

УДК 665.256.15

*О.В. Тертишна ^а, К.О. Замікула ^а, В.В. Поліщук ^б, К.М. Сухий ^а***СИНТЕЗ І ВИПРОБУВАННЯ ПРИСАДОК РОСЛИННОГО ПОХОДЖЕННЯ**^а ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро, Україна^б ТОВ «Українсько-Британське спільне підприємство АЗМОЛ-Брітіш Петрокемікалс», м. Бердянськ, Україна

Запропоновано методики одержання природних і біосинтетичних поверхнево-активних речовин різного складу на основі ріпакової олії: діетаноламідів, моно-, дигліцеридів, жирних кислот, їх сульфосукцинатів і фосфатидів. Методом інфрачервоної спектроскопії підтверджено повноту хімічних перетворень та утворення цільових функціональних груп. Проаналізовано вплив додавання природних і біосинтетичних поверхнево-активних речовин на низькотемпературні властивості нафтового палива та трибологічні характеристики літєвого мастила. Експериментально підтверджено доцільність використання даних речовин як депресорних присадок до нафтового палива у концентрації 0,25–0,5 мас.% (досягнуто зниження температури застигання нафтового палива 7–8°C) та як протизадирних присадок до мастил (діаметр плями зносу при додаванні присадок зменшився від 0,8 до 0,38 мм).

Ключові слова: моногліцериди, дигліцериди, діетаноламід, сульфосукцинати жирних кислот, фосфатидний концентрат, депресорні присадки, протизадирні присадки.

DOI: 10.32434/0321-4095-2022-142-3-83-91

Вступ

Стійкість нафтових дисперсних систем залишається важливою проблемою при їх зберіганні і транспортуванні. Серед відомих фізичних і хімічних методів впливу на стабільність вуглеводневої сировини важливе значення має використання присадок парафіноутворення як природного, так і синтетичного походження. Підбір ефективних депресорів, здатних перешкоджати процесу утворення твердої фази в нафтових дисперсних системах, сповільнювати формування відкладів при низьких температурах, бути ефективними при невисоких їх концентраціях (до 1 об.%), нетоксичними і мати невелику вартість, є до кінця невирішеним. Лише невелика кількість речовин задовольняє вимогам.

Недоліком наявної ситуації є емпіричний підхід до підбору результативних присадок без урахування залежності «склад–будова–функціональні властивості» та використання компо-

зицій декількох речовин, функції яких слабо скореговані і оптимізовані.

Мета даного дослідження – одержання присадок до нафтопродуктів із сировини рослинного походження. Об'єкт дослідження – процеси синтезу присадок стабілізації нафтопродуктів (мастила, мазут) на базі сировини рослинного походження та їх функціональні властивості.

Попередні дослідження [1] показали, що ефективність депресорних присадок залежить від характеристик і концентрації дисперсних частинок нафтопродуктів, визначається природою добавки та складом дисперсійного середовища, а найбільш ефективними депресорними присадками є поверхнево-активні речовини (ПАР) або їх суміші, які мають значно менший, ніж у дисперсних компонентів вихідного палива, параметр розчинності. Такими речовинами можуть бути природні та біосинтетичні ПАР: моно-, дигліцериди, діетаноламід, жирних кислот, сульфосукцинати на їх основі, а також фосфоліпіди.

© О.В. Тертишна, К.О. Замікула, В.В. Поліщук, К.М. Сухий, 2022



This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Експериментальна частина

Як сировину для синтезу використано відновлювані, екологічно безпечні, такі, що легко біорозкладаються і асимілюються природною біосистемою, ріпакова та соняшникова олії та відходи їх виробництва.

Для одержання присадки № 1 (композиції дигліцеридів жирних кислот з діетаноламіном (ДЕА)) змішували 200 г ріпакової олії, 26 г ДЕА та 2 г натрій гідроксиду. Реакційну суміш перемішували і витримували одну годину на піщаній бані за температури 145°C. Перебіг хімічних перетворень описує схема 1.

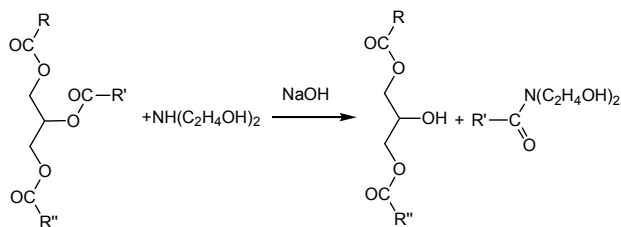


Схема 1

Методика одержання композиції моногліцеридів жирних кислот з діетаноламіном (присадка № 2) відрізняється масою ДЕА – 52 г, решта умов синтезу незмінні. За рахунок надлишку ДЕА хімізм процесу описується наступним чином (схема 2).

Для одержання присадки № 3 змішували 200 г ріпакової олії, 45 г гліцерину, 2 г натрію гідроксиду та 1 г гідрохінону. Суміш реагентів перемішували, витримували за температури 190°C протягом двох годин. Хімічні реакції синтезу протікали відповідно до схеми 3.

