

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

ЖУРНАЛ ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ

ТОМ 87

ВЫПУСК 3

МАРТ

2014



САНКТ-ПЕТЕРБУРГ

«НАУКА»

КОНТРОЛЬНЫЙ ЭКЗЕМПЛЯР

ОБЕССЕРИВАНИЕ ТАЛЛОВОГО ПЕКА**© А.В.Курзин, А.Н.Евдокимов, А.Д.Трифопова**

Санкт-Петербургский государственный технологический
университет растительных полимеров
E-mail: zakora@mail.ru

Поступило в Редакцию 31 января 2014 г.

Предложен способ десульфуризации таллового пека, основанный на последовательной обработке пероксидом водорода, серной кислотой и водными растворами ацетонитрила. В результате общее содержание серы в пеке было снижено с 3800 до 220 ppm. Определены топливные характеристики обессеренного пека. Очищенный пек может быть использован в традиционных областях его применения, в которых установлены ограничения по общему содержанию серы.

Талловый пек – плавкий нелетучий остаток от дистилляции сырого таллового масла – многотоннажный побочный продукт сульфатцеллюлозного производства [1, 2]. Он состоит из сложных эфиров жирных и смоляных кислот, их олигомеров и окисленных производных, высококипящих нейтральных веществ (углеводородов, спиртов, в том числе фитостерина и др.), а также лигнина. Являясь доступным и дешевым возобновляемым сырьем растительного происхождения, талловый пек используется для получения ситостерина. Кроме того, пек и его производные применяются при производстве клеящих веществ для некоторых видов картона, ингибиторов коррозии, лакокрасочных и строительных материалов, резинотехнических изделий и адгезивов, в качестве компонентов буровых растворов, а также в дорожном строительстве [1–9].

Значительная часть производимого в мире таллового масла и некоторых его фракций (жирные кислоты и пек) используется в качестве биотоплива [10–12]. В настоящее время требования к охране окружающей среды направлены на снижение содержания серы в котельных и моторных топливах. Для уменьшения содержания серы в пеке при его использовании в качестве биотоплива его разбавляют различными нефтепродуктами, в том числе мазутом и среднестиллятными фракциями. В связи с неуклонным ростом стоимости углеводородного сырья и продуктов его переработки разработка методов обессеривания пека представляет собой актуальную задачу химической технологии. Таким образом, концентрация сернистых соединений в талловом пеке является одной из важнейших характеристик. Опу-

бликована информация о составе таллового пека [1, 13–16], однако сведения о количественном и качественном составе сернистых соединений пека незначительны. Так, по данным работы [1] в пеке присутствует серосодержащий лигнин в количестве до 12%, общее содержание серы составляет 0.180–0.228%. В настоящее время установлено, что сероорганические соединения таллового масла представлены тиолами, сульфидами, дисульфидами, сульфоксидами, сульфонами и сульфокислотами [10, 17].

Для определения содержания общей серы в талловых продуктах могут быть использованы методы, применяемые в нефтехимии [18], основанные на различных физических принципах, наиболее широко используемыми из которых в настоящее время являются энергодисперсионная рентгенофлуоресценция и УФ спектроскопия продуктов высокотемпературного окисления. Эти методы имеют ограничения в применении из-за, например, присутствия в определяемом образце галогенов и соединений фосфора (при использовании УФ спектроскопии) либо из-за матричного эффекта, содержания галогенов, фосфора и некоторых других элементов (метод рентгенофлуоресценции). Определение содержания серы на различных образцах таллового масла и пека параллельно двумя методами показало, что полученные значения являются воспроизводимыми, близкими, достоверными и однородными.

Целью работы является разработка метода снижения содержания общей серы в талловом пеке и определение его топливных характеристик.

Предложенный метод обессеривания основан на

последовательной обработке 20%-ным раствором пероксида водорода, концентрированной серной кислотой и водно-ацетонитрильными смесями. Обработка пероксидом водорода способствует окислению сульфидов до сульфоксидов и сульфонов. Действие серной кислоты приводит, с одной стороны, к образованию растворимых сульфониевых солей, с другой – к окислению до вышеупомянутых сульфонов и сульфоксидов. Применение ацетонитрила и его водных растворов в процессах десульфуризации окисленных нефтяных дистиллятов широко используется в нефтехимии при очистке от сульфонов и сульфоксидов. Кроме того, промывка раствором гидрокарбоната натрия способствует удалению сульфокислот из пека (в виде натриевых солей).

