

К. С. Нелькенбаум (соиск.), Ю. Г. Борисова (к.х.н., доц.), О. А. Баулин (к.т.н., доц.)

КОНДЕНСАЦИЯ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ТАЛЛОВОГО МАСЛА С ОКСИАЛКИЛ-1,3-ДИОКСАЦИКЛОАЛКАНАМИ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ ЭФИРОВ В КАЧЕСТВЕ ПРИСАДОК К ДИЗЕЛЬНОМУ ТОПЛИВУ

Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра общей, аналитической и прикладной химии
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: yulianna_borisova@mail.ru

K. S. Nelkenbaum, Yu. G. Borisova, O. A. Baulin

CONDENSATION OF TALL OIL FATTY ACIDS WITH OXYALKYL-1,3-DIOXACYCLOALKANES AND USE OF THE RESULTING ESTERS AS DIESEL FUEL ADDITIVES

Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: yulianna_borisova@mail.ru

На основе метиловых эфиров жирных кислот таллового масла и диоксановых спиртов или золь-кетала получены сложные эфиры с выходом более 70%. Строение выделенных продуктов установлено с помощью данных ИК- и ЯМР-спектроскопии, а также на основании масс-спектрального анализа. Определено, что введение в состав глубоочищенных дизельных топлив сложных эфиров жирных кислот таллового масла и промышленной фракции диоксановых спиртов концентрацией 0.5% мас. наряду со снижением диаметра пятна износа с 612 до 420 мкм позволяет сохранить антиокислительную стабильность.

Ключевые слова: жирные кислоты таллового масла; золь-кеталь; скорректированный диаметр пятна износа.

Фракция спиртов, содержащих циклоацетальный фрагмент, образуется при синтезе 4,4-диметил-1,3-диоксана ^{1, 2}. Аналогичные соединения формируются при конденсации триолов – глицерина, этриола и др. с карбонильными соединениями ^{3, 4}. Установлено, что соединения этого класса, в частности, 2,2-диметил-4-гидроксиметил-1,3-диоксолан (золь-кеталь) и др. могут успешно использоваться в синтезе биологически активных и лекарственных материалов, пластификаторов, ПАВ и др. ⁵.

В настоящей работе получены сложные эфиры конденсацией диоксановых спиртов и золь-кетала с жирными кислотами таллового масла

Based on tall oil fatty acid methyl esters and dioxane alcohols or sol-ketal, esters are obtained with a yield of over 70%. The structure of the isolated products was established using IR and NMR spectroscopy data, as well as mass spectral analysis. It was determined that the introduction of tall oil fatty acid esters and industrial groups of dioxane alcohols with a concentration of 0.5% by weight into the composition of deeply purified diesel fuels, which means a decrease in the wear scar diameter from 612 to 420 μm, allows maintaining antioxidant stability.

Key words: adjusted wear scar diameter; sol-ketal; tall oil fatty acids.

(ЖКТМ) и оценено их действие в качестве присадок к дизельному топливу, улучшающих смазывающую способность (показатель СДПИ – скорректированный диаметр пятна износа).

Экспериментальная часть

Продукты реакции анализировали методом ГЖХ на хроматографе «Кристалл-5000» (Россия) с детектором по теплопроводности, газ-носитель – гелий марки А (капиллярная колонка CR-5 длиной 30 м и диаметром 0.25 мм).

Программированный температурный режим: термостат колонок 80–230 °С, скорость увеличения температуры 20 °С/мин, температура испарителя и детектора 250 °С.

Дата поступления 10.01.25

Основные компоненты смеси метиловых эфиров фракции ЖКТМ

Наименование	Структурная формула	% мас.
Метиловый эфир олеиновой кислоты	$(\text{CH}_2)_3-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7\text{COOCH}_3$	58
Метиловый эфир линолевой кислоты	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH})_2-(\text{CH}_2)_7\text{COOCH}_3$	35
Метиловый эфир пентадекановой кислоты	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{COOCH}_3$	2
Метиловый эфир пальмитиновой кислоты	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOCH}_3$	3

Масс-спектры записали на приборе «Кристалл-5000М». Условия анализа: капиллярная колонка длиной 30 м, температура колонки от 80 до 280 °С, температура переходной линии 300 °С, температура источника ионов 300 °С; повышение температуры со скоростью 20 °С/мин; газ-носитель – гелий.

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записывали на спектрометре «Bruker AVANCE-500» с рабочими частотами 400.13 и 75.47 МГц соответственно, растворитель CDCl_3 , внутренний стандарт – SiMe_4 .

