

А.В. Курзин, А.Н. Евдокимов

ТОПЛИВНЫЕ ДЕПРЕССОРНЫЕ ПРИСАДКИ НА ОСНОВЕ ЭФИРОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ТАЛЛОВОГО МАСЛА

Введение. В настоящее время присадки являются неперенным элементом высокой технической культуры производства и применения топлив. Их мировой ассортимент включает более 40 типов, различающихся по назначению и десятки тысяч товарных марок [Данилов, 2015; 2020]. Остаточное топливо – жидкий энергоноситель, состоящий из различных углеводородных фракций нефти и продуктов её переработки, имеющих температуру начала кипения при атмосферной дистилляции обычно не ниже 200 °С. Оно используется для получения тепловой энергии (например, для отопления помещений), а также в качестве судового топлива. В составе остаточного топлива присутствуют в значительном количестве (до 30–40%) высшие алканы (парафины), что сказывается на особенностях его свойств. Климатические факторы (условия) России часто затрудняют применение такого энергоносителя: по мере понижения температуры топлива и приближения точки потери текучести возникают проблемы его транспортировки. Кроме того, твердые частицы остаточного топлива могут забивать форсунки, что затрудняет подачу топлива. В условиях импортозамещения и с учетом преобладания в России низких среднегодовых температур, очень актуальным является вопрос производства депрессорных присадок – веществ, которые при добавлении к топливу снижают его температуру застывания. Наряду с растительными маслами, сырьем, на основе которого синтезируют (или используют в немодифицированном виде) в промышленном масштабе топливные присадки, прежде всего, противоизносные для моторных топлив [Данилов, 2015; Brewer et al., 2005; Nelson et al., 2017; Зинина и др., 2014; Сафиуллин и др., 2017; Шаталов и др., 2016; Шевченко и др., 2017], являются жирные кислоты таллового масла (ЖКТМ) – многотоннажный побочный продукт производства целлюлозы сульфатным способом, представляющие собой смесь высших карбоновых кислот, основными из которых (более 80%) являются непредельные C₁₈-кислоты – олеиновая, линолевая, а также α- и γ-линоленовые [Brewer et al., 2005; Panda, 2008; Головин и др., 1988; Шаталов и др., 2016; Шевченко

и др., 2017]. Исходя из данных о качественном и количественном кислотном составе ЖКТМ и растительных масел, понятно, что эти виды сырья могут заменять друг друга в большинстве направлений олеохимии [Panda, 2008; Зандерманн, 1964; Головин и др., 1988; О'Брайен, 2007; Чинь и др., 2012]. В отличие от очищенных высших карбоновых кислот, полученных из растительных масел, в ЖКТМ присутствуют примеси сернистых соединений [Курзин и др., 2013], которые однако благоприятно влияют, например, на смазывающие свойства противоизносных присадок для дизельного топлива [Brewer et al., 2005; Nelson et al., 2017; Зинина и др., 2014; Сафиуллин и др., 2017; Шевченко и др., 2017]. Поиск новых путей использования ЖКТМ является актуальной задачей лесохимической отрасли промышленности.

Цель работы – исследование возможности использования ЖКТМ в качестве сырья для синтеза топливных депрессорных присадок – этиленгликолевого и додецилового эфиров высших карбоновых кислот. Ранее авторами получены различные алкиловые эфиры ЖКТМ, которые изучены и охарактеризованы в качестве биодизельного топлива [Курзин и др., 2007]. Применение ЖКТМ в качестве сырья для производства топливных депрессорных присадок в виде сложных эфиров этиленгликоля и додецилового спирта расширяет область промышленного «синтетического» использования этих кислот, которая ограничивается производством эфиров многоатомных спиртов (глицерина, этриола и пентаэритрита, прежде всего, для получения алкидов); этаноламидов; диспропорционированных и димерных кислот (в том числе амидов на их основе); имидазолинов; солей; а также низших алкиловых эфиров (C_1 – C_4), преимущественно использующихся в качестве биодизельного топлива или добавок (присадок) к нефтяному дизельному топливу [Зандерманн, 1964; Головин и др., 1988; Panda, 2008; Шаталов и др., 2016].