Для перевірки повноти протікання реакцій синтезу відібрані проби продуктів охолоджували та змішували з ізопропанолом у співвідношенні 1:1. Вихідні речовини при змішуванні з ізопропанолом утворюють колоїдний розчин (емульсію), в той час як продукти реакції добре розчиняються в ізопропанолі. Відсутність помутніння проби свідчило про повноту хімічних перетворень.

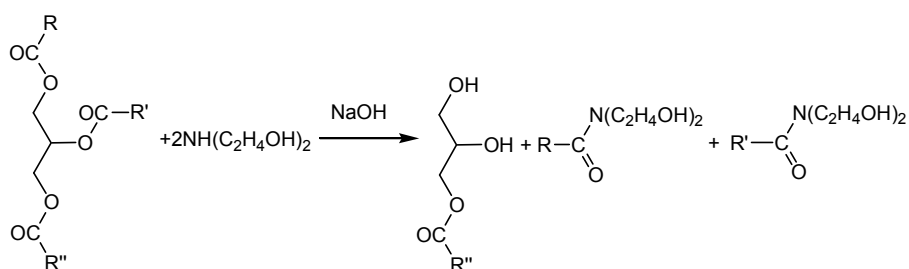


Схема 2

Одержання натрій сульфосукцинат на основі моно-та дигліцеридів жирних кислот (присадка № 4) відбувалося двостадійно.

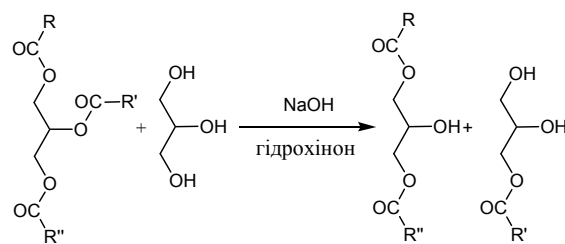


Схема 3

Стадія 1. Змішували 240 г моно- та дигліцеридів жирних кислот, 40 г малеїнового ангідриду, 5 г *n*-толуолсульфо кислоти та 1 г гідрохінону. Реакційну суміш перемішували та витримували чотири години за температури 150°C. Продукт першої стадії – тверда маса темно-коричневого кольору з температурою плавлення 60°C.

Стадія 2. Продукт першої стадії синтезу (270 г) нагрівали і перемішували в автоклаві до 120°C. Процес перебігав у потоці SO₂ до моменту досягнення тиску 0,2 МПа. Після витримання протягом однієї години знову піднімали тиск до 0,2 МПа і процес сульфонування повторювали. Синтез зупиняли після припинення поглинання SO₂, про що свідчила стабілізація тиску в автоклаві.

Масу за температури 60°C перемішували і нейтралізували водно-спиртовим розчином натрій гідроксиду до рН 7,5–8,0. Хімічні перетворення наступні (схема 4).

Присадка № 5 – це фосфатидний концентрат, який є побічним продуктом гідратації нерафінованих рослинних олій і складається з фосфоліпідів та тригліцеридів жирних кислот [2] (схема 5).

Структурно-груповий склад отриманих присадок підтверджували інфрачервоною (ІЧ) спектроскопією на апараті NICOLET Thermo AVATAR 370 FT-IR (діапазон вимірювання

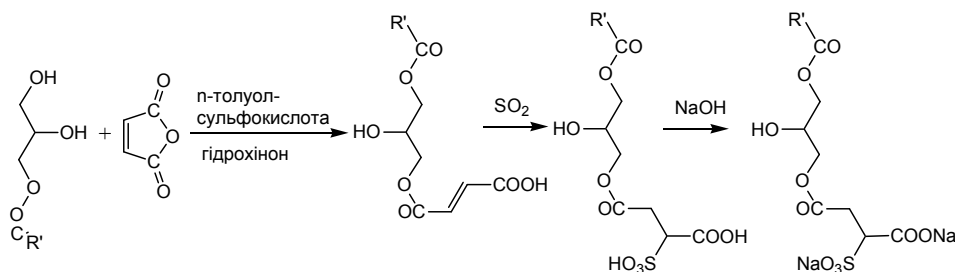


Схема 4

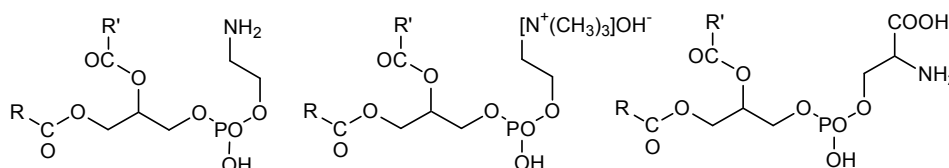


Схема 5

4000–400 cm^{-1} , розділювальна здатність 4 cm^{-1}).

Для розрахунку параметрів розчинності використана методика Ван Кревелена [3].

Результати та обговорення

ІЧ спектри присадок № 1–5 наведені на рис. 1–5.

