

УДК 676.085.2

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СУЛЬФИДА НАТРИЯ И ОКТАДЕКАНТИОЛА С СОЛЯМИ СМОЛЯНЫХ И НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

© А.Н. Евдокимов<sup>\*</sup>, А.Д. Трифонова<sup>1</sup>, А.В. Курзин<sup>1</sup>, Л.М. Попова<sup>1</sup>, Д.Д. Бусс<sup>1</sup>, G.J.H. Buisman<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, ул. Ивана Черных, 4, Санкт-Петербург, 198095 (Россия), e-mail: eanchem@mail.ru

<sup>2</sup> Arizona Chemical, a Kraton Company; 1201 W Lathrop Avenue, Savannah, GA 31415 (USA)

С целью исследования присоединения сероводорода и метилмеркаптана к двойным связям непредельных жирных и смоляных кислот в процессе сульфатной варки целлюлозы и выделения сульфатного мыла изучено взаимодействие олеата натрия и натриевых солей смоляных кислот живичной канифоли с водно-щелочным раствором сульфида натрия и 1-октадекантиола при 160–165 °С. Установлено, что образование тиолов и органических сульфидов за счет присоединения сероводорода и октадекантиола соответственно к двойным связям жирных и смоляных кислот не происходит. Обнаружено, что промывка-обработка реакционной массы солевым щелочным раствором (хлорид натрия + гидроксид натрия), содержащим металлическую медь, после взаимодействия с сульфидом натрия или 1-октадекантиолом препятствует остаточному присоединению тиола и сероводорода к двойным связям жирных и смоляных кислот при обработке 30% водным раствором серной кислоты. Максимальное содержание общей серы, измеренное двумя методами (энергодисперсионной рентгенофлуоресценции и УФ-спектроскопии продуктов высокотемпературного окисления), в этом случае в конечных продуктах взаимодействия олеата натрия и натриевых солей смоляных кислот с сернистыми соединениями составило 55 ppm. Выявленные закономерности могут быть использованы при получении сульфатного мыла, а также таллового масла и его фракций (жирные кислоты, канифоль, пек) с низким содержанием общей серы, что расширит области их применения.

*Ключевые слова:* олеат натрия, соли смоляных кислот живичной канифоли, сульфид натрия, сероводород, 1-октадекантиол, присоединение тиолов, сернистые соединения.

### Введение

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. В частности присоединение сероводорода и тиолов к двойным связям непредельных карбоновых кислот относится к так называемым тиол-ен реакциям «click»-химии [1]. Такое присоединение тиолов позволяет получать различные серосодержащие производные [2], которые используются в качестве экстрагентов редкоземельных и драгоценных металлов, пластификаторов полимеров, средств для лечения кожных заболеваний. Изучение присоединения сероводорода, тиолов и серной кислоты

к двойным связям жирных и смоляных кислот можно рассматривать как важнейшую задачу при исследовании баланса серы для учета ее расхода в процессе сульфатной варки, а также при разработке методов обессеривания сульфатного мыла или таллового масла, содержание общей серы в которых составляет 1800–3000 ppm (м. д.) [3–5]. Известно, что в процессе сульфатной варки целлюлозы образуются различные сернистые соединения [4, 6], при этом вопрос о присоединении H<sub>2</sub>S и CH<sub>3</sub>SH к двой-

