

**UNIVERSITATEA “BABEȘ-BOLYAI”
Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică**

**STUDIUL IZOMERIZĂRII α -PINENULUI ÎN
CATALIZĂ HETEROGENĂ ACIDĂ**

Rezumatul tezei de doctorat

SZÜCS-BALÁZS JÓZSEF-ZSOLT

**Conducător științific:
Prof. Dr. MIRCEA VLASSA**

Cluj-Napoca

2011

UNIVERSITATEA "BABEȘ-BOLYAI"
Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică

STUDIUL IZOMERIZĂRII α -PINENULUI ÎN CATALIZĂ HETEROGENĂ ACIDĂ

Doctorand

SZÜCS-BALÁZS JÓZSEF-ZSOLT

Comisia:

Președinte: **Conf. Dr. Cornelia Majdik** – Decan, Facultatea
de Chimie și Inginerie Chimică, Cluj-Napoca

Conducător științific: **Prof. Dr. Mircea VLASSA**, Universitatea
"Babeș-Bolyai", Cluj-Napoca

Referenți: **CPI. Dr. Valer ALMĂȘAN**, Institutul Național
Pentru Cercetare-Dezvoltare pentru Tehnologii
Izotopice și Moleculare;

Prof.Dr. Vasile-Mircea DIUDEA, Universitatea
"Babeș-Bolyai", Cluj-Napoca;

Prof. Dr. Ion MANGALAGIU, Universitatea
"Alexandru Ioan Cuza", Iași;

Cuprins

Sumar	7
1. Introducere	8
1.1 α -Pinen	8
1.2 Izomerizarea α -pinenului în cataliză acidă	13
1.3 Produși de izomerizare.....	15
1.3.1 Limonenul.....	15
1.3.1.1 Izomerizarea limonenului în cataliză acidă	17
1.3.2 Terpinolenul	19
1.3.3 Terpineni.....	20
1.3.3.1 Izomerizarea terpinolenului și a α -terpinenului în cataliză acidă.....	22
1.3.4 Paracimenule	23
1.3.5 Camfenul	24
1.3.6 Fenchenul	25
1.4 Izomerizarea α -pinenului catalizată de acizi solizi.....	27
1.4.1 Proprietățile generale ale catalizatorilor solizi	27
1.4.1.1 Natura pozițiilor acide	27
1.4.1.2 Concentrația, tăria și accesibilitatea pozițiilor acide	28
1.4.2 Izomerizarea α -pinenului catalizată de oxidul de zirconiu sulfat.....	29
1.4.2.1 Prepararea oxidului de zirconiu sulfat	29
1.4.2.2 Caracterizarea oxidului de zirconiu sulfat	30
1.4.2.2.1 Structura oxidului de zirconiu sulfat	30
1.4.2.2.2 Aciditatea oxidului de zirconiu sulfat.....	31
1.4.2.3 Izomerizarea α -pinenului pe SZ	31
1.4.3 Izomerizarea α -pinenului catalizată de argile active	32

1.4.3.1 Prepararea argilelor minerale	32
1.4.3.1.1 Purificare argilelor naturale	32
1.4.3.1.2 Activarea argilelor naturale	33
1.4.3.3 Izomerizarea α -pinenului pe argile active	33
1.4.4 Izomerizarea α -pinenului catalizată de site moleculare	34
1.4.4.1 Activarea sitelor moleculare.....	34
1.4.4.2 Izomerizarea α -pinenului pe site moleculare.....	35
1.4.5 Izomerizarea α -pinenului catalizată de zeoliți.....	36
1.4.5.1 Zeolitul ZSM-5.....	36
1.4.5.2 Activarea zeoliților	38
1.4.5.3 Izomerizarea α -pinenului pe zeoliți.....	38
1.4.6 Izomerizarea α -pinenului catalizată de heteropoliacizi	40
1.4.6.1 Prepararea heteropoliacizilor.....	41
1.4.6.2 Caracterizarea heteropoliacizilor.....	42
1.4.6.2.1 Poziții acide	42
1.4.6.2.2 Tăria acidității.....	43
1.4.6.2.3 HPAc pe suport solid.....	44
1.4.1.3 Izomerizarea α -pinenului pe heteropoliacizi	45
1.5 Izomerizarea α -pinenului în cataliză heterogenă	48
2. Contribuții originale la studiul izomerizării α -pinenului	49
2.1 Izomerizarea α -pinenului în acid acetic	50
2.1.1 Reacțiile α -pinenului în acid acetic	50
2.1.2 Reacțiile α -pinenului în acid acetic catalizate de B(OAc) ₃ , H ₃ BO ₃ , B ₂ O ₃ , acid paratoluen sulfonic (APTS) și zeolitul 13X	54
2.1.3 Reacțiile α -pinenului în acid acetic catalizate de B(OAc) ₃ , H ₃ BO ₃ , B ₂ O ₃ , acid paratoluen sulfonic (APTS) și zeolitul 13X sub acțiunea microundelor	56

2.2 Izomerizarea α -pinenului catalizată de H-ZSM-5 cu conținut redus de aluminiu față de zeolitul inițial	61
2.2.1 Metoda reducerii cantității de aluminiu din zeolitul H-ZSM-5 și caracterizarea catalizatorilor	61
2.2.2 Studiul activității catalitice a zeolitului H-ZSM-5 cu conținut redus de aluminiu	66
2.2.3 Efectul tratamentului termic asupra activității și selectivității catalizatorului H-ZSM-5 cu conținut redus de aluminiu	70
2.2.4 Efectul temperaturii de reacție asupra activității și selectivității catalizatorului H-ZSM-5 cu conținut redus de aluminiu	71
2.2.5 Efectul raportului catalizator/ α -pinen asupra activității și selectivității zeolitului H-ZSM-5 cu conținut redus de aluminiu	74
2.2.6 Izomerizarea limonenului pe H-ZSM-5 cu conținut redus de aluminiu	78
2.3 Izomerizarea α -pinenului catalizată de heteropoliacizi depuși pe suport de oxizi și H-ZSM-5	81
2.3.1 Prepararea catalizatorilor	81
2.3.2 Caracterizarea catalizatorilor	82
2.3.2.1 Caracteristicile texturale ale suporturilor și catalizatorilor	82
2.3.2.2 Caracteristicile morfologice ale catalizatorilor	86
2.3.3 Izomerizarea α -pinenului catalizată de acidul molibdato-fosforic depus pe suport	88
2.3.3.1 Izomerizarea α -pinenului catalizată de acidul molibdato-fosforic depus pe SiO ₂	88
2.3.3.1.1 Efectul gradului de încărcare asupra activității și selectivității catalizatorului PMo/SiO ₂	88
2.3.3.1.2 Efectul raportului catalizator/ α -pinen în cazul PMo20%/SiO ₂ asupra activității și selectivității catalizatorului	91

2.3.3.1.3	Efectul raportului catalizator/ α -pinen în cazul catalizatorului PMo10%/SiO ₂ asupra activității și selectivității.....	93
2.3.3.1.4	Efectul temperaturii de reacție asupra activității și selectivității catalizatorului PMo10%/SiO ₂	95
2.3.3.2	Izomerizarea α -pinenului catalizată de acidul molibdato-fosforic depus pe Al ₂ O ₃	100
2.3.3.2.1	Efectul gradului de încărcare asupra activității și selectivității catalizatorului PMo/Al ₂ O ₃	100
2.3.3.3	Izomerizarea α -pinenului catalizată de acidul molibdato-fosforic depus pe TiO ₂	103
2.3.3.3.1	Efectul temperaturii de reacție asupra activității și selectivității catalizatorului PMo10%/TiO ₂ activat la 100°C	103
2.3.3.3.2	Efectul temperaturii de reacție asupra activității și selectivității catalizatorului PMo10%/TiO ₂ activat la 150°C	105
2.3.3.4	Izomerizarea α -pinenului catalizată de acidul molibdato-fosforic depus pe H-ZSM-5	109
2.3.3.4.1	Efectul temperaturii de reacție asupra activității și selectivității catalizatorului PMo10%/H-ZSM-5	109
2.3.3.4.2	Efectul raportului catalizator/ α -pinen asupra activității și selectivității catalizatorului PMo10%/H-ZSM-5	112
2.3.4	Izomerizarea α -pinenului catalizată de acidul wolframo-silicic depus pe suport.....	114
2.3.4.1	Izomerizarea α -pinenului catalizată de acidul wolframo-silicic depus pe suport de SiO ₂	114
2.3.4.1.1	Efectul temperaturii de reacție asupra activității și selectivității catalizatorului SiW10%/SiO ₂	114
2.3.4.1.2	Efectul raportului catalizator/ α -pinen asupra activității și selectivității catalizatorului SiW10%/SiO ₂	117

2.3.4.2 Izomerizarea α -pinenului catalizată de acidul wolframo-silicic depus pe suport de TiO_2	119
2.3.4.2.1 Efectul temperaturii de reacție asupra activității și selectivității catalizatorului SiW10\%/TiO_2	120
2.3.4.2.2 Efectul raportului catalizator/ α -pinen asupra activității și selectivității catalizatorului SiW10\%/TiO_2	123
2.3.4.3 Izomerizarea α -pinenului catalizat de acidul wolframo-silicic depus pe suport de H-ZSM-5.....	124
2.3.4.3.1 Efectul temperaturii de reacție asupra activității și selectivității catalizatorului SiW10\%/H-ZSM-5	124
2.3.4.3.2 Efectul raportului catalizator/ α -pinen asupra activității și selectivității catalizatorului SiW10\%/H-ZSM-5	126
2.4 Studiul comparativ al rezultatelor obținute.....	129
2.4.1 Studiul comparativ al rezultatelor obținute pe catalizatori preparați pe bază de acid molibdato-fosforic	129
2.4.2 Studiul comparativ al rezultatelor obținute pe catalizatori preparați pe bază de acid wolframo-silicic.....	130
2.4.3 Studiul comparativ al rezultatelor obținute pe catalizatori preparați pe bază de H-ZSM-5	132
2.5 Parte experimentală.....	134
2.5.1 Materiale, chimicale	134
2.5.2 Analize fizico-chimice.....	135
2.5.3 Prepararea catalizatorilor H-ZSM-5 cu conținut redus de aluminiu față de zeolitul inițial.....	137
2.5.4 Depunerea heteropoliacizilor pe suport de oxizi și H-ZSM-5.....	137
2.5.4 Izomerizarea α -pinenului – testul catalitic	137
3. Concluzii.....	140

4. Bibliografie	142
Anexă.....	146

Cuvinte cheie: terpeni, izomerizare, cataliză heterogenă acidă, zeoliți, heteropoliacizi.

Sumar

Monoterpenele sunt ingrediente esențiale ale industriei chimice fine și ale industriei de aromă și parfum. Cei mai importanți constituenți a grupeii monoterpenelor sunt α - și β - pinenul, componenții principali ai uleiului de terebentină. Industria mondială de aromă și de parfum consumă anual aproximativ 30.000 tone de α -, β -pinen, ceea ce evidențiază importanța lor pentru aceste ramuri industriale, fiind totodată materii prime pentru numeroase tehnologii importante, cum sunt acelea de obținere ale mircenului, camfenului, limonenului, α -terpineolului, camforului, mentolului, linaloolului, geraniolului, carvonei și paracimenului. Fiind un domeniu de o deosebită importanță practică și teoretică un număr important de cercetători sunt implicați în studiul acestui domeniu. Majoritatea proceselor industriale aplicate până în prezent se bazează pe metoda catalizei omogene, generând astfel cantități mari de deșeuri acide, periculoase. Cataliza heterogenă, mai puțin studiată în acest domeniu, poate oferi problemelor legate de izomerizarea α -pinenului, oportunități pozitive legate de îmbunătățirea randamentelor și a selectivității acestor procese.