Экспериментальная часть

В работе использовали товарные реактивы (серную кислоту, н.-гексан, ацетонитрил, пероксид водорода) квалификации «чистый» и ч.д.а., а также талловый пек (производство ОАО «Сегежский ЦБК»).

Общее содержание серы в пеке определяли по стандартам ASTM D4294/EN ISO 8754 и ASTM D5453/EN ISO 20846 на приборах Oxford Lab-X 3500 и ECS/TN/TS 3000 (Thermo Euroglas B.V.).

Обессеривание таллового пека (содержание серы 3800 ppm) осуществляли по следующей методике: 60 г пека смешивали при температуре 55°C с 300 г н.-гексана. После отделения от нерастворимой части к полученному раствору добавляли 20 г 25%-ного раствора пероксида водорода и перемешивали в течение 2 ч при 60°C. По окончании реакцию массу промывали водой (3×200 мл), отделяли органический слой, добавляли к нему 50 г 92%-ной серной кислоты и перемешивали в течение 0.5 ч при охлаждении (10°C). По окончании отделяли гексановый слой, промывали холодным (5°C) 0.5%-ным раствором NaHCO_3 и водой до нейтральной реакции. Далее сушили хлоридом кальция, отгоняли растворитель, остаток обрабатывали водными растворами ацетонитрила методом [19], использованным ранее для очистки жирных кислот таллового масла. Выход очищенного продукта 52 г, содержание серы 220 ppm.

Обсуждение результатов

Пригодность использования таллового пека в качестве котельного топлива может быть оценена после

рассмотрения его соответствующих физико-химических свойств в сравнении с требованиями, предъявляемыми к котельному топливу на основе углеродородного сырья.

Основным показателем, влияющим на условия слива-налива и транспортировки по трубопроводам, а также на распыление топлива в форсунках (и полноту сгорания), является вязкость. Кинематическая вязкость таллового пека при 50°C может достигать $1000 \text{ мм}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ и более. Для регулирования вязкости товарный талловый пек может быть разбавлен дистиллированным талловым маслом или жирными кислотами таллового масла, таким образом достигается вязкость $400 \text{ мм}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ и ниже [для мазута марки МТУ-380 (IFO-380) максимальное значение вязкости по спецификации 380 $\text{мм}^2 \cdot \text{с}^{-1}$]. От вязкости в значительной мере зависят скорость осаждения механических примесей при хранении, а также способность топлива отстаиваться от воды. Следует помнить, что вязкость не является аддитивной величиной, а также то, что такие смеси веществ, как котельные и тяжелые моторные топлива, а также и рассматриваемый талловый пек, являются структурированными системами, неньютоновскими жидкостями, поэтому для их характеристики необходимо учитывать реологические свойства.

Вязкость с повышением температуры существенно уменьшается. В связи с этим представляет интерес еще один показатель – температура текучести и связанная с ней температура застывания. Ее величина зависит от используемой стандартной методики измерения. Температура, определяемая по ГОСТ 20287, как правило, ниже температуры по ASTM D 97, и для исследуемого образца пека эти величины составили соответственно 22 и 33°C. Температура застывания, как и вязкость, характеризует условия транспортировки, слива и налива, перекачивания топлива и топливоподготовки. Так, например, температура застывания по ГОСТ 20287 для мазута М-100 составляет 25°C. Большое влияние на температуру застывания оказывают температура нагрева, скорость охлаждения, наличие или отсутствие перемешивания, а также содержание н.-парафинов. С последним фактором связано действие депрессорных присадок, которые модифицируют структуру кристаллизующегося парафина и тем самым препятствуют образованию прочной кристаллической решетки. Эффективность действия депрессорной присадки обратна пропорциональна содержанию н.-парафинов и их температурам плавления и пря-

пропорциональна содержанию асфальто-смолистых веществ. В талловом пеке практически отсутствуют н.-парафины, таким образом, использование таллового пека совместно с углеводородными остаточными топливами будет улучшать действие депрессорных присадок.