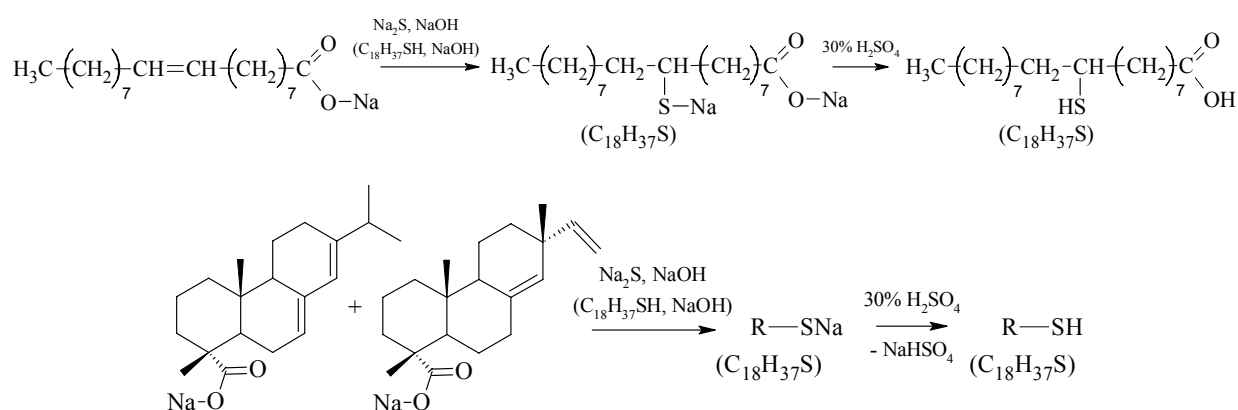
---

Евдокимов Андрей Николаевич – доцент кафедры органической химии, e-mail: eanchem@mail.ru  
Трифопова Алена Дмитриевна – кандидат химических наук, e-mail: tad\_19@mail.ru  
Курзин Александр Вячеславович – доцент кафедры органической химии, e-mail: zakoga@mail.ru  
Попова Лариса Михайловна – профессор кафедры органической химии, e-mail: logaropova@mail.ru  
Бусс Дарья Дмитриевна – студентка, e-mail: daryabuss.tnd@mail.ru  
Godfried Buisman – директор по науке и технологиям, e-mail: godfried.buisman@azchem.com

---

\* Автор, с которым следует вести переписку.

ным связям талловых кислот и других экстрактивных веществ древесины до сих пор остается не исследованным. 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 все 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 [7]. 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 канифоли не должно превышать 50 ppm. Сернистые соединения придают неприятный запах талловой канифоли, способствуют «отравлению» и, следовательно, повышенному расходу палладиевого катализатора при диспропорционировании и гидрировании ее эфиров. Предотвращение образования сернистых производных талловых продуктов на стадиях сульфатной варки и выделения масла позволило бы облегчить решение (или даже полностью исключить) проблемы десульфирования таллового масла и его фракций. Поэтому в данной работе был исследован процесс взаимодействия олеата натрия и натриевых солей живичной канифоли с водным раствором сульфида натрия и высшим тиолом (1-октадекантиол,  $C_{18}H_{37}SH$ ) с последующей обработкой 30% раствором  $H_2SO_4$ . Несмотря на то, что вместо  $CH_3SH$  использован октадекантиол, по остальным условиям двухстадийный процесс можно рассматривать как моделирование присоединения сернистых соединений при сульфатной варке целлюлозы к двойным связям жирных и смоляных кислот (указано в таблице как стадия I «варка»), а последующую обработку  $H_2SO_4$  – как моделирование их образования в процессе получения таллового масла из сульфатного мыла (указано в таблице как стадия II «выделение»). Обе стадии могут быть представлены следующими реакциями:



Известно [8, 9], 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. 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, 9]. Например, описано взаимодействие олеиновой кислоты и метилолеата с тиолами в присутствии инициатора 2,2'-азобисизобутиронитрила с образованием соответствующих сульфидов, выходы которых составили более 80% [2].

Нами установлено, что в случае промывки реакционных масс концентрированным холодным раствором  $NaCl$ , содержащим металлическую медь, содержание общей серы составило не более 20 ppm. Известно, что различные сероорганические соединения легко образуют с медью и некоторыми другими металлами неорганические (поли)сульфиды. При анализе непромытых образцов содержание общей серы составило более 3000 ppm за счет присутствия остаточных  $Na_2S$  (и продуктов его гидролиза – преимущественно  $NaHS$  и незначительного количества  $H_2S$ ) и октадекантиола, соответственно (табл.).

Содержание общей серы в продуктах взаимодействия олеата натрия и натриевых солей смоляных кислот живичной канифоли с водно-щелочными растворами  $\text{Na}_2\text{S}$  и октадекантиола, а также после последующей обработки  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Соль	Стадия I «варка»			Стадия II «выделение»	
	Сернистый реагент	Содержание $S_{\text{общ.}}$ ppm		Содержание $S_{\text{общ.}}$ ppm	
		без промывки	с промывкой	без промывки после стадии I	с промывкой после стадии I
Олеат натрия	$\text{Na}_2\text{S}$	...*	5	120	5
	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{SH}$	...*	15	220	10
Na-соли смоляных кислот живичной канифоли	$\text{Na}_2\text{S}$	...*	3	410	25
	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{SH}$	...*	20	500	55

\*  $S_{\text{общ.}} > 3000$  ppm.

Кроме того, нами обнаружено, что йодное число реакционных масс (после взаимодействия солей жирных и смоляных кислот с  $\text{H}_2\text{S}$  и октадекантиолом) уменьшилось незначительно (на 5–7 единиц). Таким образом, присоединение  $\text{H}_2\text{S}$  и октадекантиола к двойным связям жирных и смоляных кислот в исследуемых условиях не происходит.

