

OBTAINING LUBRICANTS BASED ON FATTY RAW MATERIALS

L. Kasianenko, I. Demidov

National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute"

Y. Shemanskaya

National University of Food Technologies

Key words:

Bio-lubricants
Sunflower oil
Fatty acids
Chemical modification
Hydrochlorination
Viscosity-temperature characteristic

Article history:

Received 16.09.2020
Received in revised form
30.09.2020
Accepted 09.10.2020

Corresponding author:

Y. Shemanskaya
E-mail:
shemanska@ukr.net

ABSTRACT

Nowadays environmental factors as well as operating are important factors in the choice of lubricants. Therefore, in the world economy there is a tendency to reduce the role of oil and petroleum products. The use of oil and synthetic lubricants and their components is one of the causes of environmental pollution, as they are determined to have low levels of biodegradation.

Many scientists are discussing the chemical processing by vegetable oils as a component to petroleum product. For such purposes, castor and rapeseed oils are usually used, since they are quite popular for technical use, it is possible to use castor oil without chemical transformations. The purpose of the research was the process of interaction of hydrochlorinated sunflower oil with sodium salts of fatty acids. Object of the research was the development of procedure for hydrochlorination of sunflower oil, with further the synthesis of the product which will be the basis of lubricants. The work is devoted to development of technology for production of lubricants based on sunflower oil. The paper established research on methods for obtaining basic oils from alternative sources, including vegetable oil processing. During the research lubricant samples, based on sunflower oil, were made. Soaps used for the above reaction had different molecular weights. The reaction products were different in this respect, which allowed to investigate and draw conclusions about its effect on tribological properties. The products after esterification after removal of the solvent were jelly-like at room temperature, plastic substances. In these samples viscosity-temperature properties were determined. The results of this work indicated the prospects and feasibility of further research in the field of obtaining oxygen-containing derivatives of vegetable oils in order to determine the optimum conditions for carrying out the abovementioned chemical modifications.

ОДЕРЖАННЯ МАСТИЛ ІЗ ЖИРОВОЇ СИРОВИНИ

Л. М. Касьяненко, І. М. Демидов

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

Є. І. Шеманська

Національний університет харчових технологій

Останнім часом екологічні, а також експлуатаційні характеристики є вагомим фактором для вибору мастильних матеріалів, тому у світовій економіці переважає тенденція до зниження ролі нафти і нафтопродуктів. Використання нафтових і синтетичних мастильних матеріалів та їх компонентів є однією із причин забруднення навколишнього середовища, оскільки вони характеризуються низькою біорозкладністю. Більшість наукових досліджень стосується хімічної обробки олій для їх подальшого використання як присадок до нафтопродуктів. Зазвичай, для таких досліджень використовують рицинову або ріпакову олії, оскільки вони більш популярні для технічного застосування.

У статті досліджено процес взаємодії гідрохлорованої соняшникової олії з натрієвими милами жирних кислот, розроблено технологію одержання мастильних матеріалів на основі соняшникової олії шляхом її гідрохлорування з подальшим хімічним перетворенням продукту для отримання основи мастильних матеріалів. Обґрунтовано методи отримання базових мастил з альтернативних джерел (відновленої сировини), зокрема завдяки переробці олій. Виготовлено зразки мастильних олив на основі соняшникової олії. Мила, що використовувалися, мають різну молекулярну масу, тобто і продукти реакції відмінні за цим показником, що дає змогу дослідити та зробити висновки про її вплив на трибологічні властивості. Продукти етерифікації після видалення розчинника являють собою желеподібні за кімнатної температури пластичні речовини.

Визначено в'язкісно-температурні властивості отриманих продуктів. Результати проведеної роботи вказують на перспективність і доцільність подальших досліджень у галузі одержання кисневмісних похідних рослинних олій з метою визначення оптимальних умов проведення зазначеної хімічної модифікації.

Ключові слова: біомастильні матеріали, соняшникова олія, жирні кислоти, хімічна модифікація, гідрохлорування, в'язкісно-температурна характеристика.

