

ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ
(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 24702

(13) С1

(45) 2025.10.05

(51) МПК

С 07С 29/04 (2006.01)

С 07С 33/14 (2006.01)

(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"
(ВУ)

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

(73) Патентообладатель: Учреждение обра-
зования "Белорусский государственный
технологический университет"
(ВУ)

(56) КВЕСКО А.А. и др. Получение терпе-
новых спиртов методом кислотно-
каталитической гидратации живично-
го скипидара. Труды БГТУ, Серия 2,
Химические технологии, биотехнологи-
и, геоэкология, 2018, № 2, с. 5-9.

ВУ а 20210289, 2023.

RU 2015157259 А, 2017.

SU 369114, 1973.

CN 1482113 А, 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 °С в течение 3-5 ч в присутствии карбоновой кислоты, выбранной из группы, включающей щавелевую, лимонную, метановую, уксусную и хлоруксусную кислоту, и апротонного 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 -терпинеолу и его изомеров), являющихся основными компонентами дезинфектантов, отдушек, вспенивателей для флотации полезных ископаемых.

Известен способ получения терпинеола 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 °С, 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

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

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

Известен способ получения α -терпинеола гидратацией канифольно-скипидарной смеси (количество скипидара 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 скипидара, фосфорной, уксусной кислот, воды и катализатора, равном 100 : (1-13) : (80-120) : (50-55) : (1-5). Условия проведения реакции: температура 65-75 °С, 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 терпинеола от кислот и катализатора [3].

Известен способ получения терпинеола гидратацией скипидара в присутствии катализатора на основе активированного угля, пропитанного изопропанолом и 37 %-ной соляной кислотой, в среде азота при массовом соотношении скипидара, изопропанола и катализатора, равном 100 : (100-150) : (10-15) соответственно. Условия проведения реакции: температура 75-80 °С, 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 -терпинеола 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 °С, продолжительность гидратации 6-10 ч. Конверсия лимонена 99 %, селективность по α -терпинеолу 65 %. Недостатками известного способа являются длительность реакции и использование дорогостоящего лимонена по сравнению со скипидаром и α -пиненом [5].

Известен способ получения терпинеола и терпенилацетата из скипидара 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 скипидара, ледяной уксусной кислоты, воды, катализатора и сокатализатора, равном 100 : (30-100) : (15-20) : (1-50) : (1-20) соответственно. Условия проведения реакции: температура 50-100 °С, продолжительность 8-20 ч. Содержание терпинеола в смеси составляло не более 40 %. Недостатками известного способа являются небольшое содержание терпинеола в реакционной смеси, длительность реакции (более 8 ч) и использование большого количества и расхода исходных реагентов [6].

Существует способ получения терпинеола гидратацией α -пинена живичного скипидара 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 терпинеолов 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 -терпинеола 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 углеводов) 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 -терпинеола 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 углеводов, 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 диметилкетонам 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 углеводов (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 диметилкетонам 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 pH 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 дезинфектанта 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-каталитической 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.