

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ (19) BY (11) 24702



(13) C1

(45) 2025.10.05

(51) МПК

C 07C 29/04 (2006.01)

C 07C 33/14 (2006.01)

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(54)

**СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕРПЕНОВЫХ СПИРТОВ
ИЗ ФРАКЦИИ α -ПИНЕНА ЖИВИЧНОГО СКИПИДАРА**

(21) Номер заявки: а 20240121

(22) 2024.05.29

(71) Заявитель: Учреждение образования
"Белорусский государственный
технологический университет"
(BY)

(72) Авторы: Сосновская Александра
Андреевна; Флейшер Вячеслав
Леонидович (BY)

(73) Патентообладатель: Учреждение обра-
зования "Белорусский государствен-
ный технологический университет"
(BY)

(56) КВЕСКО А.А. и др. Получение терпе-
новых спиртов методом кислотно-
кatalитической гидратации живично-
го скипидара. Труды БГТУ, Серия 2,
Химические технологии, биотехноло-
гии, геэкология, 2018, № 2, с. 5-9.
BY а 20210289, 2023.
RU 2015157259 A, 2017.
SU 369114, 1973.
CN 1482113 A, 2004.

(57)

Способ получения терпеновых спиртов из фракции α -пинена живичного скипидара, включающий гидратацию фракции α -пинена в присутствии кислоты, отделение отработанного раствора кислоты, нейтрализацию реакционной смеси водным раствором гидроксида натрия, ее промывку водой и обезвоживание, отличающийся тем, что гидратацию проводят при температуре 70-85 °C в течение 3-5 ч в присутствии карбоновой кислоты, выбранной из группы, включающей щавелевую, лимонную, метановую, уксусную и хлор-уксусную кислоту, и аprotонного растворителя, выбранного из группы, включающей ацетонитрил, этилацетат, диметилкетон, дихлорметан и тетрагидрофуран, а нейтрализацию осуществляют 10-18 %-ным водным раствором гидроксида натрия.

Изобретение относится к технологии производства лесохимических продуктов, а именно к способу получения терпеновых спиртов (α -терpineолу и его изомеров), являющихся основными компонентами дезинфектантов, отдушек, вспенивателей для флотации полезных ископаемых.

Известен способ получения терpineола гидратацией α -пинена с использованием в качестве растворителя ионной жидкости, представляющей собой продукт взаимодействия третичного амина, выбранного из группы: триэтиламин, трипропиламин, триизопропиламин, трибутиламин, трипентиламин и их смесей, с неорганической кислотой, выбранной из группы: серная, фосфорная и их смеси. Условия проведения реакции: температура 60-70 °C, продолжительность гидратации 4-15 ч, масса α -пинена 10,2 г, ионной жидкости 19,1-24,1 г, воды 6-12 г, серной кислоты 1-2 г, фосфорной кислоты 4,58 г. Конверсия

BY 24702 C1 2025.10.05

α -пинена составляла 25,2-60,0 %, селективность по α -терpineолу - 37,0-47,7 % [1]. Недостатками известного способа являются длительность реакции (более 4 ч), использование неорганических кислот и отсутствие стадии очистки полученного α -терpineола после реакции.

Известен способ получения терpineола гидратацией α -пинена в присутствии гетерополиационной жидкости на основе полиэфира октадециламина с кислотно-солевой структурой, обладающей эмульгирующей и кислотно-кatalитической способностью, при массовом соотношении α -пинена, воды и катализатора, равном 60 : 300 : 1. Условия проведения реакции: температура 80 °C, продолжительность гидратации 8 ч, масса α -пинена 8,17 г (0,06 моль). Селективность по α -терpineолу не более 57 %, конверсия α -пинена 90 %. Недостатками известного способа являются высокая температура, длительность гидратации (8 ч) и синтеза катализатора (более 16 ч), который получают с использованием специального оборудования, работающего под давлением (5 МПа) [2].

Известен способ получения α -терpineола гидратацией канифольно-скипицарной смеси (количество скипицара в смеси 50,0-60,0 % от массы канифоли) в присутствии кислот, выбранных из группы: фосфорная, уксусная и их смеси, и катализатора мезопористого оксида алюминия при массовом соотношении скипицара, фосфорной, уксусной кислот, воды и катализатора, равном 100 : (1-13) : (80-120) : (50-55) : (1-5). Условия проведения реакции: температура 65-75 °C, продолжительность гидратации 8-12 ч. Недостатками известного способа являются использование трудносинтезируемого катализатора, высокая продолжительность реакции (более 8 ч), большой расход исходных реагентов, отсутствие стадий очистки терpineола от кислот и катализатора [3].

