

УДК 668.473

ПРИМЕНЕНИЕ ПРОДУКТОВ СУЛЬФАТЦЕЛЛЮЛОЗНОГО ПРОИЗВОДСТВА В КАЧЕСТВЕ ПРИСАДОК К ТОПЛИВАМ РЕАКТИВНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ

К.В. ШАТАЛОВ, доц., начальник отдела квалификационной оценки топлив и масел
ФАУ «25 ГосНИИ химмотологии Минобороны России», канд. техн. наук, ⁽¹⁾,

А.К. ГОРЮНОВА, асп., РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина⁽²⁾,

Н.М. ЛИХТЕРОВА, проф., вед. научн. сотр. ФАУ «25 ГосНИИ химмотологии Минобороны России», д-р техн. наук ⁽¹⁾,

А.Н. ИВАНКИН, проф., зав. каф. химии и биотехнологии МГУЛ, д-р. хим. наук ⁽³⁾,

М.И. БАБУРИНА, вед. научн. сотр. ВНИИМП им. В.М. Горбатова, канд. биол. наук⁽⁴⁾,

А.В. КУЛИКОВСКИЙ, вед. научн. сотр. ВНИИМП им. В.М. Горбатова, канд. техн. наук⁽⁴⁾

aivankin@mgul.ac.ru, sanechka-08122@mail.ru

⁽¹⁾ ФАУ «25 ГосНИИ химмотологии Минобороны России», 121467, г. Москва, ул. Молодогвардейская, 10,
⁽²⁾ ФГБОУ ВО «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина», 119991, Москва, просп. Ленинский, д. 65, кор. 1,

⁽³⁾ ФГБОУ ВО «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)» (Мытищинский филиал),
141005, Московская область, г. Мытищи, ул. 1-я Институтская, д. 1,

⁽⁴⁾ ФГБНУ «ВНИИ мясной промышленности им. В.М. Горбатова», 109316, г. Москва, ул. Талалихина, 26

Рассмотрена проблема обеспечения эксплуатируемых технических устройств отечественными противоизносными присадками, повышающими качество моторных топлив, в частности авиационных топлив. Отмечена актуальность проблемы замены гидрогенизированных керосиновых фракций и моно- и бициклических наftenовых кислот, традиционно применяемых в качестве антикоррозионных присадок, а также зарубежных противоизносных присадок на растительные композиции на основе природных жирных кислот. Изучен состав основных жирных кислот таллового масла, в качестве которого использовали продукты «кислоты жирные таловые» по ГОСТ 14845-79 и «дистиллированное талловое масло» по ТУ13-00281074-26-95, полученные на АО «Сегежском целлюлозно-бумажном комбинате». Определение жирных кислот проводили методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектором. Состав летучих компонентов анализировали методом хромато-масс-спектрологии. Изучали влияние жирных кислот таллового масла и зарубежных присадок на противоизносные свойства гидроочищенной керосиновой фракции. Исследования показали, что в жирных кислотах выбранных образцов талловых масел содержание ненасыщенных жирных кислот составляло 82 %, в том числе кислот состава C18 (84,8 %), а основными компонентами были: линолевая (48,4 %), олеиновая (20,3 %) и линоленовая (10,3 %) кислоты. Показано, что свежие талловые масла содержали меньшее количество ненасыщенных жирных кислот – 77,5 %. При этом количество кислот состава C18 было ниже – 67,5 %, в т. ч. линолевая 33,5 %, олеиновая 20,8 %, линоленовая 10,9 %. Содержание жирных кислот C19 – C24 было выше, 19,7 %, против 5,58 % в жирных кислотах таллового масла. В процессе длительного хранения талловых масел, вследствие процессов окисления, содержание ненасыщенных жирных кислот с несколькими двойными связями снижалось. Доля насыщенных кислот и ненасыщенных кислот с одной двойной связью увеличивалась. Были выявлены основные химические компоненты таллового масла, влияющие на коррозионную стойкость. Показано, что высокое содержание высших жирных кислот в побочном продукте целлюлозно-бумажного производства позволяет рассматривать его в качестве перспективной противоизносной присадки для моторных топлив реактивных двигателей.

Ключевые слова: вещества таллового масла, жирнокислотный состав, противоизносные присадки, топливо для реактивных двигателей.

Обеспечение потребностей российской экономики в качественных авиационных топливах является одной из приоритетных задач отечественной нефтеперерабатывающей отрасли. В настоящее время для достижения заданного уровня эксплуатационных свойств авиационных топлив производители вынуждены применять гидрогенизационные процессы для очистки керосиновых фракций от

гетероорганических соединений. Более 55 % топлива для реактивных двигателей вырабатывается на основе процессов гидроочистки и гидрокрекинга, и в дальнейшем это количество будет только увеличиваться [1].

Удаление из керосиновых фракций сероорганических и кислородсодержащих соединений позволяет улучшить термоокислительную стабильность и коррозионные

свойства топлива, но ухудшает их противоизносные свойства. Это отрицательно сказывается на ресурсе работы плунжерных насосов топливных агрегатов авиационных газотурбинных двигателей [2].

