

Трифорова Елена Дмитриевна

Обессеривание талловых продуктов сульфатцеллюлозного производства

05.21.03 – технология и оборудование химической переработки биомассы
дерева; химия древесины

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Санкт-Петербург - 2015

Работа выполнена в ФГБОУВПО «Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров» на кафедре органической химии

Научный руководитель:

Евдокимов Андрей Николаевич
кандидат химических наук,
доцент кафедры органической химии
ФГБОУВПО «Санкт-Петербургский
государственный технологический университет
растительных полимеров»

Официальные оппоненты:

Хабаров Юрий Германович
доктор химических наук, профессор,
профессор кафедры технологии ЦБП
ФГАОУВПО «Северный (Арктический)
федеральный университет им. М.В. Ломоносова»
(г. Архангельск)

Пономарев Дмитрий Андреевич
доктор химических наук, профессор,
профессор кафедры химии
ФГБОУВПО «Санкт-Петербургский
государственный лесотехнический
университет им. С.М. Кирова»

Ведущая организация:

ФГБОУВПО «Уральский государственный
лесотехнический университет» (г. Екатеринбург)

Защита состоится «15» декабря 2015 года в 11:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.231.01 при ФГБОУВПО «Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров» по адресу: 198095, г. Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4; зал заседаний Ученого совета (А- 231).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Санкт-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров и на сайте www.gturp.spb.ru/наука/диссертационный-совет/диссертации

Автореферат разослан «___» _____ 2015 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор технических наук, профессор

Махотина Л.Г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность избранной темы и степень ее разработанности. Биорефайнинг в целлюлозно-бумажной промышленности – это комплексная глубокая переработка компонентов древесины для производства наукоемкой продукции с высокой добавленной стоимостью. Одним из направлений биорефайнинга является переработка таллового масла, выделенного из сульфатного мыла – побочного продукта сульфатной варки целлюлозы. Ежегодно в мире производится более 2 млн тонн таллового масла, большая часть из которого идет на дистилляцию и ректификацию.

Известно, что содержание общей серы в сульфатном мыле и талловом масле может достигать 3000 ppm (м.д.) из-за наличия следующих типов сернистых соединений:

1. Природные сернистые соединения ствольной части древесины (серосодержащие аминокислоты, неорганические сульфаты и др.);
2. Неорганические сернистые реагенты белого щелока, продукты гидролиза и окисления сульфида натрия (сульфид, гидросульфид, сероводород, сульфит, гидросульфит, сульфат, тиосульфат, элементарная сера и др.);
3. Сероорганические соединения, образующиеся при расщеплении лигно-углеводного комплекса в процессе сульфатной варки, и продукты их окисления (метилмеркаптан, диметилсульфид, диметилдисульфид, диметилсульфоксид, диметилсульфон, метансульфонокислота, тиольные и тирановые структуры лигнина, элементарная сера и др.);
4. Жирные и смоляные кислоты, нейтральные вещества (в том числе лигнин и терпены), функционализированные вышеперечисленными сернистыми соединениями в процессе сульфатной варки и выделения таллового масла (тиолы, сульфиды, дисульфиды, сульфаты, сульфونات, сульфонокислоты и др.).

Промышленными продуктами разделения сырого таллового масла являются дистиллированное талловое масло, жирные кислоты, смоляные кислоты (талловая канифоль) и талловый пек. Присутствие сернистых соединений в жирных кислотах таллового масла сдерживает их применение в некоторых традиционных областях использования высших непредельных карбоновых кислот, полученных из растительных масел, а в случае талловой канифоли – смоляных кислот живичной канифоли. В настоящее время талловое масло и все его фракции всё активнее используются в качестве биотоплива, при этом возрастает доля масла, которое не подвергается дистилляции и ректификации. Современные требования по охране окружающей среды направлены на снижение содержания серы в котельных и моторных топливах. Для уменьшения содержания серы в жирных кислотах (до 5-10 ppm) и пеке при использовании в качестве топлива их разбавляют различными нефтепродуктами. Известно об ограничении в использовании глицериновых эфиров талловой канифоли (в том числе гидрированных) в пищевой промышленности в качестве добавки E445 (в составах безалкогольных напитков, жевательной резинки и др. продуктов), и при производстве адгезивов для санитарно-гигиенических и косметических изделий. При этом содержание общей серы в эфирах не должно превышать 50 ppm. Сернистые соединения придают неприятный запах талловой канифоли и способствуют повышенному расходу палладиевого катализатора при диспропорционировании и гидрировании эфиров. Таким образом,

концентрация сернистых соединений в талловых продуктах является одной из важнейших характеристик, и разработка методов их обессеривания представляет собой актуальную задачу химической технологии. Сдерживающим фактором в разработке процессов обессеривания талловых продуктов можно считать, с одной стороны, многокомпонентность фракций таллового масла, а с другой стороны – отсутствие достоверной информации о классах сероорганических соединений, входящих в состав таллового масла и его фракций. Большинство литературных источников приводит лишь сведения о диметилсульфиде и диметилдисульфиде, присутствующих в талловом масле.