Влияние добавок в работе исследовано на двух видах остаточного топлива – мазуте МТУ-380 (IFO 380), представляющим собой смесь кубовых остатков ректификации первичных или вторичных процессов нефтепереработки и среднестиллятных фракций (в количестве до 22%), с содержанием до 65–70% ароматических соединений; и топливе ТСЭ-80 (RMD-80), разработанном в связи с ужесточившимися экологическими требованиями к судовым топливам (прежде всего, в регионе Балтийского моря). Основа топлива ТСЭ-80 – фракции вакуумной дистилляции нефти, а для компаундирования используются другие продукты нефтепереработки. Содержание общей серы и ароматических соединений в таком топливе не превышает 0,1 и 40–45%, соответственно.

Материалы и методика исследования. В работе были использованы следующие реактивы и сырье: жирные кислоты таллового масла (высший сорт, ГОСТ 14845–79, АО «Сегежский ЦБК»); кислотное число 194 мг КОН/г, температура застывания $-14\text{ }^{\circ}\text{C}$), этиленгликоль (ч.д.а.), 1-додеканол (ч.), *n*-толуолсульфокислота (ч.), осушенный бензол (ч.д.а.), а также топлива: мазут топочный (топливный) универсальный МТУ-380 (IFO 380) и топливо судовое экологическое ТСЭ-80 (RMD-80). Оба образца топлив произведены в ООО «ЛУКОЙЛ–Волгограднефтепереработка». Температура текучести образцов МТУ-380 и ТСЭ-80 составила 0 и $+21\text{ }^{\circ}\text{C}$, соответственно. Этерификацию осуществляли аналогично получению алкиловых эфиров ЖКТМ по опубликованной авторами ранее методике [Курзин и др., 2007] – кипячением кислот в течение четырех часов в колбе с насадкой Дина-Старка, при трехкратном мольном избытке спирта, в присутствии бензола и катализатора – *n*-толуолсульфокислоты, с последующим удалением остаточного бензола, промывкой водой и сушкой прокаленным MgSO_4 . В случае использования этиленгликоля получали его диэфир жирных кислот. Контроль реакции осуществляли по кислотному числу и количеству выделившейся воды. Температуру текучести топлив определяли ручным методом по стандарту ASTM D97.

Результаты исследования. Общепринятый расход депрессорных присадок не превышает 2% по отношению к массе топлива. Авторами было исследовано действие синтезированных сложных эфиров ЖКТМ и, для сравнения, – промышленно производимой депрессорной присадки на образцы остаточных топлив при двух концентрациях присадок – 1 и 2% (см. таблицу).

Таблица

**Температура текучести топлив марок МТУ-380 и ТСЭ-80 (RMD-80)
в присутствии присадок**

Pour points of fuels (MTU-380 and TSE-80 (RMD-80)) in the presence of additives

Присадка	Количество присадки, %	Температура текучести топлива, $^{\circ}\text{C}$	
		МТУ-380	ТСЭ-80
Додециловый эфир ЖКТМ	1	–3	3
	2	–9	0
Этиленгликолевый диэфир ЖКТМ	1	–3	6
	2	–6	3
Депрессорная присадка «Chimtec M300»	1	–6	6
	2	–6	6

Установлено, что температура текучести использованных нефтепродуктов при добавлении обеих синтезированных присадок снизилась, при этом существенное уменьшение температуры наблюдается в случае топлива ТСЭ-80. Сравнение с промышленно производимой присадкой «Chimtec M300» (композиция на основе сополимеров этилена с винилацетатом в ароматических растворителях) показывает, что предлагаемые авторами в качестве присадок сложные эфиры ЖКТМ обладают эффективностью, сравнимой с ее применением. В отличие от большинства присадок эфиры ЖКТМ не содержат растворителя, а это означает, что они не будут оказывать отрицательного влияния на температуру вспышки топлива. Кинематическая вязкость сложных эфиров жирных кислот при 20 °С не превышает вязкости присадки «Chimtec M300» (43 мм²/с), что упрощает их введение в поток нефтепродуктов практически в любой момент транспортировки и подготовки к эксплуатации. Более высокая эффективность присадки на основе высшего спирта может быть объяснена меньшей полярностью молекул, более длинным углеводородным радикалом, по сравнению со сложным эфиром на основе этиленгликоля. Различие в эффективности применения при разных количествах добавляемых присадок можно объяснить тем обстоятельством, что не все молекулы парафинов задействованы в процессах совместной кристаллизации, т. е. вероятно скорость роста кристаллов превышает скорость взаимодействия депрессора с парафинами. Различное понижение температуры для образцов топлива объясняется содержанием парафиновых углеводородов. В топливе ТСЭ-80 таких углеводородов намного больше, с этим фактом связана более высокая температура текучести. В мазуте МТУ-380 содержание парафинов ниже и на температуру застывания оказывает заметное влияние наличие других компонентов в нем.

