

П.И. ЖУРАВЛЁВ

---

# КАНИФОЛЬ, СКИПИДАР

И

ПРОДУКТЫ ИХ  
ПЕРЕРАБОТКИ

МОСКВА

„ЛЕСНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ“

1988

## ПРЕДИСЛОВИЕ

В Основных направлениях экономического и социального развития СССР на 1985—1990 годы и в перспективе до 2000 года отмечается необходимость рационального и комплексного использования лесного сырья. Канифоль и скипидар занимают одно из первых мест среди лесохимической продукции. Уникальность свойств этих продуктов, в частности высокая реакционная способность, делает их незаменимыми для синтеза ряда химических соединений, используемых в народном хозяйстве.

Целлюлозно-бумажная промышленность, производство синтетического каучука, минеральных удобрений и химических средств защиты растений, удовлетворение потребности народного хозяйства в химических добавках для полимерных материалов и синтеза лекарственных средств, консервантах, различных вспомогательных веществах для текстильной промышленности, катализаторах, синтетических волокнах, красителях, лакокрасочных и упаковочных материалах, моющих средствах, заменителях жиров и растительных масел для технических целей, особо чистых химических материалах и реактивах, а также в специальных особо тонких полимерных пленках, — далеко не полный перечень направлений использования канифоли, скипидара и продуктов на их основе.

Основным сырьем для получения канифоли и скипидара в СССР является сосновая живица. В настоящее время принимаются меры по увеличению выпуска талловой и экстракционной канифоли, сульфатного скипидара. Так, с 1980 по 1985 гг. выработка талловой канифоли возросла на 68 %, сульфатного скипидара на 15 %. Однако даже в этом случае темпы роста потребления канифольно-скипидарных продуктов значительно опережают рост их производства.

-Отсутствие эффективных заменителей, сложность синтеза канифоли и скипидара на основе минерального и других видов сырья продолжают оставаться факторами, сдерживающими выпуск многих ценных продуктов, крайне необходимых народному хозяйству страны. Рациональное использование сырьевых ресурсов, совершенствование технологии производства, улучшение качества канифоли и скипидара, создание на их базе более эффективных производных в ближайшее время являются единственно реальной перспективой в удовлетворении нужд промышленности в канифольно-скипидарных продуктах.

## СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ КАНИФОЛИ И СКИПИДАРА

В зависимости от вида лесохимического сырья в настоящее время в промышленных масштабах вырабатывается сосновая живичная, экстракционная и талловая канифоль, живичный, экстракционный, сульфатный и пиролизный (сухоперегонный) скипидар.

### КАНИФОЛЬНО-ТЕРПЕНТИННОЕ ПРОИЗВОДСТВО

Сырьем для канифольно-терпентинного производства является сосновая живица, содержащая около 75 % канифоли, 18 скипидара, 6 воды и 1 % сора. Переработка живицы включает две стадии процесса: удаление из живицы сора, воды и отгонку летучей части (скипидара) от нелетучих смоляных кислот (канифоли) (рис. 1). На первой стадии процесса живица подвергается плавлению паром в периодических или непрерывнодействующих плавильниках при температуре 90°C и давлении 0,15 МПа. Для очистки живицы от окрашивающих ее соединений железа в плавильник вводится ортофосфорная кислота (0,5 . . . 0,8 % от загруженной живицы), а для увеличения разности плотностей отстаивающихся сред — скипидар до 40 %-ного содержания его в терпентине. При переработке живицы, добытой с применением сульфитно-спиртовой бражки и других аналогичных стимуляторов смолы, для предотвращения образования стойкой эмульсии терпентина с водой плавление живицы производится с добавкой деэмульгатора — катамина АБ из расчета 1 — 1,5 кг на 1 т перерабатываемой живицы.

Расплавленная живица с помощью пара пережимается через ситчатое "ложное" дно плавильника в систему отстойников-декантаторов, где терпентин отстаивается от воды и мелкого сора. Крупный сор, оставшийся на ситчатом дне плавильника, периодически, через 4—6 плавок, после дополнительной обработки скипидаром и отдувки смолистым паром удаляется гидравлическим способом в приемную емкость и вывозится на свалку. Отстоявшийся в декантаторах воду и мелкий сор периодически удаляют в грязевую ловушку, а терпентин промывают горячей водой в аппарате, снабженном лопастной мешалкой, для удаления остаточного деэмульгатора, отстаивают от воды в отстойнике, фильтруют на друк-фильтре и передают на отгонку летучей части.

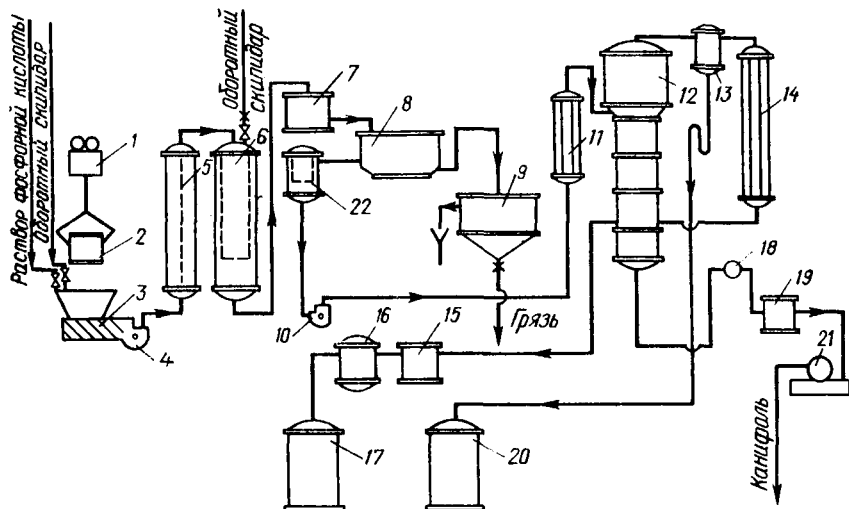


Рис. 1. Принципиальная схема переработки живицы:

1 — вибратор; 2 — бочка с живицей; 3 — дисковый разрыхлитель; 4 — насос для перекачки живицы; 5 — плавильник; 6 — друк-фильтр; 7 — буферный бак; 8 — непрерывнодействующий отстойник; 9 — грязевая ловушка; 10 — насос; 11 — подогреватель; 12 — канифолеварочная колонна; 13 — дефлегматор; 14 — холодильник; 15 — флорентина; 16 — соляно-ватный фильтр; 17 — бак товарного скипидара; 18 — смотровой фонарь; 19 — приемник канифоли; 20 — бак оборотного скипидара; 21 — охладитель канифоли; 22 — фильтр тонкой очистки

Второй стадией процесса является отгон летучей части (скипидара), который осуществляется в специальной непрерывнодействующей канифолеварочной колонне, снабженной колпачковыми и ситчатыми тарелками с паровыми змеевиками. Терпентин движется по колонне сверху вниз, а навстречу ему, через барботер, установленный в нижней части колонны, подается острый пар. Пары скипидара и воды отводятся в конденсационную систему. Дистиллят стекает во флорентину, где скипидар отделяется от воды. Из флорентины скипидар с целью удаления остаточной влаги поступает на соляно-ватный фильтр и сливается в бак для товарного скипидара. Основная часть скипидара отгоняется в верхней части колонны при  $155 \dots 165^{\circ}\text{C}$ . В нижней части колонны при  $170 \dots 175^{\circ}\text{C}$  происходит уваривание канифоли, которая через гидрозатвор непрерывно выводится в приемный бак и затаривается в картонные и металлические барабаны, деревянные бочки или в железнодорожные цистерны-термосы.

Канифоль сосновая живичная (сплав смоляных кислот) состоит из следующих кислот, %:

Пимаровая . . . . .	6,5 ... 8,4	Изопимаровая . . . . .	7,2 ... 10,6
Сандаракопи- маровая . . . . .	2,3 ... 4,1	Абиетиновая . . . . .	30,0 ... 39,3
Левопимаровая в сумме с па- люстровой . . . . .	21,6 ... 27,6	Дегидроабети- новая . . . . .	4,7 ... 9,2
		Неоабетиновая . . . . .	8,9 ... 16,7

Сосновая живичная канифоль — лучшая из всех известных видов канифоли; массовая доля смоляных кислот в ней колеблется от 93 до 94 %, жирных кислот — до 1,5 %, неомыляемых веществ 6 ... 7 %. Температура размягчения сосновой живичной канифоли 66 ... 70°C, кислотное число 165 ... 175, цвет по стеклянной шкале  $W_g - G$ .

Товарный живичный скипидар является продуктом высокого качества и представляет собой многокомпонентную смесь терпеновых углеводородов, %:  $\alpha$ -пинен — 65 ... 72;  $\beta$ -пинен — 5 ... 7;  $\Delta_3$ -карен — 10 ... 15; дипентен (смесь равных количеств  $d$  и  $l$  лимонена) — 3 ... 7, прочие терпены — 3 ... 7.

Кроме того, в состав живичного скипидара в незначительных долях входят терпинены, фелландрен,  $\beta$ -мирцен и другие углеводороды.

Живичный скипидар — прозрачная летучая жидкость с характерным запахом, без осадка и воды, плотность его при 20°C 855 ... 863 кг/м<sup>3</sup>, массовая доля отгона до 170°C не менее 92 %, температура начала кипения 155 ... 160°C.

На некоторых заводах наряду с сосновой живицей перерабатывают живицу лиственницы, ели, кедра. Состав скипидара, полученного из живицы этих пород дерева, существенно отличается от состава скипидара из сосновой живицы по содержанию  $\alpha$ -,  $\beta$ -пиненов,  $\Delta_3$ -карена, дипентена. Канифоль, полученная из живицы ели и кедра, содержит от 30 до 70 % смоляных кислот, температура размягчения такой канифоли 30 ... 64°C, кислотное число до 144, цвет по стеклянной шкале H—B.

## КАНИФОЛЬНО-ЭКСТРАКЦИОННОЕ ПРОИЗВОДСТВО

Основным сырьем для канифольно-экстракционного производства является пневый сосновый осмол (13 ... 17 % канифоли и 3 ... 5 % летучих веществ при 20 %-ной влажности

осмола). Переработка пневого осмола заключается в экстракции содержащихся в нем смолистых веществ органическим растворителем. В промышленности для этих целей используется бензин марок БР и БЛХ.

Технология канифольно-экстракционного производства включает в себя измельчение в щепу пневого осмола, экстракцию смолистых веществ из щепы бензином, переработку бензиновых растворов с целью получения канифоли, скипидара, флотомасла и регенерации растворителя (рис. 2). Измельчение пневого осмола осуществляется на дисковых рубильных машинах типа ДР-28, МРН-100 или барабанных типа УПЩ-13 и машине фирмы ЦКОП. Для получения щепы более однородной по размерам ее дополнительно измельчают на молотковых дробилках и сортируют на специальной сортировке. Оптимальный размер щепы, способствующий эффективному извлечению смолистых веществ бензином, равен 3 . . . 25 мм по длине и 1,5 . . . 3 мм по толщине волокна.

Смолистые вещества из щепы экстрагируются различными способами. В промышленности используются батарейно-противоточный и батарейно-дефлегмационный способы. При

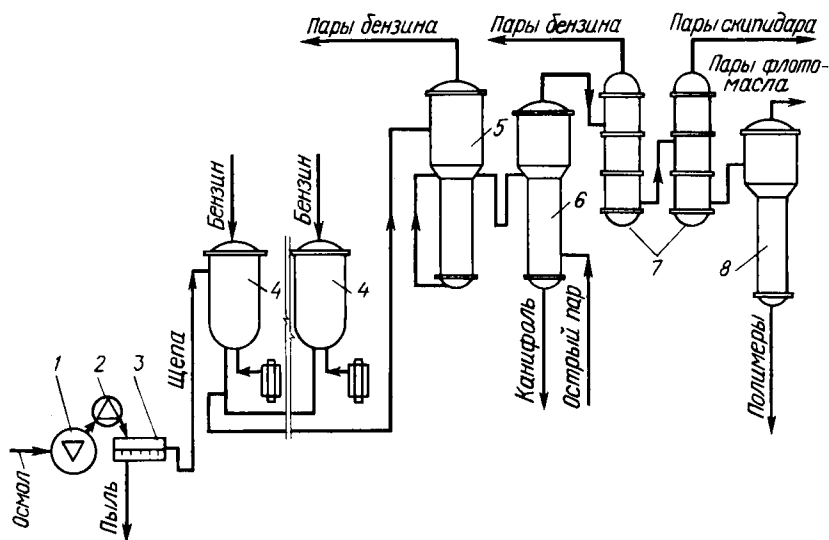


Рис. 2. Принципиальная схема канифольно-экстракционного производства: 1 — рубильная машина; 2 — молотковая дробилка; 3 — сортировка; 4 — экстракционная батарея; 5 — выпарная установка; 6 — канифольварочная установка; 7 — ректификационная установка; 8 — колонная установка отгонки флотомасла

этом в батарее экстракторов различают головной и хвостовой экстракторы. В головном экстракторе, где содержится бензин с высокой концентрацией смолистых (мицелла) и из которого ведется их отбор для переработки, экстрагируется свежая щепка. В хвостовой экстрактор подают свежий бензин.

При батарейно-противоточной экстракции раствор смолистых веществ, получаемый из хвостового экстрактора, последовательно пропускается через ряд других загруженных щепкой экстракторов. Принцип противотока позволяет получить раствор с достаточно высокой и заранее заданной концентрацией смолистых.

При батарейно-дефлегмационном способе растворитель подается в верхнюю часть всех экстракторов, в нижнюю часть из испарителей поступают пары растворителя, обеспечивающие нагрев щепы и удаление содержащейся в ней воды. Движение раствора (мицеллы) от хвостового к головному экстрактору осуществляется по трубопроводу за счет уменьшения подачи свежего растворителя в головной экстрактор и более интенсивного его кипячения, чем в хвостовом. Перед отключением хвостовой экстрактор освобождается от раствора путем пережима его острым паром в соседний экстрактор.

Мицелла с концентрацией смолистых  $150 \dots 250 \text{ кг/м}^3$  через фильтр поступает на испарительно-уваривательную установку, в испарительной части которой из мицеллы отгоняется бензин. Присутствие скипидара в бензине ухудшает экстракционную способность растворителя, поэтому конструкция испарительного аппарата и режим процесса предусматривают получение бензина с массовой долей скипидара не более  $4 \dots 6 \%$ . Концентрация смолистых в мицелле после испарительного аппарата составляет  $650 \dots 700 \text{ кг/м}^3$  и представляет собой упаренный раствор канифоли в скипидаре-сырце с незначительным содержанием тяжелокипящих хвостовых фракций бензина. Отгонка скипидара-сырца производится в канифолеварочной колонне под разрежением с присадкой пара. Отобранный скипидар-сырец в дальнейшем подвергается ректификации в двухколонном ректификационном агрегате. В первой колонне из скипидара-сырца отгоняют остатки бензина, а во второй, работающей под разрежением, — товарный скипидар. Кубовой остаток от ректификации — флотомасло-сырец подвергается переработке для получения товарного флотомасла и полимеров.

Канифоль, полученная в канифолеварочной колонне, через гидравлик выводится из нижней части колонны в сборник и разливается в картонные барабаны.

Состав смоляных кислот экстракционной канифоли, %, приведен ниже.

Пимаровая . . . . .	6,9 ... 8,3	Изопимаровая . . . . .	5,4 ... 8,4
Сандаракопимаровая . . . . .	0,2 ... 3,5	Абиетиновая . . . . .	42,0 ... 52,1
Левопимаровая в сумме с палюстровой . . . . .	7,1 ... 14,4	Дегидроабиетиновая . . . . .	12,0 ... 17,1
		Неоабиетиновая . . . . .	6,0 ... 13,2

Общее массовое содержание смоляных кислот в экстракционной канифоли 75 . . . 80 %, жирных до 12 %, неомыляемых веществ 8 . . . 12 %. Температура размягчения экстракционной канифоли 50 . . . 58°C, кислотное число 150 . . . 155, цвет по стеклянной шкале F — D.

Товарный экстракционный скипидар имеет следующий состав, %:  $\alpha$ - и  $\beta$ -пинен . . . . . 45 . . . 68;  $\Delta_3$ -карен -- 19 . . . 38, дипентен — 3 . . . 7; терпентиновые спирты — 3 . . . 9; прочие терпены — 2 . . . 7.

По внешнему виду экстракционный скипидар аналогичен живичному. Температура начала кипения его не ниже 152°C, массовая доля отгона до температуры 170°C не менее 75 %, плотность при 20°C 852 . . . 864 кг/м<sup>3</sup>. В зависимости от чистоты отгона на различных канифольно-экстракционных заводах в экстракционном скипидаре содержится 1 . . . 8 % бензина и других веществ, поэтому по сравнению с живичным он имеет более резкий запах.

## ПРОИЗВОДСТВО ТАЛЛОВОЙ КАНИФОЛИ

Талловая канифоль является продуктом переработки сульфатного мыла, образующегося в процессе варки сульфатной целлюлозы в черном щелоке. Содержание смоляных и жирных кислот в сульфатном мыле колеблется в зависимости от породы перерабатываемой древесины, климатических условий и ряда других факторов.

Раствор сульфатного мыла в черном щелоке представляет собой сложную полидисперсную систему. Выделение мыла ведут в две стадии. Вначале щелоки отстаивают до выпарки, предварительно доведя их плотность до 1100 . . . 1120 кг/м<sup>3</sup> путем смешивания их с упаренными щелоками, после чего щелок упаривают до плотности 1160 . . . 1180 кг/м<sup>3</sup>, в результате чего появляется возможность выделения дополнительного количества мыла. Отстаивание мыла ведется в отстойниках при температуре около 80°C, для чего щелок из выпарной



станции вводится в отстойники в их среднюю часть, а всплывающее в виде плотной пены мыло отводится по лотку через отверстие в верхней части стенки отстойника. Практически выделяют до 70 % мыла, содержащегося в щелоках. Выход сульфатного мыла составляет от 50 до 140 кг с относительно равным соотношением жирных и смоляных кислот на 1 т сульфатной целлюлозы, вырабатываемой из сосновой древесины. Из древесины лиственных пород получается до 30 кг на 1 т целлюлозы с преобладанием солей жирных кислот.

Сырое сульфатное мыло в качестве товарного продукта почти не применяется и, как правило, перерабатывается на сырое талловое масло, получаемое путем разложения сульфатного мыла серной кислотой, для чего после промывки масло при нагревании острым паром и хорошем перемешивании обрабатывается 30 %-ной серной кислотой. Реакционная смесь разделяется на сырое талловое масло (верхний слой), лигнин, который после растворения в белом щелоке возвращается в процесс или отделяется для последующего использования, и раствор дисульфата натрия, используемый для промывки исходного сульфатного мыла. Талловое масло отделяется, промывается горячей водой и подсушивается при нагревании.

При непрерывном способе разложения сульфатного мыла его промывают раствором дисульфата натрия, подщелоченным белым щелоком до pH 10 или слабым белым щелоком для удаления остатков черного щелока. Промытое масло гомогенизируют, фильтруют для отделения от механических примесей и подвергают разложению серной кислотой в смесителе. Реакционная смесь разделяется в центробежном сепараторе на сырое талловое масло, кислый раствор дисульфата натрия с лигнином и механические примеси. Полученное талловое масло, как и при периодическом способе, отстаивают, промывают горячей водой, снова отстаивают и подсушивают при нагревании. Расход серной кислоты составляет около 230 кг (в расчете на моногидрат) на 1 т сырого таллового масла, выход масла — 45 . . . 55 % от перерабатываемого мыла и зависит в основном от его влажности.

