

KOMPLEKSOWY PRZERÓB TERPENTYNY SIARCZANOWEJ NA
ALKOHOLE TERPENOWE*

Zbigniew Rozmej¹, Stanisław Rybiński², Aleksander Kwiatkowski

Instytut Chemii i Technologii Organicznej oraz Żywnościowej Politechniki Gdańskiej

Synopsis. Przeprowadzono w skali laboratoryjnej próby modelowe oraz stosowane w celu optymalnego wykorzystania składników terpentyny siarczanowej przez ich przerób na alkohole terpenowe. Z 1 kg terpentyny uzyskano ponad 440 g alkoholi terpenowych, w tym ponad 75% dl-alfa-terpineolu.

WSTĘP

Współczesne technologie wzbogacania niektórych urobków górniczych wymagają znacznych ilości środków flotujących. Rynek krajowy dysponuje m.in. olejem flotacyjnym pochodzenia żywicznego, będącym końcową frakcją terpentyny ekstrakcyjnej, bogatą w alkohole terpenowe. Ilość naturalnych środków flotujących ograniczona jest stosunkowo niewielką ich zawartością w terpentynie, stąd prowadzone prace mają na celu wyprodukowanie alkoholi terpenowych w drodze chemicznych przekształceń składników terpentyny właściwej.

Terpentyna balsamiczna i ekstrakcyjna znajdują pełny zbyt jako rozpuszczalniki w przemyśle farb i lakierów (również w medycynie do produkcji olejków zapachowych itp.), a poważniejsze zwiększenie ich produkcji jest trudne z uwagi na ograniczoną bazę surowcową. Jedynie terpentyna siarczanowa, będąca produktem ubocznym przy otrzymywaniu celulozy z drewna sosnowego (ok. 7-10 kg terpentyny na tonę celulozy), może być uważana za surowiec chemiczny, którego ilość będzie wzrastała w miarę rozwoju przemysłu celulozowego.

Terpentyna siarczanowa, zbliżona składem chemicznym do terpentyny balsamicznej, zawiera nadto siarczki i merkaptany, nadające jej bardzo intensywne i nieprzyjemny zapach. Usunięcie obcych zapachów wymaga wielu skomplikowanych zabiegów fizycznych i chemicznych, podnoszących cenę czystej terpentyny

* Badania były częściowo finansowane przez Wydział Nauk Rolniczych i Leśnych PAN.

siarczanowej. Zwrócono więc uwagę na możliwość syntezy wartościowych pochodnych z taniego surowca (cena terpentyny siarczanowej surowej wynosi około 1/7 ceny terpentyny balsamicznej), przy czym prace miały na celu głównie wykorzystanie około 50-60% terpentyny, tj. alfa- i beta-pinenu. Pozostałe składniki tj. głównie kareny i dwupenten, stanowiły odpad [5, 14].

Ponieważ w kraju istnieje duże zapotrzebowanie na oleje flotacyjne, których jakość oceniana jest zawartością alkoholi terpenowych (wg normy: 35-50% [10]), wykonano pod kierunkiem Z. R o z m e j a cykl prac mających na celu zbadanie i opracowanie metod przekształcenia wszystkich składników terpentyny w wartościowe składniki olejów flotacyjnych.

S. R y b i ń s k i [15] zajął się otrzymywaniem wodzianu terpinu z frakcji pinenowej terpentyny balsamicznej. Przeprowadził on doświadczenia w skali wielolaboratoryjnej i zaproponował schemat aparatury do odwadniania wodzianu terpinu, uzyskując w efekcie czysty lub niemal czysty dl-alfa-terpineol. Doświadczenia swe R y b i ń s k i przeniósł na inne rodzaje terpentyn, w tym również na terpentynę siarczanową surową i częściowo oczyszczoną, uzyskując znaczne wydajności wodzianu terpinu [14]. Dalsze badania, prowadzone przez zespół pod kierunkiem Z. R o z m e j a, miały na celu otrzymywanie wodzianu terpinu z frakcji pozapinenowych terpentyn oraz wydajne przekształcenie wodzianu terpinu w terpineol.

Prace doświadczalne prowadzono przy użyciu substancji modelowych (np. dwupenten), jak również przy użyciu terpentyny siarczanowej. Terpentynę otrzymano z Jeleniogórskich Zakładów Celulozy i Włókien Sztucznych. Jej skład, oznaczony metodą chromatografii gazowej, był następujący: frakcje lekkie około 8%, alfa-pinenu około 48%, beta-pinenu około 6%, d-karenu-3 około 32% i frakcji cięższych około 6%. Cechy fizyczne terpentyny: współczynnik załamania światła $n_D^{20} + 1,470$; gęstość $d_4^{20} = 0,862$; skręcalność właściwa $\alpha_D^{20} = +22,95$. Charakterystyka destylacyjna terpentyny zawarta jest w tabeli 1.

