

УДК 61.55.31

## ИЗОМЕРИЗАЦИЯ СУЛЬФАТНОГО СКИПИДАРА НА МОДИФИЦИРОВАННОМ ЦЕОЛИТЕ «САХАПТИН»

© *О.М. Черкашина\**, *Т.В. Рязанова*, *Г.В. Тихомирова*

*Сибирский государственный технологический университет, пр. Мира, 82,  
Красноярск (Россия), e-mail: zaika.oks@bk.ru*

В работе исследовалась возможность использования сульфатного скипидара в изомеризации на активированном цеолите с целью получения индивидуальных терпенов и жидких политерпенов. Осуществлен катализ терпеновых углеводородов на природном цеолите «Сахаптин» дефлегмационно-оросительным способом. Исследовались влияние фракции цеолита (1 и 2 мм) на выход и групповой состав изомеризата. Определено влияние концентрации фосфорной кислоты, которой был активирован цеолит, на выход и групповой состав изомеризата. Методом газожидкостной хроматографии исследовался качественный и количественный состав монотерпенов. Определены физико-химические характеристики жидких политерпенов.

*Ключевые слова:* скипидар, цеолит, активация, изомеризация, монотерпены, жидкие политерпены, дефлегмационно-оросительный способ.

### **Введение**

Особое место занимают вопросы глубокой переработки скипидара. Уникальность химического состава скипидара в том, что он почти полностью состоит из монотерпеновых углеводородов общей формулой  $C_{10}H_{16}$ . Наличие двойных связей и мостиковых циклических структур в молекуле монотерпенов определяет их реакционную способность. Для них характерны реакции присоединения, изомеризации, полимеризации и др. При переработке скипидара на вторичные продукты каталитическая изомеризация занимает особое место. Это каталитический процесс, проходящий в присутствии катализаторов кислотного типа, к которым можно отнести и природные цеолиты. Последние способны катализировать реакции изомеризации и полимеризации за счет активных центров, расположенных на его внутренней поверхности [1]. Однако данный катализатор не обладает достаточно высокой каталитической активностью.

С целью увеличения каталитической активности природного цеолита проводят его активацию, которая может быть осуществлена несколькими способами – химическим, механическим и термическим. Одним из вариантов активации цеолита является обработка его ортофосфорной кислотой.

Цель исследования – изучить влияние активации цеолита «Сахаптин» на выход и групповой состав изомеризата.

### **Экспериментальная часть**

---

*Черкашина Оксана Михайловна* – аспирант кафедры химической технологии древесины и биотехнологии, тел. (391) 227-36-54, e-mail: zaika.oks@bk.ru

*Рязанова Татьяна Васильевна* – заведующая кафедрой химической технологии древесины и биотехнологии, доктор технических наук, профессор, тел.: (391) 227-36-54, e-mail: tatyana-htd09@mail.ru

*Тихомирова Генофева Викентьевна* – доцент кафедры химической технологии древесины и биотехнологии, кандидат технических наук, тел.: (391) 227-36-54

В качестве исходного сырья использовался сульфатный скипидар Братского ЛПК. Физико-химические характеристики его определялись по ТУ 13-0281078-36-89 [2]. Качественный и количественный состав скипидара устанавливался на хроматографе «ЛХМ-80» с пламенно-ионизационным детектором, с использованием колонки из нержавеющей стали длиной 3 м, фаза SE-30, нанесенная в количе-

---

\* Автор, с которым следует вести переписку.

стве 5% на сорбенте NAW DMCS (0,25–0,315 мм), температура термостата – 110 °С, испарителя – 170 °С, детектора – 200 °С. В качестве газа-носителя использовали гелий, скорость его подачи составляла 60 мл/мин.

В качестве катализатора использовался цеолит «Сахаптин» Назаровского месторождения Красноярского края. Активацию проводили обработкой цеолита ортофосфорной кислотой в течение трех часов при комнатной температуре.

Процесс каталитической изомеризации осуществляли дефлегмационно-оросительным способом, количество цеолита – 30% от скипидара [3]. Температура процесса определялась температурой кипения растворителя и составляла 155–165 °С. Продолжительность процесса – 3 ч. Технологические параметры процесса приведены в таблице 1.

Изомеризат методом дистилляции разгоняли на две фракции. Первая фракция (монотерпены) отбиралась при температуре до 170 °С. Вторая – нелетучий остаток (жидкие политерпены). Исследование политерпенов проводили по ТУ 81-05-19-78.