Сырое талловое масло — темная вязкая жидкость с плотностью 0,96 . . . 0,99 г/см<sup>3</sup>, содержит до 2 % влаги с незначительным количеством дурнопахнущих сернистых соединений и терпенов. Используется оно в качестве флотореагента, в производстве эмульгаторов, смазочно-охлаждающих жидкостей, сокативов. Большая часть сырого таллового масла

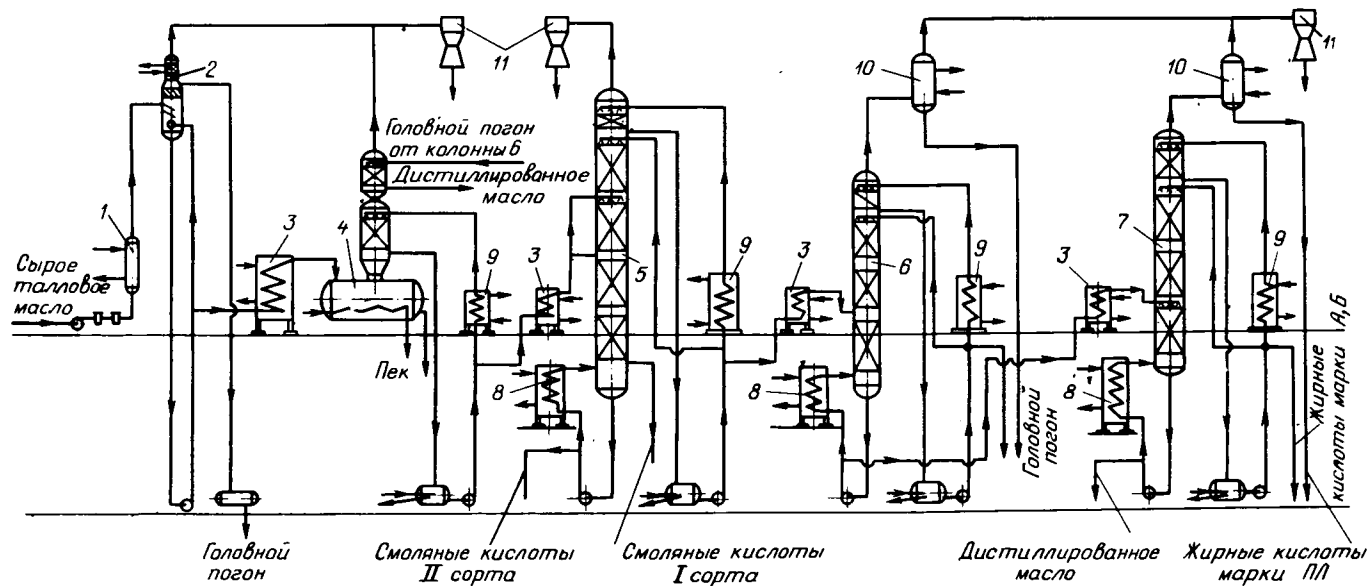


Рис. 3. Схема ректификации таллового масла:

1 — подогреватель; 2 — сушилка; 3 — высокотемпературный подогреватель; 4 — отгонная ванна; 5, 6, 7 — ректификационные колонны; 8 — испаритель; 9 — конденсатор; 10 — дополнительный конденсатор; 11 — вакуум-эжектор

подвергается ректификации для получения талловой канифоли, талловых жирных кислот и других продуктов.

Ректификация осуществляется на трехколонной установке под разрежением (рис. 3). Сырое талловое масло через фильтр и подогреватель направляется в сушилку, где от него при 150°C отгоняются легколетучие вещества, терпены и влага. Высушенное и нагретое до температуры 250 . . . 260°C масло через высокотемпературный подогреватель поступает в отгонную ванну, где при остаточном давлении 0,5 . . . 0,7 кПа и с присадкой водяного пара отгоняются летучие вещества. Дистиллят с основного конденсатора отгонной ванны направляется в первую колонну для выделения канифоли, а дистиллят с дополнительного конденсатора — в емкость дистиллированного таллового масла. Внизу ванны отбирается нелетучий пек.

Дистиллят из первой колонны через подогреватель поступает на вторую колонну, из верхней части которой отбираются легкие масла, а из нижней — смесь смоляных и жирных кислот, разделяемая на третьей колонне на жирные кислоты и дистиллированное талловое масло. Ректификационные установки работают под вакуумом, который создается с помощью эжекторов.

Выход канифоли от сырого таллового масла составляет 24 %, жирных кислот — 12 %, дистиллированного таллового масла — 22 %, легких масел — 7 %, пека — 27 %. Талловая канифоль может быть использована наряду с живичной и экстракционной, а учитывая сравнительно низкую ее себестоимость, во многих случаях применение ее предпочтительнее. Жирные кислоты используют в производстве линолеума, компонента жирующих смесей для выделки кож, а смесь легких масел — в композициях мягчителей, в литейном производстве и т.д. Температура размягчения талловой канифоли 60 . . . 70°C, кислотное число 160 . . . 175, цвет по стеклянной шкале Wg — G.

Содержание отдельных смоляных кислот в талловой канифоли, %:

Палюстровой . . . . .	До 7	Неоабетиновой . . . . .	" 1
Декстрипимаровой . . . . .	" 22	Дегидроабетиновой . . . . .	" 42
Абетиновой . . . . .	" 27		
Левопимаровой . . . . .	До 1		

## ПРОИЗВОДСТВО СКИПИДАРА

Сульфатный скипидар получают при периодическом процессе производства сульфатной целлюлозы путем дробной конденсации продуктов "сдувок" из варочных котлов. Выход его в зависимости от перерабатываемой древесины составляет 5 . . . 10 кг на 1 т вырабатываемой целлюлозы. При непрерывном процессе производства сульфатной целлюлозы скипидар улавливают путем дробной конденсации паров из пропарочной камеры, паров самоиспарения щелока из расширительного цикла, а также парогазовой смеси из пеносборников и вакуум-фильтров.

При кипячении такого скипидара в аппарате, снабженном обратным холодильником, отгоняют продукты, образовавшиеся в результате воздействия сернистого натрия на метоксильные группы лигнина: метилмеркаптан  $\text{CH}_3\text{SH}$ , диметилсульфит  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$  и другие, имеющие резкий и неприятный запах. Отогнанный скипидар промывают раствором щелочи, отстаивают и ректифицируют в двухколонном аппарате.

Полученный при ректификации скипидар промывают раствором гипохлорита натрия или перекисью водорода, отстаивают во флорентине и вновь промывают раствором щелочи в промывной колонне. Затем очищенный скипидар пропускают через сушильную башню, заполненную поваренной солью, где он освобождается от остатков влаги.

Товарный сульфатный скипидар имеет следующий состав, %:  $\alpha$ - и  $\beta$ -пинен — 65 . . . 75;  $\Delta_3$ -карен — 12 . . . 15; дипенен — 3 . . . 6; прочие терпены — 2 . . . 5.

Плотность сульфатного скипидара при температуре 20°C 885 . . . 865  $\text{kg/m}^3$ , температура начала кипения 148 . . . 156°C, объем отгона до 170°C не менее 93 %.

Даже хорошо очищенный сульфатный скипидар из-за наличия в нем незначительного количества сернистых соединений имеет своеобразный запах, отличающийся от запаха живичного скипидара. Сухоперегонный скипидар получают в качестве побочного продукта при выработке смолы и древесного угля путем пиролиза просмоленных сосновых пней при температуре до 200°C. Парогазовые продукты, содержащие воду и скипидар с незначительной примесью уксусной и муравьиной кислот, конденсируются. Конденсат (сухоперегонный — скипидар-сырец) представляет собой смесь терпеновых углеродов с продуктами разложения древесины, придающими ему резкий неприятный запах.

Для очистки скипидар-сырец обрабатывают раствором

щелочи с последующей обработкой слабой серной кислотой и перегонкой с водяным паром. Сухоперегонный скипидар содержит, %:  $\alpha$ - и  $\beta$ -пинен — 40 . . . 55;  $\Delta_3$ - и  $\Delta_4$ -карен 25 . . . 45;  $\alpha$ -терпинен 5 . . . 8; дипентен 3 . . . 5. Плотность его 855 . . . 863 кг/м<sup>3</sup>, температура начала кипения 153 . . . 163°C, объем отгона до 170°C не менее 70 %.

Сухоперегонный скипидар заметно отличается от других видов скипидара по содержанию пиненов и высококипящих терпенов. Кроме того, в зависимости от степени очистки в сухоперегонном скипидаре в незначительных объемах всегда присутствуют продукты пиролиза древесины, придающие ему запах, отличный от запаха других видов скипидара, и слегка желтоватую окраску. Сухоперегонный скипидар применяется в основном для выработки товаров народного потребления.

## ХАРАКТЕРИСТИКА СМОЛЯНЫХ КИСЛОТ

Смоляные кислоты являются монокарбоновыми кислотами.

Канифоль представляет собой сплав в основном смоляных кислот состава  $C_{20}H_{30}O_2$ . Состав смоляных кислот в канифоли существенно отличается от состава их в перерабатываемом сырье. Это объясняется тем, что при нагреве, воздействии минеральных или органических кислот и кислорода воздуха они легко изомеризуются и окисляются, образуя вторичные смоляные кислоты.

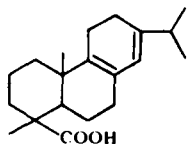
Смоляные кислоты можно рассматривать как производные дитерпенов, получающихся в результате замены метильной группы карбоксилон:  $C_{19}H_{29}CH_3 \rightarrow C_{19}H_{29}COOH$ .

Кроме смоляных кислот в канифоли могут содержаться углеводороды состава  $C_{20}H_{32}$ , жирные кислоты, нейтральные неомыляемые вещества — сложные эфиры жирных, смоляных кислот и спиртов различной молекулярной массы и крашящие вещества.

В природных смолах хвойных пород дерева и различных видах канифоли содержатся смоляные кислоты, которые условно подразделяются на две группы — абиетиновую и декстрапимаровую кислоты.

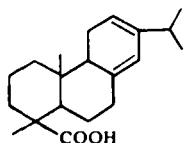
В группе абиетиновой кислоты левопимаровая, неоабиетиновая, палюстровая и абиетиновая кислоты относятся к соединениям, содержащим две этиленовые связи и находящимся

в равновесии друг с другом. Под влиянием высокой температуры или минеральных и органических кислот, сопровождающих процесс получения канифоли, равновесие сдвигается от левопимаровой к абиетиновой кислоте по схеме: левопимаровая  $\rightleftharpoons$  неоабиетиновая  $\rightleftharpoons$  палюстровая  $\rightleftharpoons$  абиетиновая. В смоле хвойных пород дерева содержится до 50 % левопимаровой кислоты, имеющей структурную формулу:



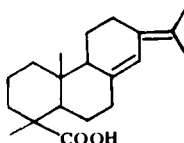
В связи с тем, что левопимаровая кислота легко изомеризуется при воздействии кислот и нагреве до абиетиновой кислоты, содержание ее в канифоли не превышает 1 . . . 6 %. Температура плавления левопимаровой кислоты 151 . . . 152,5°C, угол вращения  $[\alpha]^{20}_D - 275,2$  (в спирте).

Палюстровая кислота, как и левопимаровая, легко переходит в абиетиновую при воздействии кислот и тепловой изомеризации. Структурная формула палюстровой кислоты:



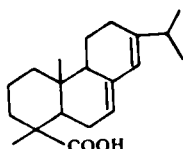
В сосновой живице содержится 15 % палюстровой кислоты, в различных видах канифоли от — 7 до 24 %. Температура плавления палюстровой кислоты 164 . . . 166°C, угол вращения  $[\alpha]^{20}_D + 71,2$  (в спирте).

Неоабиетиновая кислота содержится в смоле хвойных пород дерева сосны обыкновенной, крымской, сибирской лиственницы и пихты. В канифоли содержится от 1 до 11 % неоабиетиновой кислоты. Структурная формула этой кислоты выглядит так:



Температура плавления неоабиегиновой кислоты 176 . . . 178°C, угол вращения  $[\alpha]^{20}_D + 173,4$  (в спирте).

Абиегиновая кислота имеется во всех видах канифоли в значительном количестве — от 27 до 45 %, в смоле хвойных пород не превышает 7 . . . 12 %; ее структурная формула:

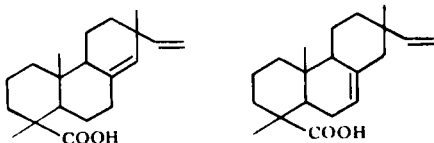


Благодаря реверсии абиегиновой кислоты в левопимаровую к левопимаровой кислоте и ее эфирам возможно присоединение малеинового ангидрида. Изомеризационные превращения абиегиновой кислоты (в обратном направлении к левопимаровой) происходят при высоких температурах 250 . . . 270°C, что с успехом используется в промышленности при модификации и облагораживании канифоли.

Температура плавления и угол вращения плоскости поляризации (в спирте) дегидро-, тетрагидро- и дигидроабиегиновой кислот соответственно равны 172,5 . . . 173°C,  $[\alpha]^{20}_D + 73,5$ ; 165 . . . 166°C,  $[\alpha]^{20}_D + 27,3$ ; 147 . . . 148°C,  $[\alpha]^{20}_D + 68$ .

В группу декстропимаровой кислоты входят непосредственно декстропимаровая и изодекстропимаровая кислоты. Они весьма устойчивы по отношению к воздействию минеральных и органических кислот, к высокой температуре и самоокислению, что предлагает их переход из смолы хвойных пород в канифоль практически без изменений.

В различных видах канифоли содержание декстро- и изодекстропимаровой кислот составляет 18 . . . 26 %; структурные формулы:

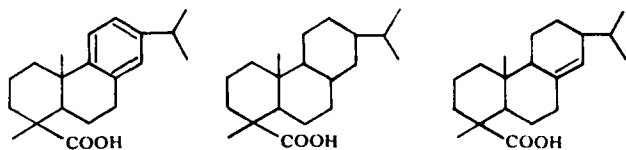


Декстро- и изодекстропимаровая кислоты имеют температуру плавления и угол вращения плоскости поляризации (в спирте) соответственно 268,5 . . . 210°C,  $[\alpha]^{20}_D + 89$ ; 162,5 . . . 163°C,  $[\alpha]^{20}_D 0,0$ .

Температура плавления абиетиновой кислоты 173 . . . 174°C,  $[\alpha]^{20}_D - 114,8$  (в спирте).

Дегидро-, тетрагидро- и дигидроабиетиновая смоляные кислоты в смоле хвойных пород дерева находятся в незначительном количестве.

При нагреве канифоли свыше 230°C из абиетиновой кислоты при диспропорционировании образуется смесь дегидро-, тетрагидро- и дигидроабиетиновой кислот. В живичной и экстракционной канифоли их содержание не превышает 5 . . . 20 %, в талловой 42 . . . 50 %. Структурные формулы этих кислот:



В отличие от абиетиновой кислоты дегидро-, тетрагидро- и дигидроабиетиновые кислоты не подвергаются окислению, дают производные, характерные для ароматического ряда веществ.

## ХАРАКТЕРИСТИКА ТЕРПЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

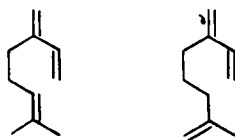
В состав отечественных скипидаров в основном входят терпеновые углеводороды (состава  $C_{10}H_{16}$ ) и их производные (спирты, альдегиды и кетоны). Кроме того, кубовые остатки от ректификации скипидара содержат сесквитерпены состава  $C_{15}H_{24}$ , а продукты переработки скипидара — дитерпены, имеющие общую эмпирическую формулу  $C_{20}H_{32}$ , и политерпены  $(C_5H_8)_n$ .

Все терпеновые соединения подразделяются на алифатические, моноциклические, бициклические и трициклические, последние не содержат двойных связей. Свойства их зависят от строения, в частности, от расположения циклов, положения двойных связей. Механизм образования терпеновых углеводородов и их роль в жизнедеятельности растений до сих пор не установлены. Наиболее предпочтительная теория их образования через ацетон, ацетилен или ацетальдегид с конеч-



ным синтезом углеводов до гераниола приведена в исследованиях Эйлера и А.Е. Фаворского. Гераниол легко восстанавливается до первичных терпеновых углеводов типа  $\Delta_3$ -карена, терпинолена и др.

М и р ц е н обнаружен в составе живичного скипидара и известен в двух изомерных формах:  $\alpha$ -мирцен (изучен недостаточно полно) и  $\beta$ -мирцен.  $\beta$ -мирцен имеет температуру кипения  $168^\circ\text{C}$ , плотность  $d^{20}_4$   $0,790 \text{ кг/м}^3$ , коэффициент рефракции  $n^{20}_d$   $1,4650$ . Структурная формула мирцена:



Мирцен является исходным сырьем для синтеза мирценаля, нерола, гераниола, пиналоола и других продуктов. В промышленности мирцен получают путем термической изомеризации  $\alpha$ -пинена при температуре  $600 \dots 700^\circ\text{C}$ .

Содержание к а м ф е н а в отечественных скипидарах незначительно. Наибольшее количество его (до 20 %) содержится в пихтовом масле, используемом для производства оптически деятельной медицинской камфары. Камфен представляет собой полупрозрачное кристаллическое вещество со слабым камфарным запахом, температурой плавления  $51,5 \dots 52^\circ\text{C}$ , температурой кипения  $160 \dots 162^\circ\text{C}$ ,  $d^{30}_4$   $0,842 \dots 0,848 \text{ кг/м}^3$   $n_d$   $1,4564 \dots 1,460$ , углом вращения плоскости поляризации  $[\alpha]^{20}_D$   $+99,6^\circ$  и  $-137,1^\circ$ .

Структурная формула камфена:

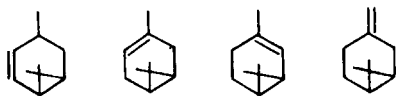


В чистом виде камфен из скипидара практически не выделяется. В промышленности он получается в результате изомеризации пинена на титановом катализаторе с последующей ректификацией его из изомеризата при пониженном давлении. Камфен служит промежуточным продуктом при синтезе камфары и используется в производстве инсектицидов и душистых веществ.

Карен широко распространен в природе. В отечественных скипидарах его содержится  $15 \dots 38 \%$ . Он представляет собой подвижную прозрачную жидкость с характерным запа-

хом древесины сосны, температура его кипения 169,5 . . .  
170°C,  $d^{20}_D$  865 кг/м<sup>3</sup>,  $\eta^{20}_d$  1,4723,  $[\alpha]^{20}_D$  + 18,25°.

Структурная формула карена:

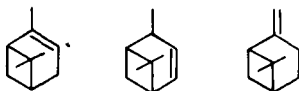


В чистом виде карен получают фракционированной разгонкой скипидара любого вида, в промышленности — ректификацией обеспиленного экстракционного скипидара.

Карен используют в производстве душистых веществ, в качестве растворителя и биологически активного инсектицида для защиты садово-парковых насаждений от вредителей.

П и н е н является наиболее важным из всех терпеновых углеводородов, содержащихся в различных отечественных скипидарах, и представляет собой прозрачную легкоподвижную жидкость с характерным запахом сосновой хвои.

Структурная формула пинена:



Известны три изомерные формы пинена, различающиеся по расположению двойной связи и по форме оптической активности: (+), (−) или (±). Пинен способен к самоокислению на воздухе.

В природе наиболее широко распространен  $\alpha$ -пинен. В составе различных скипидаров его содержится 40 . . . 75 %. Температура кипения  $\alpha$ -пинена 156°C,  $d^{20}_D$  857,6 кг/м<sup>3</sup>,  $\eta^{20}_d$  1,4654,  $[\alpha]^{20}_D$  ± 51,3°.

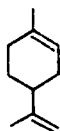
$\beta$ -пинена в отечественном скипидаре содержится 5 . . . 7 %, температура кипения его 163 . . . 167°C,  $d^{20}_D$  867,3 . . . 870,9 кг/м<sup>3</sup>,  $\eta^{20}_d$  1,4775 . . . 1,4786,  $[\alpha]^{20}_D$  + 29,53 и −23,4°C.  $\delta$ -пинен в природе не найден.

В промышленности  $\alpha$ -пинен с хорошим выходом получают ректификацией скипидара при пониженном давлении. В лабораторных условиях  $\beta$ -пинен выделяют путем фракционированной дистилляции в ректификационной колонне, в опытно-промышленных условиях с чистотой до 80 % — многократной ректификацией из кубовых остатков после ректификации  $\alpha$ -пинена или ректификацией листовничного скипидара, где его больше, чем в сосновом.

