

THE TECHNOLOGY FOR PRODUCING GREASES BASED ON SUNFLOWER OIL BY HYDROCHLORINATION OF OIL**Kasianenko L.***Postgraduate student, Department of Technology of Fats and Fermentation Products, NTU "KhPI", Kharkov, Ukraine***Demydov I.***Doctor of Technical Sciences, Professor of the Department of Technology of Fats and Fermentation Products, NTU "KhPI", Kharkov, Ukraine***Molchenko S.***Candidate of Technical Sciences, Lecture of the Department of Technology of Fats and Fermentation Products, NTU "KhPI", Kharkov, Ukraine***ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОДСОЛНЕЧНОГО МАСЛА ПУТЕМ ЕГО ГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ****Касьяненко Л.Н.***Аспирант кафедры технологии жиров и продуктов брожения, НТУ «ХПИ», г. Харьков, Украина***Демидов И.Н.***Доктор технических наук, профессор кафедры технологии жиров и продуктов брожения, НТУ «ХПИ», г. Харьков, Украина***Мольченко С.Н.***Кандидат технических наук, преподаватель кафедры технологии жиров и продуктов брожения НТУ «ХПИ», г. Харьков, Украина***Abstract**

Target of research: sunflower oil hydrochlorination process with gaseous hydrogen chloride. Research objective: development of procedure for hydrochlorination of sunflower oil, with further the synthesis of the product which will be the basis of lubricants. The results of this work indicate 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.

Аннотация

Объектом исследования является процесс гидрохлорирования подсолнечного масла газообразным хлороводородом. Целью работы представляется разработка технологии получения смазочных материалов на основе подсолнечного масла путем гидрохлорирования масла с последующим химическим превращением продукта для получения основы смазочных материалов. Результаты проведенной работы указывают на перспективность и целесообразность дальнейших исследований в области получения кислородсодержащих производных растительных масел с целью определения оптимальных условий проведения соответствующих химических модификаций.

Keywords: bio-lubricants, sunflower oil, fatty acids, chemical modification, hydrochlorination, viscosity-temperature characteristic.

Ключевые слова: биосмазочные материалы, подсолнечное масло, жирные кислоты, химическая модификация, гидрохлорирование, вязкостно-температурная характеристика.

Введение. Энергия играет чрезвычайно важную роль в нашей жизни, она необходима для обеспечения повседневной деятельности, а также для функционирования и развития экономики. В будущем прогнозируют [1], что потребление энергии в мире достигнет 22,3 Гт (Гигатонн нефтяэквивалент) в 2050 году из потребляемых сейчас 10 Гт. Уголь, нефть и природный газ обеспечивают 5,7; 5,9 и 4,1 Гт энергии, тогда как возобновляемые и ядерная энергия дают 3,4 и 3,2 Гт энергии соответственно. Ископаемое топливо играет важную роль в удовлетворении мировых потребностей в энергии, постоянно растущее потребление энергоресурсов вызывает необходимость в поиске других ис-

точников энергии, которые могут не только обеспечить энергией, но также улучшить экологическую ситуацию.

По оценке Еврокомиссии (ЕК), с 1990 до 2016 года страны ЕС сократили выбросы диоксида углерода в атмосферу на 20,8%. Однако в последние годы ситуация в этом направлении перестала прогрессировать. Так, в отчете ЕК по эмиссии диоксида углерода за 2017 указано, что в 2016-м европейские страны увеличили выбросы на 0,2% [2].

Цель работы: разработка технологии получения смазочных материалов на базе подсолнечного масла. Хорошей основой для смазочных материалов считается касторовое масло, в молекулах жир-

ных кислот триацилглицеролов которого превалирует рицинолевая кислота. Таким образом, для улучшения смазочных свойств большинства масел, например, подсолнечного, может быть путь введения в молекулы его жирных кислот дополнительных функциональных групп. Одним из методов введения дополнительных функциональных групп в структуру молекулы ТАГ растительных масел является окисление.