ИК-спектры регистрировали на ИК фурье-спектрометре «ФСМ 2201» в диапазоне от 400 до 4000 см^{-1} . Для регистрации образцы подготавливали в виде пленок, и наносили на пластинку (KBr). Измерения проводили в диапазонах волновых чисел 3600-3200, 1900-1500, 1400-1300, 1160-800 см^{-1} .

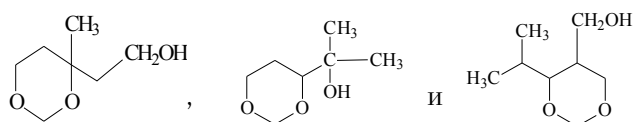
Общая методика этерификации представлена в работе ⁶.

Результаты и их обсуждение

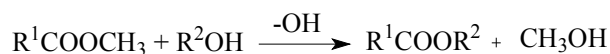
Промышленные жирные кислоты талового масла ⁷ переводились в легколетучие метиловые эфиры путем взаимодействия их с метанолом.

Перечень основных компонентов смеси метиловых эфиров ЖКТМ был получен обработкой результатов ГЖХ с помощью автоматической базы поиска и идентификации NIST08 MS Library (табл. 1).

Известно ⁸, что использованная фракция диоксановых спиртов (225–250 °С) на 80 % состоит из 3-х изомерных оксиметил-1,3-диоксанов:



Переэтерификация метиловых эфиров ЖКТМ смесью диоксановых спиртов протекала при 170 °С в течение 3 ч. В качестве катализатора этерификации использовали КОН в количестве 1% мас. на смесь (ЖКТМ : фракция диоксанового спирта). За глубиной протекания реакции наблюдали по количеству выделившегося метанола (схема 1).



$\text{R}^1 = \text{C}_{14}\text{H}_{29}$ или $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}$;

$\text{C}_{15}\text{H}_{31}$ или $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}$;

$\text{C}_{17}\text{H}_{33}$ или $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7$;

$\text{C}_{17}\text{H}_{31}$ или $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH})_2-(\text{CH}_2)_7$

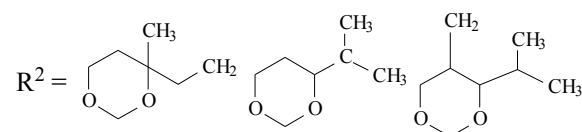


Схема 1

Эфиры были получены с выходом более 70 % и представляли собой густую вязкую жидкость (табл. 2).

Таблица 2

Физико-химические характеристики эфиров диоксановых спиртов и ЖКТМ

Показатель	Значение
Плотность, г/см ³	0.88
Кислотное число, мг КОН / г	0.25
Вязкость при 40 °С, мм ² /с	20
Температура застывания, °С	-15

Строение полученных диоксановых эфиров ЖКТМ было подтверждено ИК-спектрометрическим анализом.

В ИК-спектре полученных сложных эфиров присутствуют полосы поглощения при 1735 см^{-1} , указывающие на наличие колебаний связи $\text{C}=\text{O}$, а интенсивная полоса в районе 1200 см^{-1} вызвана валентными колебаниями эфирной группы $\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}$.

При замене фракции диоксановых спиртов на золь-кеталь в этих же условиях с выходом более 85 % были получены соответствующие сложные эфиры 2,2-диметил-4-оксиметил-1,3-диоксолана с аналогичными параметрами ИК-спектров (схема 2).

Состав синтезированных сложных эфиров ЖКТМ и золь-кетала был определен методом ГЖХ хроматографии (рис. 1).

В качестве индивидуального модельного соединения был получен эфир золь-кетала и олеиновой кислоты. Для его получения олеиновая кис-