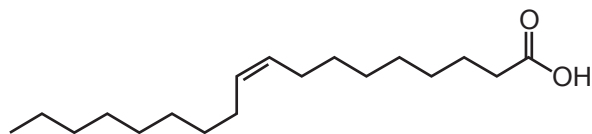
Наиболее эффективным способом улучшения противоизносных свойств керосиновых фракций является использование противоизносных присадок. В течение длительного времени в СССР, а затем в России в качестве противоизносной присадки к авиакеросинам применялась смесь очищенных моно- и бициклических нафтеновых кислот с молекулярной массой 180–230, получаемой высоковакуумной дистилляцией обезмасленного асидола, который представляет собой продукт выщелачивания нафтеновых кислот из фракций бакинских нефтей. Полученные таким образом присадки содержат до 5 % ароматических и до 20 % жирных кислот. Смесь нафтеновых кислот под маркой ДНК (она же К) вырабатывалась в г. Баку (Азербайджан) по ГОСТ 13302-77 «Кислоты нефтяные. Технические условия» [3, 4].

По техническим причинам отечественные нефтеперерабатывающие предприятия с середины 2000-х годов отказались от использования присадки ДНК и стали использовать в качестве противоизносной присадку НІТЕС 580, выпускаемую фирмой Afton Chemical (США) [1]. В условиях экономических санкций со стороны США и стран Европейского Союза зависимость производства топлив для реактивных двигателей от поставок из-за рубежа недопустима и диктует необходимость создания отечественной противоизносной присадки к авиационным топливам.

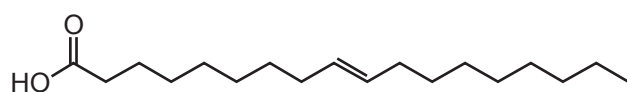
Исследования показывают, что противоизносная присадка к топливам для реактивных двигателей может быть изготовлена на основе природных жирных кислот. При этом эффективность жирных кислот как противоизносной присадки возрастает с повышением их молекулярной массы, а наибольший эффект дают жирные кислоты с числом атомов углерода более 18 [3,4]. В качестве основных кислот здесь выступают:

Олеиновая кислота (цис-9-октадеценовая кислота) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ –

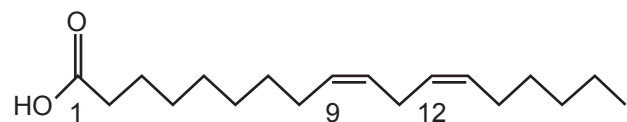
мононенасыщенная жирная кислота. Молярная масса 282,46 г/моль; плотность 873,5 кг/м³; температура плавления 16,3 °С; температура кипения 228 °С при 2 кПа [5].



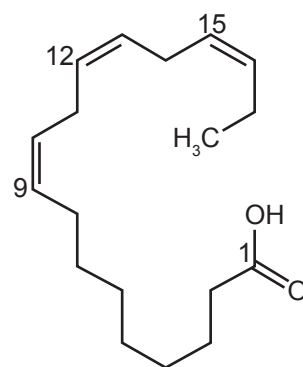
Олеиновая кислота имеет *транс*-изомер – элаидиновую кислоту, которая отличается более высокой температурой плавления 44 °С. Олеиновая и элаидиновая кислоты сочетают химические свойства олефинов и карбоновых кислот [5].



Линолевая кислота (цис,цис-9,12-октадекадиеновая кислота) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_2(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ – полиненасыщенная жирная кислота с двумя изолированными двойными связями. Молярная масса 280,5 г/моль; плотность 902,2 кг/м³; температура плавления минус 5 °С; температура кипения 149 °С при 133 Па [5].



Линоленовая кислота (цис,цис,цис-9,12,15-октадекатриеновая кислота) $\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ – полиненасыщенная жирная кислота с тремя изолированными двойными связями. Молярная масса 278,4 г/моль; плотность 916,4 кг/м³; температура плавления минус 11,3 °С; температура кипения 184 °С при 0,5 кПа [5].



Указанные физико-химические параметры жирных кислот позволяют прогнозировать возможные свойства топливных присадок на их основе.

В промышленных объемах смеси указанных кислот получают как побочные продукты сульфатцеллюлозного производства в виде сырых талловых масел и продуктов их переработки – жирных кислот таллового масла. Основными производителями являются: Селенгинский целлюлозно-картонный комбинат, Сегежский, Соломбальский и Усть-Илимский целлюлозно-бумажные комбинаты.

Состав таллового масла зависит от вида перерабатываемой древесины, ее породы, продолжительности и способа хранения, технологии получения, а также других факторов. Талловые масла обычно содержат 92–94 % жирных кислот, в основном C_{18} , 2–3 % смоляных кислот и 2–5 % неомыляемых веществ [6, 7].

Из сырого таллового масла древесины лиственных пород обычной вакуумной дистилляцией с присадкой водяного пара выделяют до 70 % жирных кислот в виде продукта высокой степени чистоты. Доля жирных кислот в них составляет 96–97 %, неомыляемых веществ 1–2 % [6].

Цель работы заключалась в изучении состава продуктов сульфатцеллюлозного производства – дистиллированных талловых масел и жирных кислот талловых масел и установлении возможности их применения в качестве противоизносных присадок к топливам для реактивных двигателей.