Având în vedere faptele prezentate anterior, rezultă că cercetările legate de cataliza heterogenă aplicată la reacția de izomerizare a α -pinenului, constituie un domeniu vast, foarte atractiv pentru industria chimică fină, neexploatat până în prezent și care merită toată atenția.

1. Introducere

1.1 α -Pinen

Monoterpenele sunt ingrediente esențiale ale industriei de aromă și de parfum. Cei mai importanți componenți ai grupeii monoterpenelor sunt α - și β - pinenul (Figura 1), componenții principali ai uleiului de terebentină.

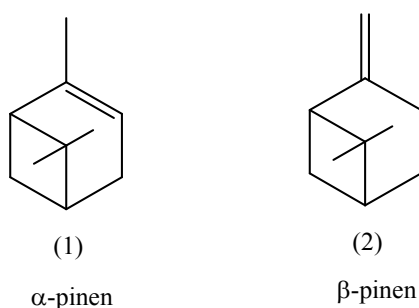


Figura 1. α - și β - pinenul.

α - și β - Pinenul, având abundență relativ mare în natură, obținuți din surse regenerabile, au un rol definitoriu în producția terpenelor. Producția mondială a terebentinei în anul 1995 a fost aproximativ 330000 tone.¹ Clasificarea terebentinei - după Gscheidmeier și Flewig - se poate face în funcție de materia primă folosită (specii de arbori) și după metoda de producție.² În consecință putem vorbi despre 5 clase ale terebentinei, care sunt: balsamul de terebentină (ulei de terebentină), ulei de terebentină din lemn, ulei de terebentină-sulfat, ulei de terebentină-sulfid și ulei de terebentină DDW.

Uleiurile de terebentină sunt lichide mobile, de obicei incolore sau slab colorate, cu un miros caracteristic, plăcut. Punctul de fierbere al uleiurilor variază între 154-170°C iar punctul de topire între -60 și 50°C. Densitatea lor variază între 0.854-0.868 g/mL. Uleiurile sunt insolubile în apă și sunt solubile în alcoolii, în cloroform, în eteri, în bisulfid de carbon și în alte uleiuri.³ Prin rectificare fracționată a uleiului de terebentină se poate obține atât α - cât și β - pinen de puritate înaltă. Industria mondială de aromă și de parfum

¹ Swift, K.A.D. *Topics in Catalysis*, **2004**, 27, 143-155;

² Gscheidmeier, P.; Flewig, W. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, **1996**;

³ Budavari, S. *The Merck Index, 12th ed. Merck & Co., Inc.*, **1996**;

anual consumă aproximativ 30000 tone de pineni¹, producția mondială de limonen ajunge anual la valoarea de 30.000 tone, ceea ce subliniază faptul că uleiul de terebentină, pinenii sunt ingrediente esențiale și reînnoibile ale industriei chimice fine. Aproximativ 55% din producția mondială a uleiului de terebentină este utilizată de către industria lacurilor și vopselelor, restul ca materie primă în industria de aromă și de parfum. Principalele produse obținute în industria chimică bazată pe uleiul de terebentină sunt: mircen, camfen, limonen, α -terpineol, camfor, mentol, linalool, geraniol, citranelol, citral, carvonă, paracimen etc.⁶ Unele dintre acestea pot fi materii prime pentru alte odorante sau pot juca rol de precursori, solvenți, sau emolienți (Figura 2).

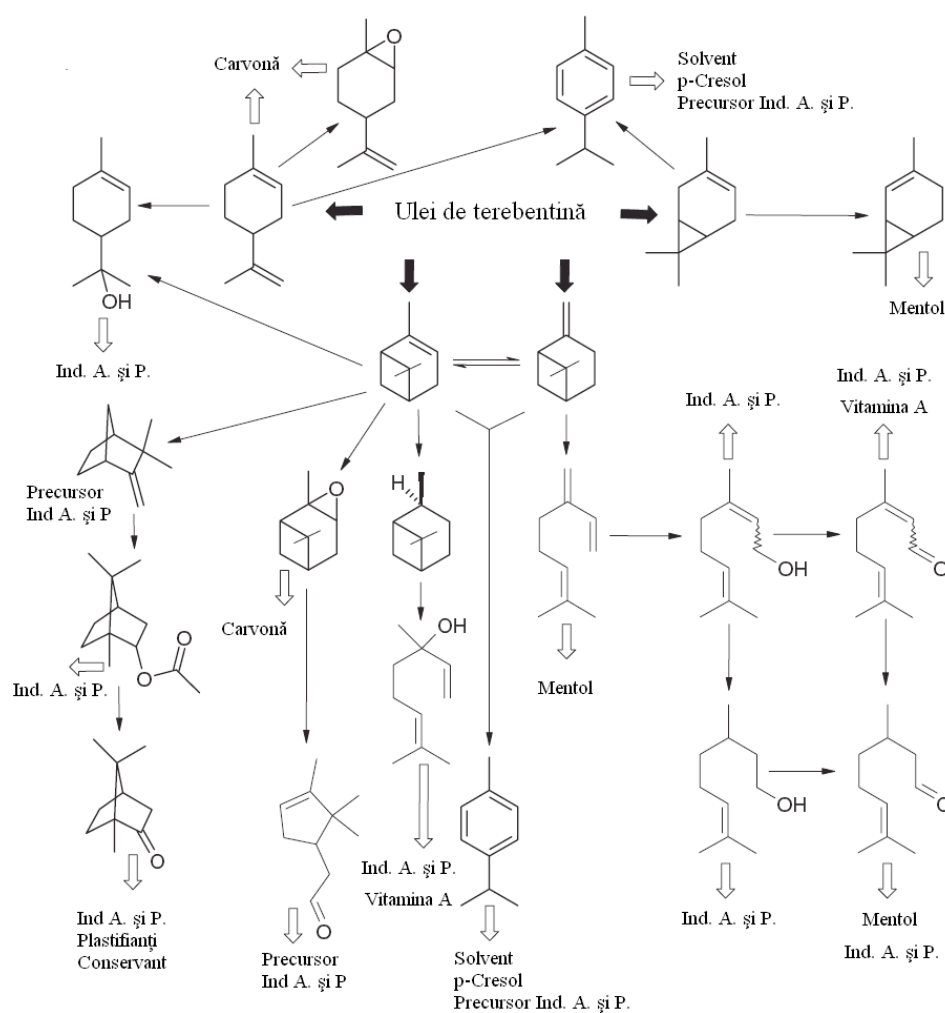


Figura 2. Ramuri industriale bazate pe uleiul de terebentină.¹

⁶Radoias, G.; Bosilcov, A.; Bătiu, I. *Odorante naturale în parfumeria modernă*, Casa Cărții de Știință, Cluj-Napoca, **2005**, 578;

1.2 Izomerizarea α -pinenului în cataliză acidă

Structura α -pinenului (1) conținând scheletul suficient de tensionat și labil al biciclo[3.1.1]heptenei, participă cu ușurință în reacții de deschidere de ciclu și în reacții de rearanjare moleculară, obținând astfel diverși produși mono- și biciclici. În cataliză acidă, din α -pinen prin reacții de deschidere de ciclu se obțin ca produși majoritari substanțe cu schelet *p*-mentanic ca și *p*-mentadienele. În prezența acizilor solizi α -pinenul dă reacții de rearanjare moleculară, obținând astfel alte structuri biciclice, ca și camfenul.⁸ Pentru descrierea mecanismului izomerizării α -pinenului în cataliză acidă trebuie să precizăm unde va avea loc atacul electrofilic și care va fi carbocationul intermediar. După calculele lui N. Flores-Holguín și colab.,⁹ executate cu programele Gaussian 03 și Materials Studio 4.1 atacul protonului la dubla legătură va avea loc la carbonul C5, (Figura 3).

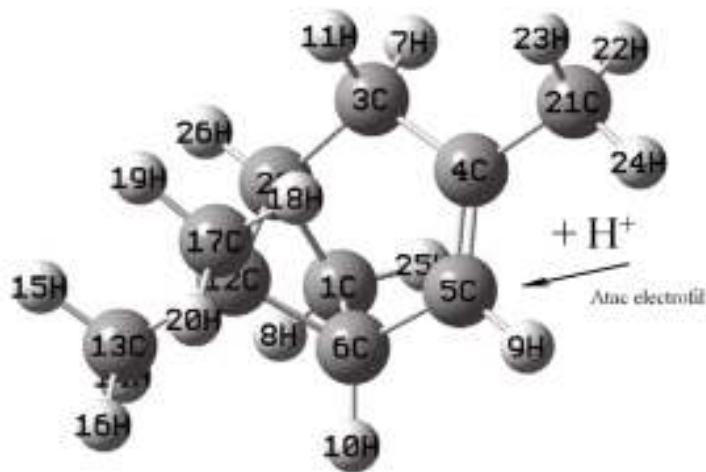


Figura 3. Atacul electrofil la α -pinen.

Prin atacul electrofilic se obține carbocationul pinanil (**3**), care este mai stabil ca și (**3'**) cu 13-20 kcal/mol. Din cauză că transferul 1,2 de hidrogen este foarte nefavorabil la carbocationul pinanil, pasul următor va fi o rearanjare Wagner-Meerwein, deschiderea ciclului de 4, cu formarea carbocationului izobornil (**4**). Calculele lui F. Ebmeyer

⁸ Erman, M.B.; Kane, B.J., *Chemistry & Biodiversity*, **2008**, 5, 910-918;

⁹ Flores-Holguín, N.; Aguilar-Elguézabal, A.; Rodríguez-Valdez, L.M.; Glossman-Mitinik, D. *Journal of Molecular Structure: Theochem*, **2008**, 854, 81-88;

confirmă obținerea carbocationului izobornil, fiind că acesta este cu 8.8 kcal/mol mai stabil decât carbocationul pinanil.¹⁰ Paralel cu formarea carbocationului izobornil se formează carbocationul *p*-mentenil (**5**) (Figura 4). Raportul lor depinde de mai mulți factori, cum sunt caracteristica catalizatorului acid și temperatura. Carbocationul izobornil dă prin rearanjare sigmatropică 1,2 carbocationul camfil (**11**) care prin deprotonare dă camfenul (**12**), produsul principal al izomerizării.