На сегодняшний день существуют способы обессеривания таллового масла и его компонентов, основанные на таких методах как

- гидроочистка (применяются только при производстве биотоплива);
- использование различных адсорбентов (для очистки жирных кислот);
- перекристаллизация с последующей промывкой растворителями при низких температурах (для очистки талловой канифоли).

Данная работа посвящена изучению возможности присоединения сероводорода, тиолов и серной кислоты к двойным связям жирных и смоляных кислот в условиях, приближенных к сульфатной варке и выделению таллового масла из мыла; качественного и количественного состава сернистых соединений таллового масла и некоторых продуктов его дистилляции и ректификации; разработке методов обессеривания таллового масла, жирных и смоляных кислот, а также таллового пека; получению и определению свойств продуктов на основе обессеренной талловой канифоли.

Диссертационная работа выполнена в рамках договоров о сотрудничестве СПбГТУРП с компаниями по переработке таллового масла Arizona Chemical B.V. (Нидерланды), Arizona Chemical Company LLC (США), Forchem Oy (Финляндия) и DRT S.A. (Франция). Работа поддержана персональными грантами Правительства Санкт-Петербурга для аспирантов вузов (2014, 2015 гг.).

В работе были поставлены **цель и задачи:**

цель:

- максимально снизить содержание общей серы в талловом масле и продуктах его разделения методами физико-химического и химического удаления серосодержащих примесей;

задачи:

- определение и уточнение количественного и качественного состава сернистых соединений таллового масла и его фракций;
- изучение присоединения сероводорода (образующегося при гидролизе Na_2S), 1-октадекантиола и серной кислоты к двойным связям жирных и смоляных кислот в условиях, близких к сульфатной варке целлюлозы и выделению таллового масла;
- разработка эффективных методов обессеривания таллового масла, дистиллированного таллового масла, жирных и смоляных кислот, а также таллового пека;
- получение продуктов на основе обессеренной талловой канифоли и определение их свойств и характеристик;
- определение сернистых соединений в летучих продуктах пиролиза таллового пека;

-- определение топливных характеристик обессеренного таллового пека.

Научная новизна. Получены новые и уточнены (Таблица 1) известные экспериментальные данные о содержании сероводорода, элементной серы, меркаптанов, сульфидов и сульфоксидов в образцах таллового масла, жирных и смоляных кислот, а также пека (в том числе в продуктах его пиролиза). В талловом масле и пеке обнаружен алкилсульфат, брутто-формула которого $C_{12}H_{26}O_4S$, а в продуктах пиролиза таллового пека – 2-метилдифенилсульфон и элементная сера. Установлено, что в щелочной среде присоединение тиола и сероводорода к двойным связям жирных и смоляных кислот не происходит.

Теоретическая и практическая значимость. Полученные в работе данные о качественном и количественном составе сернистых соединений таллового масла и его фракций использованы при разработке процессов их обессеривания, которые основаны на экстракционных, окислительно-восстановительных и кислотно-основных свойствах сернистых соединений. Предложен и запатентован способ обессеривания талловой канифоли. Определены некоторые топливные характеристики таллового пека с пониженным содержанием серы. На основе обессеренной талловой канифоли получены диспропорционированная канифоль, а также глицериновые и пентаэритритовые сложные эфиры (в том числе гидрированные). В синтезе гидрированных эфиров и при получении диспропорционированной канифоли использовано меньшее количество палладиевого катализатора. Все продукты на основе обессеренной канифоли обладают улучшенными характеристиками по сравнению с их недесульфированными аналогами. Синтезированные эфиры на основе обессеренной канифоли удовлетворяют требованиям по минимальному содержанию общей серы (<50 ppm).

Положения, выносимые на защиту:

- состав сернистых соединений в различных талловых продуктах;
- результаты экспериментального изучения реакции солей жирных и смоляных кислот с водным раствором сульфида натрия и 1-октадекантиолом, а также последующее взаимодействие с серной кислотой;
- научные подходы к созданию эффективных процессов обессеривания талловых продуктов.

Методология и методы диссертационного исследования. В основе разработанных методов обессеривания талловых продуктов лежат современные данные о физико-химических и химических свойствах различных классов сернистых соединений. В работе использованы известные методики, отечественные государственные и международные стандарты анализа сернистых соединений: (титриметрические, спектральные и хроматографические методы), общей и элементной серы; а также определения свойств очищенных компонентов таллового масла и продуктов на их основе.

Степень достоверности. Достоверность полученных результатов обеспечена использованием современных экспериментальных методов исследования, применением сертифицированного аналитического оборудования, необходимой воспроизводимостью экспериментальных результатов и интерпретацией полученных данных с учетом общепринятых представлений химии и технологии органических веществ.

Личный вклад автора. Соискателем составлен литературный обзор, получены, обработаны и систематизированы все экспериментальные данные. Постановка

цели и задач исследования, обсуждение результатов осуществлялись совместно с научным руководителем.

Апробация результатов. Результаты работы докладывались на Международной научно-практической конференции «Теоретические и прикладные аспекты химической науки, товарной экспертизы и образования» (Новочебоксарск, 2013); II Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Химия и современность» (Чебоксары, 2014); Всероссийских научных конференциях «Наука, технологии, инновации» (Новосибирск, 2013; 2014).

