

УДК 668.473

МОДИФИКАЦИЯ ТАЛЛОВОГО МАСЛА ЛИСТВЕННЫХ ПОРОД

© *Х.Ф. Чинь, асп.*

Г.И. Царев, канд. техн. наук, доц.

В.И. Роцин, д-р хим. наук, проф.

С.-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С.М. Кирова,

Институтский пер. 5, г. С.-Петербург, Россия, 194021

E-mail: phuongzhuk@mail.ru

Одним из способов модифицирования талловых продуктов является димеризация (олигомеризация). Исследованы процессы димеризации линолевой кислоты – главного компонента таллового масла лиственных пород (ТМЛП) и самого масла с использованием хлорида цинка при температуре (120...140 °С). Полученные продукты димеризации проанализированы на масс-спектрометре Bruker microTOF HR MS (ESI) и методом ЯМР¹H-спектроскопии. Математическая модель процесса димеризации линолевой кислоты под действием хлорида цинка получена реализацией В-плана второго порядка трехфакторного эксперимента. Установлено, что в оптимальных условиях ненасыщенные жирные кислоты таллового масла лиственных пород при температуре 140 °С, продолжительности нагрева 5 ч и добавлении 10 % хлорида цинка на 91...97 % превращаются в димеры.

Ключевые слова: талловое масло, жирные кислоты таллового масла, димеризация, линолевая кислота.

Талловое масло (ТМ) – побочный продукт сульфатно-целлюлозного производства, представляет большой интерес для лесохимических и целлюлозно-бумажных предприятий [3, 4]. В связи с увеличением в сырье доли лиственных пород (осина, береза и др.) в составе ТМ возрастает содержание жирных кислот и нейтральных веществ. Высокое содержание нейтральных веществ в ТМ является причиной невыгодной ректификации его, так как под действием высокой температуры и длительного времени пребывания в ректификационной установке жирные кислоты реагируют с высшими спиртами – главными компонентами нейтральных веществ, образуя труднолетучие эфиры. При этом снижается выход продуктов и повышается остаток в виде пека. Поэтому ТМ лиственных пород (ТМЛП) без предварительной обработки подвергать ректификации нецелесообразно [1, 2]. Поиск новых способов модифицирования ТМЛП (получения новых продуктов) является актуальной задачей.

Олигомеризация – один из способов модифицирования талловых продуктов. Основными продуктами этого процесса являются димеры кислот (тримеры и более высокомолекулярные соединения содержатся в незначительных количествах). Димеры жирных кислот таллового масла (ЖКТМ) широко применяют в производстве полиамидов, полиэфиров, специальных красок и косметических средств. В области производства димеров ЖКТМ лидируют США и Китай. В последние годы выпуск димеров в США достиг более

100 тыс., в Китае – более 70 тыс. т/год. Американские производители ЖКТМ процесс димеризации обычно осуществляют при высокой температуре (230...250 °С) в течение нескольких часов под давлением и в присутствии монтмориллонита в качестве катализатора [1, 5]. В России проводят димеризацию методом термоокисления [4, 5]. Талловое масло или жирные кислоты нагревают до температуры (195±5) °С при непрерывном барботировании воздухом. К недостаткам этих методов димеризации следует отнести высокую температуру, импортный (для России) катализатор, образование низкомолекулярных газообразных продуктов, способность таллового масла к самовозгоранию при высоких температурах, трудности контроля за процессом окисления и сложный состав окисленного продукта. Снижение температуры димеризации ЖКТМ за счет применения более эффективных катализаторов наиболее перспективно в поиске способа, позволяющего избежать выше упомянутых недостатков.

Так как хлорид цинка ускоряет реакции диенного синтеза [3, 4], мы предположили, что он при повышенных температурах сможет вызвать изомеризацию исходных ЖКТМ с образованием кислот с сопряженными двойными связями, способных вступать в реакцию диенового синтеза с другой молекулой ненасыщенной кислоты, образуя циклические димеры, тримеры и т.п.