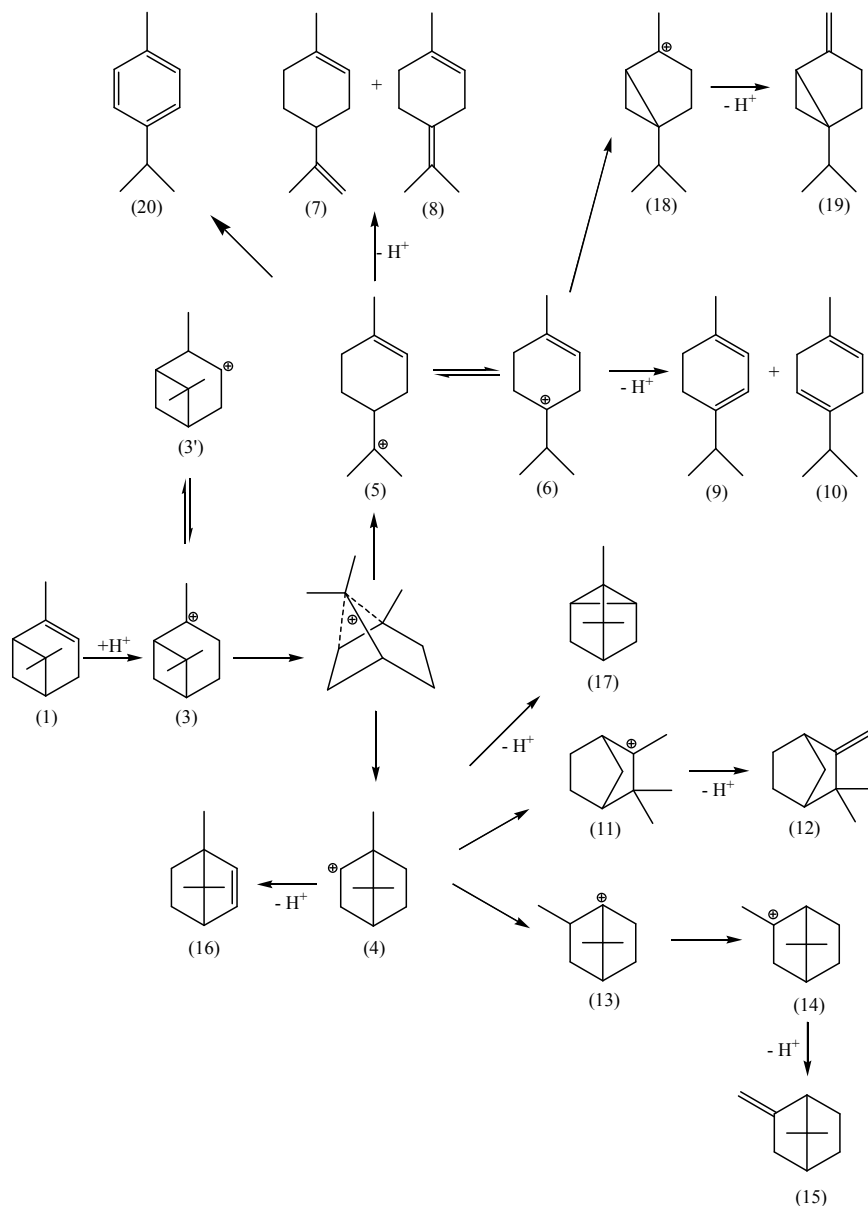


Figura 4. Izomerizarea α -pinenului în cataliză acidă.

¹⁰ Ebmeyer, F. *Jurnal of Molecular Structure*, **2001**, 582, 251-255;

Din carbocationul isobornil nu se obține numai camfen, pe lângă acesta apar și produși secundari. Prin deprotonarea simplă a carbocationului izobornil se obține bornilenul (16) și prin deprotonare, cu formarea ciclului ciclopentadienic, se obține triciclenul (17). În masa de reacție apare și α -fenchenu (15). În prima etapă se formează cationul intermediar (13) cu transferul 1,2 a grupei metilice, care este urmată de transferul 1,2 al protonului, obținând carbocationul fenchilic (14). Prin deprotonarea carbocationului fenchilic rezultă α -fenchenu.

Carbocationul *p*-mentenil este intermediarul cheie al căii competitive din mecanismul reacției descrise mai sus. Carbocationul *p*-mentenil este în echilibru cu carbocationul (6) din care, prin deprotonare, se obțin: limonenul (7), terpinolenul (8), α -terpinenu (9) și γ -terpinenu (10). După calculele lui F. Ebmeyer carbocationul (6) este mai stabil decât carbocationul *p*-mentenil, ceea ce înseamnă că produsul majoritar pe această cale de reacție este α -terpinenu. Există posibilitatea de obținere și a sabinenului (19), dar din cauză că stabilitatea lui este mult mai redusă decât a restului compușilor, acesta apare numai în urme în amestecul obținut. Pe parcursul izomerizării - în condiții speciale - din carbocationul *p*-mentenil se poate obține ca produs secundar și *p*-cimen (20). Producții principale ai amestecului obținut vor fi camfenul și limonenul, din cauză că sunt mult mai stabili decât restul compușilor obținuți.

Chiralitatea produșilor obținuți în cataliză acidă depinde de mai mulți factori, cum sunt: caracteristica și tăria catalizatorului acid, temperatura de reacție. În general, prin izomerizarea α -pinenului optic pur, printr-o reacție catalizată de acizi tari în soluții apoase, rezultă un amestec parțial sau complet racemic; doar cu acizi solizi s-a observat rearanjarea α -pinenului fără racemizare.¹¹

¹¹ Stefanis, A.; Perez, G.; Tomilinson, A.A.G.; Ursini, O.; Lilla, E. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **2003**, 78,267-273;

2. Contribuții originale la studiul izomerizării α -pinenului

În acest capitol vor fi prezentate contribuțiile originale aduse în domeniul studiului izomerizării α -pinenului. Scopul cercetării a fost elaborarea și îmbunătățirea metodelor legate de prepararea catalizatorilor și studiul izomerizării α -pinenului, precum și de elaborare unor metode mai eficiente și selective, legate de obținerea unor produși utili, cum sunt camfenul și limonenul.

Pe parcursul cercetării am avut în vedere următoarele priorități:

- 1) elaborarea unor noi metode catalitice pentru izomerizarea α -pinenului
- 2) optimizarea metodelor catalitice legate de:
 - prepararea catalizatorilor
 - pretratamentul catalizatorilor
 - procesul catalitic
- 3) studiul factorilor care influențează procesul catalitic.

Pentru urmărirea proceselor chimice ale izomerizării s-a folosit ca metodă analitică cromatografia de gaze. În acest scop s-a utilizat un gaz cromatograf Hewlett Packard 5890 seria II cu injector automat și cu detector FID.

Identificarea calitativă a componentilor din masa de reacție a fost realizată prin metoda comparării timpului de retenție a picului neidentificat cu timpii de retenție a unor serii de standarde, utilizând metoda adăugării standardelor și GC-MS.

2.1 Izomerizarea α -pinenului în acid acetic

În acest capitol, vor fi prezentate rezultatele obținute în urma reacției de izomerizare în acid acetic, folosind catalizatorii: $B(OAc)_3$, H_3BO_3 , B_2O_3 , acid paratoluen sulfonic (APTS) și zeolitul 13X.

2.1.1 Reacțiile α -pinenului în acid acetic

Din reacția acidului acetic cu α -pinen rezultă două serii de produși (Figura 20): esteri (acetat de fenchil (**25**), acetat de bornil (**27**) și acetat de terpenil (**28**)) și produși de izomerizare (camfen (**12**), limonen (**7**), terpinolen (**8**)).⁷⁸

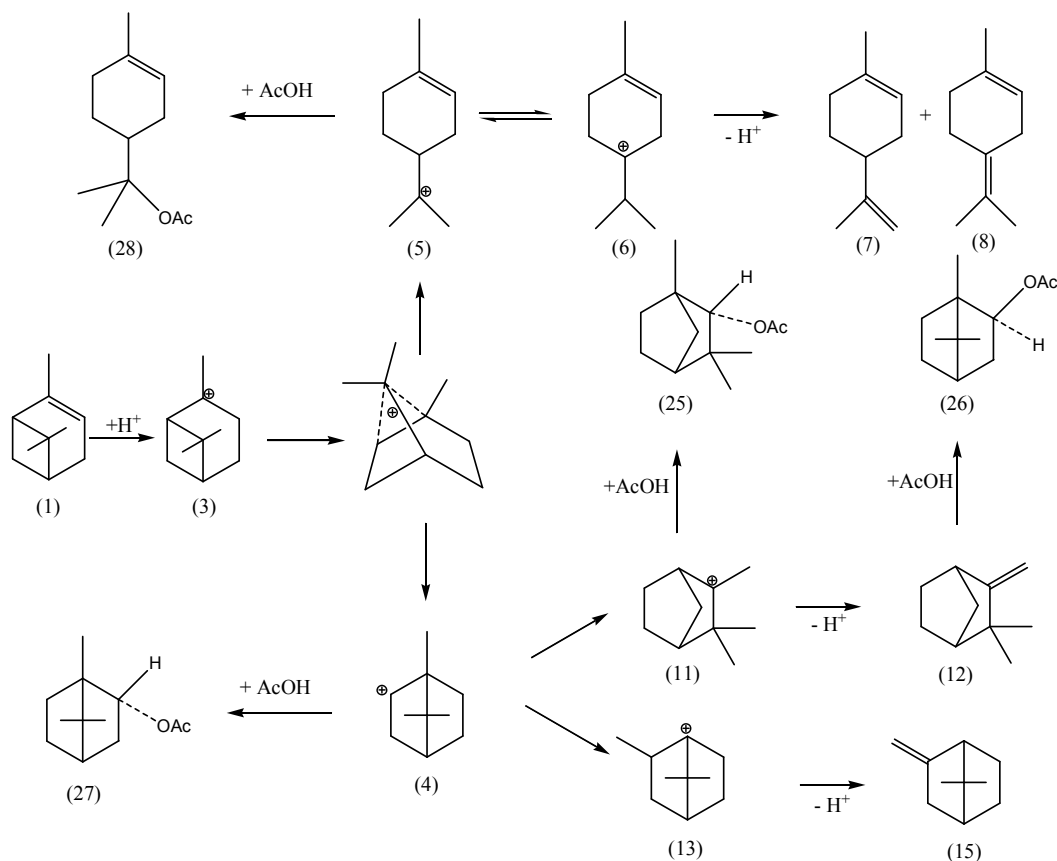


Figura 20. Procese de izomerizare și de obținere a esterilor în prezența acidului acetic.

2.1.2 Reacțiile α -pinenului în acid acetic catalizate de $B(OAc)_3$, H_3BO_3 , B_2O_3 , acid paratoluen sulfonic (APTS) și zeolitul 13X

S-a studiat procesele de izomerizare în acid acetic, folosind și catalizatori solizi. Rezultatele obținute sunt prezentate în Tabelul 23.

⁷⁸ Valkansas, G.N., *J.Org.Chem.*, **1976**, 41, 1179-1183;

Tabel 23. Conversia și selectivitatea în funcție de catalizatorul folosit (raport molar α -pinen/acid acetic 1:3; la 150 °C).

Nr	Catalizator	Timp (h)	C (%)	Selectivitate (%)									
				Produși de izomerizare						Esteri			
				Terpene biciclice		Terpene monociclice							
				Fen ^a	Cf ^b	α -T ^c	Lim _d	γ -T ^e	T ^f	Fac ^g	Bac _h	iso-Bac ⁱ	Tac ^j
1	fără cat	8	97	3.1	8.7	1.7	39.2	1.3	14.4	10.3	17.3	1.5	1.7
2	B(OAc) ₃	3	100	0.6	8.2	12.5	7.7	8.5	21.4	8.1	17.7	7.2	0.5
3	H ₃ BO ₃	5	100	1.1	8.3	9.4	12.2	6.6	21.9	8.1	17.8	7.5	0.7
4	B ₂ O ₃	6	100	0.7	8	12	8.3	8.3	22	8.1	17.8	7.3	0.5
5	APTS	6	100	1.6	9.3	9.9	18	6.6	17.9	3.3	21.7	2.8	1
6	13X	8	95	3.5	9	1.1	40.2	1.6	13.8	9.7	16.7	1.2	1.1

^a Fenchen; ^b Camfen; ^c α -Terpinen; ^d Limonen; ^e γ -Terpinen; ^f Terpinolen; ^g Acetat de fenhil;

^h Acetat de bornil; ⁱ Acetat de isobornil; ^j Acetat de terpenil.

