УДК 547.599.2

ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕРПИНГИДРАТА ПРИ ГИДРАТАЦИИ ПИНЕНОВ В ПРИСУТСТВИИ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

© Е. С. Колчкова*, А. А. Чиянов, М. А. Лазарев, Е. А. Маврина

*Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского
НИИ химии*

Россия, 603950 г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23.

Тел.: +7 (831) 462 30 85.

**Email: e.kolchkova@orgkhim.com*

На основании литературных и экспериментальных данных подобраны оптимальные условия реакции гидратации пиненов для получения терпингидрата в присутствии серной кислоты. Изучено влияние на гидратацию пиненов температуры, концентрации кислоты, продолжительности процесса и массового соотношения водный раствор катализатора: скипидар. В результате выход терпингидрата составил 52.5%.

Ключевые слова: скипидар, α -пинен, терпингидрат, кислотно-каталитическая гидратация, серная кислота.

Введение

Скипидар является уникальным сырьем для получения таких ценных продуктов как камфора, сосновые масла, терпингидрат (ТГ), терпинеолы и др. Данные продукты и их производные нашли широкое применение в различных областях промышленности и народного хозяйства. Например, в качестве дезинфектантов, флотореагентов, антисептиков, парфюмерных композиций (отдушки) и в других областях.

В качестве основного направления переработки скипидара лежит классическая кислотно-каталитическая реакция гидратации α - и β -пиненов, продуктами которой являются терпеновые спирты (α -, β - и γ -терпинеолы), терпингидрат, цинеолы. Гидратация терпеновых углеводородов в условиях кислотного катализа затруднена протеканием побочных процессов, таких как изомеризация, полимеризация и диспропорционирование. Селективность этих процессов в значительной степени зависит от условий процесса (температура, природа катализатора, продолжительность реакции) [1].

Главным образом терпинеолы используются в качестве прекурсоров для синтеза душистых веществ. К таким терпеновым спиртам предъявляются очень высокие требования по органолептическим характеристикам (главным образом, по запаху). Наиболее подходящим сырьем для производства таких спиртов является живичный скипидар. Однако наблюдающийся в последние годы дефицит живичного скипидара вынуждает промышленность все чаще использовать в качестве альтернативы сульфатный скипидар. В промышленности в основном используются два способа получения терпеновых спиртов: одностадийный способ – прямая гидратация пиненов [2] и двухстадийный – гидратация пиненов до терпингидрата и его последующая дегидратация [3]. Терпеновые спирты, полученные прямой гидратацией сульфатного скипидара, как

правило, не используются в производстве душистых веществ из-за неудовлетворительного качества получаемых продуктов (плохой запах), которое обусловлено наличием в сульфатном скипидаре дурно пахнущих серосодержащих соединений.

Технология получения терпинеола через терпингидрат включает в себя стадию нейтрализации и промывки полученного терпингидрата. Данная стадия способствует удалению серосодержащих соединений, тем самым позволяя получать готовый продукт с улучшенными органолептическими свойствами. Поэтому двухстадийный способ получения терпеновых спиртов из сульфатного скипидара для сегмента «flavors & fragrance» наиболее предпочтителен.

В настоящее время в литературе имеется множество данных по получению терпингидрата в условиях кислотно-каталитической гидратации пиненов, где в качестве катализаторов выступают гетерополиокислоты [4], цеолиты [5–6]. Использование таких дорогостоящих катализаторов сопровождается трудностями в их регенерации, использованием специального дорогостоящего оборудования, что ограничивает их применение в промышленном масштабе. В производстве в качестве катализаторов обычно применяют более доступные и дешевые органические и минеральные кислоты [3; 7]. Учитывая это, в качестве катализатора для получения ТГ нами была выбрана серная кислота, как одна из доступных и дешевых.

В литературе имеется достаточное количество публикаций, посвященных получению терпингидрата в присутствии серной кислоты, однако обобщенные данные по оптимизации процесса отсутствуют. В связи с этим, целью работы является поиск оптимальных условий гидратации пинена в присутствии серной кислоты с получением терпингидрата (прекурсора для синтеза терпинеола) с высоким выходом.

Экспериментальная часть

В качестве сырья использовали сульфатный скипидар Усть-Илимского ЛПК. Химический состав сырья приведен в *табл. 1*.

