

УДК 541.128.13: 547.596/597

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЛИНАЛООЛА И ЛИНАЛИЛАЦЕТАТА НА ШИРОКОПОРИСТЫХ ЦЕОЛИТАХ И MCM-41

Ц.М. Рамишвили*, В.В. Ющенко, М.К. Чарквиани*

(кафедра физической химии)

Показано, что при 373–453 К на H- и деалюминированных формах цеолитов FAU(Y), BEA, MOR, OFF и мезопористом MCM-41 линалоол и линалилацетат (ЛАЦ) дегидратируются, конденсируются и изомеризуются. Выходы продуктов реакции изомеризации линалоола – гераниола и α - и β -терпинеолов низки; использование ЛАЦ благоприятствует протеканию изомеризации; продукты аллильной перегруппировки ЛАЦ–геранилацетат (ГАЦ) и терпинилацетат (ТАЦ) образуются с наибольшими выходами на DeAlBEA(277). В результате дегидратации образуются различные изомерные C₁₀H₁₆ терпеновые углеводороды.

Введение

Терпеновые первичные спирты гераниол (3,7-диметил-транс-2,6-октадиен-1-ол) и нерол (3,7-диметил-цис-2,6-окта-ди-ен-1-ол) – ценные душистые вещества, используемые для приготовления парфюмерных композиций, отдушек для мыла и синтетических моющих средств, для получения геранилацетата и других душистых сложных эфиров, промежуточных реагентов для органического синтеза [1], цитронеллола и цитраля [2]. В мировом производстве душистых веществ доля гераниола в настоящее время составляет 10% (10 000 т/год) [3].

Для выделения гераниола и нерола, содержащихся в виде эфиров в пальмарозовом (70–89%), гераниевом и цитронелловом (30%) маслах [3], используют гидролиз с последующей ректификацией. В промышленности для получения гераниола и нерола используют многостадийные процессы синтеза из изопрена [1] и β -пинена [4], а также гомогенную каталитическую изомеризацию третичного терпенового спирта линалоола (3,7-диметил-1,6-окта-ди-ен-3-ол) или его сложных эфиров (ацетата или бората) [5–13]. Линалоол получают из возобновляемых природных источников: эфирного масла кориандра [14] (содержит до 80% линалоола) либо из α -пинена, выделяемого из продукта переработки древесины – скипидара [15].

Изомеризацию линалоола путем аллильной перегруппировки в гераниол и нерол проводят в присутствии кислот (H₂SO₄, H₃PO₄, смеси CH₃COOH и его ангидрида) [5, 6], газообразных HCl и HBr [7] (процесс ведут при 25–135°C, выходы гераниола и не-

рола составляют 40–55%), в присутствии оксометаллических производных (эфиров) и аммониевых солей кислот некоторых переходных металлов (V, Mo, W, Re, Nb) [8–10] и особенно производных ортованадиевой кислоты, в том числе метаванадата аммония [9]. Используют также алкилортованадаты типа (RO)₃V=O [8] в чистом виде или с добавками гидроксида тетрабутиламмония [15, 16]. На этих катализаторах по сравнению с кислотными конверсия линалоола и селективность по первичным спиртам (гераниолу и неролу) возрастают; например на триизобутилортованадате (200°C, N₂, 3 ч) – до 42 и 96% [10], а на катализаторах, предложенных в [15, 16] – до 40 и 95–99% (140–220°C) соответственно. К недостаткам известных к сегодняшнему дню катализаторов изомеризации линалоола относятся их экологическая небезопасность, трудность отделения от продуктов реакции, их нерегенерируемость и сложность приготовления.

В представленной работе исследованы превращения линалоола и линалилацетата с целью их изомеризации на гетерогенных катализаторах (цеолитных и мезопористых молекулярных ситах), обладающих кислотными свойствами и лишенных недостатков вышеуказанных гомогенных катализаторов изомеризации линалоола. К настоящему времени в научной и патентной литературе нет данных по использованию микро- и мезопористых молекулярных сит в изомеризации линалоола в гераниол и нерол [14].

Экспериментальная часть

Катализаторы. Для приготовления катализаторов были использованы следующие исходные формы ши-

*Институт физической и органической химии им. П.Г. Меликишвили, Тбилиси (*e-mail: rtsiuri@yahoo.com*).