Материалы и методы

Объекты исследования:

- жирные кислоты талловых масел, выработанные на Сегежском целлюлозно-бумажном комбинате по ГОСТ 14845-79;
- дистиллированное талловое масло, выработанное на Сегежском целлюлозно-бумажном комбинате по ТУ 13-00281074-26-95;
- дистиллированное талловое масло по ТУ 13-00281074-26-95 со сроком хранения 7 лет.

Состав исследуемых образцов анализировали по условиям ГОСТ Р 55483-2013

«Определение жирно-кислотного состава методом газовой хроматографии» на газовом хроматографе HP 6890 с капиллярной колонкой HP-Innowax 30 м × 0,32 мм × 0,5 мкм и пламенно-ионизационным детектором. Для этого, образец в количестве 2 г подвергали в течение 4 ч выдержке при 25 °С в смеси 10 мл хлороформа с 10 мл метанола по модифицированному методу Фолча в присутствии 1 % раствора KCl для растворения липидных компонентов, экстракт фильтровали через бумагу и после удаления избытка растворителей упариванием досуха подвергали кислотному гидролизу с целью получения смеси метиловых эфиров кислот, которые анализировали методом газовой хроматографии. Обработывали 0,01 г липидов в 3 мл 15 % раствора ацетилхлорида в метаноле при 100 °С, 2 ч с последующей нейтрализацией смеси 1,25 мл насыщенного KOH в CH_3OH до pH 5,0–6,0. К смеси добавляли 3 мл насыщенного водного раствора NaCl и 3 мл гексана, выстаивали несколько минут и отбирали на анализ 0,2 мкл из прозрачного гексанового слоя, содержащего метиловые эфиры жирных кислот. Условия хроматографирования на капиллярной колонке HP-Innowax 30 м × 0,32 мм × 0,5 мкм: повышение температуры колонки в термостате со 100 °С до 260 °С со скоростью 10 °С/мин; температура инжектора 250 °С, детектора 300 °С; поток водорода из генератора – 35 см³/мин; поток азота – 20 см³/мин; деление потока 1:100; время анализа 30 мин; ввод 1 мкл пробы [8–12].

Состав летучих органических компонентов определяли на газовом хроматографе AT7890 с 5975 VL Triple-Axis MSD масс-детектором. Анализировали пики веществ с содержанием более 0,01 мг/кг и вероятностью идентификации более 65 % по автоматической базе данных NIST 05. В качестве стандарта сравнения использовали смесь 37 метиловых эфиров C_6 – C_{24} жирных кислот в метаноле № 47885U Supelco (Швейцария), массовой концентрации в метаноле 10 мг/см³ [10, 12].

Влияние жирных кислот сульфатцеллюлозного производства на противоизносные свойства гидроочищенной керосиновой фрак-

ции исследовали на аппарате BOCLE 100 по ГОСТ Р 53715 «Топлива авиационные для газотурбинных двигателей. Метод определения смазывающей способности на аппарате шар-цилиндр (BOCLE)». Для исследования использовали образцы жирных кислот таллового масла различных производителей и дистиллированные талловые масла, которые вводились в керосиновую фракцию в концентрации от 0,001 до 0,02 % масс. Для сравнения одновременно проводили испытания той же гидроочищенной керосиновой фракции с введением аналогичного количества, используемой в настоящее время, противоизносной присадки Хайтек-580.

Результаты и обсуждение

Результаты изучения составов исследованных образцов представлены в табл. 1 и 2.

Газохроматографический анализ дистиллированного таллового масла показал, что в нем содержатся следующие основные компоненты (наименования по международной номенклатуре IUPAC, мг/кг): dodecanal 0.33; N-(1-cyano-3-methyl-but-2-enyl)-acetamide 0.02; 5-(methylenecyclopropyl)-1-pentanol 0.01; 10-tetradecen-1-ol acetate 0.04; 2-heptadecenal 0.05; 4-heptenoic acid, methyl ester 0.06; 14-methyl-8-hexadecenal 0.08; 4-bromobutanoic acid, hexadecyl ester 0.05; 12-oxo-tridecanoic acid 0.17; 1-ethenyl-cyclododecanol 0.07; 3-dodecen-1-ol 0.08; 2-(chloromethyl)-1-butene 0.08; tridecanal 0.42; diethylboric acid, (2-methoxyethyl) ester 0.16; 2-methyl-cyclohexanol 0.24; heptadecyl-oxirane 0.69; tetradecane 0.47; tridecanal 0.78; tridecyl-oxirane 0.32; 9-decen-1-yl acetate 0.12; 3-dodecyne 0.19; 1,9-tetradecadiene 0.28; tetradecanal 0.27; 1-decene 0.40; cyclododecene 0.28; 1-tetradecanol 0.41; 2-tridecanone 0.51; *trans*-2-dodecen-1-ol 1.50; 2-tridecanone 0.56; *cis*-11-tetradecen-1-ol 1.24; *trans*-2-dodecen-1-ol 7-butyl-bicyclo-[4.1.0]heptane 0.39; hexadecyl-oxirane 1.14; 5-octen-1-ol 1.06; 9-octadecen-1-ol 0.73; 1,13-tetradecadiene 0.70; 1,6-tridecadiene 0.66; 1-nonadecene 1.05; 1,12-tridecadiene 0.65; n-tetracosanol 11.00; hexadecyl-oxirane 1.23; hexadecanal 3.18; 1-pentadecyne 0.94; octadecanal 1.49;