Эксперимент проводили с линолевой кислотой, так как она является основным компонентом таллового масла от варки лиственных пород древесины. Использовали: линолевою кислоту ОАО «Вектон» (ТУ 6-09-14-1990–78, партия 38, марка Ч.), состоящую на 80 % из 9-цис,12-цис-октадекадиеновой кислоты с примесью других ее изомеров; хлорид цинка фирмы ОАО «Вектон» (ГОСТ 4529–78, партия 02, дата 27.09.2010, марка Ч.) В качестве внутреннего стандарта использовали метиловый эфир пальмитиновой кислоты, добавленный в количестве 5 % к исходной линолевой кислоте.

Состав исходных линолевой кислоты и ТМЛП определяли методом ГЖХ-МС в виде метиловых эфиров после их метилирования диазометаном. Условия ГЖХ-МС: прибор газовый хроматограф Agilent Technologies 6850С с квадрупольным масс-спектрометром Agilent Technologies 5973N. Кварцевая капиллярная колонка HP-5MS длиной 30 м с внутренним диаметром 0,25 мм, неподвижная фаза, толщина пленки 0,25 мкм, разделение потока 1:100. Температурный режим колонки: программирование температуры от 150 до 290 °С со скоростью 5 °С в минуту. Температура испарителя 270 °С. Полученный суммарный продукт анализировали масс-спектрометрией высокого разрешения на масс-спектрометре Bruker microTOF HR MS (ESI) и ЯМР¹H-спектроскопией* на приборе JEOL JNM-ECX400A в растворе CDCl₃ (399,78 МГц, δ-шкала).

* Авторы выражают благодарность ЦКП факультета химии РГПУ им. А.И. Герцена за съемку спектров ЯМР¹H.

Эксперимент проводили в продуваемой через капилляр азотом стеклянной пробирке с линолевой кислотой (1,0 г) и рассчитанным количеством хлорида цинка. Пробирку погружали в сосуд со сплавом Вуда, нагретый до нужной температуры. С момента погружения пробирки в сплав начинали отсчет времени. После необходимой продолжительности нагрева пробирку охлаждали и отбирали пробу для анализа.

В процессе исследований варьировали: температуру – от 120 до 140 °С, продолжительность нагрева при заданной температуре – от 3 до 7 ч, концентрацию катализатора – от 2 до 10 % масс. Теоретические расчеты показывали, что молекулярная масса димера линолевой кислоты должна составлять 560,4805 масс. ед. Полученные методом масс-спектрометрии высокого разрешения (HR MS ESI) данные для продукта обработки хлоридом цинка линолевой кислоты показали, что наряду с исходной линолевой кислотой 279,2335 (M-H)⁻ присутствуют ионы массой 557,4597 (M-3H)⁻, 559,4752 (M-H)⁻ и 561,4913 (M+H)⁺, соответствующей теоретической массе димера линолевой кислоты.

Данные ЯМР¹H-спектроскопии показали, что при варьировании условий синтеза в продуктах реакции снижается интенсивность сигнала протонов метиленовой группы, находящейся между двумя двойными связями в молекуле линолевой кислоты, в области 2,74...2,77 м.д. По степени снижения интенсивности этого сигнала относительно внутреннего стандарта – метильной группы (сигнал 3,65 м.д. в ЯМР¹H-спектре) метилпальмитата, определяли степень превращения линолевой кислоты (рис. 1).