Общая характеристика ситуации. По причине роста потребления нефтегазовых ресурсов все больше появляется работ, посвященных сокращению зависимости от импортируемых энергоресурсов, что особенно актуально для Украины. Альтернативные источники энергии, такие как биоэтанол, биодизель за последние годы становятся всё более востребованными для замены продуктов, получаемых из нефти [1]. Био-смазочные материалы также являются достойной альтернативой обычным смазкам на нефтяной основе в различных отраслях.

Несмотря на преимущества биосмазок, их использование на практике применяется достаточно редко [1]. Так как смазки на биологической основе обычно производятся из сырых растительных масел, они имеют плохие низкотемпературные свойства, а также низкую термоокислительную и гидролитическую стабильность.

После определенных химических превращений растительные масла являются для этой цели перспективным возобновляемым источником [3]. Применение топливно-смазочных материалов из возобновляемых источников позволяет не только решить энергетическую проблему, но и заметно снизить экологическое загрязнение почвы, уменьшить токсичность выхлопных газов сельскохозяйственной техники. Возрастающие требования к снижению загрязнения окружающей среды выдвигают растительные масла на одно из первых мест, что позволяет считать применение растительных масел весьма перспективным направлением в производстве топливно-смазочных материалов и с точки зрения экологии [4].

Учитывая то, что Украина удовлетворяет свою потребность в нефти на 85-90% за счет импорта, а цена на мировом рынке на нее постоянно растет, это не могло не сказаться на критическом увеличении себестоимости сельскохозяйственной продукции, в частности продуктов питания [5]. Поэтому весьма актуальным является разработка способов по производству горюче-смазочных материалов из возобновляемых сырьевых ресурсов нашей страны [6].

Для того чтобы растительные масла могли конкурировать с нефтяными, они должны соответствовать определенным трибологическим характеристикам. Предпочтительной основой для смазочных масел считается касторовое масло, содержащее в своем составе примерно 80% гидроксиолеиновой (рицинолевой) кислоты. Но возможно использова-

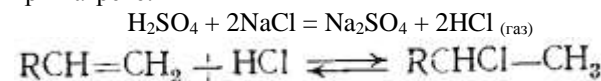
ние других масел, если в их структуру триацилглицеролов (ТАГ) ввести дополнительные функциональные группы, прежде всего гидроксильную, которые улучшают характеристику биомасел.

Масложировая промышленность является ведущей в Украине. Подсолнечное масло доступное по цене, оно дешевле чем оливковое масло [7] и его большие объемы производства в Украине способствуют применению не только для пищевой промышленности, но и для технического использования. Сорты подсолнечника различаются по содержанию жирных кислот [8] – некоторые «высокоолеиновые» типы содержат большой уровень мононенасыщенных жирных кислот по сравнению с оливковым маслом. Высокоолеиновые подсолнечные масла обладают многими характеристиками, которые делают его пригодным для смазок, такими как хорошая устойчивость к окислению и смазывающая способность [1]. В статье Lazzeri L. и другие показано, что высокоолеиновое подсолнечное масло можно использовать для замены минеральных масел в текстильной и кожевенной промышленности без технических проблем или модификации оборудования [9]. Правильно подобранный подсолнечник сравним с минеральным маслом и поэтому является многообещающей альтернативной смазкой.

Для улучшения смазывающих характеристик и увеличения стойкости подсолнечного масла к действию дикислорода в структуру триацилглицерола было введено дополнительные функциональные группы, а именно проведено гидрохлорирование. В следствии реакции в радикале жирной кислоты уменьшается количество ненасыщенных связей, наличие которых является мощным фактором, который усиливает процесс окисления. Продукт гидрохлорирования далее может претерпевать химические модификации, которые направлены на замещение атома хлора другой функциональной группой.

Экспериментальная часть. Гидрохлорирование проводили сухим газообразным HCl при повышенной температуре; HCl получали в отдельной емкости, которая сообщена с емкостью с маслом. Давление в колбе с HCl заставляет газ барботировать сквозь масло. Реакция гидрохлорирования происходит непосредственно на поверхности пузырьков HCl. Такая система также подвергается непрерывному перемешиванию, что значительно увеличивает площадь контакта фаз.

Для большего выхода HCl реакцию проводят при нагреве:



Использовалось масло подсолнечное рафинированное. Основные характеристики масла, которые изменялись представлены в таблице 1.