Известен способ получения терpineола гидратацией скипицара в присутствии катализатора на основе активированного угля, пропитанного изопропанолом и 37 %-ной соляной кислотой, в среде азота при массовом соотношении скипицара, изопропанола и катализатора, равном 100 : (100-150) : (10-15) соответственно. Условия проведения реакции: температура 75-80 °C, продолжительность гидратации 4-6 ч, расход азота 10-15 см³/мин. Недостатками известного способа являются длительность синтеза катализатора (20-25 ч) и необходимость проведения реакции в атмосфере азота [4].

Известен способ получения α -терpineола гидратацией лимонена в присутствии катализатора на основе активированного угля, пропитанного раствором сульфата цинка в фосфорной кислоте, при массовом соотношении лимонена и воды, равном 1,0 : (2,0-4,0), и лимонена и катализатора, равном 1,00 : (0,02-0,05). Условия проведения реакции: температура 30-45 °C, продолжительность гидратации 6-10 ч. Конверсия лимонена 99 %, селективность по α -терpineолу 65 %. Недостатками известного способа являются длительность реакции и использование дорогостоящего лимонена по сравнению со скипицаром и α -пиненом [5].

Известен способ получения терpineола и терпенилацетата из скипицара в присутствии воды, ледяной уксусной кислоты и кислотного катализатора, выбранного из группы: молочная, миндальная, винная, гликолевая кислоты и их смеси, сокатализатора, выбранного из группы: ацетат и сульфат цинка, сульфат марганца, борат триэтаноламина, борный ангидрид, борная кислота, при массовом соотношении скипицара, ледяной уксусной кислоты, воды, катализатора и сокатализатора, равном 100 : (30-100) : (15-20) : (1-50) : (1-20) соответственно. Условия проведения реакции: температура 50-100 °C, продолжительность 8-20 ч. Содержание терpineола в смеси составляло не более 40 %. Недостатками известного способа являются небольшое содержание терpineола в реакционной смеси, длительность реакции (более 8 ч) и использование большого количества и расхода исходных реагентов [6].

Существует способ получения терpineола гидратацией α -пинена живичного скипицара водным раствором ортофосфорной кислоты (при соотношении 1,0 : 1,0) с последующей

нейтрализацией раствором гидроксида натрия при массовом соотношении водного раствора ортофосфорной кислоты и скипидара, равном 1,0 : 1,0 соответственно. Условия проведения реакции: температура 65 °С, концентрация ортофосфорной кислоты 40 %, продолжительность гидратации 4 ч. При этом содержание терпеновых спиртов в сосновом масле-сырце составляло не более 39,0 мас. % [7, 8]. Недостатками известного способа являются низкое содержание терpineолов при относительно высокой продолжительности реакции и использование ортофосфорной кислоты, отходы которой загрязняют сточные воды.

Известен способ получения терпеновых спиртов гидратацией α -пинена живичного скипидара в присутствии 70 %-ного водного раствора муравьиной кислоты при соотношении, равном 1,0 : 1,1 соответственно, температуре 65 °С и продолжительности процесса 3 ч. Авторами отмечено, что содержание терпеновых спиртов в сосновом масле-сырце составляло 53,1 мас. %, а после омыления терпенилформиата - 60,1 мас. % [9]. Однако позднее теми же авторами эксперимент проведен повторно при тех же условиях, но содержание терпеновых спиртов в сосновом масле-сырце составляло 45,0-46,0 мас. %, а с учетом омыления терпенилформиата - 55,0-56,0 мас. % [10].

