

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

Объект авторского права

УДК 630*892.6(043.3)

СОСНОВСКАЯ
Александра Андреевна

МАСЛО СОСНОВОЕ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ
С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ТЕРПЕНОВЫХ
КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ α -ПИНЕНА
ЖИВИЧНОГО СКИПИДАРА

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

по специальности
05.21.03 – технология и оборудование химической переработки
биомассы дерева; химия древесины

Минск 2025

Научная работа выполнена в учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет».

Научный руководитель: **Флейшер Вячеслав Леонидович**, кандидат технических наук, доцент, проректор по научной работе учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет»

Официальные оппоненты: **Клюев Андрей Юрьевич**, доктор технических наук, профессор кафедры технологии деревообрабатывающих производств, экодомостроения, дизайна мебели и интерьера учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет»;
Сидоренко Александр Юрьевич, кандидат химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник лаборатории лесохимических продуктов и технологий государственного научного учреждения «Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси»

Оппонирующая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна»

Защита состоится «20» июня 2025 г. в 11:00 ч на заседании совета по защите диссертаций Д 02.08.04 при учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет» по адресу: 220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, ауд. 240, корп. 4.
E-mail: uss@belstu.by, тел.: +375 17 379-65-62.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

Автореферат разослан «16 » мая 2025 г.

Ученый секретарь совета
по защите диссертаций



Е.П. Усс

ВВЕДЕНИЕ

Одним из приоритетных направлений научной, научно-технической и научно-инновационной деятельности Республики Беларусь на 2021–2025 гг. согласно Указу Президента от 7 мая 2020 г. № 156, является переработка сырья и лесохимия. В настоящее время отсутствие научных разработок в области химической переработки скипидара в Республике Беларусь привело к его неквалифицированному применению в качестве растворителя и значительному экспорту в страны СНГ и дальнего зарубежья, где он используется в качестве исходного сырья в производстве вспенивателей для флотации полезных ископаемых, дезинфектантов, синтетических душистых веществ. В то же время, ежегодно возрастает потребность в калийных удобрениях, что, в свою очередь, ведет к увеличению мощности горнодобывающего предприятия (ОАО «Беларуськалий, г. Солигорск) и, соответственно, количества потребляемых химических реагентов для извлечения хлористого калия и натрия из руды. Поэтому переработка калийного сырья (сильвинита), осуществляемая путем пенной флотации с использованием флотореагентов-вспенивателей на основе терпеновых кислородсодержащих соединений, полученных из α -пинена живичного скипидара, является перспективным направлением в данной области. В связи с отсутствием переработки живичного скипидара в Республике Беларусь возникла острая необходимость в использовании импортного вспенивателя (масла соснового) на его основе для обеспечения высокой эффективности процесса пенной флотации. Разработка и внедрение отечественной технологии масла соснового из α -пинена живичного скипидара позволит получить конкурентноспособный продукт, который заменит традиционно используемый импортный флотореагент-вспениватель марки МС-60 (Российская Федерация), осуществить глубокую переработку живичного скипидара и расширить область его применения, что представляет научную и практическую значимость для предприятий лесохимической отрасли.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с научными программами (проектами), темами. Диссертация выполнялась на кафедре химической переработки древесины учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет» в рамках государственной программы научных исследований по теме «Физико-химические закономерности превращений смоляных кислот канифоли и монотерпенов живичного скипидара в присутствии новых каталитических систем» (2016–2018 гг., № гос. рег. 20161151, программа «Химические технологии и материалы», подпрограмма «Лесохимия», задание 4.1.8), гранта Министерства образования Республики Беларусь по теме «Изучение кинетики жидкофазного окисления α -пинена кислородом воздуха в присутствии системы катализаторов «стеарат кобальта (II) / пероксида водорода» (2019 г.,

№ гос. рег. 20191050), научно-исследовательских работ «Разработать рекомендации о возможных направлениях коммерческого применения скипидара и компонентов его переработки» (2020 г., ХД 20-041, ООО «СТиМ»), «Разработать исходные данные для проектирования технологической установки по переработке живичного скипидара» (2020 г., ХД 20-486, ООО «СТиМ»), «Научное обоснование методик получения вторичных продуктов на основе живичного скипидара с высокой добавленной стоимостью» (2020–2021 гг., ХД 20-601, ООО «СТиМ»), «Определение физико-химических показателей качества живицы» (2021 г., ХД 21-500, ООО «ЭкоСмол»).

Цель, задачи, объект и предмет исследования. *Цель исследования* – разработать технологический режим получения масла соснового жидкофазным окислением α -пинена кислородом воздуха в присутствии катализатора на основе металла переменной валентности и технологию масла соснового многофункционального назначения с повышенным содержанием терпеновых кислородсодержащих соединений гидратацией α -пинена в присутствии кислотного катализатора.

Для достижения поставленной цели сформулированы следующие *задачи*:

- установить и научно обосновать зависимости влияния параметров процесса (температуры, продолжительности реакции, расхода окислителя кислорода воздуха, количества катализатора и компонентов в каталитической системе) жидкофазного окисления α -пинена кислородом воздуха в присутствии катализатора (или каталитической системы) на основе металлов переменной валентности на компонентный состав соснового масла-сырца, полученного из оксидата;
- выявить влияние содержания α -пинена и других монотерпенов живичного скипидара в исходном сырье, а также его массового соотношения к кислотному катализатору на изменение качественного и количественного составов соснового масла-сырца в процессе кислотно-каталитической гидратации;
- разработать технологические режимы получения масла соснового многофункционального назначения жидкофазным окислением α -пинена кислородом воздуха в присутствии катализатора на основе металла переменной валентности и кислотно-каталитической гидратацией α -пинена в присутствии кислотного катализатора и провести их сравнительный анализ;
- разработать технологию масла соснового многофункционального назначения кислотно-каталитической гидратацией α -пинена;
- разработать техническую документацию, провести промышленную апробацию разработанной технологии и осуществить наработку опытно-промышленной партии масла соснового.

Объект исследования – живичный скипидар 1-го сорта; α -пинен; терпеновые кислородсодержащие соединения, полученные кислотно-каталитической гидратацией живичного скипидара и жидкофазного окисления α -пинена кислородом воздуха в присутствии катализаторов; образцы соснового масла-сырца и масла

соснового многофункционального назначения, отличающихся качественным и количественным составом.

Предмет исследования – процессы образования терпеновых кислородсодержащих соединений, основанные на реакциях окисления, ингибирования, гидратации, нейтрализации, омыления и этерификации, обеспечивающие получение масла соснового многофункционального назначения.

Научная новизна: установлены зависимости влияния массового соотношения α -пинен (живичный скипидар или скипидаро-пиненовая смесь) : 70%-й водный раствор муравьиной кислоты на образование терпеновых кислородсодержащих соединений (продуктов основной реакции гидратации), терпеновых углеводородов (продуктов побочной конкурирующей реакции изомеризации) и терпенилформиата (продукта побочной реакции этерификации), позволившие выявить оптимальное массовое соотношение (1,0 : 1,1 (1,5)) и продолжительность реакции (2–3 ч), обеспечивающие повышение содержания основных кислородсодержащих продуктов реакции от 24,0 до 45,0 мас. %.

Положения, выносимые на защиту.

1. Зависимости влияния параметров жидкофазного окисления α -пинена живичного скипидара кислородом воздуха в присутствии 0,4 мас. % катализатора на основе металла переменной валентности стеарата кобальта (II) на качественный и количественный состав оксидата, позволившие научно обосновать повышение содержания в нем терпеновых кислородсодержащих соединений от 27,0 до 55,0 мас. % и целесообразность применения α -пинена в качестве исходного сырья для получения конечного продукта масла соснового.

2. Зависимости изменения состава продуктов кислотно-каталитической гидратации α -пинена, живичного скипидара и скипидаро-пиненовых смесей от вида, концентрации, количества кислотного катализатора и содержания α -пинена в исходном сырье, позволившие установить массовое соотношение α -пинен : 70%-й водный раствор муравьиной кислоты, равное 1,0 : 1,1, обеспечивающее достижение максимального содержания терпеновых кислородсодержащих соединений в сосновом масле-сырце 45,80 мас. % с дальнейшим его повышением на 9,0–11,8 мас. % за счет омыления продукта побочной реакции этерификации, снижения расхода 70%-го водного раствора муравьиной кислоты на 26,7% и содержания нежелательных терпеновых углеводородов до 26,26 мас. %.

3. Технологический режим получения масла соснового жидкофазным окислением α -пинена кислородом воздуха в присутствии 0,4 мас. % катализатора стеарата кобальта (II), основанный на установленных параметрах (температура, удельный расход кислорода воздуха, продолжительность, давление), обеспечивающий повышение содержания терпеновых кислородсодержащих соединений от 30,0–55,0 до 60,0–85,0 мас. % в масле сосновом.

4. Технология масла соснового многофункционального назначения, основанная на процессах ректификации живичного скипидара, гидратации α -пинена 70%-м водным раствором муравьиной кислоты, омыления терпенилформиата, фракционирования соснового масла-сырца, обеспечивающая его получение с повышенным содержанием терпеновых кислородсодержащих соединений (от 60,0 до 85,0 мас. %), позволяющим использовать масло сосновое в качестве флотореагента-вспенивателя, характеризующегося высоким извлечением хлористого калия в концентрат (95,1%) при флотации сильвинита.