В течении опыта цвет масла менялся от светложелтого до темно-коричневого.

Таблица 1

Качественные показатели масла при гидрохлорировании

Показатель	Длительность гидрохлорирования, час		
	0	4	8
Кислотное число, мг КОН/г	1,3	2,7	2,9
Число омыления, мг КОН/г	196,3	282,4	358,6
Эфирное число, мг КОН/г	195,0	279,7	355,7

Количество присоединённого хлора можно характеризовать числом омыления, поскольку в ходе опыта омыления атом хлора замещается на гидроксильную группу. Как видно из представленных данных число омыления после 4-ех часов гидрохлорирования возросло на 86 мгКОН/г, а после 8-ми – на 162,3 мгКОН/г, что составляет 43,8 % и 82,7 % прироста от начального значения соответственно.

С целью выделения жирных кислот из продуктов гидрохлорирования масла было проведено омыление последнего спирто-водным раствором КОН с избытком в 30 % от теоретического. Во время омыления функциональная галоидная группа замещается гидроксильной: $R_1-Cl+KOH \rightarrow R_1-OH + KCl$, а кроме этого происходит омыление ацилглицеролов.

Полученный продукт представляет собой калиевые мыла гидроксикислот; гомогенное твердое вещество белого или кремового цвета, на ощупь вещество жирное, хорошо растворимо в воде.

С целью получения текстуры, характерной для смазочных масел, из гидрохлорированного масла были выделены жирные кислоты и проведен бутанолиз. Выделенные жирные кислоты представляют собой низковязкую желтую жидкость.

Реакция этерификации происходила в присутствии кислотного катализатора – алкилбензолсульфокислоты в течении 8-ми часов, при избытке бутилового спирта при температуре кипения последнего. После промывки дистиллированной водой до нейтральной среды, отгона остатка бутилового спирта, эфиры сушат. Полученные бутиловые эфиры – это низковязкая жидкость желтого цвета.

В таблице 2 представлена сравнительная вязкостно-температурная характеристика бутиловых эфиров и касторового масла. Продукт бутиловой этерификации проигрывает по вязкости касторовому маслу, но демонстрирует гораздо лучший индекс вязкости.

Таблица 2

Вязкостно-температурная характеристика касторового масла (1) и бутиловых эфиров гидрохлорированного подсолнечного масла (2)

Температура, °С	Относительная вязкость по ВЗ-4, сек	
	1	2
20	201,10	11,88
30	115,69	11,95
40	53,14	11,71
50	35,73	11,52

Низкая вязкость свидетельствует о необходимости добавления вязкостных присадок и дальнейшей химической модификации или изменения в предложенном цикле обработки подсолнечного масла.

Вязкостные присадки растительного происхождения. В качестве загустителей бутиловых эфиров были рассмотрены фосфолипиды, мыла хлорированного масла и продукты полимеризации подсолнечного масла. Сравнительная характеристика вязкости представлена в таблице 3.

Полученные данные свидетельствуют о достаточно невысокой способности предложенных присадок повышать вязкость бутиловых эфиров жирных кислот.

Для исследования влияния продуктов полимеризации масел на вязкость было специально получено масло. С этой целью подсолнечное масло было выдержанно 3 часа при температуре 310-320 °С при интенсивном перемешивании с добавлением 1 % раствора перекиси водорода, как инициатор олигомеризации. При добавлении 30% масс. олигомеризованного масла вязкость возросла на 24,3 сек, что является достаточно хорошим показателем.

Таблица 3

Сравнительная характеристика вязкости бутиловых эфиров с различным содержанием присадок

Содержание кальциевых мыл, масс. %	Относительная вязкость у ВЗ-4 при 20 °С, сек
1	11,98
2,5	12,12
5	12,34
Содержание фосфолипидов, масс. %	
5	13,36
10	15,04
15	15,71
20	16,79
25	16,92

Выводы. 1) Предложен один из способов получения основ смазочных масел путем модификации как самих растительных масел путём введения в молекулы его жирных кислот дополнительных функциональных групп. Вязкость получаемых продуктов регулируется благодаря изменению времени реакции хлорирования и переэтерификации.