Выводы. Результаты проведенного исследования свидетельствуют о возможности применения додецилового и этиленгликолевого эфиров жирных кислот таллового масла в качестве депрессорных топливных присадок для различных видов остаточного топлива. Установлено, что предлагаемые в качестве присадок сложные эфиры обладают высокой эффективностью по снижению температуры текучести топлив, сравнимой с применением промышленно производимой депрессорно-диспергирующей присадки.

Библиографический список

Головин А.И., Трофимов А.Н., Узлов Г.А., Жукова И.П., Киприанов А.И., Прохорчук Т.И., Ковалев В.Е. Лесохимические продукты сульфатцеллюлозного производства. М.: Лесная пром-сть, 1988. С. 64–68.

Данилов А.М. Новый взгляд на присадки к топливам: обзор // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 2. С. 163–171. DOI: <https://doi.org/10.31857/S0028242120020033>

Данилов А.М. Развитие исследований в области присадок к топливам: обзор // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 3. С. 179–190. DOI: <https://doi.org/10.7868/S00282421150300028>

Зандерманн В. Природные смолы, скипидары, талловое масло (химия и технология) / пер. с нем. Б.Д. Богомолова и Л.А. Селезневой; под ред. Б.Д. Богомолова. М.: Лесная пром-сть, 1964. 576 с.

Зинина Н.Д., Тимашова А.Л., Павловская М.В., Гришин Д.Ф. Противоизносная присадка к дизельному топливу с ультразвучным содержанием серы // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 5. С. 399–404. DOI: <https://doi.org/10.7868/S0028242114050116>

Курзин А.В., Евдокимов А.Н., Павлова О.С., Антипина В.Б. Получение и свойства биодизельного топлива на основе эфиров жирных кислот таллового масла // Журнал прикладной химии. 2007. Т. 80. № 5. С. 866–870.

Курзин А.В., Евдокимов А.Н., Трифонова А.Д. Очистка жирных кислот таллового масла // Масложировая промышленность. 2013. № 5. С. 33.

О'Брайен Р. Жиры и масла. Производство, состав и свойства, применение / пер. с англ. В.Д. Широкова, Д.А. Бабеиной, Н.С. Селивановой, Н.В. Магды. СПб.: Профессия, 2007. 752 с.

Пат. 2634726. РФ МПК C10L 1/08; C10L 1/10; C10L 1/18. Противоизносная присадка к ультрамалосернистому топливу / А.М. Безгина, А.М. Данилов. 2017.

Чинь Х.Ф., Некрасова В.Б., Царев Г.И., Роцин В.И. Каталитическая димеризация линолевой кислоты // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2012. Вып. 199. С. 226–234.

Шаталов К.В., Горюнова А.К., Лихтерова Н.М., Иванкин А.Н., Бабурина М.И., Куликовский А.В. Применение продуктов сульфатцеллюлозного производства в качестве присадок к топливам реактивных двигателей // Вестник Московского государственного университета леса – Лесной вестник. 2016. Т. 20. № 6. С. 107–115.

Шевченко Е.Б., Суханбердиев А.И., Аббасов М.М., Данилов А.М. Жирные кислоты растительных масел как компоненты противоизносных присадок к дизельному топливу // Журнал прикладной химии. 2019. Т. 92. № 1. С. 133–136. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0044461819010183>

Panda H. Handbook on oleoresin and pine chemicals (rosin, terpene derivatives, tall oil, resin & dimer acids). Delhi: Asia Pacific Business Press, 2008. 608 p.

Pat. 20050268530. US. Fatty acid composition, its production and use / M. Brewer, T. Kautto, M. Ravaska. 2005.

