

ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 665.948.1:547.596.4

А. А. Квеско, В. Л. Флейшер, Т. В. Чернышева
Белорусский государственный технологический университет

ПОЛУЧЕНИЕ ТЕРПЕНОВЫХ СПИРТОВ МЕТОДОМ КИСЛОТНО-КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГИДРАТАЦИИ ЖИВИЧНОГО СКИПИДАРА

Статья посвящена изучению процесса кислотно-каталитической гидратации живичного скипидара в присутствии органических и неорганических кислот с целью получения терпеновых спиртов (α -, β -, γ -терпинеолов), которые широко используются в качестве флотационных реагентов при обогащении полезных ископаемых. Изучена динамика процесса гидратации живичного скипидара в присутствии муравьиной и ортофосфорной кислот при разном соотношении исходных реагентов (живичный скипидар : кислота). Произведена апробация и анализ полученных данных, из которых оптимальным является взаимодействие живичного скипидара с 70%-ной муравьиной кислотой при соотношении 1,0 : 1,5. С целью повышения выхода терпеновых спиртов изменяли компонентный состав исходных реагентов, а именно использовали для кислотно-каталитической гидратации смесь из живичного скипидара и α -пинена, содержащую 70, 80 и 90% α -пинена в смеси. Используя для гидратации скипидаро-пиненовую смесь с содержанием 90% α -пинена в смеси, максимальный выход терпеновых спиртов можно получить около 47–48% (с учетом омыления). Это может привести к экономии α -пинена, если рассматривать его в качестве исходного сырья для получения терпеновых спиртов, входящих в состав соснового флотационного масла.

Ключевые слова: живичный скипидар, гидратация, сосновое масло, α -терпинеол, α -пинен, муравьиная кислота, ортофосфорная кислота.

A. A. Kvesko, V. L. Fleisher, T. V. Chernysheva
Belarusian State Technological University

OBTAINING TERPENE ALCOHOLS BY THE METHOD OF ACID-CATALYTIC HYDRATION OF TURPENTINE

The article is devoted to the study of the acid-catalytic hydration process of alive turpentine in the presence of organic and inorganic acids in order to obtain terpene alcohols (α -, β -, γ -terpineols) which are widely used as flotation reagents in the enrichment of minerals. The dynamics of the process of hydration of gum turpentine in the presence of formic and orthophosphoric acids at different ratios of initial reagents (gum turpentine : acid) is studied. Approbation and analysis of the obtained data are made, of which the optimal is the interaction of a live turpentine with 70% formic acid at a ratio of 1.0 : 1.5. In order to increase the yield of terpene alcohols, the component composition of the initial reagents was changed, namely, a mixture of live turpentine and α -pinene containing 70, 80 and 90% of α -pinene in the mixture was used for acid-catalytic hydration. Using a turpentine-pinene mixture containing 90% α -pinene in the mixture for hydration the maximum yield of terpene alcohols can be about 47–48% (taking into account saponification). This can lead to savings in α -pinene, if we consider it as a feedstock for the production of terpene alcohols included in the composition of pine flotation oil.

Key words: turpentine, hydration, pine oil, α -terpineol, α -pinene, formic acid, orthophosphoric acid.

Введение. Огромная часть территории Республики Беларусь представлена лесными массивами разнообразных пород деревьев, основными из которых являются хвойные породы. Одним из ценных компонентов данных пород является живица, из которой извлекают скипидар, состоящий в основном из терпеновых углеводородов. Существует несколько видов скипи-

дара: живичный, экстракционный, сульфатный, пиролизный и другие виды, применяющиеся в различных отраслях промышленности. Наибольший интерес представляет живичный скипидар, который получают из сосновой живицы.

В Республике Беларусь живичный скипидар не перерабатывается, большая его часть экспортируется, в то время как в странах Западной

Европы он является ценнейшим сырьем для получения большого количества различных продуктов, применяющихся в производстве медицинских препаратов, инсектицидов, фунгицидов, парфюмерно-косметических продуктов и т. д.