Tabela 1

Wyniki analizy destylacyjnej wg Englera

Ilość destylatu w cm^3	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90	95
Temperatura $^{\circ}\text{C}$	142	156	157	158	159	160	161	161	161	161	162	162	163	164	166	168	171	176	178

I. PRZERÓB FRAKCJI PINENOWEJ I DWUPENTENOWEJ

1. OTRZYMYWANIE WODZIANU TERPINU Z FRAKCJI PINENOWEJ

W kolbie o pojemności 4 l mieszano 1 l terpentyny z roztworem zawierającym 275 g surowych kwasów toulonosulfonowych, 390 g technicznego kwasu siarkowego ($d = 1,84$) i 1150 g wody. Roztwór ten przed zmieszaniem ochłodzony był do temperatury pokojowej. Zawartość kolby mieszano powoli, wydzielające się krysz-

tały wodzianu terpinu odsączano, zobojętniano 10-procentowym roztworem węglańu sodu i po przemyciu wodą suszono na powietrzu.

Tabela 2

Wpływ czasu mieszania na wydajność wodzianu terpinu

Czas mieszania w godz	10	20	30	40	50	75	100	150	200
Wydajność wodzianu terpinu w g	0	60	120	190	240	336	380	416	418

Z danych tabeli 2 wynika, że czas mieszania nie powinien przekraczać 150 godzin. W praktyce wystarczy 75-100 godzin, by uzyskać uwodnienie większości pinenów [14].

Dalsze próby przeprowadzono przy użyciu zmiennych ilości kwasu siarkowego. Hydratację prowadzono wobec stałej ilości katalizatora, używając 100 ml surowej terpentyny.

Tabela 3

Wydajność wodzianu terpinu w g przy zmiennej ilości kwasu siarkowego w mieszaninie

Czas mieszania godz	Procent kwasu siarkowego			
	15	20	25	30
20	0	4,1	6	—
30	5,1	11,8	28,3	6,2
40	5,6	18,6	32,4	21,5
50	5,8	21,7	36,7	26,0
75	9,5	30,4	36,7	26,2
100	14,4	33,2	—	26,2
150	20,9	35,1	—	—

Katalizator: 15% kwasów toluenosulfonowych.

Z danych zawartych w tabeli 3 wynika, że dobrą wydajność wodzianu terpinu uzyskuje się przy zawartości 20-25% kwasu siarkowego w mieszaninie uwadniającej. Wyższe stężenie kwasu siarkowego wpływa ujemnie na wydajność. W celu uniknięcia ujemnego wpływu zbyt stężonego kwasu dalsze próby prowadzono z mieszaniną zawierającą 20% kwasu siarkowego. Wpływ ilości katalizatora na wydajność wodzianu terpinu przedstawia tabela 4.

Z porównania wyników zawartych w tabelach 3 (przy 20% kwasu siarkowego) i 4 widać, że zwiększenie dodatku kwasów toluenosulfonowych ponad 15% daje wyniki niekorzystne. Z poprzednich prac Rybińskiego [14, 15] wynika, że mniejsze ilości również nie są wskazane. Jako wariant optymalny przyjęto następujące parametry uwadniania pinenów:

Mieszanina uwadniająca: 20% kwasu siarkowego technicznego oraz 15% kwasów toluenosulfonowych surowych.

Czas mieszania: 75-100 godzin.

Temperatura topnienia otrzymanych kryształów wodzianu terpinu wynosiła 108-110°C.

Tabela 4

Wydajność wodzianu terpinu w g przy zmiennej ilości kwasów toluenosulfonowych

Czas mieszania godz	Procent kwasów toluenosulfonowych		
	20	25	30
10	—	—	11,5
20	14,7	—	15,7
30	20,5	—	17,8
40	22,7	5,3	17,8
50	23,9	13,9	17,8
75	25,3	15,8	—
100	25,3	15,8	—

Czynnik uwadniający: 20% kwasu siarkowego.

2. OTRZYMYWANIE WODZIANU TERPINU Z DWUPENTENU

Opierając się na literaturze [15], wskazującej na możliwość uwodnienia dwupentenu 60-proc. kwasem siarkowym w temperaturach ujemnych (—4 do —8°C), postanowiono metodę tę odtworzyć i porównać ją z metodą hydratacji pinenu, stosowaną w cytowanych poprzednio doświadczeniach.

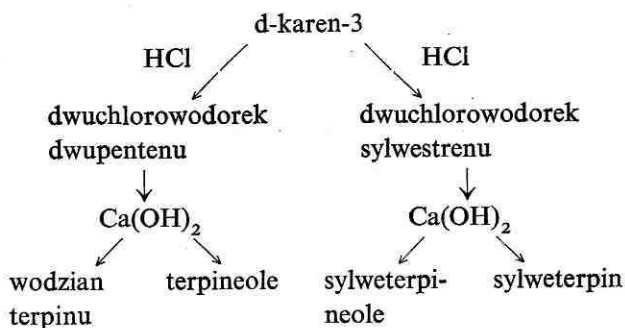
Uwodnienie stężonym kwasem siarkowym. 50 g 60-proc. kwasu siarkowego umieszczono w kolbie sulfonacyjnej o pojemności 200 ml. Kolbę umieszczono w mieszaninie oziębiającej i po ochłodzeniu zawartości do —8°C wkraplono 40 g dwupentenu. W czasie wkraplania zawartość kolby silnie mieszano, po czym przez 10 godzin mieszano powoli, utrzymując zawartość kolby w temperaturze —4 do —8°C. Z kolei mieszaninę wylano na 100 g lodu i pozostawiono na noc. Następnego dnia odsączono kryształy, przemyto wodą, odkwaszono zalewając 20-proc. roztworem węgla sodu na 12 godzin, przemyto wodą destylowaną i suszono na powietrzu. Uzyskano 12 g kryształów wodzianu terpinu o temperaturze topnienia 110°C. Pozostały dwupenten (około 25 g) uwadniano dalej, używając 35 g 60-proc. kwasu siarkowego w warunkach opisanych poprzednio, uzyskując dalszych 8 g kryształów o temperaturze topnienia 109-110°C. Sumarycznie uzyskano około 20 g wodzianu terpinu, co odpowiada wydajności teoretycznej zbliżonej do 40%.