Пинен широко применяется в различных химических синтезах, в качестве растворителя, дезодоранта для помещений, при изготовлении различного рода кремов и мастик. В литературе приводятся данные об использовании пинена в качестве слабого инсектицида, медицинского препарата для композиций ингаляционного состава и наружных втираний. Наиболее часто пинен используют в парфюмерной промышленности. На его основе синтезировано большое число душистых веществ, с успехом конкурирующих с природными розовыми, кориандровым, сандаловым и другими маслами.

Д и п е н е н является смесью лимоненов, существующих в виде двух стереоизомерных форм (+) и (−); обнаружен во всех видах отечественных скипидаров.

Температура кипения дипентена  $175,5 \dots 176,5^{\circ}\text{C}$ ,  $d^{20}_{\eta}$   $843 \dots 847 \text{ кг/м}^3$ ,  $[\alpha]^{20}_D$   $l$ - лимонена  $+126,8^{\circ}\text{C}$ ,  $d$ -лимонена  $-123,7^{\circ}$ . Структурная формула дипентена:



Дипентен — бесцветная жидкость с лимонно-апельсиновым запахом, легко окисляется на воздухе. Многие из терпеновых углеводов при различных взаимодействиях, в частности изомеризации технического пинена в камфен, в присутствии титанового катализатора, превращаются в дипентен. После ректификации камфена из кубовых остатков выделяется дипентен с достаточной чистотой для его последующего использования.

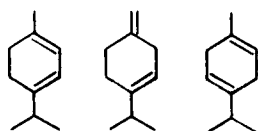
В пищевой и парфюмерной промышленности дипентен используется в качестве составляющего компонента искусственного лимонного масла и исходного сырья для синтеза бергамилата, терпингидрата, терпинеола, в лакокрасочной промышленности — в качестве растворителя лаков, в состав которых входят фенольные смолы.

Т е р п и н е н существует в трех изомерных формах:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ . В небольших массах он обнаружен в отечественных скипидарах;  $\beta$ -терпинен неустойчив и в скипидарах не идентифицирован.

Терпинен — жидкость со слабым лимонным запахом. Температура кипения его  $174^{\circ}\text{C}$ ,  $d^{20}_{\eta}$   $840 \dots 844 \text{ кг/м}^3$ ,  $\eta^{20}_d$   $1,469 \dots 1,472$ .  $\beta$ -терпинен кипит при температуре  $173 \dots$

174°C,  $d^{20}_D$  838 кг/м<sup>3</sup>,  $\eta^{20}_D$  1,4754. Температура кипения  $\gamma$ -терпинена 183°C,  $d^{20}_D$  849 кг/м<sup>3</sup>,  $\eta^{20}_D$  1,4785.

Структурная формула терпинена:



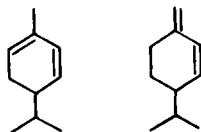
Смесь  $\alpha$ - и  $\gamma$ -терпинеов образуется при воздействии кислот на терпинеол, при изомеризации пинена и других реакциях терпеновых углеводородов.

Фелландрен известен в двух изомерных формах ( $\alpha$  и  $\beta$ ) и в виде стереоизомерных форм (+), (−), ( $\pm$ ). В небольших массах он обнаружен в составе живичного скипидара.

Фелландрен — бесцветная пахучая жидкость, легко окисляется на воздухе. Температура кипения 175 . . . 176°C,  $d^{20}_D$  841 кг/м<sup>3</sup>,  $\eta^{20}_D$  1,4771,  $[\alpha]^{20}_D$  −177,4 и +116,15°.

$\beta$ -фелландрен кипит при температуре 170 . . . 172°C,  $d^{20}_D$  841 . . . 856 кг/м<sup>3</sup>,  $\eta^{20}_D$  1,4773 . . . 1,4882,  $[\alpha]^{20}_D$  +18,54 и −15,8°.

Структурная формула фелландрена:



Все терпеновые углеводороды хорошо растворяются в органических растворителях (этаноле, эфире и т.д.) и не растворяются в воде.

Кроме перечисленных углеводородов в составе отечественных скипидаров идентифицированы и другие соединения, в частности  $\beta$ - и  $\gamma$ -терпинеолы, сильвео-терпинеол, терпинеол-1 и терпинеол-4, фенхол и изофенхол, борнеол и изоборнеол, соответствующие им кетоны и т.д.

## ПРОДУКТЫ ПЕРЕРАБОТКИ КАНИФОЛИ

Технические требования к различным видам канифоли, предусмотренные действующими стандартами, удовлетворяют интересы ее потребителей, однако некоторые физико-хими-

ческие показатели канифоли для отдельных отраслей промышленности нежелательны. Часто при сохранении наиболее важных свойств канифоли — светлой окраски и кислотности — потребителям необходима канифоль с более высокой температурой размягчения, повышенной твердостью и влагостойкостью.

Учитывая высокую реакционную способность канифоли, можно получать различные виды модифицированной канифоли с заранее заданными свойствами, необходимыми потребителю. К модифицированной, измененной канифоли относятся полимеризованная, гидрированная и диспропорционированная канифоли. Все они обладают большой стабильностью к действию кислорода воздуха.

Как и все органические кислоты, смоляные кислоты, входящие в состав канифоли, способны вступать в реакцию этерификации с различными спиртами. Полученные в результате реакции эфиры канифоли имеют высокую температуру плавления и используются в смоляных основах типографских красок, в производстве лаков, водоупорных красок и пластификаторов. Во многих случаях для этерификации применяется модифицированная канифоль. Сплав эфиров канифоли с сополимером этилена и винилацетата употребляют в производстве клеев-расплавов различного назначения и бумажной клеевой ленты. Канифоль легко вступает в реакцию с различными металлами, образуя резинаты. Резинаты марганца и свинца используются в качестве сиккатива, а резинаты цинка и кальция — в рецептурах водостойких лаков и красок.

Смоляные кислоты с сопряженными двойными связями вступают в реакцию диенового синтеза с малеиновым ангидридом или фумаровой кислотой. Канифольно-малеиновые и канифольно-фумаровые аддукты применяются в производстве мебельных лаков, полиграфических красок улучшенного качества и для проклейки бумаги писчих сортов.

Большой интерес представляют amino- и нитрилопроизводные канифоли, которые используются за рубежом в качестве эмульгаторов, антикоррозионных составов, инсектицидов, фунгицидов, гербицидов, пластификаторов и мягчителей в производстве каучука и пластических смол.

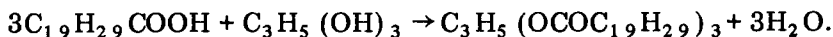
Низкие сорта канифоли применяются промышленностью в составе антивибрационных смазок при проведении буровых работ в геологоразведке.

## ПРОИЗВОДСТВО ЭФИРОВ КАНИФОЛИ

Канифоль, потребляемая в лакокрасочной промышленности, преимущественно используется после этерификации ее одно- и многоатомными спиртами. Эфиры одноатомных спиртов и канифоли — вязкие жидкости с температурой кипения 210 . . . 300°C; эфиры канифоли с этиленгликолем, диэтиленгликолем, глицерином, пентаэритритом — твердые смолы.

Эфиры канифоли получают прямой ее этерификацией в присутствии катализаторов или без них, причем этерификация канифоли с многоатомными спиртами проходит легче, чем с одноатомными.

Глицериновый эфир канифоли занимает одно из первых мест среди других эфиров, вырабатываемых промышленностью. Получение глицеринового эфира канифоли проходит по реакции:



В промышленной технологии (рис. 4) раздробленная кусковая канифоль через загрузочный люк или расплавленная канифоль из мерной емкости насосом загружается в этерификатор, снабженный лопастной мешалкой. После разогрева канифоли до 140 . . . 160°C включается мешалка и из дозированной емкости в этерификатор сливается глицерин (12 % от массы загруженной канифоли). Температуру реакционной массы после загрузки глицерина доводят до  $200 \pm 5^\circ\text{C}$  и выдерживают в течение часа. Далее реакционную массу нагревают до  $(270 \pm 5)^\circ\text{C}$  и периодически контролируют на кислотное число. Реакция этерификации считается законченной, когда кислотное число достигает 12, после этого подогрев массы прекращается. Подсушка сырого эфира производится под вакуумом при остаточном давлении 0,06 . . . 0,07 МПа, температура плавления его при этом возрастает.

Готовый глицериновый эфир канифоли с температурой плавления не ниже  $75^\circ\text{C}$  сливается в охладитель, где охлаждается до 160 . . .  $180^\circ\text{C}$  и через сливной коллектор расфасовывается в картонные барабаны вместимостью 100 л.

С целью предотвращения образования взрывных концентраций смеси парогазов с воздухом при сливе эфира из этерификатора и охладителя в аппаратах создается "подушка" инертного газа, дозируемого из баллонов.

Выделяющиеся в процессе этерификации и подсушки эфира пары воды, глицерина и канифольных масел поступают

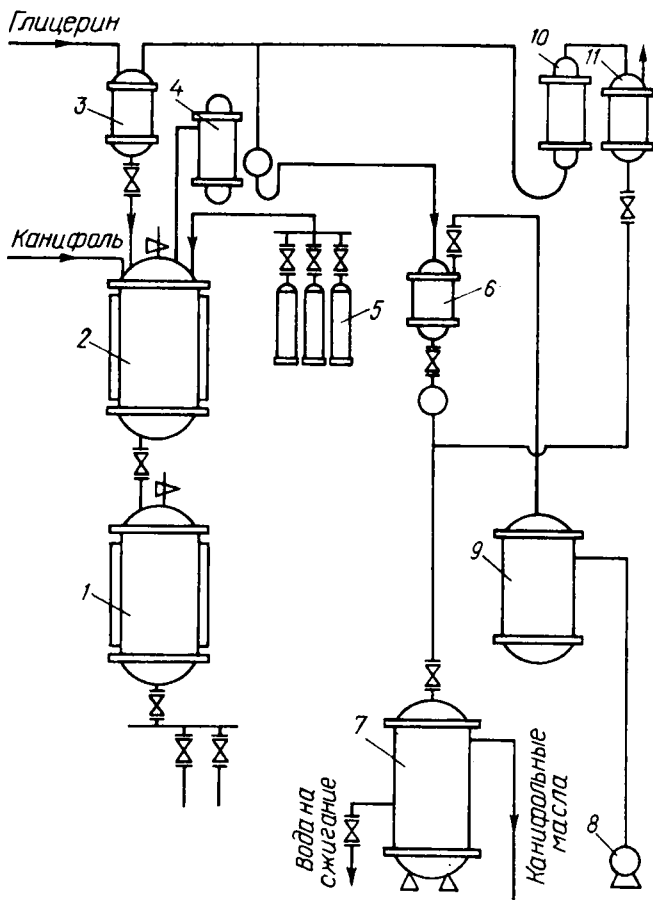


Рис. 4. Технологическая схема производства глицеринового эфира канифоли:

1 — этерификатор; 2 — дозатор глицерина; 3 — вакуум-насос; 4 — ресивер; 5 — конденсатор-холодильник; 6 — охладитель; 7 — баллоны с инертным газом; 8 — вакуум-приемник; 9 — сборник; 10 — конденсатор-холодильник; 11 — водная ловушка

в конденсатор-холодильник. Конденсат через вакуум-приемник сливается в сборник, из которого вода периодически перекачивается на сжигание содержащихся в ней органических веществ, а канифольные масла — в бочки. Используются контрольные масла при глубинном бурении в геологоразведке. Несконденсировавшиеся газы через конденсатор-холодиль-

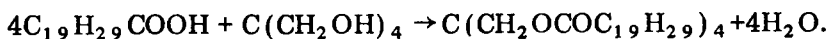
ник и водную ловушку выорасываются в атмосферу. Обогрев этерификатора осуществляется с помощью высококипящего органического теплоносителя или электронагрева.

Глицериновый эфир канифоли состоит в основном из триглицеридов смоляных кислот с примесью ди- и моноглицеридов. Цвет его по йодометрической шкале не должен быть темнее 60 единиц для высшего и 80 — для первого сорта, кислотное число 11 . . . 12, температура размягчения не ниже 77 . . . 75°C, массовая доля золы не более 0,1 . . . 0,15 %.

Глицериновый эфир канифоли хорошо растворяется в неполярных органических растворителях, трудно омыляется, стоек на воздухе, не имеет склонности к кристаллизации, будучи растворен в спиртотолуольной смеси, совмещается с основными пигментами. Глицериновый эфир канифоли используется для приготовления модифицированных видов канифоли (полимеризованной, гидрированной).

Глицериновый эфир млеинизированной канифоли — основной компонент при изготовлении термопластичных клеев различного назначения и полиграфических красок, является хорошим пластификатором-отвердителем лаковых пленок.

П е н т а э р и т р и т о в ы й э ф и р получается в результате взаимодействия канифоли с четырехатомным спиртом пентаэритритом:

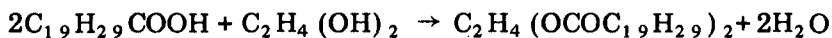


Технологический процесс производства пентаэритритового эфира канифоли аналогичен процессу получения глицеринового эфира канифоли. Время реакции канифоли при  $(270 \pm 5)^\circ C$  и последующей вакуумной подсушки несколько длиннее, чем при производстве глицеринового эфира канифоли. Пентаэритритовый эфир канифоли по сравнению с глицериновым имеет более высокую температуру размягчения 90 . . . 130°C, кислотное число 10 . . . 12.

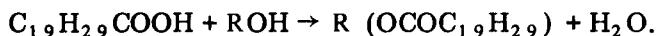
Лаковые пленки на основе пентаэритритового эфира канифоли обладают повышенным блеском, прочностью, водостойкостью, щелочестойкостью, устойчивы к действию ультрафиолетовых лучей, имеют хорошую адгезию к металлу, защищая его от коррозии. Канифольно-малеиновая смола на основе пентаэритритового эфира применяется в качестве компонента масляных, нитроцеллюлозных эмалей и отверждающей добавки к некоторым полиэфирным смолам.

Реакция канифоли с этиленгликолем описывается уравнением





и с одноатомными спиртами



Этилглицероэфир канифоли не имеет широкого применения и используется в качестве пленкообразующего и пластифицирующего агента в нитроцеллюлозных лаках и эмалях для покрытия поверхностей мебели третьего класса.

Эфиры канифоли одноатомных спиртов применяются в качестве заменителя высыхающих растительных масел, для пропитки текстильных изделий, изготовления искусственной кожи, входят в состав масс для пропитки электрических кабелей, в рецептуру связующих в каучуке, латексе.

Ряд эфиров канифоли, разработанных в последние годы центральным научно-исследовательским институтом лесохимической промышленности, выпускается под названием элканы. В зависимости от вида используемой канифоли, модифицирующего и этерифицирующего агентов элканам присваивается соответствующая марка в виде буквенного и цифрового обозначения.

В частности, элкан Г102-6 представляет собой глицериновый эфир талловой канифоли, модифицируемой фумаровой кислотой. Его получают путем взаимодействия талловой канифоли с фумаровой кислотой и последующей этерификацией полученной модифицированной канифоли глицерином. Для модификации вместо фумаровой кислоты может быть использован малеиновый ангидрид. Элкан Г102-6 имеет температуру размягчения не ниже 80°C и кислотное число не более 18 мг КОН/г. Применяется в качестве адгезионной добавки к клеям-расплавам, используемым при изготовлении влагостойкого гофрированного картона по методу термосклеивания, с успехом заменяет глицериновый эфир живичной канифоли в нитролаках и эмалях.

Элкан Б-103 представляет собой глицериновый эфир экстракционной канифоли, модифицированной формальдегидом. Используется в термопластичных клеях, необходимых для применения на автоматизированном проходном оборудовании в мебельной промышленности.

Элкан А-120 — глицериновый эфир гидрированной канифоли, предназначен для использования в производстве суперконцентратов пигментов и красителей для полистирола.

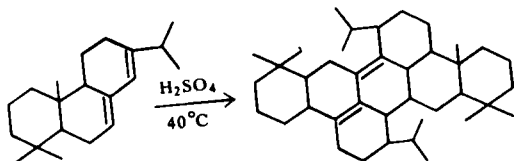
## ПРОИЗВОДСТВО КАБЕЛЬНОЙ НЕКРИСТАЛЛИЗУЮЩЕЙСЯ КАНИФОЛИ

Кабельная некристаллизуемая канифоль является продуктом частичной этерификации сосновой живичной канифоли глицерином. Технология кабельной некристаллизуемой канифоли разработана Институтом физико-органической химии Академии наук БССР и не имеет принципиального различия с технологией полной этерификации канифоли глицерином.

Доля глицерина составляет 5 % от загруженной массы канифоли. Реакция этерификации осуществляется при температуре  $(270 \pm 5)^\circ\text{C}$  в течение 7...8 ч, выдержка 2 ч, вакуумная подсушка 1,5 ч. Этерификация канифоли проходит на 40...50 %. Этого вполне достаточно, чтобы получать продукт с высокими и стабильными электроизоляционными свойствами. Полученная в результате этерификации кабельная некристаллизуемая канифоль имеет удельное объемное электрическое сопротивление при напряжении  $(100 \pm 5)$  В и  $110^\circ\text{C}$  не менее  $2 \cdot 10^{12}$  Ом · см, температуру размягчения не ниже  $70^\circ\text{C}$ , массовую долю золы не более 0,1 %. Склонность к кристаллизации кабельной некристаллизуемой канифоли отсутствует полностью. Используется эта канифоль для изготовления пропиточных кабельных составов.

## ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИМЕРИЗОВАННОЙ КАНИФОЛИ

Одним из путей повышения качества канифоли является сокращение числа двойных связей в ее молекулах за счет реакции каталитической полимеризации (димеризации) смоляных кислот, в первую очередь абиетиновой. Процесс димеризации абиетиновой кислоты в присутствии катализатора (серной кислоты) может быть представлен следующим образом:



Центральным научно-исследовательским и проектным институтом лесохимической промышленности разработан способ

получения полимеризованной канифоли путем обработки бензинового раствора канифоли серной кислотой (рис. 5).

Раствор канифоли (50 %-ной) в бензине в течение 6 . . . 7 ч при  $(40 \pm 2)^\circ\text{C}$  обрабатывается 80 . . . 85 %-ной серной кислотой (15 % от массы загруженной канифоли в полимеризатор). Полимеризатор имеет коническое днище и паровую рубашку для обогрева, снабжен пропеллерной мешалкой. Для лучшего перемешивания к стенкам полимеризатора привариваются рассекатели.

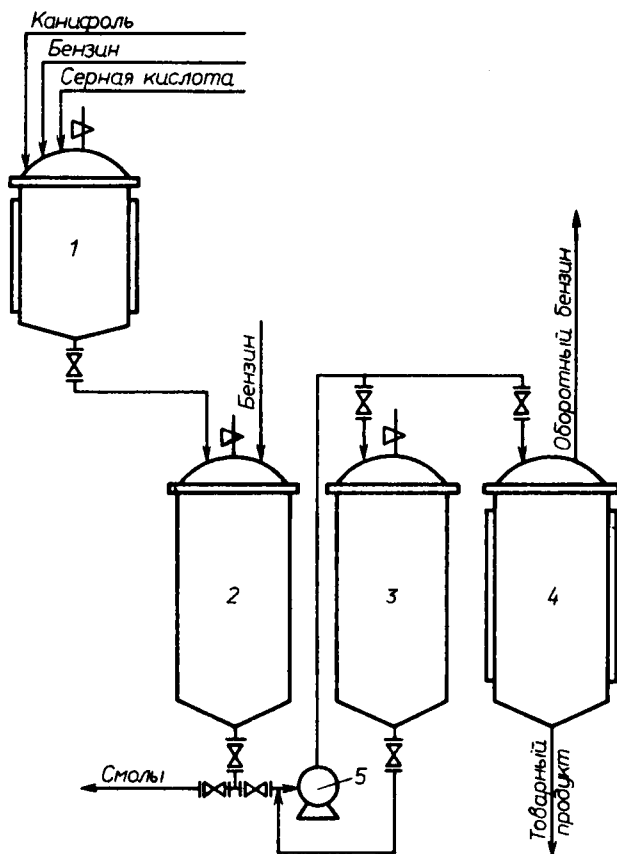


Рис. 5. Принципиальная схема полимеризации канифоли:  
1 — полимеризатор; 2 — разбавитель; 3 — промывной аппарат;  
4 — выпарной аппарат; 5 — насос

Для осветления полученного полимеризата его сливают в разбавитель, снабженный мешалкой, и обрабатывают бензином в соотношении 8:1. Раствор отстаивается, серная кислота и полученные в результате реакции окисленные смолы выводятся из разбавителя и растворяются при перемешивании в бутаноле с водой, взятых в равном соотношении. Кислая вода обрабатывается 25 %-ным аммиаком. Полученный сульфат аммония используется в качестве удобрения. Раствор окисленной смолы в бутаноле отмывается водой от остатков серной кислоты и подается на отгонку растворителя и уваривание.

