

## ЖИРНЫЕ КИСЛОТЫ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ КАК КОМПОНЕНТЫ ПРОТИВОИЗНОСНЫХ ПРИСАДОК К ДИЗЕЛЬНОМУ ТОПЛИВУ

© Е. Б. Шевченко<sup>1</sup>, А. И. Суханберлиев<sup>2</sup>, М. М. Аббасов<sup>3</sup>, А. М. Данилов<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Украинский государственный химико-технологический университет, г. Днепр

<sup>2</sup> ТОО «КазМунайГаз Өнімдері, Астана, Республика Казахстан

<sup>3</sup> ПАО «ТАНЕКО», Нижнекамск, Республика Татарстан

<sup>4</sup> Всероссийский научно-исследовательский институт нефтепереработки, Москва

E-mail: e\_shevchenko@ua.fm, A.Sukhanberliev@azskmg.kz, 01amm@smu-7.ru, dafi\_pris@mail.ru

Поступила в Редакцию 8 сентября 2018 г.

После доработки 22 октября 2018 г.

Принята к публикации 23 октября 2018 г.

*Проведено сравнительное исследование жирных кислот, выделенных из растительных (подсолнечного и хлопкового) масел, и жирных кислот талловых масел, с точки зрения возможности их использования в качестве сырья для выработки противоизносных присадок к малосернистым дизельным топливам. Показано, что по жирнокислотному составу, физико-химическим и эксплуатационным свойствам, в частности смазывающим, они близки между собой, что позволяет расширить сырьевую базу присадок этого типа и сократить закупки по импорту.*

Ключевые слова: *жирные кислоты растительных масел, жирные кислоты талловых масел, противоизносные присадки.*

DOI: 10.1134/S0044461819010183

Дизельное топливо, находящееся в свободном обороте на рынках промышленно развитых стран, должно содержать не более 10 ppm серы [1]. Практически полное удаление соединений серы из топлива снижает его смазывающую способность, что приходится компенсировать введением противоизносных присадок [2]. Ассортимент присадок этого типа, предлагаемый зарубежными компаниями, огромен и насчитывает больше сотни товарных марок, из которых около двадцати допущено к применению на НПЗ России. Несмотря на то что потенциальный ассортимент присадок этого типа весьма широк [2–5], почти все товарные присадки в качестве активного компонента содержат фракцию жирных кислот C<sub>12</sub>–C<sub>20</sub>, выделяемых ректификацией таллового масла — отхода целлюлозной промышленности. На этой же основе изготовлены первые отечественные противо-

износные присадки Байкат [6] и Комплексал Эко Д [7]. И отечественные, и зарубежные присадки близки по составу, их рыночная стоимость практически одинакова, а нормы расхода, обеспечивающие необходимый уровень противоизносных свойств (средний диаметр пятен износа пары трения на стенде HFRR методом ISO 12156-1:2006 не более 460 мкм), близки и составляют около 200 г·т<sup>-1</sup>. Поэтому их конкурентоспособность определяется вторичными факторами: логистикой, физико-химическими свойствами, делающими присадку удобной в обращении, и т. д. Для России особую важность в этом отношении имеет возможность замещения импорта отечественным продуктом. Потребность страны в присадке этого типа оценивается в 16 тыс. т /год, для чего собственного сырья не хватает. Объем производства жирных кислот талловых масел (ЖКТМ) требуемого качества

не превышает 3 тыс. т/год, причем они пользуются высоким спросом и в других областях техники. В Казахстане и Украине ЖКТМ вообще не производятся. Требуемое количество закупается в Европе, хотя при этом нарушается принцип импортозамещения, в рамках которого и были разработаны упомянутые выше присадки.

Ниже представлены результаты исследования альтернативного сырья — жирных кислот, получаемых из триглицеридов растительных масел (ЖКРМ): подсолнечного и хлопкового. Основанием для этого послужил близкий жирнокислотный состав этих продуктов.

### Экспериментальная часть

В качестве ЖКТМ и ЖКРМ (подсолнечного масла) использовали товарные продукты целлюлозно-бумажных и масложировых комбинатов. ЖКРМ хлопкового масла получали щелочным гидролизом с последующим подкислением [8]. Жирнокислотный состав изучали, переводя кислоты в метиловые эфиры, которые затем анализировали методом хромато-масс-спектрометрии на хроматографе HP 6890 с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой HP-INNOWax,  $l = 30$  м,  $d = 0.53$  мм,  $h = 1$  мкм. Условия: температура инжектора  $220^\circ\text{C}$ , температура детектора —  $275^\circ\text{C}$ , поток водорода —  $30$  мл·мин<sup>-1</sup>, поток воздуха —  $300$  мл·мин<sup>-1</sup>, поддув гелия —  $10$  мл·мин<sup>-1</sup>, объем пробы — 1 мкл.