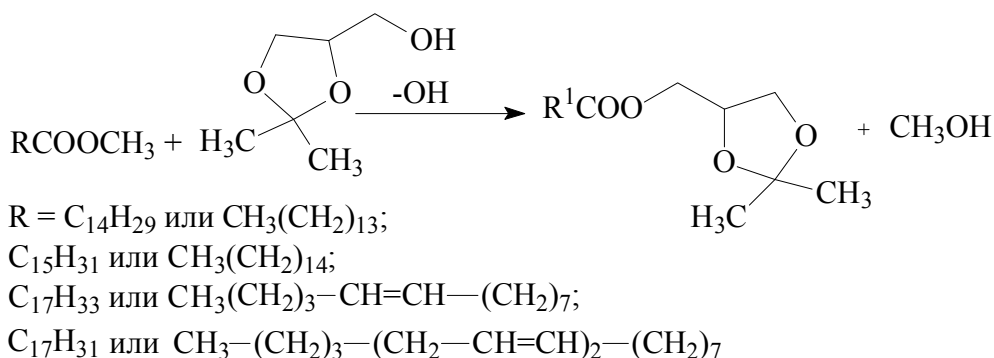


Схема 2

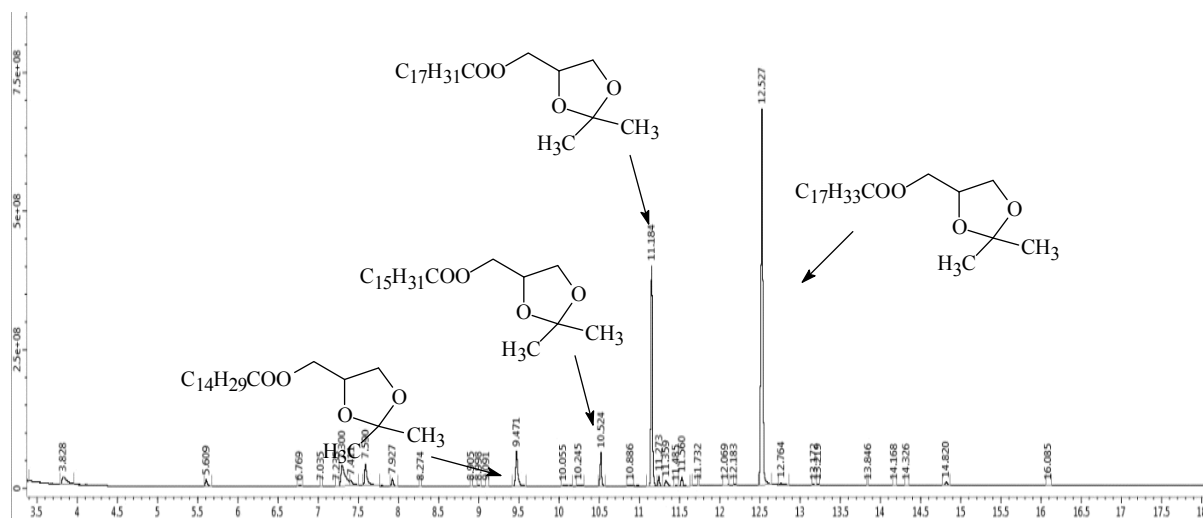


Рис. 1. Газовая хроматограмма полученной смеси эфиров ЖКТМ золь-кетала

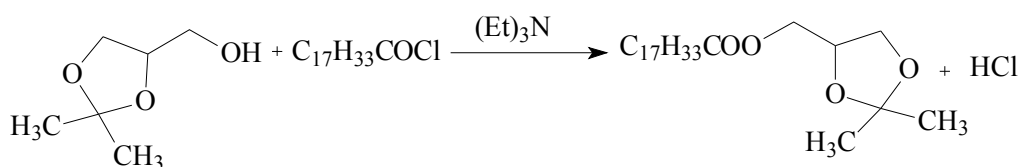


Схема 3

лота была предварительно переведена в хлорангидрид с помощью хлористого тионила. В качестве акцептора HCl использовали триэтиламин (схема 3).

Для полученного эфира олеиновой кислоты были определены физические -химические характеристики (табл. 3).

Таблица 3
Физико-химические характеристики эфира олеиновой кислоты и золь-кетала

Наименование показателя	Значение
Плотность, г/см ³	0.87
Кислотное число, мг КОН / г	0.24
Вязкость при 40 °С, мм ² /с	20
Температура застывания, °С	-14

Эти параметры близки к соответствующим значениям для полученной смеси эфиров ЖКТМ и золь-кетала (табл. 1).

Состав синтезированных сложных эфиров олеиновой кислоты и золь-кетала был определен методом ГЖ хроматографии (рис. 2) с фрагментом масс-спектра, полученного методом электронного удара (рис. 3).

Анализ масс-спектра синтезированного сложного эфира (рис. 3) показывает, что максимальную интенсивность проявляет катион CH_3CO^+ с $m = 43$, образованный в результате выброса OH-радикала из молекулярного катион-радикала $\text{CH}_3\text{COOH}^\dagger$ с $m/z = 60/90$.