Uwodnienie mieszaniną kwasu siarkowego i kwasów toluenosulfonowych. Reakcję prowadzono przy użyciu mieszaniny zawierającej 20% kwasu siarkowego i 15% surowych kwasów toluenosulfonowych. 40 g dwupentenu mieszano przez 150 godzin w temperaturze pokojowej. Uzyskano 3,3 g wodzianu terpinu o temperaturze topnienia 108-109°C, co stanowi około 6% wydajności teoretycznej.

Dwupenten można uwadniać jedynie przy użyciu 60-proc. kwasu siarkowego. Ponieważ pozostałość terpentynowa po uwodnieniu pinenów zawierała tylko około 5% dwupentenu, uznano, że w skali laboratoryjnej niecelowe jest wprowadzanie operacji pośredniej między wykorzystaniem pinenów i karenu.

II. PRZERÓB FRAKCJI KARENOWEJ

Istnieją różne możliwości przerobu d-karenu-3 na alkohole terpenowe. Jedną z metod — to izomeryzacja karenu do dwupentenu [3, 4, 7] i następne uwodnienie tego związku. Inną możliwością stanowi chlorowodorowanie, dające w efekcie mieszaninę dwuchlorowodoru dwupentenu i sylwestrenu [1] według następującego schematu



Metoda prowadzenia reakcji poprzez chloropochodne jest mniej dogodna, gdyż, poza trudnościami związanymi z posługiwaniem się gazowym chlorowodorem, stosuje się przy przejściu z dwuchlorowodorów do alkoholi duże objętości rozcieńczonych alkaliów, co wymaga wielkich naczyń reakcyjnych.

W literaturze zasygnalizowano interesującą metodę otrzymywania olejów flotacyjnych przez utlenianie terpentyny tlenem z powietrza [11]. Metoda ta jest — zdaniem autorów — prosta i zapewnia dobrą wydajność alkoholi, jednakże nie podano sposobu oznaczenia zawartości alkoholi. Możliwości utlenienia karenu sugerują również monografie [8] i podręczniki [12].

Badania modelowe prowadzono przy użyciu d-karenu-3, otrzymanego z terpentyny balsamicznej w drodze destylacji frakcyjnej pod zmniejszonym ciśnieniem. Używany do prób d-karen-3 miał następujące cechy fizyczne: gęstość $d_4^{20} = 0,866$; współczynnik załamania światła $n_D^{20} = 1,475$; skręcalność właściwa $a_D^{20} = +13,7$.

1. IZOMERYZACJA KARENÓW DO DWUPENTENU

Prób izomeryzacji dokonano w reaktorze kontaktowym szklanym, ogrzewanym elektrycznie, o pionowej komorze wysokości 200 mm i średnicy 15 mm, z przepływem gazów z dołu do góry. Reakcję prowadzono w strumieniu dwutlenku węgla, do którego dodawano pary karenu w ilości 2 g/minutę. Po wykropleniu produkty poddawano analizie metodą chromatografii gazowej.

Izomeryzacja na tlenku glinu osadzonym na kaolinie [6]. Kaolin wygotowano dwukrotnie w 10-proc. kwasie solnym, wyprażono w temperaturze 800°C, zaimpregnowano roztworem sporządzonym z 250 g azotanu glinu w 750 ml 25-proc. kwasu azotowego. Katalizator odsączono, wyprażono w temperaturze 800°C do stałego ciężaru i używano do izomeryzacji karenu w różnych temperaturach.

Tabela 5

Izomeryzacja d-karenu-3 przy użyciu tlenku glinu na kaolinie

Temperatura reakcji, °C	Skład produktów w %			
	dwupenten	p-cymen	karen	inne
180-200	40	23	10	26
200-220	43	26	8	21
220-230	47	28	6	18
230-250	45	29	7	18

Powtórne użycie katalizatora wykazało, że został on zdezaktywowany. W trakcie prażenia w temperaturze 500°C na powierzchni granulek wydzielal się koks, co świadczy o osadzaniu się substancji organicznych.

Wyprażony w temperaturze 800°C katalizator użyty powtórnie izomeryzował frakcję karenową, dając w temperaturze 220-230°C około 44% dwupentenu i 27% p-cymenu. Zbliżone wyniki osiągnięto również przy zastosowaniu katalizatora użytego powtórnie, wyprażonego w 300°C. Świadczy to, że na powierzchni katalizatora osiadają (dające się łatwo usunąć w podwyższonej temperaturze) związki organiczne, blokujące centra aktywne katalizatora. Duże ilości otrzymanego p-cymenu wskazują, że katalizator izomeryzuje karen zbyt silnie. Przeprowadzono więc próbę częściowej dezaktywacji katalizatora w sposób następujący: zużyty katalizator prażono w temperaturze 500°C, impregnowano próżniowo 1-proc. roztworem amoniaku i ponownie prażono w temperaturze 500°C do stałego ciężaru. Wyniki przedstawiono w tabeli 6.