Смазывающие свойства жирных кислот определяли методом ISO 12156-1:2006 на стенде HFRR. При испытаниях этим методом стальной шарик под нагрузкой 20 кПа ( $0.2$  кг·см<sup>-2</sup>) посредством вибратора совершает возвратно-поступательные движения с амплитудой 1 мм и частотой 50 Гц по пластине, помещенной в испытываемую среду. Образующееся пятно износа замеряют по двум перпендикулярным диаметрам, вычисляя среднее арифметическое, ко-

торое и является характеристикой противоизносных свойств данного образца.

Для противоизносных присадок к дизельному топливу и топлива с этими присадками обязательными являются факультативные показатели, определяемые методами DGMK-531 (Deutsche Gesellschaft für Mineralölwissenschaft und Kohlechemie), включенными в комплекс методов квалификационной оценки дизельных топлив. В качестве базового топлива была взята дизельная фракция без присадок с установки гидрокрекинга АО ТАНЕКО. Ее основные физико-химические характеристики, способные прямо или косвенно влиять на результаты исследования, приведены в табл. 1.

*Измерение эмульгируемости* позволяет оценивать склонность топлива к образованию стабильных эмульсий топливо–вода. Этот метод заключается в перемешивании дизельного топлива, содержащего испытываемую присадку, с дистиллированной водой с последующим отстаиванием и визуальной оценкой состояния границы раздела фаз. Удовлетворительным считается отсутствие (1 балл) или образование легкой пленки (2 балла). Образец бракуется при первых признаках образования эмульсии (3 и более баллов).

*Совместимость топлива, содержащего присадку, с моторным маслом.* 10 г присадки и 10 г масла смешивают, гомогенизируют и растворяют в 500 мл топлива. Раствор хранят в течение 3 сут при  $90^\circ\text{C}$ , затем охлаждают до температуры окружающей среды и оценивают визуально. Кроме того, определяют время фильтрации раствора через мембранный фильтр с размером пор 0.8 мкм.

*Стабильность присадки в условиях холодного хранения.* Согласно этому методу присадку выдерживают в холодильной камере при  $-13^\circ\text{C}$  в течение двух недель. Образец считается выдержавшим испытание, если он не расслаивается на отдельные фазы, в нем не образуются пленки и другие гелеобразные продукты. Допускается застывание присадки, если при отогревании она сохраняет свою однородность.

Таблица 1

Основные физико-химические характеристики фракции гидрокрекинга

Показатель	Значение
Плотность при $15^\circ\text{C}$ , кг·м <sup>-3</sup>	823.5
Массовая доля серы, мг·кг <sup>-1</sup>	Менее 3.0
Кинематическая вязкость при $40^\circ\text{C}$ , мм <sup>2</sup> ·с <sup>-1</sup>	3.125
Смазывающая способность: скорректированный диаметр пятна износа при $60^\circ\text{C}$ , мкм	579
Содержание полициклических ароматических углеводородов, %	Менее 1

### Обсуждение результатов

Сравнительный жирнокислотный состав ЖКТМ и ЖКРМ представлен в табл. 2. Надо иметь в виду, что количественные значения относятся только к исследованным образцам. На практике они колеблются в определенных пределах, но для настоящего исследования это принципиального значения не имеет.

Что касается нежирнокислотных примесей, то в ЖКТМ они представлены так называемыми смоляными кислотами. Это кислоты терпеновой природы: абиетиновая, полустероидная и т. д. Их присутствие в присадке нежелательно из-за недостаточно хорошей растворимости в топливе. Однако добавка в 2% считается допустимой. В растительных маслах примеси представлены в основном фосфолипидами [4]. Их

влияние на свойства кислот как присадок к топливу изучено недостаточно.

Физико-химические характеристики представлены в табл. 3.

Исходя из значений кислотного и иодного чисел, можно предположить, что ЖКРМ будут проявлять противоизносные свойства, близкие к ЖКТМ. Это было проверено испытаниями на стенде HFRR базовой дизельной фракции (табл. 4).

Результаты оценки факультативных эксплуатационных свойств методами DGMK (табл. 5) свидетельствуют о хорошей совместимости с водой и моторным маслом. Надо отметить, что ЖКРМ более склонны к образованию эмульсий по сравнению с ЖКТМ, причиной чего могут быть неомыляемые фосфолипиды, представляющие собой мощные ПАВ.