Окисленная смола аналогична по физико-химическим свойствам абиетиновой и применяется в качестве воздухововлекающих добавок в строительной промышленности.

Полимеризат из разбавителя перекачивается в промывной аппарат с мешалкой, где подвергается трехкратной промывке водой. Первые две промывки производятся оборотной водой с массовой долей сульфата аммония — 5 . . . 6 %, третья промывка — чистой водой. Упаривание и уварка бензинового раствора полимеризованной канифоли производятся непрерывно в выпарном аппарате. Отогнанный бензин используется в качестве оборотного для полимеризации.

Полимеризованная канифоль по внешнему виду не отличается от живичной, кислотное число ее несколько ниже, чем у исходной канифоли, и колеблется в пределах 150 . . . 160, температура размягчения 90 . . . 100°C, массовая доля неомыляемых веществ 8 . . . 10 %, вязкость толуольного раствора в 2—2,5 раза выше.

Полимеризованная канифоль используется для этерификации, так как для нее требуется меньший расход глицерина, а полученные эфиры имеют высокую температуру размягчения и вязкость. Эфиры полимеризованной канифоли широко применяются при производстве полиграфических красок для глубокой печати.

В процессе получения полимеризованной канифоли образуется большой объем сточных вод. На промывку полимеризата, содержащего 1 т канифоли, необходимо до 20 т воды. Сточная вода загрязнена серной кислотой, бензином, бутанолом и другими органическими соединениями. Для очистки сточных вод от всплывных веществ при производстве полимеризованной канифоли необходимы очистные сооружения с отстойниками общего и специального назначения типа смолотстойников, а также нейтрализация порошкообразной известию и доочистка на локальных установках КУ, представ-

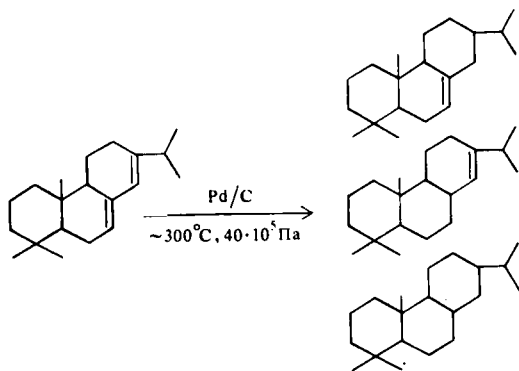
ляющих собой аэрационное сооружение, скомпонованное в единый блок со вторичным отстойником, очисткой сточных вод на иловых площадках, фильтрацией на песчаных фильтрах и дезинфекцией сбросной воды.

Для сокращения потребности в воде предусматривается устройство системы оборотного водоснабжения, включающее камеры холодной и горячей воды, насосную станцию, градирню и установку для хлорирования воды жидким хлором.

С учетом выполнения мероприятий по очистке сточных вод и оборотному водоснабжению сброс сточной воды в процессе полимеризации канифоли довольно значителен (около  $15 \text{ м}^3$  на 1 т вырабатываемого продукта). ХПК такой воды после очистки 800 ... 1000 мг/л.

### ПРОИЗВОДСТВО ГИДРИРОВАННОЙ КАНИФОЛИ

Гидрированная канифоль является одной из модификаций канифоли, устойчивой к окислению кислородом воздуха. В процессе гидрирования канифоли водород присоединяется по месту двойных связей смоляных кислот, в первую очередь абиетиновой, с образованием насыщенных дигидроабиетиновых и тетрагидроабиетиновой кислот по реакции.



Тетрагидроабиетиновая кислота является продуктом изомеризации дигидроабиетиновой кислоты с абиетиновой. Известно несколько способов получения гидрированной канифоли: периодически с использованием в качестве катализатора никеля, осажденного на кизельгуре; непрерывный, по которому расплавленная канифоль, насыщенная водородом, прокачивается через батарею реакторов, заполненных катализатором — никелем Ренея.

В настоящее время наиболее предпочтителен способ, по которому через расплавленную канифоль при температуре  $150^{\circ}\text{C}$  и давлении 5 МПа в присутствии катализатора палладия на угле (5 % от массы канифоли) пропускается водород. Реакция продолжается около 8,5 ч при постоянном перемешивании реакционной массы. По окончании реакции гидрированная канифоль растворяется в толуоле, отфильтровывается от механических примесей и освобождается от растворителя путем уваривания в колонном аппарате. Отогнанный толуол используется в качестве оборотного.

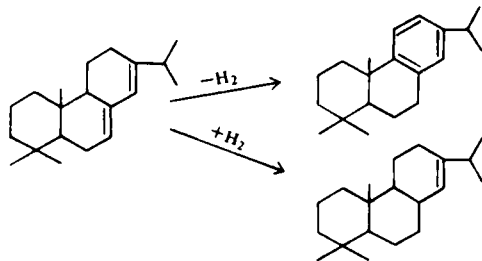
Полученный продукт имеет температуру размягчения  $84^{\circ}\text{C}$ , кислотное число 163, неомыляемых веществ до 9 %, он несколько светлее исходной канифоли.

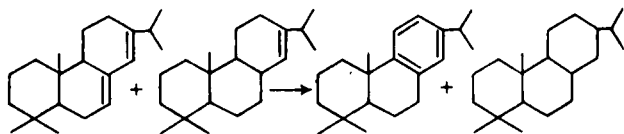
Гидрированная канифоль используется при изготовлении светостойчивых мыл и клея для склеивания линз, киноплёнки, липких пластырей, в качестве добавки к пропитывающим смесям в электронике, пластмассам, жевательной резинке и т.д.; в соединении с поливиниловыми продуктами — для изготовления плёнок, лент и лаков. Особенно большой интерес гидрированная канифоль представляет для резиновой промышленности, использующей ее при изготовлении шлангов, ремней, конвейерных лент, белых резин и других изделий, не имеющих сажевых наполнителей.

В каучуке гидрированная канифоль не изменяет структуры полимера, служит активным наполнителем и ее можно вводить до 35 % без ухудшения его свойств.

### ПРОИЗВОДСТВО ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАННОЙ КАНИФОЛИ

Модифицирование канифоли возможно не только в результате прямого гидрирования ее с помощью водорода. В определенных условиях реакция протекает с одновременным дегидрированием части молекул смоляных кислот и гидрированием других молекул отщепляющимися атомами водорода:





При этом дигидроабиетиновая кислота может вступать в аналогичную реакцию с новой молекулой абиетиновой кислоты с образованием дегидро- и тетрагидроабиетиновой кислот. Такой процесс изомеризации кислот получил название диспропорционирования канифоли. В промышленности диспропорционирование канифоли осуществляется на палладии, нанесенном на активированный уголь.

В технологическую схему производства диспропорционированной канифоли (рис. 6) входят плавильник, фильтр и батарея непрерывнодействующих форконтракторов. Раздробленная кусковая канифоль через загрузочный люк помещается в плавильник, снабженный лопастной мешалкой, и плавится при  $150 \dots 180^{\circ}\text{C}$ . Расплавленная канифоль отфильтровывается на фильтре с выемной корзиной и с помощью шестеренчатого насоса подается на батарею переточных форконтракторов. Форконтрактор оборудован ложным ситчатым дном, на которое засыпан на  $2/3$  высоты аппарата катализатор-палладий, нанесенный на активированный уголь. Температура в форконтракторе поддерживается  $200 \dots 250^{\circ}\text{C}$ . По мере старения

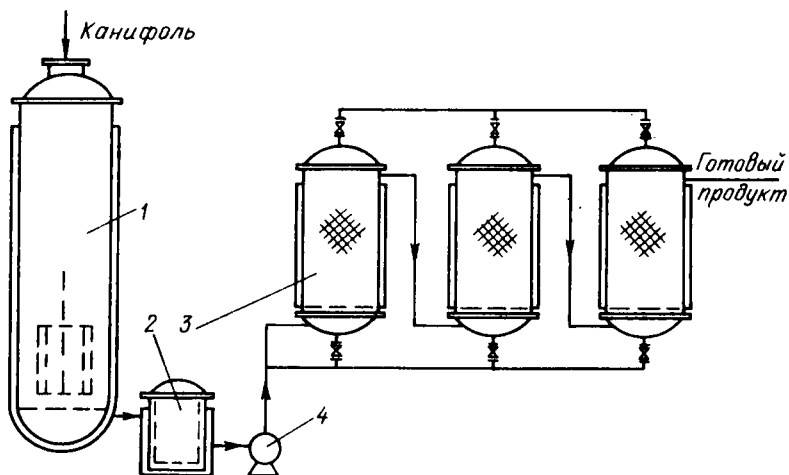


Рис. 6. Принципиальная схема диспропорционирования канифоли:  
1 — плавильник; 2 — фильтр; 3 — форконтрактор; 4 — насос

катализатора один из форконтакторов батареи выводится из процесса на перезарядку свежим катализатором, причем после перезарядки подача канифоли производится так, чтобы она поступала в форконтактор с наименее активным катализатором и только в конце — со свежим.

Расход катализатора составляет 2 % от массы канифоли, массовая доля активного металла в нем 0,016 %. Отработанный катализатор с целью повторного использования может быть подвергнут регенерации. Расход катализатора значительно сокращается, если реакцию диспропорционирования проводить в атмосфере водорода. Плавильник, фильтр и форконтакты обогреваются парами высококипящего органического теплоносителя.

Полученная диспропорционированная канифоль содержит не более 5 % смоляных кислот с сопряженными связями, кислотное число не менее 158, температура размягчения не ниже 65°C.

Эта канифоль используется в производстве дивинилстирольных каучуков (для приготовления канифольного эмульгатора), идет на изготовление резинатов, эфиров и других производных лучшего качества, чем аналогичные производные неизменной, исходной канифоли.

### ПРОИЗВОДСТВО КАНИФОЛЬНО-МАЛЕИНОВЫХ И КАНИФОЛЬНО-ФУМАРОВЫХ ПРОДУКТОВ

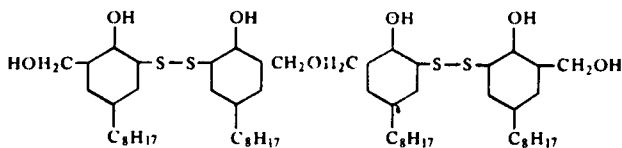
Модифицирование сосновой живичной канифоли осуществляется в этерификаторах, снабженных мешалкой. Модифицирующий реагент (малеиновый ангидрид) загружается при 140 . . . 150°C, фумаровая кислота при 180°C (4 . . . 5 % от массы канифоли). Реакция модифицирования проходит при 180 . . . 195°C. Готовый продукт охлаждается в охладителе и разливается через коллектор в картонные барабаны вместимостью 100 л. Модифицированная канифоль имеет высокие качественные показатели: кислотное число 170 . . . 180, температуру размягчения 60 . . . 70°C, не склонна к кристаллизации.

В качестве отходов производства при модифицировании образуются канифольные масла, используемые в геолого-разведке при глубинном бурении. Парогазовые выбросы через конденсатор-холодильник и водную ловушку сбрасываются в атмосферу.

Особое значение имеет модифицирование экстракционной



канифоли. Процесс при этом совмещается с осветлением канифоли химическим реагентом. В качестве осветлителя в отечественной лесохимической промышленности используется октофор-S<sub>10</sub>, представляющий собой алкилфенолдисульфурформальдегидную смолу такого состава:



По технологической схеме (рис. 7), принятой в промышленности, жидкую экстракционную канифоль из промежуточной емкости погружным насосом или раздробленную кусковую канифоль через люк загружают в этерификатор. При 150°C включается мешалка и ведется загрузка малеинового ангидрида (4 % от массы канифоли). Далее температура реакционной массы доводится до 220°C и загружается октофор-S<sub>10</sub>

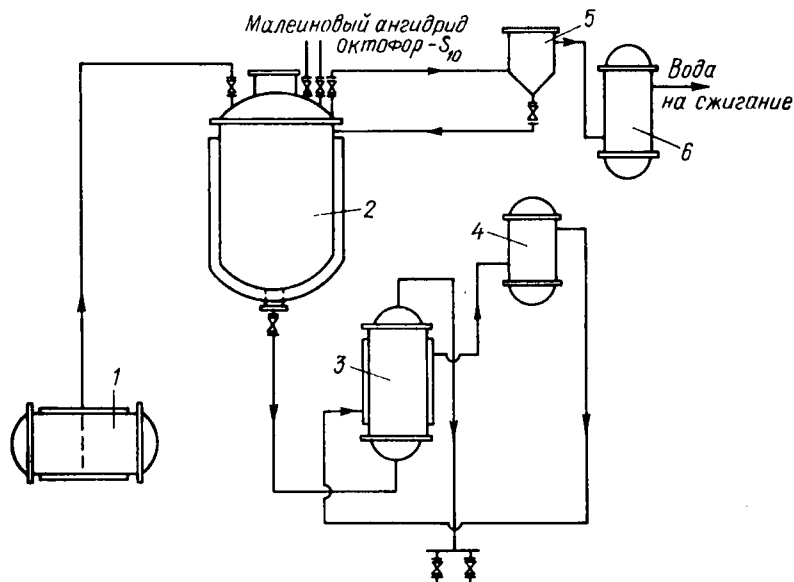


Рис. 7. Технологическая схема производства модифицированной канифоли:

1 — емкость для канифоли; 2 — этерификатор; 3 — теплообменник-охладитель; 4 — теплообменник; 5 — сепаратор; 6 — конденсатор-холодильник

из расчета 0,15—0,2 % от массы канифоли. В период подъема температуры происходит реакция присоединения малеинового ангидрида к смоляным кислотам.

После загрузки октофора через слой расплавленной канифоли барботируется острый пар для отгона легких канифольных масел, а температура смеси постепенно повышается до  $(260 \pm 5^\circ\text{C})$ , и выдерживается в течение часа.

Полученная модифицированная канифоль, охлажденная в теплообменнике до  $150 \dots 170^\circ\text{C}$ , разливается в картонные барабаны. Охлаждение модифицированной канифоли в теплообменнике осуществляется 60 %-ным водным раствором глицерина. Пары глицерина конденсируются в конденсаторе-холодильнике и вновь в виде конденсата поступают в теплообменник.

Модифицированная сосновая экстракционная канифоль ЭМО по сравнению с исходной имеет более светлый цвет (на 4—5 марок по стеклянной шкале эталона цветности), кислотное число не менее 155 и температуру размягчения не ниже  $56^\circ\text{C}$ .

Модифицированная канифоль используется для приготовления клеевых композиций при проклейке высших сортов писчей бумаги, ее производные — в лакокрасочной, полиграфической и текстильной промышленности.

Модифицирование экстракционной канифоли малеиновым ангидридом совместно с формалином позволяет получать аддукт с температурой размягчения до  $80^\circ\text{C}$ , который широко используется в резиновой промышленности. При дозировке формалина наблюдается вспенивание реакционной массы, слив его поэтому ведется медленно, а на линии парогазовой смеси перед конденсатором-холодильником устанавливается сепаратор. Сточные воды, загрязненные канифольными маслами и формалином, откачиваются на установку сжигания.

## ПРОИЗВОДСТВО РЕЗИНАТОВ КАНИФОЛИ

При взаимодействии канифоли и едкого натра получается резинат натрия  $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{COONa}$ , который в органических растворителях образует коллоидные растворы, хорошо растворяется в воде, растворяет жиры, размягчает мыла, изготовленные на основе твердых жиров, обладает большой моющей способностью. Эти свойства резината натрия используются при изготовлении хозяйственного и туалетного мыл.

Эмульгирующие свойства резинатов натрия и калия применяются в промышленности синтетического каучука при проведении реакции полимеризации мономеров в эмульсионной среде. С целью улучшения качественной характеристики эмульгатора резинат натрия или калия готовят из диспропорционированной канифоли. На основе канифоли и ее производных промышленностью вырабатываются резинаты марганца, свинца, кобальта, кальция, цинка.

Соли тяжелых металлов канифоли применяются в различных отраслях народного хозяйства. Резинат кальция, известный под названием отвержденной канифоли, с массовой долей металла 2,6 . . . 2,7 % является одним из первых синтетических продуктов, полученных из канифоли.

В настоящее время наибольший интерес представляют резинаты модифицированной канифоли и в первую очередь полимеризованной. Процесс солеобразования из полимеризованной канифоли протекает без кристаллизации реакционной массы, а полученные резинаты имеют повышенное качество. Полимеризованная канифоль поглощает большую массу металла, чем обычная. Так, при взаимодействии плавленной полимеризованной канифоли с гидратом окиси кальция  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  массовая доля кальция в резинате достигает 4 % и температура размягчения его на 20 . . . 40°C выше.

Резинат кальция применяется в производстве полировочных масел, типографских красок, в качестве связующего для стержней в литейном деле.

Для получения резината цинка в расплавленную полимеризованную канифоль при 150°C и интенсивном перемешивании вводится уксусно-кислый цинк, температура реакционной смеси повышается до  $(265 \pm 5)^\circ\text{C}$ , и под разрежением отгоняют уксусную кислоту и канифольные масла. Сливают резинат при подаче в реактор инертного газа. Массовая доля цинка в резинате достигает 9 %, а температура размягчения 150 . . . 155°C, вязкость в растворе толуола 35 . . . 50 Па · с.

Резинат цинка используется при приготовлении полиграфических красок для глубокой печати. Печатно-технические свойства красок на резинате цинка значительно выше, чем у красок, изготовленных на "Копалле-44". Кроме того, "Копалле-44" растворяется только в ароматических углеводородах и применяется в толуольных красках, вредных для здоровья. Резинат цинка растворяется в уайт-спирите и бензине, поэтому использование его значительно улучшает условия труда на заводах, изготавливающих краски, и в типографиях. Резинат цинка превосходит импортную смолу "Эркацит-165" по

растворимости, вязкости, блеску и скорости высыхания.

Резинаты марганца, свинца и кобальта применяются в основном в качестве сиккативов, ускоряющих высыхание растительных масел.

## ПРОИЗВОДСТВО ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ КЛЕЕВ

Эфир канифоли является одним из компонентов, используемых в композициях термопластичных клеев различного назначения.

Благодаря разработкам Ленинградского объединения "Печатный двор" и ЦНИЛХИ отечественной промышленностью была внедрена технология производства термопластичного клея ТК-2П, представляющего собой композицию сополимера этилена с винилацетатом, эфира канифоли, парафина и целевых добавок (стабилизаторов).

По технологической схеме (рис. 8) расплавленная смесь глицеринового эфира канифоли с парафином дозируется из мерной емкости в смеситель, снабженный мощной винтовой мешалкой, в который затем загружается сополимер этилена с винилацетатом, тиолкофен или фенозан, %:

Глицериновый эфир канифоли .....	30,5
Парафин .....	20,3
Сополимер этилена с винилацетатом .....	49,0
Тиолкофен МБП или фенозан .....	0,2

При температуре 70 . . . 90°C смесь тщательно перемешивается и самотеком через промежуточный сборник поступает на дисковый экструдер. Жгуты термоклей из фильер экструдера выдавливаются в охлаждающую ванну и охлаждаются в потоке воды.

