

УДК 630.86:676.085.4+676.082:547.596

А.Б. Радбиль, И.С. Ильичев, А.А. Шалашова, Л.Л. Семенычева

СУЛЬФАТНЫЙ СКИПИДАР КАК ВОЗОБНОВЛЯЕМОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ ХИМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

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

В обзоре проведен анализ научной и технической литературы по проблеме глубокой переработки скипидара, как жидкофазного отхода лесной промышленности. Показано, что в настоящее время скипидар может быть использован для получения новых материалов, имеющих высокие потребительские свойства: парфюмерного терпинеола, фармакопейного терпингидрата, масел-дезинфектантов и т.п.

Введение

Целлюлозно-бумажная промышленность наряду с гидролизным и лесохимическим производством относится к отраслям химической переработки древесины. Древесина представляет особое богатство. И если площадь лесов земного шара исчисляется в 3,26 млрд. га, то из них в СНГ 738 млн. га [1]. В пределах СНГ тайга и смешанные леса занимают 32,4% площади. В частности, хвойные леса, которые продуцируют смолистые вещества, представляющие собой сложную смесь дитерпеноидов и летучих монотерпенов (скипидар), в Российской Федерации занимают более 400 млн. га, что составляет две трети общей площади лесов [2] и 15,6% общей площади Украины [3]. Запасы древесины РФ (82 млрд кубических метров) превосходят суммарные запасы США и Канады в 3,5 раза и более 80% – это хвойные породы [4]. Объемы производства продукции деревообработки и целлюлозно-бумажной продукции (ЦБП), в частности в РФ, согласно «Прогнозу социально-экономического развития Российской Федерации на 2013 год и плановый период 2014–2015 г» [5] имеют устойчивую тенденцию к увеличению (табл. 1). Индекс по обработке древесины и производству изделий из дерева в первом полугодии 2012 г. по сравнению с первым полугодием 2011 г. составил 102,5%; по целлюлозно-бумаж-

ному производству; издательской и полиграфической деятельности – 106,0%.

При этом ожидается, что к 2015 году темп роста освоения расчетной лесосеки по отношению к 2011 году составит 106,8 процента. В России с января по октябрь 2012 года оборот целлюлозно-бумажных предприятий увеличился на 18,2% до 50,7 млрд. рублей [5]. Оборот компаний, занимающихся обработкой древесины и выпуском деревянных изделий, вырос на 8,3% до 27,7 млрд. рублей. Кроме того в стране на 6,2% увеличились цены на лесную продукцию [6]. Древесное сырье является возобновляемым, но его ресурсы ограничены, соответственно, проблема полного и рационального использования древесины актуальна, в первую очередь, как экологическая. Однако не менее важное значение при этом приобретает разработка новых технологий глубокой переработки отходов с целью получения новых, востребованных на рынке материалов.

В настоящее время сульфатный метод переработки древесины с целью получения целлюлозы является самым распространённым способом в мире. Достоинством метода является возможность использования в нём практически всех пород древесины, а регенерация химикатов делает процесс экономически очень эффек-

Таблица 1
Динамика лесозаготовок и целлюлозно-бумажного производства в Российской Федерации

Наименование	2011 отчет	2012 отчет	прогноз			2015/2011, %
			2013	2014	2015	
Лесоматериалы необработанные	102,1	103,2	106,3	106,6	106,8	124,9
Целлюлозно-бумажное производство; издательская и полиграфическая деятельность	101,8	102,8	103,2	103,9	104,1	114,7

© А.Б. Радбиль, И.С. Ильичев, А.А. Шалашова, Л.Л. Семенычева, 2013

тивным. Сульфатный скипидар является органическим отходом такой переработки и в СССР, а позднее и в странах СНГ использовался и используется более всего как органический растворитель [7,8].

Целью данного обзора является анализ научной и технической литературы по проблеме получения конкурентоспособной продукции на основе скипидара как органического отхода лесной промышленности.

Способы очистки скипидара от серусодержащих соединений

Для лесной промышленности представляет интерес переработка твердых и жидкофазных отходов, которые целесообразно перерабатывать с целью дальнейшего использования в самых разнообразных областях.