Загальними для усіх наведених спектрів є наявність наступних піків поглинання:

– смуга в інтервалі 1460–1465 cm^{-1} свідчить про наявність CH_2 -груп;

– смуга в інтервалі 720–730 cm^{-1} відповідає наявності відкритих насичених аліфатичних лан-

цюгів з числом CH_2 -груп ≥ 4 ;

– смуга в діапазоні 1360–1380 cm^{-1} відповідає вільним і крутним коливанням CH_3 -групи. Про існування CH_3 -груп також свідчать смуги поглинання в діапазоні 2850–2930 cm^{-1} ;

– смуга поглинання при 3008–3010 cm^{-1} вказує на наявність групи $-\text{CH}=\text{CH}-$;

– смуги поглинання в діапазоні 3300–3400 cm^{-1} , а також в діапазоні 850–860 cm^{-1} , що характерні для гідроксильної групи;

– наявність смуги поглинання в інтервалі 1170–1175 cm^{-1} характерна для зв'язку $\text{R}'-\text{COOR}$;

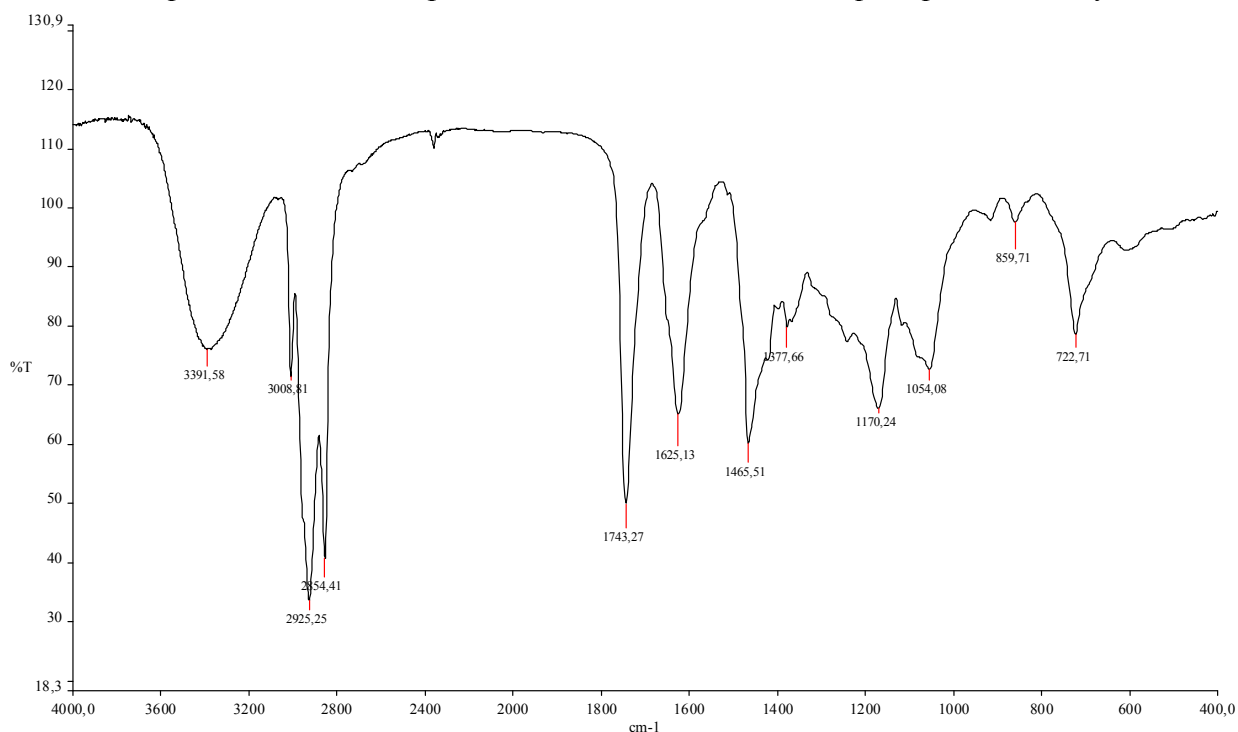


Рис. 1. ІЧ спектр присадки № 1

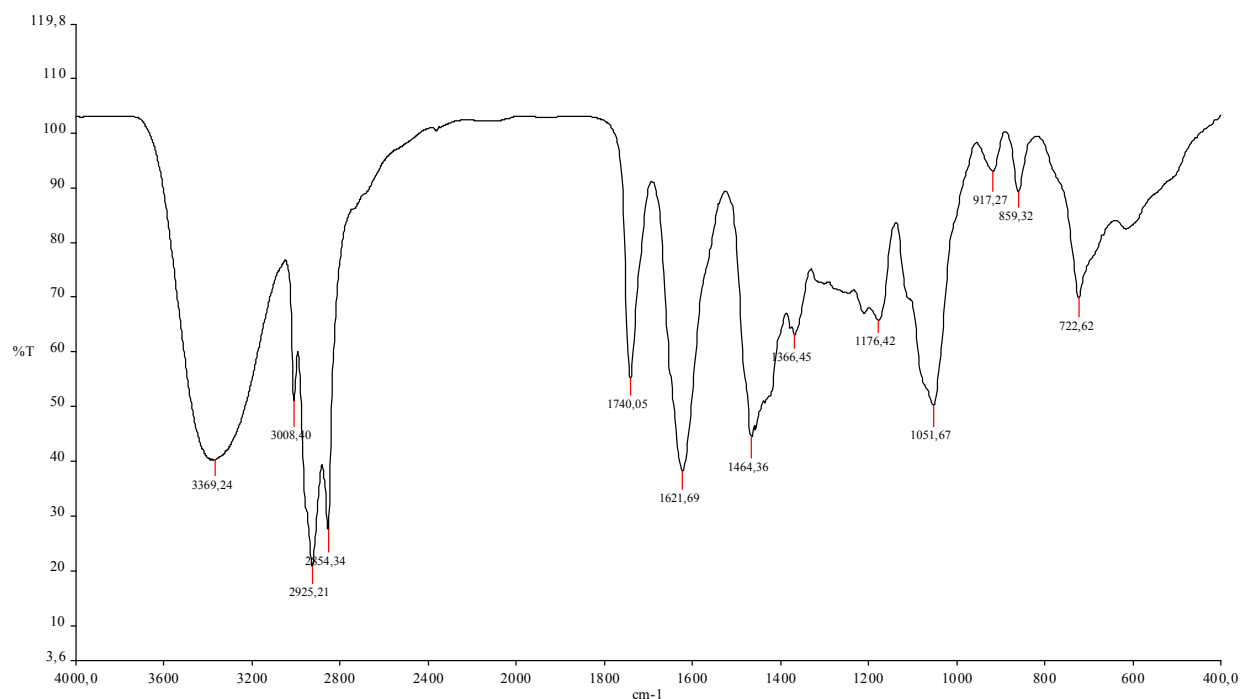


Рис. 2. ІЧ спектр присадки № 2

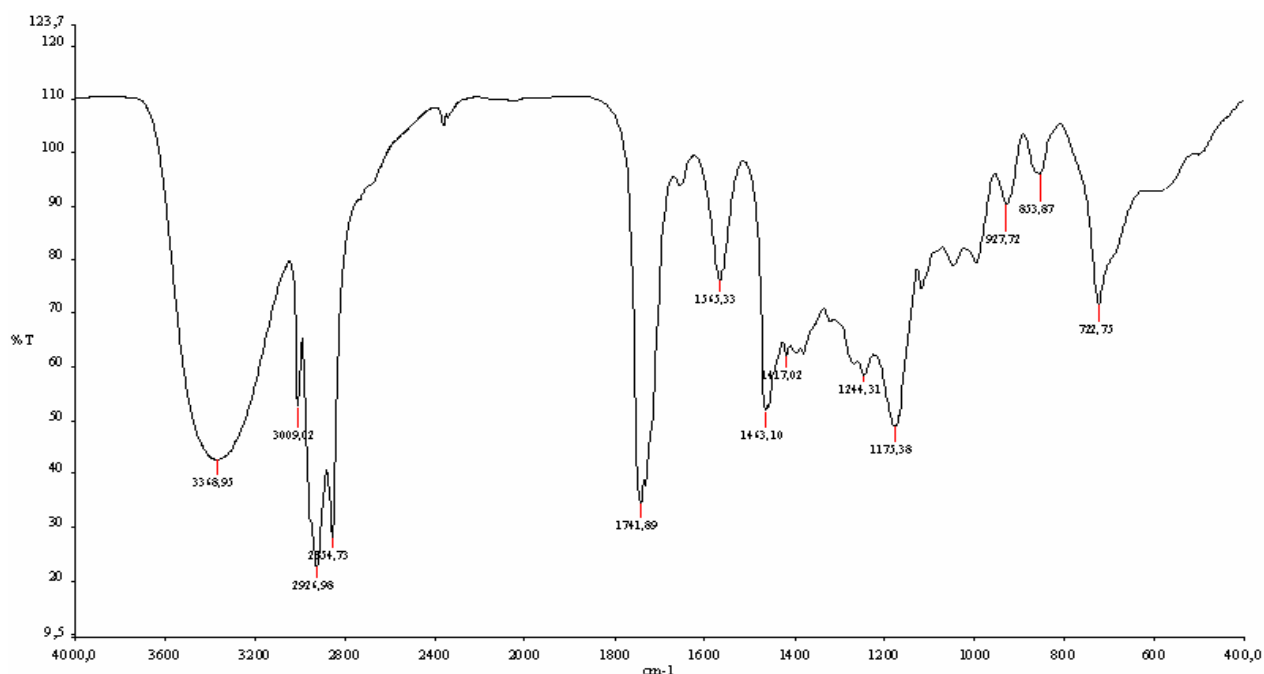


Рис. 3. ІЧ спектр присадки № 3

— смуга при $1740\text{--}1745\text{ cm}^{-1}$, що характерна для $\text{C}=\text{O}$ зв'язку у складних ефірах [4].

Смуги в діапазонах $1620\text{--}1625$ та $1050\text{--}1055\text{ cm}^{-1}$ є специфічним для ІЧ спектрів присадок № 1 та 2 (рис. 1), вони вказують на наявність $\text{C}=\text{O}$ зв'язку третинних амідів [4]. Дані присадки не мають якісних відмінностей одна від одної та

відрізняються лише кількісним співвідношенням моно-, дигліцеридів жирних кислот та їх діетаноламідів, на що вказує подібність ІЧ спектрів.

