

О ГИДРИРОВАНИИ α -ПИНЕНА ПРИ ГИДРОДЕСУЛЬФАЦИИ СКИПИДАРА НА БЛОЧНОМ ВЫСОКОПОРИСТОМ ЯЧЕИСТОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

А.С. Новоселов¹, И.А. Козлов², И.С. Ильичев¹, Ю.А. Пинчук³, Л.А. Кузнецов³

¹ Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород, Россия

² Общество с ограниченной ответственностью «Ноатекс», г. Москва, Россия

³ Научно-исследовательский центр «Курчатовский институт» – ИРЕА, г. Москва, Россия

Гидродесульфация скипидара на блочном катализаторе с нанесенным на него Ni и Pd позволяет снизить содержание общей серы в скипидаре до значений ниже 50 ppm. Хорошо известно, что двойные связи, в том числе и кратная связь α -пинена, также могут подвергаться гидрированию, хотя в меньшей степени, чем связь C–S.

С целью контроля содержания α -пинена в процессе гидродесульфации скипидара параллельно с контролем содержания серы в сульфатном скипидаре осуществляли анализ концентрации α -пинена до и после процесса на катализаторе. После гидродесульфации скипидара Братского ЦБК на катализаторе 0,4 % Pd/6,0 % γ -Al₂O₃ при 75 °С, 1,5 МПа потеря α -пинена, вероятнее всего, за счет гидрирования, составляет 5 %. Кроме того, при изменении содержания Pd на катализаторе от 0,2 до 1 % очевидна тенденция уменьшения концентрации α -пинена, что вполне закономерно: увеличение концентрации металла способствует увеличению скорости реакции, в том числе и реакции гидрирования α -пинена. Показано, что при гидродесульфации скипидара Усть-Илимского ЛПК при 1,5 МПа и 120 °С в течение 12 ч в присутствии 10 % Ni на ВПЯК и 7 % ZnO и последующем проведении процесса при 25 °С в течение 5 ч в присутствии 0,4 % Pd и оксида цинка гидрирование α -пинена практически не происходит. Это важно, так как α -пинен является исходным соединением в составе скипидара для получения путём кислотно-каталитической гидратации высококачественных коммерчески востребованных продуктов – соснового масла марок МС-85, МС-95 и парфюмерного терпинеола. Небольшие потери его имеют место при уменьшении концентрации Pd до 0,2 % и увеличении температуры процесса, однако в этом случае содержание серы в конечном продукте значительно. Хороший результат по содержанию серы получен при увеличении содержания Pd до 1 %, при этом не требуется предварительное обессеривание на никелевом катализаторе. Однако в этом случае имеют место заметные потери (более 30 %) основного компонента скипидара – α -пинена.

Результаты, представленные в работе, являются подтверждением селективности реакции каталитического гидрирования в мягких условиях по отношению к связи C–S в сравнении с кратной связью C=C: несмотря на то, что скипидар состоит преимущественно из α -пинена, а содержание серосодержащих соединений в пересчете на общую серу исчисляется в ppm, гидрируется преимущественно связь C–S. Хотя в более жестких условиях удалось получить продукт количественного гидрирования предварительно очищенного от серы скипидара α -пинена – *цис*-пинана.

Ключевые слова: сульфатный скипидар, α -пинен, гидродесульфация, высокопористые ячеистые катализаторы, селективность.

Введение

В последние годы возобновляемые источники сырья все больше привлекают к себе внимания ученых в связи с резким ростом потребления нефти и газа [1–3]. Это в полной мере относится к химии леса, в том числе, к высококвалифицированной переработке отходов и побочных продуктов лесного хозяйства. Сульфатный скипидар (далее скипидар) является побочным продуктом при производстве древесной целлюлозы из смолистой древесины сульфатным способом. В серии работ обоснована технология глубокой переработки скипидара до высококачественных коммер-

чески востребованных продуктов на мировом и отечественном рынках, таких как сосновое масло марок МС-85, МС-95 и парфюмерный терпинеол [4–8]. При разработке такой технологии в первую очередь необходимо было оптимизировать способ удаления остатков серосодержащих соединений из скипидара-сырца (согласно ТУ 13-0281078-36-89 даже в высшем сорте содержание серы до 2000 ppm) для улучшения органолептических характеристик (добиться отсутствия резкого запаха серосодержащих соединений). Это достигается при содержании серы в скипидаре менее 100 ppm. Принципиальная возможность получения такого скипидара показана при гидродесульфации на высокопористых ячеистых катализаторах (ВПЯК) [4, 9–12]. Особенности извлечения производных серы различными методами изучаются и при десульфации нефти [13–19]. Тем не менее селективное гидрообессеривание не исключает частичного гидрирования углеводородов с кратной связью, в том числе α -пинена [14, 15, 19]. Последний является основным компонентом сульфатного скипидара, из которого путем кислотного-каталитического гидратации получают целевые продукты: сосновое масло МС-85, МС-95 и парфюмерный терпинеол [5].