В качестве доказательства неприсоединения сернистых соединений к двойным связям в процессе сульфатной варки можно также рассматривать литературные данные об отсутствии продуктов присоединения  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CH}_3\text{SH}$  к кратным связям компонентов сульфатного скипидара (пинены, карен и др.). Известно, что сернистые соединения сульфатного скипидара представлены  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CH}_3\text{SH}$  (содержание которых быстро снижается до 0 ppm при хранении), а также диметилсульфидом, диметилдисульфидом и продуктами их окисления [3–6, 10, 11].

На второй стадии мы осуществляли обработку промытых и непромытых образцов 30% раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , то есть была выбрана такая концентрация кислоты, которая обычно используется при выделении таллового масла из сульфатного мыла [3–6]. Установлено, что содержание общей серы составило не более 55 ppm для промытых на первой стадии образцов, а для непромытых – 500 ppm. При этом образцы обоих типов были промыты от остаточной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  по окончании процесса. Таким образом, имеет место электрофильное присоединение  $\text{H}_2\text{S}$  и октадекантиола, образовавшихся из сульфида (и гидросульфида) и октадекантиолята натрия соответственно при обработке  $\text{H}_2\text{SO}_4$  непромытых после первой стадии образцов.

Известно, что  $\text{H}_2\text{SO}_4$  реагирует с алкенами с образованием алкилсульфатов [8], которые легко гидролизуются до соответствующих гидроксилсодержащих соединений (спиртов), как и сульфозефире жирных кислот таллового масла [12]. Нами подтверждено, что при обработке 30% водным раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  чистых олеата натрия и солей смоляных кислот не образуются их устойчивые сернистые производные. Что касается возможного сульфирования смоляных кислот, то, по данным [13], только при обработке абиетиновой кислоты концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  получается сульфогидроабиетиновая кислота.

Повторим, что, вероятно, присоединения  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CH}_3\text{SH}$  к двойным связям жирных и смоляных кислот во время сульфатной варки целлюлозы не происходит, в отличие от их присоединения при обработке  $\text{H}_2\text{SO}_4$  сульфатного мыла, которое, как правило, тщательно не промывается на целлюлозно-бумажных комбинатах перед стадией выделения таллового масла.

### Экспериментальная часть

В реакторе на 2,5 л смешивали соответствующие количества реагентов: 50 г олеата натрия или натриевых солей смоляных кислот живичной канифоли; 70 г  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (либо 45 г октадекантиола); 67 г (либо 200 г)  $\text{NaOH}$  и 850 г воды. Реакционную смесь нагревали в течение 3 ч при температуре 160–165 °С, по окончании охлаждали до 20–25 °С, добавляли 50 г  $\text{NaCl}$ , отстаивали в течение 10 ч и отделяли водно-солевую фазу. Органическую фазу разделяли на две приблизительно равные по массе части, одну из которых не промывали и отстаивали в течение 10 ч. Другую часть добавляли к 200 мл холодного ( $\leq 10$  °С) 25% водного раствора  $\text{NaCl}$ , содержащего 10 г  $\text{NaOH}$  и 10 г свежеччищенной медной стружки. Полученную смесь осторожно перемешивали в течение 0,5 ч, по окончании отстаивали в течение 20 ч и отделяли органическую фазу. Далее каждую из частей в стаканах на 200 мл отдельно смешивали с 30% раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при температуре 80–85 °С в течение 5 ч. По окончании, после охлаждения до 20–25 °С, органические слои

отделяли, промывали водой (2x100 мл) и отстаивали в течение 10 ч при температуре 20–25 °С. Во всех полученных образцах определяли содержание общей серы по стандартам ASTM D4294 [14] и ASTM D5453 [15] на приборах: Oxford Lab-X 3500 X-ray Fluorescence Spectrometer, Thermo Euroglas ECS/TN/TS 3000 Chlorine/Sulfur Analyzer и Antek 9000V Sulfur Analyzer.

### **Выводы**

В условиях, близких к сульфатной варке целлюлозы, установлено, что присоединения сероводорода, образовавшегося при гидролизе сульфида натрия, а также октадекантиола к двойным связям солей смоляных и непредельных жирных кислот не происходит. Обнаружено, что предотвращение присоединения остаточных количеств сероводорода и 1-октадекантиола в среде водной серной кислоты, в условиях, соответствующих выделению таллового масла из сульфатного мыла, можно достичь промывкой водным щелочным раствором хлорида натрия, содержащим металлическую медь. Содержание общей серы в продуктах в этом случае составило 5–55 ppm.

