

ЖИРОВОЕ СЫРЬЕ В ПРОИЗВОДСТВЕ СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

А.Ю. Евдокимов



А.Ю. Евдокимов, Московский государственный лингвистический университет (МГЛУ), д-р техн. наук, профессор кафедры теологии, академик РАЕН
alexevdo@yandex.ru

Одним из важнейших аспектов решения экологических проблем современности является использование так называемого «альтернативного сырья». В связи с этим в 80-х гг. прошлого века на Западе вновь появился интерес к техническому использованию растительных и животных жиров. Это обусловлено, прежде всего, сокращением разведанных запасов и объемов добычи нефти, а также проблемой загрязнения биосферы нефтью и нефтепродуктами [1–3].

Хотя разработка высококачественных нефтяных масел с присадками, расширение использования синтетических смазочных материалов еще в 1950–1960-е гг. практически вытеснили масла жирового происхождения, но все же не смогли их полностью устранить с потребительского рынка. Возобновимость сырьевых ресурсов и относительная дешевизна по сравнению с биоразлагаемыми, экологически безопасными синтетическими продуктами обуславливают в настоящее время целесообразность расширения работ по применению природных жиров в технике. Высокая стоимость и дефицитность синтетических сложноэфирных масел с высоким уровнем биоразлагаемости (близким к растительным маслам — 85–90%) существенно сдерживают их применение. В связи с этим за рубежом резко возрос интерес к техническому использованию растительных масел, продуктов их переработки и образующихся отходов в качестве компонентов смазочных материалов (базовых масел и добавок).

Существенен тот факт, что использование жиров, а также отходов их переработки, возможно не только в производстве практически всех видов смазочных материалов (масел, гидравлических жидкостей, пластичных и полужидких смазок, СОТС), но и топлив — бензинов, дизельных, котельных.

В ряде стран Запады прошли успешные испытания так называемых «биоавтомобилей», работающих исключительно на продуктах растительного происхождения.

На основании изложенного можно с уверенностью сказать, что с начала 80-х годов XX в. наступил очередной этап в истории производства и применения смазочных материалов на качественно новой основе — возрождение использования сырья растительного и животного происхождения.

Использование жиров создает, однако, кроме преимуществ применения возобновимого сырья, целый ряд серьезных проблем. Для повышения урожайности и изменения химического состава растительных масел в желательном для техники направлении оказалось необходимым использовать методы генной инженерии. Для продуктов на жировой основе необходима разработка специальных присадок и пакетов присадок, эффективных в базовых жидкостях не нефтяной природы.

В 1980-е годы в Европе начались интенсивные исследования по использованию гидравлических жидкостей, пластичных смазок и биотоплив на базе рапсового масла.

В США, несмотря на усилия отдельных промышленных групп, прогресс в этой области менее значителен. К настоящему времени продукты на базе растительных масел уже прочно занимают определенную небольшую нишу на мировом рынке (в основном, это биоразлагаемые пластичные смазки). Ожидается, что в течение последующих 10–20 лет в производстве биоразлагаемых продуктов произойдет сдвиг от преобладания пластичных смазок к маслам и топливам.

Наиболее приемлемыми для указанных целей с экологической и экономической точек зрения являются растительные масла:

рапсовое, подсолнечное (в Европе, Канаде), соевое (в США и Китае), кукурузное (в США), пальмовое и пальмоядровое (в Азии и Африке).

Значимость проблемы технического использования жиров, вероятно, возрастет с середины XXI столетия, как следствие ограниченности ресурсов нефти и необходимости кардинального решения глобальных экологических проблем.

Устранение недостатков в сравнении с нефтяными и синтетическими маслами и существенное улучшение физико-химических и эксплуатационных свойств жиров как базовых масел достигается путем соответствующей очистки или химической обработки, обеспечивающих их структурные изменения.