рокопористых цеолитов и мезопористого алюмосиликата (АС) типа MCM-41 (табл. 1): $\text{NH}_4\text{BEA}(\text{Si}/\text{Al}=42)$ и $\text{NaMOR}(\text{Si}/\text{Al}=5)$, (*Zeolyst*); $\text{NaFAU}(\text{Y}) (\text{Si}/\text{Al}=1,95)$ и коллоидный TMA-OFF ($\text{Si}/\text{Al}=3$) были синтезированы из природного клиноптилолита месторождения „Хекордзула” (Грузия) по методике [17]. По данным электронной микроскопии (сканирующий ЭМ, увеличение в 10 000 раз) в коллоидном TMA-оффретите кристаллы имеют субмикронные размеры и одна из трех размерностей составляет 100 нм.

Мезопористый алюминиевый MCM(Al)-41 ($\text{Si}/\text{Al} = 42,5$) и кремнистый MCM(Si)-41 получены путем гидротермального синтеза при 373 К в течение 24 ч соответственно из алюмосиликатного и силикатного гидрогелей в присутствии бромид цетилтриметиламмония [18]. TMA-формы предварительно прокаливали при 813 К в течение 3 ч в потоке инертного газа, а затем – на воздухе. Мезопористый алюминиевый MCM(Al)-41 ($\text{Si}/\text{Al}=25$) с диаметром пор, равным 2,8 нм, получен при 373 К из глубоковыщелаченного сильными кислотами клиноптилолита (месторождение „Хекордзула”) в присутствии темплата бромид децилтриметиламмония. Испытанные кислотные H-формы цеолитов типа FAU(Y), OFF, BEA и мезопористого АС MCM(Al)-41 получали через аммонийные модификации разложением их в потоке осушенного воздуха при 773 К.

В настоящей работе исследованы также глубокодеалюминированные формы широкопористых цеолитов DeAlBEA ($\text{Si}/\text{Al}=277$) и DeAlMOR ($\text{Si}/\text{Al}=97$). Высококремнистые DeAlBEA и DeAlMOR получали кипячением исходных H-форм с 2 М раствором щавелевой кислоты. Для HBEA и DeAlBEA величины общей кислотности, определенные методом ТПД NH_3 , составляли соответственно 378 и 365 мкмоль/г.

Методика проведения каталитических опытов и анализ продуктов. Каталитические превращения линалоола и линалилацетата проводили при 373–453 К с 0,1–0,3 г катализатора и с 3 мл субстрата статическим методом либо в 4-горловой колбе (с обратным холодильником, магнитной мешалкой, термометром и коленом для ввода реагента и инертных газов (Ar, He), либо в специально изготовленном титановом автоклаве малого объема (20 мл).

Продукты реакции отделяли от катализатора центрифугированием и идентифицировали методом хромато-масс-спектрометрии на приборе “VG-7070” (кварцевая капиллярная колонка (25 м × 0,2 мм) с фазой SE-30). Жидкие продукты реакции анализировали на хроматографе “ЛХМ-8МД” (модель 2), с катарометром на стальной колонке (5 м × 3 мм) с 20% Твин-85 на Хроматоне-N-AW, отмывом кислотой. Условия анализа: газ-носитель – гелий, скорость газ-носителя 40 мл/мин, температура испарителя 443 К,

Т а б л и ц а 1

Физико-химические характеристики исследованных катализаторов

Катализаторы	Мольное отношение Si/Al	$S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г	V , см ³ /г	$V_{\text{микро}} / V$	Состав элементарной ячейки
NaFAU(Y) H FAU(Y)	1,95 1,95	– –	– –	– –	$\text{Na}_{43,94}\cdot\text{Ca}_{2,59}\cdot\text{Al}_{66,37}\cdot\text{Si}_{129,76}\cdot\text{O}_{384}\cdot 196,49\text{H}_2\text{O}$
NH_4BEA DeAlBEA	42,0 277,0	557 565	0,678 0,335	0,228 0,510	$(\text{NH}_4)_{1,44}\cdot\text{Na}_{0,06}\cdot\text{Al}_{1,48}\cdot\text{Si}_{62,5}\cdot\text{O}_{128}\cdot 28\text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_{0,23}\cdot\text{Al}_{0,23}\cdot\text{Si}_{63,77}\cdot\text{O}_{128}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$
NaMOR DeAlMOR	5,0 97,0	– –	– –	– –	– –
TMA-OFF	3,0	–	–	–	$0,48\text{K}_2\text{O}\cdot 0,33\text{Na}_2\text{O}\cdot 0,16(\text{TMA})_2\text{O}\cdot 0,15\text{CaO}$
HOFF	3,0	–	–	–	$0,09\text{MgO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5,94\text{SiO}_2\cdot 3,91\text{H}_2\text{O}$
MCM(Al)-41 MCM(Si)-41*	42,5 –	1048 1222	– –	– –	$0,04\text{Na}_2\text{O}\cdot 0,96\text{H}_2\text{O}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 85\text{SiO}_2\cdot 30\text{H}_2\text{O}$ $\text{SiO}_2\cdot 0,07\text{H}_2\text{O}$
MCM(Al)-41** HMCM(Al)-1***	25,0 25,0	– –	– 0	– –	– –