Публикации. По результатам исследования опубликовано 9 научных трудов, из них 2 статьи в журналах, входящих в «Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук», одна статья в международном журнале, входящем в системы цитирования *Web of Science* и *Scopus*, приравненная к публикациям в изданиях, входящих в Перечень. Получены патенты на способ обессеривания талловой канифоли.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка литературы и приложения. Работа изложена на 164 страницах, содержит 8 рисунков и 40 таблиц. Библиография содержит 199 наименований.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулирована научная новизна, определены цели и задачи исследования, практическая ценность работы. В литературном обзоре рассмотрены данные о составе сернистых соединений в побочных продуктах сульфатной варки и о существующих методах их обессеривания. Во второй главе, представляющей собой экспериментальную часть, приведены характеристики и свойства использованных талловых продуктов, реактивов и растворителей, а также методы синтеза производных талловой канифоли. Изложены способы обессеривания талловых продуктов, методы анализа и приборы для определения общей серы, различных классов сернистых соединений, составов и свойств талловых продуктов, эфиров канифоли; условия пиролиза таллового пека. В третьей главе обсуждены результаты исследования качественного состава сернистых соединений в талловых продуктах; различных методов их обессеривания; состава и свойств обессеренных продуктов, эфиров на основе обессеренной талловой канифоли; а также результаты взаимодействия солей жирных и смоляных кислот с сульфидом натрия, 1-октадекантиолом и серной кислотой в условиях, приближенных к сульфатной варке целлюлозы и выделению таллового масла.

ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

1. Сернистые соединения талловых продуктов

Для обессеривания были выбраны образцы сырого и дистиллированного таллового масла (ДТМ), пека, жирных (ЖКТМ) и смоляных кислот различных фирм (Arizona Chemical, Kemira, DRT, Forchem, Сегежский ЦБК), измеренное содержание общей серы в которых совпало с заявленным. Для использованных образцов таллового масла и ДТМ некоторыми фирмами-производителями были предоставлены данные

о концентрациях метилмеркаптана, диметилсульфида и диметилдисульфида. Кроме того, в работе были идентифицированы в составе талловых продуктов как индивидуальные сернистые соединения, так и относящиеся к определенным классам (Таблица 1).

Таблица 1

Качественное и количественное содержание индивидуальных сернистых соединений и их классов в талловых продуктах

Индивидуальные сернистые соединения и их классы	Содержание, ppm					
	Талловое масло	Пек	ЖКТМ	Канифоль	ДТМ	
					Resinoline BD 30	SP 100
H_2S	0-80	-	-	-	-	-
Серa тиольная ($S_{\text{тиольн.}}$) - CH_3SH	15-40 0-10	-	-	-	5 -	10 -
Серa сульфидная ($S_{\text{сульфид.}}$) - CH_3SCH_3	120-750 5-45	1120 -	5-50 -	350-400 -	30 -	50 20
CH_3SSCH_3	50-105	-	-	-	5	25
Серa сульфоксидная ($S_{\text{сульфоксид.}}$)	280-520	120	35-50	550-650	25	220
Серa элементная ($S_{\text{элемент.}}$)	700-860	1260	-	-	-	-
Алкилсульфат $C_{12}H_{25}OSO_3H$	+	+	-	-	-	-
2-Метилдифенилсульфон	-	+*	-	-	-	-
Серa общая ($S_{\text{общ.}}$)	1560-1980	3800	60-140	400-1500	104	630

«-» – отсутствует; «+» – присутствует, «+*» – присутствует в продуктах пиролиза.

2. Взаимодействие олеата натрия и солей живичной канифоли с водным раствором Na_2S и 1-октадекантиолом с последующей обработкой H_2SO_4

Изучение возможности присоединения сероводорода, тиолов и серной кислоты к двойным связям талловых кислот можно рассматривать как важнейшую задачу при разработке методов обессеривания сульфатного мыла или таллового масла. При этом предотвращение образования сернистых производных талловых продуктов на стадиях сульфатной варки и выделения масла полностью исключает проблему десульфирования таллового масла и его фракций. Поэтому был исследован процесс, моделирующий сульфатную варку целлюлозы и выделение таллового масла из сульфатного мыла, а именно, взаимодействие олеата натрия и солей живичной канифоли с водным раствором сульфида натрия и высшим тиолом с последующей обработкой 30%-ным раствором серной кислоты.

Установлено (Таблица 2), что содержание общей серы минимально при наличии стадии промывки реакционной массы после взаимодействия с сульфидом натрия или тиолом холодным концентрированным раствором хлорида натрия. Таким образом, можно предположить, что присоединение сероводорода и метилмеркаптана во время варки не происходит, в отличие от присоединения при подкислении непромытого сульфатного мыла в процессе выделения таллового масла.