Охлажденные жгуты поступают на приемное устройство гранулятора и с помощью "тянущего" валька подаются к режущей фрезе. Измельченный в виде гранул термоклей с помощью вентилятора (газодувки) транспортируется в циклон и через бункер — в крафт-мешки с полиэтиленовым вкладышем или картонные коробки вместимостью 20 кг.

Термоклей ТК-2П имеет светло-коричневую окраску, температуру размягчения 65 . . . 75°C; вязкость в растворах 40 . . . 60 Па · с и обладает разрушающим усилием не менее 20 Н. Используется в полиграфической промышленности для склеивания книжно-журнальной продукции.

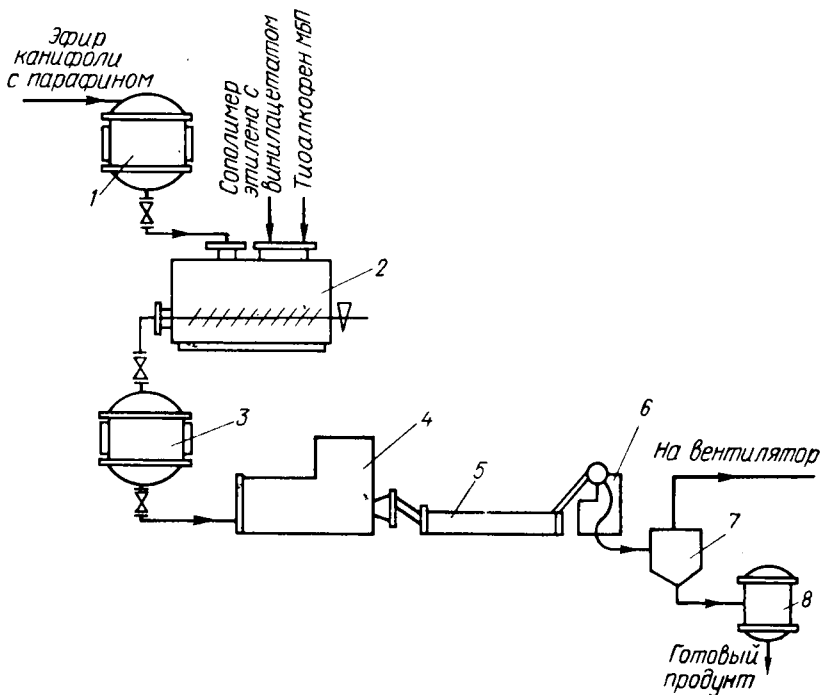


Рис. 8. Технологическая схема производства термокля: 1 — мерная емкость; 2 — смеситель; 3 — промежуточный сборник; 4 — дисковый экструдер; 5 — охлаждающая ванна; 6 — гранулятор; 7 — циклон; 8 — бункер

В производстве на 1 т термокля расходуется до  $10 \text{ м}^3$  охлаждающей воды. Сточные воды практически не требуют дополнительной очистки и могут быть использованы повторно после охлаждения. Атмосферные выбросы, аэрозоли твердых органических веществ подвергаются очистке в водной ловушке и сбрасываются в атмосферу.

При вводе в рецептуру термокля специальных добавок типа низкомолекулярного каучука ПДИ-ЗАК получают морозостойкий термопластичный клей.

С учетом высоких качественных характеристик использование термокля в различных отраслях промышленности в последние годы резко возросло. Центральным научно-исследовательским институтом бумаги (ЦНИИБ) разработаны рецептуры термопластичных клеев для бумажной ленты с клеящим слоем и липкой ленты; Ленинградским проектно-конструкторским и технологическим бюро легкой промышленности —

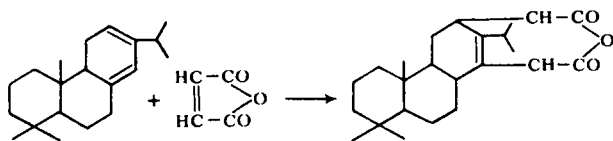
рецептуры клея для обувной промышленности; Всесоюзным проектным конструкторско-технологическим институтом мебельной промышленности — для склеивания отдельных элементов мебели.

Во всех композициях термопластичных клеев используется от 11 до 60 % глицеринового эфира живичной или экстракционной модифицированной канифоли. Технология производства термоклеев в принципе одинакова и отличается лишь по условиям охлаждения и гранулирования готового продукта.

### ПРОИЗВОДСТВО УКРЕПЛЕННОГО КЛЕЯ И КЛЕЯ-ПАСТЫ

Технология производства укрепленного клея разработана Институтом химии древесины АН ЛатвССР и внедрена на предприятиях лесохимической промышленности.

Модифицирование смоляных кислот осуществляется непосредственно в терпентине при 80 . . . 90°C. Условия проведения реакции исключают возможность изомеризации смоляных кислот и позволяют почти полностью сохранить содержащуюся в живице левопимаровую кислоту. В результате реакции левопимаровой кислоты с малеиновым ангидридом образуется малеопимаровая кислота:



Расход малеинового ангидрида составляет 12 . . . 21 % от суммы смоляных кислот в терпентине. Процесс модификации левопимаровой кислоты экзотермичен, во время реакции температура реакционной массы повышается до 100 . . . 110°C. По окончании реакции реакционная масса нейтрализуется 37 %-ным раствором едкого натра. При дозировке щелочи масса сначала густеет, а далее разжижается с интенсивным выделением тепла и пенообразованием.

Реакция нейтрализации считается законченной, когда прореагирует в аддукте не менее 90 % карбоксильных групп. После нейтрализации "острым" водяным паром через барботер от реакционной массы отгоняется скипидар, а полученную клей-пасту разбавляют водой до 70 %-ной концентрации и сливают в 200-литровые железные бочки.

Укрепленный клей — пастообразная масса с массовой долей сухих веществ 68 . . . 72 %; имеет массовую долю свободных смоляных кислот в пересчете на сухое вещество 7 . . . 16 %, малеопимаровой кислоты содержит не ниже 10 %, летучих веществ — 1,5 . . . 2 %, полностью растворяется в воде.

Технология производства клея-пасты на основе экстракционной модифицированной осветленной канифоли разработана ЦНИЛХИ. Технологический процесс заключается в нейтрализации смоляных кислот канифоли ЭМО 30 %-ным раствором едкого натра при 70 . . . 80°C и интенсивном перемешивании. Расход едкого натра составляет 12 % от загруженной канифоли. Процесс нейтрализации считается законченным, когда в пробе при ее разбавлении холодной водой не наблюдается выпадения смоляных кислот. Массовая доля сухих веществ в клее-пасте 70 %, малеопимаровой кислоты 10 %, свободных смоляных кислот до 18 %, растворимость в воде полная.

Укрепленная клей-паста на основе экстракционной модифицированной неосветленной канифоли используется в целлюлозно-бумажной промышленности для проклейки бумаги, в том числе для упаковки пищевых продуктов.

Сточные воды при производстве укрепленного клея в объеме 42 м<sup>3</sup> на 1 т готового продукта не содержат загрязняющих примесей и могут быть использованы повторно, флорентинные воды (около 1 м<sup>3</sup> на 1 т продукта) через отстойники сбрасываются на очистные сооружения.

## ПРОИЗВОДСТВО АНТИВИБРАЦИОННОЙ СМАЗКИ

Рецептуры канифольных антивибрационных смазок разработаны ЦНИЛХИ. В зависимости от особенностей их применения в каждом конкретном случае в рецептуре может быть использовано от 50 до 60 % автотракторного трансмиссионного масла, 10 % нефтяного строительного битума, 5 % нефтяного парафина, до 35 % канифоли сосновой экстракционной, канифольно-экстракционных полимеров или резината цинка.

Технология производства смазок (рис. 9) включает приготовление смеси твердых компонентов, ее термообработку и разлив полученного продукта в тару. В промышленности в смеситель, снабженный мешалкой и паровой рубашкой для обогрева, загружается порция автотракторного масла и нагревается до 100 . . . 105°C для удаления влаги. Затем в нагретое масло сливают предварительно расплавленную канифоль, битум и парафин. Перемешивая, смесь нагревают до

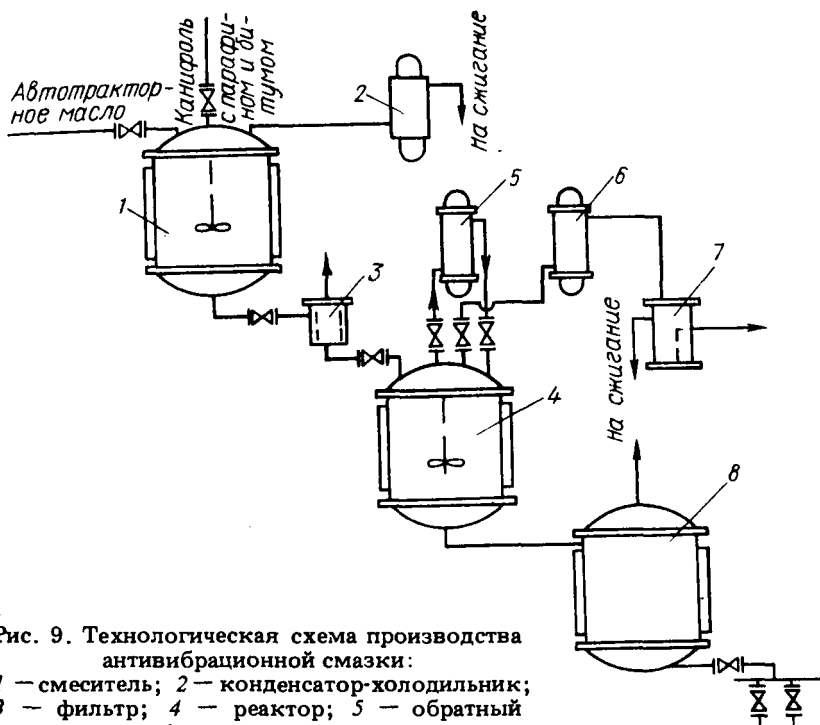


Рис. 9. Технологическая схема производства антивибрационной смазки:

- 1 — смеситель; 2 — конденсатор-холодильник;  
 3 — фильтр; 4 — реактор; 5 — обратный конденсатор;  
 6 — конденсатор-холодильник;  
 7 — флорентина; 8 — охладитель

температуры  $140^{\circ}\text{C}$ . Полученную однородную массу сливают через фильтр в реактор, обогреваемый парами высококипящего органического теплоносителя. Температуру массы в реакторе доводят до  $270^{\circ}\text{C}$ , после чего прекращают нагревание, массу охлаждают до  $250^{\circ}\text{C}$  и сливают в охладитель.

При термообработке реакционной массы пары воды и легких масел отбираются через конденсатор-холодильник во флорентину, при охлаждении через обратный конденсатор канифольные масла вновь возвращаются в реактор.

В охладителе реакционная масса охлаждается до  $80 \dots 90^{\circ}\text{C}$ , после чего заливается в 200-литровые железные бочки.

Канифольная антивибрационная смазка применяется для смазывания поверхности бурильных труб с целью снижения трения и гашения вибрации, в качестве промывочной жидкости водных, глинистых и безглинистых растворов, обработанных угольно-щелочным реагентом.



## ДРУГИЕ ВИДЫ ПРОДУКТОВ НА ОСНОВЕ КАНИФОЛИ

Композиция канифоли экстракционной осветленной (ЭО) и жирных кислот (соапстоков хлопкового масла или светлых растительных масел, синтетических жирных кислот  $C_{10}$  —  $C_{16}$  или талловых жирных кислот) (в соотношении 1:1) представляет собой мазеобразную или жидкую массу светло-коричневого цвета с температурой застывания не более  $30^{\circ}\text{C}$  и кислотным числом не менее 150 мг КОН/г. Композиция используется в мыловаренной промышленности.

При окислении кедровой экстракционной канифоли с последующим омылением ее едким натром получают смолу нейтрализованную воздухововлекающую (СНВ), предназначенную для использования в изготовлении сборного железобетона и керамзитобетонных смесей. Смолы являются высокоэффективной микропоризующей добавкой и обеспечивают получение плотных нерасслаивающихся керамзитобетонных смесей.

## ПРОДУКТЫ ПЕРЕРАБОТКИ ТЕРПЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Из терпеновых углеводородов получают следующие продукты: камфару, терпенгидрат, терпинеол, окситерпеновую смолу лаки, краски и другие вещества.

### КАМФАРА

Камфара — бициклический кетон терпенового ряда, состав  $C_{10}H_{16}O$ . В чистом виде — полупрозрачное кристаллическое вещество с характерным запахом. Температура плавления ее  $178,8^{\circ}\text{C}$ , плотность  $995 \text{ кг/м}^3$ ; хорошо возгоняется при обычной температуре.

Структурная формула камфары:



Натуральная камфара, полученная из древесины и листьев камфарного лавра, оптически деятельна  $[\alpha]_D^{20}$  в спирте

+40—44<sup>0</sup>, тогда как синтетическая камфара, получаемая из скипидара, оптически не деятельна, так как состоит из равных количеств правовращающегося и левовращающегося изомеров, т.е. является рацемической.

Камфара хорошо растворяется в различных органических растворителях и не растворяется в воде. В природе камфара встречается в шалфейном, розмариновом и других эфирных маслах. Однако практически единственным источником ее получения является камфарный лавр, произрастающий в Японии и в Китае. Отгоняют камфару из измельченной древесины, листьев и корней камфарного лавра перегретым острым паром.

Камфара, растворяя нитроклетчатку, образует твердый раствор, обладающий термопластичными свойствами. Новый материал, получивший название целлулоида, быстро нашел широкое распространение в технике и быту. Полученные из него отделочные материалы различной расцветки, предметы домашнего обихода, детские игрушки прочны, изящны и гигиеничны.

На основе целлулоида получают кинолентку, небьющееся стекло "триплекс", нитроцеллюлозные лаки. Однако ввиду огнеопасности целлулоида использование камфары для его производства в последние годы заметно сократилось.

Камфару используют в медицине для инъекций при упадке сердечной деятельности, в качестве мазей и спиртовых растворов для натираний при простудных заболеваниях. Она является хорошим флегматизатором и применяется в производстве бездымных порохов. В быту камфара применяется в качестве антисептика и ядохимиката в борьбе с молью.

Промышленный способ получения камфары в СССР разработан и осуществлен учеными В.Е. Тищенко, Г.А. Рудаковым, С.Я. Коротковым и др. В его основе лежит реакция каталитического превращения — изомеризации непредельных углеводородов в присутствии алюмосиликатных катализаторов, открытая Л.Г. Гурвичем, В.Е. Тищенко и Г.А. Рудаков связали изомеризационные превращения  $\alpha$ -пинена, содержащегося в терпентинном масле, с кислотными свойствами алюмосиликатных катализаторов. Позднее алюмосиликатные катализаторы уступили место другим, более эффективным, позволяющим значительно повысить выход камфары.

В настоящее время синтетическую камфару во всех странах получают изомеризационным способом. В СССР для этого применяют двуокись титана.

Современная технологическая схема производства синтети-

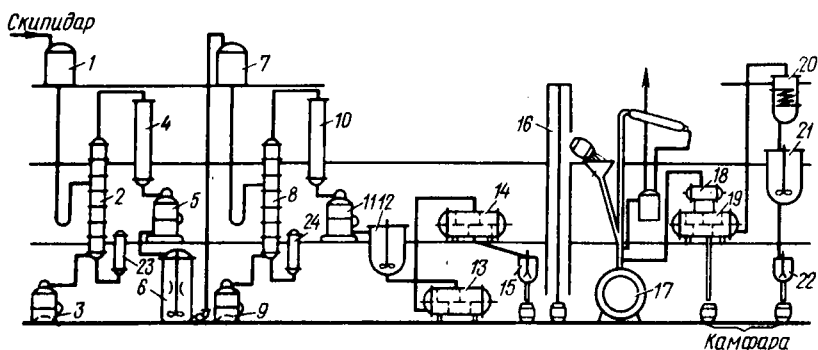


Рис. 10. Схема производства синтетической камфары:

1 — емкость для скипидара; 2, 8 — ректификационная колонна; 3, 9 — сборник кубовых остатков; 4, 10 — конденсатор-холодильник; 5 — сборник пинена; 6 — изомеризатор; 7 — емкость для изомеризата; 11 — сборник камфена; 12 — этерификатор; 13 — омылятор; 14 — емкость для изоборнеола; 15, 22 — центрифуга; 16 — лифт; 17 — дегидратор; 18 — сублиматор; 19 — приемник камфары; 20 — испаритель; 21 — кристаллизатор; 23, 24 — подогреватель

ческой камфары из скипидара (рис. 10) по изомеризационному способу включает выделение и изомеризацию пиненовой фракции, извлечение камфена из изомеризата, этерификацию камфена, омыление изоборнилформиата, дегидрирование изоборнеола, перекристаллизацию технической камфары и вспомогательные процессы (очистку толуола, регенерацию этилового спирта и муравьиной кислоты из водных растворов формиата натрия, приготовление катализаторов).

Синтез камфары возможен и непосредственно из скипидара без предварительной его ректификации, но такой процесс признан нерентабельным и первой стадией синтеза является ректификация скипидара с целью выделения из него  $\alpha$ - и  $\beta$ -пиненов (пиненовой фракции).

Скипидар ректифицируют в непрерывнодействующей тарельчатой колонне колпачкового типа при пониженном давлении. Полученная пиненовая фракция представляет собой бесцветную прозрачную жидкость плотностью при температуре  $20^{\circ}\text{C}$   $858 \dots 861 \text{ кг/м}^3$ ,  $\eta_d^{20}$   $1,465 \dots 1,467$ ,  $[a]_D^{20}$  от  $+20$  до  $25^{\circ}$ .

Состав пиненовой фракции и кубового остатка при ректификации скипидара приведен ниже, %:

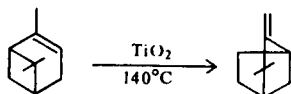
	Пиненовая фракция	Кубовой остаток
$\alpha$ -пинен	88 ... 90	2 ... 4
$\beta$ -пинен	6 ... 8	3 ... 6

$\Delta_3$ -карен . . . . .	5 . . . 4	40 . . . 50
Дипентен . . . . .	—	15 . . . 20
Прочие терпены . . . . .	—	25 . . . 40

Кубовой остаток перегоняют и получают обеспиленный скипидар (прозрачную жидкость плотностью  $860 \dots 870 \text{ кг/м}^3$ ,  $\eta_d^{20} 1,475 \dots 1,482$ ), который является товарным продуктом, широко используемым в качестве растворителя при синтезе окситерпеновой смолы и других продуктов. Остаток от перегонки (полимеры) — темная, малоподвижная жидкость, применяемая для приготовления грубых отдушек, антисептика, понизителя вязкости, флотомасла.

Пиненовая фракция может быть выведена из процесса и использована в качестве товарного продукта (технического пинена).

В процессе синтеза камфары пиненовая фракция на следующей стадии при  $135 \dots 140^\circ\text{C}$  в присутствии титанового катализатора претерпевает необратимые превращения, изомеризуясь в камфен:



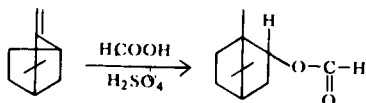
Реакция изомеризации контролируется углом вращения плоскости поляризации. В начале реакции угол возрастает, в конце — уменьшается. Момент, когда угол вращения плоскости поляризации становится вдвое меньше угла вращения исходной пиненовой фракции, считается концом реакции.

Доля камфена в изомеризате составляет  $65 \dots 75 \%$ . Изомеризат охлаждают и отфильтровывают от катализатора. Титановый катализатор используют многократно.

На третьей стадии изомеризат ректифицируют в тарельчатой колонне колпачкового типа при пониженном давлении. Полученный технический камфен — полупрозрачное кристаллическое вещество с температурой плавления  $42 \dots 46^\circ\text{C}$ , массовым содержанием этерифицирующихся веществ (камфен, трициклен, фенхены) до  $90 \dots 98 \%$ . Выводится из процесса в виде товарного продукта или используется для синтеза камфары. Кубовой остаток от ректификации изомеризата, содержащий в основном дипентен и терпинолен, используется в качестве сырья при синтезе оксинотерпеновой смолы.