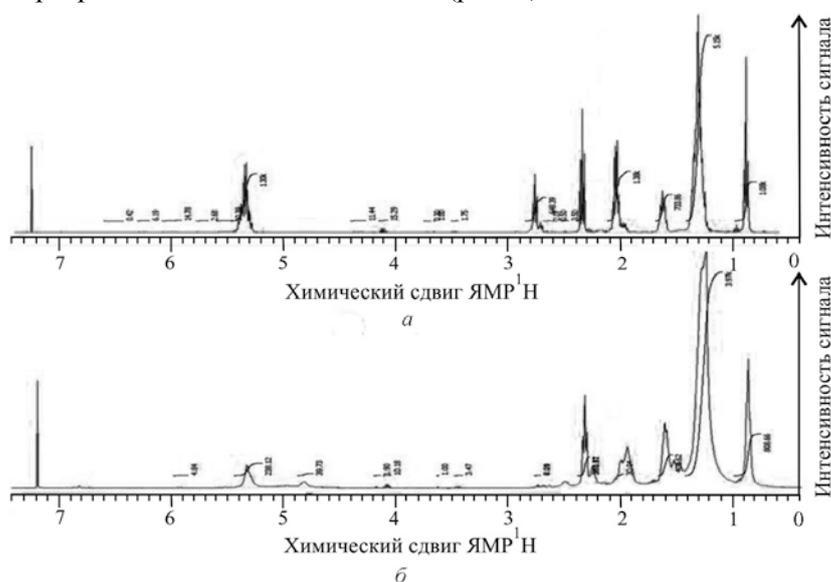


Рис. 1. Спектры ЯМР¹H: *а* – исходная линолевая кислота; *б* – продукт ее термической обработки в присутствии хлорида цинка (условия: концентрация хлорида цинка – 10 %; температура – 140 °С; время обработки – 5 ч)

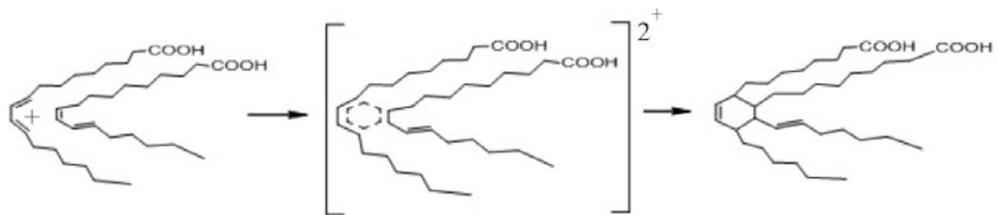


Рис. 2. Предполагаемая схема образования димеров из изомеризованной линолевой кислоты в присутствии хлорида цинка

Снижается также интенсивность сигналов протонов метиленовых групп, находящихся рядом с двойными связями (2,01...2,06 м.д.) и протонов у атомов углерода двойных связей (5,33...5,35 м.д.). При температуре 140 °С сигнал в области 2,74...2,77 м.д. почти полностью исчезает, интенсивность сигнала при 5,33...5,35 м.д. уменьшается более чем в 4 раза. Это объясняется снижением доли изолированных двойных связей в молекулах исходной линолевой кислоты и, вероятно, образованием новых изолированных двойных связей, которых, исходя из молекулярной массы полученного продукта, меньше, чем в исходной линолевой кислоте. Теоретически из четырех двойных связей двух молекул линолевой кислоты в димере могут образоваться две новые изолированные связи (рис. 2).

Установлены зависимости между степенью превращения линолевой кислоты в олигомеры и параметрами процесса – температурой процесса, продолжительностью и концентрацией катализатора. Решение поставленной задачи проводили реализацией В-плана второго порядка трехфакторного эксперимента, представленного в [2, 3]. Значения и интервалы варьирования приведены в табл. 1.

Таблица 1

Значения и интервалы варьирования

Фактор	Обозначение фактора		Уровни фактора			Интервал варьирования
	натуральное	нормализованное	верхний	нижний	основной	
Температура, °С	<i>T</i>	<i>x</i> ₁	140	120	130	10
Продолжительность, ч	<i>τ</i>	<i>x</i> ₂	7	3	5	2
Концентрация, %	<i>C</i>	<i>x</i> ₃	10	2	6	4

Однородность полученных результатов измерений оценена с помощью критерия Кохрена. Регрессионная модель объекта – неполное квадратное уравнение, позволяющее учесть, наряду с линейными членами, все взаимодействия факторов. Для проверки значимости коэффициентов регрессии проверяли для каждого из них соотношение между расчетным и табличным значениями *t*-распределения Стьюдента. Для проверки адекватности математиче-