Условия взаимодействия олеата натрия и солей смоляных кислот живичной канифоли с водным раствором сульфида натрия и 1-октадекантиолом с последующей обработкой серной кислотой

Исходное вещество	Стадия I «СФА варка»					Стадия II «выделение масла»			
	Реагент	t, °C	τ, ч	S _{общ.} /S _{тиольн.} /S _{сульфид.} , ppm		t, °C	τ, ч	S _{общ.} /S _{тиольн.} /S _{сульфид.} , ppm	
				без промывки	с промывкой			без промывки после стадии I	с промывкой после стадии I
Олеат Na	Na ₂ S	160-165	3	-	5/1/1	80-85	5	120/5/10	5/1/0
	C ₁₈ H ₃₇ SH			-	15/5/3			220/10/80	10/3/0
Na-соль живичной канифоли	Na ₂ S			-	3/1/1			410/5/120	25/5/5
	C ₁₈ H ₃₇ SH			-	20/3/3			500/15/30	55/10/12

«-» – S_{общ.} > 30 000 ppm.

3. Экстракционный метод обессеривания талловых продуктов

Одним из широко используемых методов выделения сероорганических соединений различных классов из природного сырья является экстракция. В предварительных экспериментах была установлена эффективность ацетонитрила (А) и водно-органических смесей для обессеривания талловых продуктов на основе следующих растворителей: ацетона, 2-метоксиэтанола, 2-этоксиэтанола, ДМФА, 1-метокси-2-пропанола (МП), уксусной кислоты (УК), 2-пропанола, этанола, этилацетата, этиленгликоля и N-метилпирролидона; а также температура и время экстракции, количество стадий экстракции и соотношение «экстрагент/талловый продукт».

Критериями эффективности всех методов обессеривания, представленных в работе, были выбраны содержание общей серы и выход очищенного продукта. Установлено, что наиболее приемлемо использование раствора 1-метокси-2-пропанола, являющегося промышленно-производимым малотоксичным (по сравнению с другими использованными эфирами гликолей) растворителем, а также ацетонитрила (Таблица 3). Однако при применении последнего выходы очищенных продуктов составили не более 60-65%.

Ацетонитрил, уксусная кислота и эфиры гликолей используются в промышленном масштабе для экстракционного обессеривания нефтепродуктов. Эти растворители являются доступными и разработаны процессы их регенерации и очистки. Важно отметить эффективность использования доступной и безопасной уксусной кислоты в сочетании с водным раствором эфира гликоля. Так, уже после трехкратной перекристаллизации канифоли из уксусной кислоты с последующей обработкой водным 1-метокси-2-пропанолом, содержание серы снизилось до 45 ppm. В статических условиях выход очищенной канифоли составил 70%.

Таблица 3

Оптимальные условия экстракционного обессеривания талловых продуктов

Талловый продукт	Экстрагент	t, °C	τ, ч	Выход, %	S _{общ.} до / после очистки, ppm
Талловое масло (ТМ)	А	20-25	5	60	1980/910
Канифоль	50%-ный водный р-р МП	95	0,5	84	915/460
ДТМ -Resinoline BD 30 - SP 100	А	20 60	3 1	65 80	104/48 630/97

Обессеренная талловая канифоль имеет более светлый цвет, меньшее содержание нейтральных веществ, более высокие значения кислотного числа, температур размягчения и стеклования (Таблица 4).

Таблица 4

Свойства образцов исходной (Coloder, DRT) и обессеренной талловой канифоли

Свойство	Талловая канифоль	Обессеренная талловая канифоль
Кислотное число, мг КОН/г	170	174
Температура размягчения, °C	65	70,4
Число омыления, мг КОН/г	179	179,5
Цвет по шкале Гарднера	6,3	2,7
Температура стеклования, °C	20,6	24,5
Содержание общей серы, ppm	360	45
Содержание нейтральных веществ, %	4,5	1,6
Содержание смоляных кислот, %	91	96

4. Окислительно-экстракционный метод обессеривания талловых продуктов

В связи с тем, что в составе сернистых соединений талловых продуктов идентифицированы меркаптаны и сульфиды, обладающие, как известно, худшей экстрагируемостью, по сравнению с сульфонами и сульфоксидами, был предложен окислительно-экстракционный метод обессеривания. Как окислители были использованы 28-30%-ные растворы пероксида водорода и реактив Фентона, а в качестве экстрагентов – те же растворители и их водные растворы, подобранные для экстракционного метода обессеривания. Оптимальные условия окислительно-экстракционного обессеривания приведены в Таблице 5. Метод позволил снизить содержание сульфидной и сульфоксидной серы, однако концентрация общей серы в талловом масле осталась высокой. Выходы всех очищенных продуктов оказались выше, чем в экстракционном методе. При использовании уксусной кислоты для очистки канифоли удалось снизить содержание серы до 65 ppm, что можно объяснить лучшей окислительной способностью образующейся в этом случае надуксусной кислоты и селективными экстракционными свойствами самой уксусной кислоты по отношению сероорганическим соединениям. Однако применение уксусной кислоты на стадии окисления, в отличие от других растворителей, имеет один недостаток – образование кислородсодержащих производных смоляных кислот в очищенной канифоли.