На четвертой стадии синтеза камфары технический камфен

подвергается этерификации муравьиной кислотой в реакторах при перемешивании и охлаждении реакционной массы до температуры 14 . . . 18<sup>o</sup>C в присутствии катализатора (94 %-ной серной кислоты).

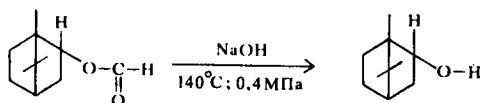


Полученный эфир отстаивают от избыточной кислоты, промывают и нейтрализуют. Содержание основного вещества в эфире достигает 92 . . . 94 %. На некоторых заводах эфир для очистки от непрореагировавшего камфена и окисленных продуктов подвергают ректификации и вакуум-дистилляции.

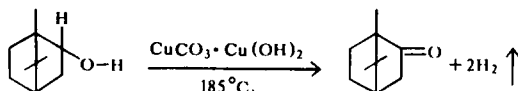
Пятой стадией производства синтетической камфары является омыление эфира 18—20 %-ным водным раствором едкого натра при температуре 140<sup>o</sup>C и давлении 0,4 МПа. В результате реакции омыления эфира образуется изоборнеол и водный раствор натриевой соли муравьиной кислоты. Водный раствор формиата натрия через нутч-фильтр перекачивается на регенерацию муравьиной кислоты, а изоборнеол промывается водой и подается на вертикальную подвесную центрифугу.

Технический изоборнеол — кристаллическое вещество серого или светло-коричневого цвета, с температурой плавления 200 . . . 205<sup>o</sup>C. Доля основного вещества в техническом изоборнеоле 92 . . . 96 %.

Реакция омыления описывается уравнением:



На шестой стадии процесса изоборнеол подвергается дегидрированию:



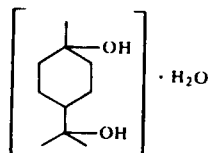
Реакция дегидрирования изоборнеола осуществляется в растворе толуола при температуре 185<sup>o</sup>C в аппаратах с мешалками. В качестве катализатора используют карбонат меди, вводимый в плав изоборнеола с растворителем равномерно,

порциями по 2 . . . 3 кг до конца реакции. Контроль за ходом реакции ведется по интенсивности выделения водорода. Реакция считается законченной, когда в реакционной массе останется не более 4 % непрореагировавшего изоборнеола. По окончании реакции дегидрогенизации из аппарата отгоняют растворитель, а камфару перегоняют острым перегретым паром в конденсатор, где она сублимируется на охлажденной поверхности барабана конденсатора и снимается ножевым скребком в приемник.

Для получения продукта высокого качества камфару перекристаллизовывают из этилового спирта. Упаренный спиртовой раствор охлаждают, и выкристаллизовавшуюся камфару направляют в закрытые горизонтальные центрифуги. При использовании в медицинских целях техническую камфару вторично перекристаллизовывают из этилового спирта. Такая камфара отличается от технической высокой степенью очистки и выпускается под названием рацемической. В медицине на основе рацемической камфары приготавливают спиртовые растворы и мази для наружного употребления. В настоящее время разработаны способы очистки синтетической камфары, позволяющие использовать ее также и для внутренних инъекций.

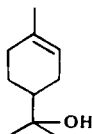
### ТЕРПИНГИДРАТ И ТЕРПИНЕОЛ

Терпингидрат представляет собой кристаллическое вещество белого цвета с температурой плавления 115 . . . 116<sup>0</sup>С, легко разлагающееся при нагревании. Он является одним из наиболее известных продуктов переработки скипидара. Терпингидрат применяют в медицине при лечении заболеваний дыхательных путей и синтезе технического терпинеола, он имеет структурную формулу:



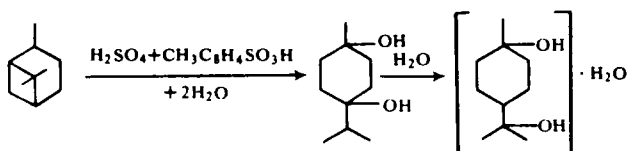
Терпинеол — одноатомный, моноциклический спирт терпенового ряда. Синтетический терпинеол, полученный на основе

терпингидрата состоит из  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -терпинеолов и представляет собой маслянистую жидкость, хорошо растворимую в органических растворителях и слабо в воде. Терпинеол широко применяется в парфюмерной промышленности, полиграфии для улучшения растворимости твердых смол при изготовлении красок и в цветной металлургии для флотации руд.



Технологический процесс промышленного синтеза терпингидрата основан на гидратации  $\alpha$ -пинена. В реактор с мешалкой загружают 1,5 . . . 2 массовые части 60 . . . 65 %-ной серной кислоты, охлаждают до 15°C, а затем в течение 3 . . . 6 ч при перемешивании загружают одну массовую часть  $\alpha$ -пинена. Температура реакционной смеси в момент реакции не должна превышать 5°C. По окончании реакции реакционную смесь (кислотностью 45 %) отстаивают, верхний маслянистый слой (непрореагировавший  $\alpha$ -пинен) удаляют, а нижний сливают в воду, доводя концентрацию раствора по серной кислоте до 25 %. Через 24 . . . 48 ч терпингидрат выкристаллизовывается, его отделяют от кислоты, нейтрализуют 10 %-ным раствором каустической соды и направляют в центрифугу.

При синтезе терпинеола терпингидрат является промежуточным продуктом, который получается гидратацией  $\alpha$ -пинена смесью серной кислоты с толуолсульфокислотой. В данном случае одну часть  $\alpha$ -пинена обрабатывают двумя частями раствора серной кислоты и толуолсульфокислоты при температуре окружающей среды. Реакция гидратации  $\alpha$ -пинена протекает по уравнению:



Выход терпингидрата при этом на 10 . . . 15 % выше, чем при гидратации  $\alpha$ -пинена серной кислотой на холоде.

Для получения терпинеола (рис. 11) в реактор загружают подщелоченный терпингидрат и воду в объемном соотношении 1:0,7. Реакционную смесь нагревают и отгоняют легкие фрак-

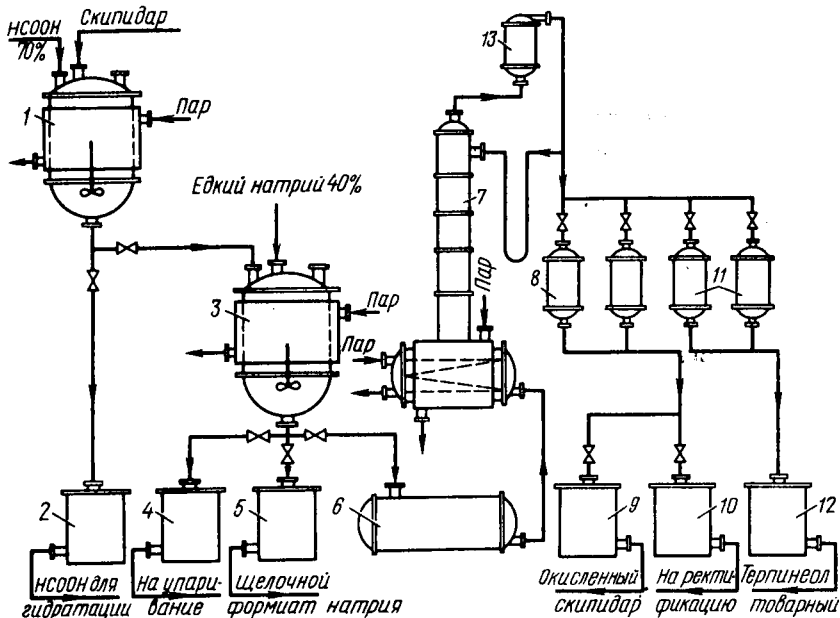
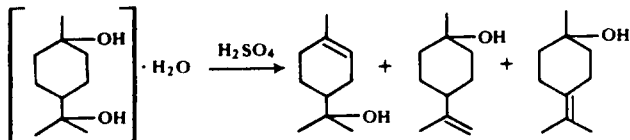


Рис. 11. Схема производства терпинеола:

1 — этерификатор; 2 — сборник кислого слоя; 3 — нейтрализатор; 4 — сборник водного формиата натрия; 5 — сборник щелочного формиата натрия; 6 — сборник терпинеола-сырца; 7 — ректификационная установка; 8, 11 — флорентины; 9 — сборник углеводородов; 10 — сборник промежуточной фракции; 12 — сборник терпинеола; 13 — конденсатор-холодильник

ции скипидара (окисленный скипидар). Отгонку скипидара ведут до тех пор, пока плотность скипидара в пробе не достигнет  $900 \text{ кг/м}^3$ , после чего полностью отбирают щелочную фракцию. Оставшуюся реакционную смесь подкисляют до содержания серной кислоты в массе  $0,3 \dots 0,35 \%$ , затем при интенсивном кипении отгоняют с водяным паром образовавшийся терпинеол-сырец:



Водную фракцию через флорентину возвращают в реактор, а терпинеол-сырец собирают в емкость. Уровень реакционной



смеси в реакторе поддерживают постоянным за счет добавления свежей подкисленной воды. Затем терпинеол-сырец нейтрализуют 15 . . . 20 %-ным раствором едкого натра и ректифицируют при пониженном давлении в периодически действующих колоннах колпачкового или насадочного типа. В зависимости от температуры разгонки получают три фракции: спиртовую, терпинеол "Прима" и терпинеол "Экстра". Окисленный скипидар осветляют перегонкой и используют в качестве растворителя. Ректификацией подщелоченного терпинеола-сырца получают флотомасло. Кубовые остатки от перегонки окисленного скипидара, ректификации терпинеола и подщелоченного сырца используют для приготовления грубых отдушек и антисептиков.

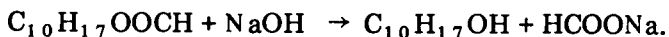
В последние годы в промышленности более широко используется способ гидратации  $\alpha$ -пинена в среде разбавленной муравьиной кислоты, разработанной ЦНИЛХИ. В основу способа заложена способность  $\alpha$ -пинена в среде разбавленной муравьиной кислоты присоединять воду с образованием одноатомных спиртов:



Наряду с образованием спиртов образуются эфиры:



В дальнейшем эфиры омыляются до спиртов:



Таким образом, процесс получения терпинеола состоит из гидратации  $\alpha$ -пинена, нейтрализации свободной кислоты и омыления эфиров, ректификации терпинеола.

Гидратацию  $\alpha$ -пинена осуществляют в реакторе, снабженном мешалкой, при соотношении 1,5 части  $\alpha$ -пинена и 2 частей 70 %-ной муравьиной кислоты. При гидратации температуру реакционной смеси поддерживают около 65°C с помощью подачи горячей воды в рубашку реактора. При достижении плотности верхнего "масляного" слоя в реакторе 890 . . . 900 кг/м<sup>3</sup> реакция считается законченной. Затем реакционную смесь отстаивают, нижний, кислый слой сливают в сборник и используют для последующей гидратации. "Масляный" слой нейтрализуют едким натром в нейтрализаторе. Окончание реакции нейтрализации определяют универсальной индикатор-

ной бумажкой. При рН среды 7 содержимое нейтрализатора отстаивают, водный раствор формиата натрия сливают в сборник, омыляют эфиры 40 %-ным едким натром при температуре кипения смеси в нейтрализаторе. После этого смесь вновь отстаивают, щелочной раствор формиата натрия сливают в сборник и используют для нейтрализации свободной кислоты в "масляном" слое.

Верхний слой — терпинеол-сырец из нейтрализатора сливают в приемник и направляют на ректификацию в куб периодически действующей насадочной или колпачковой колонны. Ректификацию осуществляют при пониженном давлении в щелочной среде. Углеводородную и промежуточную фракцию отбирают при 110 . . . 145<sup>0</sup>С, терпинеол — при 145 . . . 160<sup>0</sup>С. Углеводородную фракцию используют, как и окисленный скипидар, в качестве растворителя. Промежуточную фракцию повторно ректифицируют. Кубовой остаток от ректификации используют в качестве пластифицирующей добавки при изготовлении различного рода эмульсолов для глубинного бурения. Терпинеол, полученный по этому способу, содержит в основном  $\alpha$ -терпинеол, который легко выкристаллизовывается на холоде.

В практике во многих случаях используют не  $\alpha$ -пинен, а скипидар. В производстве терпингидрата и терпинеола наиболее целесообразно применять очищенный сульфатный скипидар, так как незначительное содержание в нем сернистых соединений не снижает выхода и качества готового продукта.

#### ОКСИТЕРПЕНОВАЯ СМОЛА, ОКСИТЕРПЕНОВЫЙ РАСТВОРИТЕЛЬ, ЛАКИ И КРАСКИ НА ИХ ОСНОВЕ

Окситерпеновая смола, окситерпеновый растворитель, лаки и краски на их основе являются продуктами окисления обеспиленного скипидара и кубовых остатков при ректификации скипидара и камфенового изомеризата — отходов камфарного производства. Их состав, который в зависимости от используемого скипидара и четкости его ректификации сильно колеблется, приведен ниже, %:

	Обеспиленный скипидар	Кубовый остаток от камфенового изомеризата
$\alpha$ -пинен и трициклен . . . . .	4 . . . 8	—

$\beta$ -пинен и $\beta$ -мирцен	1 ... 3	1 ... 2
Камфен	1	1 ... 3
$\Delta_3$ -карен	27 ... 40	5 ... 6
$\alpha$ -терпинен	—	4 ... 8
Дипентен	20 ... 30	25 ... 35
$\gamma$ -терпинен	5 ... 7	5 ... 10
Терпинолен	10 ... 17	27 ... 37
Прочие терпены	3 ... 6	1 ... 2
Полимеры	2 ... 4	5 ... 10

Состав окситерпеновой смолы и окситерпенового растворителя изучен еще не полностью. Исследования по окислению отдельных терпеновых углеводородов, выполненные В.С. Шавыриным (ЦНИЛХИ), показывают, что окисление каждого индивидуального терпенового углеводорода приводит к образованию сложной смеси продуктов. При фотоинициированном автоокислении  $\Delta_3$ -карена им идентифицировано 18 продуктов, при автоокислении l-лимонена — 21.

В промышленности процесс получения окситерпеновой смолы и растворителя состоит из трех последовательных стадий: окисления терпенового сырья кислородом воздуха, промывки оксидата водой для удаления образовавшихся кислот и перегонки летучих продуктов с отбором легких фракций окисленного скипидара и окситерпенового растворителя.

Окисление проводят в периодических действующих кубах-окислителях или в полый барботажной колонне. Для сокращения расхода сырья, улучшения качества смолы и исключения стадии промывки оксидата в настоящее время разработан и распространен новый способ производства окситерпеновой смолы, включающий стадию каталитической изомеризации терпенового сырья (рис. 12), которую ведут в изомеризаторе на титановом катализаторе, загружаемом в виде суспензии катализатора в изомеризатор с помощью специального загрузочного устройства.

Воду и легкие фракции обеспиленного скипидара отгоняют при 98 ... 120°C, затем температуру в изомеризаторе постепенно доводят до 160 ... 180°C. Реакцию изомеризации считают законченной, когда показатель преломления изомеризата достигает 1,489 ... 1,492. Готовый изомеризат охлаждают и при 60°C фильтруют через сменные фильтры. При потере катализатором активности его вместе с остатком изомеризата откачивают в реактор, где от него отгоняют скипидарные продукты, а катализатор вывозят в отвал.

Состав изомеризованного обеспиленного скипидара или другого терпенового сырья непостоянен и характеризуется на-

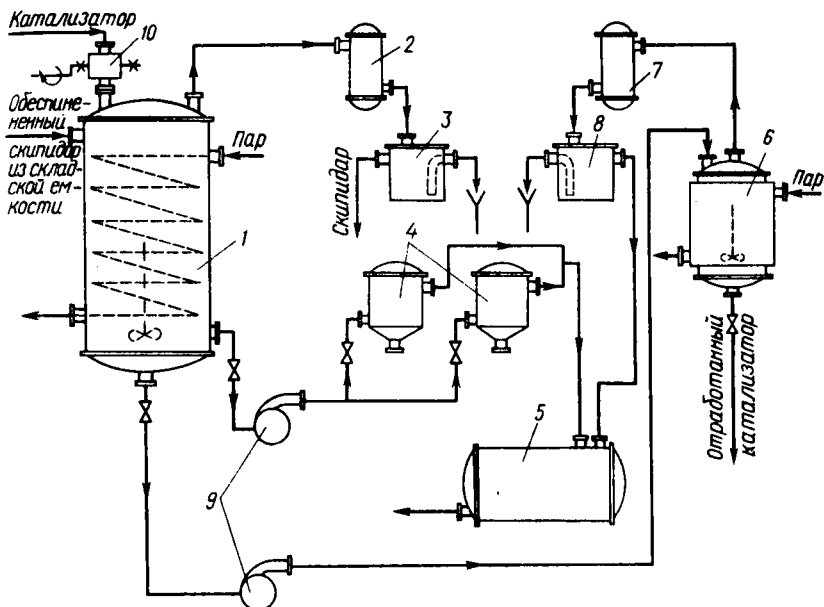


Рис. 12. Схема производства изомеризационного обеспиленного скипидара:

1 — изомеризатор; 2, 7 — конденсатор-холодильник; 3, 8 — флорентины; 4 — фильтр; 5 — емкость изомеризованного обеспиленного скипидара; 6 — реактор; 9 — насос; 10 — устройство для загрузки катализатора

личем высококипящих терпенов. Изомеризованный обеспиленный скипидар включает следующие компоненты: %:

α-пинен, трициклен .....	0,2 ... 0,4	Терпинен ...	10 ... 14
β-пинен, β-мирцен .....	1,0 ... 1,5	Терпинолен ...	18 ... 20
Камфен .....	2 ... 4	Прочие терпены ...	5 ... 10
α-терпинен .....	17 ... 20	Полимеры ...	20 ... 25
Дипентен .....	5 ... 8		

Схема получения окситерпеновой смолы показана на рис. 13. При окислении изомеризованного обеспиленного скипидара в рубашку куба-окислителя 1 подают конденсат.

При температуре 75°C через редукционный клапан, отрегулированный на давление 0,07 МПа, в барботер куба подают воздух таким образом, чтобы не происходило капельного уноса продукта.

Из куба паровоздушная смесь поступает в конденсат, и сконденсировавшийся "легкий" окисленный скипидар через

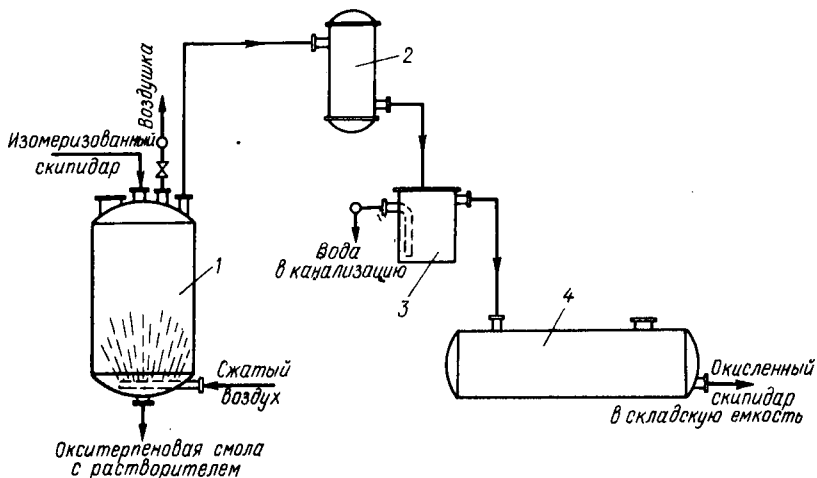


Рис. 13. Схема получения окситерпеновой смолы:

- 1 — куб-окислитель; 2 — конденсатор-холодильник; 3 — флорентина;  
4 — емкость для окисленного скипидара

флорентину сливается в приемник. При окислении температуру реакционной смеси в кубе поддерживают в пределах  $75 \dots 95^\circ\text{C}$ . Окончание реакции окисления контролируют по плотности и показателю преломления готового продукта, которые при  $20^\circ\text{C}$  должны быть соответственно равны  $1010 \dots 1100 \text{ кг/м}^3$  и  $1,5010 \dots 1,5090$ .