Таблица 1. Технологические параметры изомеризации

Фракция цеолита, мм	Концентрация кислоты, %				
	1	0	20	40	60
2	0	20	40	60	80

### Обсуждение результатов

По физико-химическим свойствам скипидар соответствовал требованиям ТУ 13-0281078-36-89. Индивидуальный состав скипидара представлен такими компонентами, как  $\alpha$ -пинен 76,5%, камфен 1,6%,  $\beta$ -пинен 5,1% и дипентен 5,04%.

Установлено, что каталитические превращения терпенов идут в две стадии: первая – изомеризация, вторая полимеризация изомеризованных продуктов. Причем при полимеризации образуются политерпены, состоящие в основном из димеров и тримеров.

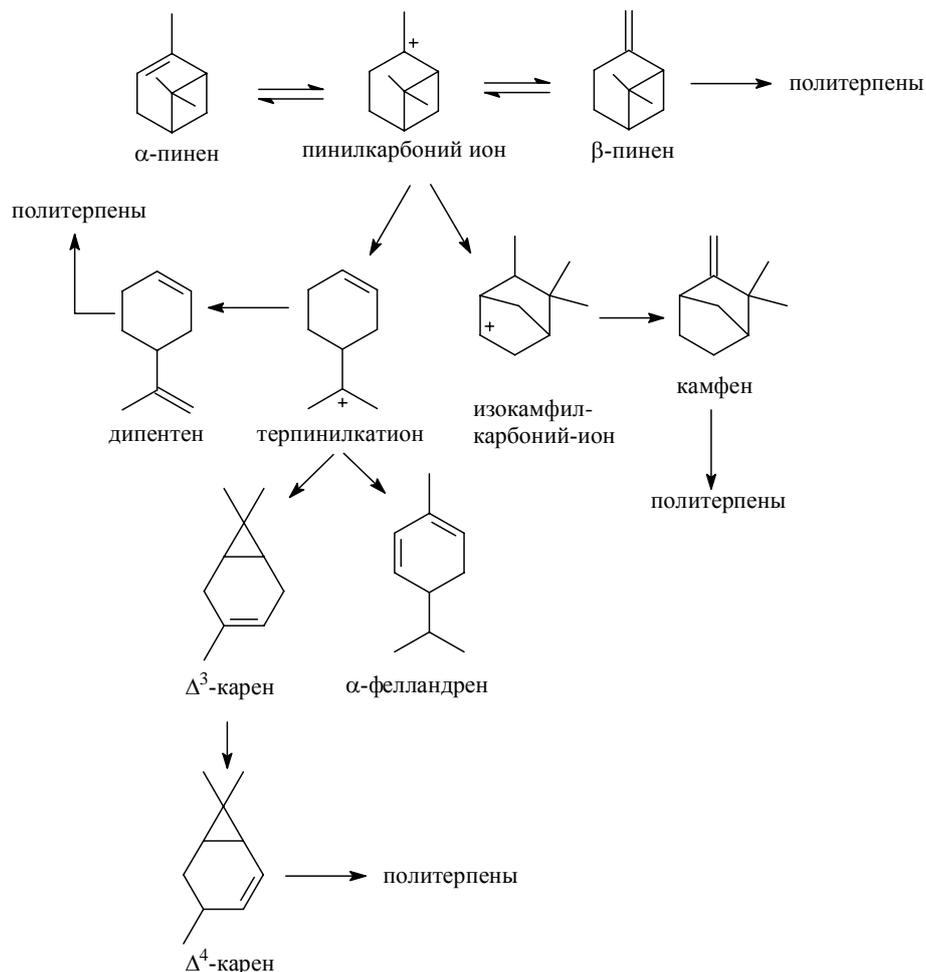
О влиянии концентрации, фракционного состава цеолита и концентрации кислоты на выход фракции и индивидуальный состав монотерпенов можно судить по результатам, приведенным в таблице 2.