2) Рассмотрены варианты присадок растительной природы для повышения вязкости продукта. Полученные данные свидетельствуют о достаточно невысокой способности фосфолипидов, мыл хлорированного масла и продуктов полимеризации подсолнечного масла, в качестве присадок для повышения вязкости бутиловых эфиров жирных кислот.

3) Исследовано влияния продуктов полимеризации масел на вязкость гидроксированных бутиловых эфиров жирных кислот подсолнечного масла. Эта добавка показала свою перспективность для повышения вязкости полученной основы смазочного масла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. A review on the chemistry, production, and technological potential of bio- based lubricants / N.A. Zainal, N.M. Zulkifli, M. Gulzar, H.H. Masjuki. // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2018. – №82. – С. 80–102.

2. Закавин А. Киотский прокол: почему Запад не может решить проблему глобального потепления? [Электронный ресурс] // RT на русском – 2019. – Режим доступа к ресурсу: <https://russian.rt.com/world/article/459154-kiotskiy-protokol-uglekisly-gaz-energiya>.

3. Conversion of Some Vegetable Oils into Synthetic Lubricants via Two Successive Transesterifications / [A.I. Hashem, W. Abou Elmagd, A.E. Salem et al.]. // *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. – 2013. – №35. – P. 909–912.

4. Стрельцов В.В. Перспективы использования в технике масел растительного происхождения / В.В. Стрельцов, А.М. Бугаев // *Вестник ФГОУ ВПО МГАУ*. – 2010. – №2. – С. 47–49.

5. Журавель Д.П. Особливості використання олив біологічного походження для мобільної техніки / Д.П. Журавель // *Вісник Українського відділення Міжнародної академії аграрної освіти*. – 2014. – №2. – С. 157–165.

6. Грабов Л.Н. Инновационный способ и оборудование для получения биодизельного топлива из растительных масел и спиртов / Л.Н. Грабов, А.И. Шматок. // *Пром. теплотехника*. – 2009. – №7. – С. 36–40.

7. Dominguez Brando J, Sarquis A.V. Challenges for the sunflower oil market for 2020. In: *Proceedings of the 18th international sunflower conference*; 2020.

8. Putt E.D., Carson R.B. Variation in composition of sunflower oil from composite samples and single seeds of varieties and inbred lines / E.D. Putt, R.B. Carson // *J. Am. Oil Chem. Soc.* – 1969. – 46. – P. 126–129.

9. Biolubricants for the textile and tannery industries as an alternative to conventional mineral oils: an application experience in the Tuscany province / [Lazzeri L., Mazzoncini M., Rossi A., Balducci E., Bartolini G., Giovannelli L., et al.]. // *Ind. Crops. Prod.* – 2006. – №24 – P. 280–291.

ETHANOL CONVERSION INTO ACETONE OVER MAGNESIUM–ZINC OXIDE CATALYSTS

Taghiyeva T.

*PhD Student, Chemical technology faculty,
Azerbaijan State Oil and Industry University, Baku, Azerbaijan*

Baghiyev V.

*Doctor of chemical science, Professor,
Chemical technology faculty, Azerbaijan State Oil and Industry University, Baku, Azerbaijan*

Abstract

The reaction of ethanol conversion on a number of binary Mg–Zn–O catalysts was studied. It was shown that the main reaction product of ethanol conversion on the studied catalysts is acetone. By products of ethanol conversion reaction are acetic aldehyde, carbon dioxide, and ethylene.

Keywords: ethanol conversion, acetone, binary catalysts, zinc oxide, magnesium oxide.

Introduction

Acetone is one of the most important monomers widely used in the petrochemical industry. One of the methods for producing acetone is the reaction of vapor-phase conversion of ethanol. In this case, parallel reactions can occur simultaneously with the formation of ethylene, acetic aldehyde and ethyl acetate [1,2]. The

increase in the yield of one of these compounds depends on the selectivity of the catalyst. From the periodic literature it is known that zinc-containing catalysts selectively increase rate of the reaction of the conversion of ethanol to acetone [1,3]. In this connection this work is devoted to studying the reaction of the conversion of ethanol to acetone on binary magnesium-zinc oxide catalysts.