Жидкофазным отходом сульфатной варки целлюлозы из древесины хвойных пород, в основном, из сосны обыкновенной, ели, лиственницы является сульфатный скипидар. Последний, т.е. скипидар-сырец отгоняется из варочных котлов при сдувах в количестве 8–15 кг на одну тонну целлюлозы. Основное отличие сульфатного скипидара от живичного скипидара, который раньше получали в СССР из живицы различных пород хвойных деревьев, определяемое, главным образом, способом его получения, является присутствие в его составе дурнопахнущих серусодержащих компонентов. В процессе сульфатной варки в результате отщепления метоксильных групп лигнина и взаимодействия их с сульфатом натрия образуются легколетучие метилсернистые соединения, обладающие резким, неприятным запахом. В основном это метилтиол и диметилсульфид. В результате вторичных реакций метилтиола образуется диметилдисульфид. Вместе с водяными парами из варочного котла или черных щелоков выделяются и другие продукты химических реакций: метанол, низкомолекулярные карбоновые кислоты, аммиак, сероводород. Некоторое снижение примесей обеспечивает использование фракционированной конденсации паров сдувки, раздельный сбор и переработка терпентинной и конечной сдувок. Однако основная масса скипидара-сырца, выделенная из парогазов вскипания черного щелока, промывки целлюлозы и конденсатов выпарных станций, требует очистки, и, прежде всего, от серусодержащих соединений [7].

В связи с этим все целлюлозно-бумажные предприятия СНГ (скипидар выпускают ЦБК РФ, Украины и Белоруссии [8]) выпускающие сульфатный скипидар, проводят очистку скипидара-сырца методом ректификации.

Так, например, на Усть-Илимском лесопромышленном комплексе сульфатный скипидар-сырец имеет высокую долю серусодержащих

соединений (до 8%), что обусловлено сбором всего объема сильнозагрязненных конденсатов целлюлозного производства. В таком скипидаре-сырце перед очисткой ректификацией целесообразно снизить их массовую долю до уровня, обеспечивающего эффективность процесса ректификации. Для этого используют предварительную его промывку водой. При этом массовая доля серусодержащих компонентов в скипидаре-сырце снижается на 79,4%. Ректификация облагороженного скипидара-сырца осуществляется по двухколонной схеме. В первой колонне при атмосферном давлении отгоняется головная фракция, оставшийся скипидар подается во вторую колонну ($P=87,2-93,1$ кПа), где отбирается головная фракция – товарный скипидар – и хвостовая – высококипящие соединения [9].

Скипидар как товарный продукт, вырабатываемый различными предприятиями, характеризуют определенным набором физико-химических показателей качества, косвенно отражающими его состав и свойства. Технические требования к живичному скипидару изложены в ГОСТ 1571-82, а к сульфатному скипидару – в ТУ 13-0281078-36-89, которые обобщены в табл. 2. Скипидар характеризуют по внешнему виду, плотности, показателю преломления, интенсивности окраски, температурным интервалам кипения, кислотному числу, массовой доле пиненов и остатка от испарения. Кроме того, сульфатный скипидар характеризуют и по массовой доле общей серы.

Как видно из приведенных в табл. 2 данных, физико-химические показатели качества живичного и сульфатного скипидаров достаточно близки. Однако имеются и существенные отличия, главными из которых являются органолептические свойства (в нормативно-технической документации не предусматриваются), а также массовая доля общей серы. Сульфатный скипидар имеет неприятный запах из-за серосодержащих соединений и, кроме того, содержит недопустимо высокую массовую долю общей серы (0,02–0,05%), в то время как в живичном скипидаре серусодержащие соединения отсутствуют. Эти обстоятельства существенно ограничивают область использования сульфатного скипидара, и делает его вообще непригодным для таких важных синтезов, как: получение душистых веществ, каталитические процессы, получение лекарственных препаратов и многих других.

Выполненные многочисленные исследования, а также мировой опыт показали, что скипидар не имеет ограничений в использовании в том случае, если массовая доля в нем общей серы не превышает 50 ppm (0,005%). Для доочистки сульфатного скипидара от серусодержащих со-

Физико-химические показатели скипидара

Наименование показателя	Скипидар живичный ГОСТ 1571-82, сорт			Скипидар сульфатный очищенный ТУ 13-0281078-36-89, сорт		
	высший	первый	второй	высший	первый	второй
Внешний вид	прозрачная летучая жидкость с характерным запахом, без осадка и воды			прозрачная летучая жидкость без осадка и воды		
Плотность при 20 ⁰ С, г/см ³	0,855–0,863			0,855–0,865		
Показатель преломления, n _D ²⁰	1,465–1,472	1,465–1,475		1,467–1,469	1,467–1,471	1,460–1,471
Интенсивность окраски	не интенсивнее окраски равного по высоте объема раствора сравнения № 1	не интенсивнее окраски равного по высоте объема раствора сравнения № 2		не интенсивнее окраски равного по высоте раствора сравнения № 1	не нормируется	
Температурные пределы перегонки при давлении 760 мм.рт.ст.:						
а – температура начала кипения, ⁰ С, не ниже	не нормируется			154	151	148
б – объемная доля отгона до 155 ⁰ С, % не менее	отсутствие			не нормируется		
в – объемная доля отгона до 170 ⁰ С, %, не менее	92	90	80	94	94	93
Массовая доля α- и β-пинена, %, не менее	60	55	50	65	65	65
Кислотное число, мг КОН/г, не более	0,5	0,5	1,0	0,4	0,4	0,5
Массовая доля остатка от испарения, %, не более	0,5	0,5	0,9	0,5	0,5	0,5
Массовая доля общей серы, %, не более	не нормируется			0,02	0,03	0,05