Таблица 2. Влияние концентрации кислоты на выход и групповой состав изомеризата

Концентрация кислоты, %	Фракция цеолита, мм	Выход фракций, %		Индивидуальные монотерпены					
		политерпены	монотерпены	$\alpha$ -пинен	камфен	$\Delta^3$ -карен	$\Delta^4$ -карен	$\beta$ -пинен	дипентен
0	1	20,4	77,8	$\frac{58,5+0,2}{45,5+0,2}$	$\frac{10,1+0,1}{7,9+0,1}$	$\frac{4,6+0,4}{3,6+0,4}$	–	$\frac{2,4+0,3}{1,9+0,3}$	$\frac{2,2+0,1}{1,7+0,1}$
	2	59,3	30,3	$\frac{49,0+0,1}{29,0+0,1}$	$\frac{0,5+0,2}{0,3+0,2}$	$\frac{5,2+0,2}{3,1+0,2}$	$\frac{4,2+0,1}{2,5+0,1}$	$\frac{0,4+0,1}{0,2+0,1}$	–
20	1	1,0	97,4	$\frac{2,7+0,3}{2,6+0,3}$	$\frac{56,1+0,2}{54,6+0,2}$	$\frac{5,5+0,4}{5,3+0,4}$	$\frac{24,2+0,1}{23,6+0,1}$	–	$\frac{7,1+0,2}{6,9+0,2}$
	2	23,0	71,7	$\frac{14,4+0,4}{3,3+0,4}$	$\frac{0,6+0,1}{0,1+0,1}$	$\frac{3,9+0,1}{0,9+0,1}$	$\frac{3,7+0,2}{0,8+0,2}$	–	–
40	1	1,5	91,2	$\frac{56,8+0,2}{51,8+0,2}$	$\frac{5,4+0,1}{4,9+0,1}$	$\frac{13,9+0,1}{12,7+0,1}$	$\frac{7,6+0,2}{6,9+0,2}$	$\frac{0,5+0,1}{0,5+0,1}$	$\frac{12,4+0,3}{11,5+0,3}$
	2	29,0	64,7	$\frac{8,4+0,2}{2,4+0,2}$	$\frac{2,8+0,2}{0,8+0,2}$	$\frac{5,5+0,3}{1,6+0,3}$	$\frac{5,3+0,3}{1,5+0,3}$	$\frac{2,7+0,2}{0,8+0,2}$	$\frac{3,3+0,1}{1,0+0,1}$
60	1	2,0	94,1	$\frac{53,4+0,3}{50,2+0,3}$	$\frac{5,1+0,3}{4,8+0,3}$	$\frac{13,1+0,2}{12,3+0,2}$	$\frac{7,2+0,2}{6,8+0,2}$	$\frac{0,5+0,1}{0,5+0,1}$	$\frac{11,7+0,2}{11,0+0,2}$
	2	81,0	17,5	$\frac{2,9+0,4}{2,3+0,4}$	$\frac{30,5+0,1}{24,7+0,1}$	$\frac{8,3+0,1}{6,7+0,1}$	$\frac{21,0+0,1}{17,0+0,1}$	–	$\frac{15,4+0,1}{12,5+0,1}$
80	1	2,9	91,2	$\frac{51,0+0,1}{46,5+0,1}$	$\frac{5,7+0,2}{5,2+0,2}$	$\frac{14,9+0,1}{13,6+0,1}$	–	$\frac{0,3+0,1}{0,3+0,1}$	$\frac{13,7+0,3}{12,5+0,3}$
	2	91,0	5,9	$\frac{25,4+0,3}{23,1+0,3}$	$\frac{16,7+0,3}{15,2+0,3}$	$\frac{13,4+0,3}{12,2+0,3}$	$\frac{14,6+0,3}{13,3+0,3}$	$\frac{0,5+0,1}{0,5+0,1}$	$\frac{15,7+0,1}{14,3+0,1}$

Примечание. В верхней строке содержание в монотерпеновой фракции; в нижней строке процентное содержание от скипидара; прочерк указывает на то, что компонент не обнаружен в образце.

На основании литературных данных и полученных нами результатов схему кислотно-каталитических превращений терпеновых углеводородов на цеолите «Сахаптин» (размером фракции 2 мм), подверженном активации 20% ортофосфорной кислотой, можно представить в виде:



Присоединяя протон по двойной связи,  $\alpha$ - и  $\beta$ -пинены превращаются в пинилкарбоний-ион. Эта реакция обратима, и она приводит к равновесию между  $\alpha$ - и  $\beta$ -пиненами.

Пинилкарбоний-ион претерпевает несколько необратимых перегруппировок с образованием изокамфилкарбоний-иона, который, отщепляя протон, превращается в камфен.

Камфен под влиянием катализаторов подвергается полимеризации.

Вторая необратимая перегруппировка пинилкарбоний-иона приводит к образованию терпинилкарбоний-иона. Отщепляя протон, ион превращается в дипентен, который затем подвергается полимеризации. Параллельно терпинилкарбоний-ион претерпевает несколько перегруппировок – получая  $\alpha$ -фелландрен и  $\Delta^3$ -карен с последующим образованием  $\Delta^4$ -карена.  $\Delta^4$ -карен подвергается полимеризации.