Постановка проблеми. Виснаження запасів корисних копалин і зростаюча стурбованість з приводу шкідливого впливу викопних видів палива на довкілля призвели до гострої необхідності вивчення альтернативних видів сировини.

На сьогодні нафта використовується як сировина для виробництва палива і мастильних матеріалів. Однак в Україні з'явився інтерес до використання мастил з рослинних матеріалів як екологічно безпечної та поновлюваної сировини.

Біомастильні матеріали набули вагомості як альтернатива класичним мастилам на нафтовій основі, особливо в автомобільній галузі [1]. Використання нафтових і синтетичних мастильних матеріалів та їх компонентів є однією із причин

забруднення навколишнього середовища, оскільки вони характеризуються низькою біорозкладністю [2]. Окрім екологічного, також потрібно враховувати й економічний фактор, оскільки в умовах України соняшникова олія є досить дешевою сировиною, а за трибологічними показниками не поступається традиційним продуктам на нафтовій основі [3].

Мастила на біологічній основі можна визначити як продукти з низькою токсичністю і відмінною біорозкладністю. Вони можуть бути отримані не лише з олій, а й також являти собою синтетичні складні ефіри, отримані з різних природних джерел, таких як тверді жири, відходи олійно-жирової промисловості тощо.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Термін «біопродукт» можна визначити як «комерційний або промисловий продукт (крім продуктів харчування або кормів), який повністю або переважно складається з біологічних продуктів чи поновлюваних сільськогосподарських матеріалів (включаючи рослинні, тваринні або лісові матеріали)» [4].

Основними факторами, що впливають на трибологічні властивості олій, є довжина вуглецевого ланцюга, тип жирних кислот, а також полярність. Як правило, мастило повинно мати високий індекс в'язкості, високу температуру спалаху, низьку температуру застигання, високу корозійну стійкість і високу стійкість до окиснення.

Основним компонентом олій є триацилгліцероли (~98%), також наявні дигліцероли (~0,5%), вільні жирні кислоти (~0,1%), стерини (~0,3%) і токофероли (~0,1%) [6]. Структура тригліцерола (ТАГ) — це естери гліцеролу та жирних кислот різноманітного складу.

ТАГ мають високу в'язкість (отже, високий індекс в'язкості) завдяки високій молекулярній масі, а структура молекул відповідає за стабільність у діапазоні робочих температур мастил [1].

Надмірна кількість довголанцюжкових насичених жирних кислот призводить до незадовільної низькотемпературної поведінки, тоді як надмірна кількість певних поліненасичених жирних кислот призводить до несприятливих окислювальних процесів [1]. Температура спалаху мастила на основі ТАГ також є вищою завдяки дуже низькому тиску пари й летючості. Це знижує їхню потенційну пожежонебезпечність [5].

Слід зазначити, що навіть мононенасичені жирні кислоти з довгими ланцюгами погіршують низькотемпературну поведінку мастила. Незважаючи на те, що мастила на біологічній основі мають низьку окислювальну стабільність порівняно з мінеральними мастилами, вони не здатні витримувати температуру понад 80°C [1]. Ці проблеми можуть бути вирішені шляхом використання антиоксидантів. Біологічні мастила також менш гідролітично стійкі, тож створюють більше піни і знижують фільтрованість порівняно з мінеральними мастилами.

Рослинні матеріали, що використовують для виробництва мастил на біологічній основі, можуть відрізнятися в різних країнах через кліматичні та географічні чинники. Наприклад, ріпакову й соняшкову олії часто використовують у Європі, тоді як соєву олію в основному використовують у США. Досить поширеним матеріалом, особливо для двотактних двигунів, є рицинова олія, яка в цьому

дослідженні використовувалась для порівняння. В Україні, зазвичай, використовується соняшникова олія, оскільки вона є головною олійною культурою країни.