Comparând rezultatele prezentate Tabelul 23 putem trage concluzia că folosirea catalizatorilor solizi schimbă procesul de izomerizare, cu excepția catalizatorului 13X unde aplicarea acestora nu modifică compoziția amestecului obținut. Se vede clar că în prezența catalizatorilor scade selectivitatea de obținere a fenchenului (cu excepția 13X) și rămâne aproape constantă cea a camfenului. Influența catalizatorilor reiese cel mai puternic din raportul terpenelor monociclice obținute: folosind catalizatori selectivitatea pentru α -terpinen crește de la 1.7% la 9.4-12.5% iar pentru γ -terpinen de la 1.3% la 6.6-8.5%. Selectivitatea limonenului scade brusc de la 39.2% la 7.7-18%, iar a terpinolenului crește de la 14.4% la 17.9-22%. Aceste diferențe apărute se pot explica prin faptul că în prezența catalizatorilor solizi mediul catalitic este mult mai puternic și în masa de reacție are loc și izomerizarea limonenului obținut, producând o cantitate mai mare de α -, γ -terpinen și terpinolen.

Folosirea catalizatorilor are influență și asupra timpilor de reacție necesari pentru obținerea conversiei de peste 95%. Efectul catalizatorilor asupra timpului de reacție este ilustrat în Figura 24.

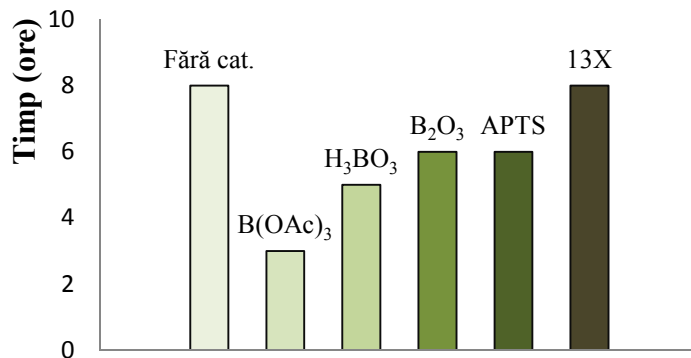


Figura 24. Timpul necesar pentru obținerea conversiei $\geq 95\%$.

2.1.3 Reacțiile α -pinenului în acid acetic catalizate de B(OAc)₃, H₃BO₃, B₂O₃, acid paratoluen sulfonic (APTS) și zeolitul 13X sub acțiunea microundelor

Ținând cont de efectele favorabile pe care le produc iradierea cu microunde asupra reacțiilor chimice⁷⁹ s-a extins această tehnică și asupra reacției de izomerizare a α -pinenului în acid acetic catalizată de catalizatorii solizi utilizați anterior în reacțiile clasice. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul următor (Tabel 25).

⁷⁹Loupy, A., *Microwaves in Organic Synthesis*, 2006, Ed., vol 1, 2nd Ed. Wiley-VCH Verlag GmbH and Co.KgA, Weiham;

Tabel 25. Conversia și selectivitatea în funcție de catalizatorul folosit (raport molar α -pinen/acid acetic 1 : 3; la 150 °C; 100W; timp de reacție 0.5h).

Nr	Catalizator	C (%)	Selectivitate (%)									
			Produși de izomerizare						Esteri			
			Terpene biciclice		Terpene monociclice							
			Fen	Cf	α -T	Lim	γ -T	T	Fac	Bac	iso-Bac	Tac
1	fară cat.	70	4.2	11	1.6	39.7	1.4	11.4	9.3	15.4	1	2
2	B(OAc) ₃	53	4.3	14.7	1.9	32.9	1.9	12.8	6.6	12	1.2	7.4
3	H ₃ BO ₃	45	4.1	13.5	0.9	32.4	1.6	11.6	6.6	11.6	0.7	9.1
4	B ₂ O ₃	91	4.3	14.5	4.4	32.5	3.3	17.7	4.8	10.1	2.2	2
5	APTS	98	1.1	10.2	0.1	17.9	5.3	9.9	3.2	4.6	14.3	2.1
6	13X	30	4	13.1	1.7	31.9	1.7	10.1	8.1	13.1	0.7	10.4

Comparând rezultatele obținute la microunde cu cele clasice realizate în autoclavă fără catalizator putem afirma că, în ceea ce privește compoziția amestecurilor obținute, acestea nu diferă substanțial. Diferențe apar în obținerea terpenelor biciclice, unde selectivitatea crește de la 11.9% la 15.2% în timp ce, selectivitatea terpenelor monociclice rămâne aproape constantă. Apar mici modificări în selectivitatea reacției legate de obținerea acetatilor. Sub acțiunea microundelor selectivitatea scade la fiecare produs cu 1-2%, în afara acetatului de terpenil, care rămâne constantă. Diferența semnificativă între cele două metode constă numai în timpul de reacție.

Pentru o comparație mai evidentă, rezultatele obținute folosind catalizatorul B(OAc)₃ sunt prezentate în Figura 26.

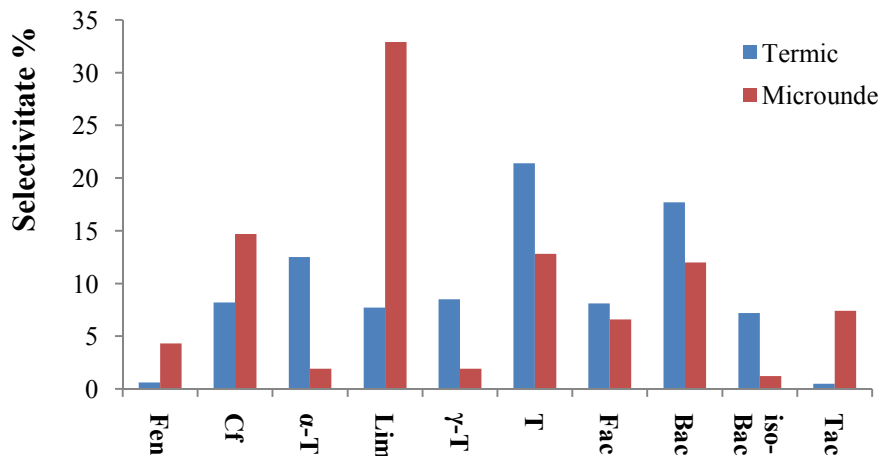


Figura 26. Selectivitatea reacțiilor termice și iradiate cu microunde folosind ca și catalizator $B(OAc)_3$.

Studiind figura de mai sus, se vede clar că sunt diferențe majore între cele două metode. În primul rând cele două metode diferă în selectivitatea lor în ceea ce privește limonenul; în cazul microundelor avem o selectivitate de aproape 4 ori mai mare decât cea obținută în autoclavă. Sunt diferențe mari și la obținerea terpinolenului: în autoclavă avem o selectivitate cu 67% mai mare. Cea mai mare deosebire apare la acetatul de terpenil unde selectivitatea la microunde este de 15 ori mai mare decât în autoclavă.

Rezultatele obținute cu APTS sunt ilustrate în Figura 27.

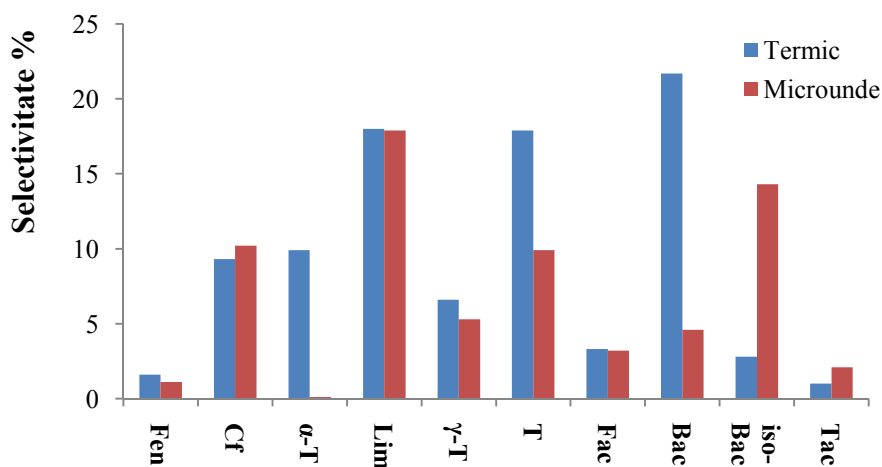


Figura 27. Selectivitatea reacțiilor termice și iradiate cu microunde folosind catalizatorul APTS.

Prima diferență între cele două reacții constă în selectivitatea α -terpinenului; față de 10.2% obținut în autoclavă, sub microunde aceasta scade la 0.1%. Apar diferențe și la terpinolen, unde sub microunde selectivitatea scade de la 17.9% la 9.9%. Cele mai mari diferențe apar la obținerea esterilor: selectivitatea acetatului de bornil scade brusc de la 21.7% la 4.6%, iar a isobornil acetatului crește de la 2.8% la 14.3%.

2.2 Izomerizarea α -pinenului catalizată de H-ZSM-5 cu conținut redus de aluminiu față de zeolitul inițial

2.2.1 Metoda reducerii cantității de aluminiu din zeolitul H-ZSM-5 și caracterizarea catalizatorilor

Raportul Si/Al în zeoliți este foarte important, atunci când zeolitul este folosit ca și catalizator, deoarece concentrația și tăria acidității Brønsted sunt guvernate de numărul atomilor de aluminiu din structură.⁸⁰ Pentru studierea mai profundă a izomerizării α -pinenului în cataliză acidă controlul acidității Brønsted este indispensabil. Literatura din domeniu sugerează faptul că pozițiile acide tari și temperatura înaltă de reacție favorizează obținerea produselor monociclice, iar pozițiile acide slabe și temperatura mică de reacție favorizează obținerea produselor biciclice.⁸¹ Pentru reducerea conținutului de aluminiu din structura zeolitelor H-ZSM-5 au fost folosite soluții de acid sulfuric de diferite concentrații și anume 5%, 10%, 20%, 30%, și 50%.

De menționat că în codul probelor după numele zeolitelor, primele cifre reprezintă concentrația acidului sulfuric folosit pentru reducerea cantității de Al, iar ultimele cifre reprezintă temperatura de uscare.

Modificările în cristalinitatea zeolitelor după tratamentul de reducere a conținutului de Al au fost urmărite cu difractograme de raze X în pulbere. Rezultatele obținute sunt prezentate în Figura 29. Acestea confirmă faptul că pe parcursul procesului de reducere a cantității de Al nu se produce colapsul structurii zeolitelor, gradul de

⁸⁰Breck, D.W., *Zeolit Molecular Sieves*, 1974, Wiley, New York;

⁸¹ Severino, A.; Esculcas, A.; Rocha, J.; Vital, J.; Lobo, L.S., *Appl. Catal. A: Gen.*, 1996, 132, 255-261;

cristalinitate rămânând constant, difractograma zeolitului inițial fiind identică cu cea a zeolitului tratat cu acid sulfuric 50%.

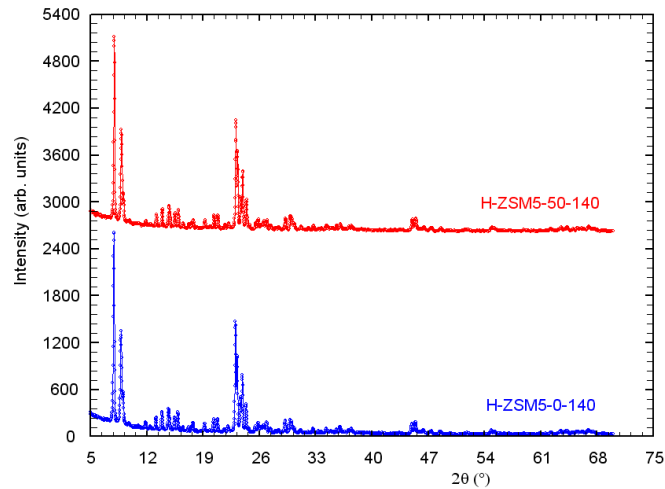


Figura 29. Difractogramele cu raze X ale zeolitului inițial netratat (albastru) și tratat cu acid sulfuric 50% (roșu).