единений многочисленными авторами были предложены самые разнообразные способы, основанные на действии химических, физических и физико-химических факторов: воздушно-солнечная обработка и аэрация, обработка серной кислотой, щелочами, металлами, их окисями и солями, применение адсорбентов, очистка селективными растворителями, простая и фракционированная перегонка, очистка методом кипячения, разрушение или осаждение сернистых соединений различным окисляющими агентами [10].

Среди всех этих способов, которые подробно рассмотрены в работе [10], окислительный метод очистки скипидарных продуктов от серосодержащих соединений является наиболее предпочтительным. Применение различных

окислителей (кислорода воздуха, перекисей, гипохлоритов и других) приводит к окислению присутствующих в скипидаре меркаптанов и сульфидов до сульфокислот, сульфоксидов и сульфонов, а дисульфидов – до тиолсульфитов, тиолсульфонатов и сульфокислот. Образующиеся высококипящие кислородсодержащие сернистые соединения можно отделить от терпеновых углеводородов методом ректификации.

Авторы [10–12] исследовали процесс очистки сульфатного скипидара и скипидарных продуктов на его основе с использованием в качестве окислителей N-галоидамидов кислот, в частности, наиболее доступных из них: кристаллогидрата натриевой соли хлорамида бензолсульфокислоты (хлорамина Б); кристаллогидрата натриевой соли хлорамидапарахлорбензолсуль-

фокусилоты (хлорамина ХБ); кристаллогидрата натриевой соли хлорамида паратолуолсульфокислоты (хлорамина Т); N-хлорамида уксусной кислоты; N,N-дихлормочевины. Установлено, что предлагаемые окислители позволяют достичь требуемой степени очистки терпеновых углеводородов от серы – массовая доля общей серы не превышает 0,0050%, причем выход очищенного продукта составляет не менее 97%. Полученные результаты были положены в основу разработки технологии производства очищенного сульфатного скипидара высокого качества и ее промышленного освоения в 1994 г. на ОАО «Лесосибирский КЭЗ» (сейчас ЗАО «СЛХЗ»).

Другой эффективный окислительный способ очистки сульфатного скипидара разработан авторами [13]. В этой работе α-пинен с низким содержанием серы получали путем обработки сульфатного скипидара воздухом при 45–55°C в течение 1,5–3,0 ч в присутствии органических перекисных соединений, активных в данном интервале температур, с последующей щелочной промывкой реакционной массы и ректификацией оксидата. На основе данного способа была разработана технология получения очищенного α-пинена и сульфатного скипидара, которая была в свое время внедрена на ОАО «Уральский лесохимический завод» (п. Нейво-Рудянка, Свердловская обл.).

Весьма эффективным, с точки зрения получения высококачественного товарного продукта, но более трудоемким по технологическому оформлению является трехстадийный способ очистки сульфатного скипидара, разработанный авторами [14], который включает предварительную обработку исходного продукта водным щелочным раствором с последующим отделением водно-щелочного слоя от органического слоя и

обработку органического слоя минеральным сорбентом. Предварительную обработку сульфатного скипидара или α-пинена осуществляют 6–12%-ным водным раствором щелочи в количестве 1–5% от массы исходного скипидара или α-пинена при температуре 70–105°C в течение 60–240 мин. Обработку органического слоя сорбентом осуществляют непосредственно после отделения, а после этого органический слой подвергают вакуум-дистилляции, при этом в качестве сорбента используют продукт гидратации диоксида титана 20–30%-ным водным раствором щелочи и последующего разложения полученного титана разбавленной минеральной или органической кислотой (указанный сорбент берут в количестве 0,1–1,0% от массы исходного скипидара или α-пинена). При этом в качестве щелочи используют гидроксид натрия или калия, в качестве минеральной кислоты используют соляную или серную кислоту, а в качестве органической кислоты – муравьиную или уксусную. Органический слой может быть обработан дополнительным сорбентом, в качестве которого используют активированный уголь в количестве 0,1–0,4% от массы исходного скипидара или α-пинена. Такой способ позволяет достичь содержания общей серы в очищенном продукте до 0,005%, а технология его получения («Пинен очищенный» ТУ 2416-024-05788576-96) успешно реализована на ОАО «Оргсинтез» (г. Н. Новгород).