Целью данной работы является анализ изменений концентрации α -пинена в процессе гидродесульфации сульфатного скипидара. Главной задачей стал контроль содержания α -пинена до и после процесса гидродесульфации при различных параметрах.

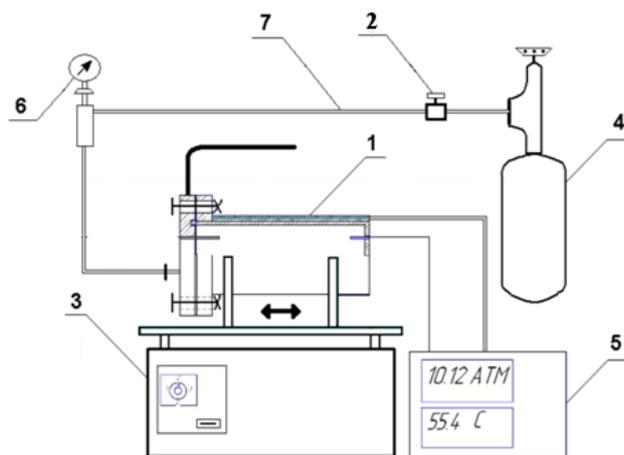
Экспериментальная часть

Изготовление катализатора

В работе применяли ВПЯК [19–21], которые состоят из следующих компонентов:

- керамической реплики, полученной дублированием полимерной матрицы;
- активной подложки для развития поверхности;
- каталитически активного слоя (металла).

Для нанесения активной подложки использовали метод пропитки. В качестве пропиточного раствора использовали золь оксидов алюминия [22]. Изготовление подложек проводили следующим образом: после нанесения золя оксида алюминия образцы, содержащие влагу, подсушивали на воздухе, давая избытку золя стечь с ВПЯК. Затем сушили в сушильном шкафу при температуре 100–120 °С в течение 2 ч. При обжиге за счет термической диссоциации, а также фазовых переходов образуется активное покрытие. Условия прокаливания определяют средний диаметр пор и удельную поверхность носителя. Прокаливание полученных образцов проводили в муфельной печи с полезным объемом камеры 6 л при 550 °С в течение 2–4 часов. Количество активного компонента подложки доводили до 5,5–7,0 масс. %. Для нанесения каталитически активного компонента использовали метод пропитки [23, 24]. Пропитку осуществляли растворами хорошо растворимых солей металлов, как правило, нитратов, которые при обжиге легко разлагаются на оксид металла и легколетучий газ. Нанесение никеля на подложку проводили следующим образом. Использовали приготовленный раствор шестиводного нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, которым пропитывали керамические образцы с нанесенной активной подложкой $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. После нанесения раствора образцы, содержащие влагу, подсушивали на воздухе, давая избытку раствора стечь. Затем сушили в сушильном шкафу при температуре 100–120 °С в течение 2 ч. Прокаливание полученных образцов проводили в муфельной печи с полезным объемом камеры 6 л при 500 °С в течение 2–4 ч. Количество каталитически активного компонента доводили до 10,0 масс. % в пересчете на никель. Поскольку после обжига нитрат никеля разлагался до NiO, который не является каталитически активным, полученные катализаторы восстанавливали в газовой печи в атмосфере водорода (2–3 бар) при температуре 500 °С в течение 6–8 часов. Нанесение палладия на подложку проводили следующим образом. Использовали вновь приготовленный раствор нитрата палладия $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, которым пропитывали керамические образцы с нанесенной активной подложкой $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. После нанесения раствора образцы, содержащие влагу, подсушивали на воздухе, давая избытку раствора стечь. Затем сушили в сушильном шкафу при температуре 100–120 °С в течение 2 ч. Прокаливание полученных образцов проводили в муфельной печи с полезным объемом камеры 6 л при 500 °С в течение 2–4 часов. Количество каталитически активного компонента доводили до 0,2–1,0 масс. % в пересчете на палладий. В отличие от NiO, PdO восстанавливается до металла в атмосфере водорода уже при небольшом нагреве, поэтому он не требует предварительного восстановления в специальной газовой печи. Проведение процессов обработки лесохимических продуктов осуществляли на лабораторной установке Shaker (см. рисунок).



Принципиальная схема лабораторной установки Shaker:
 1 – реактор; 2 – вентиль; 3 – вибростол; 4 – баллон с газом;
 5 – блок управления; 6 – манометр; 7 – газовая линия