Примечание. * Размер пор 2,5 нм; ** размер пор 2,8 нм; *** размер кристаллитов 100 нм.

анализ проводили в программном режиме, сначала повышали температуру от 323 до 413 К (8 град/мин), затем 20 мин – при 413 К. Хроматографические пики были идентифицированы по времени выхода индивидуальных компонентов; последовательность выхода продуктов реакции следующая: α -пинен, камфен, мирцен, α -терпинен, лимонен, оцимен, γ -терпинен, линалоол, камфора, линалилацетат, β -терпинеол, α -терпинеол, терпинилацетат, нерол, гераниол, геранилацетат. Количественный хроматографический анализ продуктов реакции проводили методом стандартной добавки [19, 20]. В качестве стандарта применяли исходное вещество – линалоол или линалилацетат. По содержанию продуктов реакции (C_i) определяли их выходы (B). Содержание продуктов конденсации (C), не регистрируемых хроматографически, определяли по соотношению:

$$C = 100 - \sum C_i$$

Степень превращения исходных веществ (Y , мас.%) и селективность по продуктам реакции (S , %) рассчитывали соответственно по соотношениям:

$$Y = Q_1 - Q_2 / Q_1 \cdot 100\%$$

$$S = B \cdot 100\% / Y$$

где Q_1 и Q_2 – площади пиков исходного вещества (линалоола или линалилацетата), полученные в одинаковых условиях хроматографирования при калибровке и при хроматографическом анализе продуктов реакции.

Реактивы. Использовали рацемическую смесь линалоола и линалилацетата (“Aldrich”, 97–98% чистоты). В отдельных случаях применяли *d*-линалоол, выделенный ректификацией кориандрового масла ($T = 50$ – 60°C , $P = 3$ мм), содержащий 88,1% линалоола.

Результаты и их обсуждение

Состав продуктов превращения линалоола и линалилацетата на исследованных кислотных формах цеолитов и MCM-41 (табл. 2, 3) указывает на многомаршрутность процессов, основные из которых представлены на схемах 1 и 2. Продукты превращения линалоола и линалилацетата на исследованных цеолитах и MCM(Al)-41 – жидкости с желтоватым оттенком и характерным запахом.

Превращение линалоола. Линалоол на испытанных цеолитах и MCM-41 в основном дегидратируется и циклизуется в терпеновые ациклические и моноциклические углеводороды (УВ): мирцен, оцимен, α - и γ -терпинены, лимонен с выходами по сумме 18–81% при конверсиях, равных 21–100%; линалоол также образует продукты конденсации с наименьшими выхо-

дами при 380 К на DeAlMOR и с наибольшими при 413 К на MCM(Al)-41, равными соответственно 4 и 36% (табл. 2).