Физико-химические показатели очищенных от серусодержащих соединений скипидарных продуктов, выпускаемых ведущими отечественными лесохимическими предприятиями, обобщены в табл. 3.

Следует отметить, что, несмотря на отсутствие нормирования показателя массовой доли

Таблица 3

Физико-химические показатели очищенных продуктов на основе сульфатного скипидара

Производитель	ОАО «Лесосибирский КЭЗ» (г. Лесосибирск)		ОАО «Оргсинтез» (г. Н. Новгород)
Наименование показателя	Пинен технический сульфатный очищенный, ТУ 13-00281074-268-96, сорт		«Пинен очищенный» ТУ 2416-024-05788576-96
	высший	первый	
Внешний вид	прозрачная летучая жидкость без осадка и воды		бесцветная, прозрачная летучая жидкость с характерным запахом, без осадка и воды
Плотность при 20°C, г/см ³	0,855–0,865	0,855–0,865	0,855–0,860
Показатель преломления, n _D ²⁰	1,465–1,469	1,465–1,469	1,465–1,467
Кислотное число, мг КОН/г, не более	не нормируется		0,2
Температура начала кипения, °C, не ниже	не нормируется		154
Объем отгона до температуры 162°C, %, не менее	не нормируется		96
Массовая доля α- и β-пинена, %, не менее	94	90	90
Массовая доля остатка от испарения, %, не более	0,1	0,1	не нормируется
Массовая доля общей серы, %, не более	0,005	0,005	не нормируется

общей серы в технических условиях, продукт, выпускаемый ОАО «Оргсинтез», содержит по данным многочисленных анализов центральной заводской лаборатории предприятия от 0,00025 до 0,003% общей серы.

Таким образом, как видно из приведенных данных в табл. 3, сульфатный скипидар после соответствующей очистки от серусодержащих соединений, имеет близкие показатели с живичным скипидаром, а, учитывая отсутствие производства последнего, является доступным сырьем для глубокой переработки с получением разнообразных вторичных продуктов на его основе для нужд национального хозяйства.

Сульфатный скипидар как сырье для получения новых химических материалов

Следует обратить внимание на то, что наряду с увеличением лесоразработок растут объемы отходов производства, в том числе и жидкофазных. Утилизация твердых отходов, в целом, хорошо освоена и имеет четыре направления [15–21]:

- использование отходов для дальнейшего изготовления лесопродуктов;
- переработка в строительные смеси на основе отходов древесины и различных вяжущих;
- переработка в ДКМ (древесно-композиционные материалы);
- энергетическая переработка при помощи газификации, пиролиза, прямого сжигания отходов, переработка в тепловую энергию.

Жидкофазные отходы ЦБП по объему значительно меньше, чем твердые отходы. Тем не менее, глубокая переработка жидкофазных органических отходов лесной промышленности, в частности, ЦБП стала весьма актуальной. Об этом свидетельствуют данные о расширении и модернизации соответствующих производств за рубежом [22–25], а также возросшем интересе российских ученых и разработчиков к этой проблеме [26–33]. В странах СНГ таких технологий и производств не существует. В Европе и США глубокая переработка скипидара освоена на ряде производств, например, в компаниях США: AkzoNobelCoatingsInc., MilleniumSpecialty ChemicalsInc (вошла в компанию Renessenz в 2010 г.), MeadWestvacoCorp., FortJames (вошла в холдинг GeorgiaPacificCorp. в 2000 г.), GaylordContainerCorp., WeyerhaeuserCo., а также Франции, Бразилии, Индии, Мексики. Среди них –IFFInternational, Pinova, DRT [34]. Кроме того на базе жидкофазных органических отходов и продуктов их глубокой переработки создаются новые высокие технологии и производственные схемы. Например, в США (Tanggroup, Университет Южной Каролины) разработан способ получения синтетических материалов путем полимеризации и сополимеризации продуктов

глубокой переработки скипидара – пинена, лимонена, мирцена и их производных, терпеноидов, в том числе карвона и ментола [35].