У 2019 р. в Україні було реалізовано 16728,8 тис. т олійних культур, що на 22,2 % більше, ніж у 2018 році. При цьому середні ціни реалізації були на 10,7% нижче і склали 8321,2 грн/т (без ПДВ, транспортних, експедиційних та накладних витрат). Про це повідомляє Експерт Агро з посиланням на дані Держстату [6]. Із загального обсягу сої було реалізовано 3211,1 тис. т, насіння соняшнику — 10676,9 тис. т, ріпаку (озимого та ярого) — 2792,1 тис. т, гірчиці — 25,4 тис. т, льону — 1,8 тис. т.

Отже, мастила на біологічній основі являють собою біорозкладні мастила, отримані з харчових і нехарчових олій, вони мають високу мастильну здатність, індекс в'язкості і температуру займання [7; 8]. Оскільки мастила на біологічній основі, зазвичай, виробляються із сирих олій, вони мають незадовільні низькотемпературні властивості, а також низьку термоокислювальну і гідролітичну стабільність. Однак ці недоліки можна усунути шляхом додаванням присадки до них або хімічної модифікацією олій, що було розглянуто в цій статті.

Метою дослідження є розробка технології одержання мастильних матеріалів на основі соняшникової олії шляхом її гідрохлорування з подальшим хімічним перетворенням продукту для отримання основи мастильних матеріалів.

Викладення основних результатів дослідження. В досліді було використано: олію соняшникову рафіновану дезодоровану виморожену [9]; гідрооксид натрію «х.ч.» (ООО «Алххим»); о-ксилол [10].

Хімічну модифікацію отримання мастильного матеріалу було проведено в три етапи:

- отримання хлорвмісних ТАГ;
- отримання солей натрію і жирних кислот;
- взаємодія солей натрію та хлорпохідних ТАГ.

Як джерело галоген-вуглеводневих радикалів використовували продукт хлорування соняшникової олії. Перший етап полягав у приєднанні HCl до ТАГ соняшникової олії по місцю подвійного зв'язку. Схема перетворення наведена на рис. 1.

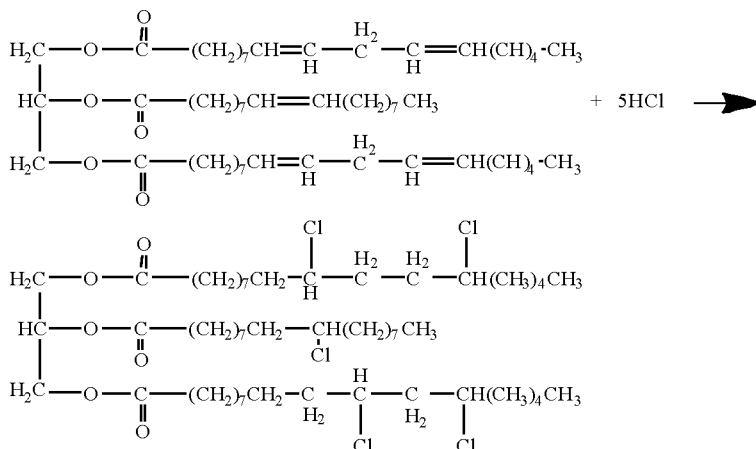


Рис. 1. Схема приєднання HCl до ТАГ соняшникової олії

Взаємодію було проведено за температури 40—60°C при інтенсивному перемішуванні мішалкою протягом 4 годин. Для отримання солей натрію було використано ацетат натрію, стеарат натрію, натрієві мила кокосової та соняшникової олій. Омилення було здійснено за вже існуючою методикою [3] із розрахунків числа омилень з 0,5% надлишком гідроксиду натрію.

Механізм взаємодії хлорованого ТАГ та солей натрію наведено на рис. 2.

Реакцію взаємодії хлорованого ТАГ та солей натрію було проведено за 1 год з додаванням апротонного розчинника, температури кипіння якого складає 144°C.