В настоящее время существует несколько перспективных направлений глубокой переработки живичного скипидара, таких как получение жидких и твердых политерпеновых, терпеномалеиновых и окситерпеновых смол, а также производство соснового флотационного масла. Актуальным и перспективным из них для Республики Беларусь является производство соснового флотационного масла, представляющего собой смесь терпеновых спиртов (в основном α -терпинеола), используемых в горнодобывающей промышленности для обогащения полезных ископаемых. В связи с тем что данный продукт не производится в нашей стране, проведение исследований по его получению является задачей весьма актуальной и целесообразной.

Целью работы является изучение динамики и условий процесса кислотно-каталитической гидратации α -пинена живичного скипидара, а также апробация оптимальных режимов данного процесса в присутствии кислотных катализаторов с получением максимального выхода терпеновых спиртов.

Основная часть. Объектом исследований является живичный скипидар и отдельно его α -пиненовая фракция.

Состав скипидара, продуцируемого хвойным семейством *Pinaceae*, практически постоянен. В настоящее время установлено, что в его состав входят следующие монотерпеновые углеводороды: α -пинен, β -пинен, 3-карен, камфен, трициклен, β -мирцен, α -терпинен, терпинолен, β -фелландрен и дипентен. Основным компонентом живичного скипидара является α -пинен, содержание которого достигает до 60%.

Известен механизм превращения α - и β -пиненов в терпеновые спирты в присутствии органических кислот, который протекает с раскрытием четырехчленного кольца бициклических соединений. Благодаря протону молекула α -пинена (или β -пинена) образует карбониевый ион, который изомеризуется с последующим превращением в непредельные терпеновые углеводороды либо в непредельные терпеновые спирты.

В предыдущей статье [1] в качестве катализатора нами была использована муравьиная кислота с концентрацией 70%, далее мы продолжили исследования кислотно-каталитической гидратации α -пинена с использованием указанной кислоты. Кроме этого, дополнительно в качестве кислотного катализатора была выбрана ортофосфорная кислота в концентрации 30, 50 и 70%, а также смесь кислот муравьи-

иной и ортофосфорной в соотношении 1,0 : 1,0. Продолжая изучение процесса гидратации α -пинена в присутствии кислотных катализаторов с целью увеличения выхода терпеновых спиртов, мы несколько изменили условия процесса гидратации и соотношение реагентов.

Процесс кислотно-каталитической гидратации α -пинена с получением терпеновых спиртов включает следующие стадии:

- 1) гидратация и этерификация α -пинена в присутствии кислотных катализаторов;
- 2) нейтрализация избыточной кислоты верхнего органического слоя;
- 3) омыление терпенилформиата;
- 4) ректификация терпинеола (при необходимости).

Синтез проводили в трехгорлой колбе вместимостью 250 см³, снабженной перемешивающим устройством, обратным холодильником и термометром для измерения температуры в колбе. Нагрев осуществляли в масляной бане, снабженной контактным термометром с терморегулятором. Живичный скипидар помещали в колбу и нагревали до температуры 40°C, при этой же температуре медленно по каплям из капельной воронки добавляли рассчитанное количество муравьиной кислоты. После выхода реакционной массы на постоянный температурный режим 65°C каждый час отбирали пробы с целью изучения динамики накопления терпеновых спиртов. Качественный и количественный анализ проб проводили с помощью газожидкостной хроматографии. Процесс гидратации проводили в течение 5 ч, поддерживая постоянный температурный режим.

После завершения первой стадии процесса содержимое реакционной колбы переносили в делительную воронку для отделения органического слоя от неорганического. Нижний слой сливали, а верхний органический нейтрализовали водным раствором 17,5%-ного гидроксида натрия с выдержкой 10–15 мин. Затем промывали дистиллированной водой до нейтрального значения pH промывных вод.

С целью увеличения выхода терпеновых спиртов полученную реакционную массу, содержащую помимо терпеновых спиртов терпенилформиат, подвергали омылению 40%-ным водным раствором едкого натра в течение 30–40 мин при температуре кипения смеси. После охлаждения реакционную массу переливали в делительную воронку, смесь разделяли и органический слой промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод.