oleyl alcohol 0.50; 9-tetradecenal 0.54; 2-octadecadecen-1-ol 1.26; 1-octadecene 0.82; 2,13-octadecadien-1-ol 0.95; 2-pentadecanone 2.75; pentadecanal 11.59; cyclododecanol 0.65; 4-dodecen-1-ol 0.80; 13-octadecenal 0.47; 1-docosene 1.74; *trans*-2-undecen-1-ol 0.59; 2-heptadecanone 2.03; 1,19-eicosadiene 2.42; stigmasterol 3.80; 1,13-tetradecadiene 3.60; *cis*-9-hexadecenal 5.97; 11(13-methyl)tetradecen-1-ol acetate 4.51; 6-heptyltetrahydro-2H-pyran-2-one 0.77; 2-chloropropionic acid, octadecyl ester 2.96; tetrahydro-2-(12-pentadecynyloxy)-2H-pyran 1.52; pentadecanal 0.78; 5-tetradecene 0.45; methyl-5,9,12-octadecatrienoate 1.91; 9,12-octadecadienoic acid methyl ester 5.08; sulfurous acid, dodecylhexyl ester 1.58; octadecanoic acid, methyl ester 0.87; tetrahydro-6-propyl-2H-pyran-2-one 1.60; 3-dodecyne 0.53; 2-hexadecanol 0.40; methyl-10-*trans*,12-*cis*-octadecadienoate 0.92; tetrahydro-2-(12-pentadecynyloxy)-2H-pyran 0.72; 7-ethenyl-1,2,3,4,4a,5,6,7,8,9,10,10a-dodecahydro-1,4a,7-trimethyl-1-phenanthrenecarboxylic acid, methyl ester 0.40; 7-ethenyl-1,2,3,4,4a,5,6,7,8,9,10,10a-dodecahydro-1,4a,7-trimethyl-1-phenanthrenecarboxylic acid, methyl ester 0.46; methyl 5,11,14-eicosatrienoate 0.99; *cis*-11,14-eicosadienoic acid, methyl ester 0.97; 4-hydroxy-octadecanoic acid, methyl ester 1.94; nonalactone 0.54; 4-ethyl-5-methyl-nonane 0.53; 1-monolinoleoylglycerol 0.29; 1,21-docosadiene 0.24; 8-octadecen-1-ol acetate 0.25; 1-isocyanato-butane 0.44; 2-hexadecanone 0.11; 14-tricosenyl formate 0.27; 4-methyl-cyclohexanone 0.28; 7,8,12,13-diepoxy-trichothec-9-en-4-ol 0.09; 4,16-octadecadien-1-ol acetate 0.11; 2-bromo-octadecanal 0.03; 1-bromo-11-iodoundecane 0.13; 12-tricosanone 0.05; 1-cyclohexylnonene 0.04; 1-octadecene 0.02; 1-hexadecanethiol 0.08; 2-tridecanone 0.04; 2-trifluoroacetoxypentadecane 0.05; 2-methyl-hexadecane 0.03; 1,8-dioxa-5-thiaoctane 0.03; 2-pyrazolin-5-ol 0.01; 4-cyclohexyl-undecane 0.05; fumaric acid, cyclohexyl heptadecyl ester 0.01; 1-hexadecanethiol 0.04; nonadecane 0.02; 3,5-dichloro-tricyclo[2.2.1.0(2,6)]heptane 0.02; cholesta-3,5-diene 0.05; 1-hexadecanethiol 0.03; decyl disulfide 0.02; N-benzyl-N-ethyl-p-isopropylbenzamide 0.04.

Содержание жирных кислот в липидной фракции исследуемых образцов, выделенной экстрагированием смесью хлороформа и метанол (%)

The content of fatty acids in the lipid fraction of test samples selected a mixture of chloroform and methanol (%)