Важным показателем топлива, влияющим на работу топков и печей, является содержание серы. Тяжелые топлива, как и талловый пек, не содержат меркаптановой серы, поэтому продукты их сгорания менее коррозионно-активны, чем продукты сгорания светлых сернистых нефтепродуктов. При сгорании серы ее соединений образуются оксиды серы SO_3 и SO_2 . Наличие в газах SO_3 повышает температуру начала конденсации влаги (точку росы). При повышении содержания серы в топливе от 0 до 2% она повышается на 50–60°. А поскольку температура воздухоподогревателей, экономайзеров и подобных устройств равна точке росы дымовых газов, на их поверхностях конденсируется серная кислота, которая вызывает коррозию. В то же время оксиды серы реагируют с расплавленным металлом в металлургических печах, ухудшая его качество. По этим, а также экологическим причинам в ряде зарубежных стран содержание серы в мазутах ограничено 0.5–1.0%. Таким образом, применение таллового пека с пониженным содержанием серы (0.02%) в качестве котельного топлива позволит решить ряд технологических и экологических проблем.

Коксуемость котельных топлив влияет на коксообразование у устья форсунок, что приводит к искажению формы факела и ухудшению распыления и полноты горения топлива. Этот показатель нормируется только для легких топлив Ф-5 и Ф-12 (не более 6%), для тяжелых котельных топлив М-4.0 и М-100 не нормируется вообще, для мазута МТУ-380 (IFO-380) не должен превышать 18%, определенная методом ASTM D 4530 коксуемость таллового пека составляет 10.4%. Для печных топлив, наоборот, нормируется минимальное значение. Так, норма коксуемости для печных топлив марок МП и МПВА не менее 8%.

Характерной особенностью таллового пека является кислотное число не менее 20 мг КОН/г. Для остаточных топлив, в частности, мазута М-100 этот показатель не нормируется, для обессеренного таллового пека кислотное число, определенное методом ASTM D 664, не превысило 5 мг КОН/г.

Плотность топлива не является показателем группового состава, а определяет возможность расслоения

с водой, попадающей при пароподогреве топлива или при водном его транспорте. Норма по плотности ($\text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$, не более) для котельных топлив марки М-100 составляет 1015, для топлива марки МТУ-380 (IFO-380) – 991. Плотность таллового пека составляет $910 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$. Однако в отличие от углеводородных остаточных топлив следует учитывать наличие в талловом пеке соединений, способных с водой давать истинные растворы либо эмульсии. Талловый пек, подвергнутый процедуре обессеривания, практически не содержит таких соединений.

Важными технологическими параметрами, определяющими как топливные характеристики, так и пожаробезопасность, являются температуры вспышки в закрытом и в открытом тигле. Температура вспышки для мазута МТУ-380 (IFO-380) должна быть не ниже 65°C. Температура вспышки таллового пека в закрытом тигле, определенная методом ASTM D 93(В), равна 207.0°C, температура вспышки в открытом тигле по ASTM D 92–260°C. Температура самовоспламенения составляет 370°C.

К ряду вредных примесей, влияющих на характеристики топлива, относят золу, механические примеси и воду. Содержание золы, определенное методом ASTM D 482, в исходном талловом пеке не превышает 1.5, в обессеренном – 0.08% (норма для мазута М-100 0.14%), основную часть составляют неорганические соединения натрия и железа. Как известно, пентаоксид ванадия обладает наибольшей корродирующей способностью по отношению к трубам котлов из легированной стали, содержание ванадия, определенное методами ICP-AES и ICP-OES, не превышает 3 ppm (типичное содержание в мазуте IFO-380 70–190 ppm), содержание алюминия и кремния не более 7 ppm. Содержание механических примесей не должно превышать 1.5% для мазута М-100, в обессеренном талловом пеке их содержание, определенное методом IP 375, равно 0.12%. В зависимости от места использования топлива вода может быть полезным элементом, например в судовых моторных топливах, где она входит в состав водотопливной эмульсии, либо вредным – в котельных и печных топливах, поскольку уменьшает теплоту сгорания, ухудшает стабильность горения и способствует образованию кислот. Содержание воды в мазуте М-100 не должно превышать 1.5%. Содержание воды в обессеренном талловом пеке по ASTM D 95 составляет 0.30%.