Методика проведения эксперимента

С помощью мерного цилиндра отмеряют 100 мл скипидара и загружают в реактор. Предварительно взвешенный катализатор помещают в реактор 1 и фиксируют его специальным крепежом. При необходимости в реактор также помещают предварительно взвешенный сорбент ZnO. Фланец реактора герметизируют с помощью прокладки из граффлекса. Закрывают крышку реактора с помощью болтов. Для удаления воздуха из реактора делают 3–4 продувки водородом или азотом из баллона при давлении 0,2–0,3 МПа. Создают необходимое давление водорода или азота, которое контролируют с помощью манометра и блока управления. При помощи блока управления программируют температуру, при которой следует вести реакцию. Включают нагрев и перемешивание при помощи блока управления. Реакцию ведут в течение необходимого времени, затем перемешивание останавливают и охлаждают реактор. Реактор вскрывают, отбирают пробы для анализа или полностью разгружают. Катализатор вынимают из реактора, высушивают, взвешивают и при необходимости регенерируют. Анализ скипидара на содержание серы проводили по методике ГОСТ Р-51947. Количественный анализ состава скипидара и продуктов реакции проводили методом газовой хроматографии на приборе «Кристалл-Люкс 4000М» с пламенно-ионизационным детектором. Капиллярная колонка ZB-1 длиной 30 м и внутренним диаметром 0,25 мм; неподвижная фаза ZB-1; толщина слоя фазы 0,25 мкм; температура испарителя – 250 °С, детектора – 250 °С; программирование температуры колонки от 50 (выдержка при начальной температуре – 5 минут) до 240 °С со скоростью 4 градуса в минуту; расход газа-носителя азота – 20 мл/мин; расход водорода – 60 мл/мин; расход воздуха – 470 мл/мин.

Результаты и их обсуждение

Ранее было установлено, что гидродесульфация скипидара на блочном ВПЯК с нанесенным на него Ni и Pd позволяет понизить содержание общей серы (всех серосодержащих соединений в пересчете на серу) в скипидаре до значений ниже 50 ppm. В качестве исходных были использованы образцы скипидара Братского ЦБК и Усть-Илимского ЛПК ОАО «Группа «Илим», различающиеся по исходному содержанию серы [4]. Хорошо известно [14, 15, 19], что двойные связи, в том числе и кратная связь α -пинена, также могут подвергаться гидрированию (схема 1), хотя в меньшей степени, чем связь C–S.

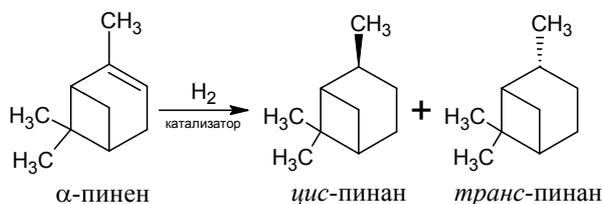


Схема 1

В связи с этим было необходимо провести анализ изменений концентрации α -пинена до и после процесса гидродесульфации сульфатного скипидара. Ранее было показано, что гидрообессеривание скипидара Братского ЦБК на катализаторе 0,4 % Pd/6,0 % γ -Al₂O₃ при 75 °С, 1,5 МПа приводит к снижению содержания серы от 24 ppm в исходном образце до 7–10 ppm, а для скипидара Усть-Илимского ЛПК лучшие результаты получены при гидрировании скипидара при 1,5 МПа при 120 °С в течение 12 ч в присутствии 10 % Ni на ВПЯК и 7 % ZnO и последующем гидрировании при 25 °С в течение 5 ч в присутствии 0,4 % Pd и ZnO, которые позволяют снизить содержание серы с 149 до 49–51 ppm. Увеличение содержания Pd до 1 % позволяет максимально снизить содержание сернистых соединений в скипидаре Усть-Илимского ЛПК, при этом не требуется предварительное обессеривание на никелевом катализаторе [4].

С целью контроля содержания α -пинена в процессе гидродесульфации скипидара Братского ЦБК параллельно с контролем содержания серы в сульфатном скипидаре осуществляли анализ концентрации α -пинена до и после процесса на катализаторе Pd/ γ -Al₂O₃ при 75 °С, 1,5 МПа. Соотношение компонентов катализатора брали аналогичное ранее проведенному процессу, т. е. 0,4 % Pd/6,0 % γ -Al₂O₃, а также с меньшим и большим содержанием Pd. Результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1
Данные о содержании α -пинена до и после гидродесульфации в скипидаре Братского ЦБК
(Pd /6,0% γ -Al₂O₃ при 75 °С, 1,5 МПа, 2,5 часа)

№ п/п	Содержание Pd, %	Содержание α -пинена в скипидаре,		Содержание серы, ppm
		%	% к исходному	
1*	–	77,4	–	24
2	0,2	74,2	96	16
3	0,4	73,8	95	7–10
4	1,0	72,8	94	7–10

* исходный сульфатный скипидар.

Согласно данным, приведенным в табл. 1, после гидродесульфации в оптимальных условиях потеря α -пинена, вероятнее всего, за счет гидрирования, составляет 5 %. Кроме того, при изменении содержания Pd на катализаторе от 0,2 до 1 % очевидна тенденция уменьшения концентрации α -пинена, что вполне закономерно: увеличение концентрации металла способствует увеличению скорости реакции [13–15], в том числе и реакции гидрирования α -пинена.

Аналогичные исследования проведены для скипидара Усть-Илимского ЛПК при гидрировании скипидара при 1,5 МПа при 120 °С в течение 12 ч в присутствии 10 % Ni на ВПЯК и 7 % ZnO и последующем гидрировании при 25 °С в течение 5 ч в присутствии 0,4 % Pd и оксида цинка (табл. 2, строки 1, 2).