Как видно из результатов таблицы 2 и схемы, изомеризат, полученный на неактивированном цеолите фракцией 2 мм, содержит в своем составе 59,3% монотерпенов и 30,3% политерпенов. Активация цеолита приводит к изменению содержания этих фракций. Максимальный выход политерпенов (72%) отмечается при обработке цеолита 20%-ной ортофосфорной кислотой, при этом содержание монотерпенов составляет 23%. Увеличение концентрации кислоты до 80% приводит к превалированию реакции изомеризации, что подтверждается увеличением монотерпеновой фракции до 91% и соответственно уменьшением выхода политерпенов до 6%.

При использовании неактивированного цеолита, фракцией 1 мм, идет и изомеризация, и полимеризация. Выход политерпенов при этом составляет 20%, а монотерпенов – 78%. При использовании же активированного цеолита протекает в основном изомеризация, содержание монотерпенов в изомеризате составляет от 91 до 97%.

Как видно из результатов, при использовании неактивированного цеолита (фракция 1 мм) монотерпеновая фракция представлена  $\alpha$ -пиненом (58%), камфеном (10%),  $\Delta^3$ -кареном (4,6%),  $\beta$ -пиненом (2%) и

дипентеном (2%). Активация же цеолита кислотой приводит к образованию камфена до 57%,  $\Delta^4$ -карена до 24,2% и дипентена до 7%. Этот изомеризат представляет особый интерес как исходное сырье для получения камфена и продуктов на его основе, применяемых в медицине, например камфара.

Стоит отметить, что на индивидуальный состав монотерпенов влияет как активация, так и концентрация кислоты, используемой для обработки. Так, при использовании цеолита, фракцией 1 мм, обработанного 20%-ной ортофосфорной кислотой, наблюдается максимальный выход камфена (56,1%),  $\Delta^4$ -карена (24,2%).

При использовании цеолита фракцией 2 мм, обработанного 60%-ной кислотой, индивидуальный состав характеризуется высоким выходом камфена (до 30%),  $\Delta^4$ -карена (до 21%) и дипентена (до 15%).

При обработке цеолита 80% кислотой преобладающей стадией является изомеризация. Содержание монотерпенов в изомеризате составляет 91%. При этом происходит накопление камфена 16,7%, дипентена 15,7% и  $\Delta^3$ -карена 13,4% с дальнейшим образованием  $\Delta^4$ -карена 14,6%.

Таким образом, образование политерпенов при использовании активированного цеолита 20% кислотой (2 мм) идет по четырем направлениям: из  $\alpha$ - и  $\beta$ -пиненов непосредственно через пинилкарбоний-ион, а также через промежуточные продукты – дипентена, камфена и  $\Delta^4$ -карена.

Результаты хорошо согласуются с исследованиями Г.А. Рудакова, где было показано, что процесс изомеризации  $\alpha$ -пинена под действием кислых катализаторов идет по двум направлениям: с образованием моноциклических терпенов, таких как дипентен; с образованием бициклических и трициклических терпенов – камфена, трициклена. Кроме того, возможна обратимая изомеризация  $\alpha$ -пинена в  $\beta$ -пинен. В случае присоединения протона кислоты по двойной связи изомеризация  $\alpha$ -пинена идет в сторону образования бициклических терпенов. Если протон присоединяется по циклобутановому кольцу, происходит его раскрытие, и образуются моноциклические терпены. Основное направление процесса изомеризации зависит от применяемого катализатора и условий проведения реакции. Изомеризация  $\beta$ -пинена обычно приводит к тем же продуктам, что и изомеризация  $\alpha$ -пинена.  $\Delta^3$ -карен под действием кислых катализаторов изомеризуется в  $\Delta^4$ -карен [4] (см. схему).

По результатам работы можно сделать следующие рекомендации: для получения монотерпеновой фракции с преимущественным содержанием камфена следует процесс вести с использованием цеолита фракцией 1 мм, модифицированного 20%  $H_3PO_4$ ; для получения политерпенов – цеолит, также модифицированный 20%  $H_3PO_4$ , только фракция 2 мм. Полученные политерпены представляют собой нейтральные углеводородные соединения, являющиеся смесью олигомерных соединений со степенью полимеризации 2–6. Установлено, что физико-химические свойства полимеров, полученных из бициклических терпенов с одной двойной связью ( $\alpha$ -пинен,  $\beta$ -пинен, камфен,  $\Delta^3$ -карен), одинаковы для полимеров, полученных из моноциклических терпенов (дипентен). Состав политерпенов представлен димерами (65%) и тримерами (25%) [5].

По физико-химическим характеристикам политерпены соответствуют требованиям ТУ 81-05-19-78 «Полимеры терпеновые жидкие».

Продукты изомеризации сульфатного скипидара имеют широкое практическое использование. Компоненты монотерпеновой фракции являются основой для получения продуктов, применяемых в парфюмерной промышленности, фармакологии и в производстве хозяйственных препаратов; политерпены используются в химической, нефтехимической промышленности.

