

УДК 676.085.2

ОБРАЗОВАНИЕ СЕРНИСТЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЖИРНЫХ И СМОЛЯНЫХ КИСЛОТ В ПРОЦЕССАХ СУЛЬФАТНОЙ ВАРКИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ПОЛУЧЕНИЯ ТАЛЛОВОГО МАСЛА

А.В. Курзин, к.х.н., доцент;

А.Н. Евдокимов, к.х.н., доцент, заведующий кафедрой;

А.А. Трубникова, студентка 231 гр., III курс

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна
г. Санкт-Петербург

Высшие непредельные карбоновые (жирные) и смоляные кислоты широко используются для получения разнообразных продуктов органического и биоорганического синтеза за счет функционализации двойных углерод-углеродных связей и (или) карбоксильной группы. Одним из промышленных источников этих кислот является талловое масло, получаемое кислотным разложением сульфатного мыла – побочного продукта сульфатцеллюлозного производства. Талловые жирные и смоляные кислоты имеют ограничение в применении, по сравнению со своими аналогами – растительными маслами и живичной канифолью в связи с присутствием сернистых соединений [1]. Содержание которых в жирных кислотах таллового масла (ЖКТМ) в пересчете на общую серу может составлять от 40 до 100 ppm. В этой связи заметим, что при использовании ЖКТМ и их низших алкиловых эфиров в качестве добавок к топливу или биодизеля, концентрация общей серы в них не должна быть выше 5–15 ppm. Существующие способы снижения содержания общей серы в ЖКТМ основаны на извлечении сернистых соединений адсорбентами [2] или растворителями [3]. Одним из главных ограничений в полноценной замене живичной канифоли на талловую можно считать присутствие именно сернистых соединений (в количестве до 2000 ppm), являющихся причиной неприятного запаха талловой канифоли [1]. Присутствие серы в талловой канифоли ограничивает ее использование в синтезе глицериновых эфиров для пищевых целей (в качестве эмульгатора, пищевой добавки E445, в составах жевательной резинки и «мутных» газированных напитков), а также адгезивов для некоторых видов бумажной санитарно-гигиенической продукции (памперсы и т. п.). Опубликованные методы обессеривания талловой канифоли основаны на экстракции сернистых соединений с предварительным их окислением [1, 4] и без [1, 5, 6].

В процессе сульфатной варки целлюлозы образуются следующие реакционноспособные по отношению к двойным связям молекулы и анионы: сероводород, метантиол, метантиолят-, сульфид- и гидросульфид-ионы [7]. Элементарная сера, диметилсульфид и диметилдисульфид являются малореакционноспособными в условиях варки. Известно, что сравнительно легко происходит электрофильное присоединение H_2S и тиолов к алкенам в кислой среде по

правилу Марковникова, а их нуклеофильное присоединение в щелочной среде возможно только к активированным электроноакцепторными группами двойным связям [8]. Радикальное присоединение H_2S и тиолов идет против правила Марковникова в присутствии химических инициаторов (перекисей и т. п.), а также УФ- или рентгеновского облучений [8]. Таким образом, в условиях сульфатной варки маловероятно образование тиольных и сульфидных производных смоляных и жирных кислот. В процессе выделения таллового масла из сульфатного мыла обработкой 30%-ной серной кислотой возможно образование органических сульфатов по двойным связям, прежде всего, жирных кислот. Однако, следует отметить, что некоторые органические сульфаты могут быть гидролизованы. Более важным является тот факт, что как указано выше, возможно присоединение метантиола и сероводорода к двойным связям в кислой среде. Ранее было изучено присоединение высшего тиола, сульфида натрия и серной кислоты к олеату натрия и солям живичной канифоли [9]. Было показано, что сульфид натрия практически не присоединяется к двойным связям кислот, и при тщательной промывке солей жирных и смоляных кислот от остаточного сульфида натрия, на второй стадии присоединение 30%-ной серной кислоты к кратным связям происходит в микроколичествах (ppm) [9]. Таким образом, для снижения содержания общей серы в талловых жирных и смоляных кислотах следует тщательно промывать сульфатное мыло от остаточных меркапид-, сульфид- и гидросульфид-ионов черного щелока перед подкислением серной кислотой для выделения таллового масла. При этом промывной раствор не должен содержать сульфид- и гидросульфид-ионов, т.е. промывать белым щелоком сульфатное мыло не рекомендуется.

Список литературы:

1. Трифонова, А. Д. Обессеривание талловых продуктов сульфатцеллюлозного производства: дис. ... канд. хим. наук: 05.21.03 / Трифонова Алена Дмитриевна. – СПб., 2015. – 164 с.
2. Patent 2007022169 WO (2007) / Low sulfur tall oil fatty acid // С. М. Pollock, Н. J. Miller, М. D. Peterson.
3. Курзин, А. В. Очистка жирных кислот таллового масла / А. В. Курзин, А. Н. Евдокимов, А. Д. Трифонова // Масложир. пром-сть. – 2013. – № 5. – С. 33.
4. Patent 9828526 USA (2017) / Method for purification of rosin // А. N. Evdokimov, L. M. Popova, А. V. Kurzin, А. D. Trifonova, G. Buisman.
5. Patent 3655635 USA (1972) / Tall oil rosin of low sulfur content // Т. F. Sander-son.
6. Evdokimov, А. N. Desulfurization of tall oil rosin / А. N. Evdokimov, А. V. Kurzin, L. M. Popova, А. D. Trifonova, Т. M. Vikhman // J. Am. Oil Chem. Soc. – 2014. – V. 91, № 12. – P. 2155–2157.
7. Непенин, Ю. Н. Технология целлюлозы / в 3-х т. / Т. 2. Производство сульфатной целлюлозы: учебное пособие для вузов; 2-е изд., перераб. / Ю. Н. Непенин. – М.: Лесная пром-сть, 1990. – 583 с.

8. *Оае, С.* Химия органических соединений серы / С. Оае; пер. с япон. Ян Юн Бина и Б. К. Нефедова; под ред. Е. Н. Прилежаевой. – М.: Химия, 1975. – 512 с.
9. *Евдокимов, А. Н.* Взаимодействие сульфида натрия и октадекантиола с солями смоляных и непредельных жирных кислот / А. Н. Евдокимов, А. Д. Трифонова, А. В. Курзин, Л. М. Попова, Д. Д. Бусс, G. Vuisman // Хим. раст. сырья. – 2016. – № 4. – С. 169–173.