Tabela 6

Izomeryzacja d-karenu-3 katalizatorem częściowo zdezaktywowanym

Temperatura reakcji, °C	Skład produktów w %			
	dwupenten	p-cymen	karen	inne
180-220	51	20	11	18
200-220	53	22	9	15
220-230	59	24	6	10
230-250	55	29	7	8

Katalizator użyty w próbach przedstawionych w tabeli 6 wygrzewano w temperaturze 300°C i stosowano go ponownie, uzyskując w temperaturze 220-230°C

wydajność 56% dwupentenu i 27% p-cymenu. Izomeryzacja przebiegała więc głębiej, w kierunku tworzenia się niepożądanego (w tym wypadku) p-cymenu.

Próby izomeryzacji frakcji karenowej w temperaturach przekraczających 250°C dały w wyniku gwałtowny wzrost ilości p-cymenu kosztem dwupentenu.

Izomeryzacja na kaolinie. Użycie kaolinu (porcelana porowata) bez dodatku tlenku glinu nie dało rezultatów. W produktach pojawia się nieco p-cymenu (ok. 1%) zawartość dwupentenu nie przekracza 1%.

Izomeryzacja na kaolinie impregnowanym kwasem solnym. Kaolin impregnowano próżniowo 10-proc. kwasem solnym, suszono w 110°C do stałego ciężaru, po czym przepuszczono strumień dwutlenku węgla o temperaturze 250°C przez 2 godziny.

Tabela 7

Izomeracja d-karenu-3 na kaolinie impregnowanym kwasem solnym

Temperatura reakcji °C	Skład produktów w %			
	dwupenten	p-cymen	karen	inne
170-180	20	40	8	31
180-190	24	37	8	30
190-230	21	39	9	30
230-250	15	47	9	28

Izomeryzacja d-karenu-3 na kaolinie impregnowanym kwasem solnym daje wyniki zdecydowanie ujemne. Duża ilość utworzonego p-cymenu oraz nieznanych związków, przy około 20% wydajności właściwego produktu (dwupentenu), nie pozwala na uznanie katalizatora za właściwy.

Izomeryzacja na kaolinie impregnowanym innymi związkami. Impregnacja kaolinu 1- 2- i 3-proc. kwasem borowym oraz 3-proc. kwasem fosforowym nie dała pozytywnego rezultatu. W stosowanym zakresie temperatur 180-250°C izomeryzacja karenu prawie nie zachodziła.

2. CHLOROWODOROWANIE D-KARENU-3

Rybiński i Warejko [16] przeprowadzili badania nad syntezą alkoholi terpenowych z d-karenu-3 oraz bezpinenowej frakcji terpentyny balsamicznej. W trakcie pozytywnie zakończonych badań laboratoryjnych (uzyskali ok. 57% teoretycznej wydajności dwuchlorowodoru) stwierdzili konieczność użycia około 18 kg wody przy przerobieniu 1 kg terpentyny (otrzymywali ok. 400 g wodzianu terpinu oraz 220 g oleju o zawartości 72% alkoholi terpenowych). Tak duży udział wody stworzyłby trudności przy prowadzeniu procesu na skalę przemysłową.

Przy stosowaniu chlorowodoru prowadzono proces w warunkach opisanych przez Aschana [2]. Do kolby nalewano próbkę terpenu, dodawano 20% (wago-

wo) kwasu solnego o ciężarze właściwym 1,18, po czym wysycano suchym, gazowym chlorowodorem aż do uzyskania określonego przyrostu ciężaru. Produkt oddzielano od warstwy kwasu solnego, przemywano i dążono do wykrystalizowania produktów (dłuższe przechowywanie w lodówce).

Próba modelowa. 100 g frakcji karenowej (ok. 70% d-karenu-3) zmieszano z 20 g kwasu solnego ($d = 1,18$) i nasycano chlorowodorem do przyrostu ciężaru o 56 g. Otrzymano ciekły, oleisty produkt, z którego uzyskano 5 g kryształów o temperaturze topnienia 72°C (dwuchlorowodorek sylwestrenu) i 6,7 g kryształów o temperaturze topnienia 34°C (prawdopodobnie dwuchlorowodorek dwupentenu).

Próba modelowa zmodyfikowana. Znaczne objętości wody, konieczne do przemycia schlorowanej frakcji karenowej i niezbędne w dalszych operacjach otrzymywania alkoholi [16], skłoniły do szukania innych dróg syntezy. 100 g frakcji karenowej zmieszano z 20 g kwasu solnego ($d = 1,18$) i 100 g acetonu, po czym wysycano suchym chlorowodorem do przyrostu wagi o 26 g, co następowało po 2-4 godzinach. Wysycenie chlorowodorem prowadzono w różnych temperaturach. Po zakończeniu procesu pobierano próbkę do analizy, kontrolując zawartość d-karenu-3, następnie zaś roztwór acetonowy poddawano bezpośredniej hydrolizie alkalicznej wodorotlenkiem sodu lub wodorotlenkiem wapnia w roztworze wodnym.