Таблица 5

Окислительно-экстракционный метод обессеривания талловых продуктов под действием H_2O_2 (*) и реактива Фентона (**)

Талловый продукт	Растворитель / Экстрагент	Оптимальные условия обессеривания		Содержание, ppm			Выход, %
		$t_{\text{окисл.}} / t_{\text{эстр.}}, ^\circ\text{C}$	$\tau_{\text{окисл.}} / \tau_{\text{эстр.}}, \text{ч}$	$S_{\text{сульфид.}}$	$S_{\text{сульфоксид.}}$	$S_{\text{общ.}}$	
Талловое масло (1980 ppm)	МП/50%-ный водный р-р МП	20-45*/ 20-35	4/10	40	110	800	83
Канифоль (915 ppm)	УК/50%-ный водный р-р МП	15-20*/ 20-25	0,5/8	10	17	65	87
ДТМ (104 ppm)	А	20-40*/ 20-30	2/3	5	10	25	82
	УК/50%-ный водный р-р УК	15-20*/ 20-25	0,5/2	4	5		88
ДТМ (630 ppm)	МП/50%-ный водный р-р МП	25-45*/ 25-35	2/3	10	12	48	90
ЖКТМ (75 ppm)	А/50%-ный водный р-р А	30-35*/ 20-25	0,5/1	5	15	25	92
		30-35**/ 20-25	1/1	3	7	15	82

Таблица 6

Свойства продуктов на основе исходной (Sylvaros 85, Arizona Chemical) и обессеренной окислительно-экстракционным методом талловой канифоли

Талловая канифоль и продукты на ее основе	$S_{\text{общ.}}, \text{ppm}$	Цвет (по шкале Гарднера)	$t_{\text{разм.}}, ^\circ\text{C}$
Талловая канифоль (ТК)	617	6,3	66,2
Обессеренная ТК (ОТК) [выход 88%]	75	2,8	70,4
Глицериновый эфир ТК	662	4-5	80-85
Глицериновый эфир ОТК	44	3	85,4
Пентаэритритовый эфир ТК	587	5-6	97-100
Пентаэритритовый эфир ОТК	47	2,0	104,2
Диспропорционированная ТК	315	не опред.	не опред.
Диспропорционированная ОТК	50	не опред.	не опред.
Гидрированный глицериновый эфир ОТК	35	1,8	83,5
Гидрированный глицериновый эфир ТК	460	1,9	90,2
Гидрированный пентаэритритовый эфир ОТК	34	3,0	92,1
Гидрированный пентаэритритовый эфир ТК	450	5,9	96,3

На основе обессеренной талловой канифоли были получены глицериновый и пентаэритритовый эфиры, в том числе гидрированные, а также диспропорционированная канифоль. Эфиры по цвету и температуре размягчения, то есть по своим главным качественным характеристикам, превосходят аналогичные продукты на основе

необессеренной канифоли (Таблица 6). Установлен пониженный расход Pd-катализатора при получении обессеренных диспропорционированной канифоли и гидрированных эфиров (в 3 и 6,5 раз, соответственно).

Свойства исходных и очищенных образцов ДТМ приведены в Таблице 7. Помимо снижения концентрации общей серы, в обоих образцах также уменьшилось содержание нейтральных веществ.

Таблица 7

Свойства исходных и обессеренных окислительно-экстракционным методом образцов ДТМ

Свойство	Resinoline BD 30	Десульф. Resinoline BD 30	SP 100	Десульф. SP100
Кислотное число, мг КОН/г	189	187	175	172
Цвет (по шкале Гарднера)	5,5	5,0	7,0	6,0
Содержание общей серы, ppm	104	25	630	48
Содержание нейтральных веществ, %	10	3	6,7	4,2
Содержание смоляных кислот, %	26,6	40	52	57
Содержание жирных кислот, %	58,9	53	41	36

Очищенные жирные кислоты имеют главный недостаток – низкое йодное число (Таблица 8) за счет окисления двойных связей с образованием диолов и других кислородсодержащих продуктов.

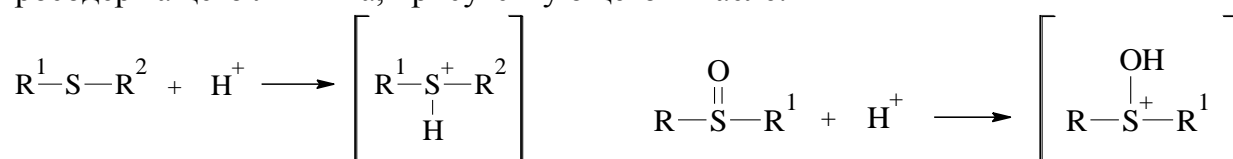
Таблица 8

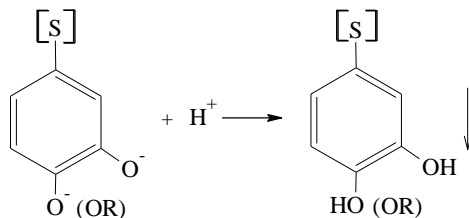
Свойства исходных (For2, Forchem) и обессеренных окислительно-экстракционным методом ЖКТМ