Таблица 1

Химический состав Усть-Илимского сульфатного скипидара

Компонент	Содержание, %
трициклен	0.2
α -пинен	85.9
камфен + фенхен	2.0
β -пинен	3.6
мирцен	0.4
Δ^3 -карен	5.5
<i>n</i> -цимол	0.2
1,8-цинеол	0.4
дипентен	1.1
терпинолен	0.2

1. Получение терпингидрата. В реактор, снабженный перемешивающим устройством, рубашкой, термопарой и обратным холодильником загружали расчетное количество скипидара и водного раствора серной кислоты требуемой концентрации. Далее загружали 0.3% (от массы скипидара) катамин АБ. Синтез вели при перемешивании, поддерживая заданную температуру в интервале $\pm 1^\circ\text{C}$. По окончании реакции образовавшийся ТГ-сырец отфильтровывали на вакуумном фильтре при комнатной температуре. Отфильтрованный (кислый) терпингидрат нейтрализовали 5%-ным раствором NaOH и промывали водой. Сушили при комнатной температуре.

Фильтрат переносили в делительную воронку для отстаивания. Отстоявшийся нижний водный слой (оборотный раствор серной кислоты) сливали в сборник для повторного использования (после доведения концентрации кислоты до требуемого значения). Верхний органический слой нейтрализовали равным объемом 5%-ным раствором NaOH.

2. Газохроматографический анализ продуктов. Состав органического слоя определяли методом газовой хроматографии на газовом хроматографе «Хроматэк-Кристалл 4000», снабженным пламенно-ионизационным детектором, капиллярной колонкой с полиметилсилоксановой неподвижной фазой SE-30 $30\text{ м} \times 0.25\text{ мм} \times 0.25\text{ мкм}$. Пробоподготовка и температурная программа нагрева колонки при определении скипидарных компонентов осуществлялась по ASTM D6387: $50^\circ\text{C} \times 5\text{ мин}$; $5^\circ\text{C}/\text{мин} \times 40\text{ мин}$; $250^\circ\text{C} \times 10\text{ мин}$.

Результаты и их обсуждение

В соответствии с поставленной целью, в работе было исследовано влияние основных параметров процесса – концентрации серной кислоты, температуры, продолжительности процесса, массового соотношения водного раствора кислотного катализатора к скипидару – на выход целевого продукта.

Изменение температуры реакции гидратации пиненов оказывает существенное влияние на выход целевого продукта – терпингидрата. Согласно литературным данным, проведение гидратации пиненов при высоких температурах приводит к росту терпеновых углеводородов с одновременным снижением содержания терпеновых спиртов [8]. При низких температурах степень превращения пиненов незначительна. Поэтому для получения терпингидрата нами был выбран температурный диапазон от 26 до 40°C . На *рис. 1* представлен график зависимости выхода ТГ от температуры процесса. Синтез ТГ проводили в присутствии 30%-го раствора серной кислоты, в течение 24 ч. Было установлено, что максимальный выход терпингидрата достигается в температурном интервале $30\text{--}36^\circ\text{C}$. Дальнейшее увеличение температуры приводит к снижению выхода терпингидрата и росту углеводородов за счет протекания побочных реакций.

На *рис. 2* представлен график зависимости выхода ТГ от концентрации серной кислоты. Влияние концентрации катализатора на ход протекания процесса гидратации пиненов имеет схожий характер с влиянием температуры. Проведен ряд опытов по получению ТГ в присутствии серной кислоты, диапазон концентраций составил $20\text{--}50\%$. Процесс гидратации пиненов вели при 33°C , в течение 24 ч и соотношении водный раствор катализатора: скипидар = 2:1. Установлено, что максимальный выход терпингидрата достигается при использовании 30%-го раствора серной кислоты. Дальнейшее увеличение концентрации кислоты приводит к снижению выхода терпингидрата и нарастанию количества терпеновых углеводородов, которые образуются в результате изомеризации пиненов.

Согласно литературным данным, получение ТГ возможно при использовании 65%-го раствора серной кислоты при -5°C [9]. Однако проведение процесса при температуре гидратации 1°C и использовании 50%-го раствора серной кислоты не привели к ожидаемым результатам, конверсия пиненов в ментadiеновые углеводороды составила 96.4% (*табл. 2*, опыт №12).

Рис. 1. График зависимости выхода ТГ от температуры процесса. Условия проведения реакции гидратации: соотношение водный раствор катализатора: скипидар = 2 : 1; концентрация H_2SO_4 – 30%; продолжительность процесса – 24 ч.