Morfologia particulelor de zeolit a fost analizată prin microscopie de transmisie electronică (TEM); în Figura 30 a și b sunt prezentate imaginile TEM ale probelor H-ZSM-5-0-140 și H-ZSM-5-5-140. Se observă că cristalele H-ZSM-5 au diametre mai mici de 10 μm.

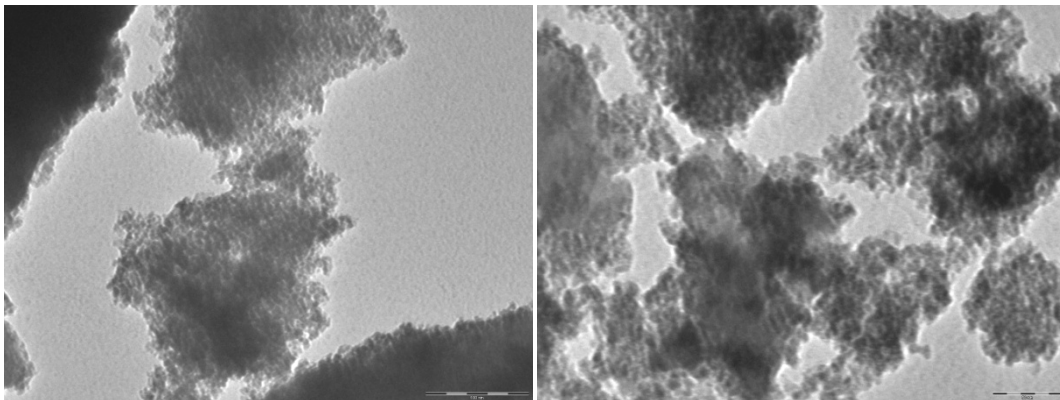


Figura 30 a. Imagini TEM a zeolitului H-ZSM-5-0-140.

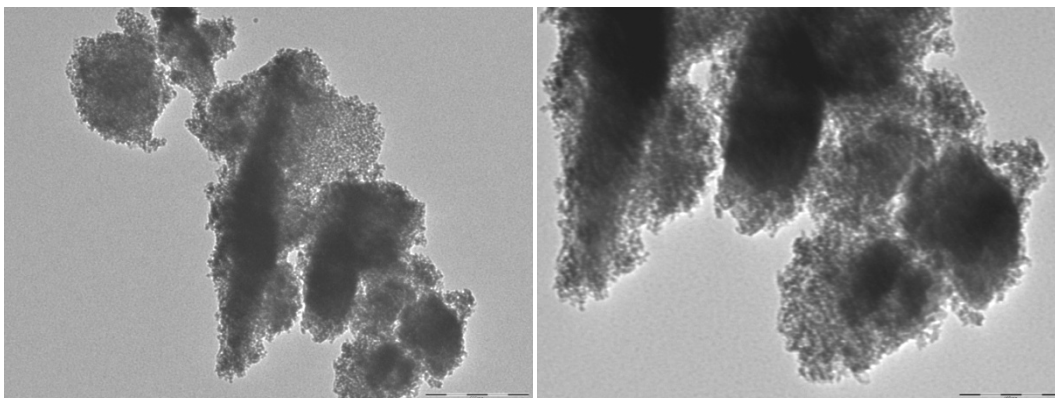


Figura 30 b. Imagini TEM a zeolitului H-ZSM-5-5-140.

2.2.2 Studiul activității catalitice a zeolitului H-ZSM-5 cu conținut redus de aluminiu

Activitatea catalitică a zeolitului cu conținut redus de Al a fost studiată refluxând α -pinenul pe catalizator, raport catalizator/ α -pinen a fost 5% în greutate. Rezultatele obținute sunt prezentate în Figura 33.

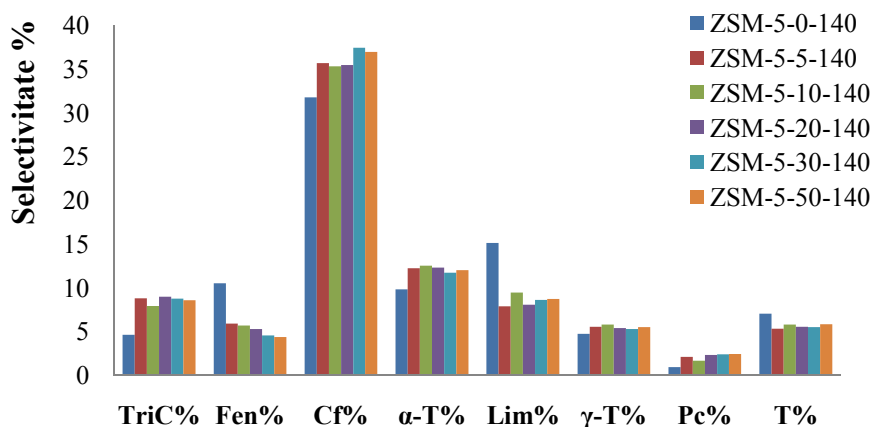


Figura 33. Selectivitatea catalizatorilor cu conținut redus de Al.

În cazul catalizatorului inițial H-ZSM-5-0-140, timpul necesar pentru atingerea conversiei de aproximativ 90% este 8 ore, iar în cazul catalizatorilor cu conținut redus de Al, indiferent de gradul de reducere, necesită doar 2 ore pentru realizarea conversiei dorite. Reducerea cantității de Al are efect și asupra selectivității catalizatorilor. În cazul γ -terpinenului, paracimenului și terpinolenului nu se observă o modificare substanțială în

selectivitate, diferențe serioase apar la obținerea triciclenului, la obținerea fenchenului, la camfen și la limonen. După fiecare sinteză s-a verificat raportul volatilelor, adică a produșilor antrenabili cu vapori de apă, antrenând 5g de ulei din masa de reacție în antrenor tip clevenger. Raportul volatilelor a fost calculat după următoarea ecuație:

$$V = \frac{m \text{ ulei antrenat}}{m \text{ ulei inițial}} \times 100\%$$

Figura 35 prezintă variația volatilelor în funcție de concentrația H₂SO₄.

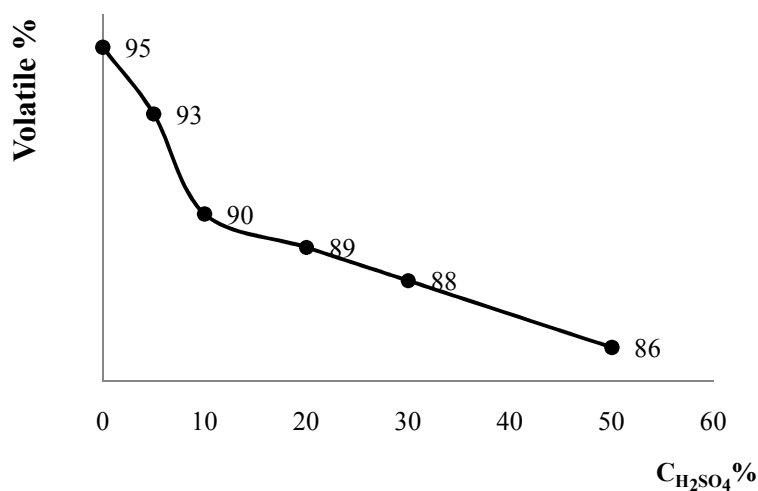


Figura 35. Variația volatilelor în funcție de concentrația H₂SO₄.

Diagrama de mai sus ilustrează faptul că prin creșterea concentrației H₂SO₄ folosit pentru scăderea conținutului de Al scade procentul volatilelor obținute.

2.2.4 Efectul temperaturii de reacție asupra activității și selectivității catalizatorului H-ZSM-5 cu conținut redus de aluminiu

Efectul temperaturii de reacție asupra activității și selectivității catalizatorului a fost studiat pe H-ZSM-5-5-100, folosind 5% față de α -pinen. Temperatura de lucru a fost 160-175 (reflux), 140, și 120°C. Rezultatele obținute sunt prezentate în Figura 37.

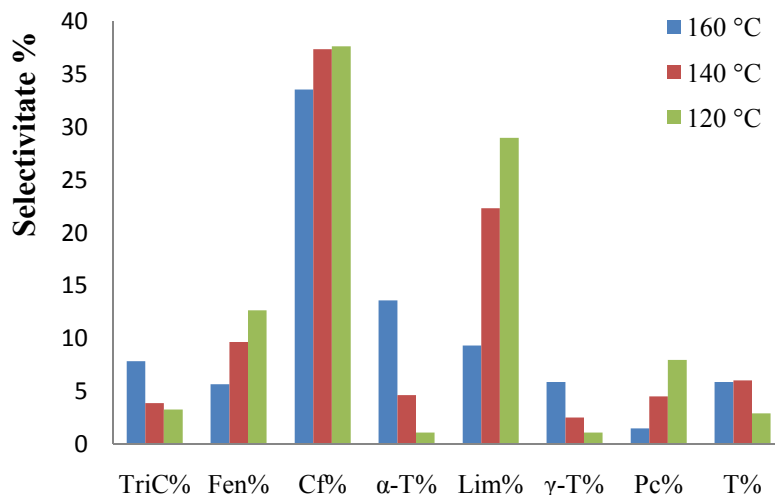


Figura 37. Selectivitatea în funcție de temperatura de reacție.

Studiul arată că temperatura de reacție are efect important asupra activității și selectivității catalizatorului H-ZSM-5-5-100. Se poate constata cu ușurință că scăderea temperaturii în mod repetat cu 20°C prelungește timpul necesar pentru obținerea conversiilor eficiente. Față de 2 ore la reflux, timpul necesar pentru obținerea conversiei de 80 % urcă la 20 ore la 140°C, iar la 120°C nici nu atingem această zonă. La 120°C după 20 de ore obținem o conversie de 27%, după 26 de ore 28%, ceea ce înseamnă activitatea catalizatorului scade în timp.

Se observă diferențe mari în selectivitatea proceselor catalitice în funcție de temperatură (Figura 37). În primul rând se obține cu selectivitate mult mai mică produsul secundar: triclenul. Scăzând temperatura, crește selectivitatea obținerii camfenului, limonenului și al paracimenului; scade și selectivitatea obținerii α -și γ -terpinenului și terpinolenului. Raportul volatilor rămâne, în limita marjei de eroare, constant indiferent de temperatura de lucru.

2.2.5 Efectul raportului catalizator/ α -pinen asupra activității și selectivității zeolitului H-ZSM-5 cu conținut redus de aluminiu

Efectul cantității catalizatorului față de substrat a fost studiat cu H-ZSM-5-5-100 la temperatura de reflux. Raportul catalizator/ α -pinen a fost de 5, 2.5, 1.25 și 0.625%. În

primul rând se observă că raportul catalizator/ α -pinen are influență puternică asupra timpului de reacție necesar pentru atingerea conversiilor eficiente. Diagrama următoare prezintă acest efect:

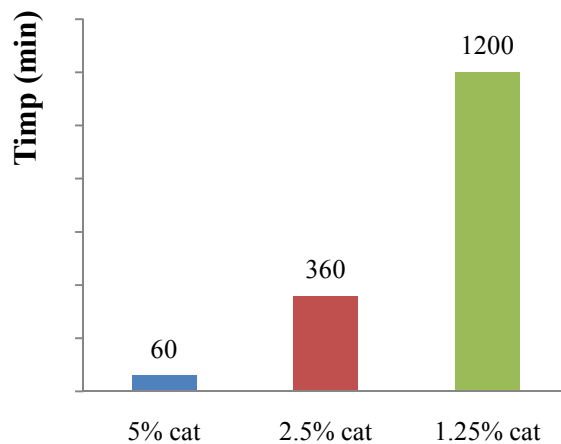


Figura 40. Timpul necesar pentru obținerea conversiei de 70% în funcție de raportul catalizator/ α -pinen.