ской модели использовали F-распределение Фишера ($F_{\text{расч}}$). Полученная математическая модель имеет следующей вид:

$$G = 1,115 + 0,083x_1 + 0,314x_3 - 0,122x_1^2 - 0,152x_2^2 - 0,257x_3^2;$$

$$F_{\text{расч}} = 2,51.$$

Эта модель оказалась адекватной экспериментальным данным, поэтому была использована для анализа поверхностей отклика и прогнозирования значений выходного параметра в области варьирования переменных. Зависимость степени превращения линолевой кислоты от температуры, концентрации катализатора и продолжительности обработки проиллюстрирована на рис. 3.

Установлено, что линолевая кислота на 99 % превращается в олигомеры при проведении процесса со следующими параметрами: температура – 140 °С, продолжительность нагрева – 5 ч, концентрация катализатора 10 %.

В аналогичных условиях осуществлена термическая димеризация таллового масла листовного потока Архангельского ЦБК, содержащего около 70 % жирных кислот и 5 % смоляных кислот (ГЖХ-МС). Состав ТМЛП представлен в табл. 2.

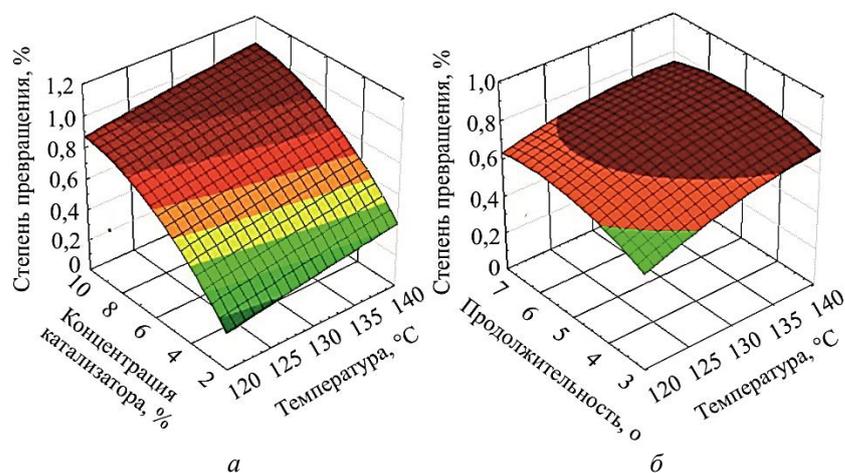


Рис. 3. Зависимость степени превращения линолевой кислоты от концентрации вводимого катализатора и температуры при продолжительности нагрева 5 ч (а) и от температуры и продолжительности нагрева при концентрации катализатора 10 % (б)

Таблица 2

Состав таллового масла лиственного потока Архангельского ЦБК

Группа кислот	Соединение	Содержание соединения в ТМЛП, %
Жирные	Олеиновая кислота	9,7
	Линолевая кислота	48,5
	Линоленовая кислота	1,3
	Ейкозеновая кислота	0,7
	Стеариновая кислота	3,6
	Пальмитиновая кислота	7,0
	Арахидовая кислота	2,4
	Генэйкозановая кислота	0,8
	Бегеновая кислота	2,5
	Лигноцериновая кислота	1,2
	Смоляные	Пимаровая кислота
Дегидроабетиновая кислота		3,7
Оксикислоты	9-Гидроксинановая кислота	3,7

В пяти параллельных опытах, проведенных в указанных выше оптимальных условиях, степень снижения интенсивности сигнала 2,74 ... 2,77 м.д. в ЯМР¹H-спектре полученных продуктов составляла 91 ... 97 % по сравнению с интенсивностью сигнала для исходной смеси ТМЛП. Результаты опытов позволяют определить, что, по крайней мере, линолевая кислота претерпевает изменения.