Свойство	ЖКТМ	Обессеренные ЖКТМ
Температура помутнения, °С	-7	-8
Содержание общей серы, ppm	60	15
Цвет (по шкале Гарднера)	3,9	3,9
Содержание смоляных кислот, %	1,5	1,5
Кислотное число, мг КОН/г	196,2	193,0
Йодное число, г I ₂ /100 г	162	55
Содержание нейтральных веществ, %	1,0	0,8

5. Кислотный метод обессеривания таллового масла и жирных кислот

В связи с тем, что не удалось существенно снизить содержание серы в масле и ЖКТМ окислительно-экстракционным методом, был исследован метод очистки, основанный на действии сильных минеральных кислот, способных образовывать сульфониевые соли из сульфидов и сульфоксидов, а также на осаждении остаточного серосодержащего лигнина, присутствующего в масле:





При трехкратной обработке гексанового раствора таллового масла или ЖКТМ 92%-ной H_2SO_4 содержание общей серы в очищенных продуктах составило 350 и 20 ppm, соответственно. Растворы H_2SO_4 с меньшей концентрацией и HClO_4 оказались менее эффективными (Таблица 9). Недостатком использования минеральных кислот является необходимость промывки, а в случае H_2SO_4 еще и побочные реакции сульфирования, сульфатирования, окисления и олигомеризации и, как следствие, низкий выход очищенных продуктов.

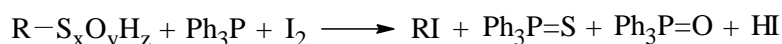
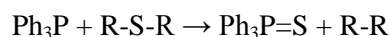
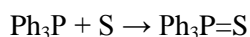
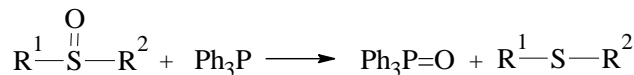
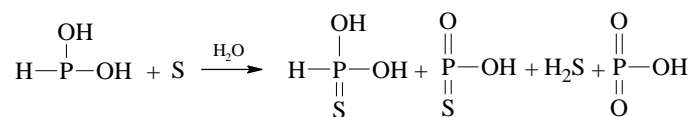
Таблица 9

Обессеривание талловых продуктов под действием минеральных кислот

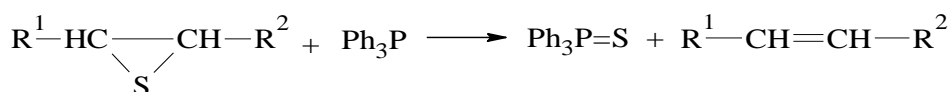
Талловый продукт	Кислота	t, °C	τ, ч	Выход, %	S _{общ.} , ppm
Талловое масло (1860 ppm)	92%-ная H_2SO_4	35	0,25	60	350
	55%-ная HClO_4		1,5	65	770
ЖКТМ (140 ppm)	92%-ная H_2SO_4		0,25	40	20
	55%-ная HClO_4		1,0	44	23

6. Способы обессеривания таллового масла, основанные на действии соединений трехвалентного фосфора

В связи с тем, что в талловом масле обнаружено более 700 ppm элементной серы, и учитывая, что 90% этой серы остается в масле после экстракции, было предложено использовать химические методы ее связывания. К ним относится обработка соединениями трехвалентного фосфора и системами на их основе $\text{HI}/\text{HCl}/\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_2$; $\text{HCl}/\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_2$; Ph_3P (трифенилфосфин); $\text{Ph}_3\text{P}/\text{I}_2$, при применении которых возможно удаление и сероорганических соединений в виде трифенилфосфинсульфида:



где: x = 1, 2; y = 0-4; z = 0, 1



Установлено, что все использованные соединения фосфора обладают примерно одинаковой эффективностью при удалении элементной серы (до 10-15 ppm). Однако

снизить общее содержание серы менее 200 ppm даже после последующей экстракции раствором 1-метокси-2-пропанола не удалось.

7. Обессеривание таллового масла под действием тяжелых металлов

Реагентами, действующими избирательно на элементную серу и сульфиды, можно считать тяжелые металлы. Кроме того, металлы нейтрализуют сероводород, меркаптаны и сульфокислоты. Как видно из Таблицы 10, все использованные металлы проявили одинаковую эффективность при удалении элементной серы.

Таблица 10

Обессеривание образца таллового масла DRT ($S_{\text{общ.}}$ 1560 ppm) под действием тяжелых металлов

Металл	Условия	$S_{\text{общ.}}$ после взаимодействия с металлом, ppm	$S_{\text{элемент.}}$, ppm	$S_{\text{общ.}}$ после экстракции, ppm	Выход, %
Zn	$t = 210-220^{\circ}\text{C}$, $\tau \approx 3$ ч, $p = 2-3$ мм рт. ст.	730	5	535	90
Sn		710		520	92
Ag		700		500	94

8. Обессеривание таллового масла основными реагентами

Данный метод обессеривания основан на нейтрализации кислых сернистых соединений. В качестве десульфирующих агентов были выбраны водные растворы основных неорганических соединений и гидроксида тетрабутиламмония (Таблица 11). Установлено, что применение основных агентов незначительно снижает концентрацию общей серы, в то время, как сульфит натрия эффективно связывает элементную серу с образованием тиосульфата. Этот метод обессеривания имеет главный недостаток – потеря талловых кислот в виде солей.