Личный вклад соискателя ученой степени. Соискатель непосредственно принимал участие в выборе направления исследования, формулировании цели и задач, обсуждении основных научных результатов диссертации. Провел экспериментальные исследования и проанализировал полученные результаты, на основании которых научно обосновал зависимости влияния технологических параметров на изменение качественного и количественного составов продуктов реакций окисления и гидратации α -пинена. Разработал технологию масла соснового гидратацией α -пинена в присутствии 70%-го водного раствора муравьиной кислоты и технологический режим получения соснового масла жидкофазным окислением α -пинена в присутствии катализатора стеарата кобальта (II), обеспечивающие высокое содержание в нем терпеновых кислородсодержащих соединений. В соавторстве опубликовал научные статьи, материалы конференций, тезисы докладов и подал заявку на выдачу патента. Принимал непосредственное участие в промышленной апробации разработанной технологии масла соснового гидратацией α -пинена в присутствии 70%-го водного раствора муравьиной кислоты и получении опытно-промышленной партии в условиях ООО «СТиМ» (г. Брест).

Апробация диссертации и информация об использовании ее результатов. Основные результаты исследования представлены на следующих международных научно-технических конференциях: научно-технические конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (г. Минск, 2016–2021 гг.); «Химия и химическая технология переработки растительного сырья» (г. Минск, 10–12 октября 2018 г.); «Интеграция и развитие научно-технического и образовательного сотрудничества – взгляд в будущее» (г. Минск, 11–12 декабря 2019 г.); «Молодежная наука» (г. Красноярск, 22–24 апреля 2021 г.); «Современная целлюлозно-бумажная промышленность. Актуальные задачи и перспективные решения» (г. Санкт-Петербург, 23 ноября 2021 г.).

Полученные в соответствии с разработанными лабораторными регламентами образцы масла соснового из α -пинена живичного скипидара кислотно-каталитической гидратацией и жидкофазным окислением кислородом воздуха в присутствии катализатора прошли лабораторные испытания в качестве вспенивателей для флотации сильвинита в ЦЗЛ ОАО «Беларуськалий».

Установлено, что по эффективности извлечения хлористого калия образцы масла соснового не уступают импортному маслу сосновому МС-60 (Российская Федерация). В условиях ООО «СТИМ» апробирована разработанная технология масла соснового гидратацией α -пинена в присутствии 70%-го водного раствора муравьиной кислоты. Выпущенная опытно-промышленная партия масла соснового с повышенным содержанием терпеновых кислородсодержащих соединений (70,1 мас. %) в количестве 210 кг в соответствии с ТУ ОП ВУ 100354659.128–2021 и опытно-промышленным технологическим регламентом подтверждается актом получения. Целесообразность его производства подтверждена актом внедрения разработанной технологии с фактическим экономическим эффектом (при выпуске 210 кг) 825,3 руб. (325,7 долл. США на июль 2021 г.) и ожидаемым годовым – 786,0 тыс. руб. (310 206,0 долл. США на июль 2021 г.) при планируемом годовом выпуске 200 т.

Опубликованность результатов диссертации. Основные научные результаты диссертации опубликованы в 17 (4,51 авторских листа) печатных работах, в том числе 5 статьях в научных журналах (2,77 авторских листа), включенных в перечень научных изданий Республики Беларусь для опубликования результатов диссертационных исследований, 8 материалах конференций и тезисах 3 докладов. Подана 1 заявка на выдачу патента Республики Беларусь на изобретение.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, общей характеристики работы, пяти глав, заключения, списка использованных источников и приложений. Полный объем диссертации составил 244 страницы, из них 33 страницы занимают 40 рисунков и 14 таблиц; 15 страниц – список использованных источников (134 наименования и 17 публикаций соискателя); объем приложений составил 96 страниц.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Первая глава посвящена анализу научной и технической литературы по современным способам получения терпеновых кислородсодержащих соединений (ТКС) из монотерпенов живичного скипидара. Приведены области применения вторичных продуктов на их основе различного функционального назначения и способы получения ТКС из α -пинена живичного скипидара – кислотно-каталитической гидратацией (α -терпинеол и его изомеры) и жидкофазным окислением кислородом воздуха (2,3-эпоксипинан, вербенон, вербенон) в присутствии катализаторов. Рассмотрены особенности протекания механизмов окисления и гидратации углеводородов, в том числе терпеновых, а также современные подходы к повышению содержания ТКС в реакционной смеси и выхода конечного продукта, основанные на применении различных катализаторов и каталитических систем.

В результате анализа научной и технической литературы выделены основные научные и технические направления исследования.

Во второй главе описываются использованные методы, оборудование и материалы. Для определения физико-химических, спектральных и пространственно-структурных свойств исходного сырья, ТКС и других продуктов реакции использованы такие современные методы исследований, как ИК-спектроскопия (ИК-микроскоп IN10 Nicolet, Thermo Scientific, США), ЯМР-спектроскопия (спектрометр AVANCE-500, Bruker-Biospin, Германия), дифракционный метод исследования структуры кристаллического *транс*-собрерола (рентгеновский дифрактометр D8 Advance, Bruker, Германия), газовая хроматография (газовый хроматограф «Цвет-800» с пламенно-ионизационным детектором, Российская Федерация), сканирующая электронная микроскопия (сканирующий электронный микроскоп JSM-5610 LV с системой химического анализа EDX JED-2201, JEOL, Япония), оптическая микроскопия (микроскоп ОПТИКА Microscopy B-380, Италия). Статистическую обработку экспериментальных данных проводили с применением общепринятых методов вариационной статистики с помощью пакета программ Microsoft Office Excel 2021. Объектом исследования являлся живичный скипидар высшего сорта (ГОСТ 1571-82), α -пинен полученный из живичного скипидара методом ректификации, ТКС и образцы соснового масла-сырца и масла соснового, отличающихся качественным и количественным составом.

В третьей главе анализируются зависимости влияния параметров процесса жидкофазного окисления α -пинена кислородом воздуха в присутствии катализатора (или каталитической системы) на основе металлов переменной валентности на качественный и количественный состав оксидата.

Эффективность действия катализаторов стеарата Co (II) (St. Co^{2+}), ацетилацетоната Ni (II) и стеарата Mn (II) оценивали по конверсии исходного α -пинена и содержанию ТКС в оксидате, представляющем собой смесь кислородсодержащих соединений (2,3-эпоксипинана, вербенола и вербенона), высококипящих соединений, непрореагировавшего α -пинена, перекисей и гидроперекисей и других неидентифицированных соединений. Первоначальный выбор параметров процесса основывался на анализе научной литературы: количество катализатора – 0,17 мас. %, температура окисления – 60°C, расход воздуха – 10,0 см³/с (на 42,7 г исходного α -пинена), продолжительность процесса – 6 ч. Установлено, что наибольшую каталитическую эффективность проявлял St. Co^{2+} , поскольку достигались максимальные содержание ТКС (12,19 мас. %) и конверсия α -пинена (29,54%) по сравнению с катализаторами ацетилацетонатом Ni (II) (9,20 мас. % и 15,66% соответственно) и стеаратом Mn (II) (5,02 мас. % и 7,91% соответственно).

Исследовано влияние количества катализатора St. Co^{2+} (от 0,2 до 0,6 мас. %) и температуры процесса (60 и 80°C) при расходе воздуха – 10,0 см³/с (на 42,7 г исходного α -пинена) на содержание ТКС в оксидате (рисунок 1, а, б).

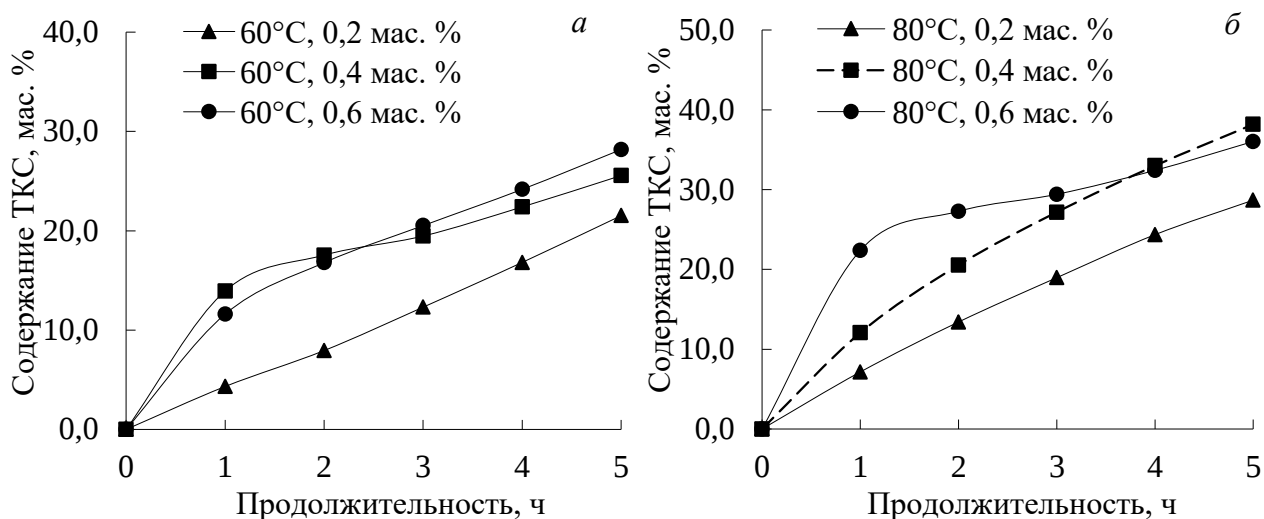


Рисунок 1 – Динамика накопления ТКС в процессе жидкофазного окисления α -пинена кислородом воздуха в присутствии катализатора St. Co^{2+} при температуре 60°C (а) и 80°C (б)

Увеличение температуры процесса от 60 до 80°C и количества катализатора от 0,2 до 0,6 мас. % обеспечивает повышение содержания ТКС от 21,52 до 36,03 мас. %. Установлено, что при температуре 80°C и количестве катализатора St. Co^{2+} , равном 0,4 мас. %, достигается максимальное содержание ТКС (38,17 мас. %), что обусловлено особенностями процесса окисления терпеновых углеводородов при повышенных температурах.