Рис. 2. График зависимости выхода ТГ от концентрации серной кислоты. Условия проведения реакции гидратации: температура – 33°C; соотношение водный раствор катализатора: скипидар = 2:1; продолжительность процесса – 24 ч.

На рис. 3 показана зависимость выхода ТГ от продолжительности процесса при следующих условиях: температура процесса – 33°C, концентрация серной кислоты – 30%, соотношение водный раствор серной кислоты к скипидару – 2:1. Сначала зависимость выхода ТГ от продолжительности процесса носит линейный характер. Далее максимум достигается в области 24 ч, после чего график выходит на плато и практически не изменяется. Таким образом, оптимальное время проведения реакции гидратации пиненов – 24 ч, максимальный выход терпингидрата составил 52.5% (табл. 2, опыт №5).

Варьируя массовые соотношения между водным раствором серной кислоты и скипидаром, пришли к выводу, что для получения максимального выхода ТГ, оптимальным соотношением является 2:1 (рис. 4). Изменение соотношения водного раствора катализатора к скипидару с 2:1 на 1.5:1 привело к существенному снижению содержания ТГ и увеличению содержания терпеновых углеводов

до 96%. Увеличение содержания кислоты по отношению к скипидару (3:1) не влияет на выход ТГ.

Рис. 3. График зависимости выхода ТГ от времени синтеза. Условия проведения реакции гидратации: температура – 33°C; соотношение водный раствор катализатора: скипидар = 2:1; концентрация H_2SO_4 – 30%.

Рис. 4. График зависимости выхода ТГ от соотношения водный раствор серной кислоты – скипидар. Условия проведения реакции гидратации: температура – 33°C; концентрация H_2SO_4 – 30%; продолжительность процесса – 24 ч.

Таблица 2

Параметры и результаты технологического процесса по получению ТГ

№ п/п	[H_2SO_4], %	Т, °С	Время, ч	Состав продуктов, %		Состав органического слоя, %		
				Органический слой	ТГ	Пинены	УГВ	Спирты
1	20	33	24	77.0	14.6	76.7	11.6	11.7
2	30	33	15	40.0	38.1	61.9	26.3	11.8
3	30	33	45	38.2	51.2	46.8	39.5	13.7
4	30	30	24	45.1	50.6	59.1	26.6	14.3
5	30	33	24	36.6	52.5	32.3	46.8	20.9
6	30	36	24	35.3	49.8	35.4	39.7	24.9
7	30	26	24	53.2	30.2	61.5	21.6	11.9
8	30	40	24	75.5	17.5	44.7	34.0	21.3
9	40	33	6	70.9	11.9	54.0	31.8	14.2
10	40	33	24	64.8	22.9	25.0	55.5	19.5
11	50	33	24	98.1	–	0.5	97.5	2.0
12	50	1	24	97.5	–	0.6	96.4	3.0

Выводы

Изучен процесс кислотно-каталитической гидратации пиненов, входящих в состав Усть-Илимского сульфатного скипидара в присутствии серной кислоты. В ходе работы отработан режим и подобраны оптимальные условия для получения терпингидрата. Установлено, что максимальный выход ТГ достигается при использовании 30%-го водного раствора серной кислоты в температурном интервале 33°C. Оптимальное соотношение реагентов (водный раствор серной кислоты: скипидар) при реакции гидратации пиненов составляет 2:1, продолжительность процесса 24 ч.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (договор №02.G25.31.0165) в Нижегородском государственном университете им. Н. И. Лобачевского.

ЛИТЕРАТУРА

1. Радбиль А. Б. Направления квалифицированного использования скипидара // Химия растительного сырья. 2005. №1. С. 5–11.
2. Радбиль А. Б. Разработка лабораторной технологии каталитической гидратации сульфатного скипидара в присутствии ортофосфорной кислоты для получения соснового масла // Вестник Нижегородского ун-та им. Н. И. Лобачевского. 2014. №4(1). С. 130–134.
3. Выродов В. А. Технология лесохимических производств. Изд-во «Лесная промышленность», 1987. С. 46.
4. Куликов М. В. Влияние природы кислотного катализатора на селективность и кинетические характеристики гидратации камфена и α -пинена: дис. ... канд. хим. наук. Нижний Новгород, 2000. 21 с.
5. Wijayati N. The Acid catalyzed reaction of α -pinene over Y-zeolite // Indo. J. Chem. 2013. Vol. 13. №1. Pp. 59–65.
6. Yadav M. Acetoxylation and hydration of limonene and α -pinene using cation-exchanged zeolite beta // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2009. Vol. 297. Pp. 101–109.
7. Valkanas G. N. Interaction of α -Pinene with Carboxylic Acids // J. Org. Chem. 1976. Vol. 41. №7. Pp. 1179–1183.
8. Радбиль А. Б. Разработка научно-прикладных основ технологических процессов глубокой переработки скипидара и внедрение их в производство: дис. ... д-ра техн. наук. Красноярск, 2009. 286 с.
9. Исагулянц В. И. Синтетические душистые вещества. Ереван: изд. Армянской ССР, 1947. 586 с.

