4- и 1,8-цинеол в присутствии палладия (до 1,0 % масс) нанесенного на γ - Al_2O_3 . Процесс проводили при температуре 125 °С и давлении водорода не менее 3,0 МПа в течение 4–5 ч. В ходе исследования был получен следующий состав продуктов: п-ментан = 56,9 %, пинан = 5,7 %, изокамфан = 14,1 % [3].

В работе [4] описана изомеризация α -пинена до лимонена, α -терпинена и терпинолена на сульфатированном диоксиде циркония. Катализатор готовили пропиткой гидроксидом циркония с необходимым количеством серной кислоты и последующем его прокаливании при температуре 600 °С в течение 4 часов.

В процессе гидрирования α -пинена образуются два изомера: цис- и транс-пинан. Селективное гидрирование α -пинена до цис-пинана возможно в присутствии наночастиц рутения (Ru) при давлении 2–4 МПа. Селективность по цис-пинану около 99 % [5–7].

В патенте [8] описан катализатор для гидрирования природных монотерпенов, представляющий собой наночастицы никеля, нанесенные на AlPO_4 . Полученный катализатор используют для реакции гидрирования α -пинена, лимонена и цитронеллала. Выход основных продуктов составлял 85 % и более.

Основным продуктом гидрирования цитронеллала является ментол. В работе [9] описан процесс гидрирования цитронеллала в присутствии никеля на природном цеолите при температуре 120 °С и давлении 0,5 МПа. Синтез проходит в две стадии: изомеризация цитронеллала в изопулегол и гидрирование изопулегола в ментол соответственно.

Ранее нами были проведены исследования процесса трехфазного гидрирования непредельных циклических углеводородов [10]. Исследование проводили в присутствии наночастиц металлов переменной валентности (никеля, кобальта, меди и железа) нанесенных на различные носители: активированный уголь RX3Extra, γ - Al_2O_3 , цеолит NaX, катионообменную смолу марки Purolite CT-175. Катализаторы

восстанавливали тетрагидроборатом натрия и гидразин моногидратом. Гидрирование α -пинена проводили при 2-кратном избытке водорода и условном времени пребывания субстрата 0,087 ч·кг_{кат}/моль. В результате проведенных исследований было обнаружено, что наиболее активным и стабильным катализатором из изученных является нанесенный $\text{Ni}^0/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, восстановленный NaBH_4 , на котором выход основного продукта достигал 98 %.

В продолжении исследований процесса гидрирования α -пинена нами был изучен данный процесс в условиях парогазовой фазы в присутствии катализатора $\text{Ni}^0/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Процесс проводили в реакторе типа Parag 5400 Tubular Reactor System, представляющий собой стальную трубку длиной 0,5 м, внутренним диаметром 7 мм, помещенную в электрическую печь. Процесс проводили при атмосферном давлении, температуре 160 °С, двукратном избытке водорода, расход α -пинена 3,6 мл/ч (0,0113 моль/(кг(kt)·ч). Основным продуктом гидрирования α -пинена является пинан, образующийся в виде двух изомеров (цис- и транс-пинан). При этом наблюдается отсутствие побочных продуктов. Катализатор проявляет высокую каталитическую активность в течение 3 ч, после чего наблюдается образование продуктов изомеризации, которые исчезают после продувки реактора водородом. Выход пинана составил 99 %.

Так как катализатор $\text{Ni}^0/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ проявил высокую каталитическую активность в процессе гидрирования α -пинена, авторами было проведено гидрирование камфена в аналогичных условиях. Катализатор $\text{Ni}^0/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в процессе гидрирования камфена в условиях системы газ–жидкость–твердый катализатор не проявляет заметной каталитической активности, а в условиях парогазовой фазы происходит гидрирование камфена до пинана (в виде двух изомеров). Так как не наблюдается образование продукта гидрирования камфена (т. е. камфана) то, предположительно, из-за наличия кислотных центров на изучаемом носителе скелетная изомеризация изучаемого терпена протекает быстрее, чем гидрирование, что приводит к образованию пинана с выходом до 97 %.

Был изучен процесс гидрирования монотерпенов с функциональными группами в парогазовой фазе на примере цитронеллала. Процесс гидрирования цитронеллала проводили при температуре 210 °С, атмосферном давлении, 4-кратном избытке водорода, расход цитронеллала 3,6 мл/ч (0,0122 моль/(кг(kt)·ч). Целевым продуктом реакции гидрирования цитронеллала является ментол [11].