Исследовано влияние St. Co^{2+} как аналога катализатора разложения пероксида водорода (далее H_2O_2) в системе Фентона на состав продуктов реакции окисления. Процесс проводили с использованием каталитической системы H_2O_2 (С = 14–35%) – St. Co^{2+} (0,4 мас. %) при постоянном расходе воздуха 10,0 см³/с (на 42,7 г исходного α -пинена), в которой варьировали концентрацию соокислителя H_2O_2 (14–35%), его количество в системе (0,7–1,90 мас. %), продолжительность (5–24 ч), температуру (60–100°C), в присутствии / отсутствии соразтворителя ацетонитрила. Результаты исследования позволили установить, что жидкофазное окисление α -пинена кислородом воздуха целесообразно проводить в присутствии 0,4 мас. % катализатора St. Co^{2+} , поскольку содержание ТКС в оксидате при температуре 80°C и продолжительности 5 ч повысилось в 1,4 раза (от 28,36 до 38,17 мас. %) по сравнению с использованием каталитической системы H_2O_2 (С = 18%) – St. Co^{2+} .

Определение параметров процесса (температуры X_1 , расхода воздуха X_2 , продолжительности X_3) жидкофазного окисления α -пинена кислородом воздуха в присутствии катализатора St. Co^{2+} и их влияние на состав оксидата выполняли с использованием плана 2-го порядка – плана Бокса (рисунок 2, а, б).

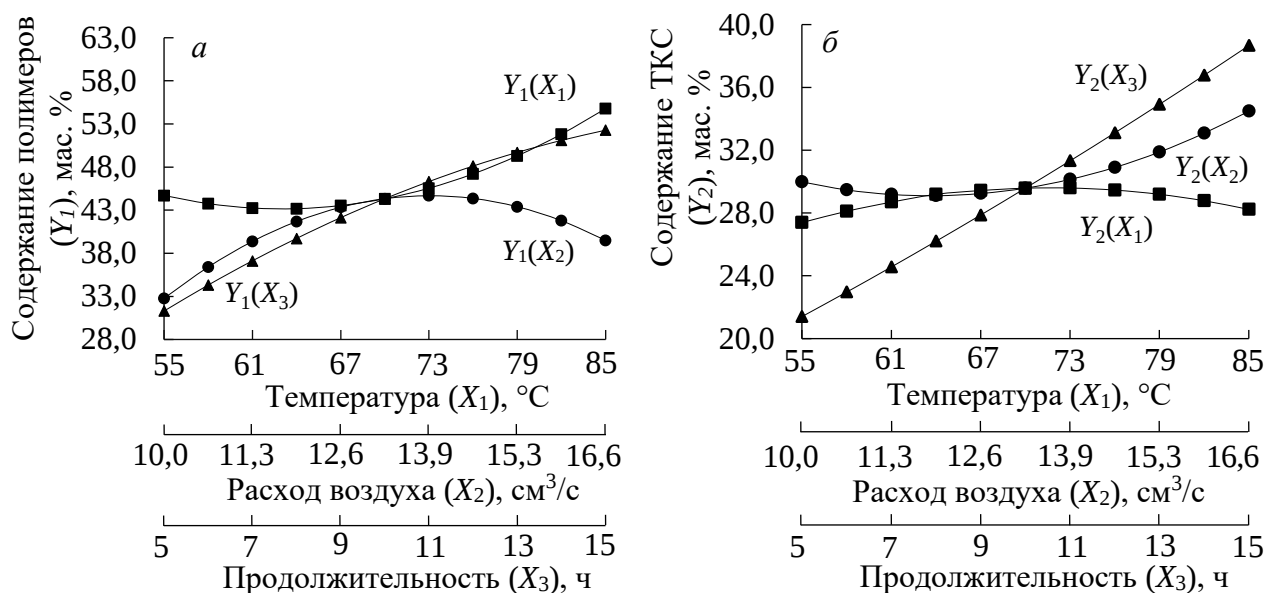


Рисунок 2 – Одномерные сечения, отражающие влияние температуры (X_1), расхода воздуха (X_2) и продолжительности (X_3) процесса жидкофазного окисления α -пинена кислородом воздуха в присутствии 0,4 мас. % St. Co^{2+} на содержание полимеров Y_1 (а) и ТКС Y_2 (б) в оксидате

Влияние температуры (X_1): установлено, что повышение температуры от 55 до 85°C способствует увеличению содержания полимеров (рисунок 2, а) на 10,08 мас. % (от 44,70 до 54,78 мас. %) и незначительно ТКС (рисунок 2, б) на 0,98 мас. % (от 27,39 до 28,27 мас. %), что обусловлено смещением равновесия реакции в сторону образования полимерных соединений согласно схеме радикально-цепного механизма окисления. *Влияние расхода кислорода воздуха (X_2):* установлено, что при повышении расхода кислорода воздуха от 10,0 до 16,6 см³/с (на 42,7 г исходного α -пинена) увеличивается содержание ТКС (рисунок 2, б) на 4,50 мас. % (от 29,98 до 34,48 мас. %) и полимеров (рисунок 2, а) на 4,83 мас. % (от 32,78 до 39,50 мас. %). Характер зависимостей свидетельствовал о смещении равновесия реакции в сторону образования кислородсодержащих продуктов и его значительном влиянии на их содержание. *Влияние продолжительности процесса (X_3):* с увеличением продолжительности процесса от 5 до 15 ч содержание полимеров увеличилось на 20,98 мас. % (от 31,30 до 52,28 мас. %) и ТКС на 17,26 мас. % (от 21,40 до 38,66 мас. %) (рисунок 2, а, б соответственно). Линейный характер зависимостей показал, что проведения реакции окисления в диапазоне 5–10 ч необходимо для предотвращения смещения равновесия в сторону образования полимеров. В результате решения задачи оптимизации определено сочетание параметров при постоянном количестве катализатора St. Co^{2+} (0,4 мас. %), обеспечивающих повышение содержания ТКС в оксидате от 27,0 до 45,0 мас. % и снижение количества полимерных соединений (от 54,0 до 32,0 мас. %), а именно: температура –

70–73°C, расход кислорода воздуха – 16,6 см³/с (на 42,7 г исходного α-пинена или 0,39 см³/с·1 г α-пинена), продолжительность процесса – в диапазоне 5–8 ч (до достижения максимума содержания ТКС в оксидате).

С целью выявления влияния компонентного состава исходного сырья на содержание продуктов реакции жидкофазного окисления кислородом воздуха в присутствии 0,4 мас. % катализатора St. Co²⁺ при установленных параметрах применяли живичный скипидар и α-пинен. Установлено, что целесообразным является использование α-пинена в качестве исходного сырья для получения

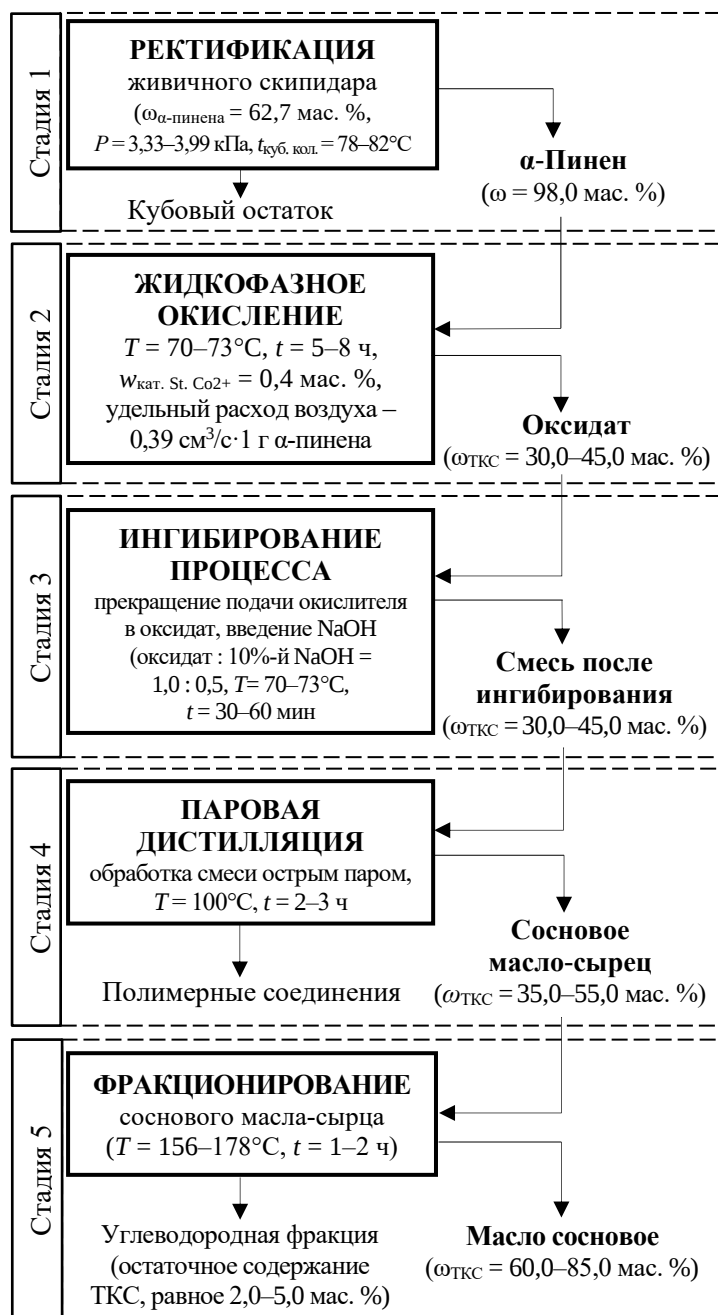


Рисунок 3 – Блок-схема технологического режима получения масла соснового жидкофазным окислением α-пинена кислородом воздуха в присутствии St. Co²⁺