Вопрос об утилизации жидкофазных отходов лесной промышленности в странах СНГ стоит на повестке дня. Применение жидкофазных отходов лесохимической промышленности, как универсального растворителя нерационально. В настоящее время продуктами переработки скипидара, например, в России, являются лишь камфен (ОАО «Оргсинтез», г.Н. Новгород) [36], гидроперекись пинана (ЗАО ПО «Оргхим», г. Урень, Нижегородская обл.) и сосновое масло низших марок (ЗАО «СЛХЗ», г. Лесосибирск, Красноярского края) [37]. Промышленность СНГ, использующая в своем производстве скипидарные продукты значительно большего ассортимента, вынуждена восполнять сложившийся дефицит за счет поставок из Европы, либо, если это вообще возможно, применять менее эффективные аналоги, полученные на основе других источников сырья (главным образом, нефтехимического), что, как правило, ухудшает качество конечной продукции и небезопасно с экологической точки зрения.

Несомненно, что глубокая переработка этих отходов с выпуском товарной продукции с заданными свойствами конечного назначения экономически более выгодна, чем производство скипидара как такового, и скипидарные продукты за рубежом повсеместно эффективно используются в самых различных отраслях хозяйственной деятельности – в производстве фармпрепаратов, смолы для производства лака, пестицидов, дезинфектантов, флотореагентов, отдушек, ароматизаторов бытовой химии.

Концепция глубокой переработки скипидара, а именно, технологии получения в едином технологическом потоке монотерпеновых спиртов (соснового масла), терпингидрата (ТГ), и др. предложена в ряде работ [26–33, 38–45]. Предлагаемая технология получения малоотходна, отвечает современным технико-экономическим и экологическим требованиям.

Схема получения соснового масла, ТГ, ментадиенов, п-цимола и других продуктов переработки приведена на рисунке. При этом в едином технологическом потоке предусмотрено четыре варианта переработки скипидара в зависимости от необходимости получения того или иного целевого товарного продукта. Наименование и последовательность технологических операций, составляющих несколько вариантов переработки скипидара, приведены в табл. 4.

Как видно из данных, приведенных в табл. 4, каждый из рассматриваемых вариантов переработки скипидара включает одинаковые технологические операции: основную стадию – кислотно-каталитическую реакцию (гидратацию

или изомеризацию), стадию нейтрализации изомеризата и его ректификацию. Кроме того, в случае варианта с получением в качестве целевого продукта ТГ добавляются стадии фильтрации ТГ-сырца, его нейтрализации и очистки путем перекристаллизации из изопропилового спирта, а при переработке скипидара с получением в качестве основного товарного продукта *n*-цимола после проведения кислотно-каталитической реакции и стадии нейтрализации изомеризат дополнительно подвергается каталитической реакции диспропорционирования в присутствии йода.

гих источников сырья, а зачастую – и исключительностью, продукты на основе скипидара являются востребованными на потребительском рынке. Например:

Парфюмерный терпинеол – обладает бактерицидными и фунгицидными свойствами, имеет приятный запах, напоминающий сирень. Ежегодно в мире производится более 40000 тонн парфюмерного терпинеола, который применяется в качестве отдушек для мыл, дезинфектантов и синтетических моющих средств. В РФ его производство на сегодняшний день отсутствует. Объем рынка терпинеола по данным Forest Chemicals Review International Yearbook [46] оценивается в 750 т, в то время как сам рынок отдушек составляет 161 тыс. тонн (однако сегмент отдушек на основе терпенов – 35%).

Фармакопейный терпингидрат широко используется при изготовлении лекарственных препаратов, обладающих противокашлевым действием.

Масла-дезинфектанты (МС-85, МС-95) обладают прекрасными флотуирующими свойствами и могут быть использованы для флотации руд цветных металлов, применяются также в составе жидких бактерицидных препаратов, лакокрасочных композиций и в машиностроении.

Гидрированные терпены – хорошие растворители для лаков, при последующем их окислении образуются соответствующие гидроперекиси, являющимся эффективными инициаторами низкотемпературной полимеризации при синтезе каучуков.

В РФ промышленное производство пересчисленных продуктов отсутствует.