Hydrolizę prowadzono w reaktorze zaopatrzonym w mieszadło, płaszcz grzejny, chłodnicę i termometr. Roztwór acetonowy zalewano 1000 ml 6-proc. roztworu wodnego NaOH lub 1000 ml nasyconego roztworu $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Mieszając ogrzewano ciecz powoli do 80°C , oddestylowano aceton i pozostałość ogrzewano przez 10 godzin w temperaturze 80°C . Po zakończeniu reakcji otrzymywano warstwę oleistą koloru żółtego i warstwę wodną. Olej przemywano wodą do zaniku reakcji alkalicznej. Otrzymany olej ważono i chromatograficznie oznaczano sumaryczną zawartość alkoholi terpenowych, interpretując wykresy chromatografu według R y b i ń s k i e g o [15, 17]. Wyniki zawiera tabela 8.

Tabela 8

Otrzymywanie alkoholi terpenowych metodą zmodyfikowaną (z użyciem acetonu) w przeliczeniu na 100 g substancji wyjściowej

Substancja wyjściowa	Temperatura chlorowodowania $^{\circ}\text{C}$	Czynnik hydrolizujący g	Ilość oleju g	Alkohole %	Wydajność alkoholi w stosunku do substancji wyjściowej %	Karen pozostały %
Frakcja karenowa	6 do 10	NaOH	39	63	24,5	7
	0 do 6	NaOH	41	69	28,3	6
	-2 do -8	NaOH	43	76	32,6	6
	-2 do -8	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	44	51	22,4	6
Terpentina siarczanowa frakcja bezpinenowa	6 do 10	NaOH	32,5	62	20,2	6
	0 do 6	NaOH	36	66	23,8	5
	-2 do -8	NaOH	39	74	28,8	5
	-2 do -8	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	39	49	19,2	5

3. PRÓBA Z TERPENTYNĄ SIARCZANOWĄ

Prostota opisanej poprzednio modyfikacji, pozwalającej na użycie małych stosunkowo objętości roztworów wodnych (ścieki alkaliczne mogą być przydatne do neutralizacji ścieków kwaśnych z przerobu frakcji pinowej), zachęciła do przeprowadzenia prób z surowcem przemysłowym. Do prób użyto wolnej od pinenu (po wydzieleniu wodzianu terpinu) frakcji terpentyny siarczanowej, zawierającej około 51% karenu. 1000 g tej frakcji zmieszano z 200 g kwasu solnego ($d = 1,18$) oraz 1000 g acetonu i wysycano chlorowodorem, podobnie jak poprzednio. Połowę uzyskanego roztworu (w przypadku temperatury -2 do -8°C) poddano hydrolizie obu czynnikami alkalicznymi, używając mniejszych niż poprzednio ilości roztworów wodnych (1000 ml 6-proc. NaOH na 500 g wyjściowej frakcji). Wyniki po przeliczeniu na 100 g wyjściowej frakcji terpenowej zawarte są w tabeli 8.

Jak wynika z danych tabeli 8, zarówno frakcja karenowa, jak i terpentynowa, ulegają przemianie w alkohole w największym stopniu, gdy chlorowodorowanie przebiega w temperaturze -2 do -8°C , a hydroliza prowadzona jest wodorotlenkiem sodu. Uzyskane oleje stanowią około 40% wyjściowej substancji, zawierają zaś dwukrotnie więcej alkoholi terpenowych niż wymaga tego odpowiednia norma przemysłowa [10].

4. UTLENIANIE D-KARENU-3

Próby utleniania prowadzono w dwu zakresach temperatur oraz przy zastosowaniu katalizatorów, jak i bez nich. Czynnikiem utleniającym był tlen powietrza. Próby modelowe prowadzono przy użyciu frakcji karenowej, o zawartości d-karenu-3 wynoszącej 70%.

Po utlenieniu próbki zawartość alkoholi terpenowych oznaczano metodą chromatografii gazowej, interpretując wyniki jak poprzednio, tj. odnosząc sumaryczną ilość alkoholi terpenowych do całości analizowanej próbki.

Utlenianie karenu bez katalizatora. Reakcję prowadzono w kolbie trój szyjnej, umieszczonej w łaźni wodnej. Powietrze zasysano pompką wodną. Między kolbą a pompką znajdowały się łapacz pian i zwrotna chłodnica wodna. Ilości powietrza określano przepływomierzem typu zwężki pomiarowej. Do kolby dawano około 3 g wody. Powietrze przedmuchiowano przez 100 godzin, biorąc pierwszą próbkę po 20 godzinach, następne zaś co 12 godzin. Pobrane próbki destylowano z parą wodną i podawano na chromatograf.

Utlenianie w temperaturze $90-100^{\circ}\text{C}$ nie dało rezultatów. W żadnej próbce nie stwierdzono zawartości alkoholi.

Utlenianie w temperaturze pokojowej doprowadziło po 20 godzinach do powstania 17 % alkoholi w stosunku do surowca wyjściowego. Dalsze utlenianie nie zwiększało wydajności.