Наименование жирной кислоты	Жирные кислоты талловых масел	Талловое масло (свежее)	Талловое масло (хранение 7 лет)	Время идентификации, мин
Капроновая (caproic) C 6:0	—	—	—	4,32
Каприловая (caprylic) C 8:0	—	0,09	0,06	4,70
Каприновая (capric) C10:0	—	0,22	0,12	6,59
Деценовая (cis-9-decenoic) C10:1	—	—	0,03	6,88
Ундециловая (undecanoic) C11:0	—	0,08	0,04	8,42
Лауриновая (dodecanoic) C12:0	0,33	0,31	0,12	8,60
Тридекановая (tridecanoic) C13:0	—	0,09	0,1	9,60
Миристиновая (tetradecanoic) C14:0	0,17	0,19	0,15	10,76
Миристолеиновая (cis-9-tetradecenoic) C 14:1	—	0,08	0,25	11,25
Пентадекановая (pentadecanoic) C15:0	—	—	0,89	11,70
цис-10-пентадеценовая (cis-10-pentadecenoic) C15:1	—	0,3	0,1	12,12
Пальмитиновая (hexadecanoic) C16:0	1,79	1,8	1,18	12,79
Пальмитолеиновая (cis-9-hexadecenoic) C16:1	0,2	0,4	0,19	13,68
Маргариновая (heptadecanoic) C17:0	0,3	0,7	0,1	14,05
Гептадеценовая (cis-10-heptadecenoic) C17:1	1,27	1,16	0,22	14,30
Стеариновая (octadecanoic) C18:0	5,57	2,3	21,48	15,52
Олеиновая (cis-9-octadecenoic) C18:1n9c	20,3	20,8	27,7	15,73
Элаидиновая (trans-9-octadecenoic) C18:1n9t	0,2	—	1,45	15,96
Линолевая (cis-9,12-octadecadienoic) C18:2n6	48,4	33,5	16,37	16,37
γ-Линоленовая (cis-6,9,12-octadecatrienoic) C18:3n6	8,21	9,2	1,67	17,95
α-Линоленовая (cis-9,12,15-octadecatrienoic) C18:3n3	2,12	1,68	1,1	18,25
Нондекановая (nonadecanoic) C19:0	0,05	—	0,77	18,40
Гадолеиновая (cis-11-eicosenoic) C20:1n9	0,5	2,04	1,43	18,65
Арахидиновая (eicosanoic) C20:0	3,04	3,81	1,92	18,75
цис-11,14-эйкозодиеновая (cis-11,14-eicosadienoic) C20:2	0,07	3,33	1,62	18,80
цис-8,11,14-эйкозатриеновая (cis-8,11,14-eicosatrienoic) C20:3n6	0,23	0,88	2,52	18,95
цис-11,14,17-эйкозатриеновая (cis-11,14,17-eicosatrienoic) C20:3n3	0,1	—	1,68	19,11
Арахидоновая (cis-5,8,11,14-eicosatetraenoic) C20:4n6	0,2	2,52	0,28	19,25
Эйкозапентаеновая (cis-5,8,11,14,17- eicosapentaenoic) C20:5n3	0,06	0,21	0,28	19,36
Генэйкозановая (heneicosanoic) C21:0	0,35	0,63	0,23	19,57
Бегеновая (docosanoic) C22:0	0,26	0,95	1,04	19,75
Эруковая (cis-13-docosenoic) C22:1n9	0,14	0,3	0,37	20,24
цис-13,16,17-докозодиеновая (cis-13,16,17-docosadienoic) C22:2	0,06	1,1	1,07	20,67
Докозапентаеновая (cis-5,8,11,14,17-eicosapentaenoic) C22:5n3	—	—	0,3	21,53
Докозагексаеновая (cis-4,7,10,13,16,19-docosahexaenoic) C22:6n3	—	—	—	22,05
Трикозановая (tricosanoic) C23:0	0,34	—	0,18	23,2
Лигноцериновая (tetracosanoic) C24:0	0,23	3,96	1,36	22,9
Тетракозеновая (cis-15-tetracosenoic) C24:1	—	—	0,1	23,73
Неидентифицированные ЖК	5,5	7,4	11,5	
Сумма	100	100	100	

(—) – не идентифицировано в анализе

Обобщенная характеристика состава исследованных образцов

Characteristics of the studied composition samples

Наименование жирной кислоты	Жирные кислоты талловых масел	Талловое масло (свежее)	Талловое масло (хранение 7 лет)
Насыщенные жирные кислоты	12,43	15,13	29,74
Ненасыщенные жирные кислоты, всего	82,06	77,5	58,73
в том числе с одной двойной связью С :1	22,61	25,08	31,84
с двумя двойными связями С :2	48,53	37,93	19,06
с тремя двойными связями С :3	10,66	11,76	6,97
с четырьмя двойными связями С :4	0,2	2,52	0,28
с пятью двойными связями С :5	0,06	0,21	0,58
Кислоты с числом атомов углерода C_6-C_{17}	4,06	5,42	3,55
Кислоты с числом атомов углерода C_{18}	84,8	67,48	69,77
Кислоты с числом атомов углерода $C_{19}-C_{24}$	5,63	19,73	15,15

Влияние жирных кислот таллового масла и присадки Хайтек-580 на противоизносные свойства гидроочищенной керосиновой фракции

Effect of polyunsaturated fatty acids from tall oil and additives HITEC 580

on anti-wear properties of purified kerosene fraction

Количество введенной присадки, % масс.	Диаметр пятна износа, мм			
	Присадка HITEC 580	Жирные кислоты таллового масла		Дистиллированное талловое масло
		образец № 1	образец № 2	
без присадки	0,86	0,86	0,86	0,86
0,0020	0,68	0,58	0,56	0,58
0,0035	0,63	0,51	0,53	0,54
0,0100	0,57	0,47	0,46	0,48
0,0200	0,55	0,45	0,44	0,47

Анализ химического состава рассматриваемых объектов показывает, что, кроме жирных кислот, в липидной части продуктов содержатся также в значительных количествах другие органические вещества разных классов. Эти вещества образуются как результат распада базовых компонентов таллового масла, получаемого из растительного сырья, так и в результате технологической переработки. По своим физико-химическим свойствам эти вещества могут дополнительно выступать в качестве эффективных присадок, замедляющих механическое разрушение поверхности металла работающих технических устройств и ингибировать коррозионные процессы.