На рис. 1–2 представлены результаты процесса гидратации α -пинена живичного скипидара при разных соотношениях α -пинена скипидара и муравьиной кислоты.

Исходя из полученных хроматографических данных можно заметить, что наибольшее количество терпинеолов достигалось в течение 3 ч гидратации и составляло 21,63% при соотношении исходных реагентов 1,0 : 1,3 (рис. 1) и 24,9% при соотношении 1,0 : 1,5 (рис. 2), с увеличением времени содержание терпеновых спиртов в смеси уменьшалось.

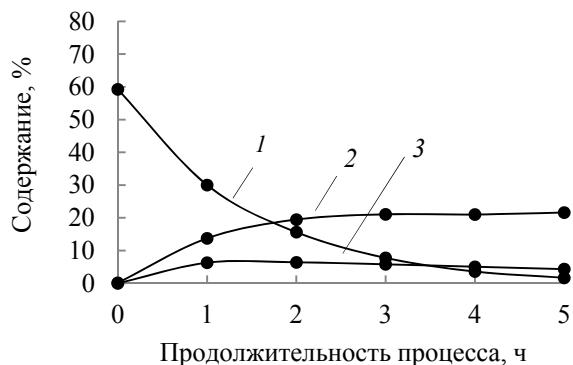


Рис. 1. Динамика накопления α-терпинеола при соотношении α-пинена скипидара к 70%-ной муравьиной кислоте 1,0 : 1,3:
1 — α-пинен; 2 — α-терпинеол;
3 — терпенилформиат

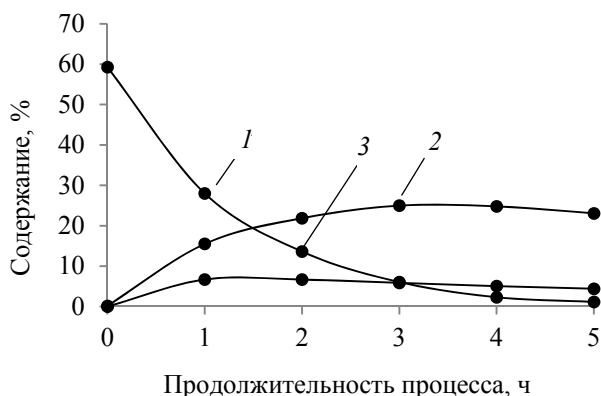


Рис. 2. Динамика накопления α-терпинеола при соотношении α-пинена скипидара к 70%-ной муравьиной кислоте 1,0 : 1,5:
1 — α-пинен; 2 — α-терпинеол;
3 — терпенилформиат

Как было сказано выше, наряду с образованием терпеновых спиртов протекает реакция этерификации, приводящая к образованию эфира терпенилформиата. По данным хроматографического анализа максимальное содержание эфира составляло 6–7% после 2–3 ч гидратации. Последующее омыление эфира позволяет соответственно увеличить выход терпинеолов.

Содержание α-пинена уменьшалось почти в 2 раза после первого часа гидратации и составляло 1–2% после окончания реакции.

Стоит отметить, что в реакционной смеси происходило постепенное накопление лимо-

нена (8–9%) и особенно терпинолена (15–16%), что обусловлено протеканием побочных реакций кислотной изомеризации терпеновых углеводородов.

В аналогичных условиях проводили гидратацию α-пиненовой фракции в присутствии 70%-ной муравьиной кислоты при соотношении исходных реагентов 1,0 : 1,1. Анализ полученных данных показал, что максимальный выход терпеновых спиртов достигался после 3 ч гидратации и составлял около 45–46%, после чего его содержание уменьшалось. Содержание терпенилформиата увеличивалось и достигало своего максимума после 2 ч реакции и далее его количество уменьшалось. С учетом реакции омыления содержание терпеновых спиртов в реакционной массе может составлять 55–56%.