Наявність в молекулах діетаноламідів жирних кислот одночасно гідроксильних (частоти $3300\text{--}3400$, $850\text{--}860\text{ cm}^{-1}$), амідних ($1620\text{--}1625$ та $1050\text{--}1055\text{ cm}^{-1}$) та карбонільних груп (1740--

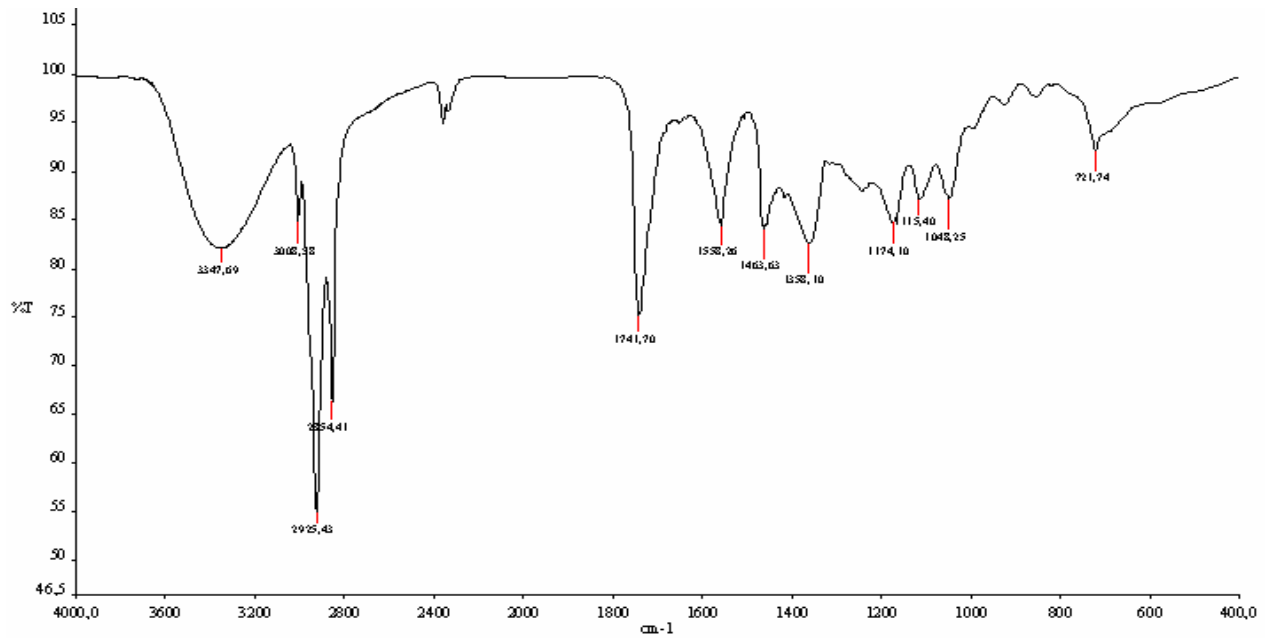


Рис. 4. ІЧ спектр присадки № 4

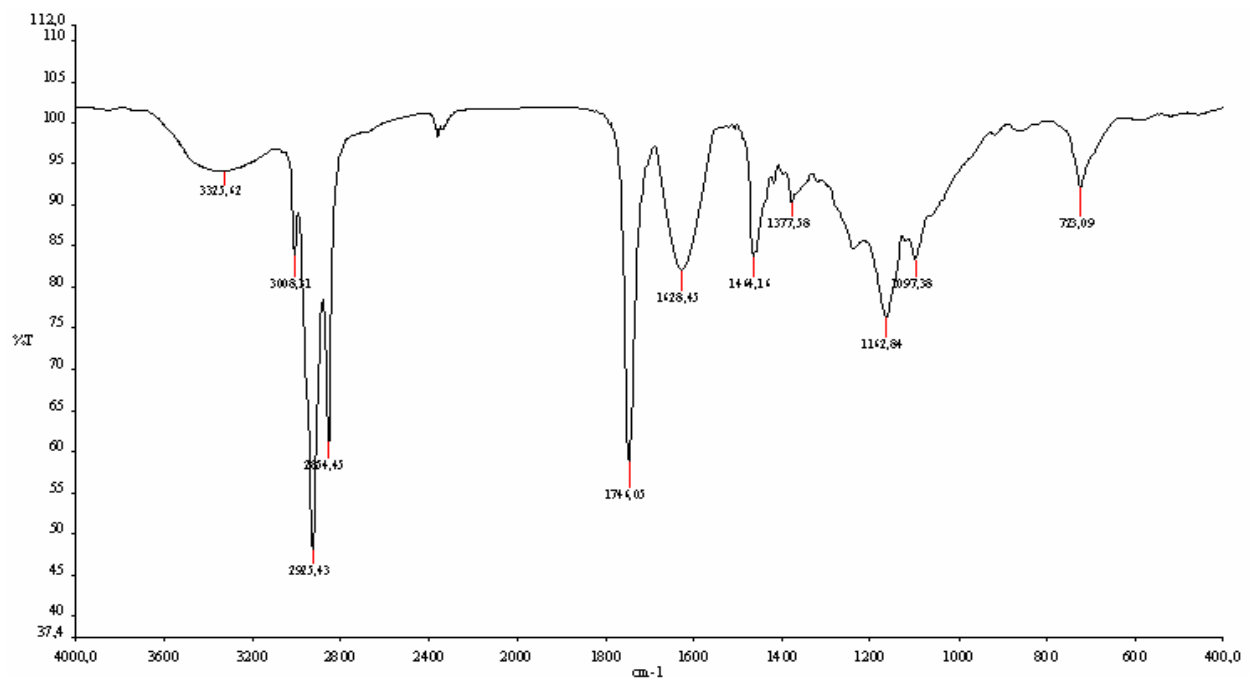


Рис. 5. ІЧ спектр присадки № 5

1745 cm^{-1}), з одного боку, та довгих вуглеводневих ланцюгів, з іншого боку, (720–730, 1360–1380, 2850–2930, 3008–3010 cm^{-1}), обумовлює їх поверхневу активність та дозволяє застосовувати вищевказані речовини як депресорні присадки до нафтового палива.