масла соснового, поскольку обусловлено высоким содержанием ТКС в оксидате 60,32 мас. % (в 2,9 раз больше по сравнению с живичным скипидаром), низкой длительностью индукционного периода (3 ч) и отсутствием в смеси 3-карена и терпинолена, исключая конкурирующие реакции окисления.

Разработанный технологический режим (рисунок 3) получения масла соснового жидкофазным окисления α-пинена с повышенным содержанием ТКС (ω, мас. %) включал в себя применение установленных параметров: продолжительность (t, ч), температура (T, °C), расход воздуха (см³/с·1 г α-пинена) и количество катализатора St. Co²⁺ (w, мас. %), давление (P, кПа).

Преимуществами разработанного технологического режима выступали низкая продолжительность основной стадии (5–8 ч), высокое содержание ТКС (30,0–45,0 мас. %) и дальнейшее его повышение до 55,0 мас. % за счет проведения стадии паровой дистиляции.

В четвертой главе описывались зависимости влияния параметров процесса гидратации α -пинена, живичного скипидара и скипидаро-пиненовых смесей (СПС) в присутствии кислотных катализаторов на состав реакционной смеси. На *первом* и *втором* этапах исследования выявлено влияние типа кислотного катализатора (муравьиной (НСООН) и ортофосфорной (H_3PO_4) кислот) и его концентрации (30–70%) на изменение содержания продуктов гидратации живичного скипидара в сосновом масле-сырце при следующих параметрах: температура – 60–65°C, продолжительность – 5 ч, массовое соотношение «скипидар : водный раствор кислоты» – 1,0 : (1,0–1,5) соответственно. Установлено, что 70%-й водный раствор НСООН по сравнению с H_3PO_4 ($C = 30\text{--}70\%$) обеспечивает повышение содержания ТКС на 13,95 мас. % (от 7,45 до 21,40 мас. %) и сокращение продолжительности процесса на 1 ч (от 5 до 4 ч) за счет увеличения концентрации водного раствора НСООН (от 50 до 70%).

На *третьем этапе* исследовано влияние массовых соотношений исходных реагентов на содержание ТКС, терпеновых углеводородов (3-карена, дипентена и терпинолена) и терпенилформиата в сосновом масле-сырце (рисунки 4, 5) при температуре 60–65°C и продолжительности 5 ч.

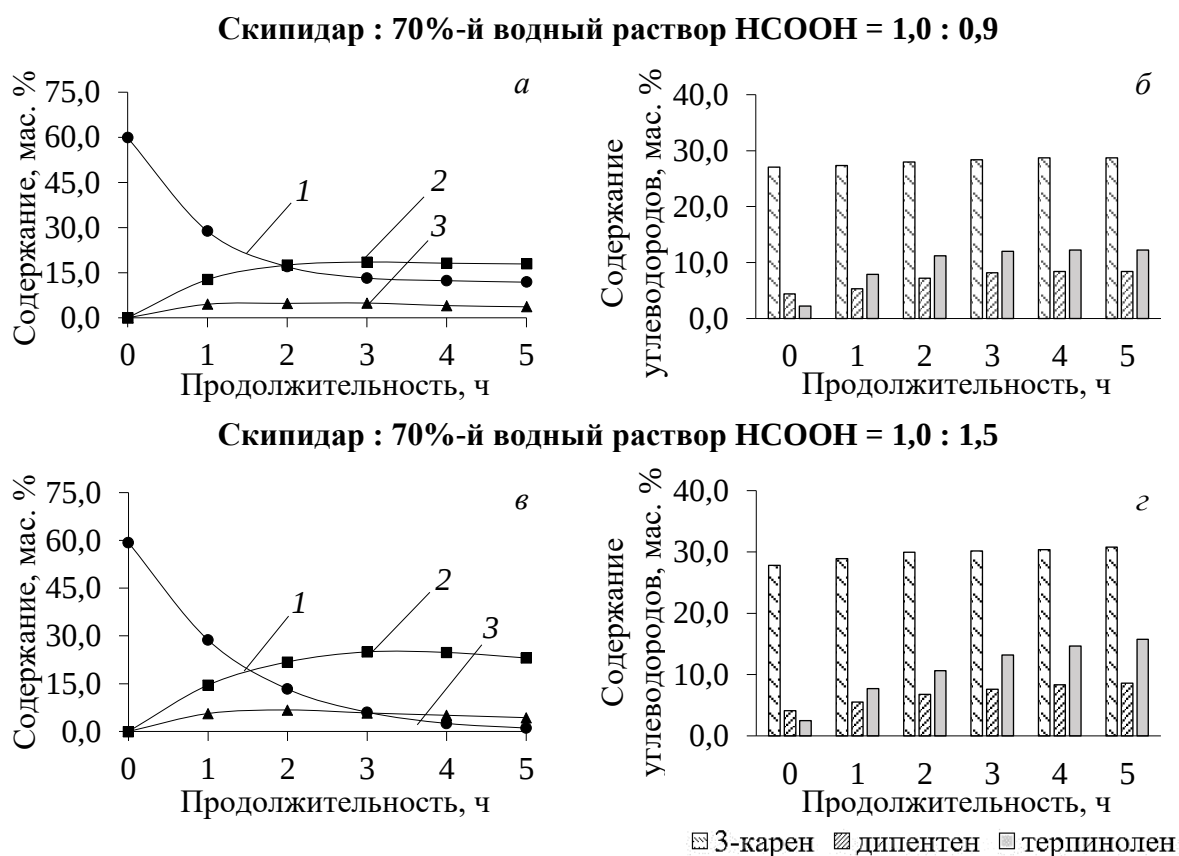


Рисунок 4 – Зависимости изменения количественного состава ТКС (а, в) и терпеновых углеводородов (б–г) в реакционной смеси от соотношения скипидар : 70%-й водный раствор НСООН в процессе гидратации *живичного скипидара*: кривая 1 – α -пинен; кривая 2 – ТКС; кривая 3 – терпенилформиат

Массовое соотношение исходных реагентов скипидар : 70%-й водный раствор НСООН (рисунок 4, *а-з*) и α -пинен : 70%-й водный раствор НСООН (рисунок 5, *а-з*) варьировали в пределах 1,0 : (0,9–1,5) и 1,0 : (1,1–1,5) соответственно. При гидратации живичного скипидара с увеличением массового соотношения скипидар : 70%-й водный раствор НСООН изменялось содержание следующих продуктов в сосновом масле-сырце, мас. %: ТКС от 11,84 до 23,07 (максимум их значений на 3 ч реакции 17,90 и 24,98 мас. % соответственно), терпинолена от 12,21 до 15,74, незначительно 3-карена от 28,72 до 30,77, дипентена от 8,39 до 8,62 и терпенилформиата от 3,65 до 4,33 (максимум их значений на 3 и 2 ч реакции 4,90 и 6,75 мас. % соответственно). Снижение содержания α -пинена (рисунок 4, *а*) от 13,21 до 6,06 мас. % (рисунок 5, *а*) наблюдалось в течение первых 3 ч реакции, что свидетельствовало о его высокой конверсии от 86,52 до 93,82 мас. % за счет одновременного его участия в образовании ТКС и терпеновых углеводов согласно схеме механизма электрофильного присоединения.

Установлено, что с увеличением массового соотношения α -пинен : 70%-й водный раствор НСООН (рисунок 5, *а-з*) содержание ТКС снизилось в 1,6 раз от 40,10 до 24,40 мас. % (максимум их значений на 3 и 2 ч реакции 45,80 и 33,90 мас. % соответственно).