Katalityczne utlenianie d-karenu-3. W celu przygotowania katalizatora 12 g kalafonii balsamicznej rozpuszczono w 25 ml etanolu, dodano 2 ml stężonego kwasu solnego i ogrzewano pod chłodnicą zwrotną przez 15 minut. Produkt zobojętniono wodorotlenkiem sodu. Wytrącony osad po oziębieniu odsą-

czono, uzyskując 6,6 g mydeł żywicznych. Mydła te rozpuszczono w wodzie, dodano 2,9 g azotanu kobaltowego rozpuszczonego w wodzie (roztwór nasycony) i po starannym wymieszaniu wyekstrahowano abietynian kobaltu za pomocą ksylenu. Ekstrakt osuszono, usunięto rozpuszczalnik w próżni, a suchą pozostałość utarto w moździerz.

Utlenianie prowadzono w kolbie trój szyjnej o pojemności 250 ml. Do kolby wiano 125 g frakcji karenowej, dodano 0,3 g abietynianu kobaltu i przepuszczano powietrze przez 100 godzin z szybkością 100 ml na minutę. W czasie procesu pobierano próbki po około 10 ml, które poddawano destylacji z parą wodną, a destylat badano chromatograficznie. Po pobraniu próbki dodawano do reaktora każdorazowo dalszych 0,3 g katalizatora. Wyniki zawarte są w tabeli 9.

Tabela 9

Wyniki katalicznego utleniania karenu

Czas utleniania d-karenu-3 godz	Zawartość alkoholi w destylacie %	Zawartość alkoholi w produktach utleniania (obliczona z ilości destylatu i zawartości alkoholi w destylacie) %	
			%
25	8		4
40	11		6
55	32		19
65	13		10
80	13		10
100	24		16

Jak wynika z doświadczeń, jedynie katalityczne utlenianie może prowadzić do otrzymania pożądaných alkoholi, jednakże wyniki ilościowe nie są zachęcające. W trakcie procesu powstają duże ilości nietlonych produktów ubocznych, tworzących osady. Istnieje możliwość, że w temperaturach ujemnych uzyskałoby się lepsze rezultaty, jednakże wielodobowy proces w tych warunkach byłby trudny do zrealizowania.

III. OTRZYMYWANIE ALKOHOLI TERPENOWYCH

Odwodnienie wodzianu terpinu w celu otrzymania terpineolu prowadzone jest przy udziale kwasów organicznych i mineralnych. W niniejszej pracy posługiwano się metodą własną [9], polegającą na ogrzaniu wodzianu terpinu z bardzo rozcieńczonymi, wodnymi roztworami kwasu szczawowego oraz kwaśnego i obojętnego szczawianu sodu. Chodziło tu o stworzenie warunków, w których wodzian terpinu będzie przechodził w alfa-terpineol, ograniczone zaś zostaną reakcje uboczne, prowadzące do tworzenia się beta-terpineolu, cineoli i mentadienów [15]. Ponieważ w literaturze dotyczącej flotacji zasadnicze działanie przypisuje się terpineolowi [6], należało zbadać możliwości izomeryzacji alkoholi — tworzących się ubocznie — w kierunku alfa-terpineolu. Istotne też było stwierdzenie, czy warunki odwadniania wodzianu terpinu wpływają na jakość alfa-terpineolu.

1. IZOMERYZACJA DL-ALFA-TERPINEOLU

Na wstępie przeprowadzono badania wpływu środowiska reakcji odwadniania wodzianu terpinu na trwałość najcenniejszego produktu: dl-alfa-terpineolu.

5 g terpineolu z 15 ml 0,3-proc. kwasu szczawiowego (dwuwodnego) umieszczono w kolbie o pojemności 50 ml i ogrzewano 20 godzin, pobierając próbki o objętości 1 ml co pewien czas. Próbki zobojętniano roztworem NaOH (w nadmiarze) i po oddzieleniu warstwy wodnej badano metodą chromatografii gazowej. Wyniki zawarte są w tabeli 10.

Tabela 10

Czas ogrzewania godz	Wyniki izomeryzacji dl-alfa-terpineolu			
	Zawartość w %			
	substancje wrzące poniżej 175° przy p = 769	substancje nie zidentyfikowane	trans-β- terpineol	dl-α- terpineol
0	0	0	1	99
2	1	0	1	98
5	1	1	2	95
10	12	3	3	82
15	16	5	3	76
20	37	9	1	50

Jak wynika z danych tabeli 10, dłuższe ogrzewanie dl-alfa-terpineolu z rozcieńczonym kwasem szczawiowym jest szkodliwe, gdyż znaczna część alkoholu terpenowego ulega przemianie w związki niżej wrzące, nie będące alkoholami (37% po 20 godzinach ogrzewania). Tworzą się również, lecz w mniejszych ilościach, izomery terpineolu i związki o nieokreślonym charakterze.

2. IZOMERYZACJA TRANS-BETA-TERPINEOLU

Proces prowadzono identycznie, jak izomeryzację dl-alfa-terpineolu. Dłuższe ogrzewanie prowadzi do utworzenia znacznych ilości związków niealkoholowych (50% po 20 godz.) i nie zidentyfikowanych, jednakże obserwuje się cenne zjawisko izomeryzacji w kierunku dl-alfa-terpineolu. W pierwszych 10 godzinach ogrzewania zawartość dl-alfa-terpineolu wzrasta od 0 do 68%, następnie maleje, zapewne na skutek procesów podobnych do obserwowanych w poprzednim doświadczeniu. Fakt ten umożliwia praktyczną przeróbkę frakcji beta-terpineolowych we frakcję alfa-terpineolową, bardziej pożądaną. Wyniki podane są w tabeli 11.