На спектрі присадки № 3 (рис. 2) спостерігається смуга поглинання при 1565 cm^{-1} , яка відповідає коливанню зв'язку $\text{R}-\text{COO}^-$, що

свідчить про наявність солей вищих карбонових кислот – бічного продукту гліцеролізу рослинних олій. Смуги поглинання при 1417 та 1244 cm^{-1} відповідають деформаційним коливанням груп $-\text{CH}=\text{CH}-$ та $\text{C}=\text{O}$ зв'язку складних ефірів відповідно. Смуга коливання при 928 cm^{-1} характерна для деформаційних коливань гідроксильної групи вторинних спиртів.

Поверхнева дія даної присадки прогнозо-

вано буде нижчою, ніж у присадок № 1 та 2, оскільки обумовлена лише наявністю карбонільних та гідроксильних груп гліцеридного залишку, а також наявністю карбоксильних груп солей вищих карбонових кислот та відсутністю амідних груп.

Специфічними для ІЧ спектрів присадки № 4 (рис. 3) є смуга поглинання при 1358 см^{-1} , що відповідає RO-S зв'язку сульфонових кислот, а також смуги при 1115 та 1048 см^{-1} , які характерні для зв'язку S=O сульфатної групи [4].

Для ІЧ спектру присадки № 5 (рис. 4) специфічними є смуги поглинання 1162 та 1097 см^{-1} , які специфічні для коливань зв'язків P=O та $(\text{RO})_3\text{P-O}$, відповідно, та смуга 1628 см^{-1} , яка вказує на наявність первинної аміногрупи [3,4].

Вибір натрій сульфосукцинатів та природ-

них фосфатидів як депресорних присадок обумовлений високою полярністю зв'язків сульфатної та фосфатної груп, що обумовлює високу поверхневу активність даних класів сполук. Це пояснюється тим, що їх вуглеводнева частина містить один або два радикали жирних кислот з різною молекулярною масою, ступенем ненасиченості, а активні полярні групи складаються з кисеньвмісних – ефірних, гідроксильних, карбоксильних; азотвмісних – аміно- і фосфорвмісних структур.

Порівняння параметрів розчинності депресорних присадок на основі вищенаведених речовин із параметрами розчинності вуглеводнів наведено в табл. 1.

Для встановлення робочих концентрацій депресорних присадок проведено серію дослідів

Таблиця 1

Параметри розчинності вуглеводнів мазуту та депресорних присадок

Компонент (суміш)		Параметр розчинності компонента, δ (кДж/м ³) ^{0,5}	
		у рідкій фазі	у твердій фазі
н-С ₁₈ Н ₃₈		16,31	28,54
н-С ₂₂ Н ₄₆		16,55	30,91
н-С ₃₀ Н ₆₂		16,93	34,57
н-С ₄₀ Н ₈₂		17,28	37,96
Зразок присадки	Співвідношення складових компонентів суміші		
№ 1	Суміш дигліцеридів I діетаноламідів жирних кислот 2:1	10,59	15,88
№ 2	Суміш моногліцеридів I діетаноламідів жирних кислот 1:1	13,19	19,79
№ 3	Суміш моно- I дигліцеридів жирних кислот 1:1	11,61	17,41
№ 4	Натрію сульфосукцинат на основі моно- і дигліцеридів жирних кислот 1:1	9,62	14,43
№ 5	Фосфатидний концентрат – суміш лецитину і ріпакової олії 1:1	7,63	11,45

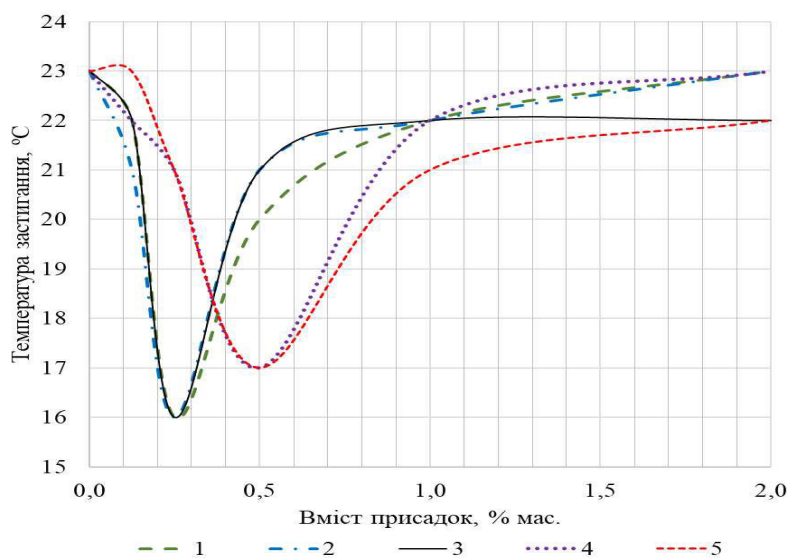


Рис. 6. Вплив присадки на температуру застигання зразків мазуту із додаванням присадки № 1, № 2, № 3, № 4 і № 5