Schimbarea raportului catalizator/ α -pinen are influență și asupra selectivității izomerizării. Acest aspect este ilustrat în figura următoare:

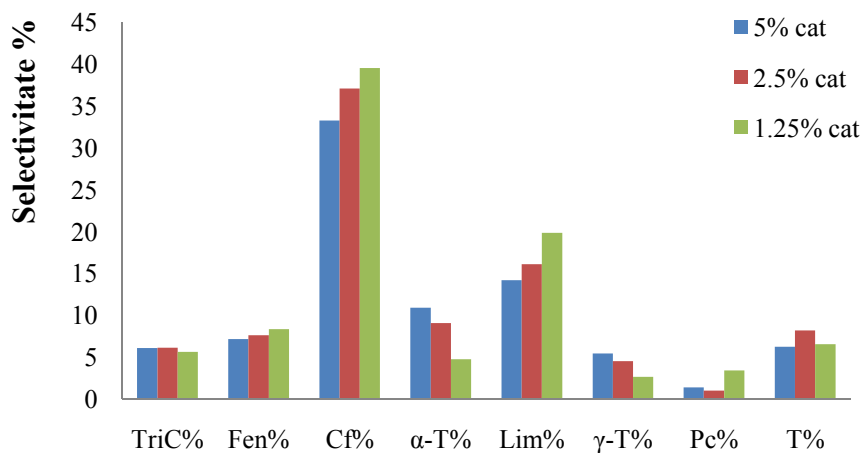


Figura 41. Selectivitatea izomerizării în funcție de raportul catalizator/ α -pinen.

În cazul produselor de bază se poate observa o creștere a selectivității cu micșorarea raportului catalizator/ α -pinen; în cazul reacției în care s-a folosit 1.25% catalizator obținem cu cea mai mare selectivitate camfenul, cu aproape 40%, la o conversie eficace.

Studiul asupra efectului raportului catalizator/ α -pinen s-a extins și la urmărirea randamentului de antrenare. Figura 43 demonstrează variația randamentului de antrenare în funcție de acest raport.

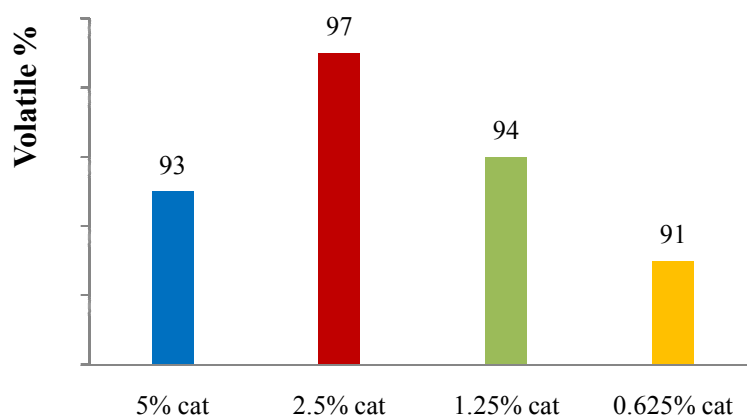


Figura 34. Variația randamentului de antrenare în funcție de raportul catalizator/ α -pinen.

2.3 Izomerizarea α -pinenului catalizată de heteropoliacizi depuși pe suport de oxizi și H-ZSM-5

Studiul izomerizării α -pinenului în cataliză heterogenă acidă a fost continuat cu cercetarea și optimizarea proceselor catalizate de acidul molibdato-fosforic (PMo) ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\cdot x\text{H}_2\text{O}$) și de acidul wolframo-silicic (SiW) ($\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}\cdot x\text{H}_2\text{O}$). Ca suport am folosit: SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , și H-ZSM-5.

2.3.1 Prepararea catalizatorilor

Prepararea catalizatorilor a fost executată prin metoda impregnării. Pentru această metodă acidul a fost dizolvat în metanol, după care a fost amestecat cu materialul de suport și agitat la temperatura camerei timp de 24 ore. Solventul a fost îndepărtat prin diluare simplă la vid. Gradul de depunere a fost calculat după următoarea ecuație:

$$G_d = \frac{m_{acid}}{m_{acid} + m_{suport}} \times 100\%,$$

unde G_d este gradul de depunere, m_{acid} cantitatea acidului și m_{suport} cantitatea suportului.

2.3.2 Caracterizarea catalizatorilor

2.3.2.1 Caracteristicile texturale ale suporturilor și catalizatorilor

Caracteristicile texturale ale suporturilor și catalizatorilor s-au determinat prin adsorbția N_2 la 77K, după o degazare prealabilă a probei la 200°C timp de 2 ore. Rezultatele obținute sunt prezentate în Tabelul 33.

Tabel 33. Caracteristicile texturale ale catalizatorilor.

Catalizator	S_{BET} (m^2/g)	V_{pori} (cm^3/g)	Clasificarea porozității
SiO_2	489	0.73	mezoporos (73%)
$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}10\%/\text{SiO}_2$	421	0.63	mezoporos
$\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}10\%/\text{SiO}_2$	412	0.62	mezoporos
$\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}10\%/\text{H-ZSM-5}$	259	0.17	mezoporos

2.3.2.2 Caracteristicile morfologice ale catalizatorilor

Morfologia catalizatorilor a fost analizată prin microscopie de transmisie electronică (TEM). În Figura 53a sunt prezentate imagini TEM a catalizatorului $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}10\%/\text{SiO}_2$, în figura 53b a catalizatorului $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}10\%/\text{Al}_2\text{O}_3$, în figura 53c a catalizatorului $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}10\%/\text{TiO}_2$ iar în figura 53d a catalizatorului $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}10\%/\text{H-ZSM-5}$.

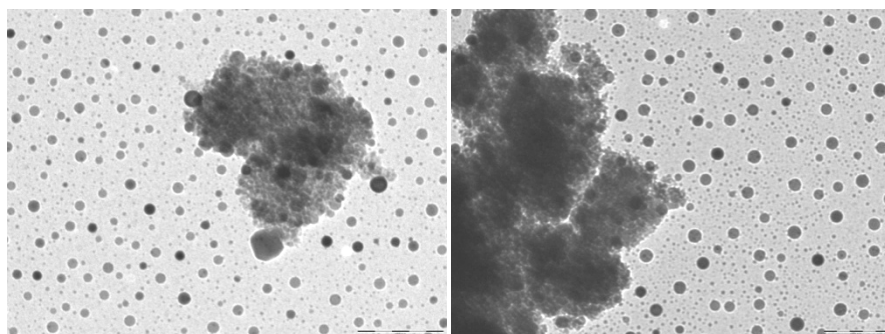


Figura 53 a. Imagini TEM al catalizatorului $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}10\%/\text{SiO}_2$.

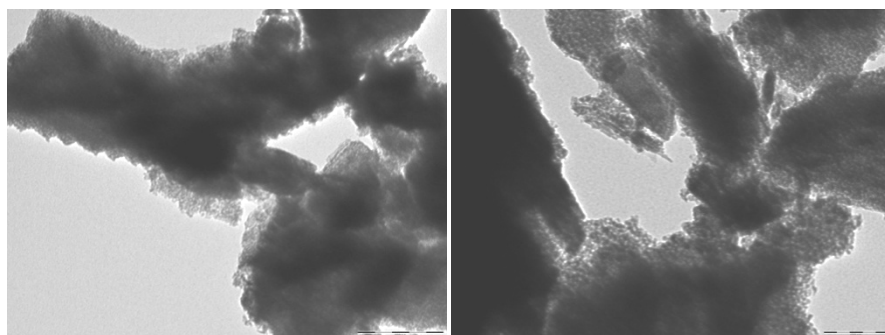


Figura 53 b. Imagini TEM al catalizatorului $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}10\%/\text{Al}_2\text{O}_3$.

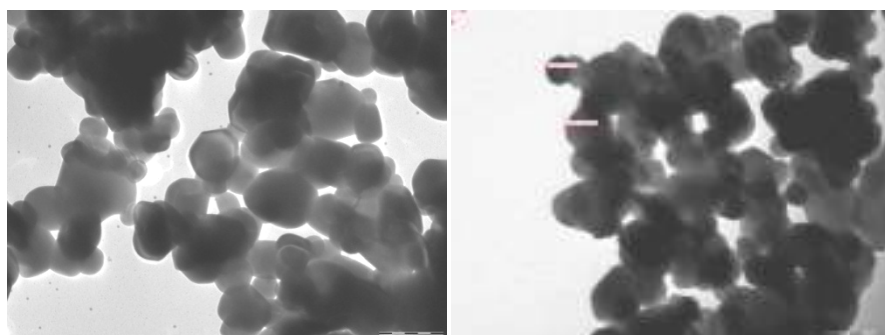


Figura 53 c. Imagini TEM al catalizatorului $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}10\%/\text{TiO}_2$.

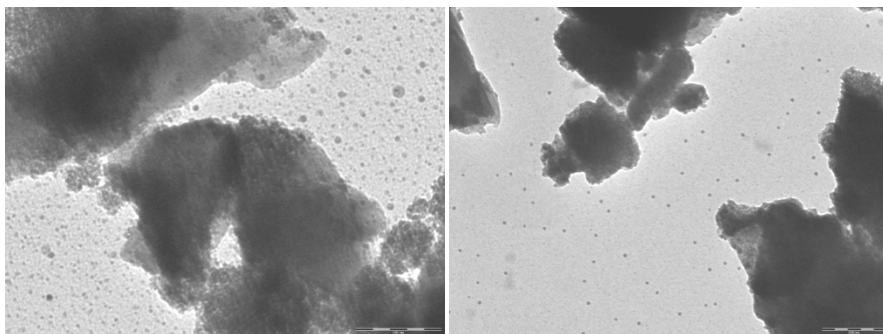


Figura 53 d. Imagini TEM al catalizatorului $H_3PMo_{12}O_{40}10\%/H-ZSM-5$.

2.3.3 Izomerizarea α -pinenului catalizată de acidul molibdato-fosforic depus pe suport

Proprietățile catalitice al acidului molibdato-fosforic (PMo) au fost studiate depunându-l pe mai multe materiale suport, cum sunt: SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 și H-ZSM-5. Catalizatorii au fost preparați după procedura descrisă mai sus.

2.3.3.1 Izomerizarea α -pinenului catalizată de acidul molibdato-fosforic depus pe SiO_2

2.3.3.1.1 Efectul gradului de încărcare asupra activității și selectivității catalizatorului PMo/ SiO_2

În primul pas al acestui studiu s-a folosit materialul cel mai des utilizat ca suport și anume SiO_2 . S-a preparat 3 tipuri de catalizatori, cu grad de depunere 20%, 10% și 2%. Efectul gradului de încărcare asupra proceselor de izomerizare a fost cercetat folosind 1% catalizator față de α -pinen, la $100^\circ C$ la presiunea atmosferică. Rezultatele obținute sunt prezentate în Tabelul 34.

Tabel 34. Selectivitatea izomerizării α -pinenului pe PMo/SiO₂, la 100°C, folosind 1% catalizator în funcție de G_d.