Таблица 2
Данные о содержании α -пинена до и после гидродесульфации в скипидаре Усть-Илимского ЛПК
(Ni/ZnO при 120 °С в течение 12 ч и Pd/ZnO при 25 °С в течение 5 ч, 1,5 МПа)

№ п/п	Содержание, %		Содержание α -пинена в скипидаре,		Содержание серы, ppm
	Pd	Ni	%	% к исходному	
1*	–	–	88,6	–	149
2**	0,2	10	88,4	~ 100 (99,8)	68
3	0,4	10	88,2	99	49–51
4**	–	10	88,4	~ 100(99,8)	81
5	1,0	–	60,0	68	15

* исходный сульфатный скипидар.

** температура гидродесульфации на палладиевом катализаторе 75 °С.

Представленные в табл. 2 (строки 1, 2) данные свидетельствуют о том, что при выбранном режиме гидродесульфации скипидара (1,5 МПа при 120 °С в течение 12 ч в присутствии 10 % Ni на ВПЯК и 7 % ZnO и последующем гидрировании при 25 °С в течение 5 ч в присутствии 0,4 % Pd и оксида цинка) [4] гидрирования α -пинена практически не происходит. Небольшие потери его имеют место при уменьшении концентрации Pd до 0,2 и увеличении температуры процесса (табл. 2, строка 3), однако в этом случае содержание серы в конечном продукте значительно больше. Ана-

логично и без использования палладиевого катализатора (табл. 2, строка 4). Хороший результат по содержанию серы получен при увеличении содержания Pd до 1 %, при этом не требуется предварительное обессеривание на никелевом катализаторе (табл. 2, строка 5). Однако в этом случае имеют место заметные потери, более 30 %, основного компонента скипидара – α -пинена. Такой режим нельзя рекомендовать для использования в процессе, конечный результат которого нацелен на получение продукта кислотно-каталитической гидратации α -пинена.

Результаты, представленные в работе являются подтверждением известного факта заметной селективности реакции каталитического гидрирования в мягких условиях по отношению к связи S–C в сравнении с кратной связью C=C [13–15]: несмотря на то, что скипидар состоит преимущественно из α -пинена (см. табл. 1, столбец 3; табл. 2, столбец 4), а содержание серосодержащих соединений в пересчете на общую серу исчисляется в ppm, гидрируется преимущественно связь S–C. Хотя в более жестких условиях (температура 110 °C, давление 1,1 МПа, катализатор 2,5 % Pd с подложкой ZnO, нанесенной на γ -Al₂O₃, 2 ч) авторам [25] удалось получить продукт количественного гидрирования предварительно очищенного от серы скипидара Усть-Илимского ЛПК (1,5 МПа при 120 °C в течение 12 ч в присутствии 10 % Ni на ВПЯК и 7 % ZnO и последующем гидрировании при 25 °C в течение 5 ч в присутствии 0,4 % Pd и оксида цинка) α -пинена – *цис*-пинана.

Выводы

1. Анализ содержания α -пинена до и после процесса гидродесульфации скипидара с различным исходным содержанием общей серы показал, что в ранее предложенных условиях гидродесульфации изменение концентрации α -пинена незначительно:

– для скипидара Братского ЦБК на катализаторе 0,4 % Pd/ 6,0 % γ -Al₂O₃ при 75 °C, 1,5 МПа – 5 %;

– для скипидара Усть-Илимского ЛПК при 1,5 МПа при 120 °C в течение 12 ч в присутствии 10 % Ni на ВПЯК и 7 % ZnO и последующем гидрировании при 25 °C в течение 5 ч в присутствии 0,4 % Pd и оксида цинка – 0,2 %.

2. Увеличение содержания Pd до 1 % на катализаторе при обессеривании скипидара Усть-Илимского ЛПК, хотя и не требует предварительной гидродесульфации на никелевом катализаторе и заметно больше уменьшает долю серосодержащих соединений в скипидаре, не может быть рекомендовано для реализации в технологии, так как при этом более чем на 30 % гидрируется основной компонент скипидара – α -пинен.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Новые материалы и ресурсосберегающие технологии» НИИХ ННГУ.

Литература

1. Возобновляемые источники сырья и полимеры на их основе / А.М. Каратеев, Д.А. Литвинов, А.Г. Корягин и др. // Путь науки. – 2014. – № 6. – С. 15–21.

2. Энергоносители из возобновляемого сырья. Химические аспекты / С.Д. Варфоломеев, И.И. Моисеев, Б.Ф. Мясоедов // Вестник российской академии наук. – 2009. – Т. 79, № 7. – С. 595–604.

3. Сибикин, Ю.Д. Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии: учебное пособие / Ю.Д. Сибикин, М.Ю. Сибикин. – М.: КНОРУС, 2010. – 232 с.