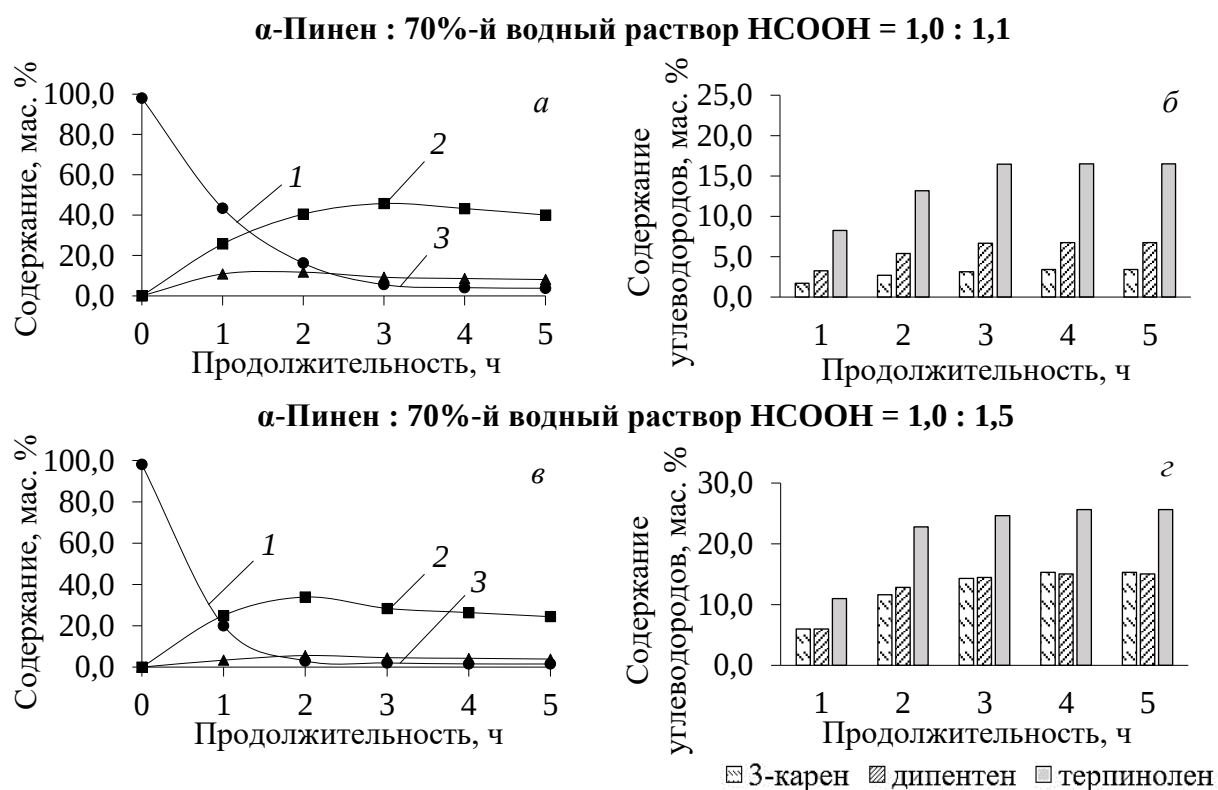


Рисунок 5 – Зависимости изменения содержания ТКС (*а, в*) и терпеновых углеводов (*б, г*) в реакционной смеси от соотношений α -пинен : 70%-й водный раствор НСООН в процессе гидратации α -пинена: кривая 1 – α -пинен; кривая 2 – ТКС; кривая 3 – терпенилформиат

Содержание α -пинена (рисунок 5, а) к окончанию реакции составляло 3,80 и 1,50 мас. % при конверсии 96,12 и 98,50% соответственно, что свидетельствовало о его полном превращении в основные и побочные продукты реакции. Также увеличивалось содержание дипентена – на 8,42 мас. % (от 6,63 до 15,05 мас. %), терпинолена – на 9,17 мас. % (от 16,48 до 25,65 мас. %) и 3-карена – на 11,88 мас. % (от 3,41 до 15,29 мас. %) и снизилось содержание терпенилформиата от 8,10 до 3,38 мас. % (при этом максимумы значений наблюдались на 2 и 3 ч реакции и составляли 11,75 и 4,55 мас. % соответственно). Однако, по сравнению с живичным скипидаром максимальное содержание ТКС (45,80 мас. %) наблюдалось на 3 ч реакции при минимальном суммарном – терпеновых углеводородов (26,26 мас. %).

В отличие от скипидара при гидратации α -пинена происходит образование 3-карена, что связано с перегруппировкой Вагнера – Меервейна исходного α -пинена, в результате которой изменяется структура углеродного скелета. Повышение содержания терпеновых углеводородов обусловлено, на наш взгляд, протеканием побочной реакции изомеризации исходного α -пинена согласно схеме механизма электрофильного присоединения, а снижение содержание ТКС – протеканием побочной реакции их внутримолекулярной дегидратации с образованием терпеновых углеводородов. Для повышения содержания ТКС в сосновом масле-сырце (до 11,75 мас. %) необходимо проведение реакции омыления побочного терпенилформиата 40%-м водным раствором гидроксида натрия, в результате которой происходит его гидролитический распад с образованием ТКС и НСООН.

На четвертом этапе исследовано влияние компонентного состава скипидаро-пиненовых смесей (СПС) на состав продуктов реакции их кислотно-каталитической гидратации (рисунок 6). В качестве исходного сырья использовали СПС с содержанием α -пинена от 65,0 до 90,0 мас. %.

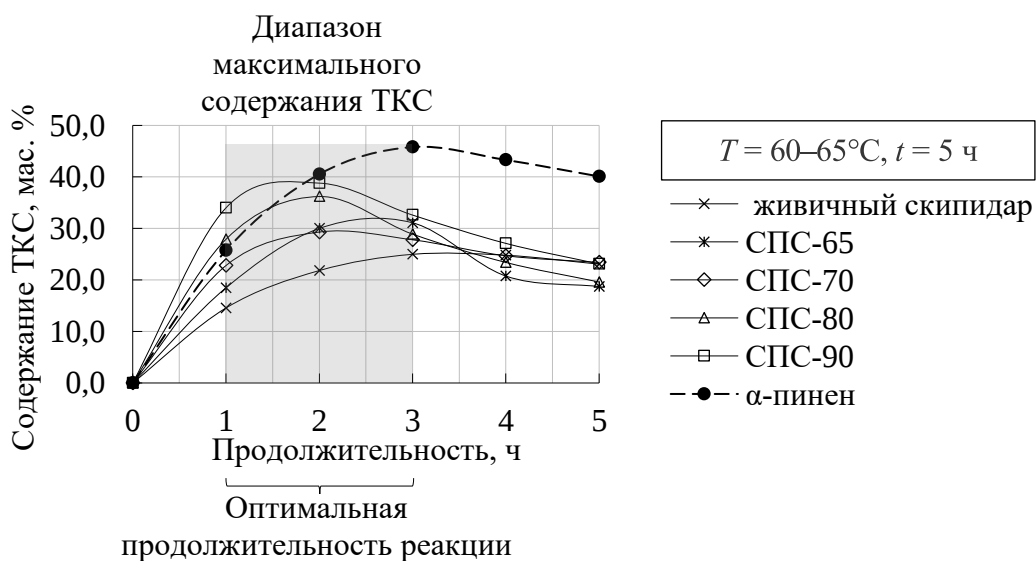


Рисунок 6 – Сравнение динамик накопления ТКС в процессе гидратации при соотношении скипидар (СПС) : 70%-й водный раствор НСООН, равном 1,0 : 1,5, и α -пинен : 70%-й водный раствор НСООН, равном 1,0 : 1,1

Установлено, что увеличение количества α -пинена в СПС от 65,0 до 90,0 мас. % и массовом соотношении СПС : 70%-й водный раствор HCOOH , равном 1,0 : 1,5, приводит к повышению содержания ТКС в реакционной смеси от 26,30 до 38,80 мас. % на 2 ч реакции. Это обусловлено снижением количества терпеновых углеводородов в СПС суммарно от 26,96 до 7,72 мас. %, повышенное содержание которых приводит к протеканию конкурирующей реакции изомеризации исходного α -пинена.