Nr	G _d (%)	Timp (h)	C (%)	Selectivitate (%)								Volatile (%)	Raport biciclice/monociclice
				TriC	Terpene biciclice		Terpene monociclice						
					Fen	Cf	α -T	Lim	γ -T	Pc	T		
1	20	1	74	1.1	4.2	28.3	7.1	37.8	3.9	1.1	10.7	96	0.55
		2	86	1.2	4.2	29.2	8.0	37.6	4.2	1.6	11.5		
2	10	1	49	1.5	4.2	31.7	5.3	38.7	3.2	1.1	9.9	96	0.67
		5	88	1.2	4.0	32.2	4.9	35.5	3.3	2.4	10.1		
3	2	5	5	11.4	9.1	54.5	4.5	35.3	4.5	4.5	9.1	98	1.19

În primul rând se vede clar, că gradul de depunere a PMo-ului pe SiO₂ are influență substanțială asupra activității catalizatorului. Despre selectivitatea proceselor de izomerizare catalizate de PMo/SiO₂ putem confirma că este destul de ridicată în cazul tepenoidelor monociclice. Folosind catalizatorul cu gradul de depunere 20% selectivitatea compușilor monociclici ajunge la 61%; iar în cazul catalizatorului cu gradul de depunere 10% aceasta ajunge la valoarea de 54%.

2.3.3.1.4 Efectul temperaturii de reacție asupra activității și selectivității catalizatorului PMo10%/SiO₂

Pasul următor în studiul și optimizarea proceselor catalitice a fost cercetarea efectului temperaturii de reacție asupra activității și selectivității catalizatorului PMo10%/SiO₂. Pentru efectuarea acestui studiu s-a testat procesul catalitic la 60, 100, 130°C și la temperatura de reflux, folosind 1% catalizator. Rezultatele obținute sunt prezentate în Figura 58.

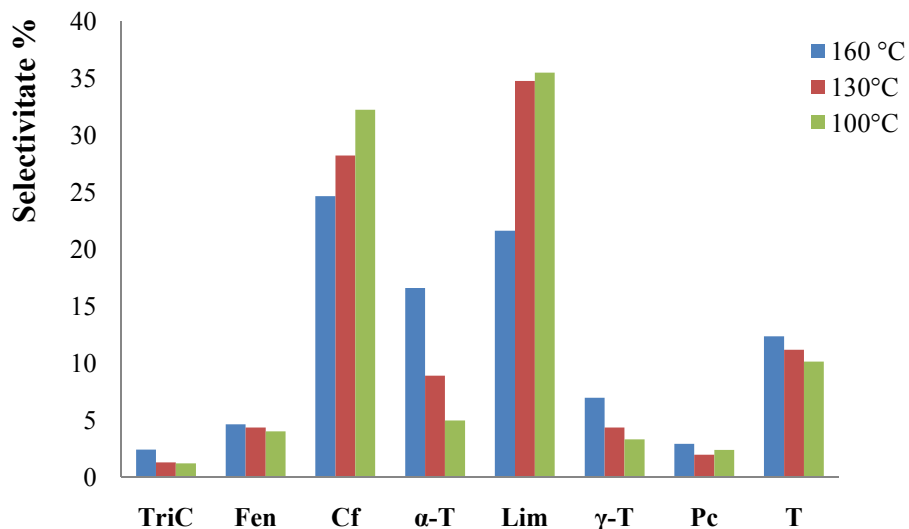


Figura 58. Selectivitatea izomerizării, folosind 1% PMo10%/SiO₂ în funcție de temperatura de lucru.

Cu ajutorul diagramei putem observa ușor că în cazul triciclenului, fenchenului, paracimenului și terpinolenului efectul temperaturii asupra selectivității este aproape neglijabil. În cazul camfenului, α -terpinenului, limonenului și γ -terpinenului modificările observate în selectivitate sunt mult mai spectaculoase. În cazul camfenului selectivitatea maximă este obținută la 100°C și este 32.2%. În cazul α -terpinenului totul se desfășoară invers, selectivitatea maximă este obținută la reflux. Se observă diferențe și în cazul limonenului se ajunge la concentrația maximă în amestecul obținut la 100°C (35.2%), la 130°C obținem o valoare puțin diferită: 34.8%; iar măriră temperatura la 155-175°C (reflux) selectivitatea izomerizării scade brusc la 21.6%.

2.3.3.3 Izomerizarea α -pinenului catalizată de acidul molibdato-fosforic depus pe TiO₂

Pasul următor efectuat pe studiul izomerizării a fost prepararea catalizatorului PMo/TiO₂, și testarea - optimizarea proceselor catalitice. Catalizatorii au fost preparați după metoda prezentată în capitolul 2.3.1, cu grad de depunere 10% TiO₂.

2.3.3.3.1 Efectul temperaturii de reacție asupra activității și selectivității catalizatorului PMo10%/TiO₂ activat la 100°C

Primul pas în studiul și optimizarea proceselor catalitice a fost cercetarea efectului temperaturii de reacție asupra activității și selectivității catalizatorului PMo10%/TiO₂. Pentru efectuarea acestor studii, s-a testat procesul catalitic la 100, 130°C și la temperatura de reflux, folosind 1% catalizator. Rezultatele obținute sunt prezentate în figura următoare.

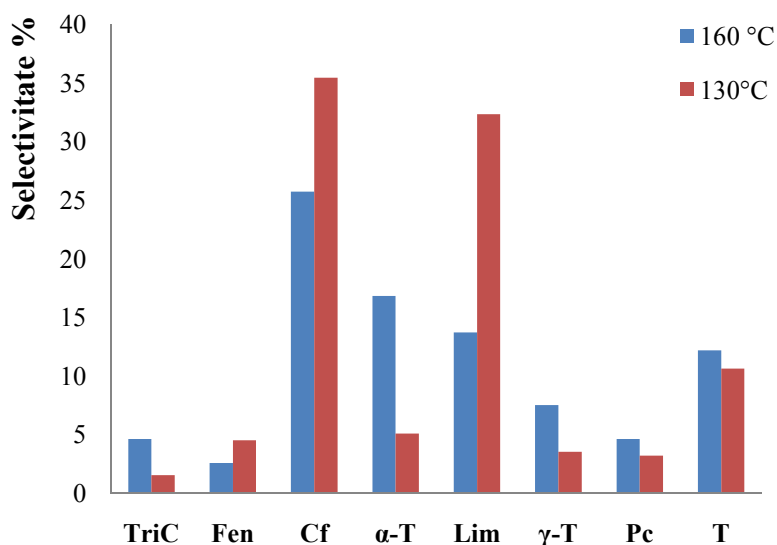


Figura 62. Selectivitatea izomerizării, folosind 1% PMo10%/TiO₂, în funcție de temperatura de lucru.

Diagrama de mai sus demonstrează, și scoate în evidență diferențele obținute la temperatura de reflux și la 130°C. Din cauză că rezultatele obținute cu PMo10%/TiO₂ activat la 100°C au fost slabe, catalizatorul a fost activat la 150°C (3 ore), în scopul preparării unui catalizator mai activ și cu selectivitate mai înaltă în reacția de izomerizarea α -pinenului. După obținerea catalizatorului, testul catalitic a fost executat în aceleași condiții, ca și în cazul celui preparat prin metodele prezentate anterior. Rezultatele obținute cu diferiți catalizatori sunt prezentate în diagrama din Figura 63.

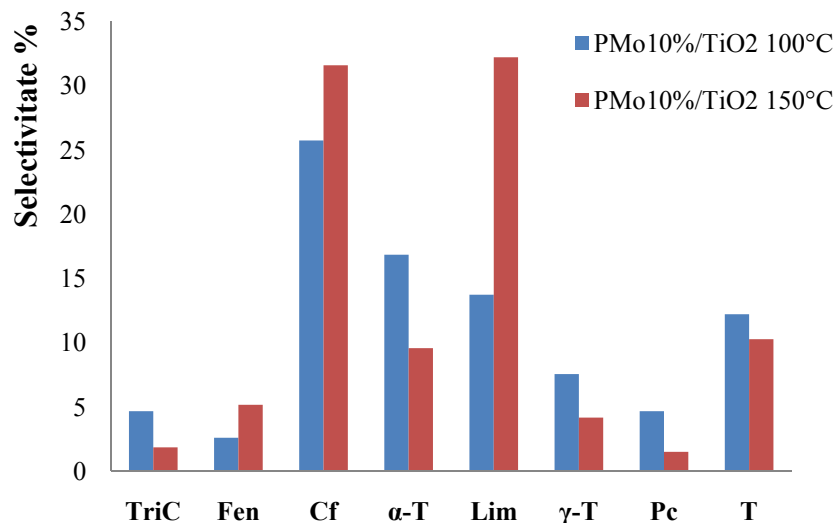


Figura 63. Selectivitatea izomerizării la reflux, folosind 1% PMo10%/TiO₂, activat la 100°C și la 150°C.

Rezultatele prezentate arată faptul că schimbarea procesului de preparare a catalizatorului aduce îmbunătățiri și în selectivitatea sintezei conduse la temperatura de reflux.

2.3.4 Izomerizarea α -pinenului catalizată de acidul wolfram-silicic depus pe suport

Proprietățile catalitice ale acidului silicowolframic (SiW) au fost studiate depunându-l pe mai multe materiale cu rol de suport: SiO₂, TiO₂, și H-ZSM-5. Catalizatorii au fost preparați după procedeul descris în capitolul 2.3.1.

2.3.4.1 Izomerizarea α -pinenului catalizată de acidul wolfram-silicic depus pe suport de SiO₂

În prima etapă s-a realizat depunerea acidului wolfram-silicic pe suport de SiO₂.

2.3.4.1.1 Efectul temperaturii de reacție asupra activității și selectivității catalizatorului SiW10%/SiO₂

Studiul și optimizarea proceselor catalitice s-a început cu urmărirea efectului temperaturii de reacție asupra activității și selectivității catalizatorului SiW10%/SiO₂. Pentru efectuarea acestui studiu, s-a testat procesul catalitic la 60, 100, 130°C și la temperatura de reflux (155-175°C), folosind 1% catalizator față de substrat. Rezultatele obținute sunt prezentate în Figura 68.

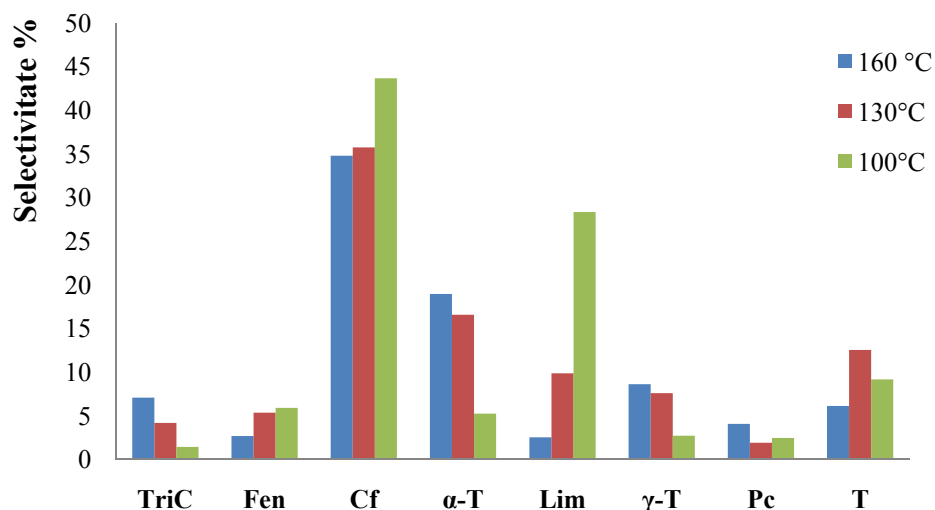


Figura 68. Selectivitatea izomerizării, folosind 1% SiW10%/SiO₂, în funcție de temperatura de lucru.

Scăderea temperaturii de reacție are efecte substanțiale asupra selectivitatea reacției. În primul rând se evidențiază o îmbunătățire a selectivității în cazul camfenului. De la o selectivitate de 34.8% obținută la reflux, la 130°C crește la 35.7%, la temperatura de lucru de numai 100°C trecem pragul selectivității de 40% când obținem camfenul cu 43.7%. Același fenomen se observă și în cazul limonenului, selectivitățile fiind: 2.5%, 9.8% și respectiv 28.3%.