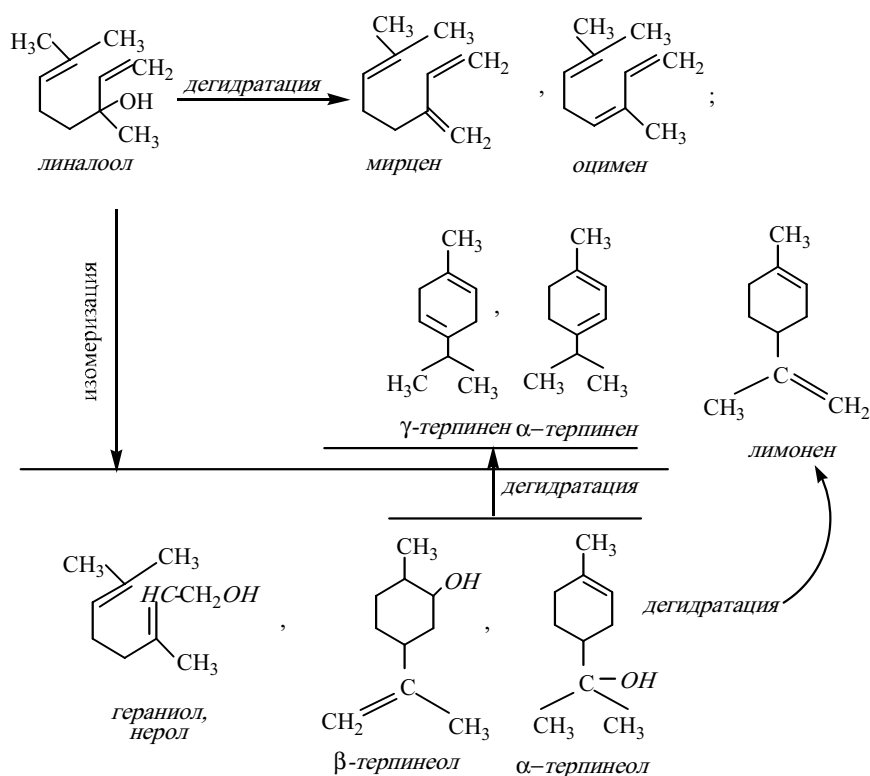
Данные табл. 2 показывают, что изомеризация линалоола в гераниол происходит в незначительной мере – его выходы на цеолитах HFAU(Y), HBEA и DeAlMOR составляют лишь 1–3%. Незначительна также селективность по изомеризации в α - и β -терпинеолы. Выходы их равны 1–10%, включая HMCM(Al)-41 (Si/Al=25), в отличие от образца MCM(Al)-41 (Si/Al=42,5), содержащего меньше кислотных центров (на MCM(Al)-41, не происходит изомеризации ни в гераниол, ни в α - и β -терпинеолы). Молекула линалоола имеет большие размеры ($9 \times 5,8$), и при его превращении на цеолитах и MCM(Al)-41 внутрикристаллическое пространство должно быть доступно только в случае мезопористого MCM-41 ввиду больших размеров его пор (2,8 нм). Действительно, при 413 К изомеризация линалоола на MCM(Al)-41 и HMCM(Al)-41 протекает с высокими степенями превращения (100 и 80% соответственно).

В тех же условиях в присутствии MCM(Si)-41, катализатора с очень слабыми кислотными центрами, линалоол не превращается, что указывает на необходимость участия более сильных кислотных центров в этом процессе, последнее подтверждается также отсутствием реакции на DeAlBEA, предварительно обработанном раствором KOH.

На цеолитных катализаторах с размерами входных окон в каналы (MOR, BEA) или полости (FAU(Y)) от 6,5 до 7,7 Å [21] изомеризация линалоола также протекает с высокой степенью превращения (43–100%). Можно предположить, что происходит превращение линалоола на кислотных центрах внешней поверхности кристаллитов, однако не исключается участие активных центров и внутрикристаллического пространства цеолитов при определенной ориентации молекул линалоола, способствующей взаимодействию его OH-групп с активными центрами цеолита. На это указывают различия в селективности по продуктам дегидратации линалоола на разных типах исследованных цеолитов. В частности, на HFAU(Y) имеет место наибольшая селективность по оцимену (48,6%), а на DeAlMOR и H-формах BEA и OFF – по лимонену (44,7; 54,2 и 58,7% соответственно).

С деалюминированием BEA, т.е. с увеличением мольного отношения Si/Al от 42 до 277 и соответственно с уменьшением его кислотности с изменением силы кислотных центров [22], выход продуктов дегидратации–циклизации (выход УВ) уменьшается от 80,7 до 17,9%. При этом снижается и конверсия

Схема 1



линалоола от 100 до 44%, а селективность по продуктам изомеризации (α -, β -терпинеолам, гераниолу) существенно не меняется (табл. 2).

На $\text{HMCM}(\text{Al})$ -41, $\text{HFAU}(\text{Y})$ и DeAlMOR наблюдается также образование кетона терпенового ряда – камфоры ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$) с наибольшим выходом на $\text{HMCM}(\text{Al})$ -41, равным 10,2% (табл. 2).