Прототипом настоящего изобретения является получение терпеновых спиртов (α -терpineола и его изомеров) гидратацией α -пиненой фракции живичного скипидара в присутствии 70 %-ного водного раствора муравьиной кислоты при соотношении, равном 1,0 : 1,1 соответственно, температуре 65 °С и продолжительности гидратации 3 ч [10]. Способ состоит из следующих стадий: гидратация α -пиненой фракции живичного скипидара, отделение отработанного 70 %-ного раствора муравьиной кислоты, нейтрализация остатков кислоты в сосновом масле-сырце 17,5 %-ным водным раствором гидроксида натрия (в течение 10-15 мин), промывка соснового масла-сырца (содержание терпеновых спиртов - 45,0-46,0 мас. %) водой до нейтрального значения pH промывных вод, омыление терпенилформиата (содержание в сосновом масле-сырце 10,0 мас. %) 40 %-ным раствором гидроксида натрия в течение 30-40 мин, отделение соснового масла-сырца от отработанного раствора гидроксида натрия и формиата натрия и промывка (в течение 10-15 мин) водой соснового масла-сырца до нейтрального значения pH промывных вод. Выход терпеновых спиртов составляет 55,0-56,0 мас. % с учетом реакции омыления терпенилформиата. Общая продолжительность процесса (с учетом промывок и стадии омыления) составляет 3,5-4,0 ч. Недостатками известного способа являются многостадийная промывка соснового масла-сырца водой, что снижает выход терпеновых спиртов за счет их частичного растворения в водных растворах, большое количество промывных вод из-за проведение стадии омыления терпенилформиата, необходимой для повышения содержания терпеновых спиртов в сосновом масле-сырце, что является нецелесообразным в случае, если его содержание в масле не превышает 3,0-5,0 мас. %. Авторами не указано содержание продуктов (терпеновых углеводородов) побочной реакции изомеризации исходного α -пинена, протекающей совместно с основной реакцией гидратации, что не дает полного представление о селективности процесса [9].

Задачей настоящего изобретения является разработка способа получения терпеновых спиртов (α -терpineола и его изомеров) гидратацией α -пиненовой фракции (содержание α -пинена не менее 98,0 мас. %), позволяющего повысить их содержание в сосновом масле-сырце и его выход, а также снизить количество побочных продуктов (терпеновых углеводородов, промывных вод).

Решение поставленной задачи достигается проведением реакции гидратации α -пиненовой фракции живичного скипидара в присутствии органической кислоты и апротонного растворителя, что позволит увеличить содержание терпеновых спиртов в сосновом масле-сырце, снизить в нем содержание терпенилформиата, что исключит стадию его омыления, а также количество промывных вод и общую продолжительность процесса.

Способ получения соснового масла-сырца осуществляют следующим образом.

Во фракцию α -пинена, выделенной из живичного скипидара (содержание α -пинена 61,2 мас. %) путем его ректификации при пониженном давлении, при непрерывном перемешивании добавляли отдельно приготовленную смесь воды с апротонным растворителем, выбранным из группы, включающей ацетонитрил, этилацетат, диметилкетон, дихлорметан и тетрагидрофуран. Смесь нагревали до температуры 70-75 °С, добавляли концентрированный раствор органической кислоты, выбранной из группы, включающей щавелевую, лимонную, метановую, уксусную и хлоруксусную кислоту, повышали температуру до 70-85 °С и реакцию продолжали в течение 3-5 ч. После окончания гидратации реакционную смесь отстаивали и подвергали декантации для отделения отработанного раствора органической кислоты с апротонным полярным растворителем от соснового масла-сырца. Сосновое масло-сырец нейтрализовали 10-18 %-ным водным раствором гидроксида натрия от остатков кислоты, отделяли отработанный раствор щелочи и промывали водой до нейтрального значения pH промывных вод. Промытое сосновое масло-сырец обезвоживали для предотвращения образования побочных продуктов при его хранении. При необходимости сосновое масло-сырец фракционируют до заданного значения содержания терпеновых спиртов в конечном продукте - масле сосновом. Данный способ не предусматривает проведение стадии омыления терпенилформиата из-за его низкого содержания в сосновом масле-сырце.

Изобретение поясняется выполнением конкретных примеров.

Пример 1.