Таблица 11

Обработка образца таллового масла DRT ($S_{\text{общ.}}$ 1560 ppm) основными реагентами

Реагент	Условия	$S_{\text{общ.}}$ после обработки основным реагентом/ $S_{\text{общ.}}$ после экстракции/ $S_{\text{элемент.}}$, ppm	Выход, %
Na_2SO_3	соотношение ТМ/реагент: 100 г/4-5 г, $t = 25-35^{\circ}\text{C}$, $\tau = 5$ ч	1130/400/5	80
NaOH		1180/915/630	85
NaHCO_3		1310/950/650	82
$(n\text{-Bu})_4\text{N}^+\text{OH}^-$		1300/970/660	80

9. Рекомендации для максимального снижения общего содержания серы в талловом масле

На основании вышеизложенного предложены рекомендации для максимального снижения содержания общей серы в талловом масле:

1. Более тщательное отделение сульфатного мыла от черного щелока, таллового масла от остаточной лигниновой фазы. Так, отстаивание в течение 3 часов образцов сульфатного мыла (ООО «Питкьяранта Палп») и таллового масла (Arizona Chemical, г.

Оулу) позволило дополнительно отделить ≈ 5 об. % черного щелока и ≈ 2 об. % «водной фазы», которые содержали более 900 ppm общей серы;

2. Отдувка и (или) отгонка летучих сернистых соединений при пониженном давлении. Установлено, что данная процедура способствовала полному удалению H_2S , CH_3-SH и CH_3-S-CH_3 ;

3. Дополнительная обработка серной кислотой мыла либо гексанового раствора таллового масла, которая способствовала образованию сульфониевых солей и осаждению остаточного серосодержащего лигнина;

4. Окисление остаточных сероорганических соединений пероксидом водорода до сульфонов с последующей экстракцией водными растворами эфиров гликолей;

5. Нейтрализация сульфокислот и «связывание» элементной серы 0,01%-ным раствором Na_2SO_3 в смеси ацетонитрил:вода - 99:1.

Содержание общей серы в талловом масле, очищенном данным способом, составило 115 ppm, выход – 82%.

10. Обессеривание таллового пека

Метод обессеривания таллового пека состоит из следующих стадий: растворение пека при нагревании в гексане с отделением осадка; обработка 28-30%-ными растворами пероксида водорода для окисления сульфидов; отделение остаточного лигнина, а также сульфониевых солей, образующихся под действием концентрированной серной кислоты; нейтрализация кислых сернистых соединений 0,5%-ным раствором гидрокарбоната натрия и экстракция сероорганических соединений ацетонитрилом. Применение такого комплексного подхода позволило снизить содержание общей серы с 3800 до 220 ppm. Выход составил 80%.

Таблица 12

Топливные характеристики и свойства мазута и таллового пека

Характеристика	Мазуты	Талловый пек Fortop600 (Forchem)	Очищенный талловый пек Fortop600
Кинематическая вязкость, mm^2/c ($50^\circ C$)	<380	1100	950
Температура застывания, $^\circ C$	10-40	15	22/33
Температура вспышки, $^\circ C$	>65	150	207/260
Температура самовоспламенения, $^\circ C$	≈ 350	370	370
Зольность, %	<0,14	0,3	0,08
Коксуемость, %	6-18	14	10,4
Кислотное число, мг КОН/г	Не нормир.	65	5
Теплота сгорания, МДж/кг	>40,5	37,5	37,0
Плотность, kg/m^3	991-1015	950	910
Содержание мех. примесей, %	<1,5	0,7	0,12
Содержание общей серы, ppm	<1000	3800	220

Главным направлением использования таллового пека является биотопливо, поэтому были определены топливные характеристики очищенного таллового пека.

Очищенный пек обладает улучшенными характеристиками по зольности, содержанию механических примесей, кислотному числу и некоторым другим (Таблица 12).