Представленный выше катализатор можно использовать и для гидрирования линейных монотерпенов с функциональными группами (например, цитронеллаль). Было обнаружено, что в данных условиях конверсия исходного цитронеллала достигает 90 %, при этом образуется продукт селективного гидрирования карбонильной группы – цитронеллол, с выходом 24 %, и целевой продукт – ментол, образующийся циклизацией цитронеллала в изопулегол, с дальнейшим гидрированием, с выходом 66 %.

Результаты исследования показали, что катализатор $\text{Ni}^0/\text{Al}_2\text{O}_3$ обладает высокой каталитической активностью в процессах гидрирования некоторых монотерпенов в парогазовой фазе. В изученных условиях α -пинен селективно гидрируется до пинана с выходом 99 %. Также показано, что пинан можно получить из камфена в тех же условиях с выходом 97 %. Помимо этого, данный катализатор подходит и для совместного гидрирования $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{O}$ связей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хромато-масс-спектральный анализ был выполнен на приборе Saturn 2100 T/GC3900, ЭУ, 70ЭВ.

Количественный ГЖХ-анализ реакционной массы проводили на хроматографе «Кристаллюкс-4000М» $t_{\text{н}} = 100\text{--}210\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{исп}} = 250\text{ }^\circ\text{C}$, полярная колонка НР-5, $l_{\text{кол}} = 50\text{ м}$, $d_{\text{кол}} = 0.32\text{ мм}$, газ-носитель – азот, детектор – ПИД, $t_{\text{ПИД}} = 250\text{ }^\circ\text{C}$, растворитель – *n*-гексан.

Приготовление катализатора

Навеску носителя (2 г $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) пропитывали водным раствором хлорида никеля, приготовленным растворением 2 г $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 8 мл воды, в течение 1 суток. Пропитанный носитель отфильтровывали, промывали водой с последующей обработкой раствором тетрагидробората натрия NaBH_4 в воде при нагревании до $80\text{--}100\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 20–30 мин.

Методика проведения процесса гидрирования

Для проведения процесса использовали лабораторную установку Part 5400 Tubular Reactor System: реактор – стальная трубка (объем – 20 см^3 , длина – 0.5 м, внутренний диаметр – 7 мм), помещенная в электрическую печь (высота зоны нагрева – 300 мм). Источником водорода являлся генератор водорода ГВ-7 с регулируемой подачей газа. Процесс проводился при атмосферном давлении и температурах $160\text{ }^\circ\text{C}$ для α -пинена и камфена, $210\text{ }^\circ\text{C}$ для цитронеллала. В этом температурном интервале реакции осуществляются в парогазовой фазе.

Катализатор загружали в реактор во влажном виде, сверху засыпали инертный носитель (кварцевая насадка той же фракции) слоем толщиной 100 мм, после чего осушали от воды в токе водорода при $130\text{ }^\circ\text{C}$ непосредственно перед реакцией в течение 1–1.5 ч. После подготовки катализатора в реактор при заданной температуре дозировали исходное соединение и требуемое количество водорода прямотоком сверху вниз.

Гидрирование α -пинена на катализаторе $\text{Ni}^0/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Пинан. Процесс проводили на 2 г катализатора при $160\text{ }^\circ\text{C}$, мольным соотношением водород : алкен = 2 : 1; расход реагентов: алкен – 0.023 моль/ч, водород – 0.046 моль/ч; условное время пребывания – $0.043\text{ ч} \cdot \text{кг}_{\text{кат}}/\text{моль}$. Конвер-

сия α -пинена 99 %. Селективность по пинану 100 %. Выход пинана 99 %. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e ($I_{\text{отн}}$, %): 138(3) $[M]^+$, 95(91), 81(93), 67(100), 55(58), 41(34).

Гидрирование камфена на катализаторе $Ni^0/\gamma-Al_2O_3$

Пинан. Процесс проводили на 2 г катализатора при 160 °С, мольным соотношением водород : алкен = 2 : 1; расход реагентов: алкен – 0.023 моль/ч, водород – 0.046 моль/ч; условное время пребывания – 0.043 ч·кг_{кат}/моль. Конверсия камфена 98 %. Селективность по пинану 99 %. Выход пинана 97 %. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e ($I_{\text{отн}}$, %): 138(3) $[M]^+$, 95(91), 81(93), 67(100), 55(58), 41(34).