В настоящее время возобновимым сырьем для производства смазочных материалов могут служить растительные и животные жиры как таковые (после предварительной очистки — рафинации), побочные продукты переработки жиров (дистиллированные жирные кислоты), продукты химической переработки жиров (сложные эфиры, полимерные и сульфированные соединения), а также отходы рафинации (жировые гудроны, соапстоки).

Вовлечение жиров в техносферу на современном этапе может происходить по двум направлениям. Первое направление — применение их как таковых в композициях товарных масел, смазок и СОТС (возможно — в смешении с нефтяными или синтетическими маслами); второе — использование жиров на качественно ином уровне, с разработкой принципиально новых присадок и использованием технологических процессов для получения так называемых «полусинтетических» масел типа сложных эфиров или углеводов. Весьма важ-

ной разновидностью второго направления является использование методов генной инженерии и биотехнологии, когда на стадии селекции масличных культур заранее программируется химический состав жиров с целью достижения варианта, оптимального для техносферы.

Первое направление следует считать более благоприятным с позиций наименьшего противостояния окружающей природной среде. Однако доминирующая тенденция развития процессов химического синтеза на базе природного жирового сырья означает фактическое продолжение развития техносферы — теперь уже на возобновимых сырьевых источниках, тогда как выход из экологического кризиса предполагает возврат к состоянию равновесия с биосферой, то есть постепенное замедление темпов научно-технического прогресса и роста техносферы.

Таким образом, при повторном вовлечении жиров в техносферу предпринимаются попытки как бы «примирить» их экологические и технические свойства — в первую очередь повысить антиокислительную и термическую стабильность, улучшить противокоррозионные свойства. Все это достигается либо за счет химической переработки жиров, либо путем ввода присадок, как правило, ухудшающих экологические свойства. Кроме того, для жиров необходим синтез и подбор принципиально иных антиокислителей по сравнению с нефтяными и синтетическими маслами, воздействие которых на человека и окружающую среду в большинстве случаев неизвестно; экологические последствия от использования методов генной инженерии также далеко не ясны.

Область исследования возможностей химической переработки жиров, а также соответствующая промышленная отрасль в последнее время получили название «**олеохимия**».

Используется несколько различных направлений химической переработки жиров: снижение или полное устранение ненасыщенности кислот, кардинальное изменение химической структуры путем переэтерификации, окисление и сульфирование жиров. Перечисленные процессы применяют как для производства товарных смазочных материалов и присадок, так и для получения химического сырья и промежуточных продуктов, используемых затем с той же целью.

Важнейшим процессом облагораживания жиров является **адсорбционная очистка**, которая может являться как стадией ра-

финации, так и самостоятельным способом получения базовых масел.

Для снижения содержания непредельных кислот используют **гидрогенизацию**, широко применяемую в промышленности для производства пищевых жиров типа маргарина. Гидрирование используют и для технических целей: повышения вязкости растительных масел, улучшения цвета и запаха, повышения стабильности и смазочной способности. Гидрирование жиров (воздействие молекулярного водорода на двойную связь жирных кислот) обычно ведут на никелевом, никель-алюминиевом или никель-медном катализаторах при 180–240 °С, чаще при атмосферном давлении, но используют и повышенное давление [(3–5) — (20–25)] · 10⁵ Па. Однако гидрирование, улучшая ряд технических характеристик жиров, снижает подвижность масел при низких температурах, поскольку ненасыщенные кислоты улучшают низкотемпературные свойства, а в зависимости от выбранных режимов приводит к получению твердых продуктов (называемых ранее «олеовоксы»). Последние необходимы для ряда практических целей. В этом случае из растительных масел и их смесей путем гидрогенизации возможно получение пластичных жиров.

Известно, что для производства пластичных смазок требуется большое количество твердых жиров и кислот. Для удовлетворения этих потребностей гидрогенизацию растительных масел осуществляют в крупном промышленном масштабе: в основном подсолнечного, хлопкового, соевого, касторового, реже китового жира. Основными товарными продуктами гидрирования являются саломасы: пищевые — для изготовления маргарина и кухонных жиров и технические — для производства мыла и пластичных смазок. Саломасы содержат насыщенные и ненасыщенные жирные кислоты, поскольку гидрогенизация проходит не до конца.