Выводы

1. Предложены методы снижения содержания общей серы в талловом масле и его фракциях, основанные на следующих химических и физико-химических процессах: окислении меркаптанов и сульфидов до сульфоксидов и сульфонов с последующей их экстракцией полярными органическими растворителями; восстановлении сероорганических соединений системами на основе трехвалентного фосфора; связывании элементной серы тяжелыми металлами и сульфитом натрия; нейтрализации кислых и основных сернистых соединений с образованием соответствующих солей.
2. Впервые в дистиллированном талловом масле, жирных и смоляных кислотах, а также талловом пеке количественно определены сернистые соединения, относящиеся к таким классам как меркаптаны, сульфиды и сульфоксиды, а также элементная сера. В талловом масле и пеке обнаружен алкилсульфат $C_{12}H_{25}OSO_3H$.
3. Изучена возможность взаимодействия олеата натрия и солей смоляных кислот живичной канифоли с водным раствором сульфида натрия и 1-октадекантиолом, а также последующая обработка 30%-ной серной кислотой. Установлено, что в щелочной среде присоединение тиола и сероводорода к двойным связям жирных и смоляных кислот не происходит.
4. Минимальное содержание общей серы в очищенных продуктах составило в талловом масле 115 ppm (максимальное начальное содержание серы 1980 ppm); в жирных кислотах 15 ppm (140 ppm); в дистиллированном талловом масле 25 ppm (104 ppm); в канифоли 45 ppm (1500 ppm); в пеке 220 ppm (3800 ppm).
5. Предложен и запатентован способ обессеривания талловой канифоли, основанный на окислении пероксидом водорода сульфидов до сульфоксидов и (или) сульфонов, с последующей их экстракцией водными растворами простых эфиров гликолей.
6. Установлено, что очищенный пек с низким содержанием серы обладает улучшенными показателями, характеризующими его в качестве котельного топлива.
7. На основе талловой канифоли с пониженным содержанием серы получены глицериновые и пентаэритритовые сложные эфиры и их гидрированные аналоги; а также диспропорционированная канифоль. В синтезе гидрированных эфиров и при получении диспропорционированной канифоли использовано меньшее количество палладиевого катализатора. Все полученные продукты на основе обессеренной канифоли обладают улучшенными характеристиками по сравнению с их недесульфированными аналогами.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

Статьи в изданиях, входящих в «Перечень рецензируемых научных изданий...»

1. Курзин, А. В. Очистка жирных кислот таллового масла / А. В. Курзин, А. Н. Евдокимов, А. Д. Трифонова // Масложир. пром-сть. - 2013. - №5. - С. 33.
2. Курзин, А. В. Обессеривание таллового пека / А. В. Курзин, А. Н. Евдокимов, А. Д. Трифонова // Журн. прикл. химии. - 2014. - Т. 87, №3. - С. 333-336.

3. Evdokimov, A. N. Desulfurization of tall oil rosin / A. N. Evdokimov, A. V. Kurzin, L. M. Popova, A. D. Trifonova, T. M. Vikhman // J. Am. Oil Chem. Soc. - 2014. - V. 91, №12. - P. 2155-2157.

Патенты

4. Pat. 2749614 EP (WO 2014102168), IPC-2006.01 C09F1/02; C09F1/04. Method for purification of rosin / L. M. Popova, A. V. Kurzin, A. D. Trifonova, A. N. Evdokimov, G. Buisman // Applicant: Arizona Chemical Co LLC (US). - №13174864.2; appl. 03.07.13; publ. 02.07.14. EPO Bull. - 2014/27. - 15 p.

5. Пат. 2543163 РФ, МПК 2006.01 C09F1/02; C09F1/04. Способ очистки канифоли / А. Н. Евдокимов, Л. М. Попова, А. В. Курзин, А. Д. Трифонова, Г. Бьюисман // Заявитель: Аризона Кемикал Кампани ЛЛК (США). Заявка № 2012156450/05, 25.12.2012; решение о выдаче патента от 1.07.2014, дата публикации патента 27.03.2015. Бюл. «Изобр. и полезные модели». - 2015. - № 9. - 24 с.

Материалы конференций

6. Трифонова, А. Д. Рефайнинг талловых продуктов как путь их использования в пищевой промышленности / А. Д. Трифонова, Д. Д. Никонова, А. В. Курзин, А. Н. Евдокимов // Материалы VII Всеросс. научной конф. молодых ученых «Наука. Технологии. Инновации», г. Новосибирск, 21-24.11.2013. - Новосибирск: НГТУ, 2013. Т. 4. С. 345-346.

7. Трифонова, А. Д. Применение десульфированных компонентов таллового масла / А. Д. Трифонова, А. В. Курзин, А. Н. Евдокимов // Материалы Международной научно-практич. конф. «Теоретические и прикладные аспекты химической науки, товарной экспертизы и образования», г. Новочебоксарск, 25-26.04.2013. - Новочебоксарск: ЧувГУ им. И. Н. Ульянова, 2013. С. 71-72.

8. Трифонова, А. Д. Сернистые соединения в продуктах дистилляции и ректификации таллового масла и методы их удаления / А. Д. Трифонова, А. В. Курзин, А. Н. Евдокимов // Материалы VIII Всеросс. научной конф. молодых ученых «Наука. Технологии. Инновации», г. Новосибирск, 02-06.12.2014. - Новосибирск: НГТУ, 2014. Т. 4. С. 206-208.

9. Трифонова, А. Д. Обессеривание некоторых продуктов ректификации таллового масла и пути их применения / А. Д. Трифонова, М. А. Журавлева, А. Н. Евдокимов, А. В. Курзин // Сборник научных статей II Всеросс. научно-практич. конф. с международным участием «Химия и современность», г. Чебоксары, 22.05.2014. - Чебоксары: ЧувГПУ им. И. Я. Яковлева, 2014. С. 18-20.

Автор выражает благодарность за помощь в работе: Филиппу Либину, Годфриду Буизману, Роберту Лоббесу, Димитару Дамианову, Александру Шишкину (Arizona Chemical); Микко Ринтоле (Forchet); Бертрану Боулену, Франку Раймону (DRT).