з визначення температури застигання мазуту із додаванням присадок згідно з ГОСТ 20287-91 у кількості 0,125, 0,25, 0,5, 1 та 2 мас.%. (рис. 6).

Як видно з рис. 6, кращі результати при використанні присадок на основі діетаноламідів жирних кислот, а також їх моно- та дигліцеридів (присадки № 1, 2 та 3) отримані при їх додаванні у концентрації 0,25 мас.%. Для присадок на основі сульфосукцинатів гліцеридів жирних кислот (присадка № 4) та фосфатидного концентрату (присадка № 5) ефективною концентрацією виявилась 0,5 мас.%.
Отримані результати дозволили зробити висновок, що ефективність дії депресорних присадок не може бути в повному обсязі охарактеризована значенням параметра розчинності їх компонентів, оскільки речовини із мінімальними їх значеннями (фосфоліпіди та сульфосукцинати) впливають на температуру застигання мазуту за більш високих концентрацій у порівнянні з іншими присадками. Це свідчить про наявність стеричного фактора при адсорбції молекул присадки на поверхню кристалів парафіну і підтверджує адсорбційний механізм їх дії.

Визначено вплив додавання робочої концентрації кожної з присадок на експлуатаційні показники мазуту (табл. 2).
Відповідно до результатів випробувань одержаний мазут із додаванням присадок задовольняє нормативним вимогам до мазуту (ДСТУ 4058-2001).

Для виявлення впливу біологічного продукту на трибологічні та експлуатаційні характеристики мастил (ГОСТ 9490-75, DIN 51807-1-2020,

ГОСТ 5734-76) та перевірки можливості корегування дисперсійного середовища в базове літієве мастило додавали компоненти, які виявили вищу поверхневу дію (фосфатидний концентрат та натрій сульфосукцинат на основі моно- та дигліцеридів жирних кислот). Склад дослідних зразків наведений в табл. 3.

Результати випробувань змащувальних властивостей кожної композиції наведені в табл. 4.

Зменшення діаметру плями зносу при введенні присадок свідчить про їх здатність утворювати на металевих поверхнях захисні антифрикційні плівки вторинних структур – нової фази молекул мастила, що розділяє матеріали пар тертя, забезпечуючи змащувальну дію [5]. Незважаючи на зменшення навантаження зварювання з 1470 до 1381 Н, показник для більшості зразків залишився у нормативних межах.

Для зразка № 1 спостерігається зниження критичного навантаження з 657 до 549 Н і робить композицію з додаванням 1% фосфатидного концентрату непридатною до використання.

Зменшення водостійкості композицій візуальним оцінюванням за шкалою від 0 (змін немає) до 3 (сильні зміни) пояснюється гідрофільністю полярних частин введених ПАР – сульфо- та ортофосфатних груп. Попадання води в мастило викликає набухання і коагуляцію фосфатидів.

Показник стабільності проти окиснення (0,6) для зразка № 3, який містить 3 мас.%. фосфатидного концентрату, виявився кращим по-

Таблиця 2

Фізико-хімічні характеристики дослідних зразків мазуту з присадками

Зразок	Густина за температури 20°C, кг/м ³	В'язкість умовна за температури 80°C	Температура спалаху у відкритому тиглі, °C
Мазут (контрольний зразок)	940,0	2,95	163
Мазут+0,25 мас.%. присадки № 1	937,9	2,82	134
Мазут+0,25 мас.%. присадки № 2	940,1	2,88	132
Мазут+0,25 мас.%. присадки № 3	940,2	2,91	140
Мазут+0,5 мас.%. присадки № 4	939,9	2,93	135
Мазут+0,5 мас.%. присадки № 5	935,3	2,69	128
Мазут М100	900–1100	не більше 16,0	не нижче 110






Таблиця 3

Компонентний склад зразків мастила з присадками

Вміст компонентів, мас.%	Мастило вихідне	Зразок № 1	Зразок № 2	Зразок № 3	Зразок № 4	Зразок № 5
Літієве мастило	100	99	98	97	98	99
Фосфатидний концентрат	–	1	2	3	–	–
Сульфосукцинат натрію	–	–	–	–	2	1

Таблиця 4

Трибологічні характеристики зразків літєвого мастила з присадками

Показники якості	Мастило вихідне	Зразок № 1	Зразок № 2	Зразок № 3	Зразок № 4	Зразок № 5	Норма
Навантаження зварювання, Н	1470	1303	1381	1470	1381	1381	Не менш 1381
Критичне навантаження, Н	657	549	657	657	657	657	Не менш 617
Діаметр плями зносу, мм	0,8	0,71	0,7	0,38	0,47	0,57	
Водостійкість, бал	1	1	1	3	2	2	0
							
Стабільність проти окислення	0,96	3,19	1,53	0,6	1,18	2,33	

рівняно з базовим мастилом (0,96). Інші композиції розроблених присадок дозволяють призупинити незворотні процеси окиснення мастил при зберіганні та дасть можливість зменшити прояв корозійних процесів, лако- та нагароутворення.

