

Ш. Ш. Джумаев (к.х.н., м.н.с.), Г. Н. Сахабутдинова (к.х.н., ст. преп.),
К. Е. Станкевич (к.т.н., доц.)

СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ СПИРТОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ВЛИЯНИЯ НА СМАЗЫВАЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

Уфимский государственный нефтяной технический университет
кафедра общей, аналитической и прикладной химии
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: shakhob2993@mail.ru

Sh. Sh. Dzhumaev, G. N. Sakhabutdinova, K. E. Stankevich

SYNTHESIS OF SOME ALCOHOLS-BASED HETEROCYCLIC COMPOUNDS AND INVESTIGATION OF THEIR INFLUENCE ON THE LUBRICABILITY OF DIESEL FUEL

Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: shakhob2993@mail.ru

Противоизносные топливные присадки играют важную роль в производстве дизельного топлива. Известно, что кислородсодержащие соединения проявляют высокую степень смазывающих свойств. Получены циклические ацетали и сложные эфиры путем взаимодействия спиртов с карбонильными соединениями. Изучена смазывающая способность, определены численные значения диаметра пятна износа синтезированных соединений методом ISO 12156 на аппарате HFRR. Среди синтезированных соединений установлены вещества, обладающие наиболее высокой эффективностью снижать скорректированный диаметр пятна износа топлива.

Ключевые слова: диаметр пятна износа; дизельное топливо; противоизносные присадки; сложные эфиры; смазывающая способность; циклические ацетали.

Дизельное топливо (ДТ) является одним из основных крупнотоннажных продуктов нефтепереработки. Оно обеспечивает непрерывную работу транспортного парка различных отраслей, а также широко используется отдельными потребителями. В настоящее время наблюдается рост количества автомобилей, работающих на дизельном топливе ¹. В связи с этим, в мировом рынке стабильно растет спрос на дизельное топливо. В стра-

Anti-wear fuel additives play an important role in the production of diesel fuel. It is known that oxygen-containing compounds exhibit a high degree of lubricating properties. Cyclic acetals and esters have been obtained by reacting alcohols with carbonyl compounds. The lubricity was studied, the numerical values of the diameter of the wear scar of the synthesized compounds were determined using the ISO 12156 method on the HFRR apparatus. Among the synthesized compounds, substances have been established that have the highest efficiency in reducing the corrected diameter of the fuel wear spot.

Key words: antiwear additives; cyclic acetals; diesel fuel; esters; lubricity; wear scar diameter.

нах Европы и США потребление дизельного топлива ежегодно увеличивается на 3–4 %.

Помимо увеличения объемов спроса и потребления дизельного топлива ужесточаются и экологические требования к ним в связи с необходимостью снижения негативного воздействия на окружающую среду. Производство дизельного топлива, отвечающего всем современным экологическим требованиям, невозможно без использования присадок. Наиболее распространенными

Дата поступления 13.02.22

являются противоизносные, депрессорно-диспергирующие, цетаноповышающие присадки и промоторы воспламенения ^{2,3}.

В современных дизельных топливах, отвечающих экологическим требованиям, наблюдается тенденция снижения содержания серы, что существенно уменьшает количество вредных веществ в окружающую среду с обработавшими газами. В то же время использование ДТ с низким содержанием серы может привести к повышению износа деталей топливной аппаратуры дизельных двигателей и уменьшению их срока службы. Поэтому противоизносные топливные присадки являются одним из востребованных топливных присадок.

Известно, что активными компонентами противоизносных присадок обычно являются кислородсодержащие соединения (карбоновые кислоты и их простые и сложные эфиры, гетероциклические производные полиолов и олефинов), так как наибольшими смазывающими свойствами из группы поверхностно-активных органических веществ, содержащих гетероатомы серы, азота и кислорода, обладают именно кислородсодержащие соединения ^{4,5}.

На сегодняшний день известны различные отечественные и зарубежные противоизносные присадки, которые применяются в производстве дизельного топлива для улучшения качества топлива до стандарта Евро. Однако многие из них не до конца изучены, и их использование может представлять угрозу, в частности, токсикологическую опасность для окружающей среды, поскольку компоненты, входящие в состав присадок, а также продукты их сгорания в основном представлены веществами, свойства которых до сих пор недостаточно изучены.