4. Глубокая очистка скипидара от сернистых соединений / И.С. Ильичев, А.Б. Радбиль, А.А. Шалашова и др. // Вестник Нижегородского университета. – 2014. – Вып. 1. – Ч. 1. – С. 110–114.

5. Физико-химические закономерности получения монотерпеновых спиртов и оценка их биологической активности / А.Б. Радбиль, Т.И. Долинский, А.С. Новоселов и др. // Химия растительного сырья. – 2014. – № 4. – С. 235–242.

6. Получение парфюмерного терпинеола высокого качества методом противоточной кристаллизации / А.Б. Радбиль, Т.И. Долинский, А.С. Новоселов и др. // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. – 2014. – Вып. 209. – С. 230–240.

7. Разработка условий получения слабоокрашенного соснового масла / Т.И. Долинский, И.С. Ильичев, А.А. Шалашова и др. // Химия растительного сырья. – 2015. – № 2. – С. 155–159.

8. Факторы, влияющие на цветность соснового масла / Е.С. Тюрмина, Е.Ю. Севериновская, Е.А. Маврина, М.А. Лазарев, А.С. Новоселов и др. // *Аграрный научный журнал*. – 2016. – № 3. – С. 67–70.
9. Очистка сульфатного скипидара от сероорганических соединений / А.И. Козлов, А.В. Беспалов, В.Н. Грунский и др. // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2009. – № 2(95). – С. 71–74.
10. Гидродесульфуризация сульфатного скипидара на блочном палладиевом катализаторе со сверхкислой подложкой, полученной из золя гидроксида циркония / О.В. Стародубцева, А.С. Новоселов, А.И. Козлов, В.Н. Грунский // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2010. – № 2 (107). – С. 60–64.
11. Разработка методов удаления производных серы из скипидара с использованием окислителей / Е.С. Тюрмина, Е.А. Маврина, А.С. Новоселов и др. // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. – 2015. – № 4 (15). – С. 56–61.
12. Гидрирование некоторых непредельных циклических терпеновых углеводородов на высокопористом ячеистом палладиевом катализаторе / А.В. Игнатов, И.А. Козлов, Л.А. Кузнецов и др. // *Вестник Башкирского университета*. – 2015. – Т. 20, № 4. – С. 1231–1235.
13. Орочко, Д.И. Гидрогенизационные процессы в нефтепереработке / Д.И. Орочко, А.Д. Сулимов, Л.Н. Осипов. – М.: Химия, 1971. – 352 с.
14. Максимов, Н. Глубокая гидроочистка нефтяного сырья: высокоактивные катализаторы / Н. Максимов, Н. Томина. – LAP Lambert Academic Publishing, 2011. – 192 с.
15. Солодова, Н.Л. Гидроочистка топлив: учебное пособие / Н.Л. Солодова, Н.А. Терентьева. – Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2008. – 103 с.
16. Recent advances of sodium borohydride reduction in coal water slurry desulfurization: integration of chemical and electrochemical reduction / Yafei Shen, Xunyu Liu, Tonghua Sun et al. // *The Royal Society of Chemistry*. – 2012. – № 2. – P. 8867–8882.
17. A review of electrochemical desulfurization technologies for fossil fuels / Vincent Lam, Guangchun Li, Chaojie Song et al. // *Fuel Processing Technology*. – 2012. – № 98. – P. 30–38.
18. Исследование гидрообессеривания фракций дизельного топлива на алюмоникельмолибденовом катализаторе / К.Б. Рудяк, Б.Л. Лебедев, С.А. Логинов, Н.В. Некрасов // *Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт*. – 2014. – № 7. – С. 3–7.
19. Патент № 2322292 Российская Федерация, МПК В01J23/44, В01J21/06, В01J35/10, С10G45/10. Катализатор для гидроочистки бензиновых фракций и способ его приготовления / А.И. Козлов, В.Н. Грунский, А.В. Беспалов, В.А. Колесников, И.А. Козлов, Г.М. Абдрахманова, Е.А. Чернышева. – № 2006145442/04. – заявл. 21.12.2006, опубл. 20.04.2008. – Бюл. № 11. – 6 с.
20. Козлов, А.И. Блочные ячеистые катализаторы в жидкофазных процессах восстановления и нитрования ароматических соединений: дис. ... д-ра техн. наук. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2006. – 361 с.
21. Козлов, А.И., Блочные ячеистые катализаторы и перспективы их использования в химии и технологии / А.И. Козлов, В.Л. Збарский, В.Н. Грунский. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2009. – 119 с.
22. Патент № 2294317 Российская Федерация, МПК С04В38/00; С04В35/10. Способ изготовления высокопористых ячеистых керамических изделий / А.И. Козлов, А.Ф. Куимов, Е.С. Лукин, Н.В. Ходов. – № 2004129682/03. – заявл. 14.10.2004, опубл. 27.02.2007. – Бюл. № 6. – 6 с.
23. Патент 2329866 Российская Федерация, МПК В01J23/44; В01J21/04; В01J21/06; С09F1/04. Высокопористый ячеистый катализатор с кислотными свойствами для модифицирования канифоли / А.И. Козлов, В.Н. Грунский, А.В. Беспалов, И.А. Козлов, В.П. Градов, Н.В. Ходов, А.Ф. Куимов, Т.И. Долинский. – № 2007115148/04, заявл. 23.04.2007, опубл. 27.07.2008. – Бюл. № 21. – 6 с.
24. Патент РФ. № 2473386. МПК В01J37/02; В01J37/08; В01J23/44; С07В31/00. Способ получения катализатора для жидкофазного восстановления органических веществ / А.И. Козлов, В.Л. Збарский, И.А. Козлов, В.В. Козлова, Л.А. Кузнецов, Ю.А. Пинчук, М.А. Петрова. – № 2011153098/04, заявл. 27.12.2011, опубл. 27.01.2013. – Бюл. № 3. – 5 с.
25. Получение *цис*-пинена путем гидрирования скипидара в растворе этанола / И.А. Козлов, А.В. Игнатов, Л.А. Кузнецов и др. // *Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация*. – 2016. – № 1. – С. 11–15.