Проведенные исследования показали, что в жирных кислотах талловых масел содержание ненасыщенных жирных кислот составляет 82 %. Главным образом, это кислоты состава C_{18} (84,8 %), а основными компонен-

тами являются линолевая (48,4 %), олеиновая (20,3 %) и линоленовая (10,3 %) кислоты. Талловые масла (свежие) содержат несколько меньшее количество ненасыщенных жирных кислот – 77,5 %. При этом содержание кислот состава C_{18} значительно ниже (67,5 %, в т. ч. линолевая 33,5 %, олеиновая 20,8 %, линоленовая 10,9 %), но содержится существенно больше жирных кислот $C_{19} - C_{24}$ (19,7 %, против 5,58 % в жирных кислотах таллового масла). В процессе хранения талловых масел, вследствие процессов окисления, содержание ненасыщенных жирных кислот с несколькими двойными связями снижается, а увеличивается доля насыщенных кислот и ненасыщенных кислот с одной двойной связью (табл. 2).

Таким образом, жирные кислоты, являющиеся продуктом сульфатцеллюлозного производства, содержат большое количество кислот с числом атомов углерода более

18 и могут являться основой для противоизносных присадок к топливам для реактивных двигателей. Их несомненным достоинством является наличие обширной сырьевой базы и развитого промышленного потенциала для производства, а также невысокая стоимость.

Результаты сравнительных испытаний влияния жирных кислот сульфатцеллюлозного производства на противоизносные свойства гидроочищенной керосиновой фракции представлены в табл. 3.

В результате исследования установлено, что жирные кислоты сульфатцеллюлозного производства эффективно улучшают противоизносные свойства топлив для реактивных двигателей – при введении их в минимальном количестве (0,002 %) диаметр пятна износа тестового шарика снижается в 1,5 раза (с 0,86 мм до 0,56–0,58 мм). А при введении жирных кислот сульфатцеллюлозного производства в количестве, характерном для противоизносных присадок, используемых в настоящее время (0,0035 %), диаметр пятна износа тестового шарика составляет 0,51–0,54 мм, что находится в диапазоне значений, характерном для прямогонных топлив для реактивных двигателей [13–14]. Увеличение концентрации жирных кислот сульфатцеллюлозного производства свыше 0,01 % не дает заметного улучшения противоизносных свойств топлива.

Необходимо отметить, что жирные кислоты сульфатцеллюлозного производства более эффективно улучшают противоизносные свойства топлив для реактивных двигателей, чем применяемая в настоящее время, американская присадка Хайтек-580. Диаметр пятна износа тестового шарика при введении жирных кислот сульфатцеллюлозного производства в количестве 0,0035 % снижается на 0,32–0,35 мм, тогда как при введении Хайтек-580 в том же количестве он снижается всего на 0,23 мм. Для достижения эффекта аналогичного введению 0,0035 % жирных кислот сульфатцеллюлозного производства необходимо вводить присадки Хайтек-580 в 5 раз больше – не менее 0,02 %.

Сопоставление данных по составу жирных кислот сульфатцеллюлозного произ-

водства (табл. 1) и данных по их влиянию на противоизносные свойства гидроочищенной керосиновой фракции (табл. 3) показывает, что отличия в составе исследованных образцов не оказывают влияния на способность жирных кислот сульфатцеллюлозного производства улучшать противоизносные свойства керосиновых фракций. Жирные кислоты таллового масла и дистиллированное талловое масло оказывают примерно равное влияние на изменение противоизносных свойств гидроочищенной керосиновой фракции, а наблюдаемые различия находятся в пределах точности метода испытания. Так, при введении жирных кислот таллового масла в концентрации 0,0035 % диаметр пятна износа тестового шарика составляет 0,51–0,53 мм, а при введении дистиллированного таллового масла в тех же концентрациях диаметр пятна износа тестового шарика составляет 0,54 мм, предел повторяемости метода испытаний составляет 0,03 мм. Однако необходимо отметить, что, несмотря на отличия в содержании индивидуальных веществ, жирные кислоты таллового масла и дистиллированное талловое масло имеют одну общую черту – содержание жирных кислот с числом атомов углерода 18 и более составляет примерно 95 %. Следовательно, можно предположить, что любая смесь жирных кислот различного происхождения, в которой содержание жирных кислот с числом атомов углерода 18 и более составляет около 95 %, будет обладать способностью – эффективно улучшать противоизносные свойства керосиновых фракций.

Заключение

Оценивая результаты проведенных испытаний, можно с уверенностью утверждать, что введение жирных кислот сульфатцеллюлозного производства в гидроочищенные керосиновые фракции значительно улучшает их противоизносные свойства. Для оценки возможности их применения при производстве товарных топлив необходимо провести дополнительные исследования по изучению влияния жирных кислот сульфатцеллюлозного производства на другие эксплуатационные свойства топлив для реактивных двигателей.