В трехгорлую колбу вместимостью 500 см³ помещали 0,945 моль фракции α -пинена и при непрерывном интенсивном перемешивании добавляли 2,330 моль воды в смеси с 2,033 моль диметилкетона. Смесь нагревали до температуры 70-75 °С, добавляли 2,126 моль концентрированного раствора метановой кислоты в течение 30 мин одновременно повышая температуру реакции до 80-85 °С. Реакцию гидратации проводили в течение 3 ч, после чего реакционную смесь отстаивали в течение 5-10 мин для ее расслоения и подвергали декантации для отделения отработанного раствора метановой кислоты в смеси с диметилкетоном от соснового масла-сырца. Сосновое масло-сырец нейтрализовали 18 %-ным водным раствором гидроксида натрия (в течение 10-15 мин) от остатков кислоты, отделяли отработанный раствор щелочи и промывали водой до нейтрального значения pH промывных вод. Промытое сосновое масло-сырец обезвоживали для предотвращения образования побочных продуктов при его хранении. Содержание терпеновых спиртов в сосновом масле-сырце составляло 58,0 мас. %, терпеновых углеводородов (суммарно 3-карена, дипентена и терпинолена) - 26,0 мас. %, согласно данным хроматографического анализа. Выход соснового масла-сырца (в пересчете на сумму терпинеолов) составлял 56,3 %, конверсия α -пинена - 94,8 %. Содержание терпенилформиата (продукта побочной реакции этерификации терпеновых спиртов) не превышало 3,0 мас. %, что исключает проведение стадии омыления и сокращает количество отходов (промывных вод), используемых химических реагентов и общую продолжительность процесса на 25,0-28,5 %.

При необходимости сосновое масло-сырец фракционируют до заданного значения содержания терпеновых спиртов в масле сосновом.

Пример 2.

В трехгорлую колбу вместимостью 250 см³ помещали 0,629 моль фракции α -пинена и при непрерывном интенсивном перемешивании добавляли 1,573 моль воды в смеси с 1,355 моль диметилкетона. Смесь нагревали до температуры 80-85 °С и в течение 30 мин добавляли 2,051 моль концентрированного раствора метановой кислоты. Реакцию гидратации проводили в течение 5 ч, после чего реакционную смесь отстаивали в течение 5-10 мин для ее расслоения и декантировали для отделения отработанного раствора метановой кислоты в смеси с диметилкетоном от соснового масла-сырца. Сосновое масло-сырец нейтрализовали 10 %-ным водным раствором гидроксида натрия (в течение 10-15 мин) от остатков кислоты, отделяли отработанный раствор щелочи и промывали водой до

нейтрального значения рН промывных вод. Промытое сосновое масло-сырец обезвоживали для предотвращения образования побочных продуктов при его хранении. Содержание терпеновых спиртов в сосновом масле-сырце составляло 42,6 мас. %, терпеновых углеводородов (суммарно 3-карена, дипентена и терпинолена) - 40,78 мас. %, согласно данным хроматографического анализа. Выход соснового масла-сырца (в пересчете на сумму терпинеолов) составлял 40,7 %, конверсия α -пинена - 97,5 %. Содержание терпенилформиата (продукта побочной реакции этерификации терпеновых спиртов) не превышало 4,0 мас. %, что исключает проведение стадии омыления и сокращает количество отходов (промывных вод), используемых химических реагентов и общую продолжительность процесса на 25,0-28,5 %.

При необходимости сосновое масло-сырец фракционируют до заданного значения содержания терпеновых спиртов в масле сосновом.

Масло сосновое с содержанием терпинеолов не менее 60 % применяется в качестве вспенивателя для флотации сильвинита и предназначено для эффективного разделения калийных руд с максимальным извлечением хлористого калия в концентрат. Масло сосновое с содержанием терпинеолов не менее 70 % применяется в качестве дезинфицирующего средства и предназначено для обработки помещений, различных поверхностей, изделий и материалов. Масло сосновое с содержанием терпинеолов не менее 85 % применяется в парфюмерии и как компонент отдушек, предназначенных для ароматизации косметических, бытовых и других изделий.

Источники информации:

1. US 2021170379 A1, 2021.
2. CN 105016975 A, 2015.
3. CN 104829424 A, 2015.
4. CN 104909989 A, 2015.
5. CN 107628927 A, 2015.
6. CN 108640813 A, 2018.
7. RU 2634722 C2, 2017.
8. РАДБИЛЬ А.Б. и др. Оптимизация процесса кислотно-кatalитической гидратации скипидара. Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2014, № 2 (1), с. 87-90.
9. ШПАК С.И. и др. Получение соснового флотационного масла методом гидратации α -пинена. Труды БГТУ. Серия химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2016, № 4 (186), с. 144-148.
10. КВЕСКО А.А. и др. Получение терпеновых спиртов методом гидратации живичного скипидара. Труды БГТУ. Серия химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2018, № 2 (211), с. 5-9.