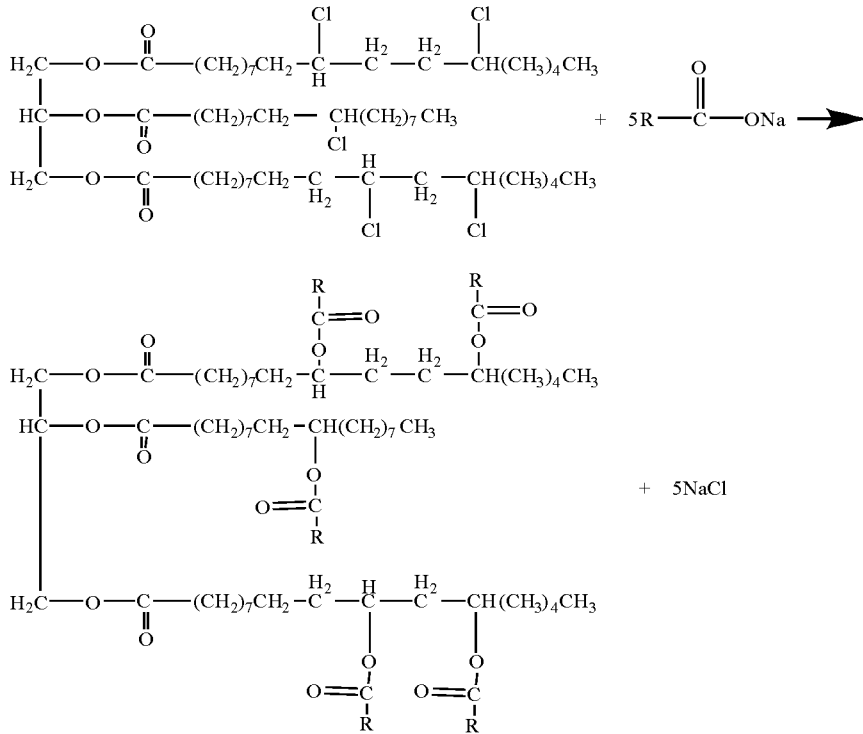


Рис. 2. Механізм взаємодії хлорованої олії та солей натрію, де R: CH_3 , $C_{11}H_{23}$, $C_{18}H_{35}$

Методом визначення числа омилення (ДСТУ 4604:2006) було досліджено глибину гідрохлорування соняшникової олії. Число омилення, а отже, й ефірне число зросло з 190,4 мг КОН/г до 270 мг КОН/г, тобто на 80 одиниць, що становить 42% приросту відносно початкового показнику.

У таблиці представлено значення вмісту хлориду натрію у продукті, його консистенція та вихід у результаті взаємодії хлорованого ТАГ і солей натрію.

Таблиця. Вміст хлориду натрію в продукті і консистенція продукту

Вихідна сіль натрію	Кількість хлориду натрію, %	Консистенція	Вихід продукту, %
Ацетат	1,63	Рідина	17,46
Кокосове мило	1,51	Мазеподібна	77,74
Соняшникове мило	1,28	Мазеподібна	—
Стеарат натрію	1,82	Мазеподібна	72,46

Це було зроблено з метою відстеження впливу довжини радикалу, що приєднався до хлорвмісних молекул ТАГ. Для контролю глибини реакції визначено вміст хлориду натрію в отриманих продуктах. Вихід реакції розраховували за вмістом хлориду натрію та лімітованого компонента — за вихідною жирною сіллю натрію.

Оскільки однією з вагомих характеристик мастильних матеріалів є в'язкість, то проведено визначення в'язкісно-температурної залежності одержаних продуктів. Як зразок порівняння було обрано рицинову олію. Кожен продукт розбавлений о-ксилолом у співвідношенні 2:1. Результати відображено на рис. 3.