О перспективности переработки жидкофазных отходов лесной промышленности свидетельствует тот факт, что проект «Глубокая переработка жидкофазных отходов лесной промышленности для создания новых материалов» получил поддержку Министерства Образования РФ в рамках постановления «Развитие кооперации российских вузов и производственных предпри-

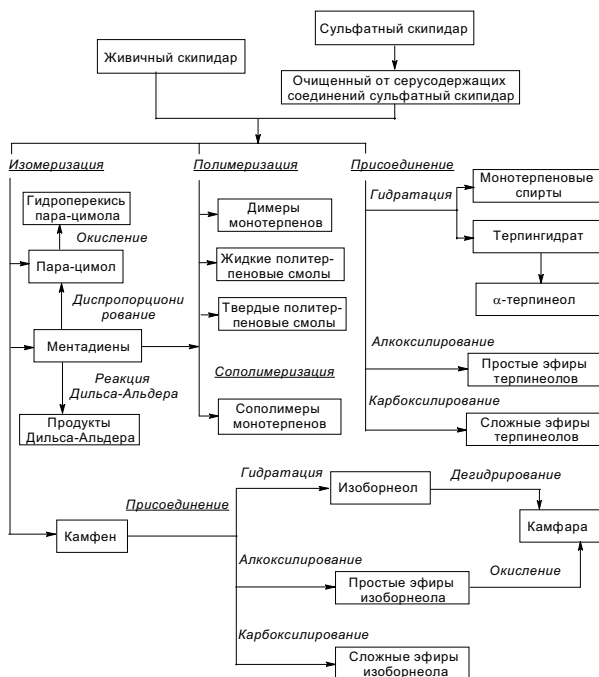


Рис. 1. Схема глубокой переработки скипидара

Обладая высокими потребительскими свойствами и рядом преимуществ по сравнению с имеющимися на рынке товарными продуктами аналогичного назначения, полученными из дру-

Таблица 4

Наименование и последовательность технологических операций для различных вариантов переработки скипидара

Вариант переработки	Товарные продукты		Наименование и последовательность технологических операций
	целевой	побочные	
1	ТГ	сосновое масло, фракция ТУВ*	гидратация, фильтрация, нейтрализация ТГ-сырца, очистка ТГ-сырца, нейтрализация фильтрата, ректификация
2	сосновое масло	фракция ТУВ, политерпены	гидратация, нейтрализация, ректификация
3	ментадиены	<i>n</i> -цимол, политерпены	изомеризация, нейтрализация, ректификация
4	<i>n</i> -цимол	фракция ТУВ, политерпены	изомеризация, нейтрализация, диспропорционирование, ректификация

Примечание: ТУВ – тяжелые углеводороды.

ятий» (проект №2013-218-04-062) и в настоящее время выполняется ЗАО «ТД «Оргхим» совместно с ННГУ им. Н.И. Лобачевского.