Превращение линалилацетата. Для предотвращения влияния реакции дегидратации исследовали каталитические свойства цеолитов и MCM -41 в превращении линалилацетата с целью получения продукта изомеризации – геранилацетата. В отличие от линалиола, в линалилацетате OH -группа защищена. Данные табл. 2, 3 показывают, что в сравнимых условиях конверсия линалилацетата (ЛАЦ) и выход продуктов конденсации выше, чем при превращении линалиола, при этом селективность образования продуктов дегидратации и циклизации УВ терпенового ряда значительно уменьшается почти на всех типах изученных катализаторов. На них селективность изомеризации по терпинилацетатам (ТАЦ) и геранилацетатам (ГАЦ) выше при конверсии ЛАЦ в сравнении с селективностью изомеризации линалиола (по гераниолу, неролу, α - и β -терпинеолам); при 373–380 и 413 К селективность по ТАЦ и ГАЦ составляет соответственно 2,3–14,3 и 4,7–39,5% (табл. 3). Наибольший

выход ГАЦ имеется на DeAlBEA и коллоидном HOFF . При 413 К выход ГАЦ составляет 17,4–33,1% на DeAlBEA и 19,8% на HOFF при 373 К (табл. 3).

Присутствие УВ терпенового ряда (мирцена, оцимена, α - и γ -терпинена, лимонена) в продуктах превращения ЛАЦ показывает, что на изученных цеолитах и MCM -41 ЛАЦ частично разлагается на линалилол и уксусную кислоту. Как уже отмечалось выше, в присутствии $\text{MCM}(\text{Si})$ -41 при 413 К линалилол не

Схема 2

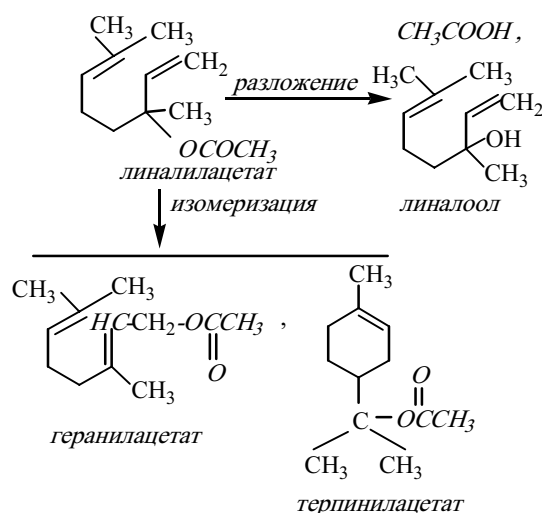


Таблица 2

Каталитическая активность цеолитов и МСМ-41 в превращении линалоола. Объем субстрата 3 мл; продолжительность реакции 2 ч

Катализаторы (атомное отношение Si/Al)	МСМ(Si)-41	НМСМ(Al)-41 (25)*•	МСМ(Al)-41 (42,5)**	НFAU(Y) (1,95)*•	HBEA(42)		DeAlBEA (277)	HOFF (3,0)		DeAIMOR (97)	
					380, Ar	413, Ar		373, B	413, B	380, Ar	413, Ar
T (K), среда	413, Ar	413, He	413, B	413, He	380, Ar	413, Ar	413, Ar	373, B	413, B	380, Ar	413, Ar
Масса кат., г	0,1–0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,10	0,13	0,2	0,2
Конверсия, %	0,0	79,8	100	48,6	89,6	100	44,8	85,7	100	42,7	81,1
α-Пинен	–	12,1	17,3	1,4	2,8	4,4	12,9	–	–	3,5	19,9
Камфен	–	–	1,5	–	–	1,2	–	–	–	–	–
Мирцен	–	–	22,0	–	15,6	15,6	11,2	3,1	10,0	–	–
α-Терпинен	–	3,0	–	11,9	–	–	–	–	31,6	27,4	18,9
Лимонен	–	–	7,7	–	54,2	43,7	28,8	58,7	20,0	44,7	14,2
Осцимен	–	20,6	12,8	48,6	1,1	13,8	–	3,2	12,5	сл.	сл.
γ-Терпинен	–	23,8	1,0	сл.	–	7,6	–	сл.	5,0	сл.	сл.
Неидентифиц	–	–	1,9	–	–	2,0	–	–	–	–	–
Камфора	–	12,8	–	9,3	1,8	сл.	–	–	–	–	3,8
β-Терпинеол	–	сл.	–	0,6	–	–	–	5,1	–	сл.	4,3
α-Терпинеол	–	9,2	–	0,8	6,3	2,8	6,3	7,0	–	7,9	8,2
Нерол	–	сл.	–	сл.	–	–	–	–	–	–	–
Гераниол	–	сл.	–	2,5	1,8	–	–	–	–	6,9	3,1
Продукты конденсации	–	18,5	35,8	24,9	16,4	8,9	40,8	22,9	20,9	9,6	27,6
Селективность по сумме УВ	–	47,5	43,5	60,5	70,9	80,7	40,0	65,0	79,1	72,1	33,1
Выход УВ, %	–	37,8	43,5	29,4	63,5	80,7	17,9	55,8	79,1	30,8	26,8