Исходя из этих требований, пристального внимания заслуживает использование присадок на основе спиртов. Из литературных данных известно, что их производные хорошо растворимы, используются в качестве ПАВ и в основном не являются токсичными ^{6,7}.

В связи с этим в настоящей работе, опираясь на литературные данные, нами были синтезированы циклические ацетали и сложные эфиры и проведены исследования смазывающей способности полученных соединений.

При взаимодействии дипентаэритрита **1** с формальдегидом **2** или с изобутаналем **3** в среде бензола и 1% серной кислоты за 8 ч при 80 °С происходит образование циклических ацеталей **4** и **5** с выходами 90% (схемы 1 и 2).

Взаимодействием ацетала дипентаэритрита **5** и хлорангидридом бензойной кислоты **6** в среде пиридина при комн. температуре за 5 ч был получен сложный эфир **7** с выходом более 90% (схема 2).

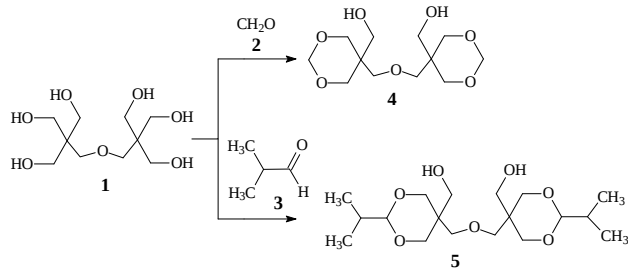


Схема 1

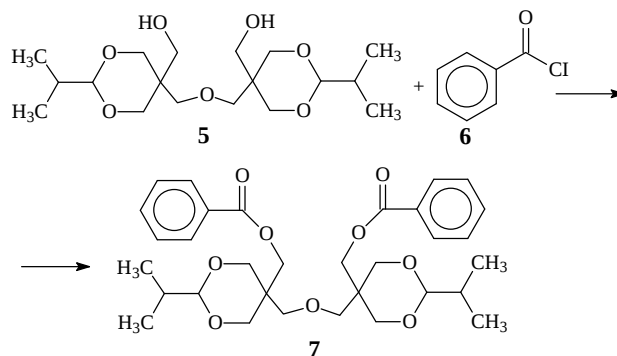


Схема 2

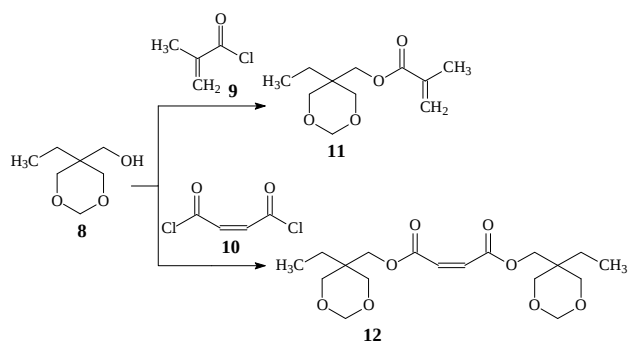


Схема 3

При взаимодействии циклического спирта **8** с кислотами **9** и **10** в среде бензола за 8–10 ч при 80 °С получены сложные эфиры **11** и **12** с выходом 70–90 % (схема 3).

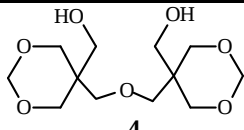
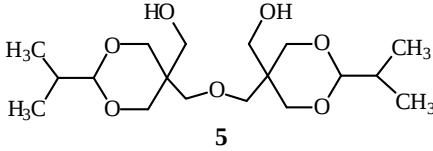
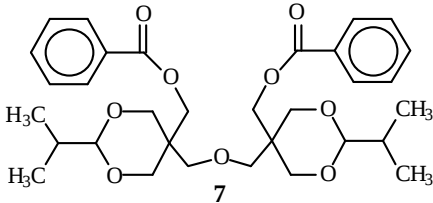
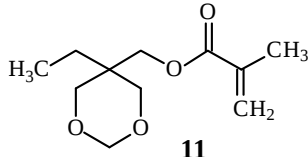
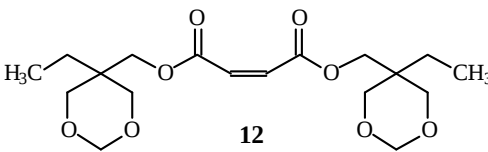
Структуры полученных соединений были доказаны методами хроматомасс-спектрометрии и ЯМР ¹H и ¹³C спектроскопии ^{8,9}.