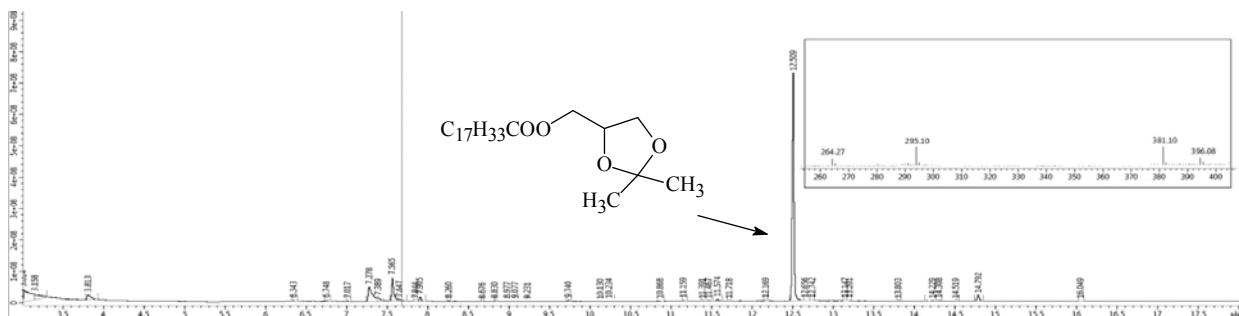


Рис. 2. ГЖ-хроматограмма эфира олеиновой кислоты и золь-кетеля

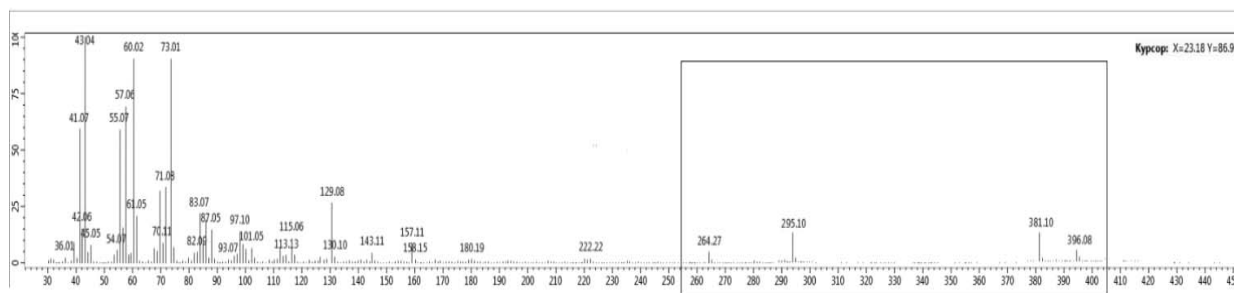


Рис. 3. Масс-спектр эфира олеиновой кислоты и золь-кетеля с выделенной областью катионов

Таблица 4

Физико-химические свойства дизельного топлива с присадкой – сложными эфирами диоксановых спиртов и ЖКТМ

Показатель	Содержание сложных эфиров диоксановых спиртов и ЖКТМ в ДТ, % мас.			
	0	0.5%	1%	1.5%
Плотность при 20°С, кг/м ³	845	846	849	853
Кинематическая вязкость при 40 °С, мм ² /с	2.70	2.72	2.75	2.80
Иодное число, г I ₂ /100 г	0.39	0.41	0.44	0.47
Кислотное число, мг КОН/100 г	0.22	0.24	0.32	0.40
Температура застывания, °С	-12	-12	-14	-15
Цетановое число, ед.	49	51	52	54
Диаметр пятна износа, мкм	612	440	410	390

Отметим, что полученный масс-спектр характеризуется низкой интенсивностью катиона $[M-H]^+$ с $m/z = 396/2$, образованного в результате элиминирования радикала водорода из 1,3-диоксоланового цикла. Кроме того, зарегистрировано присутствие иона $[M-CH_3]^+$ с $m/z = 381/12$, наличие которого согласуется с правилами фрагментации для циклических ацеталей.

В спектре ЯМР 1H полученного эфира характеристическим сигналом является дублет протонов метиновой группы 1,3-диоксоланового цикла, сопряженных с эфирным фрагментом, который регистрируются в слабой области при δ_H 4.14 м.д. с КССВ 7.55 Гц. Отметим, что сигналы протонов метильных групп 1,3-диоксоланового цикла проявляются синглетом при 1.56 м.д., в отличие от протонов метильной группы олеинового фраг-

мента, которые регистрируются в сильном поле в виде триплета при δ_H 0.89 м.д. с КССВ 8.40 Гц.