Гидрирование цитронеллаля на катализаторе $Ni^0/\gamma-Al_2O_3$

Ментол. Процесс проводили на 2 г катализатора при 210 °С, мольным соотношением водород : алкен = 4 : 1; расход реагентов: алкен – 0.012 моль/ч, водород – 0.048 моль/ч; условное время реакции – 0.042 ч·кг_{кат}/моль. Конверсия цитронеллаля – 90 %. Селективность по ментолу – 73 %. Выход ментола – 66 %. Масс-спектр (ЭУ, 70эВ), m/e ($I_{\text{отн}}$, %): 138(30) $[M]^+$, 95(60), 83(27), 81(100), 69(7).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Войткевич, С. А. 865 душистых веществ для парфюмерии и бытовой химии / С. А. Войткевич. – М.: Пищевая промышленность, 1994. – 594 с.
2. Хейфиц, Л. А. Душистые вещества и другие продукты для парфюмерии / Л. А. Хейфиц, В. М. Дашунин. – М.: Химия, 1994. – 256 с.
3. Гидрирование некоторых непредельных циклических терпеновых углеводородов на высокопористом ячеистом палладиевом катализаторе / А. В. Игнатов [и др.] // Вестник Башкирского университета. – 2015. – Т. 20, № 4. – С. 1231–1235.
4. Comellia N. A. Isomerization of α -pinene, limonene, a-terpinene, and terpinolene on sulfated zirconia / N. A. Comellia, E. N. Ponzib, M. I. Ponzia // Journal of the American Oil Chemists' Society, V. 82, № 7, 2005, p. 531–535.
5. Xie L., Wang X., Yu F., Yuan B., Xie C., Yu S. Preparation of cis-pinane via α -pinene hydrogenation in water by using Ru nanoparticles immobilized in functionalized amphiphilic mesoporous silica // The Royal Society of Chemistry, V. 7, № 81, 2017, p. 51452–51459.
6. Пат. 107652154 Китай, МПК С 07 С 13/40. Method for catalyzing alpha-pinene hydrogenation by sodium niobate supported ruthenium catalyst to prepare cis-pinane / C. Wei. – Заявл. 22.09.2017; опублик. 02.02.2018.
7. Пат. 107649147 Китай, МПК С 07 С 5/03. Hydrogenation catalyst, application thereof and method using hydrogenation catalyst to catalyze alpha-pinene to prepare cis-pinane through hydrogenation / X. Minglin, W. Yongjun. – Заявл. 23.10.2017; опублик. 02.02.2018.
8. Пат. 105562047 Китай, МПК С 07 С 5/03. Preparation method and application of catalyst for natural monoterpene hydrogenation / W. Yaming, Univ Kunming Science & Tech. – Заявл. 06.01.2016; опублик. 11.05.2016.
9. Adilina I. B. One-pot synthesis of menthol from citronellal: application of citronella oil / I. B. Adilina, Tasrif, J. A. Laksmo, E. Agustian // J. Tek. Ind. Pert., V. 17, № 3, p. 69–73.
10. Коллоидные и наноразмерные катализаторы в органическом синтезе. XXII. Исследование процесса гидрирования циклоолефинов в трехфазной системе в присутствии нанесенных наночастиц металлов переменной валентности / Д. Н. Небыков, Ю. В. Попов, В. М. Мохов, С. Е. Латышова, К. В. Щербак, Н. В. Немцева, Е. В. Шишкин // Журнал общей химии. – 2019. – Т. 89, № 10. – С. 1479–1485.
11. Neatu F., Coman S., Parvulescu V. I., Poncelet G., Vos D. D., Jacobs P. Heterogeneous catalytic transformation of citronellal to menthol in a single step on ir-beta zeolite catalysts // Topics in Catalysis, V. 52, № 9, 2009, p. 1292–1300.

Yu. V. Popov, N. V. Nemtseva, K. V. Shcherbakova, V. M. Mokhov, D. N. Nebykov

**STUDY OF THE PROCESSES OF HYDROGENATION OF MONOTERPENES
IN THE STEAM-GAS PHASE IN THE PRESENCE
OF NICKEL NANOPARTICLES SUPPLIED ON γ -Al₂O₃**

Volgograd State Technical University

Abstract: The process of hydrogenation of natural monoterpenes, such as: α -pinene, citronellal, camphene by catalysis by nickel nanoparticles on Al₂O₃ in a continuous mode, in the gas phase of the reaction, was studied. It is shown that during the process in the gas phase, the yield of the main product reaches about 90 %.

Keywords: catalysis, nickel nanoparticles, supported catalysts, hydrogenation, monoterpenes.