Новоселов Артемий Сергеевич – аспирант кафедры органической химии, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23. E-mail: snova1983@yandex.ru

Козлов Иван Александрович – кандидат технических наук, генеральный директор, ООО «Ноатекс», 125367, г. Москва, ул. Габричевского, д. 5, к. 10. E-mail: noateq@gmail.com

Ильичев Илья Сергеевич – кандидат химических наук, старший научный сотрудник НИИХ, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23. E-mail: i.ilichev@orgkhim.com

Пинчук Юрий Анатольевич – старший инженер, Научно-исследовательский центр «Курчатовский институт» – ИРЕА, 123182, г. Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1. E-mail: yuri.pinchuk85@mail.ru

Кузнецов Леонид Александрович – старший инженер, Научно-исследовательский центр «Курчатовский институт» – ИРЕА, 123182, г. Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1. E-mail: kuznetcov@mail.ru

Поступила в редакцию 20 февраля 2018 г.

DOI: 10.14529/chem180203

ABOUT THE HYDROGENATION OF α -PINENE IN THE CASE OF TURPENTINE HYDRODESULFURIZATION ON A HIGHLY POROUS BLOCK CELL CATALYST

A.S. Novoselov¹, snova1983@yandex.ru

I.A. Kozlov², noateq@gmail.com

I.S. Il'ichev¹, i.ilichev@orgkhim.com

Yu.A. Pinchuk³, yuri.pinchuk85@mail.ru

L.A. Kuznetsov³, kuznetcov@mail.ru

¹ *Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod, Nizhny Novgorod, Russian Federation*

² *The limited liability company "Noateq", Moscow, Russian Federation*

³ *National Research Centre "Kurchatov Institute" – IREA, Moscow, Russian Federation*

Hydrodesulfurization of turpentine on a block catalyst with Ni and Pd applied to it allows reducing the content of total sulfur in turpentine to values below 50 ppm. It is well known that double bonds, including the multiple bond of α -pinene, may also be hydrogenated, although to a lesser extent than the C–S bond.

In order to control the content of α -pinene in the hydrodesulfurization process for turpentine in parallel with the control of sulfur content in sulfated turpentine the concentrations of α -pinene were found before and after the catalyzed process. After hydrodesulfurization of turpentine from Bratsk PPM on the catalyst 0.4 %Pd/6.0 % γ -Al₂O₃ at 75 °C and 1.5 MPa the loss of α -pinene was 5 %, most likely due to hydrogenation. In addition, when the Pd content in the catalyst varies from 0.2 to 1 %, the tendency of decreasing the α -pinene concentration is obvious, which is quite natural: an increase in the metal concentration contributes to an increase in the reaction rate, including the α -pinene hydrogenation reaction. It is shown that at hydrodesulfurization of turpentine from Ust-Ilimsk PPM at 1.5 MPa and 120 °C during 12 h in the presence of 10 % Ni and 7 % of ZnO and the subsequent implementation of the process at 25 °C for 5 h in the presence of 0.4 % Pd and zinc oxide the hydrogenation of α -pinene does not take place. This is important because α -pinene is a starting compound in the composition of turpentine used to obtain high-quality commercially viable products – pine oil of grades MS-85, MS-95 and the perfume terpineol – by acid-catalytic hydration. Small loss takes place upon decrease of the Pd concentration to 0.2 % and the increase in process temperature; however, in this case, the sulfur content in the final product is significant. A good result on the sulfur content was obtained by increasing the Pd content to 1 %, with no preliminary desulfurization on the nickel

catalyst. However, in this case there are noticeable losses, more than 30 %, of the main component of turpentine – α -pinene.

The results presented in the paper confirm the selectivity of the catalytic hydrogenation reaction under mild conditions in relation to the C–S bond in comparison with the multiple C=C bond: despite the fact that the turpentine consists mainly of α -pinene, and the content of sulfur-containing compounds in terms of total sulfur is present in ppm, the C–S bond is mainly hydrogenated. Under more severe conditions it was possible to obtain a product of quantitative hydrogenation of α -pinene in turpentine from Ust-Ilimsk PPM, pre-purified from sulfur, namely, *cis*-pinane.