Отдельно следует выделить **процесс гидрогенизации касторового масла**, осуществляемый с целью получения 12-оксистеариновой кислоты (2–3 МПа, 130–135 °С, никелевый катализатор умеренной активности). Эта кислота идет прежде всего на приготовление литиевых смазок с наиболее высокими эксплуатационными свойствами.

Основным промышленным процессом получения из жиров базовых масел сложного эфира является **переэтерификация** одноатомными спиртами. Наиболее распространенным является получение из растительных масел сложных метиловых, этиловых и бутиловых эфиров путем реакции

алкоголиза — обмена спиртов в сложных эфирах (быстро протекающая реакция, катализируемая щелочами или оксидами щелочных металлов). Экономично и технически целесообразно использование метанола как дешевого реагента, обеспечивающего глубину алкоголиза более 90% при умеренных температурах; существенно повышает выход эфиров предварительная рафинация сырых масел [4]. Реакция с многоатомными спиртами катализируется при более высоких температурах мылами кальция и свинца.

Свойства полученных продуктов различны и зависят от природы масла, катализатора и температуры. Общим является образование сложных эфиров с повышенной стабильностью, малой вязкостью, низкой температурой застывания, хорошей растворяющей способностью. На стоимость такой переработки существенно влияет побочный продукт — глицерин, образующийся в значительном количестве.

Метанолиз пальмового и кокосового масел можно проводить в присутствии катализатора на основе пальмовой золы и золы кокосовых орехов, что способствует созданию малоотходного производства и его экологизации.

Таким же путем возможна замена ацильных групп сложного эфира (**ацидолиз**). Процесс заключается во взаимодействии сложного эфира и карбоновой кислоты в присутствии серной кислоты, оксида металла или сульфата ртути при 150 °С.

Возможны **обменные реакции между глицеридами**. Жиры представляют собой смеси триглицеридов, в которых ацильные группы обычно расположены хаотично. Во время реакций переэтерификации (катализатор — оксид щелочного металла, 80–100 °С, 30–60 мин) ацильные группы могут перераспределяться. Если в процессе участвуют два различных типа глицеридов (молярное соотношение 1:1), по окончании реакции продукт имеет полностью отличные от сырья физико-химические, реологические и трибологические свойства; в том числе может повышаться и гидролитическая стабильность (у затрудненных сложных эфиров). Такие процессы могут иметь ряд преимуществ с экономической и технической точек зрения по сравнению с гидрогенизацией, димеризацией, алкоголизом и ацидолизом.

Ненасыщенное жировое сырье можно превратить в более стабильные продукты путем **изомеризации двойных связей**. Например, транс-изомер термодинамически более стабилен, чем цис-форма, но имеет более высокую температуру плавления.

Новым процессом снижения ненасыщенности молекул является **димеризация**, пригодная как для получения смазочных масел, так и для производства присадок к маслам. Известна реакция полимеризации, ведущая к получению двухосновных кислот, образующихся из ненасыщенных жирных моно- или поликислот или из их сложных эфиров. Реакция идет под давлением, при нагреве в присутствии источников радикалов, катализатора (глинистый минерал) и воды. Фракционирование полученных продуктов на моно-, ди- и тримеры осуществляют путем молекулярной перегонки. В настоящее время в промышленности большинство димеров получают из жирных кислот таллового масла; небольшие количества производят из олеиновой кислоты и обезвоженного касторового масла. Из непредельных одноосновных кислот или сложных эфиров получают в основном ациклические (40%) и моноциклические (55%) димеры. Двухосновные непредельные кислоты приводят к получению моноциклических (55%) и бициклических (40%) димеров. Процесс димеризации позволяет снизить степень ненасыщенности сырья и изменить его физико-химические свойства в желаемом направлении. С практической точки зрения возможно получение димеров с молекулярной массой до 560–580. Эти продукты не способны кристаллизоваться, перегоняются с большим трудом, растворимы в углеводородной среде. В виде сложных эфиров или солей металлов димеры пригодны в качестве противоизносных, антикоррозионных и вязкостных присадок, а также могут быть использованы как вязкостные (загущающие) присадки.