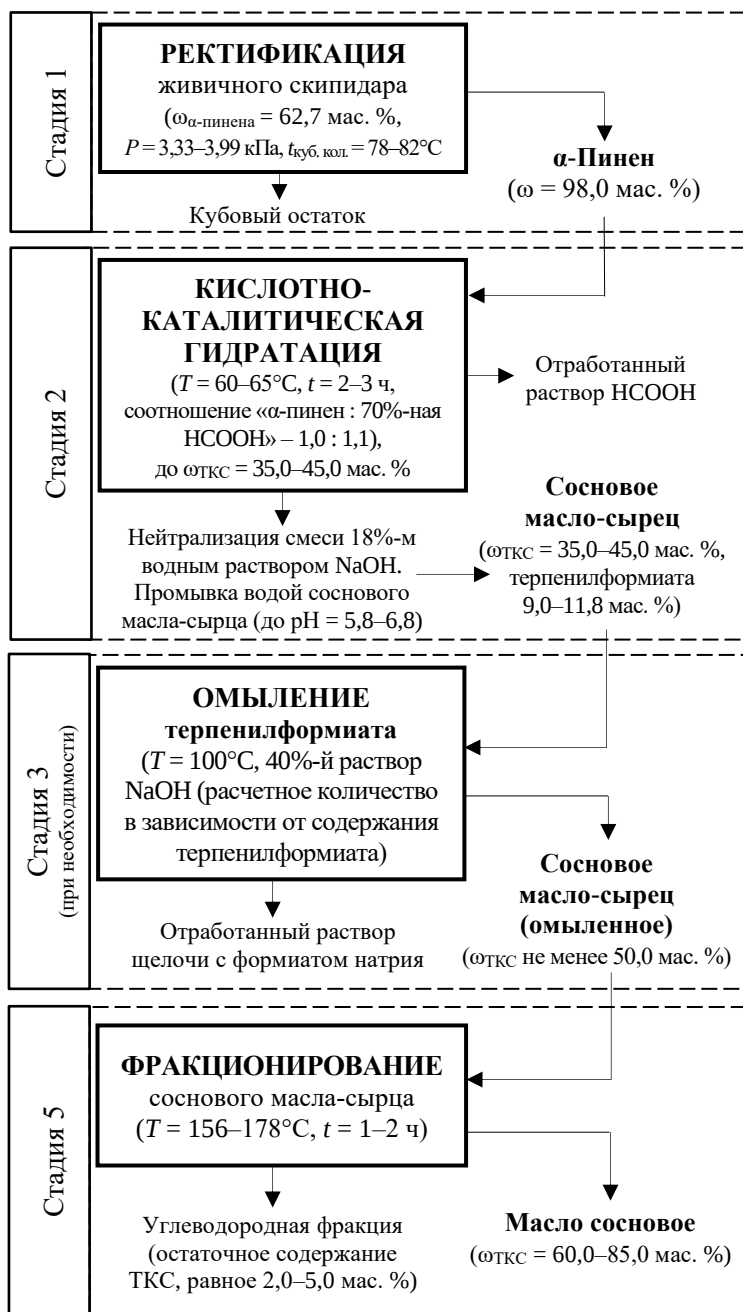


Рисунок 7 – Блок-схема технологического режима получения масла соснового гидратацией α -пинена в присутствии 70%-го водного раствора муравьиной кислоты

Таким образом, в качестве исходного сырья для получения масла соснового целесообразным является использование α -пинена (с содержанием основного компонента не менее 98,0 мас. %) при массовом соотношении α -пинен : 70%-й водный раствор HCOOH , равном 1,0 : 1,1, что обусловлено максимальным содержанием ТКС (45,80 мас. %) в реакционной смеси при продолжительности процесса 3 ч, возможностью их повышения на 9,00–11,80 мас. % (до 57,60 мас. %) путем омыления терпенилформиата и снижением расхода 70%-го водного раствора HCOOH на 26,7% по сравнению с живичным скипидаром и СПС.

Разработан технологический режим получения масла соснового (рисунок 7) с повышенным содержанием ТКС гидратацией α -пинена в присутствии 70%-го водного раствора муравьиной кислоты. Сравнительный анализ разработанных технологических режимов получения

масла соснового из α -пинена живичного скипидара позволил установить, что технологический режим получения масла соснового кислотнo-каталитической гидратацией α -пинена имеет ряд преимуществ по сравнению с жидкофазным окислением: низкая общая продолжительность процесса гидратации (4–7 ч) без учета стадии ректификации живичного скипидара, высокая селективность реакции по содержанию ТКС в сосновом масле-сырце до его омыления (от 35,0 до 45,0 мас. %), использование побочного продукта терпенилформиата в качестве источника повышения содержания ТКС на 9,0–11,8 мас. % в сосновом масле-сырце. На основании технологического режима разработана технология масла соснового многофункционального назначения гидратацией α -пинена в присутствии 70%-го водного раствора HCOOH при массовом соотношении 1,0 : 1,1 соответственно.

Пятая глава включает результаты опытно-промышленной апробации разработанной технологии масла соснового кислотнo-каталитической гидратацией α -пинена периодическим способом в условиях ООО «СТиМ» (г. Брест), а также лабораторных испытаний образцов масла соснового в ЦЗЛ ОАО «Беларуськалий» (г. Солигорск). Преимуществами технологии являются: низкая продолжительность процесса по основной стадии (2–3 ч), высокая селективность реакции гидратации по содержанию ТКС (45,0 мас. % и более) в сосновом масле-сырце с дальнейшим его повышением на 9,0–11,8 мас. % за счет омыления терпенилформиата, низкое образование промежуточных продуктов (3-карен, терпеновые углеводороды, кубовый остаток) и применение их в качестве целевых или в составах растворителей, разбавителей и пластификаторов различного функционального назначения. Опытно-промышленная партия масла соснового с содержанием ТКС, равным 70,1 мас. %, в количестве 210 кг, полученная согласно опытно-промышленному технологическому регламенту, соответствовала разработанным ТУ ОП ВУ 100354659.128–2021 и подтверждена актом получения в условиях ООО «СТиМ». Целесообразность получения подтверждена актом внедрения разработанной технологии в ООО «СТиМ» с фактическим экономическим эффектом (при выпуске 210 кг) 825,3 руб. (325,7 долл. США на июль 2021 г.) и ожидаемым годовым – 786,0 тыс. руб. (310 206,0 долл. США на июль 2021 г.) при планируемом годовом выпуске 200 т.

Образцы масла соснового, полученные в условиях УО «Белорусский государственный технологический университет» кислотнo-каталитической гидратацией α -пинена и живичного скипидара в присутствии 70%-го водного раствора HCOOH и жидкофазным окислением α -пинена кислородом воздуха в присутствии St. Co^{2+} , испытаны в качестве флотореагентов-вспенивателей для флотации силвинита. Установлено, что по эффективности извлечения калия хлористого в концентрат (95,1, 94,8 и 94,0% соответственно) они не уступали традиционно используемому импортному маслу сосновому марки МС-60 (94,2%), что подтверждено актом испытаний в ЦЗЛ ОАО «Беларуськалий».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации

1. Установленные зависимости влияния параметров процесса жидкофазного окисления α -пинена кислородом воздуха в присутствии катализатора на основе металла переменной валентности на качественный и количественный составы оксидата, позволили научно обосновать повышение содержания в нем терпеновых кислородсодержащих соединений (2,3-эпоксипинана, вербенола и вербенона) от 27,0 до 55,0 мас. %, достигаемое за счет стадии паровой дистилляции и применения катализатора стеарата кобальта (II) в количестве 0,4 мас. %, обеспечивающего сокращение длительности индукционного периода реакции в 2 раза (от 6 до 3 ч) по сравнению с окислением живичного скипидара при температуре 70–73°C, расходе воздуха 16,6 см³/мин, продолжительности 5–8 ч. Целесообразность применения α -пинена (90,0 мас. % и более) в качестве исходного сырья по сравнению с живичным скипидаром обусловлена низким содержанием (менее 10,0 мас. %) монотерпеновых углеводов в исходной смеси, исключая конкуррирующие реакции окисления 3-карена и терпинолена, присутствие которых замедляет процесс его окисления, и способствующим интенсификации процесса образования терпеновых кислородсодержащих соединений в оксидате из α -пинена [3–А; 4–А; 5–А; 6–А; 7–А; 8–А; 9–А; 10–А; 11–А; 12–А; 15–А].

2. Выявленные зависимости влияния компонентного состава живичного скипидара, α -пинена, скипидаро-пиненовых смесей и массового соотношения α -пинен : 70%-й водный раствор муравьиной кислоты на состав продуктов гидратации позволили научно обосновать целесообразность применения α -пинена в качестве исходного сырья при массовом соотношении, равном 1,0 : 1,1, для получения соснового масла-сырца с максимальным содержанием (45,80 мас. %) терпеновых кислородсодержащих соединений (терпинеолов и его изомеров) и возможностью его повышения на 9,00–11,80 мас. % (до 57,60 мас. %) путем омыления побочного продукта терпенилформиата при минимальном суммарном содержании (до 26,26 мас. %) нежелательных монотерпеновых углеводов (дипентена, 3-карена, терпинолена), достигаемое за счет сокращения расхода 70%-го водного раствора муравьиной кислоты на 26,70% и продолжительности реакции на 2 ч (от 5 до 3 ч) по сравнению с живичным скипидаром и скипидаро-пиненовыми смесями, что в совокупности позволило уменьшить влияние конкурирующей реакции изомеризации исходного α -пинена [1–А; 2–А; 14–А; 15–А; 16–А; 17–А].

3. Разработан технологический режим получения масла соснового жидкофазным окислением α -пинена в присутствии 0,4 мас. % катализатора стеарата кобальта (II), основанный на установленных параметрах ректификации живичного скипидара (температура куба колонны – 78–82°C, остаточное давление – 3,33–3,99 кПа, флегмовое число – 0,73), окисления α -пинена (температура –

70–73°C, удельный расход воздуха – 0,39 см³/с · 1 г α-пинена, продолжительность – 5 ч), ингибирования оксидата (температура – 70–73°C, продолжительность – 30–60 мин, соотношение оксидат : 10%-й раствор NaOH, равное 1,0 : 0,5 соответственно), его паровой дистилляции (продолжительность – 2–3 ч; температура – 100°C) и фракционирования соснового масла-сырца (продолжительность – 1–2 ч, температура отгонки в пределах 156–178°C), обеспечивающий повышение содержания терпеновых кислородсодержащих соединений от 30,0–55,0 (на стадиях окисления, ингибирования, паровой дистилляции) до 60,0–85,0 (на стадии фракционирования) мас. % в масле сосновом [3–А; 4–А; 5–А].