Примечания. В – воздух; • Линалоол (88,1% чистоты); * опыты проводили в колбе, а в остальных случаях – в автоклаве; УВ – мирцен, осцимен, α и γ – терпинены, лимонен; ** получен прокалкой ТМА-формы при 813 К.

Таблица 3

Каталитическая активность цеолитов и МСМ-41 в превращении линаллацетата (объем субстрата 3 мл; продолжительность реакции 2 ч)

Катализаторы (атомное отношение Si/Al)	НМСМ(AD)-41(25)*			HFAY(Y) (1,95)*		DeAlBEA (277)		OFF(3,0)**		HOFF(3,0)	
	413, B	453, Ar •	413, He	380, CO ₂	413, He	413, B	413, B	453, Ar •	373, B	373, B	413, B
T (K), среда	413, B	453, Ar •	413, He	380, CO ₂	413, He	413, B	413, B	453, Ar •	373, B	373, B	413, B
Масса кат., г	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,13	0,20	0,10	0,10	0,10	0,10
Конверсия, %	100	100	90,2	34,9	55,7	44,1	96,4	100	21,2	89,9	94,7
α -Пинен	–	–	0,8	–	–	–	–	–	–	–	–
Мирлен	5,6	–	–	13,8	8,8	9,1	7,2	12,9	4,7	9,7	11,4
α -Терпинен	29,6	6,7	8,3	–	–	–	–	–	12,3	44,3	50,3
Лимонен	–	18,1	–	36,4	28,9	30,6	25,5	16,7	–	–	9,1
Оцимен	3,7	2,9	25,0	–	–	3,6	1,6	3,3	–	–	8,1
γ -терпинен	1,9	6,7	2,9	–	–	–	–	–	сл.	сл.	5,4
Линалоол	–	–	0,2	–	–	сл.	сл.	сл.	–	–	–
Терпиналацетат	–	2,4	11,6	2,3	7,9	14,3	11,3	–	–	сл.	сл.
Геранилацетат	–	13,7	21,3	12,6	21,8	39,5	34,3	–	4,7	22,0	сл.
Продукты конденсации	59,2	49,5	29,9	34,9	32,6	2,9	20,1	67,1	78,3	24,0	15,7
Селективность по сумме УВ	40,8	34,4	37,0	50,2	37,7	43,3	34,3	32,9	17,0	54,0	84,3
Выход УВ, %	40,8	34,4	33,3	17,5	21,0	19,1	33,1	32,9	3,6	48,5	79,8

Примечание. • Продолжительность опытов 0,5 ч; остальные обозначения те же, что и в табл. 2.

превращается, тогда как ЛАЦ на нем полностью разлагается с образованием УВ терпенового ряда и продуктов конденсации (табл. 3); это позволяет предположить активирующее влияние уксусной кислоты при превращении ЛАЦ на цеолитах и МСМ-41.

На коллоидном НОФФ при 373 и 413 К имеет место высокая селективность по α -терпину, она составляет соответственно 44,3 и 50,3% при конверсиях, равных 90 и 95% (табл. 3).