По аналогии с получением так называемых «полусинтетических» масел (более правильно эти масла называть частично синтетическими) путем смешения нефтяных и синтетических продуктов, показана возможность смешения рафинированных растительных масел с продуктами олеохимии. Смешение, например, сложного бутилового эфира рапсового масла ($3,16 \text{ мм}^2/\text{с}$ при $100 \text{ }^\circ\text{C}$) с хлопковым и касторовым маслами позволяет улучшать физико-химические свойства смазочного материала.

Повышению стабильности масла может способствовать **окисление** его нестабильных компонентов (перевод в стабильные соединения). Достигается это путем продувки воздуха или чистого кислорода через масло при умеренных температурах. Такая обработка способствует также и повышению вязкости маловязких масел. Полученный продукт фильтруют для удаления осаждающихся полимеров. Для дальнейшего повышения стабильности (более

полного удаления нестабильных компонентов) возможно осуществление контактной очистки масла активированным углем или глинистым минералом.

Отдельным направлением следует считать **многостадийную химическую переработку** с получением из жиров базовых компонентов синтетических масел (как правило, это сложные эфиры — «полусинтетические» масла), а также различных присадок. Из жиров возможно получение моно- и дикарбоновых кислот, широко применяемых в производстве синтетических сложных эфиров — базовых жидкостей для ряда смазочных материалов.

Путем многостадийных химических процессов из жирового сырья возможно получение высокостабильных синтетических масел. Вначале растительные масла гидролизуют с образованием глицерина и жирных кислот. Из глицерина получают аллиловые спирты, которые затем конденсируются с метилированным бензолом. Конечный продукт представляет собой синтетическое смазочное масло.

Продукты на основе сложных моноэфиров (типа воска растения хохоба, известного своими отличными трибологическими свойствами и высокой стабильностью) можно синтезировать из ряда растительных масел, в том числе и из рапсового. Синтез включает стадии гидролиза масла и сепарации жирных кислот, восстановления части кислот в спирты, получения сложных эфиров из спиртов и оставшейся части кислот.

Сульфирование жиров повышает их стабильность и улучшает вязкостные характеристики (благодаря присоединению серы по двойной связи). Известен процесс так называемого «совместного сульфирования», когда в качестве сырья используют смесь жиров со сложными метиловыми эфирами. Все сульфированные жиры имеют повышенную растворимость в нефтяных маслах (прежде всего нафтенового основания).

Сульфированные глицериды известны как присадки к нефтяным маслам, улучшающие их трибологические свойства. В качестве противоизносных и антифрикционных присадок к смазочным композициям рекомендованы также амиды, получаемые при взаимодействии триглицеридов $\text{C}_8\text{--C}_{18}$ с диалканаминами $\text{C}_2\text{--C}_6$, и их смеси с осерненными триглицеридами. Присадки аналогичного назначения можно получать и на основе фосфорсодержащих продуктов химических превращений триглицеридов.

Более глубоким процессом переработки жирового сырья и биомассы является **пиролиз** сырых или рафинированных масел,

их сложных метиловых эфиров, клеточной или растительной биомассы с получением углеводов различных классов, пригодных для производства, в первую очередь, топлив и, в меньшей степени, — масел. В ряде случаев продукты пиролиза, кроме олефинов, n-парафинов и ненасыщенных сложных метиловых эфиров, содержат в своем составе большое количество аренов и продуктов их окисления.