Таким образом, результаты показали, что путем варьирования технологическими факторами процесса изомеризации скипидарного сырья можно получать продукцию с учетом потребительского спроса на нее.

## **Выводы**

Осуществлен катализ терпеновых углеводородов на природном цеолите «Сахаптин» дефлегмационно-оросительным способом. Установлено, что при использовании цеолита фракцией 2 мм протекает как изомеризация, так и полимеризация, а при использовании фракции 1 мм – только изомеризация.

При использовании цеолита фракцией 2 мм, активированного 60%-ной ортофосфорной кислотой, можно получить большой выход монотерпенов – до 81%. При этом индивидуальный состав монотерпенов позволяет рекомендовать эту фракцию для выделения индивидуальных компонентов, таких как камфен, дипентен,  $\Delta^3$ -карен, с последующим практическим использованием.

Цеолит фракцией 1 мм, активированный 20%-ной фосфорной кислотой, можно рекомендовать в качестве катализатора для получения камфена (до 56%), а цеолит фракцией 2 мм, активированный также 20%-ной фосфорной кислотой, для получения политерпенов (72%).

**Список литературы**

1. Радбиль А.Б. Разработка научно-прикладных основ технологических процессов глубокой переработки скипидара и внедрение их в производство: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. Красноярск, 2009. 39 с.
2. Рязанова Т.В., Тихомирова Г.В., Золин Б.А. Технология переработки древесины. Технология лесохимических производств. Красноярск, 2001. 75 с.
3. Ильина С.А., Черкашина О.М., Тихомирова Г.В. Полимеры терпенов на основе скипидара без пинена // Молодые ученые в решении актуальных проблем науки: сб. ст. Красноярск, 2009. С. 313–317.
4. Лесохимия и подсочка: рефер. информ. 1989. Вып. 2, 3. 33 с.
5. Цицишвили Г.В. Природные цеолиты. М., 1985. 224 с.

Поступило в редакцию 2 мая 2012 г.

*Cherkashina O.M.\**, *Ryazanova T.V.*, *Tihomirova G.V.* ISOMERIZATION OF SULPHATE TURPENTINE ON MODIFICATION ZEOLITE «SAHAPTINE»

*Siberian State Technological University, pr. Mira, 82, Krasnoyarsk, 660049 (Russia), e-mail: zaika.oks@bk.ru*

We have investigated the use of sulphate turpentine isomerization in on activated zeolite in order to obtain individual terpenes and liquid politerpenov. Implemented terpene hydrocarbons in natural zeolite «Sahaptin» deflegmationno-irrigation method. The effect of zeolite fractions (1 and 2 mm) to extract and group composition of the mixture isomerase. Calculated effect of the concentration of phosphoric acid, which was activated zeolite to extract and group composition isomerase method of gas-liquid chromatography was investigated qualitative and quantitative composition of monoterpenes are calculated physico-chemical characteristics of liquid politerpenov.

**Keywords:** turpentine, zeolite, activation, isomerization, monoterpenes, liquid politerpenov, deflegmationno-irrigation reflective way.

**References**

1. Radbil' A.B. *Razrabotka nauchno-prikladnykh osnov tekhnologicheskikh protsessov glubokoi pererabotki skipi-dara i vnedrenie ikh v proizvodstvo: avtoref. dis. ... dokt. tekhn. nauk.* [Development of scientific and technological processes applied principles of deep processing of turpentine and putting them into production: summary of Doctor of Technical Sciences.]. Krasnoyarsk, 2009, 39 p. (in Russ.).
2. Riazanova T.V., Tikhomirova G.V., Zolin B.A. *Tekhnologiya pererabotki drevesiny. Tekhnologiya lesokhimicheskikh proizvodstv.* [The technology of wood processing. Technology wood chemical industry]. Krasnoyarsk, 2001, 75 p. (in Russ.).
3. Il'ina S.A., Cherkashina O.M., Tikhomirova G.V. *Molodye uchenye v reshenii aktual'nykh problem nauki: sbornik statei.* [Young scientists in solving actual problems of science: a collection of articles.]. Krasnoyarsk, 2009, pp. 313–317. (in Russ.).
4. *Lesokhimiya i podsochka: refer. inform.* [Wood chemistry and tapping: abstracts]. 1989, no. 2, 3, 33 p. (in Russ.).
5. Tsitsishvili G.V. *Prirodnye tseolity.* [Natural zeolites]. Moscow, 1985, 224 p. (in Russ.).

Received May 2, 2012

---

\* Corresponding author.