В ходе проведенного исследования рассматривалось влияния сложных эфиров с циклоацетальным фрагментом на скорректированный диаметр пятна износа (СДПИ) гидроочищенного дизельного топлива АО «ТАИФ НК» (табл. 4). Значение СДПИ исходного дизельного дистиллята составляет 612 мкм.

При добавлении в дизельное топливо сложных эфиров диоксановых спиртов и ЖКТМ происходит увеличение цетанового числа с 49 до 54 единиц, незначительный рост кинематической вязкости с 2.7 до 2.8 мм²/с и плотности до 853 кг/м³, а также уменьшение диаметра пятна износа с 612 до 390 мкм (при введении присадки 1.5% мас.). Незначительное изменение иодного числа указывает на сохранение химической стабильности.

**Физико-химические свойства дизельного топлива
с присадкой – сложными эфирами золь-кетала и ЖКТМ**

Показатель	Содержание сложных эфиров золь-кетала и ЖКТМ в ДТ, % мас.			
	0	0.5%	1%	1.5%
Плотность при 20 °С, кг/м ³	845	846	849	853
Кинематическая вязкость при 40 °С, мм ² /с	2.7	2.72	2.75	2.8
Иодное число, г I ₂ /100 г	0.39	0.41	0.44	0.47
Кислотное число, мг КОН/100 г	0.22	0.24	0.32	0.40
Температура застывания °С	-12	-12	-14	-15
Цетановое число, единиц	49	51	52	54
Диаметр пятна износа, мкм	612	430	420	380

Таблица 6

**Физико-химические свойства дизельного топлива
с присадкой – сложными эфирами золь-кетала и олеиновой кислоты**

Показатель	Содержание сложных эфиров золь-кетала и олеиновой кислоты в ДТ, % мас.			
	0	0.5%	1 %	1.5%
Плотность при 20 °С, кг/м ³	845	845	846	853
Кинематическая вязкость при 40 °С, мм ² /с	2.7	2.7	2.75	2.8
Иодное число, г I ₂ /100 г	0.39	0.39	0.42	0.45
Кислотное число, мг КОН/100 г	0.22	0.24	0.32	0.40
Температура застывания °С	-12	-12	-14	-15
Цетановое число, единиц	49	51	52	54
Диаметр пятна износа, мкм	612	435	400	375

При добавлении в дизельное топливо сложных эфиров золь-кетала и ЖКТМ происходит увеличение цетанового числа с 49 до 54 единиц, незначительный рост кинематической вязкости с 2.7 до 2.8 мм²/с и плотности до 853 кг/м³, а также уменьшение диаметра пятна износа с 612 до 380 мкм при введении присадки 1.5% мас. (табл. 5). Незначительное изменение иодного числа от 0.39 до 0.47 г I₂/100 г указывает на сохранение химической стабильности.

При добавлении (табл. 6) в дизельное топливо сложного эфира золь-кетала и олеиновой кислоты происходит увеличение цетанового числа с 49 до 54 единиц, незначительный рост кинематической вязкости с 2.7 до 2.8 мм²/с и плотности до 853, а также уменьшение диаметра пятна износа с 612 до 375 мкм (при массовой доле 1.5%)

При этом наблюдается сохранение окислительной стабильности у всех образцов ДТ с добавлением сложных эфиров диоксановых спиртов, стабильность которого обусловлена наличием циклического кольца. Таким образом, отсутствует необходимость добавление антиокислительной присадки к ДТ.

Таким образом, исходя из метиловых эфиров ЖКТМ и фракции диоксановых спиртов или золь-кетала были синтезированы сложные эфиры с выходом более 70%. Присутствие этих соединений в дозировке 0.5% мас. в качестве смазывающих добавок к ДТ позволяет снизить величину СДПИ до нормативных значений (460 мкм) без ухудшения антиокислительной стабильности топлива.

Литература

1. Леонтьев П.Ю., Дыкман А.С., Де Векки А.В. Некоторые вопросы синтеза производных 1,3-диоксана конденсацией альдегидов с олефинами (реакция Принса) // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2014. – №5. – С.23-28.
2. Maximov A.L., Nekhaev A.I., Ramazanov D.N. Ethers and acetals, promising petrochemicals from renewable sources // Petroleum Chemistry. – 2015. – V.55, №1. – Pp.1-21.