Возможность получения из растительных и животных жиров широкого диапазона смазочных материалов и присадок делает химическую переработку весьма перспективным направлением. Существенными препятствиями здесь, однако, могут стать сложность и высокая стоимость некоторых процессов. Однако во всех случаях следует отметить все же гораздо более высокую экологическую чистоту производства по сравнению с нефтяными и традиционными синтетическими продуктами. Этот факт с учетом возобновимости ресурсов и, в ряде случаев, улучшенными экологическими свойствами товарных продуктов, делает химическую переработку жирового сырья весьма перспективной. В области топлив и смазочных материалов это, прежде всего, **процесс метанолиза** для получения сложных метиловых эфиров как основы или компонентов топлив и смазочных материалов. Решение экологических проблем при этом весьма проблематично, поскольку при использовании таких продуктов образование, например в автомобильном выхлопе вредных веществ не сокращается, а просто характеризуется иным химическим составом. Так, при использовании метиловых эфиров рапсового масла, содержание в выхлопе дизельного двигателя углеводов и оксида углерода ниже, а оксидов азота и сажи — выше, чем в случае применения нефтепродуктов. Дальнейшее улучшение свойств так называемых «биодизельных» продуктов возможно лишь за счет использования добавок и модификаторов, что означает дальнейшее «отчуждение» их от биосферы.

Большинство процессов химического модифицирования жиров для их использования в качестве смазочных материалов до сих пор реализовано в основном в лабораторных условиях и не нашло масштабного промышленного применения, но несомненно, что за ними будущее. Успешное развитие такого направления будет способствовать углублению экологического кризиса, но этот путь — наиболее «естественный» путь развития техносферы.

Рассмотрение технических и экологических характеристик жиров как базовых масел

с точки зрения системно-экологического подхода будет неполным без учета процессов переработки маслосемян, рафинации и химической переработки растительных масел и их влияния на окружающую среду, которое не является столь безобидным, как считалось ранее. Сточные воды, выделяющиеся газы, неприятные запахи, возникающие в процессах переработки маслосемян, рафинации и химической переработки масел, представляют несколько не меньшую экологическую опасность, чем прочие техносферные отрасли.

Отдельную проблему представляет использование методов **биотехнологии**. Под биотехнологией понимается использование живых организмов (или их составных частей) в практических целях (в промышленности, медицине) на базе достижений молекулярной биологии. Генная инженерия — технология манипуляций с веществом наследственности — ДНК, один из видов биотехнологии, дающий новые возможности, в частности — в производстве энергии и новых материалов.

Важнейший недостаток жиров — химическую нестабильность, можно повысить с помощью методов генной инженерии, модификации химического состава жиров путем изменения наследственных признаков. Основная цель здесь — повысить содержание в жирах олеиновой и мононенасыщенных кислот и снизить содержание линолевой и линоленовой, способствующих протеканию полимеризации, росту вязкости и ускоренному старению масла, а также — экологически опасной эруковой кислоты.

При этом, однако, необходимо учитывать, что, несмотря на успехи в биотехнологии, для внедрения стойких генетических черт требуется не менее 7–10 лет.

Ведущая роль в решении прикладных вопросов применения генно-инженерных растений принадлежит США (интенсивные исследования в этой области ведет Calgen Inc.).

В основе генной инженерии растений лежат методы культивирования клеток и тканей растений *in vitro* (в пробирке) и возможность регенерации целого растения из отдельных клеток (клонирование).

Достигнуты значительные успехи в селекции рапса: удалось снизить содержание в рапсовом масле линоленовой кислоты (до 3%) в пользу линолевой; масла с низким содержанием линоленовой кислоты, кроме того, обладают более приятным запахом: преобладает запах плодов и частично снижается запах рыбы. Таким же путем в масле снижено и содержание эруковой кислоты.

С использованием новейших достижений биотехнологии в Канаде выведен новый сорт рапса — Canola (канола), отличающийся практически отсутствием эруковой кислоты и соотношением *линолевая кислота: линоленовая кислота* = 2:5. Канола сейчас широко используется во всем мире в технических целях.