4. Разработана технология масла соснового многофункционального назначения кислотно-каталитической гидратацией α-пинена, включающая стадии ректификации живичного скипидара для получения α-пинена (содержание во фракции не менее 90,0 мас. %), его гидратации при температуре 60–65°C, продолжительности 2–3 ч и массовом соотношении α-пинен : 70%-й водный раствор муравьиной кислоты, равном 1,0 : 1,1, омыления побочного продукта (терпенилформиата), фракционирования соснового масла-сырца, обеспечивающая получение масла соснового с повышенным содержанием терпеновых кислородсодержащих соединений (от 60,0 до 85,0 мас. %), позволяющим использовать его в качестве флотореагента-вспенивателя, характеризующегося высоким извлечением хлористого калия в концентрат (95,1%) при флотации сильвинита по сравнению с импортным аналогом маслом сосновым МС-60 (94,2%) (Российская Федерация) [1–А; 2–А; 13–А].

Рекомендации по практическому использованию результатов

1. Практическое использование результатов исследования основано на разработанной технической документации. Получение масла соснового в условиях ООО «СТИМ» в соответствии с разработанными опытно-промышленным технологическим регламентом и ТУ ОП ВУ 100354659.128–2021 не требует установки дополнительного оборудования и коммуникаций, что подтверждается положительным результатом изготовления опытно-промышленной партии в количестве 210 кг и внедрением разработанной технологии на предприятии.

2. Масло сосновое многофункционального назначения в зависимости от содержания терпеновых кислородсодержащих соединений может применяться в качестве вспенивателя для флотации сильвинита (60,0 мас. %), дезинфектанта (70,0 мас. %) и компонента парфюмерных композиций (более 85,0 мас. %). Разработанный отечественный продукт позволяет заменить традиционно используемое масло сосновое марки МС-60 (Российская Федерация) на ОАО «Беларуськалий» за счет высокой степени извлечения хлористого калия в концентрат (95,1%).

3. Разработанная технология масла соснового расширяет область традиционной переработки и применения живичного скипидара и представляет научную и практическую значимость для предприятий лесохимической отрасли.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ

Статьи в журналах, входящих в перечень научных изданий Республики Беларусь для опубликования результатов диссертационных исследований

1–А. Получение соснового флотационного масла методом гидратации α -пинена / С. И. Шпак, Т. В. Чернышева, В. Л. Флейшер, А. А. Квеско (А. А. Сосновская) // Труды БГТУ. Химия, технология органических веществ и биотехнология. – 2016. – № 4 (186). – С. 144–148.

2–А. Квеско А. А. (Сосновская А. А.) Получение терпеновых спиртов методом гидратации живичного скипидара / А. А. Квеско (А. А. Сосновская), В. Л. Флейшер, Т. В. Чернышева // Труды БГТУ. Серия 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. – 2018. – № 2 (211). – С. 5–9.

3–А. Сосновская, А. А. Оптимизация процесса жидкофазного окисления α -пинена кислородом воздуха в присутствии стеарата кобальта (II) / А. А. Сосновская, Я. В. Боркина, В. Л. Флейшер // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. – 2019. – Т. 55, № 2. – С. 233–239.

4–А. Сосновская, А. А. Идентификация кристаллического продукта жидкофазного окисления α -пинена кислородом воздуха в присутствии стеарата кобальта (II) / А. А. Сосновская, В. Л. Флейшер // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. – 2021. – № 4. – С. 173–180.

5–А. Сосновская, А. А. Получение терпеновых кислородсодержащих соединений жидкофазным окислением α -пинена кислородом воздуха, катализируемым системой Co^{2+} – H_2O_2 / А. А. Сосновская, В. Л. Флейшер // Труды БГТУ. Серия 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. – 2021. – № 2 (247). – С. 60–66.

Материалы конференций

6–А. Квеско, А. А. (Сосновская, А. А.). Процесс жидкофазного окисления α -пинена кислородом воздуха с использованием различных каталитических систем / А. А. Квеско (А. А. Сосновская) // 68-я науч.-техн. конф. студ., магистр. и асп. : сб. науч. работ, Минск, 17–22 апр. 2017 г. : сб. науч. тр. : в 4 ч. / Белорус. гос. технол. ун-т ; редкол.: Э. Т. Крутько (гд. ред.) [и др.]. – Минск, 2017. – Ч. 2. – С. 228–230. – URL: https://elib.belstu.by/bitstream/-123456789/22790/1/Kvesko_228-230.pdf (дата обращения: 18.10.2021).

7–А. Сосновская, А. А. Исследование процесса жидкофазного окисления альфа-пинена / А. А. Сосновская, Я. В. Боркина, В. Л. Флейшер // Химия и химическая технология переработки растительного сырья : материалы Междунар. науч.-техн. конф., посвящ. 100-летию со дня рождения В. М. Резникова,

г. Минск, 10–12 окт. 2018 г. / Белорус. гос. технол. ун-т ; редкол.: И. В. Войтов (гл. ред.) [и др.]. – Минск, 2018. – С. 63–66.

8–А. Сосновская, А. А. Система $\text{Co}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ как аналог реагента Фентона в синтезе терпеновых кислородсодержащих соединений из альфа-пинена / А. А. Сосновская, В. Л. Флейшер // Интеграция и развитие научно-технического и образовательного сотрудничества – взгляд на будущее : сб. ст. II Междунар. науч.-техн. конф. «Минские научные чтения – 2019», 11–12 дек. 2019, г. Минск : в 3 т. / Белорус. гос. технол. ун-т ; редкол.: И. В. Войтов (гл. ред.) [и др.]. – Минск, 2019. – Т. 1. – С. 214–217.

9–А. Сосновская, А. А. Система $\text{Co}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ как катализатор жидкофазного окисления альфа-пинена / А. А. Сосновская, В. Л. Флейшер // Технология органических веществ : материалы докл. 83-й науч.-техн. конф. проф.-препод. состава, науч. сотrud. и асп., Минск, 4–15 февр. 2019 г. / Белорус. гос. технол. ун-т ; редкол.: И. В. Войтов (гл. ред.) [и др.]. – Минск, 2019. – С. 18. – URL: https://elib.belstu.by/bitstream/-123456789/28976/1/Sosnovskaja_Sistema.pdf (дата обращения: 18.10.2021).

10–А. Сосновская, А. А. Исследование структуры кристаллического продукта реакции жидкофазного окисления альфа-пинена кислородом воздуха в присутствии стеарата кобальта (II) методами рентгеноструктурного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии / А. А. Сосновская, В. Л. Флейшер // Технология органических веществ : материалы докл. 84-й науч.-техн. конф., посвящ. 90-летнему юбилею БГТУ и Дню белорус. науки, Минск, 3–14 февр. 2020 г. / Белорус. гос. технол. ун-т ; редкол.: И. В. Войтов (гл. ред.) [и др.]. – Минск, 2020. – С. 30–32. – URL: https://elib.belstu.by/bitstream/123456789/33577/1/Sosnovskaja_Issledovanie.pdf (дата обращения: 04.11.2021).

11–А. Сосновская, А. А. Динамика накопления перекисных соединений в процессе жидкофазного окисления α -пинена / А. А. Сосновская, В. Л. Флейшер // Технология органических веществ : материалы докл. 85-й науч.-техн. конф. проф.-препод. состава, науч. сотrud. и асп. (с междунар. участием), Минск, 1–13 февр. 2021 г. / Белорус. гос. технол. ун-т ; редкол.: И. В. Войтов (гл. ред.) [и др.]. – Минск, 2021. – С. 42–43. – URL: https://elib.belstu.by/bitstream/123456789/41898/1/Сосновская_Динамика.pdf (дата обращения: 04.11.2021).

12–А. Сосновская, А. А. Окисление α -пинена живичного скипидара кислородом воздуха, катализируемое солями кобальта / А. А. Сосновская, В. Л. Флейшер // Молодежная наука : тр. XXV Междунар. студ. науч.-практ. конф., Красноярск, 22–24 апр. 2021 г. / Краснояр. ин-т железнодорож. транспорта ; редкол.: В. С. Ратушняк (отв. ред.) [и др.]. – Красноярск, 2021. – Т. 1. – С. 236–239.

13–А. Сосновская, А. А. Вспениватели для флотации силвина на основе компонентов живичного скипидара / А. А. Сосновская, В. Л. Флейшер // Современная целлюлозно-бумажная промышленность. Актуальные задачи и перспективные решения : материалы II Междунар. науч.-техн. конф. молодых

ученых и специалистов ЦБП, Санкт-Петербург, 23 нояб. 2021 г. / Выс. шк. Технол. и энергетики СПбГУПТД ; редкол.: О. В. Федорова (отв. ред.) [и др.]. – СПб., 2021. – Т. 2. – С. 67–70.

Тезисы докладов

14–А. Изучение динамики и отработка режимов гидратации α -пинена / А. А. Квеско (А. А. Сосновская), С. И. Шпак, В. Л. Флейшер, Т. В. Чернышева // Технология органических веществ : тез. докл. 80-й науч.-техн. конф. проф.-препод. состава, науч. сотrud. и асп., Минск, 1–12 февр. 2016 г. / Белорус. гос. технол. ун-т ; редкол.: И. М. Жарский (гл. ред.) [и др.]. – Минск, 2016. – С. 20. – URL: <https://elib.belstu.by/bitstream/123456789/17787/1/izuchenie-dinamiki-i-otrabotka-rezhimov-gidratatsii-alfa-pinena-shpak-s-i.-chernysheva-t.-v.-flesher-v.-l.-kvesko-a.-a..pdf> (дата обращения: 04.11.2021).