References

1. Leontyev P.Yu., Dykman A.S., De Vecchi A.V. *Nekotoryye voprosy sinteza proizvodnykh 1,3-dioksana kondensatsiei al'degidov s olefinami (reaktsiya Prinsa)* [Some issues of synthesis of 1,3-dioxane derivatives by condensation of aldehydes with olefins (Prince reaction)]. *Neftpererabotka i neftekimiya. Nauchno-tekhnicheskiye dostizheniya i peredovoy opyt* [Oil refining and petrochemistry. Scientific and technical achievements and best practices], 2014, no.5, pp.23-28.
2. Maximov A.L., Nekhaev A.I., Ramazanov D.N. [Ethers and acetals, promising petrochemicals from renewable sources]. *Petroleum Chemistry*, 2015, vol.55, no.1, pp.1-21.

3. Султанова Р.М., Борисова Ю.Г., Хуснутдинова Н.С., Раскильдина Г.З., Злотский С.С. 1,3-Диоксацикланы: синтез на основе продуктов нефтехимии, химические превращения и применение // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2023. – Т.72, №10. – С.2297-2318.
4. Ramazanov D.N., Nekhaev A.I., Samoilov V.O., Maximov A.L., Dzhumbe A., Egorova E.V. Reaction between glycerol and acetone in the presence of ethylene glycol // *Petroleum Chemistry*. – 2015. – V.55, №2. – Pp.140-145.
5. Нуриева Э.Р., Борисова Ю.Г., Раскильдина Г.З., Султанова Р.М., Злотский С.С. Получение, реакции и применение 2,2-диметил-4-оксиметил-1,3-диоксолана // ЖОХ. – 2024. – Т.94, №6. – С.664-690.
6. Sultanova R.M., Khusnutdinova N.S., Borisova Yu.G., Raskildina G.Z., Meshcheryakova S.A., Samorodov A.V., Zlotsky S.S. Selective synthesis of some carboxylic acids esters // *Russian Journal of General Chemistry*. – 2023. – V.93, №1. – Pp.1-7.
7. Govorin A.S., Gubanov N.D., Konovalov N.P. Esterification of tall oil fatty acids using ion exchange resins in order to produce energy-efficient engine oil // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. – 2020. – V.408. – P.01207.
8. Дыкман А.С., Пинсон В.В., Флегонтов А.М., Шефтер В.Е. Строение высококипящих побочных продуктов производства изопрена и химизм их образования // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2013. – №8. – С.27-34.
3. Sultanova R.M., Borisova Yu.G., Khusnutdinova N.S., Raskil'dina G.Z., Zlotskii S.S. [1,3-Dioxacyclanes: synthesis based on petrochemicals, chemical transformations, and applications]. *Russian Chemical Bulletin*. 2023, vol.72, no.10, pp.2297-2318.
4. Ramazanov D.N., Nekhaev A.I., Samoilov V.O., Maximov A.L., Dzhumbe A., Egorova E.V. [Reaction between glycerol and acetone in the presence of ethylene glycol]. *Petroleum Chemistry*, 2015, vol.55, no.2, pp.140-145.
5. Nuriyeva E.R., Borisova Yu.G., Raskil'dina G.Z., Sultanova R.M., Zlotskiy S.S. *Polucheniye, reaktsii i primeneniye 2,2-dimetil-4-oksimetil-1,3-dioksolana* [Preparation, reactions and application of 2,2-dimethyl-4-oxymethyl-1,3-dioxolane]. *Zhurnal obshchey khimii* [Journal of General Chemistry], 2024, vol.94, no.6, pp.664-690.
6. Sultanova R.M., Khusnutdinova N.S., Borisova Yu.G., Raskildina G.Z., Meshcheryakova S.A., Samorodov A.V., Zlotsky S.S. [Selective synthesis of some carboxylic acids esters]. *Russian Journal of General Chemistry*, 2023, vol.93, no.1, pp.1-7.
7. Govorin A.S., Gubanov N.D., Konovalov N.P. [Esterification of tall oil fatty acids using ion exchange resins in order to produce energy-efficient engine oil]. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2020, vol.408, p.01207.
8. Dykman A.S., Pinson V.V., Flegontov A.M., Shefter V.Ye. *Stroitel'stvo vysokokipyashchikh produktov proizvodstva izoprena i khimizm ikh obrazovaniya* [Construction of high-boiling products of isoprene production and the chemistry of their formation]. *Neftepererabotka i neftekhimiya. Nauchno-tekhnicheskiye dostizheniya i peredovoy opyt* [Oil refining and petrochemistry. Scientific and technical achievements and best practices], 2013, no.8, pp.27-34.