Готовый продукт содержит  $80 \dots 85\%$  окситерпеновой смолы и  $15 \dots 18\%$  окситерпенового растворителя. Имеет цвет продукта не темнее 40 мг йода по йодометрической шкале, кислотность не более 6 мг КОН/г.

В промышленности окситерпеновая смола с растворителем используется в основном в качестве компонента нитроцеллюлозного лака НЦ-224, в состав которого входят лаковая основа (раствор линтерного коллоксилина марки ПСВ в смеси органических растворителей, 81%), окситерпеновая смола с растворителем (13%) и глицериновый эфир канифоли (6%). Технология производства лака проста: в периодически действующем реакторе вместимостью  $3 \dots 5 \text{ м}^3$ , снабженном якорной мешалкой, при температуре окружающей среды лаковую основу смешивают с пластификатором (окситерпеновая смола с растворителем) и пленкообразующим глицериновым эфиром канифоли. Готовый лак отфильтровывают на друк-филтре от механических примесей.

Лак НЦ-224 используют для отделки мебели Ш класса и внутренних поверхностей мебели П и I классов. Наносят лак с помощью краскораспылителя.

Основные физико-химические свойства лака: содержание нелетучих веществ 25 . . . 30 %, вязкость не более 40 с, время высыхания 1,5 ч, цвет по йодометрической шкале не темнее цвета 40 мг йода.

На основе нитроцеллюлозного лака НЦ-224 организовано производство нитроэмали НЦ-264 различных цветов, представляющей собой суспензию суховальцованной пигментной пасты (пигмента, развальцованного с линтерным коллоксилином марки ПСВ, пластификатором и диспергатором) в растворе нитроцеллюлозного лака НЦ-224 в органических растворителях (этилацетата или бутилацетата) и пластификатора (дибутилфталата). Дибутилфталат может быть заменен камфарным маслом, являющимся отходом перекристаллизации камфары из этилового спирта.

Нитроэмаль НЦ-264 получают путем смешивания компонентов в реакторе вместимостью 5 м<sup>3</sup>, снабженном рамной мешалкой, при температуре окружающей среды. Компоненты загружают в определенной последовательности. Расчетную массу суховальцованной пигментной пасты загружают в предварительно слитый в реактор растворитель с пластификатором. Содержимое реактора тщательно перемешивают в течение 12 . . . 16 ч, после чего в реактор заливают лак и перемешивание продолжают еще 5 . . . 6 ч до получения однородной массы. Окончание смешивания контролируют по цвету и вязкости готового продукта. Дозировку растворителя, пластификатора и лака осуществляют через мерные баки, а суховальцованных пигментных паст — по массе.

Готовую эмаль из реактора-смесителя с помощью насоса разливают в железные бочки вместимостью 200 л или подают в напорный бак для расфасовки в мелкую тару. Состав нитроэмали НЦ-264, %, приведен ниже:

Нитроцеллюлозной мебельный лак НЦ-224 . . . . .	66,0
Суховальцованная пигментная паста . . . . .	15,0
Растворитель (этилацетат или бутилацетат) . . . . .	16,5
Пластификатор (дибутилфталат) . . . . .	2,5

При использовании камфарного масла загрузку пластификатора увеличивают до 5 %, а растворителя снижают до 14 %.

Нитроэмаль НЦ-264 применяют для окраски деревянных и металлических изделий, эксплуатируемых внутри помеще-

ния, и наносят с помощью краскораспылителя или кистью. Основные физико-химические показатели нитроэмали НЦ-264: вязкость при температуре 20°C 35 . . . 60 с, укрывистость 100 . . . 130 г/м<sup>2</sup>, время высыхания не более 3 ч.

Окситерпеновая смола может быть использована при изготовлении лаков различных композиций. Сотрудниками ЦНИЛХИ на основе окситерпеновой смолы разработана рецептура лака горячего нанесения и тропикостойкого, хорошо выдерживающего повышенную температуру, влажность воздуха и подавляющего рост плесени. Кроме того, с учетом частичной совместимости окситерпеновой смолы с масляными красками ее можно использовать в качестве разбавителя (пластификатора) в производстве масляных эмалей.

Окситерпеновый растворитель является хорошим фунгицидом. Покрытые растворителем деревянные изделия предохраняются от разрушительного действия микроорганизмов.

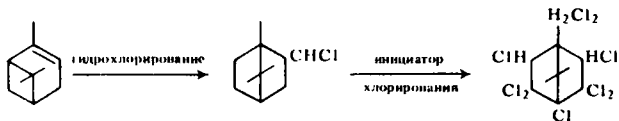
## ИНСЕКТИЦИДЫ

Инсектициды полихлорпинен и хлорпинен — продукты хлорирования  $\alpha$ -пинена через борнилхлорид; они содержат не менее 66 % связанного хлора. П о л х л о р к а м ф е н — продукт хлорирования камфена, содержащий не менее 67 % связанного хлора.

Для получения инсектицидов с применением терпеновых углеводов сначала использовали эмульсию скипидара в воде, различные смеси скипидара и его производных с растительными маслами и нафталином, затем стали использовать хлорированные терпены.

Токсичность хлорпроизводных терпеновых углеводов зависит от глубины их хлорирования и структуры конечного продукта. И.И. Бардышевым установлено, что максимальной токсичностью обладают продукты хлорирования камфена и  $\alpha$ -пинена. При замещении водорода в терпеновом кольце 7 . . . 8 атомами хлора токсичность продукта становится максимальной при минимальной фитонцидности его на зеленых растениях.

В промышленности процесс хлорирования терпеновых углеводов проходит с использованием инициаторов по схеме:



Разработана промышленная технология производства хлорированных продуктов на основе терпенсодержащего сырья; полихлорпинена, полихлоркамфена и хлорпинена. В настоящее время выпускается 65 %-ный концентрат полихлорпинена. На рис. 14 показана схема его получения.

Процесс проводится в четырех каскадно расположенных реакторах. Хлор подают по принципу противотока. В первом реакторе гидрохлорируют  $\alpha$ -пинен хлористым водородом, в трех последующих хлорируют борнилхлорид при непрерывной подаче инициатора, в качестве которого используется азобисизобутиронитрил в виде 2 %-ного раствора в полихлорпинене и пинене.

Гидрохлорирование и хлорирование проводят путем барботирования газообразного хлористого водорода, содержащего не менее 5 % свободного хлора. Во время реакции в первом реакторе поддерживают температуру  $40 \dots 50^{\circ}\text{C}$ , во втором —  $70 \dots 75$ , в последующих  $90 \dots 95^{\circ}\text{C}$  за счет подачи в рубашки реакторов горячей воды.

Растворенные в полихлорпинене хлор и хлористый водород удаляются продувкой воздухом, который подогревается до температуры  $80 \dots 90^{\circ}\text{C}$ . В специальном аппарате 65 %-ный концентрат полихлорпинена готовят путем смешивания его

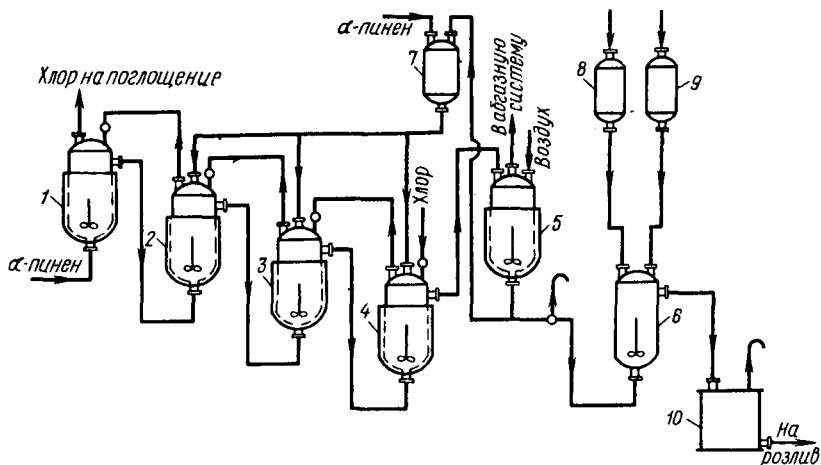


Рис. 14. Схема производства 65 %-ного концентрата полихлорпинена: 1 — гидрохлоратор; 2, 3, 4 — хлоратор; 5 — аппарат для инициатора; 6 — аппарат для отдувки; 7 — сборник веретенного масла; 8 — сборник эмульгатора; 9 — реактор приготовления полихлорпинена; 10 — сборник готового продукта



с минеральным маслом и эмульгатором при температуре 65 . . . 75°C.

Промышленное производство полихлоркамфена аналогично процессу получения полихлорпинена, однако в начальный период на стадии получения дихлорида хлорирование проводят при температуре 50 . . . 60°C хлором, не содержащим хлористого водорода, так как при этом возможно образование борнилхлорида. Хлорпинен получают хлорированием  $\alpha$ -пинена через стадию дихлорида по технологической схеме получения полихлоркамфена.

Полихлорпинен используется для борьбы со свекловичным долгоносиком, колорадским жуком, сосновым пильщиком, другими сельскохозяйственными и лесными вредителями; полихлоркамфен — для борьбы с вредителями хлопчатника, кормовых трав и других технических культур, хлорпинен — для борьбы с насекомыми и клещами — паразитами сельскохозяйственных животных.

Отличительной особенностью инсектицидов на основе терпеновых углеводов является их малая токсичность для насекомых-опылителей, пчел, ос, шмелей, поэтому инсектициды можно использовать в период цветения растений, когда наблюдается массовое появление этих насекомых.

Технология получения хлорированных терпеновых углеводов более проста по сравнению с производством гексахлорана, хлорофоса и других ядохимикатов. Эти углеводороды значительно дешевле, а расход их на 1 га обрабатываемой площади ниже. Кроме того,  $\alpha$ -пинен и камфен, используемые в производстве инсектицидов, можно получить из скипидаров более дешевых видов (сухоперегонного, сульфатного, экстракционного).

В последние годы все большее значение приобретают химические препараты, легколетучие соединения живицы, проявляющие токсические свойства по отношению к некоторым вредителям и безопасные для теплокровных животных и полезных насекомых.

В полевых условиях успешно применяют 1 . . . 5 %-ную водную эмульсию  $\Delta_3$ -карена с живицей в соотношении 1:1. Высокая эффективность ее использования особенно проявляется при защите насаждений от можжевельного пильщика, калиновой и акациевой тли, ольхового листоеда, большого березового и рыжего соснового пильщика. Вместо карена как компонента эмульсии для этих целей могут быть применены обеспиненный скипидар, являющийся отходом производства технического пинена, окисленный обеспиненный скипи-

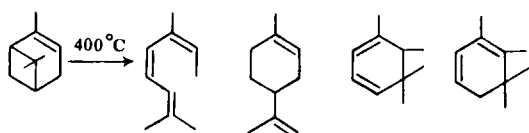
дар — отход производства терпинеола, окситерпеновая смола и другие более дешевые и доступные продукты.

### ДУШИСТЫЕ, ЛЕКАРСТВЕННЫЕ ВЕЩЕСТВА И ДРУГИЕ ПРОДУКТЫ

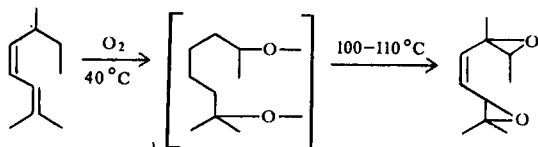
Производство душистых веществ относится к промышленности тонкого органического синтеза, включающего также производство лекарственных веществ, витаминов, органических реактивов, красителей и других продуктов.

В настоящее время синтезирован ряд продуктов на основе  $\alpha$ -пинена,  $\Delta_3$ -карена, дипентена, камфена и других терпеновых углеводов, успешно конкурирующих с продуктами из дорогостоящих цветочных эфирных масел.

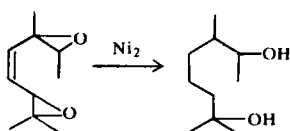
Одним из наиболее доступных видов сырья является пинен. В промышленности широко распространена термическая изомеризация  $\alpha$ -пинена при температуре  $400^\circ\text{C}$ , в результате которой получают аллооцимен — дешевое сырье для производства спиртов и эфиров с характерным цветочным запахом.



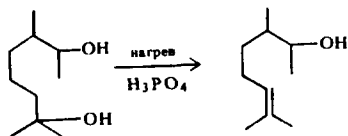
Выделяют аллооцимен из смеси ректификацией. В результате его окисления при температуре  $40^\circ\text{C}$  получают полиперекись, которую при  $100 \dots 110^\circ\text{C}$  легко преобразуют в диэпоксид аллооцимена.



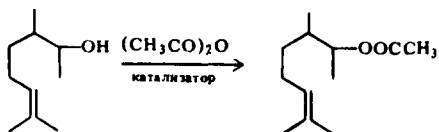
Диэпоксид аллооцимена гидрируют в спиртовом растворе в присутствии катализатора (никеля) и получают диметил-октандиол.



При температуре 35 . . . 40°C и давлении 4 МПа восстанавливаются эпоксигруппы, а при повышении температуры до 70 . . . 75°C и давлении до 7 МПа — двойная связь. После очистки спирта от примесей отгонкой водяным паром диол при нагреве подвергают дегидратации с ортофосфорной кислотой.

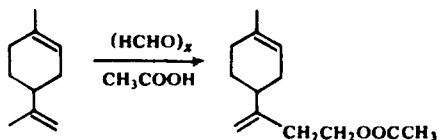


Полученный эленол отгоняют с водяным паром, отделяют от воды и очищают перегонкой при пониженном давлении. Эленилацетат получают при воздействии на эленол уксусного ангидрида при температуре 30°C в присутствии катализатора.

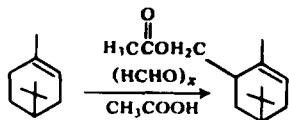


Эленилацетат очищают перегонкой при пониженном давлении. Эленилацетат и эленол используется для составления парфюмерных композиций и отдушки для мыла. Полученный в результате термической изомеризации  $\alpha$ -пинена дипентен после ректификации применяется для производства душистых веществ.

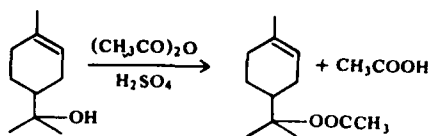
В промышленных условиях на основе дипентена конденсацией его с формальдегидом в присутствии уксусной кислоты получают бергамилат, имеющий приятный запах с лимонным оттенком.



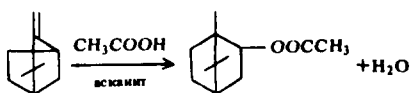
На основе карена освоен выпуск вальтериалацетата, обладающего травянисто-древесным запахом. Получают его конденсацией карена с параформальдегидом в присутствии уксусной кислоты.



Терпинеол широко используется в парфюмерии. На его основе получают терпиналацетат — вещество с запахом бергамота. Реакцию проводят путем взаимодействия терпинеола с уксусным ангидридом в присутствии катализатора (серной кислоты). Терпиналацетат в больших объемах используется для составления парфюмерных композиций и отдушек для мыла.

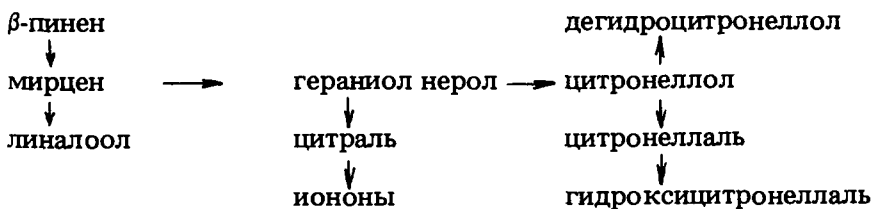


Также в парфюмерной промышленности применяют пихтосин и изоборнилацетат — продукты, имеющие сильный хвойный запах, полученные при взаимодействии камфена с уксусной кислотой в присутствии катализатора (серной кислоты, асканита или катионообменных смол). Пихтосин и изоборнилацетат используется для приготовления мыльных отдушек.



Некоторые соединения камфена с фенолами при последующем их гидрировании и окислении имеют запах сандалового дерева. Так, в качестве стабилизатора душистых веществ в парфюмерии применяют терпенофенолы.

Наибольшее значение в парфюмерной промышленности имеет  $\beta$ -пинен. В основе синтеза душистых веществ из  $\beta$ -пинена лежит (при его термическом воздействии) реакция изомеризации в мирцен, который в результате гидратации образует линалоол или смесь гераниола и нерола. Дегидрированием линалоола получают цитраль, гидрированием — цитронеллол, из которого легко получают цитронеллаль и гидроксцитронеллаль.

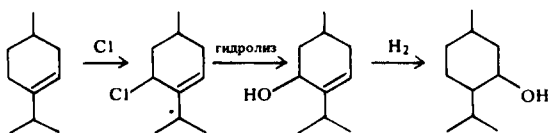


Чистый нерол имеет нежный запах citrusовых. Запах чистого цитронеллола и тетрагидрогераниола напоминает запах розы, а отдушки на основе цитронеллала — запах ландыша. Для эфиров цитронеллола и гераниола характерен полный, законченный аромат, присущий отдушкам на естественном розовом масле.

Получение практически чистых, свободных друг от друга продуктов, образующихся при синтезе душистых веществ из  $\beta$ -пинена, дает возможность комбинировать их в композициях отдушек со своеобразным, мягким и нежным запахом, хорошо сочетающимся с запахом других душистых веществ.

В связи с незначительным объемом  $\beta$ -пинена в отечественных скипидарах промышленный выпуск его не освоен. При воздействии на  $\beta$ -пинен платиновой черни или палладия он изомеризуется в  $\alpha$ -пинен. Подбор определенных условий и катализаторов не исключает протекания обратной реакции, проведение которой в промышленном масштабе позволило бы полностью удовлетворить спрос парфюмерной промышленности на это ценное сырье.

При синтезе душистых веществ образуются многокомпонентные смеси. Рациональное использование побочных продуктов реакции синтеза душистых веществ многократно повышает рентабельность производства парфюмерной продукции. В частности, после окисления  $\alpha$ -пинена продукты с бициклической структурой при гидролизе и термическом разложении дают соединения типа *n*-ментана. При действии на  $\alpha$ -пинен различных кислот образуется смесь ментадиенов (лимонены, терпинолен и т.д.). Подвергая эту смесь последовательно диспропорционированию и частичному гидрированию в присутствии формиата никеля, получают *n*-ментен-3. Из *n*-ментен-3 и *n*-ментана можно синтезировать ментол по схеме:



Ментол широко применяют в косметической, пищевой и фармацевтической отраслях промышленности. Из цитраля и иононов кроме веществ, используемых в парфюмерии, синтезируется многочисленная группа витаминных препаратов.

## ПОЛИТЕРПЕНЫ

Политерпены представляют собой нейтральные углеводородные соединения и являются продуктом полимеризации изомеризованного скипидара в присутствии катализатора. В качестве исходного сырья для их производства используется обеспиленный или экстракционный скипидар. Политерпены — маслообразная жидкость светло-желтого цвета, плотностью при температуре 20°C не менее 940 кг/м<sup>3</sup> и вязкостью не менее  $8 \cdot 10^{-4}$  м<sup>2</sup>/с. Используется в качестве замазливателя стекловолокна и стеклоткани для приготовления твердых и жидких лыжных мазей, пластификатора, повышающего прочность, свето- и водостойкость пленкообразующих веществ, сиккатива, ускоряющего высыхание масляных лаков и красок, а также компонента в производстве иммерсионных масел.

В промышленности политерпены синтезируют по технологии, включающей изомеризацию скипидара, полимеризацию мономеров и их отгонку от полимеризата (рис. 15). На первой стадии скипидар через подогреватель подают в контактный аппарат — изомеризатор, наполненный шариковым алюмосиликатным катализатором. Изомеризацию проводят при 90 . . . 140°C. Пары воды и скипидара через сепаратор поступают в конденсатор-холодильник. Конденсат разделяется во флорентине, при этом скипидар может быть использован для повторной изомеризации, а вода сбрасывается в канализацию.