Заключение

Можно сделать вывод, что в жидкой фазе при 373–453 К на кислотных и dealуминированных форм

мах цеолитов FAU(Y), BEA, OFF, MOR и мезопористого АС МСМ-41 линалоол изомеризуется в гераниол и α - и β -терпинеолы с низкими выходами, равными соответственно 1–3 и 1–10%; использование ацетилированного производного линалоола-линалилacetата позволяет избежать ряда побочных процессов; линалилacetат на тех же катализаторах изомеризуется в большей мере, чем линалоол, образуя геранил- и терпинилацетаты с наибольшими выходами при 413 К, равными соответственно 33,1 и 10,9% на DeAlBEA. Авторы выражают благодарность докт. хим. наук, проф. И.И. Ивановой и канд. хим. наук Е.Е. Князевой за предоставление образцов катализаторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Братус И.Н. Химия душистых веществ. М., 1992.
2. Kogami K., Kumanotani J. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1968. **41**. N 10. P. 2508.
3. Хейфиц Л.А., Даиунин В.М. Душистые вещества и другие продукты для парфюмерии. М., 1994.
4. Eur. Pat. 132544. 1984. С.А. 1985. **103**, 22806 q.
5. Наметкин С.С., Федосеева А.И. Синтезы душистых веществ. М.;Л., 1939. С. 257.
6. Young W.G., Webb I.D. // J. Am. Chem. Soc. 1951. **73**. N 2. P.780.
7. Назаров И.Н., Гусев Б.П., Гунар В.И. // Изв. АН СССР. ОХН. 1957. **10**. С. 1267.
8. Chabardes P., Kuntz E., Varagnat J. // Tetrahedron. 1977. **33**. N 14. P. 1775.
9. US Pat. 3925485. 1975. Кл. C07C 33/02. Экспресс-информация. Промышленный органический синтез. 1976. № 28. С. 12.
10. US Pat. 4006193. 1977. Кл. C07C 33/02.
11. А.С. СССР.169420А1. 1991. Кл. C07C 33/02. Б.И. 1991. № 45. С. 91.
12. US Pat. 4254291 А. 1981. Кл. C07C 33/02. РЖХим. 1981. 21Р435П.
13. А.С. Ceskoslovenska SR. 267946. 1990. Кл. C07C 29/56. РЖХим. 1991. 10Н10П.
14. Monteiro J.L.F., Veloso C.O. // Topics in Catalysis. 2004. **27**. N 1–4. P. 169.
15. Ильина И.И., Максимчук Н.В., Семитколенов В.А. // РЖХим. 2004. **48**. № 3. С. 38.
16. Semikolenov V.A., Ilina I.I., Maksimovskaya R.I. // J. Mol. Catal. A: Chemical. 2003. N 204–205. P. 201.
17. Tsitsishvili G.V., Charkviani M.K. // Studies in Surface Science and Catalysis. V. 28. New Developments in Zeolite Science and Technology. Proc. 7th International Zeolite Conference. Tokyo, 1986. P. 161.
18. Stucky G.D. // Studies in Surface Science and Catalysis. V.105A. Progress in Zeolite and Microporous Materials. Amsterdam, 1997. P. 321.
19. Вигдергауз М.С. Расчеты в газовой хроматографии. М., 1978. С. 165.
20. Столяров Б.В., Савинов И.М., Вуменберг А.Г. Руководство к практическим работам по газовой хроматографии. Л., 1988. С. 231, 329.
21. Baerlocher Ch., Meier W.M., Olson D.H. Atlas of Zeolite Framework Types. Amsterdam, 2001.
22. Zhang J. Y., Zhou L.-P., Li X.-W. // Studies in Surface Science and Catalysis. V.135. Zeolites and Mesoporous Materials at the Dawn of the 21st Century / Eds. A. Galarneau, F. Di Renzo, F. Fajula, J. Vedrine. Amsterdam, 2001. P. 213, 11-P-22.

Поступила в редакцию 16.11.06

CATALYTIC CONVERSIONS OF LINALOOL AND LINALYL ACETATE ON THE WIDE-PORE ZEOLITES AND MESOPOROUS MCM-41

Ts.M. Ramishvili, V.V. Yushchenko, M.K. Charkviani

(Division of Physical Chemistry)

Dehydration, condensation and isomerization's reactions proceed by conversion of linalool and linalylacetate over H- and dealuminated forms of zeolites FAU(Y), BEA, MOR, OFF and mesoporous MCM-41 at 373–453 K. The yields of the linalool's isomerization reactions products – geraniol, α - and β -terpineols were low. Use of linalyl acetate favours to isomerization reaction. Allylic rearrangement of linalyl acetate leads to geranyl- and terpinyl acetates with most selectivity over DeAlBEA(277). Various isomeric terpenic hydrocarbons C₁₀H₁₆ arises as a result of dehydration reactions.