**Таблица 2**

Жирнокислотный состав образцов ЖКТМ и ЖКРМ

Компонент	Содержание, мас%		
	ЖКТМ	ЖКРМ из масла	
		подсолнечного	хлопкового
Фракция C <sub>10</sub> –C <sub>14</sub>	0.6	0.8	0.4
Пальмитиновая, C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	7.4	5.8	21.1
Пальмитолеиновая, C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	3.4	0	0
Стеариновая, C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	7.8	3.4	1.9
Олеиновая, C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	31.5	67.2	32.8
Линолевая, C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	43.3	19.1	39.1
Линоленовая, C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	4.3	0.5	2.1
Прочие жирные кислоты	1.7	2.5	0.7
Нежирнокислотные примеси	2.0	1.5	1.9

**Таблица 3**

Сравнительные физико-химические характеристики ЖКРМ и ЖКТМ (относятся только к исследованным образцам)

Показатель	ЖКРМ из масла		ЖКТМ
	подсолнечного	хлопкового	
Кислотное число, мг КОН/г	195	185	190
Иодное число, г I/100 см <sup>3</sup>	140	190	165
Температура застывания, °С	5	10	-13
Массовая доля смоляных кислот, %	—	—	1.9
Массовая доля влаги и летучих веществ, %	1.2	0.9	—
Массовая доля механических примесей, %	Отсутствует	Отсутствует	Отсутствует
Массовая доля неомыляемых, %	—	—	1.7

**Таблица 4**  
Противоизносные свойства жирных кислот

Образец	Диаметр пятна износа, мкм, при концентрации жирных кислот, мас%			
	0	0.005	0.01	0,015
Дизельная фракция + ЖКТМ	622	480	370	299
Дизельная фракция + ЖКРМ хлопкового масла	622	525	360	310
Дизельная фракция + ЖКРМ подсолнечного масла	622	510	375	265

**Таблица 5**  
Факультативные эксплуатационные свойства жирных кислот (результаты испытаний методами DGMK-531)

Метод	Без присадки	ЖКТМ	ЖКРМ из масла	
			подсолнечного	хлопкового
Эмульгируемость, баллы	0	0	2	2
Совместимость с маслом (продолжительность фильтрации, с):				
чистое топливо	90	—	—	—
топливо + масло	464	—	—	—
топливо + масло и присадка	—	362	336	342
Низкотемпературное хранение	Застывают с сохранением гомогенности при отогревании			

Жирные кислоты также являются поверхностно-активными веществами, хотя и более слабыми. Однако их поверхностная активность положительным образом проявляется в тесте на совместимость с моторным маслом, уменьшая продолжительность фильтрации.

### Выводы

На примере подсолнечного и хлопкового масел показано, что жирные кислоты растительных масличных культур по составу и свойствам близки к жирным кислотам талловых масел. Присадки на основе жирных кислот растительного и таллового масел, будучи введены в равных концентрациях (0.01–0.015%) в малосернистые дизельные топлива, содержащие менее 10 ppm серы, придают им одинаковые противоизносные свойства. Они также удовлетворяют необходимым факультативным требованиям: совместимость с водой, моторным маслом, низкотемпературное хранение. Присадки на основе жирных кислот растительных масел, введенные в топливо, несколько увеличивают его эмульгируемость, но в допустимых пределах. Таким образом, указанные присадки наравне с присадками на основе жирных кислот талловых масел

могут быть использованы в разработках противоизносных присадок для товарных дизельных топлив.

### Список литературы

- [1] Worldwide fuel charter / Fifth Ed. September 2013.
- [2] Данилов А. М. // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 3. С. 179–190 [Danilov A. M. // Petrol. Chem. 2015. V. 55. N 3. P. 169–179].
- [3] Hsu C. S., Robinson P. Practical advances in petroleum processing. Springer Science & Business Media, 2007. V. 1. 543 p.
- [4] The Chemistry and Technology of Petroleum. Fourth Ed. / Ed. Heinz Heinemann. New York: CRC Press, 2006. 955 p.
- [5] Гришин Д. Ф. // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 5. С. 489–502 [Grishin D. F. // Petrol. Chem. 2017. V. 57. N 10. P. 813–825].
- [6] Пат. РФ 2401861 (опубл. 2010). Противоизносная присадка для малосернистого дизельного топлива.
- [7] Пат. РФ 2289612 (опубл. 2006). Присадка к топливу с низким содержанием серы для дизельных двигателей.
- [8] Нагорнов С. А., Дворецкий Д. С., Романцова С. В., Таров В. П. Техника и технологии производства и переработки растительных масел. Тамбов: ТГТУ, 2010. 96 с.