Масс-спектры полученных продуктов, наряду с исходными линолевой (279,2340 (M_Л-H)⁻) и олеиновой (281,2482 (M_О-H)⁻) кислотами, показали наличие ионов с массой 559,4743 (M_{2Л}-H)⁻, 561,4881 (M_{Л+О}-H)⁻ и 839,7128 (M_{3Л}-H)⁻, которые соответствуют молекулярным массам димеров из линолевой кислоты, димеров из линолевой и олеиновой кислот и тримера из линолевой кислоты. Положительные ионы, соответствующие указанным димерам и тримерам, также идентифицированы на спектрах.

Выводы

Исходя из полученных данных масс-спектрометрии и ЯМР¹H-спектроскопии установлено, что основным продуктом термической обработки линолевой кислоты хлоридом цинка являются ее димеры.

Ненасыщенные кислоты ТМЛП в выявленных оптимальных условиях проведения процесса в присутствии хлорида цинка также образуют димеры и тримеры жирных кислот.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Богомолов Б.Д. Переработка сульфатного и сульфитного щелока. М.: Лесн. пром-сть, 1989. 360 с.
2. Пижурин А.А. Основы научных исследований в деревообработке. М.: МГУЛ, 2005. 305 с.

3. Сми́д В.А., Дильман А.Д. Основы современного органического синтеза. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. 750 с.
4. Царев Г.И., Некрасова В.Б. Побочные продукты производства сульфатной целлюлозы и их использование при получении древесных плит: обзор. информ. М.: ВНИПИЭИлеспром, 1985. 40 с.
5. Breuer T.E. Dimer Acids. Van Nostrand's Encyclopedia of Chemistry. Wiley-Interscience. New York, 2005. 1856 p.

Поступила 11.10.12

Modification of Hardwood Tall Oil

H.P. Trinh, Postgraduate Student

G.I. Tsarev, Associate Professor

V.I. Roshchin, Doctor of Chemistry, Professor

St. Petersburg State Forest Technical University named after S.M. Kirov, Institutskiy pereulok, 5, 194021

St. Petersburg, Russia

E-mail: phuongzhuk@mail.ru

One of the ways to modify tallow products is dimerization (polymerization). We have studied dimerization of linoleic acid – key component of hardwood tall oil – and the oil itself with zinc chloride at the temperature of 120–140 °C. The products obtained were analyzed using high resolution mass spectrometer Bruker microTOF HR MS (ESI) and ¹H-NMR spectroscopy. The mathematical model of linoleic acid dimerization by the action of zinc chloride was developed using tri-factorial second-order B-design. Under optimal conditions at the temperature of 140 °C, heating time of 5 hours and addition of 10 % zinc chloride, unsaturated tall oil fatty acids converted into dimers by 91–97 %.

Keywords: tall oil, tall oil fatty acids, dimerization, linoleic acid.

REFERENCES

1. Bogomolov B.D. *Pererabotka sul'fatnogo i sul'fitnogo shcheloka* [Sulfate and Sulfite Lye Processing]. Moscow: Lesnaja Promyshlennost 1989. 360 p.
2. Pizhurin A.A. *Osnovy nauchnykh issledovaniy v derevoobrabotke* [Fundamentals of Research in Woodworking]. Moscow: MGUL, 2005. 305 p.
3. Smid V.A., Dil'man A.D. *Osnovy sovremennogo organicheskogo sinteza* [Fundamentals of Modern Organic Synthesis]. Moscow: BINOM. Laboratorija znaniy, 2009. 750 p.
4. Tsarev G.I., Nekrasova V.B. *Pobochnye produkty proizvodstva sul'fatnoy tsellyulozy i ikh ispol'zovanie pri poluchenii drevesnykh plit: obzor. inform.* [By-Products of Sulfate Pulp Production and Their Use for Wood Boards: Overview Information]. Moscow: VNIPIEIllesprom, 1985. 40 p.
5. Breuer T.E. Dimer Acids. *Van Nostrand's Encyclopedia of Chemistry*. New York, 2005. 1856 p.