Данные хроматографического анализа представлены в табл. 1.

Таблица 1

Динамика накопления α-терпинеола и расхода α-пинена при гидратации α-пиненовой фракции живичного скипидара (α-пинен : 70%-ная муравьиная кислота 1,0 : 1,1)

Наименование компонента	Продолжительность процесса, ч					
	0	1	2	3	4	5
α-Пинен	98,0	43,5	16,2	5,6	4,3	3,8
α-Терпинеол	–	25,7	40,5	45,8	43,3	40,1
Терпенилформиат	–	10,9	11,8	9,2	8,6	8,1

С целью повышения выхода терпеновых спиртов мы изменили компонентный состав исходных реагентов, а именно использовали для реакции смесь из живичного скипидара и α-пинена в разных соотношениях так, чтобы она содержала 70, 80 и 90% α-пинена в смеси. Кроме этого, изменили условия проведения эксперимента на первой стадии процесса в сравнении с предыдущими исследованиями. Изменяя компонентный состав реагентов, а именно используя скипидаро-пиненовую смесь, максимальный выход терпеновых спиртов достигался в течение 1,5–2,0 ч при том же соотношении исходных реагентов 1,0 : 1,5.

Как видно из табл. 2, максимальный выход терпинеолов (38,8%) достигался при 90%-ном содержании α-пинена в смеси. С учетом реакции этерификации и последующего омыления содержание терпинеолов в продукте реакции может увеличиться на 8–9%, что практически соизмеримо с результатами, полученными при гидратации α-пинена. Это может привести к экономии α-пинена, если использовать его в качестве исходного сырья для получения соснового флотационного масла.

Таблица 2
**Результаты апробации режимов
 кислотно-каталитической гидратации
 с использованием скипидаро-пиненовой смеси**

Наименование компонента	Продолжительность процесса, ч					
	0	1	2	3	4	5
Содержание, %						
<i>Скипидаро-пиненовая смесь (70% α-пинена)</i>						
α -Пинен	70,0	11,9	4,7	1,4	1,3	1,3
α -Терпинеол	–	22,8	29,3	27,8	24,7	23,4
Терпенилформиат	–	9,2	7,1	4,47	4,05	3,2
<i>Скипидаро-пиненовая смесь (80% α-пинена)</i>						
α -Пинен	80,0	15,4	5,5	2,9	1,7	1,4
α -Терпинеол	–	27,9	36,2	28,9	23,4	19,6
Терпенилформиат	–	10,1	7,3	5,9	4,7	4,1
<i>Скипидаро-пиненовая смесь (90% α-пинена)</i>						
α -Пинен	90,0	12,5	2,4	0,3	0,1	0,02
α -Терпинеол	–	34,5	38,8	32,6	27,1	23,1
Терпенилформиат	–	10,5	8,4	4,9	4,5	4,1

По данным литературных источников [2, 3] известно применение неорганических кислот в процессе кислотно-каталитической гидратации живичного скипидара. Реакцию гидратации α -пинена живичного скипидара с использованием 30, 50, 70%-ной ортофосфорной кислоты проводили при соотношении реагентов 1,0 : 1,5 в аналогичных условиях.

Таблица 3
**Количественное содержание основных продуктов
 реакции гидратации с использованием
 ортофосфорной кислоты**

Содержание основных компонентов, %	Концентрация H_3PO_4 , %			Смесь 70%-ной муравьиной и 70%-ной ортофосфорной кислот (1,0 : 1,0)
	30	50	70	
α -Пинен (исходное содержание)	61,19	61,19	61,19	61,19
α -Пинен (конечное содержание)	59,76	50,77	50,79	51,65
α -Терпинеол	0,95	6,14	6,35	2,36

Литература

1. Шпак С. И., Квеско А. А., Чернышева Т. М. Получение соснового флотационного масла методом гидратации α -пинена // Труды БГТУ. 2016. № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. С. 144–148.
2. Оптимизация процесса кислотно-каталитической гидратации скипидара / А. Б. Радбиль [и др.] // Вестник Нижегородского университета имени Лобачевского. 2014. № 2 (1). С. 87–90.
3. Физико-химические закономерности получения монотерпеновых спиртов и оценка их биологической активности / А. Б. Радбиль [и др.] // Химия растительного сырья. 2014. № 4. С. 235–242.