15–А. Квеско, А. А. (Сосновская, А. А.). Перспективные направления переработки живичного скипидара в Республике Беларусь / А. А. Квеско (А. А. Сосновская), В. Л. Флейшер // Технология органических веществ : тез. докл. 81-й науч.-техн. конф. проф.-препод. состава, науч. сотrud. и асп., Минск, 1–12 февр. 2017 г. / Белорус. гос. технол. ун-т ; редкол.: И. В. Войтов (гл. ред.) [и др.]. – Минск, 2017. – С. 13. – URL: https://elib.belstu.by/bitstream/123456789/21363/1/Kvesko_13.pdf (дата обращения: 04.11.2021).

16–А. Квеско, А. А. (Сосновская, А. А.). Влияние условий и компонентного состава реагентов на процесс кислотно-каталитической гидратации живичного скипидара / А. А. Квеско (А. А. Сосновская), Т. В. Чернышева, В. Л. Флейшер // Технология органических веществ : тез. докл. 82-й науч.-техн. конф. проф.-препод. состава, науч. сотrud. и асп., Минск, 1–14 февр. 2018 г. / Белорус. гос. технол. ун-т ; редкол.: И. В. Войтов (гл. ред.) [и др.]. – Минск, 2018. – С. 12. – URL: https://elib.belstu.by/bitstream/123456789/24982/1/Kvesko_Vliyanie%20uslovij.pdf (дата обращения: 04.11.2021).

Заявка на патент Республики Беларусь

17–А. Способ получения терпеновых спиртов из фракции α -пинена живичного скипидара : заявка № а 20240121 / А. А. Сосновская, В. Л. Флейшер. – Заявл. 29.05.2024 г.



РЭЗІЮМЭ

Сасноўская Аляксандра Андрэеўна

Масла сасновае шматфункцыянальнага прызначэння з павышаным змяшчэннем цярпенавых кіслародзмяшчальных рэчываў з α -пінену жывічнага шкіпінару

Ключавыя словы: шкіпінар, α -пінен, флатацыя, гідратацыя, акісленне, стэарат кобальту (II), цярпінеол, вербенол, вербенон, 2,3-эпаксіпінан

Мэта даследавання – распрацаваць тэхналагічны рэжым атрымання масла сасновага вадкафазным акісленнем α -пінена кіслародам паветра ў прысутнасці каталізатара на аснове метала зменнай валентнасці і тэхналогію масла сасновага шматфункцыянальнага прызначэння з павышаным змяшчэннем цярпенавых кіслародзмяшчальных рэчываў гідратацыяй α -пінена жывічнага шкіпінару ў прысутнасці кіслотнага каталізатара.

Метады даследавання: газавая храматаграфія, ІЧ- і ЯМР-спектраскапіі, сканавальная электронная мікраскапія з элементным аналізам, рэнтгенаструктурны аналіз, аптычная мікраскапія.

Атрыманыя вынікі і іх навізна. Распрацаваны тэхналогіі вытворчасці масла сасновага шматфункцыянальнага прызначэння з павышаным змяшчэннем цярпенавых кіслародзмяшчальных рэчываў (60,0–85,0 мас. %) з α -пінену вадкафазным акісленнем кіслародам паветра ў прысутнасці 0,4 мас. % каталізатара стэарату кобальту (II) і гідратацыяй у прысутнасці 70%-га воднага раствору мурашынай кіслаты пры масавых суадносінах 1,0 : 1,1 адпаведна. Устаноўлены залежнасці ўплыву кампанентнага складу зыходнай сыравіны (α -пінену, жывічнага шкіпінару, шкіпінара-піненавых сумесяў) на змяненне змяшчэння асноўных і пабочных прадуктаў рэакцыі – акіслення і гідратацыі, якія дазволілі выявіць канкурыруючыя рэакцыі палімерызацыі і ізамерызацыі α -пінена, 3-карэна і цярпіналена, якія прыводзяць да павелічэння іх змяшчэння ў сасновым масле-сырцы і абгрунтаваць інтэнсіфікуючы характар працэсу ўтварэння цярпенавых кіслародзмяшчальных рэчываў пры выкарыстанні α -пінену ў якасці зыходнай сыравіны.

Рэкамендацыі па выкарыстанні. Распрацаваная тэхналогія масла сасновага гідратацыяй α -пінену ў прысутнасці 70%-га воднага раствора мурашынай кіслаты апрабавана на дзеючым прадпрыемстве ТАА «БТіМ» (г. Брэст) з атрыманнем доследна-прамысловай партыі ў колькасці 210 кг.

Галіна выкарыстання: лесахімічная галіна, горназдабыўная прамысловасць.

РЕЗЮМЕ

Сосновская Александра Андреевна

Масло сосновое многофункционального назначения с повышенным содержанием терпеновых кислородсодержащих соединений из α -пинена живичного скипидара

Ключевые слова: скипидар, α -пинен, флотация, гидратация, окисление, стеарат кобальта (II), терпинеол, вербенол, вербенон, 2,3-эпоксипинан

Цель исследования – разработать технологический режим получения масла соснового жидкофазным окислением α -пинена кислородом воздуха в присутствии катализатора на основе металла переменной валентности и технологию масла соснового многофункционального назначения с повышенным содержанием терпеновых кислородсодержащих соединений гидратацией α -пинена в присутствии кислотного катализатора.

Методы исследования: газовая хроматография, ИК- и ЯМР-спектроскопии, сканирующая электронная микроскопия с элементным анализом, рентгеноструктурный анализ, оптическая микроскопия.

Полученные результаты и их новизна. Разработаны технологии производства масла соснового многофункционального назначения с повышенным содержанием терпеновых кислородсодержащих соединений (60,0–85,0 мас. %) из α -пинена жидкофазным окислением кислородом воздуха в присутствии 0,4 мас. % катализатора стеарата кобальта (II) и гидратацией в присутствии 70%-го водного раствора муравьиной кислоты при массовом соотношении 1,0 : 1,1 соответственно. Установлены зависимости влияния компонентного состава исходного сырья (α -пинена, живичного скипидара, скипидаро-пиненовых смесей) на изменение содержания основных и побочных продуктов реакции – окисления и гидратации, позволившие выявить конкурирующие реакции полимеризации и изомеризации α -пинена, 3-карена и терпинолена, приводящих к увеличению их содержания в сосновом масле-сырце и обосновать интенсифицирующий характер процесса образования терпеновых кислородсодержащих соединений при использовании α -пинена в качестве исходного сырья.

Рекомендации по использованию. Разработанная технология масла соснового гидратацией α -пинена в присутствии 70%-го водного раствора муравьиной кислоты апробирована на действующем предприятии ООО «СТиМ» (г. Брест) с получением опытно-промышленной партии в количестве 210 кг.

Область применения: лесохимическая отрасль, горнодобывающая промышленность.

SUMMARY

Alexandra A. Sosnovskaya

The production of multifunctional pine oil high in oxygen-containing terpenes sourced from turpentine α -pinene

Keywords: turpetine, α -pinene, flotation, hydration, oxidation, cobalt (II) stearate, terpineol, verbenol, verbenone, 2,3-epoxypinane

The purpose of the study: to discover technological conditions and multipurpose pine oil production technology (specifically the kind rich in turpentine α -pinene) using liquid-phase oxidation with atmospheric oxygen in parallel with a catalyst (variable-valency metals) present, as well as acidic catalyst-assisted hydration.

Research methods: gas chromatography, IR- and NRM-spectroscopy, scanning electron microscopy (with element identification), X-ray structural analysis, optical microscopy.

The results obtained and their novelty. A pine oil production technologies has been developed. The technologies allows for the production of an pine oil type with desired parameters (with mass percentage of oxygene-containing terpenes within 60.0–85.0%) which is sourced from α -pinene using liquid-phase oxidation with atmospheric oxygen, a catalyst (0.4 mass. % cobalt (II) stearate) and formic acid assisted hydration (70% water solution, 1.0 : 1.1 mass ratio respectively). The dependences of the influence component composition of the initial mixture (α -pinene, gum turpentine, turpentine-pinene mixtures) on the change in the content of the main and by-products oxidation and hydration reaction were established, which made it possible to identify the competing character of the oxidation, polymerization and isomerization reaction between α -pinene, 3-carene and terpinolene, leading to an increase their content in raw pine oil, and also to substantiate the intensifying character of the process formation of terpene oxygen-containing compounds when using α -pinene as a feedstock.

Recommendations for use. The developed technology of pine oil with hydration of α -pinene formic acid assisted hydration (70% water solution) was tested at the existing enterprise “STiM” Ltd. (Brest) with the production of a pilot batch 210 kg.

Application area: forest-chemical branch, mineral industry.

Научное издание

Сосновская Александра Андреевна

**МАСЛО СОСНОВОЕ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ
С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ТЕРПЕНОВЫХ
КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ α -ПИНЕНА
ЖИВИЧНОГО СКИПИДАРА**

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук по специальности
05.21.03 – технология и оборудование химической переработки
биомассы дерева; химия древесины

Ответственный за выпуск А. А. Сосновская

Подписано в печать 15.05.2025. Формат 60×84 ¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать ризографическая.
Усл. печ. л. 1,5. Уч.-изд. л. 1,0.
Тираж 60 экз. Заказ 92.

Издатель и полиграфическое исполнение:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий
№ 1/227 от 20.03.2014.
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.