Keywords: sulfated turpentine, α -pinene, hydrodesulfurization, highly porous cellular catalysts, selectivity.

References

1. Karateyev A.M., Litvinov D.A., Koryagin A.G., Kalkamanova A.S. [Renewable Raw Material Sources and Raw Material-Based Polymers]. *Put' nauki*. [The Path of Science]. 2014, no. 6, pp. 15–21. (in Russ.)
2. Varfolomeyev S.D., Moiseyev I.I., Masoyedov B.F. [Energy from Renewable Raw Materials Chemical Aspects]. *Vestnik Rossiyskoy Akademii Nauk* [Herald of the Russian Academy of Sciences]. 2009, vol. 79, no. 7, pp. 595–604. (in Russ.)
3. Sibikin Yu. D., Sibikin M.Yu. *Netraditsionnyye vozobnovlyayemyye istochniki energii: uchebnoye posobiye* [Alternative and Renewable Energy Sources: a Tutorial]. Moscow, KNORUS Publ., 2010. 232 p.
4. Il'ichev I.S., Radbil' A.B., Shalashova A.A., Mavrina, E.A., Kozlov I.A., Ignatov A.V., Semenycheva L.L. [Deep Purification of Turpentine from Sulfur Compounds]. *Vestnik Nizhegorodskogo Universiteta* [Bulletin of the University of Nizhny Novgorod], 2014, no. 1(1), pp. 110–114. (in Russ.)
5. Radbil' A.B., Dolinskiy T.I., Novoselov A.S., Mavrina E.A., Shalashova A.A., Il'ichev I.S., Sulimov A.V., Smirnov V.F., Smirnova O.N. [Physico-chemical Regularities in the Production of Monoterpene Alcohols and an Assessment of Their Biological Activity] *KHimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of Plant Raw Materials], 2014, no. 4, pp. 235–242. (in Russ.)
6. Radbil' A.B., Dolinskiy T.I., Novoselov A.S., Mavrina E.A., Shalashova A.A., Il'ichev I.S., Semenycheva L.L. [Production of Perfumery Terpeneol of High Quality by the Countercurrent Crystallization Method]. *Izvestiya Sankt-Peterburgskoy Lesotekhnicheskoy Akademii* [Proceedings of the St. Petersburg Forestry Academy], 2014, no. 209, pp. 230–240. (in Russ.)
7. Dolinskiy T.I., Il'ichev I.S., Shalashova A.A., Novoselov A.S., Mavrina E.A., Semenycheva L.L. [Development of Conditions for Obtaining Lightly Colored Pine Oil]. *KHimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of Plant Raw Materials], 2015, no. 2, pp. 155–159. (in Russ.)
8. Tyurmina E.S., Severinovskaya E.Yu., Mavrina E.A., Lazarev M.A., Novoselov A.S., Semenycheva L.L. [Factors Affecting the Chromaticity of Pine Oil]. *Agrarnyy nauchnyy zhurnal* [Agrarian Scientific Journal], 2016, no. 3, pp. 67–70. (in Russ.)
9. Kozlov A.I., Bepalov A.V., Grunskiy V.N. [Purification of Sulfate Turpentine from Sulfur-organic Compounds]. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii*. [Advances in Chemistry and Chemical Technology]. 2009, no. 2 (95), pp. 71–74. (in Russ.)
10. Starodubtseva O.V., Novoselov A.S., Kozlov A.I., Grunskiy V.N. [The Hydrodesulfurization of Sulfate Turpentine on the Block Palladium Catalyst with Superacidic Substrate Derived from Sol of Zirconium Hydroxide]. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii*. [Advances in Chemistry and Chemical Technology]. 2010, no. 2 (107), pp. 60–64. (in Russ.)
11. Tyurmina E.S., Mavrina E.A., Novoselov A.S. [Development of methods for removal of sulphur derivatives from turpentine using oxidants]. *Izvestiya vuzov. Prikladnaya khimiya i biotekhnologiya*. [The News of High School. Applied chemistry and biotechnology]. 2015, no. 4, pp. 56–61. (in Russ.)
12. Ignatov A.V., Kozlov I.A., Kuznetsov L.A. [The Hydrogenation of Some Unsaturated Cyclic Terpene Hydrocarbons in Highly Porous Cellular Palladium Catalyst]. *Vestnik Bashkirskogo universiteta*. [Bulletin of State University of Bashkortostan]. 2015, vol. 20, no. 4, pp. 1231–1235. (in Russ.)
13. Orochko D.I., Sulimov A.D., Osipov L.N. *Gidrogenizatsionnyye processy v neftepererabotke* [Hydrogenation Processes in Oil Refining]. Moscow, Chemistry, 1971. 352 p.