Поступила в редакцию 03.12.2018 г.

OPTIMIZATION OF CONDITIONS FOR OBTAINING TERPIN HYDRATE DURING HYDRATION OF PINENES IN THE PRESENCE OF SULFURIC ACID

© E. S. Kolchikova*, A. A. Chiyanov, M. A. Lazarev, E. A. Mavrina

*Research Institute of Chemistry, Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod
23 Gagarin Avenue, 603950 Nizhny Novgorod, Russia.*

Phone: +7 (831) 462 30 85.

**Email: e.kolchikova@orgkhim.com*

Turpentine oil is a unique raw material for the production of such valuable products as camphor, pine oil, terpene hydrate (TG), terpeneols, etc. These products and their derivatives are widely used in various fields of industry and national economy. The main direction of processing of turpentine is the classic acid-catalytic hydration reaction of α -, β -pinenes, whose products are terpene alcohols (α -, β -, γ -terpeneols), terpene hydrate, cyneols. Terpeneols are used mainly as precursors for the synthesis of fragrances. The technology of obtaining terpeneol through terpene hydrate includes the stage of neutralization and washing of the terpene hydrate obtained. This stage contributes to the removal of sulfur-containing compounds, thereby allowing obtaining the finished product with improved organoleptic properties. Therefore, a two-stage method of producing terpene alcohols from sulfate turpentine is most preferable for the "flavors and fragrance" segment. In the literature, there are a sufficient number of works devoted to the preparation of terpene hydrate in the presence of sulfuric acid, but there are no generalized data on the process optimization. In this regard, the aim of this work is to search for the optimal conditions for the hydration of pinenes in the presence of sulfuric acid with obtaining terpene hydrate in high yield. On the basis of literature and experimental data, the optimum conditions for hydration reaction of pinenes for obtaining terpene hydrate in the presence of sulfuric acid were selected. The influence of temperature, acid concentration, duration of process and the mass ratio of the aqueous solution of the catalyst (turpentine) on the hydration of pinenes was studied. As a result, the yield of terpene hydrate reached the amount of 52.5%.

Keywords: turpentine, α -pinene, terpene hydrate, acid-catalytic hydration, sulfuric acid.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Radbil' A. B. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*. 2005. No. 1. Pp. 5–11.
2. Radbil' A. B. *Vestnik Nizhegorodskogo un-ta im. N. I. Lobachevskogo*. 2014. No. 4(1). Pp. 130–134.
3. Vyrodov V. A. *Tekhnologiya lesokhimicheskikh proizvodstv* [Technology of wood-chemical industries]. Izd-vo «Lesnaya promyshlennost'», 1987. Pp. 46.
4. Kulikov M. V. *Vliyaniye prirody kislotnogo katalizatora na selektivnost' i kineticheskie kharakteristiki gidratatsii kamfena i α -pinena*: dis. ... kand. khim. nauk. Nizhnii Novgorod, 2000.
5. Wijayati N. *Indo. J. Chem.* 2013. Vol. 13. No. 1. Pp. 59–65.
6. Yadav M. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2009. Vol. 297. Pp. 101–109.
7. Valkanas G. N. *J. Org. Chem.* 1976. Vol. 41. No. 7. Pp. 1179–1183.
8. Radbil' A. B. *Razrabotka nauchno-prikladnykh osnov tekhnologicheskikh protsessov glubokoi pererabotki skipidara i vnedrenie ikh v proizvodstvo*: dis. ... d-ra tekhn. nauk. Krasnoyarsk, 2009.
9. Isagulyants V. I. *Sinteticheskie dushistyie veshchestva* [Synthetic fragrances]. Erevan: izd. Armyanskoi SSR, 1947.

Received 03.12.2018.