Pat. 9828559. US. Fuel additives, fuels, methods of making and using same / L. Nelson, G. Reed, G. Achatz. 2017.

References

Pat. 20050268530. US. Fatty acid composition, its production and use / M. Brewer, T. Kautto, M. Ravaska. 2005.

Chinh H.F., Nekrasova V.B., Tsarev G.I., Roschin V.I. Kataliticheskaya dimerizatsiya linolevoy kisloty [Catalytic dimerization of linoleic acid]. *Izvestia Sankt-Peterburgskoj Lesotekhnicheskoy Akademii*, 2012, is. 199, pp. 226–234. (In Russ.)

Danilov A.M. A new look at fuel additives. *Petroleum Chemistry*. 2020, vol. 60, no. 2, pp. 147–154. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0965544120020036>

Danilov A.M. Progress in research on fuel additives (review). *Petroleum Chemistry*, 2015, vol. 55, no. 3, pp. 169–179. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0965544115030020>

Golovin A.I., Trofimov A.N., Uzlov G.A., Zhukova I.P., Kiprianov A.I., Prokhorchuk T.I., Kovalev V.E. Lesokhimicheskiye produkty sulfatsellyuloznogo proizvodstva [Wood chemical byproducts of sulfate pulping process]. M.: Lesnaya promyshlennost', 1988. pp. 64–68. (In Russ.)

Kurzin A.V., Evdokimov A.N., Pavlova O.S., Antipina V.B. Synthesis and characterization of biodiesel fuel based of esters of tall oil fatty acids. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2007, vol. 80, no. 5, pp. 842–845. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1070427207050291>

Kurzin A.V., Evdokimov A.N., Trifonova A.D. Ochistka zhirnykh kislot talloвого masla [Purification of tall oil fatty acids]. *Maslozhirovaya Promyshlennost'*, 2013, no. 5, p. 33. (In Russ.)

O'Brien R.D. Fat and oils: formulating and processing for applications (3^d ed.). Boca Raton: CRC Press, 2009. 745 p.

Panda H. Handbook on oleoresin and pine chemicals (rosin, terpene derivatives, tall oil, resin & dimer acids). Delhi: Asia Pacific Business Press, 2008. 608 p.

Pat. 2634726. RF. Protivoiznosnaya prisadka k ultramalosernistomu toplivu [Anti-wear additive for ultra-low sulfur fuel] / A.M. Bezgina, A.M. Danilov. 2017. (In Russ.)

Pat. 9828559. US. Fuel additives, fuels, methods of making and using same / L. Nelson, G. Reed, G. Achatz. 2017.

Sander mann W. Naturharze, Terpentinol, Tallol (Chemie und Technologie). Berlin, Gottingen, Heidelberg: Springer-Verlag, 1960. 483 s. (In German)

Shatalov K.V., Goryunova A.K., Likhterova N.M., Ivankin A.N., Baburina M.I., Kulikovskiy A.V. Primeneniye produktov sulfatsellyuloznogo proizvodstva v kachestve prisadok k toplivam reaktivnykh dvigateley [Application of the byproducts of sulfate pulping process as fuel additives for jet engines]. *Vestnik MGUL – Lesnoy vestnik*, 2016, vol. 20, no. 6, pp. 107–115. (In Russ.)

Shevchenko E.B., Sukhanberliev A.I., Abbasov M.M., Danilov A.M. Fatty acids of vegetable oils as components of anti-wear diesel-fuel additives. *Russian Journal of*

Applied Chemistry, 2019, vol. 92, no. 1, pp. 166–169. DOI: <https://doi.org/10.1134/S10704272190100233>

Zinina N.D., Timashova A.L., Pavlovskaya M.V., Grishin D.F. An antiwear additive for ultra-low-sulfur diesel fuel. *Petroleum Chemistry*, 2014, vol. 54, no. 5, pp. 392–396. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0965544114050119>

Материал поступил в редакцию 07.06.2021

Курзин А.В., Евдокимов А.Н. Топливные депрессорные присадки на основе эфиров жирных кислот таллового масла // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2021. Вып. 237. С. 196–203. DOI: 10.21266/2079-4304.2021.237.196-203