Теплота сгорания (теплотворная способность) – одна из важнейших характеристик топлива. Она зави-

сит от элементного состава топлива и определяется соотношением содержания углерода и водорода, зольностью, а также содержанием серы и воды. Теплота сгорания обессеренного таллового пека составляет $37.5 \text{ МДж} \cdot \text{кг}^{-1}$, что ниже нормы для малосернистых остаточных топлив ($40.5 \text{ МДж} \cdot \text{кг}^{-1}$), однако при использовании среднестиллятных продуктов переработки нефти в качестве регулятора вязкости теплотворная способность смеси увеличивается до $40.9 \text{ МДж} \cdot \text{кг}^{-1}$.

Выводы

1. Окислительно-экстракционным методом очистки таллового пека осуществлено снижение содержания общей серы в нем с 3800 до 220 ppm.
2. Очищенный пек может быть использован в качестве биотоплива с низким содержанием серы.

Список литературы

- [1] Зандерманн В. Природные смолы, скипидары, талловое масло (химия и технология) / Пер. с нем. под ред. Б.Д.Богомолова. М.: Лесн. пром-сть, 1964. 576 с. (Sander mann W. Naturharze, terpen tinol, tallol (chemie und technologie). Berlin (Gottingen), Heidelberg: Springer Verlag, 1960).
- [2] Головин А.И., Трофимов А.Н., Узлов Г.А. и др. Лесохимические продукты сульфатцеллюлозного производства. М.: Лесн. пром-сть, 1988. 288 с.
- [3] Kellomaki A., Korhonen M. // Fuel. 1996. V. 75. N 7. P. 896–898.
- [4] Радбиль А.Б., Исмагилов Р.М., Радбиль Б.А. // ЖПХ. 2004. Т. 77. № 4. С. 584–588 (Rad bil' A.B., Ismagilov R.M., Rad bil' B.A. // Russ. J. Appl. Chem. 2004. V. 77. N 4. P. 691–693).
- [5] Pat. US 3926936 A (publ. 1975). Process for manufacturing valuable products from tall oil pitch.
- [6] Pat. WO 2011117474 A1 (publ. 2011). Method of utilizing of tall oil pitch.
- [7] Исмагилов Р.М., Радбиль А.Б., Радбиль Б.А. // ХРХ. 2004. № 2. С. 73–76.
- [8] Радбиль А.Б., Исмагилов Р.М., Радбиль Б.А. // ЖПХ. 2005. Т. 78. № 2. С. 292–296 (Rad bil' A.B., Ismagilov R.M., Rad bil' B.A. // Russ. J. Appl. Chem. 2005. V. 78. N 2. P. 286–290).
- [9] Wu S., Feng Y., Wong A. // Int. J. Pavement Eng. 2004. V. 5. N 3. P. 175–182.
- [10] Pat. US 20110049012 A1 (publ. 2011). Conversion of crude tall oil to renewable feedstock for diesel range fuel compositions.
- [11] Курзин А.В., Евдокимов А.Н., Павлова О.С., Антипина В.Б. // ЖПХ. 2007. Т. 80. № 5. С. 866–870 (Kurz in A.V., Evdokimov A.N., Pavlova O.S., Antipina V.B. // Russ. J. Appl. Chem. 2007. V. 80. N 5. P. 842–845).
- [12] Altiparmak D., Keskin A., Koca A., Guru M. // Biore-source Technol. 2007. V. 98. N 2. P. 241–246.
- [13] Holmbom B., Era V. // J. Am. Oil Chem. Soc. 1978. V. 55. N 3. P. 342–344.
- [14] Weston R.G. // Appita J. 2007. V. 60. N 5. P. 400–403.
- [15] Era V., Noronen K., Holmbom B. // J. Am. Oil Chem. Soc. 1979. V. 56. N 12. P. 992–994.
- [16] Traitler H., Kratzl K. // Wood Sci. Technol. 1980. V. 14. N 2. P. 101–106.
- [17] Andrawes F., Chang T., Scharrer R. // J. Chromatogr. A. 1989. V. 468. P. 145–155.
- [18] Новиков Е.А. // Мир нефтепродуктов. Вестн. нефт. компаний. 2008. № 1. С. 28–33.
- [19] Курзин А.В., Евдокимов А.Н., Трифонова А.Д. // Мас-ложир. пром-сть. 2013. № 5. С. 33.