Заключение

Таким образом, сульфатный скипидар представляет собой отход лесной промышленности, тем самым является возобновляемым сырьем для получения таких продуктов, как: парфюмерный терпинеол, фармакопейный терпингидрат, масла-дезинфектанты др., которые востребованы на потребительском рынке.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Образования и Науки РФ (договор №02.G25.31.0073).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Тайга*. Растения и животные / Биофайл. Научно-информационный журнал. [Цит. 2013, 20 июля]. Доступен с: <http://biofile.ru>.
2. *Леса в СССР*: В 5 т. — М.: Наука, 1966. — Т.1. — 458 с.
3. *Мифы и реалии украинского леса*. [Цит.2013, 20 июля], доступен с:http://gazeta.zn.ua/ENVIRONMENT/mify_i_realii_ukrainskogo_lesa.html
4. *Хвойные леса России*. [Цит. 2013, 20 июля]. Доступен с: <http://www.rusderevo.ru>
5. *Прогноз социально-экономического развития Российской Федерации на 2013 год и плановый период 2014-2015*. [Цит. 2013, 20 июля]. Доступен с: <http://www.eg-online.ru/information>
6. *Деревообработка* показывает устойчивый рост. Greenpress, ИА 18.12.12. [Цит. 2013, 20 июля]. Доступен с: <http://hghltd.yandex.net/>
7. *Богомолов В.Д., Соколова А.А.* Побочные продукты целлюлозно-бумажного производства. — М.: Гослесбумиздат, 1962. — 435 с.
8. *Материалы* регулярных конференций «Целлюлозно-бумажная промышленность России и СНГ». — 2009-2012 гг.
9. *Фейгус Э.И., Матюнина Н.Н.* Производство очищенного скипидара из одорированного скипидара-сырца в ПО «Усть-Илимский ЛПК» // Гидролизн. и лесохим. пром-сть. — 1991. — № 2. — С.28-30.
10. *Золин, Б.А.* Технология получения новых продуктов на основе скипидара (опыт внедрения): Дис...канд. техн. наук: 05.21.03. — Красноярск: Сибирский государственный технологический ун-т, 1999. — 90 с.
11. *Пат. 2139845 Российская Федерация*, МКИ6 С 09 F 03/02. Способ очистки терпеновых углеводородов от серы / Радбиль Б.А., Старостина Е.Б., Золин Б.А., Климанский В.И., Седелников А.И., Заикина Н.В. — Заявка № 98105918; Заявл. 25.03.98.
12. *Радбиль Б.А., Старостина Е.Б., Заикина Н.В.* Очистка терпеновых углеводородов от серы // Лесохимия и органический синтез: тез. докл. совещ. — Сыктывкар: Изд-во Коми НЦ УрО РАН, 1998. — С.126.
13. *Пат. 2108316 Российская Федерация*, МКИ6 С 09 F 03/02. Способ получения альфа-пинена из сульфатного скипидара / Радбиль Б.А., Старостина Е.Б., Богданов П.Е., Исмагилов Р.М., Заикина Н.В. — Заявка № 96117766/04; Заявл. 04.09.96.
14. *Пат. 2099379 Российская Федерация*, МКИ6 С 09 F 03/00. Способ очистки сульфатного пиненсодержащего продукта / Злобин О.В., Пашин В.А., Падерин В.Я., Казаков В.К., Горюнова Т.Г., Смирнова Л.И., Горбунова Т.П., Андрушкевич С.И., Трошкин Е.С. — Заявка № 96111345; Заявл. 12.02.97; Опубли. 24.11.98. — Бюл. № 18.
15. *Углеродные адсорбенты* из отходов переработки древесины для очистки сточных вод / А.О. Еремина, В.В. Головина, М.Ю. Угай, А.В. Рудковский // Успехи современного естествознания. — 2005. — № 8. — С.29-29.
16. *Биоэнергетика* на основе переработки древесных отходов // Лесопромышленник. — 2008. — № 45. — С.28-29.
17. *Использование* древесных отходов в отопительной котельной ЖКХ // Биоэнергетика. — 2009. — № 4. — С.60-62.
18. *Машины и оборудование* для производства древесного топлива // Лес и бизнес. — 2008. — № 3. — С.54-58 .
19. *Передовая* система машин для комплексной переработки древесины // Лесная новь. — 2008. — № 6. — С.87-92.
20. *Климушев Н.К.* Процессное управление запасами лесоматериалов // Лесной вестник. — 2008. — № 6. — С.102-105.
21. *Суханов С.В.* Перспективы использования древесных отходов и дровяной древесины для выработки тепловой и электрической энергии // Леспром. Инновации. — 2007. — № 3. — С.18-23.
22. *Crystal chemicals trading Ltd.*[Цит. 2013, 20 июля]. Доступенс: <http://www.crystalchemicals.com/eng/index.htm>
23. *Foreverest.* [Цит. 2013, 20 июля]. Доступенс: <http://www.foreverest.cn>
24. *Patent CN 101654597 B*, МПК C09F. The sulfuric acid salt of turpentine oil in the desulfurizing and deodorizing method for refining. Refining method for desulfurizing and deodorizing crude sulfate turpentine. Filing Dates Range: 04-Sep-2009–04-Sep-2009; Publication Dates Range: 24-Feb-2010–05-Sep-2012.
25. *Patent CN 101704704 B*, МПК C07C. The utility model claims a water of isoborneol dehydrogenation fennel and impurity alcohol method of conversion of Method for removing anisyl alcohol impurities after dehydrogenation of hydrous isoborneol. Filing Dates Range: 29-Apr-2009–29-Apr-2009, Publication Dates Range: 12-May-2010–08-Aug-2012.
26. *Радбиль А.Б.* Разработка научно-прикладных основ технологических процессов глубокой переработки скипидара и внедрение их в производство: Дис...докт. тех. наук: 05.21.03. — Красноярск: Сибирский государственный технологический ун-т, 2009. — 386 с.
27. *Алкоксилирование* и гидратация камфена в присутствии кислотных катализаторов / Радбиль А.Б., Радбиль Б.А., Золин Б.А., Куликов М.В., Карташов В.Р., Соколова Т.Н. // Химия природных соединений. — 1999. — № 5. — С.598-603.
28. *Кислотно-каталитические* реакции гидратации и алкоксилирования терпеновых углеводородов / Радбиль А.Б.,