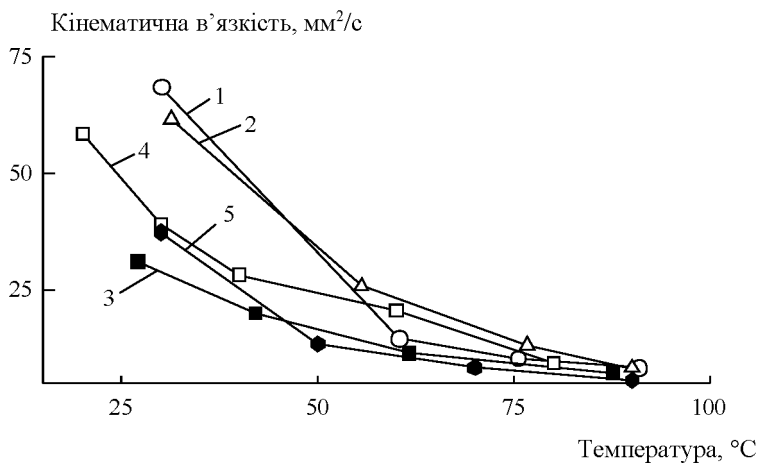


Рис. 3. Залежність кінематичної в'язкості продуктів взаємодії гідрохлорованої соняшникової олії з натрієвими милами від температури, де 1 — лауреат натрію; 2 — стеарат натрію; 3 — ацетат натрію; 4 — лінолеат натрію; 5 — рицинова олія

З наведених даних можна зробити висновок, що найбільш схожою до рицинової олії в'язкісно-температурною характеристикою має продукт взаємодії гідрохлорованої соняшникової олії й ацетату натрію. Проте після досягнення температури 70°C продукт з кокосовою олією також наближається до характеристики рицинової олії, а за більш високих температур суттєвих відмінностей не має.

Оскільки експлуатація мастил відбувається і за низьких температур (досить часто нижче 0°C), можливо більш перспективними будуть мастильні матеріали, що є сумішшю одержаних продуктів.

Висновки

Отже, в результаті взаємодії гідрохлорованої соняшникової олії з ацетатом натрію (та іншими милами жирних кислот) можна одержати мастильний матеріал з в'язкістю, що наближається до в'язкості рицинової олії. Також встановлено вплив молекулярної маси продукту взаємодії гідрохлорованої соняшникової олії з натрієвими солями ЖК на в'язкісно-температурні властивості.

Література

1. Zainal N. A., Zulkiffi N. W. M., Gulzar M., Masjuki H. H. A review on the chemistry, production, and technological potential of bio-based lubricants. *Renewable and sustainable energy reviews*. 2018. Vol. 82. Part 1. P. 80—102.

2. Стрельцов В. В., Стребков С. В. Тенденции использования биологических смазочных материалов. *Вестник ФГОУ ВПО МГАУ*. 2009. № 2. С. 66—69.
3. Нагорнов С. А., Дворецкий Д. С., Романцова С. В., Таров В. П. Техника и технологии производства и переработки растительных масел. Тамбов: ГОУВПО ТГТУ. 2010. 96 с.
4. United States Department of Agriculture. Agriculture USDo. BioPreferred. URL: <http://www.biopreferred.gov/BioPreferred/> (дата звернення 15.09.2020).
5. Hwang H-S., Erhan S. Modification of epoxidized soybean oil for lubricant formulations with improved oxidative stability and low pour point. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* 2001. Vol. 78. P. 1179—1184.
6. Эксперт Агро. В 2019 г. объем реализации масличных культур в Украине превысил прошлогодний на 22%. URL: http://www.expert-agro.com/index.php?option=com_content&view=article&id=54657:v-2019-g-obqyem-realizatsii-zemovykh-v-ukraine-prevysilo-proshlogodniy-pri-boleye-nizkikh-tsenakh/ (дата звернення 15.09.2020).
7. Mobarak H. M., Niza Mohamad E., Masjuki H. H., Kalam M. A., Al Mahmud K. A. H., Habibullah M., Ashraful A. M. The prospects of biolubricants as alternatives in automotive applications. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2014. Vol. 33. P. 34—43.
8. Rudnick L. R. Synthetics, mineraloils, and bio-based lubricants: chemistry and technology. CRC Press. 2020. 1174 p.
9. ДСТУ 4492:2017. Олія соняшникова. Технічні умови. [Чинний від 2019-01-01]. Київ: УкрНДНЦ, 2018. 25 с.
10. ДСТУ 2436.2:2018. Вуглеводні ароматичні бензольного ряду. Хроматографічний метод вимірювання масової частки домішок та визначення масової частки основної речовини в бензолі, толуолі та ксилолі [Чинний від 2020-01-01]. Київ: УкрНДНЦ, 2019. 9 с.