Использование данной кислоты, а также ее смеси с 70%-ной муравьиной кислотой не дало должных результатов. Очевидно, это связано с отсутствием в системе поверхностно-активных веществ, в связи с тем что реакционная среда являлась гетерогенной. В табл. 3 приведены основные результаты исследования процесса гидратации α -пинена скипидара с использованием ортофосфорной кислоты различной концентрации и ее смеси с муравьиной кислотой.

Заключение. Изучен процесс кислотно-каталитической гидратации α -пинена живичного скипидара и скипидаро-пиненовой смеси с использованием кислот различной природы.

Исходя из результатов проведенных исследований, можно сделать следующие выводы:

- максимальный выход терпеновых спиртов достигается при гидратации живичного скипидара в среде 70%-ной муравьиной кислоты в течение 3 ч и составляет для живичного скипидара около 30%, а для α -пиненовой фракции около 55–56%;

- оптимальное соотношение реагентов при гидратации α -пинена живичного скипидара и отдельно α -пиненовой фракции к 70%-ной муравьиной кислоте составляет 1,0 : 1,5 и 1,0 : 1,1 соответственно;

- используя при гидратации скипидаро-пиненовую смесь с содержанием 90% α -пинена в смеси, максимальный выход терпеновых спиртов можно получить около 47–48% (с учетом реакции омыления). Это может привести к экономии α -пинена, если рассматривать его в качестве исходного сырья для получения флотационного масла;

- изменяя условия проведения реакции гидратации на первой стадии процесса, можно достичь максимального выхода терпеновых спиртов за 1,5–2,0 ч при том же соотношении исходных реагентов;

- гидратация α -пинена живичного скипидара в присутствии ортофосфорной кислоты различной концентрации, а также смеси муравьиной и ортофосфорной кислот не дает положительных результатов, очевидно, из-за отсутствия ПАВ, поскольку реакционная среда является гетерогенной.

References

1. Shpak S. I., Kvesko A. A., Chernysheva T. V. Preparation of pine flotation oil by hydration of α -pinene. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2016, no. 4: Chemistry, organ. s-s technology and biotechnology, pp. 144–148 (In Russian).
2. Radbil A. B., Semenycheva L. L., Il'ichev I. S., Shalashova A. A., Mavrina Ye. A. Optimization of the process of acid-catalytic hydration of turpentine. *Vestnik Nizhegorodskogo universiteta imeni Lobachevskogo* [Bulletin of the Nizhny Novgorod University named after Lobachevsky], 2014, no. 2 (1), pp. 87–90 (In Russian).
3. Radbil A. B., Dolinskiy T. I., Novoselov A. S., Mavrina Ye. A., Shalashova A. A., Il'ichev I. S., Sulimov A. V., Smirnov B. F., Smirnova O. N. Physicochemical regularities in the production of monoterpene alcohols and evaluation of their biological activity. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of vegetable raw materials], 2014, no. 4, pp. 235–242 (In Russian).

Информация об авторах

Квеско Александра Андреевна – аспирант кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: 8shurka8@mail.ru

Флейшер Вячеслав Леонидович – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: v_fleisher@list.ru

Чернышева Тамара Владимировна – старший научный сотрудник кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: chernysheva_t@belstu.by

Information about the authors

Kvesko Aleksandra Andreevna – PhD student, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarussian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: 8shurka8@mail.ru

Fleisher Vyacheslav Leonidovich – PhD (Engineering), Associate Professor, Head of the Department of Chemical Processing of Wood. Belarussian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: v_fleisher@list.ru

Chernysheva Tamara Vladimirovna – Senior Researcher, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarussian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: chernysheva_t@belstu.by

Поступила 23.03.2018