IV. PRZERÓB TERPENTYNY SIARCZANOWEJ NA ALKOHOLE TERPENOWE

Do uwodnienia użyto mieszaniny zawierającej 1090 g wody destylowanej, 271 g kwasów toluenosulfonowych (15% wagowo) oraz 452 g stężonego kwasu siarkowego (25% wagowo). Mieszaniną tą zadano 1 l (862 g) terpentyny siarczanowej z Jeleniej Góry, mieszając przez 48 godzin w temperaturze pokojowej. Uzyskano 360 g kryształów wodzianu terpinu.

Tabela 11

Wyniki izomeryzacji trans-beta-terpineolu

Czas ogrzewania godz	Zawartość w %			
	substancje wrzące poniżej 175° przy p = 769	substancje nie zidentyfikowane	trans- β - terpineol	dl- α - terpineol
0	0	0	100	0
2	1	1	66	32
5	4	1	37	58
10	19	4	9	68
15	40	7	5	48
20	50	11	4	35

Pozostałość terpentynową zadano 120 g stężonego kwasu solnego i 600 ml acetonu, po czym wysycono suchym chlorowodorem w temperaturze -8°C , jak opisano poprzednio. Olej hydrolizowano 1000 ml 6-proc. NaOH, uzyskując 210 g frakcji, która według wyników analizy chromatograficznej zawierała: 79% dl-alfa-terpineolu, 9% beta-terpineolu, 8% składników niealkoholowych i 4% substancji nieznanymi.

360 g wodzianu terpinu ogrzewano z 0,3-proc. roztworem wodnym kwasu szczawiowego, odbierając w sposób ciągły produkty reakcji. Uzyskano 245 g oleistej cieczy o składzie: 72% dl-alfa-terpineolu, 9% beta-terpineolu, 15% substancji niealkoholowych i 4% związków nieznanymi. Mała zawartość beta-terpineolu spowodowała zaniechanie izomeryzacji w kierunku alfa-terpineolu.

W wyniku całego procesu otrzymano z 1 l (862 g) terpentyny 383 g terpineolu, co stanowi około 44% wydajności w stosunku do substancji wyjściowej. Należy dodać, że wśród związków nie znanych, które występują w dwu frakcjach końcowych, występują również alkohole.

Dalsze badania powinny być przeprowadzone na większych partiach, co umożliwiłoby ewentualne wykorzystanie frakcji pominiętych w niniejszych badaniach z uwagi na niewielką ilość.

LITERATURA

1. Aschan O.: Über die genetischen Beziehungen in der Sylvestrengruppe. „Ann.” 1928; 461, s.1.
2. Aschan O.: Naphtenverbindungen, Terpene und Campferarten. Berlin 1929; s. 108—115.
3. Bardyszew J. J., Kochanskaja Z. F., Bobrownickaja G. W., Kulikow W. I.: Izomerizacja Δ^3 — karena w izolimonen. „Žurn. Obszcz. Chimiji” 1964; 34, s. 3120.
4. Bharat Bhusan, Sharma J. C.: Studies on Indian turpentine. VII. Catalytic isomerization of carenes in the vapor phase. „J. Indian Chem. Soc.” 1950; 13; s. 29 [CA 1951; 45, poz. 2909].
5. Bobrański B., Jakóbiec T., Pomorski J.: Zagadnienie wykorzystania odpadkowej terpentyny siarczanowej do produkcji środków leczniczych. „Acta Poloniae Pharm.” 1955; 12; z. 2.
6. Gaudin A.N.: Flotacja. Katowice 1963; s. 340.

7. Krupowicz J., Lesiak T.: Izomeryzacja d- Δ^8 -karenu w temperaturze poniżej 250°C. „Przem. chem.” 1956; 35, s. 330.
8. Krupowicz J., Zacharewicz E.: Chemia terpenów. Toruń 1959 (skrypt).
9. Patent polski nr 41 303.
10. Polska norma PN 58/C-97514.
11. Praca zbiorowa: Sinteticzeskije produkty iz kanifolii i skipidara. Mińsk 1964, s. 165—170 i 234—237.
12. Prosiński S.: Chemia drewna. PWRiL, Warszawa 1969.
13. Rybiński S.: Badania nad syntezą terpineolu z krajowej terpentyny. „Zeszyty Naukowe Politechniki Gdańskiej” 1959; nr 15, Chemia III, s. 85.
14. Rybiński S.: Badania nad syntezą wodzianu terpinu z terpentyny siarczanowej. „Zeszyty Naukowe Politechniki Gdańskiej” 1963; nr 33, Chemia V, s. 101.
15. Rybiński S.: Parametry syntezy niektórych alkoholi terpenowych (praca doktorska). Gdańsk 1964 (maszynopis).
16. Rybiński S., Warejko W.: Próby syntezy olejów flotacyjnych z d-karenu-3. „Zeszyty Naukowe Politechniki Gdańskiej” 1967; nr 116, Chemia XVII, s. 53.
17. Rybiński S.: Badanie parametrów dehydratacji wodzianu terpinu. „Zeszyty Naukowe Politechniki Gdańskiej” 1968; nr 139, Chemia XVIII, s. 15.
18. Rybiński S., Rozmej Z.: Zastosowanie chromatografii gazowej do analizy terpentyny. „Prace Instytutu Technologii Drewna” 1967; 14, z. 3, s. 3.