- Радбиль Б.А., Золин Б.А., Куликов М.В., Карташов В.Р., Соколова Т.Н. // Журн. орган. химии. – 2000. – Т.36. – № 11. – С.1666-1670.
29. *Кинетические закономерности процесса изомеризации скипидара на цеолите «Сахаптин»* / С.В. Соболева, Т.В. Рязанова, Г.В. Тихомирова, А.Б. Радбиль // Химия растит. сырья. – 2000. – № 1. – С.89-93.
30. *Прямая кислотно-каталитическая гидратация камфена как метод получения изоборнеола* / Радбиль А.Б. Рязанова Т.В., Климанская Т.В., Золин Б.А., Радбиль Б.А. // Журн. прикл. химии. – 2001. – Т.74. – № 11. – С.1795-1798.
31. *Влияние природы кислотного катализатора на селективность и кинетические характеристики гидратации камфена* / Радбиль А.Б. Радбиль Б.А., Золин Б.А., Карташов В.Р., Куликов М.В. // Химия растит. сырья. – 2001. – № 3. – С.49-58.
32. *Радбиль А.Б.* Направления квалифицированного использования скипидара // Химия растит. сырья. – 2005. – № 1. – С.5-11.
33. *Локтионова И.В. Радбиль А.Б., Золин Б.А.* Оптимизация процесса получения ментадиенов и п-цимола изомеризацией скипидара в присутствии хлорной кислоты // Химия растит. сырья. – 2006. – № 3. – С.17-20.
34. *Review of Toxicological Literature / Turpentine, Turpentine Oil, Wood Turpentine, Sulfate Turpentine, Sulfite Turpentine* // Scott Masten, Ph.D. National Institute of Environmental Health Sciences P.O. Box 12233 Research Triangle Park, North Carolina 27709 USA.
35. *Природные терпены* станут источником биосырья для полимеров. [Цит. 2013, 20 июля]. Доступен: <http://www.lkmportal.com/news>
36. *Сайт* ОАО «Оргсинтез». [Цит. 2013, 20 июля]. Доступен с: orgsyntez.ru
37. *Сайт* компании «Биохимический холдинг «Оргхим». [Цит. 2013, 20 июля]. Доступен с: <http://www.orgkhim.com/>
38. *Гидратация* камфена, катализируемая гетерополи-кислотами / Радбиль А.Б. Радбиль Б.А., Золин Б.А., Куликов М.В., Карташов В.Р., Соколова Т.Н., Климанский В.И. // Журн. приклад. химии – 2000. – Т.73. – №2. – С.241-245.
39. *Радбиль А.Б., Куликов М.В.* Синтез простых эфиров на основе монотерпеновых углеводов // Вестн. Нижегород. унив. им. Н.И. Лобачевского. Сер. Химия. – Н. Новгород: Изд-во ННГУ, 2000. – Вып. 1(2). – С.220-221.
40. *Взаимодействие α -пинена с α -галогенпроизводными уксусной кислоты* / А.Б. Радбиль, Ю.А. Шкапова, Б.А. Радбиль, Б.А. Золин // Журн. прикл. химии. – 2002. – Т.75. – № 2. – С.319-324.
41. *Синтез* изоборнеола из камфена, полученного изомеризацией скипидара на цеолите Сахаптин / Радбиль А.Б., Климанская Т.В., Рязанова Т.В., Радбиль Б.А., Золин Б.А., Шкапова Ю.А. // Химия растит. сырья. – 2003. – № 1. – С.45-52.б
42. *Шкапова Ю.А., Радбиль А.Б., Гуцин А.В.* Кислотно-каталитическое присоединение камфена к бутанолам // Вестн. Нижегород. унив. им. Н.И. Лобачевского. Сер. Химия. – Н. Новгород: Изд-во ННГУ, 2004. – Вып. 4 (1). – С.22-27.
43. *Полимеризация* альфа-пинена в присутствии катализаторов Фриделя-Крафтса / А.Б. Радбиль, Т.А. Журинова, Е.Б. Старостина, Б.А. Радбиль // Химия растит. сырья. – 2004. – № 4. – С.39-48.
44. *Получение* высокоплавких политерпеновых смол на основе альфа-пинена / А.Б. Радбиль, Т.А. Журинова, Е.Б. Старостина, Б.А. Радбиль // Журн. прикл. химии – 2005. – Т.78. – № 7. – С.1146-1150.
45. *Локтионова И.В., Радбиль А.Б., Шкапова Ю.А.* Диспропорционированиедипентена в присутствии йода // Вестн. Нижегород. унив. им. Н.И. Лобачевского. Сер. Химия. – Н. Новгород: Изд-во ННГУ, 2006. – Вып. 1(5). – С.7-14.
46. *Forest Chemicals Review. International Yearbook.* – 2001. – P.7-17.

Поступила в редакцию 10.09.2013