На второй стадии изомеризованный скипидар из нижней части контактного изомеризатора поступает в полимеризатор, также наполненный шариковым алюмосиликатным катализатором. Реакция полимеризации протекает при 130 . . . 160°C между двумя молекулами мономера с образованием димера и небольшой примеси три- и тетрамерных молекул, являющихся следствием дальнейшей реакции димеров друг с другом или мономерами. Паровоздушную смесь из полимеризатора направляют в обратный холодильник. Сконденсировавшийся продукт разделяется во флорентине, мономеры возвращают в полимеризатор, а воду направляют в канализацию. Полученный в результате реакции полимеризат через холодильник отводят из полимеризатора в сборник.

На третьей стадии при температуре 130 . . . 160°C и остаточном давлении 0,1 . . . 0,25 МПа от полимеризата в кубе-испарителе отгоняются непрореагировавшие мономеры. Через конденсатор-холодильник и вакуум-приемник мономеры направляются на повторную полимеризацию, а полученные

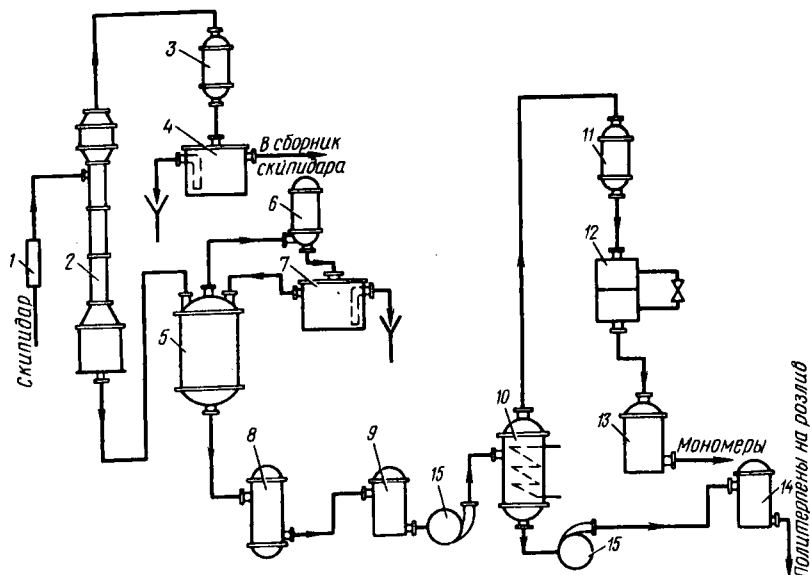


Рис. 15. Схема производства политерпенов:

- 1 — подогреватель; 2 — изомеризатор; 3, 11 — конденсатор-холодильник  
 4, 7 — флорентина; 5 — полимеризатор; 6 — обратный холодильник;  
 8 — холодильник; 9 — сборник полимеризата; 10 — куб-испаритель;  
 12 — вакуум-приемник; 13 — сборник мономеров; 14 — сборник политерпенов; 15 — насос

в результате отгонки политерпены из куба-испарителя поступают в приемный сборник для розлива в качестве готового продукта.

Процесс отгонки мономеров контролируют по вязкости политерпенов в кубе-испарителе, которая должна быть не менее  $8 \cdot 10^{-4}$  м<sup>2</sup>/с.

### ТЕРПЕНОФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНАЯ СМОЛА

Наряду с политерпеновыми смолами широкое распространение получили смолы на основе фенола и терпенов (терпенофенольные смолы), модифицированные различными реагентами. В промышленности терпенофенолформальдегидную смолу получают в две стадии.

На первой стадии получают фенолформальдегидную смолу (соотношение фенол—формальдегид 1:0,75; катализатор —

серная кислота, температура реакции 95 . . . 105°C). В реактор с мешалкой и обогреваемой рубашкой загружают заданную массу фенола, добавляют катализатор и при температуре около 90°C медленно дозируют формалин (водный 36 . . . 40 %-ный раствор формальдегида), после чего реакцию массу перемешивают в течение 1 ч при температуре 100 . . . 105°C.

На второй стадии реакции полученную фенолформальдегидную смолу алкируют терпенами (скипидаром). Для этого к эмульсии фенолформальдегидной смолы в воде добавляют скипидар (из расчета на 1 моль фенола 1 моль скипидара) и при перемешивании постепенно поднимают температуру до 130 . . . 150°C и выдерживают при этой температуре около 2 ч. Не вступившие в реакцию компоненты отгоняют от полученной смолы при температуре около 200°C под вакуумом.

Реакционную воду, образовавшуюся на стадии получения фенолформальдегидной смолы, и воду, поступившую с формалином, выводят из системы в виде азеотропа с терпеновыми углеводородами, которые после отделения во флорентине возвращают в зону реакции.

Получаемая по этому способу терпенофенолформальдегидная смола имеет температуру размягчения 60 . . . 95°C, растворима в ароматических углеводородах, хорошо совместима с растительными маслами. Применяют ее в производстве олифы "Оксоль" в качестве частичного заменителя окисленного подсолнечного масла.

Флотационное масло представляет собой прозрачную, соломенного цвета жидкость с запахом скипидара. Плотность его при 20°C 915 . . . 935 кг/м<sup>3</sup>, температура начала кипения 170°C; до 222°C отгоняется не менее 78 %, содержание растворимых в воде веществ до 4 %, кислотное число 1,5 мг КОН/г, содержание спиртов общей эмпирической формулы C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>ОН 45 . . . 75 %. Масло применяют для обогащения руд цветных металлов и углей способом флотации.

При незначительных добавках флотационного масла в пульпу (смесь измельченной руды с водой) в случае продувки ее воздухом может образоваться устойчивая пена, что обусловлено содержанием в масле основного поверхностно-активного компонента — терпеновых спиртов.

Пустая порода полностью смачивается водой и выпадает в осадок, частицы ценной руды смачиваются плохо, прилипают к пузырькам воздуха и выводятся с поверхности пульпы вместе с пеной. Устойчивость пены различных флотореагентов



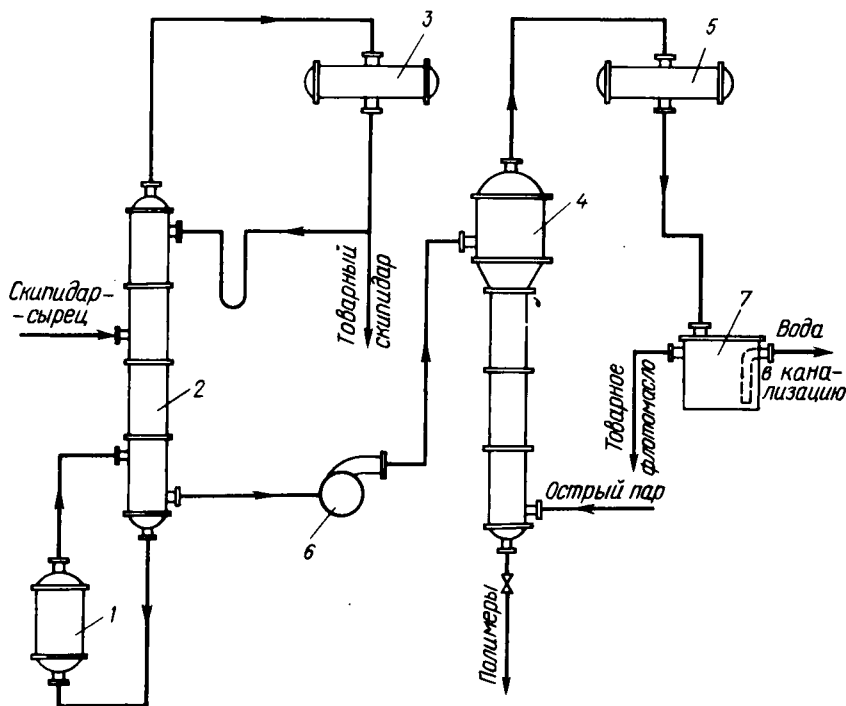


Рис. 16. Схема производства флотационного масла:  
 1 — испаритель; 2 — ректификационная колонна; 3, 5 — конденсатор-холодильник; 4 — колонна отгонки флотомасла; 6 — насос; 7 — фло-  
 рентина

неодинакова. Наилучшим вспенивателем для флотационного обогащения руд является сосновое флотационное масло, полученное при очистке экстракционного скипидара (рис. 16). Образующая флотационным маслом пена объемна, мелкопузырчата и легко разрушается.

Кроме соснового флотационного масла, промышленность выпускает флотационное масло при производстве терпинеола. Для получения масла может использоваться и сухоперегонный скипидар. Производство масла из этого скипидара основано на легкой окисляемости  $\alpha$ -пинена и  $\Delta_3$ -карена кислородом воздуха до одно- и двухатомных терпеновых спиртов типа соберола, миртенола, каренола и т.д. Выход флотационного масла из сухоперегонного скипидара составляет 100 . . . 105 % с содержанием спирта 55 . . . 63 %.

Изоборнеольные, камфарные масла и полимеры, являющие-

ся отходами камфарного производства, содержат терпинеол, борнеол, фенхиловый спирт и другие поверхностно-активные вещества (45 . . . 50 %). Используются они в качестве заменителей соснового флотационного масла.

### РАСТВОРИТЕЛИ, СМАЗОЧНЫЕ МАСЛА, СРЕДСТВА БЫТОВОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Несмотря на большое количество растворителей, выпускаемых нефтехимической промышленностью, одним из самых распространенных остается скипидар, который используется для растворения и разбавления масляных и нитроцеллюлозных красок и эмалей. Хорошая летучесть скипидара позволяет значительно сократить время высыхания красок. Скипидар способствует созданию однородной пленки без морщин и трещин с блестящей или матовой поверхностью в зависимости от массы вносимого в краску растворителя. Кроме того, скипидар хорошо смешивается с другими органическими растворителями. В частности, при смешивании скипидара с уайт-спиритом в соотношении 1:1, 1:3, 3:1 получают растворитель-разбавитель лесохимический.

Для обычных работ с масляными красками в качестве растворителя-разбавителя применяют любые отечественные скипидары. В отдельных же случаях, например в живописи, необходим очищенный скипидар (лучше  $\alpha$ -пинен). Иногда с целью стабилизации к самоокислению на воздухе скипидар гидрируют.

В литературе приведены многочисленные сведения об использовании терпеновых углеводов и их производных в составе различных смазочных масел. Даже небольшие добавки скипидара резко снижают индекс вязкости смазки. Эфиры пиненовой кислоты, полученные на основе  $\alpha$ -пинена, используются для приготовления смазочных масел, применяемых в широком интервале температур (от  $-75$  до  $+290^{\circ}\text{C}$ ).

Особенно широко скипидарные продукты применяются в производстве химических средств бытового назначения, чему способствует их относительно низкая токсичность, антибактериальные свойства, приятный освежающий запах с антисептическим эффектом, хорошая гомогенность и отражательная способность к влаге.

В составах для полировки металлов и керамики содержится до 25 % терпинеола, а в дезинфицирующих препаратах — до 80 %. В рецептурах некоторых масляных красок присутствует дипентен.

В чистом виде скипидар используется в производстве политуры с антистатическим действием. В настоящее время заводами бытовой химии выпускается полироль-3, хорошо зарекомендовавший себя как средство по уходу за мебелью, паркетными полами, автомашинами и т.д. Наиболее распространена рецептура полироля-3 следующего состава, %:

Масло веретенное или индустриальное .....	39
Скипидар .....	30
Бензин или уайт-спирит .....	30
Алкомон ДС или 2Д .....	1

До 20 % скипидара входит в состав кремов для обуви различных расцветок.

\*  
\*   \*  
\*

В последние годы суммарный объем производства канифоли и скипидара в мире стабилизировался на уровне 1975—1976 г. (1200 . . . 1300 тыс.т в год). Не наблюдается тенденции к росту его и в СССР.

При ежегодном приросте объема производства талловой канифоли выработка сосновой живичной канифоли постоянно снижается. В ближайшем будущем значительного увеличения производства канифоли и скипидара не ожидается. Поэтому учитывая возрастающий спрос ряда отраслей промышленности как на канифоль, так и на скипидар, необходимо отметить закономерный повышенный интерес исследователей к разработке новых продуктов на их основе, которые бы не только расширили ассортимент канифольно-скипидарных продуктов, но и были бы значительно эффективнее канифоли и скипидара в традиционных областях их применения.

В связи с наличием в структуре смоляных кислот карбоксильной группы и неопределенности из канифоли можно получить продукты, применение которых более рационально, чем обычной канифоли; при этом можно ожидать, что расход ее у потребителя снизится.

Заметный сдвиг в этом направлении сделан с внедрением производства осветленной и модифицированной экстракционной канифоли, эфиров, клея-пасты и других продуктов на основе модифицированной экстракционной и талловой канифоли. Выполнены разработки и опробованы в опытно-промыш-

ленных условиях технология производства композиции осветленной экстракционной канифоли с жирными кислотами, клеев-расплавов различного назначения, дистилляции и диспропорционирования экстракционной канифоли и т.д.

Представляют интерес некоторые аминопроизводные канифоли. Для получения аминов канифоль специальной модификации обрабатывается аммиаком и образовавшиеся нитрилы подвергаются гидрированию. Из аминов канифоли можно получить ряд новых вязких, эластичных и твердых продуктов, имеющих широкое применение в качестве эмульгаторов, антикоррозионных составов, инсектицидов, фунгицидов, гербицидов. Нитрилы канифоли, кроме того, могут служить хорошими пластификаторами и мягчителями для синтетического каучука и пластических материалов.

Производные отдельных компонентов скипидара изучены еще недостаточно. Однако и хорошо известные соединения на основе терпеновых углеводородов используются промышленностью в незначительных масштабах.

Д.В. Тищенко проведены обширные исследования по хлорированию углеводородов. Установлено, что реакция протекает путем присоединения по двойной связи положительного атома хлора с последующим отщеплением хлористого водорода и перемещением двойной связи в  $\alpha$ -положение по отношению к углероду, связанному с хлором в образовавшемся хлориде. Полученные вторичные монохлориды легко вступают в разнообразные реакции анионного обмена с образованием спиртов, простых и сложных эфиров, аминов, нитрилов и т.д.

Разработанный сотрудниками ЦНИЛХИ способ гидрирования и диспропорционирования отдельных терпенов позволяет получить 100 %-ный выход *n*-ментана и *n*-цимола. При окислении *n*-цимола получается терефталевая кислота  $C_6H_4(COOH)_2$ , которая является исходным продуктом для производства синтетических волокон типа терилена или лавсана.

Гидроперекись *n*-ментана используется в процессе полимеризации мономеров. Незначительные добавки гидроперекисей *n*-ментана и пинена к дизельному топливу способствуют ускорению его воспламенения и полному сгоранию.

В перспективе на основе терпеновых углеводородов можно получить аддукты с малеиновым ангидридом, фумаровой кислотой, акрилонитрилом и другие диеновые соединения, способные заменить эфиры канифоли, используемые в лакокрасочной промышленности.

Полученные в результате взаимодействия терпеномалеиновых кислот с многоатомными спиртами алкидные смолы

являются хорошими пленкообразователями. Учитывая совместимость этих смол с жирными кислотами, а также возможность получения их с заранее заданными свойствами, смолы можно использовать в лакокрасочной промышленности.

Кроме того, терпеновые углеводороды используют в синтезе физиологически активных веществ, применяемых в медицине. Установлено, что водная эмульсия аллоцимена может применяться в качестве болеутоляющего средства при глазных операциях и болезнях.

Некоторые тритерпены типа ланостерина в определенных условиях образуют стероидные гормоны. Однако работы в этой области еще не получили достаточного развития.

При алкилировании *o*-крезола камфеном получают искусственное иммерсионное масло, применяемое в оптических исследованиях. Масло отвечает мировым стандартам и может полностью заменить природные иммерсионные масла.

Алкилирование *n*-крезола камфеном в присутствии кислых катализаторов ведет к образованию стабилизатора полимерных материалов типа полиэтилена и полипропилена. Особенностью такого стабилизатора является его нетоксичность, вследствие чего он является одним из немногих, разрешенных для стабилизации полимерных материалов в пищевой промышленности.

Практический интерес представляют собой работы по синтезу различных душистых веществ на основе терпеновых углеводородов, способных заменить дорогостоящие натуральные масла. Лесохимические предприятия имеют реальную возможность организации производства из скипидара ряда "грубых" отдушек, дезодорантов и антисептиков.

При сульфозетерификации терпеновых углеводородов и модифицированных терпенов, например, восстановленных продуктов конденсации их с альдегидами, получают разнообразные поверхностно-активные вещества, которые используются в сельском хозяйстве (опрыскивающие средства, промывка фруктов и овощей перед упаковкой), пищевой (производство маргарина и жиров), бумажной (пропитка и отделка бумаги) отраслях промышленности, а также в строительстве (добавки) к битумным эмульсиям.

Развитие вторичной переработки канифоли и скипидара в товарные продукты высокого качества на заводах лесохимической промышленности позволит повысить экономическую эффективность производства, удовлетворить спрос на дефицитные дорогостоящие продукты и повысить их конкурентную способность на мировом рынке.

## СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- Гордон Л.В., Фефилов В.В., Скворцов С.О., Лисов В.И. Технология и оборудование лесохимических производств. — М.: Лесн. пром-сть, 1979. — 288 с.
- Рудаков Г.А. Химия и технология камфары. — М.: Лесн. пром-сть, 1979. — 207 с.
- Братус И.Н. Химия душистых веществ. — М.: Пищевая пром-сть, 1979. — 200 с.
- Бронникова Г.В., Падерин В.Я., Седельников А.И. Продукты на основе канифоли и скипидара/Обзорн. информ. — М.: ВНИПИЭИлеспром, 1984. — 60 с.
- Журавлев П.И. Получение производных скипидаров/Обзорн. информ. — М.: ВНИПИЭИлеспром, 1983. — 36 с.
- Теоретические и практические вопросы производства и переработки канифоли и скипидара./ Сб. тр. ЦНИЛХИ. — Горький, 1982. — 149 с.
- Совершенствование производства канифольно-скипидарных продуктов/ Сб. тр. ЦНИЛХИ. — Горький, 1986. — 95 с.
- Справочник лесохимика. — М.: Лесн. пром-сть, 1987. — 272 с.

## СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие . . . . .	3
Способы получения канифоли и скипидара . . . . .	4
Канифольно-терпентинное производство . . . . .	4
Канифольно-экстракционное производство . . . . .	6
Производство талловой канифоли . . . . .	9
Производство скипидара . . . . .	13
Характеристика смоляных кислот . . . . .	14
Характеристика терпеновых углеводов . . . . .	17
Продукты переработки канифоли . . . . .	21
Производство эфиров канифоли . . . . .	23
Производство кабельной некристаллизующейся канифоли . . . . .	27
Производство полимеризованной канифоли . . . . .	27
Производство гидрированной канифоли . . . . .	30
Производство диспропорционированной канифоли . . . . .	31
Производство канифольно-малеиновых и канифольно-фумаровых продуктов . . . . .	33
Производство резинатов канифоли . . . . .	35
Производство термопластичных клеев . . . . .	37
Производство укрепленного клея и клея-пасты . . . . .	39
Производство антивибрационной смазки . . . . .	40
Другие виды продуктов на основе канифоли . . . . .	42
Продукты переработки терпеновых углеводов . . . . .	42
Камфара . . . . .	42
Терпингидрат и терпинеол . . . . .	47
Окситерпеновая смола, окситерпеновый растворитель, лаки и краски на их основе . . . . .	51
Инсектициды . . . . .	56
Душистые, лекарственные вещества и другие продукты . . . . .	59
Политерпены . . . . .	63
Терпенофенолформальдегидная смола . . . . .	64
Растворители, смазочные масла, средства бытового назначения . . . . .	67
Список рекомендуемой литературы . . . . .	71