С целью расширения области применения жирных кислот таллового масла – побочного продукта сульфатной варки целлюлозы (которые преимущественно состоят из непредельных C18-кислот), в том числе за счет получения различных синтетических продуктов на их основе, синтезированы соответствующие этиленгликолевый и додециловый эфиры. Изучена возможность применения указанных сложных эфиров в качестве депрессорных присадок для марок универсального топливного мазута и судового экологического топлива. Жирные кислоты этерифицированы 1-додеканолом и этиленгликолем в присутствии катализатора *n*-толуолсульфокислоты. Температуру текучести топлив определяли ручным методом по стандарту ASTM D97. Температура текучести топлива судового экологического снизилась с +21 до 0 °С при использовании 2% додецилового эфира жирных кислот в качестве присадки. Установлено, что синтезированные эфиры жирных кислот таллового масла снижают температуру текучести остаточных топлив на уровне, сравнимом с применением промышленно производимой депрессорной присадки, что позволяет расширить сырьевую базу присадок этого типа и сократить закупки по импорту, а также более глубоко использовать жирные кислоты таллового масла в органическом синтезе.

Ключевые слова: жирные кислоты таллового масла, этиленгликолевый и додециловый эфиры жирных кислот, топливная присадка, депрессорная присадка.

Kurzin A.V., Evdokimov A.N. Pour point depressants for fuels based on tall oil fatty acid esters. *Izvestia Sankt-Peterburgskoj Lesotehnicoskoj Akademii*, 2021, iss. 237, pp. 196–203 (in Russian with English summary). DOI: 10.21266/2079-4304.2021.237.196-203

In order to expand the field of application of tall oil fatty acids, a by-product of sulfate pulping (which mainly consist of unsaturated C18 acids), including the production of various synthetic products based on them, the corresponding ethylene glycol and dodecyl esters have been synthesized. The possibility of application the esters as pour point depressants for grades of universal fuel oil and marine ecological

fuel has been studied. Fatty acids were esterified with 1-dodecanol and ethylene glycol in the presence of a *p*-toluenesulfonic acid as catalyst. The pour point of the fuels was determined manually according to the ASTM D97 standard. The pour point of ecological marine fuel decreased from +21 to 0 °C when using 2% dodecyl ester of fatty acids as an additive. It was found that the synthesized esters of tall oil fatty acids reduce the pour point of residual fuels at a level comparable to the use of a commercially produced depressant additive, which makes it possible to expand the feedstock base of this type of additives and reduce import purchases, as well as to use more extensively tall oil fatty acids in organic synthesis.

Keywords: tall oil fatty acids, ethylene glycol and dodecanol esters, fuel additive, pour point depressant.

КУРЗИН Александр Вячеславович – доцент кафедры органической химии Высшей школы технологии и энергетики Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна, кандидат химических наук. ORCID: 0000-0001-6108-041X; Scopus Author ID: 6602875595.

198095, ул. Ивана Черных, д. 4, Санкт-Петербург, Россия, E-mail: zakora@mail.ru

KURZIN Alexandr V. – PhD (Chemical), Associate Professor of the Organic Chemistry Department, Higher School of Technology and Energetics, Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design. ORCID: 0000-0001-6108-041X; Scopus Author ID: 6602875595.

198095, Ivan Chernykh str. 4, St. Petersburg, Russia. E-mail: zakora@mail.ru

ЕВДОКИМОВ Андрей Николаевич – доцент, заведующий кафедрой материаловедения и технологии машиностроения Высшей школы технологии и энергетики Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна, кандидат химических наук. ORCID: 0000-0003-1419-9017; SPIN-код: 6931-6240; Scopus Author ID: 7006217216; ResearcherID: G-5637-2016.

198095, ул. Ивана Черных, д. 4, Санкт-Петербург, Россия, E-mail: eanchem@mail.ru

EVDOKIMOV Andrey N. – PhD (Chemical), Head of Department of Materials Science and Engineering Technology, Higher School of Technology and Energetics, Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design. ORCID: 0000-0003-1419-9017; SPIN-code: 6931-6240; Scopus Author ID: 7006217216; ResearcherID: G-5637-2016.

198095, Ivan Chernykh str. 4, St. Petersburg, Russia. E-mail: eanchem@mail.ru