2.3.4.1.2 Efectul raportului catalizator/ α -pinen asupra activității și selectivității catalizatorului SiW10%/SiO₂

S-a studiat și efectul raportului catalizator/ α -pinen în cazul catalizatorului preparat din SiW, cu gradul de depunere 10% pe SiO₂. Reacțiile au fost efectuate la 130°C, folosind 1%, 0.5% și 0.25% catalizator în greutate. Raportul cantității catalizatorului față de α -pinen este un factor foarte important, și are efect asupra timpului de reacție și asupra selectivității. Despre selectivitatea izomerizării putem afirma că sunt diferențe foarte mari între cele trei sinteze. Diferențele obținute în selectivitatea camfenului și limonenului sunt prezentate pe diagrama din Figura 70.

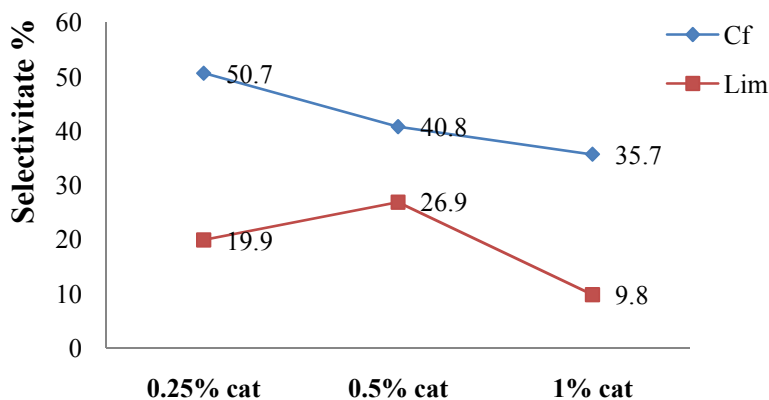


Figura 70. Selectivitatea obținerii camfenului și a limonenului în funcție de raportul catalizator/ α -pinen.

Figura 70 ilustrează creșterea selectivității în cazul camfenului cu scăderea cantității de catalizator. Trebuie subliniat faptul că selectivitatea camfenului, folosind 0.5% catalizator depășește 40%, iar la 0.25% catalizator se ajunge la o valoare de 50.7%, cea mai mare valoare obținută până în momentul de față. În cazul limonenului selectivitatea maximă este obținută folosind 0.5% catalizator, odată cu scăderea raportului micșorându-se și selectivitatea.

2.3.4.2 Izomerizarea α -pinenului catalizată de acidul wolframossilicic depus pe suport de TiO_2

Pasul următor al studiului realizat pe catalizatorul acid preparat din SiW impregnat pe un suport solid a constat în folosirea ca suport a TiO_2 .

2.3.4.2.1 Efectul temperaturii de reacție asupra activității și selectivității catalizatorului SiW10%/TiO₂

În acest capitol vor fi prezentate rezultatele obținute studiind efectul temperaturii de reacție asupra activității și selectivității catalizatorului SiW10%/TiO₂. Pentru efectuarea acestui studiu, s-a testat procesul catalitic la 100, 130°C și la temperatura de reflux, folosind 1% catalizator față de substrat. Rezultatele obținute sunt prezentate în Tabelul 46.

Tabel 46. Selectivitatea izomerizării α -pinenului pe SiW10%/TiO₂ în funcție de temperatura de lucru.

Nr	Temperatura de reacție (°C)	Timp (h)	C (%)	Selectivitate (%)								Volatile (%)	Raport biciclic/monociclice
				TriC	Terpene biciclice		Terpene monociclice						
					Fen	Cf	α -T	Lim	γ -T	Pc	T		
1	Reflux (155-175)	30*	100	9.0	6.4	34.1	16.5	1.2	8.0	6.4	3.4	70	1.04
2	130	8	85	1.9	6.1	44.1	3.4	27.4	1.8	4.8	7.1	93	0.89
3	100	36	83	1.4	6.3	46.1	2.5	28.6	1.6	4.9	6.4	95	1.09

* timp de reacție în minute

Din selectivitatea izomerizării putem observa cu ușurință că scăderea temperaturii de reacție influențează pozitiv obținerea produșilor de bază și anume a camfenului și limonenului. Acest fapt este demonstrat și prin analiza diagramei din Figura 73.

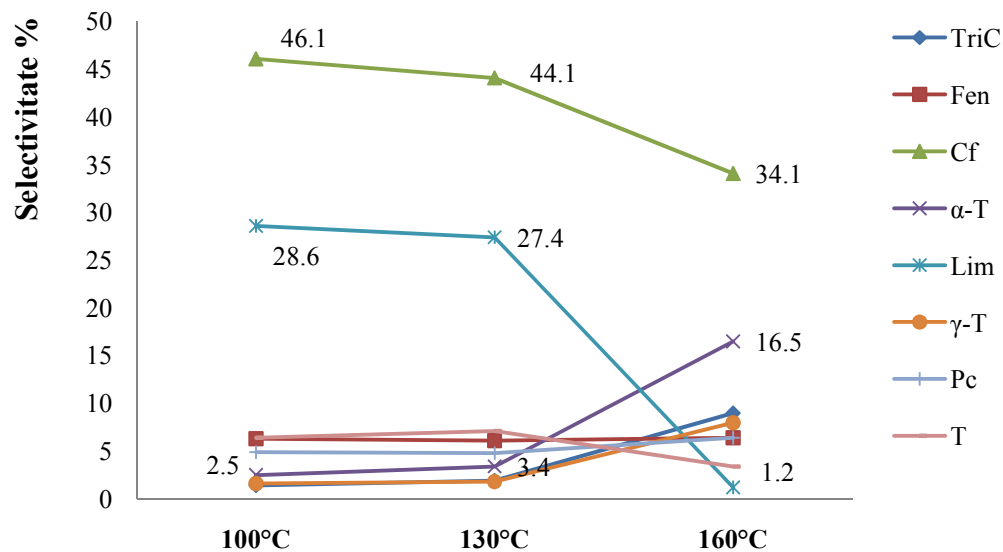


Figura 73. Selectivitatea izomerizării folosind 1% SiW10%/TiO₂, în funcție de temperatura de lucru.

Diagrama de mai sus ilustrează în mod clar că în cazul camfenului și limonenului se observă odată cu scăderea temperaturii de reacție o îmbunătățire în selectivitatea obținerii.

4. Concluzii

1. S-au studiat reacțiile α -pinenului în acid acetic, folosind catalizatori solizi: $B(OAc)_3$, H_3BO_3 , B_2O_3 , acid paratoluen sulfonic (APTS) și zeolitul 13X, elaborând astfel metode noi de sinteză a acetatului de bornil și - din grupa produșilor de izomerizare - a terpinolenului. Aceste metode sunt mai eficiente din punct de vedere energetic.

2. S-au studiat reacțiile α -pinenului în acid acetic, catalizate de $B(OAc)_3$, H_3BO_3 , B_2O_3 , acid paratoluen sulfonic (APTS) și zeolitul 13X sub microunde, măbind aria de cunoștințe cu privire la reacțiile α -pinenului cu acid acetic și reacțiile de izomerizare în câmp de microunde, elaborându-se metode noi de sinteză a acetatului de isobornil și a acetatului de terpenil. Aceste metode sunt mai simple, rapide, mai eficiente energetic față de reacțiile conduse, tot sub microunde, dar în prezență de apă în condiții supercritice ($270^\circ C$, 270 bari).

3. S-au preparat catalizatori activi și eficienți în izomerizarea α -pinenului pe bază de zeolit H-ZSM-5 prin tratamentul realizat cu soluție de acid sulfuric de concentrații diferite. Cu acest tratament s-a realizat reducerea conținutului de aluminiu din structura zeolitelui (observând îmbunătățiri în selectivitatea lui catalitică), controlând astfel caracterul lui acid, fără să producă colapsul structurii. Metoda pentru reducerea conținutului de aluminiu este simplă, eficientă și prin recircularea soluțiilor acide nu produce deșeuri periculoase. Catalizatorii zeolitici au fost caracterizați prin microscopie de transmisie electronică (TEM), adsorbția/desorbția azotului la 77K și difracție de raze X în pulbere.

4. S-a optimizat procesul de izomerizare catalizat de zeolitul H-ZSM-5 cu conținut redus de aluminiu, studiind procesul catalitic în funcție de temperatura de lucru și de raportul catalizator/substrat. Metoda optimizată este simplă, necesită cantități foarte mici de catalizator, nu necesită condiții speciale de lucru în plus permite obținerea simultană a limonenului și camfenului cu selectivitate mare. Folosind acești catalizatori procesele secundare sunt neglijabile obținându-se randamente foarte ridicate de antrenare. Producții secundare din masa de reacție pot fi de asemenea valorificați.

5. S-au preparat diferiți catalizatori pe bază de acid molibdato-fosforic și acid wolframo-silicic, depuși pe diferiți oxizi (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2) și pe zeolitul H-ZSM-5. Metoda de preparare este eficientă energetic, nu necesită proceduri complexe, nici instalații speciale. Catalizatorii au fost caracterizați prin microscopie de transmisie electronică (TEM) iar suprafața specifică a acestora prin adsorbția/desorbția azotului la 77K. Catalizatorii preparați sunt eficienți pentru a cataliza izomerizarea α -pinenului.

6. S-a optimizat procesul de izomerizare catalizată de acidul molibdato-fosforic și acidul wolframo-silicic depuși pe suporturi de oxizi și zeolit H-ZSM-5, elaborând metode eficiente și simple pentru obținerea simultană cu selectivitate ridicată a camfenului și a limonenului. Catalizatorii sunt eficienți pentru catalizarea izomerizării α -pinenului cu grad de depunere scăzut (10%), utilizând cantități foarte mici față de substrat. Folosind acești catalizatori procesele secundare sunt neglijabile, iar în masa de reacție obținută raportul produșilor volatili depășește valoarea de 95%. Produșii secundari din masa de reacție pot fi de asemenea valorificați.

Bibliografie selectivă

1. Swift, K.A.D. *Topics in Catalysis*, **2004**, 27, 143-155;
2. Gscheidmeier, P.; Flewig, W. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, **1996**;
3. Budavari, S. *The Merck Index, 12th ed. Merck & Co., Inc.*, **1996**;
6. Radoias, G.; Bosilcov, A.; Bâtiu, I. *Odorante naturale în parfumeria modernă*, Casa Cărții de Știință, Cluj-Napoca, **2005**, 578;
8. Erman, M.B.; Kane, B.J., *Chemistry & Biodiversity*, **2008**, 5, 910-918;
9. Flores-Holguín, N.; Aguilar-Elguézabal, A.; Rodríguez-Valdez, L.M.; Glossman-Mitnik, D. *Jurnal of Molecular Structure: Theochem*, **2008**, 854, 81-88;
10. Ebmeyer, F. *Jurnal of Molecular Structure*, **2001**, 582, 251-255;
11. Stefanis, A.; Perez, G.; Tomilinson, A.A.G.; Ursini, O.; Lilla, E. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **2003**, 78, 267-273;
78. Valkansas, G.N., *J. Org. Chem.*, **1976**, 41, 1179-1183;
79. Loupy, A., *Microwaves in Organic Synthesis*, **2006**, Ed., vol 1, 2nd Ed. Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, Weinheim;
80. Breck, D.W., *Zeolit Molecular Sieves*, **1974**, Wiley, New York;
81. Severino, A.; Esculcas, A.; Rocha, J.; Vital, J.; Lobo, L.S., *Appl. Catal. A: Gen.*, **1996**, 132, 255-261;