14. Maksimov N., Tomina N. *Glubokaya gidroochistka nefryanogo syr'ya: vysokoaktivnyye katalizatory* [Deep Hydrotreatment of Petroleum Feedstocks: Highly Active Catalysts]. Lambert Academic Publishing, 2011. 192 p.
15. Solodova N.L., Terent'eva N.A. *Gidroochistka topliv* [Hydrotreatment of Fuels]. Kazan', Publ. Kazan State Technological University, 2008, 103 p.
16. Yafei Shen, Xunyue Liu, Tonghua Sun, Jinping Jiaa. Recent Advances of Sodium Borohydride Reduction in Coal Water Slurry Desulfurization: Integration of Chemical and Electrochemical Reduction. et al. The Royal Society of Chemistry. 2012, no. 2, pp. 8867–8882. DOI: 10.1039/c2ra20884a
17. Vincent Lam, Guangchun Li, Chaojie Song, Jinwen Chen, Craig Fairbridge, Rob Hui, Jiujun Zhang. A Review of Electrochemical Desulfurization Technologies for Fossil Fuels. *Fuel Processing Technology*. 2012, no. 98. pp. 30–38. DOI:10.1016/j.fuproc.2012.01.022
18. Rudyak K.B., Lebedev B.L., Loginov S.A., Nekrasov N.V. [Study of Hydrodesulfurization of the Fractions of Diesel Fuel on Aluminium-Nickel-Molybdenum Catalyst]. *Neftepererabotka i neftekhi-miya*. [Oil Refining and Petrochemicals]. 2014, no. 7, pp. 3–7.
19. Kozlov A.I., Grunskiy V.N., Bepalov A.V., Kolesnikov V.A., Kozlov I.A., Abdrahmanova G.M., Chernysheva E.A. *Katalizator dlya gidroochistki benzinovykh fraktsiy sposob ego prigotovleniya*. [A Catalyst for Hydrotreating of Gasoline Fractions and Method of its Preparation]. Patent RF no. 2322292, 2008.
20. Kozlov A.I. *Blochnyye yacheistyye katalizatory v zhidkofaznykh protsessakh vosstanovleniya i nitrovaniya aromaticheskikh soyedineniy*. [Block Cellular Catalysts in Liquid-Phase Processes of Reduction and Nitration of Aromatic Compounds]. Dis. d-ra tekhn. nauk. Moscow, RKHTU im. D.I. Mendeleeva, 2006. 361 p.
21. Kozlov A.I., Zbarskiy V.L., Grunskiy V.N. *Highly porous cellular catalyst with acidic properties for modifying rosin* [Block Cellular Catalysts and Prospects of Their Use in Chemistry and Technology]. Moscow, RKHTU im. D.I. Mendeleeva, 2009. 119 p.
22. Kozlov A.I., Kuimov A.F., Lukin E.S., Khodov N.V. *Sposob izgotovleniya vysokoporistykh yacheistykh keramicheskikh izdeliy* [Method of Highly Porous Cellular Products Manufacturing] Patent RF, no. 2294317, 2007.
23. Kozlov A.I., Grunskiy V.N., Bepalov A.V., Kozlov I.A., Gradov V.P., Hodov N.V., Kuimov A.F., Dolinskij T.I. *Vysokoporistyj yacheistyj katalizator s kislotnymi svojstvami dlya modificirovaniya kanifoli* [Highly Porous Cellular Catalyst with Acidic Properties for Modifying Rosin]. Patent RF no. 2329866, 2008.
24. Kozlov A.I., Zbarskiy V.L., Kozlov I.A., Kozlova V.V., Kuznecov L.A., Pinchuk Yu.A., Petrova M.A. *Sposob polucheniya katalizatora dlya zhidkofaznogo vosstanovleniya organicheskikh veshchestv* [Method for the Preparation of a Catalyst for Liquid-phase Reduction of Organic Substances]. Patent RF, no. 2473386, 2013.
25. Kozlov I.A., Ignatov A.V., Kuznecov L.A., Pinchuk Yu.A., Radbil' A.B., Il'ichev I.S., Shalashova A. A., Mavrina E. A. *Polucheniye tsis-pinana putyom gidrirovaniya skipidara v rastvore etanola* [Preparation of cis-Pinane by Hydrogenation of Turpentine in a Solution of Ethanol] *Vestnik VGU, seriya: Khimiya. Biologiya. Farmaciya* [Bulletin of VSU, series: Chemistry. Biology. Pharmacy], 2016, no. 1, pp. 11–15.

Received 20 February 2018

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

О гидрировании α -пинена при гидродесульфации скипидара на блочном высокопористом ячеистом катализаторе / А.С. Новоселов, И.А. Козлов, И.С. Ильичев и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2018. – Т. 10, № 2. – С. 24–32. DOI: 10.14529/chem180203

FOR CITATION

Novoselov A.S., Kozlov I.A., Il'ichev I.S., Pinchuk Yu.A., Kuznetsov L.A. About the Hydrogenation of α -Pinene in the Case of Turpentine Hydrodesulfurization on a Highly Porous Block Cell Catalyst. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2018, vol. 10, no. 2, pp. 24–32. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem180203