Streszczenie

Surową terpentynę siarczanową uzyskano z Zakładów Celulozowych w Jeleniej Górze. Skład terpentyny oznaczony metodą chromatografii gazowej był następujący: frakcje lekkie 8%, alfa-pinen 48%, beta-pinen 6%, d-karen-3 32%, frakcje ciężkie 6%. Współczynnik załamania światła $n_D^{20} = 1,470$; gęstość $d_4^{20} = 0,862$; skręcalność właściwa $\alpha_D^{20} = +22,95$.

Z pinenu otrzymywano wodzian terpinu po zmieszaniu terpentyny z 20% (wagowo) kwasu siarkowego i 15% kwasów toluenosulfonowych. Mieszanie trwało 75-100 godzin. Ten sposób umożliwia przemianę obydwu pinenów w bardziej użyteczny związek.

Frakcję karenową poddawano chlorowodorowaniu w celu otrzymania dwuchlorowodoroków sylwestrenu i dwupentenu. Izomeryzacja frakcji karenowej do dwupentenu lub utlenianie do alkoholi dawało gorsze rezultaty.

Frakcja dwupentenowa może być łatwo przekształcona w wodzian terpinu działaniem 60-proc. kwasu siarkowego w niskich temperaturach (poniżej zera °C).

Krystaliczny wodzian terpinu (temp. topnienia 108-110 °C) odwadniano metodą własną [9], otrzymując dl-alfa-terpineol oraz trans-beta-terpineol.

Przeprowadzono próbę w skali laboratoryjnej, używając 1 l surowej terpentyny. Wykorzystując wszystkie podane poprzednio związki uzyskano wydajność ponad 44% alkoholi terpenowych.

Збигнев Розмей

Станислав Рыбиньски

Александр Квятковски

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА СУЛЬФАТНОГО ТЕРПЕНТИНА НА ТЕРПЕНОВЫЕ СПИРТЫ

Краткое содержание

Сырой сульфатный терпентин был получен из Целлюлозного завода в Еленей Гуже. Использовано сульфатный терпентин со следующими коэффициентами и составом, обозначенными методом газовой хроматографии: легкая фракция 8%, альфа-пинен

48%, бета-пинен 6%, дельта-карен-3 32%, высшая фракция 6%; $n_D^{20} = 1,470$, $d_4^{20} = 0,862$, $\alpha_D^{20} = +22,95$.

Пинен переведено на гидрат терпина путем смешивания терпентина с 20% (по весу) серной кислоты и 15% (по весу) толуолсульфоновых кислот, в течение 75-100 часов. Этот способ дает возможность перевести альфа- и бета-пинен на более полезное соединение.

На кареновую фракцию действовано хлороводородом целью получения дихлорводородов силвестрена и дипентена. Изомеризация кареновой фракции на дипентен или окисление на спирты принесла худшие результаты. Дипентеновую фракцию можно легко переводить в гидрат терпина действием 60% серной кислоты в низкой температуре (ниже 0°C).

Кристаллический гидрат терпина (тем. пл. 108—110°C) обезвоживано собственным методом [9], получая dl-альфа терпинеол, а также транс-бета-терпинеол.

Проведено опыт в лабораторном масштабе, используя 1 литр сырого терпентина. Используя все вышеприведенные соединения, получено производительность более чем 44% терпеновых спиртов.

Zbigniew Rozmej

Stanisław Rybiński

Aleksander Kwiatkowski

THE COMPLEX TRANSFORMATION OF SULFATE TURPENTINE INTO TERPENE ALCOHOLS

Summary

Raw sulfate turpentine was made by pulp factory Jelenia Góra. Turpentine composition (by GC) was as follows: light fractions 8%, alfa-pinene 48%, beta-pinene 6%, d-carene-3 32%, heavy fractions 6%. Refraction index: 1.470; density 0.862; rotation index +22.95°.

Terpine hydrate was obtained from pinene fraction by mixing turpentine with sulfuric acid (20% by weight) and toluenesulphonic acids (15% by weight). The mixture was stirred for 75-100 hours. Such procedure enables transformation of both pinenes into more useful compound.

Carene fraction was treated with hydrogen chloride in order to obtain sylvestrene- and dipentene-dihydrochlorides. The procedure gives higher yields than the isomerization of carene fraction into dipentene or oxidation to alcohols.

Dipentene fraction can be easily transformed into terpene hydrate by sulfuric acid (60%) at temperatures below 0°C.

Crystalline terpene hydrate (m.p. 108-100°C) was dehydrated by authors' own method [9] yielding dl-alfa- as well as trans-beta-terpineol.

The experiments were carried out using 1 litre of raw turpentine. By utilisation of all useful compounds the yield exceeding 44% of terpene alcohol was obtained.