На аппарате HFRR нами были проведены исследования влияния полученных соединений на смазывающую способность ДТ на основании определения скорректированного диаметра пятна износа (СДПИ) по методу ГОСТ ИСО 12156.

Зависимости диаметра пятна износа исследованных соединений приведены в табл. 1.

Из табл. 1 следует, что при добавлении исследуемых веществ в состав гидроочищенного дизельного топлива при концентрации 0.1% СДПИ значительно уменьшается. Так, при добавлении соединения **7** с концентрацией 0.1% в дизельное топливо СДПИ уменьшается до 359 мкм, а при

Эффективность смазывающей способности исследуемых соединений

№	Структурная формула вещества	Концентрация исследуемых веществ в ДТ (%)	Скорректированный диаметр пятна износа, исходного ДТ 511 мкм
1	 4	0.1	452
2	 5	0.1	423
3	 7	0.1	359
4	 11	0.1	437
5	 12	0.1	365

добавлении соединений 5 и 12 СДПИ уменьшается до 423 мкм и 365 мкм, соответственно. Соединения 4 и 11 проявили незначительные уменьшения СДПИ. Наибольшей смазывающей способностью обладает соединение 7.

В результате проведенных исследований показано, что смазывающая способность исследованных соединений возрастает с увеличением их молекулярной массы.

Экспериментальная часть

Анализ продуктов реакции выполняли на хроматографе HRGC 5300 Mega Series «Carlo Erba» с пламенно-ионизационным детектором, газ-носитель – гелий, расход 30 мл/мин, колонка длиной 25 м, температура анализа 50–280 °С с программированным нагревом 8 °С/мин. Масс-спектры получали на приборе Кристалл-5000 М. Условия анализа: капиллярная колонка длиной 30 м, температура в колонке от 80 до 280 °С, температура переходной линии 300 °С, температура источника ионов 300 °С. Повышение температуры

происходило со скоростью 20 °С/мин. Газ-носитель – гелий. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали на спектрометре «Bruker AM-500» с рабочими частотами 300 и 500 МГц, в растворителе CDCl_3 .

Смазывающую способность оценивали стандартизированным методом ISO 12156 на аппарате HFRR. Метод заключается в том, что образец испытуемого топлива помещают в емкость, в которой поддерживается заданная температура. Металлический шарик прочно закрепляют в вертикально расположенном держателе и прижимают с приложением нагрузки к горизонтально укрепленной металлической пластине. Шарик совершает возвратно-поступательные движения с определенной частотой и длиной хода. При этом поверхность шарика, вступающая в контакт с пластиной, полностью погружена в топливо. Металлические свойства шарика, пластины, температура, нагрузка, прилагаемая к шарiku, частота и длина хода шарика стандартизированы ¹⁰.

Методика ацетализации дипентаэритрита (1) с формальдегидом (2) и изобутаналем (3). Смесь 0.02 моль дипентаэритрита (1), 0.06

моль параформа (2) (или изобутанала (3) 0.2 г серной кислоты, 80 мл смесь ДМФА и бензола (соотношение 1 : 2) перемешивали при 80 °С в течение 3–8 ч до выделения расчетного количества воды. По окончании реакции смесь осушали прокаленным хлоридом кальция, отфильтровывали соль и упаривали с помощью роторного испарителя. Целевые продукты выделяли с помощью вакуумной перегонки.

Методика О-ацилирования спиртов (5, 8) хлорангидридами (6, 9, 10). В трехгорлую

круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой, термометром и обратным холодильником, загружали 0.01 моль спирта (5 или 8), 0.01 моль хлорангидрида (6, 9 или 10) и 40 мл пиридина. Смесь перемешивали до получения однородной массы и нагревали в течение 5–7 ч при температуре реакции 30 °С до полной конверсии спиртов. Затем отмывали водой, экстрагировали хлороформом, осушали сульфатом магния. Растворитель отгоняли на роторе, продукт выделяли на вакууме.