Библиографический список

1. Шаталов, К.В. Качество отечественных топлив для реактивных двигателей / К.В. Шаталов, Н.М. Лихтерова, Е.П. Серегин // Технологии нефти и газа. – 2016. – № 1. – С. 3–6.
2. Яновский, Л.С. Инженерные основы авиационной химмотологии. / Л.С. Яновский, И.Ф. Дубовкин, Ф.М. Галимов, Т. Н. Шигабиев, Ю.Ф. Гортышев, В.В. Горячев, В.А. Кондратьев, В.А. Аляев. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2005. – 714 с.
3. Саблина, З.А. Присадки к моторным топливам. Изд. 2-е, пер. и доп. / З.А. Саблина, А.А. Гуреев. – М.: Химия, 1977. – 258 с.
4. Вишнякова, Т.П. Стабилизаторы и модификаторы нефтяных дистиллятных топлив / Т.П. Вишнякова, И.А. Голубева, И.Ф. Крылов, О.П. Лыков. – М.: Химия, 1990. – 192 с.
5. Химическая энциклопедия в 5 томах. т.3 / гл. ред. И.Л. Кунянц. – М.: Большая российская энциклопедия, 1992. – 641 с.
6. Владимирова, Т.М. Получение и переработка талловых продуктов: моногр. Т.М. Владимирова, С.И. Третьяков, В.И. Жабин, А.Е. Коптелов. – Архангельск: Изд-во Арханг. гос. техн. ун-та, 2008. – 155 с.
7. Чинь, Х.Ф. Модификация таллового масла листовых пород / Х.Ф. Чинь, Г.И. Царев, В.И. Рошин // Лесной журнал. – 2014. – № 2 (338). – С. 123–129.
8. Лисицын, А.Б. Методы практической биотехнологии. Анализ компонентов и микропримесей в мясных и других пищевых продуктах / А.Б. Лисицын, А.Н. Иванкин, А.Д. Неклюдов. – М.: ВНИИМП, 2001. – 402 с.
9. Руководство по методам контроля качества и безопасности биологически активных добавок Р 4.1.1672–03. – М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004. – 240 с.
10. Иванкин, А.Н. *Цис- транс-* конформационные изменения бактериальных жирных кислот в сравнении с аналогами животного и растительного происхождения / А.Н. Иванкин, А.В. Куликовский, Н.Л. Вострикова, И.М. Чернуха // Прикладная биохимия и микробиология. – 2014. – Т. 50. – № 6. – С. 604–611.
11. Vedernikov D.N., Roshchin V.I. Extractive compounds of betulaceae family birch buds (*Betula pendula* Roth.). Composition of triterpene seco-acids. // Russian Journal of Bioorganic Chemistry. – 2012. – V. 38. – № 7. – P. 762–768.
12. Чинь, Х.Ф. Каталитическая димеризация линолевой кислоты / Х.Ф. Чинь, В.Б. Некрасова, Г.И. Царев, В.И. Рошин // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. – 2012. – № 199. – С. 226–234.
13. Шаталов, К.В. Проблемы применения зарубежных методов для контроля качества топлив для реактивных двигателей. / К.В. Шаталов, Н.М. Лихтерова, Е.П. Серегин // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2014. – № 4. – С. 24–27.
14. Шаталов, К.В. Проблема оценки противоизносных свойств современных отечественных реактивных топлив. / К.В. Шаталов, Н.М. Лихтерова, В.В. Кондратенко, Д.Ф. Баевский // Научный вестник МГТУ ГА. – 2014. – № 8 (206). – С. 37–42.

THE POSSIBILITY OF THE USE OF POLYUNSATURATED FATTY ACIDS IN TALL OIL AS ANTI-WEAR ADDITIVES TO FUELS FOR JET ENGINES

Shatalov K.V., «The 25-th State Research Institute of Himmotology, Ministry of Defense of Russian Federation», Ph. D. (Tech.)⁽¹⁾; **Gorunova A.K.**, Gubkin University⁽²⁾; **Likhterova N.M.**, «The 25-th State Research Institute of Himmotology, Ministry of Defense of Russian Federation», Prof., Dr. Sci. (Tech.)⁽¹⁾; **Ivankin A.N.**, Prof. Bauman Moscow State Technical University, Dr. Sci. (Chem.)⁽³⁾; **Baburina M.I.**, VNIIMP, Ph. D. (Biol.)⁽⁴⁾; **Kulikovskii A.V.**, VNIIMP Ph. D. (Tech.)⁽⁴⁾

aivankin@mgul.ac.ru, sanechka-08122@mail.ru

⁽¹⁾«The 25-th State Research Institute of Himmotology, Ministry of Defense of Russian Federation», Molodogvardeiskaya, 10, Moscow, 121467, Russia

⁽²⁾«Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University)», 65 Leninsky Prospekt, Moscow, 119991, Russia

⁽³⁾Bauman Moscow State Technical University (Mytishchi branch), 1 st. Institutskaya, 141005, Mytishchi, Moscow reg., Russia,

⁽⁴⁾The V.M. Gorbатов All-Russian Meat Research Institute, Talalikhin st., 26, Moscow, 109316, Russia