Компанией Du Pont Co. создан сорт COU, дающий масло, в котором содержание полиненасыщенных кислот снижено с 60 до 6%, а содержание мононенасыщенных повышено с 20–23 до 80%. Такое масло имеет более высокую антиокислительную стабильность и может быть использовано в качестве гидравлической жидкости. Утилизацию отработанных смазочных материалов в данном случае предполагается вести путем контролируемого биоразложения.

Расширение посевов генетически модифицированных масличных культур ведется в США, Канаде, Мексике, Аргентине, Бразилии, Австралии. Кроме совершенствования химического состава жиров, генная инженерия способствует созданию высокоурожайных сортов, устойчивых к воздействию вредителей и химических средств, применяемых в сельском хозяйстве.

Методы генной инженерии приобрели в настоящее время большое значение и напрямую связаны с этическими и экологическими проблемами. К этому направлению научно-технического прогресса следует относиться особенно осторожно. Существует мнение, что биотехнология может внести решающий вклад в решение глобальных проблем человечества. Однако даже с помощью обычной гибридизации — близкородственного скрещивания, получают по сути уродов, пусть и с «полезными» для цивилизации свойствами. С помощью же генной инженерии оказалось возможным создавать структуры ДНК, которых **никогда** не существовало в биосфере (в химии аналог — ксенобиотики, никогда не существовавшие в природе химические вещества). Генная инженерия, таким образом, разрушает барьер, разрешающий генетический обмен только в пределах одного биологического вида или близкородственных видов, позволяет переносить гены из одного живого организма в **любой** другой. Этот факт открывает перспективы создания, в частности, микроорганизмов и растений с «полезными» для цивилизации свойствами и таит в себе колоссальную опасность этического и экологического характера. Наиболее известный случай здесь — синтез и использование гормонов роста в живот-

новодстве, приведшие к так называемому «коровьему бешенству».

Кроме того, опыление генетически модифицированных растений (как и любых иных) осуществляется ветром и насекомыми, то есть — стихийно. В США и Канаде, по некоторым данным, это привело на сегодняшний день к тому, что порядка 50% всей флоры уже содержит генетически модифицированное вещество наследственности. С учетом «эффекта запаздывания в социоестественных системах» последствия этого непредсказуемы.

Никогда не надо забывать, что генная инженерия — абсолютно новая технология. Необдуманное и неумелое использование этого инструмента не просто разрушает, а вносит хаос в созданные природой генетические барьеры между людьми, животными, растениями и бактериями.

Генная инженерия может нанести смертельный вред сельскому хозяйству хотя бы потому, что генетически измененные растения, устойчивые перед вирусами, могут спровоцировать мутацию этих вирусов. Те станут более опасными, примут совсем другие формы и начнут атаковать другие виды растений.

Уже доказано, что некоторые трансгенные растения могут выделять токсины и другие вредные вещества, способные нанести вред птицам, животным, а также насекомым [5, 6].

Однако, работы в данном направлении ведутся во всем мире и, несомненно, в будущем могут занять важное место в решении сырьевых проблем цивилизации. Это — естественный путь развития техносферы в ее противостоянии с биосферой.

Библиография

1. Евдокимов А.Ю., Фукс И.Г., Багдасаров Л.Н., Геленов А.А. Топлива и смазочные материалы на основе растительных и животных жиров. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1992, 118 с.
2. Евдокимов А.Ю., Фукс И.Г., Шабалина Т.Н., Багдасаров Л.Н. Смазочные материалы и проблемы экологии. М.: Нефть и газ, 2000. 423 с.
3. Евдокимов А.Ю. Биосфера и кризис цивилизации. М.: Институт русской цивилизации, 2008. 480 с.
4. Облащикова И.Р. Исследование рапсового масла в качестве основы альтернативных смазочных материалов. Дисс. на соиск. уч. степ. к.т.н., М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2004.
5. http://www.factruz.ru/genetic_mistery/genetic_engineering.htm (31.05.11).
6. <http://www.oilbranch.com/publ/view/74.html> (31.05.11).