### **Список литературы**

1. Kolb H.C., Finn M.G., Sharpless K.B. Click chemistry: diverse chemical function from a few good reactions // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001. Vol. 40. N11. Pp. 2004–2021.
2. de Espinosa L.M., Gevers A., Woldt B., Graß M., Meier M.A.R. Sulfur-containing fatty acid-based plasticizers via thiol-ene addition and oxidation: synthesis and evaluation in PVC formulations // *Green Chem.* 2014. Vol. 16. N4. Pp. 1883–1896.
3. Зандерманн В. Природные смолы, скипидары, талловое масло (химия и технология). М., 1964. 576 с.
4. Непенин Ю.Н. Технология целлюлозы. Т. 2. Производство сульфатной целлюлозы: учебное пособие для вузов. М., 1990. 583 с.
5. Головин А.И., Трофимов А.Н., Узлов Г.А., Жукова И.П., Киприанов А.И., Прохорчук Т.И., Ковалев В.Е. Лесохимические продукты сульфатцеллюлозного производства. М., 1988. 288 с.
6. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч. II / под общ. ред. Ю.В. Поконовой; В.И. Стархова. СПб., 2005. 1142 с.
7. Махмудов М.Ж., Хайитов Р.Р., Нарметова Г.Р. Современные требования к моторным топливам // *Молодой ученый.* 2014. №21. С. 179–181.
8. Общая органическая химия / под ред. Д. Бартона, У.Д. Оллиса. Т. 5. Соединения фосфора и серы / под ред. И.О. Сазерленда и Д.Н. Джонса; пер. с англ. М., 1983. 720 с.
9. Оае С. Химия органических соединений серы: пер. с япон. М., 1975. 512 с.
10. Рубцова С.А. Терпены и их производные сульфатного скипидара и камфорного масла: дис. ... канд. хим. наук. Сыктывкар, 1996. 122 с.
11. Bruun T., Hafnor E., Sorensen N.A. Sulphur compounds in sulphate turpentine. I. // *Sven. Papperstidn.* 1950. Vol. 53. N15. Pp. 440–441.
12. Vilbrandt F.C., Chapman P.E., Crockin J.M. Sulfonation of tall oil // *Ind. Eng. Chem.* 1941. Vol. 33. N2. Pp. 197–200.
13. Simonsen J., Barton D.H.R. The terpenes. Vol. III. The sesquiterpenes, diterpenes, and their derivatives. Cambridge, 1952. 592 p.
14. ASTM D4294–16e1. Standard test method for sulfur in petroleum and petroleum products by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry. ASTM International, West Conshohocken, 2016.
15. ASTM D5453–16e1. Standard test method for determination of total sulfur in light hydrocarbons, spark ignition engine fuel, diesel engine fuel, and engine oil by ultraviolet fluorescence. ASTM International, West Conshohocken, 2016.

*Поступило в редакцию 3 сентября 2016 г.*

*После переработки 29 сентября 2016 г.*

Evdokimov A.N.<sup>1\*</sup>, Trifonova A.D.<sup>1</sup>, Kurzin A.V.<sup>1</sup>, Popova L.M.<sup>1</sup>, Buss D.D.<sup>1</sup>, Buisman G.J.H.<sup>2</sup> INTERACTION OF SODIUM SULFIDE AND OCTADECANETHIOL WITH SALTS OF RESIN AND UNSATURATED FATTY ACIDS

<sup>1</sup> Saint-Petersburg State University of Industrial Technologies and Design, ul. Ivana Chernykh, 4, St. Petersburg, 198095 (Russia), e-mail: eanchem@mail.ru

<sup>2</sup> Arizona Chemical, a Kraton Company; 1201 W Lathrop Avenue, Savannah, GA 31415 (USA)