Отримані результати показали, що ранжувати досліджені присадки за п'ятьма експлуатаційними показниками одночасно досить складно.

Висновки

1. Синтезовано зразки присадок на основі сировини рослинного походження, які містять характерні функціональні групи: моно-, дигліцериди, діетаноламід жирих кислот, натрій сульфосукцинат, формування яких підтверджено результатами ІЧ спектроскопії.

2. Характерною особливістю біосинтезованих композицій є нижче значення параметра розчинності та схильність до адсорбційної взаємодії з дисперсними частками вуглеводнів за рахунок підвищеної полярності, що впливає на показник стабільності, знижуючи температуру застигання у дослідних зразках палива на 7–8°C.

3. Доведено, що покращення показників протизадирних і протизносних властивостей літєвого мастила досягається за рахунок сульфосукцинатів і фосфатидних залишків без введення додаткових функціональних присадок.

4. Показано можливість утилізації відходів

олійного виробництва з одержанням депресорних присадок, що сприятиме енергозбереженню та поліпшенню екологічного стану середовища.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Phase equilibrium of petroleum dispersion systems in terms of thermodynamics and kinetics / Tertyshna O., Zamikula K., Tertyshny O., Zinchenko O., Topilnytskyi P. // *Chem. Chem. Technol.* – 2021. – Vol.15. – No. 1. – P.132-141.
2. Арутюнян Н.С. Фосфолипиды растительных масел. – М.: Агропромиздат, 1986. – 256 с.
3. Miller-Chou B.A., Koenig J.L. A review of polymer dissolution // *Prog. Polym. Sci.* – 2003. – Vol.28. – No. 8. – P.1223-1270.
4. Сильверштейн Р., Вебстер Ф., Кимл Д. Спектрометрическая идентификация органических соединений: пер. с англ. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2014. – 557 с.
5. Барышев В.И. Температурно-силовая совместимость материалов подшипников скольжения шестеренных насо-

сов типа НШ // Вестн. Южно-Уральского гос. ун-та. Сер. Машиностроение. – 2005. – № 1(41). – С.105-113.

Надійшла до редакції 10.01.2022

SYNTHESIS AND TESTING OF ADDITIVES OF PLANT ORIGIN

O.V. Tertyshna^a, *K.O. Zamikula*^{a,*}, *V.V. Polishchuk*^b, *K.M. Sukhyy*^a

^a Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

^b AZMOL British Petrochemicals, Berdians'k, Ukraine

* e-mail: zamikula_1994@ukr.net

We developed the methods for preparation of the following natural and biosynthetic surfactants of different composition based on rapeseed oil: diethanolamides, mono-, diglycerides of fatty acids, their sulfosuccinates and phosphatides. The completeness of chemical transformations and formation of target functional groups were confirmed by infrared spectroscopy. The influence of the addition of natural and biosynthetic surfactants on the low-temperature properties of oil fuels and tribological characteristics of lithium grease is analyzed. The feasibility of using these substances as depressant additives to oil fuels in the amount of 0.25–0.5 wt.% (it was achieved the reduction of the

pour point of oil fuel of 7–8°C) and as anti-emergency additives to lubricants (the diameter of the wear spot decreased from 0.8 to 0.38 mm when using additives) was experimentally confirmed.

Keywords: monoglyceride; diglyceride; diethanolamide; sulfosuccinates of fatty acids; phosphatide concentrate; depressant additive; anti-emergency additive.

REFERENCES

1. Tertyshna O, Zamikula K, Tertyshny O, Zinchenko O, Topilnytskyi P. Phase equilibrium of petroleum dispersion systems in terms of thermodynamics and kinetics. *Chem Chem Technol.* 2021; 15(1): 132-141. doi: 10.23939/chcht15.01.132.
2. Arutyunyan NS. *Fosfolipidy rastitel'nykh masel* [Phospholipids of vegetable oils]. Moscow: Agropromizdat; 1986. 256 p. (*in Russian*).
3. Miller-Chou BA, Koenig JL. A review of polymer dissolution. *Prog Polym Sci.* 2003; 28: 1223-1270. doi: 10.1016/S0079-6700(03)00045-5.
4. Silverstein R, Webster F, Kiml D. Spektrometricheskaya identifikatsiya organicheskikh soedinenii [Spectroscopic identification of organic compounds]. Moscow: Binom. Laboratoriya Znaniy; 2014. 557 p. (*in Russian*).
5. Baryshev VI. Temperaturno-silovaya sovmestimost' materialov podshipnikov skol'zheniya shesterennykh nasosov tipa NSH [Temperature-force compatibility of materials of slider bearing in NSH rotary gear pumps]. *Vestnik Yuzhno-Ural'skogo Gosudarstvennogo Universiteta Seriya Mashinostroenie.* 2005; 1(41): 105-113. (*in Russian*).