The problem of technical devices operated by domestic anti-wear agents that increase the quality of motor fuels, in particular aviation fuels, has been considered. The relevance problem of replacing kerosene fractions and hydrogenated mono- and bicyclic naphthenic acids conventionally used as anti-corrosion additives and antiwear additives for foreign vegetable compositions based on natural fatty acids was noted. Composition of main tall oil fatty acid was studied. The samples used «fatty acid tall» products according to State Standard RU 14845-79 and «distilled tall oil» on Technical State of Russia 13-00281074-26-95 produced by JSC «Segezha Pulp and Paper Mill.» Determination of fatty acids was performed by gas chromatography with a flame ionization detector. The composition of the volatile components were analyzed by gas chromatography-mass spectroscopy. We studied the effect of tall oil fatty acids and additives on the wear properties of hydrotreated kerosene fraction. Studies have shown that was 82 %, including the composition of C18 acids (84.8 %) of fatty acids in samples selected from tall oils, unsaturated fatty acid content and the major components are: linoleic 48.4 %, oleic 20.3 % and linoene 10.3 % of the acid. It was shown that the fresh tallow oils contain minimal amounts of unsaturated fatty acids – 77.5 %. The quantity of acid composition C18 was lower – 67.5 %, including linoleic 33.5 %, oleic 20.8 %, linoleic 10.9 %. The C19 – C24 fatty acid content was above 19.7 %, compared to 5.58 % tall oil fatty acids. During long-term storage of tall oils, due to oxidation processes, the content of unsaturated fatty acids with several double bonds decreased. The proportion of saturated acids and unsaturated fatty acids with one double bond increased. The main chemical components of tall oil were identified. It was shown that a high content of higher fatty acids in the by-product of pulp and paper production allows us to consider it as a promising anti-wear additive for motor fuels reagent-thrusters.

Keywords: substances of tall oil; fatty acid composition; stable additives; fuels for jet engines.

References

1. Shatalov K.V., Likhterova N.M., Seregin E.P. *Kachestvo otechestvenih topliv dla reaktivnih dvigatelei* [Quality of domestic jet fuels], Oil and gas technology, 2016, № 1, pp. 3-6.
2. Janivski L.S., Dubovkin I.F., Galimov F.M., Shigabiev T.N., Gortyshev U. F., Goryachev V.V., Kondrat'ev V.A., Alyaev V.A. *Ingenierie osnovi aviacionnoi himmotologii* [Engineering fundamentals of aviation himmotology], Kazan, Kazan University Publ., 2005, 714 p.
3. Sablina Z.A., Gureev. A.A. *Prisadki k motonim toplivam* [Additives to motor fuels], Moscow, Chemistry, 1977, 258 p.
4. Vishnyakova T.P., Golubeva I.A., Krylov I.F., Lykov O.P. *Stabilizatori i modifikatori neftnih distilatnih topliv* [Stabilizers and modifiers of oil distillate fuels], Moscow, Chemistry, 1990, 192 p.
5. Chemical encyclopedia in 5 V. V. 3 / Ed. Knunyants I.L. Moscow, Russian encyclopedia, 1992. 641 p.
6. Vladimirova T.M., Tretyakov S. I., Gabin V.I., Koptelov A.E. *Poluchenie i pererabotka talovih produktov* [Receipt and processing of tall oil products: monograph], Arkhangelsk, Arkhangelsk State Technical University Publ., 2008, 155 p.
7. Chin H.F., Tsarev G.I., Roschin V.I. *Modifikatsia tallovogo masla listvenih porod* [Modification of tall oil hardwood], Forest magazine, 2014, № 2 (338), pp. 123-129.
8. Lisitsyn A.B., Ivankin A.N., Neklyudov A.D. *Metodi prakticheskoi biotekhnologii* [Methods of practical biotechnology. Analysis of components and micro-impurities in meat and other foodstuffs], Moscow, VNIIMP Publ., 2001, 402 p.
9. *Rukovodstvo po metodam kontrola rfchestva i bezopasnosti biologicheskikh dobavok* [Guidance on methods of quality control and safety of biologically active food additives], R 4.1.1672–03, Moscow, Federal Center gossanepidemnadzora Russian Ministry of Health, 2004, 240 p.
10. Ivankin A.N., Kulikovskiy A.V., Vostrikova N.L., Chernukha I.M. *Cis-, trans-konformacionie izmenenia bakterialnih girnih kislot v sravnenii s analogami givotnogo i rastitel'nogo proishogdenia* [Cis-, trans-conformational changes of bacterial fatty key slot in comparison with analogues of animal and vegetable origin], Journal of Applied Biochemistry and Microbiology, 2014, No 6 (50), pp. 604.
11. Vedernikov D.N., Roshchin V.I. Extractive compounds of betulaceae family birch buds (betula pendula roth.). Composition of triterpene seco-acids / Vedernikov D.N., Roshchin V.I. Russian Journal of Bioorganic Chemistry. 2012. V. 38. № 7. pp. 762-768.
12. Chin H.F., Nekrasova V.B., Tsarev G.I., Roshchin V.I. *Kataliticheskaya dimerizatsia linolevoi kisloti* [Catalytic dimerization of linoleic acid], Proceedings of St. Petersburg Forestry Academy, 2012, No 199, pp. 226-234.
13. Shatalov K.V., Likhterova N.M., Seregin E.P. *Problemi primeneniya zarubegnih metodov kontrolya kachestva topliv dla reaktivnih dvigatelei* [Problems of application of international methods for quality control of jet fuels], World of Oil Products, The Oil Companies Bulletin, 2014, № 4, pp. 24-27.
14. Shatalov K.V., Likhterova N.M., Kondratenko V.V., Baevskiy D.F. *Problemi ocenki protivoznosnih svoistv sovremennih otechestvennih reaktivnih topliv* [Problem of assessing the anti-wear properties modern domestic jet fuel], Scientific Bulletin of MGTU GA, 2014, No 8 (206), pp. 37-42.