In order to study an addition of hydrogen sulfide and methyl mercaptan to the double bonds of unsaturated fatty acids and rosin acids during kraft pulping and isolation of sulfate soap the reaction of sodium oleate and sodium salt of rosin acids from gum rosin with aqueous-alkaline solution of sodium sulphide and 1-octadecanethiol at 160-165 °C has been considered. The formation of organic sulfides and thiols due to hydrogen sulfide and 1-octadecanethiol addition to the double bonds of the fatty acids and resin does not occur respectively. It has been found that the washing-treatment of the reaction mass saline alkaline solution (sodium chloride + sodium hydroxide) containing copper metal after reaction with sodium sulfide or 1-octadecanethiol prevents residual addition of thiol and hydrogen sulfide to the double bonds of fatty and rosin acids by treatment 30% aqueous sulfuric acid. Maximum total sulfur content measured by two methods (energy dispersive x-ray fluorescence spectroscopy and UV-oxidation products of the high temperature) in the final products of interaction of sodium oleate and sodium salts of rosin acids with sulfur compounds was 55 ppm. Known patterns may be used in the preparation of sulfate soap, tall oil and its fractions (fatty acids, rosin, pitch) with a low total sulfur content which will expand the field of their application.

**Keywords:** sodium oleate, salts of rosin acids, gum rosin, sodium sulfide, hydrogen sulfide, 1-octadecanethiol, addition of thiols, sulfur compounds.

### References

1. Kolb H.C., Finn M.G., Sharpless K.B. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, vol. 40, no. 11, pp. 2004–2021.
2. de Espinosa L.M., Gevers A., Woldt B., Graß M., Meier M.A.R. *Green Chem.*, 2014, vol. 16, no. 4, pp. 1883–1896.
3. Zandermann V. *Prirodnye smoly, skipidary, tallovoe maslo (khimiia i tekhnologiia)*. [Natural resins, turpentine, tall oil (chemistry and technology)]. Moscow, 1964, 576 p. (in Russ.).
4. Nepenin Iu.N. *Tekhnologiia tselliulozy. T. 2. Proizvodstvo sul'fatnoi tselliulozy: uchebnoe posobie dlia vuzov*. [Cellulose technology. Vol. 2. Production of sulphate pulp: a textbook for high schools]. Moscow, 1990, 583 p. (in Russ.).
5. Golovin A.I., Trofimov A.N., Uzlov G.A., Zhukova I.P., Kiprianov A.I., Prokhorchuk T.I., Kovalev V.E. *Lesokhimicheskie produkty sul'fatselliuloznogo proizvodstva*. [Forest chemical products of sulphate pulp production]. Moscow, 1988, 288 p. (in Russ.).
6. *Novyi spravocnik khimika i tekhnologa. Syr'e i produkty promyshlennosti organicheskikh i neorganicheskikh veshchestv. Ch. II*. [The new directory for chemist and technologist. Raw materials and products of the industry of organic and inorganic substances. Part II.]. ed. Iu.V. Pokonova; V.I. Starkhov. St. Petersburg, 2005, 1142 p. (in Russ.).
7. Makhmudov M.Zh., Khaiitov R.R., Narmetova G.R. *Molodoi uchenyi*, 2014, no. 21, pp. 179–181. (in Russ.).
8. *Obshchaia organicheskaiia khimiia. T. 5. Soedineniia fosfora i sery*. [Total organic chemistry. Vol. 5. Phosphorus and Sulfur Compounds]. ed. I.O. Sazerlend i D.N. Dzhons. Moscow, 1983, 720 p. (in Russ.).
9. Oae S. *Khimiia organicheskikh soedinenii sery*. [Chemistry of organic sulfur compounds]. Moscow, 1975, 512 p. (in Russ.).
10. Rubtsova S.A. *Terpeny i ikh proizvodnye sul'fatnogo skipidara i kamfornogo masla: dis. ... kand. khim. nauk*. [Terpenes and their derivatives sulfate turpentine and camphor oil: dis. ... cand. chem. sciences]. Syktyvkar, 1996, 122 p. (in Russ.).
11. Bruun T., Hafnør E., Sørensen N.A. *Sven. Papperstidn.*, 1950, vol. 53, no. 15, pp. 440–441.
12. Vilbrandt F.C., Chapman P.E., Crookin J.M. *Ind. Eng. Chem.*, 1941, vol. 33, no. 2, pp. 197–200.
13. Simonsen J., Barton D.H.R. *The terpenes. Vol. III. The sesquiterpenes, diterpenes, and their derivatives*. Cambridge, 1952, 592 p.
14. *ASTM D4294–16e1. Standard test method for sulfur in petroleum and petroleum products by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry*. ASTM International, West Conshohocken, 2016.
15. *ASTM D5453–16e1. Standard test method for determination of total sulfur in light hydrocarbons, spark ignition engine fuel, diesel engine fuel, and engine oil by ultraviolet fluorescence*. ASTM International, West Conshohocken, 2016.

Received September 3, 2016

Revised September 29, 2016

\* Corresponding author.