Литература

1. Стуканов В.А. Основы теории автомобильных двигателей и автомобиля. – М.: ФОРУМ: ИНФРА-М, 2005. – 368 с.
2. Баулин О.А. Методы получения дизельных топлив с улучшенными экологическими показателями // Нефтегазовое дело. – 2007. – Т.5, №1. – С.189-192.
3. Данилов А.М. Разработка и применение присадок к топливам в 2006–2010 гг. // Химия и технология топлив и масел. – 2011. – №6. – С.41-50.
4. Алипов Д.Е., Мамлеева А.В., Беркань В.О., Баулин О.А., Рахимов М.Н. Исследование влияния ортофталатов и сложных эфиров на смазывающую способность дизельного топлива // Известия Самарского научного центра РАН. – 2016. – Т.18, №4-6. – С.1075-1079.
5. Файзуллина Л.М., Беляков В.М., Мамлеева А.В., Баулин О.А., Беркань В.О., Рахимов М.Н. Исследование смазывающей способности линейных алканов, алкенов и аренов // Нефтегазовое дело. – 2015. – Т.13, №4. – С.178-180.
6. Neamtu C., Stepan E., Plesu V., Bozga G., Tuluc A. Synthesis and Characterization of New Solketal Alkylesters Usable as Diesel Biobased Fuel Additives // Rev. Chim. – 2019. – V.70, №4. – Pp.1167-1172.
7. Samoilov V., Ni D., Goncharova A., Zarezin D., Kniazeva M., Ladesov A., Maximov A. Bio-Based Solvents and Gasoline Components from Renewable 2,3-Butanediol and 1,2-Propanediol: Synthesis and Characterization // Molecules. – 2020. – V.25, №7. – P.1723.
8. Джумаев Ш.Ш., Раскильдина Г.З., Борисова Ю.Г., Шавшукова С.Ю. Синтез сложных эфиров на основе ацеталей глицерина и формалей этириала // Баш. хим. ж. – 2019. – Т.26, №2. – С.25-29.
9. Джумаев Ш.Ш., Раскильдина Г.З., Борисова Ю.Г., Злотский С.С., Спирихин Л.В. Синтез и реакции формалей полиолов // ЖОХ. – 2020. – Т.90, №1. – С.3-9.
10. ГОСТ Р ИСО 12156-1-2006. Топливо дизельное. Определение смазывающей способности на аппарате HFRR. – М.: Стандартинформ, 2006. – 12 с.

References

1. Stukanov V.A. *Osnovy teorii avtomobil'nykh dvigateley i avtomobilya* [Fundamentals of the theory of automobile engines and automobiles]. Moscow, FORUM: INFRA-M Publ., 2005, 368 p.
2. Baulin O.A. *Metody polucheniya dizel'nykh topliv s uluchshennymi ekologicheskimi pokazatelyami* [Methods for obtaining diesel fuels with improved environmental performance]. *Neftegazovoye delo* [Oil and gas business], 2007, vol.5, no.1, pp.189-192.
3. Danilov A.M. *Razrabotka i primeneniye prisadok k toplivam v 2006–2010 gg.* [Development and application of additives to fuels in 2006–2010]. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel* [Chemistry and technology of fuels and oils], 2011, no.6, pp.41-50.
4. Alipov D.E., Mamlieva A.V., Berkan V.O., Baulin O.A., Rakhimov M.N. *Issledovaniye vliyaniya ortofthalatov i slozhnykh efirov na smazyvayushchuyu sposobnost' dizel'nogo topliva* [Investigation of the influence of ortho-phthalates and esters on the lubricity of diesel fuel]. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra RAN* [Proceedings of the Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences], 2016, vol.18, no.4-6, pp.1075-1079.
5. Fayzullina L.M., Belyakov V.M., Mamlieva A.V., Baulin O.A., Berkan V.O., Rakhimov M.N. *Issledovaniye smazyvayushchey sposobnosti lineynykh alkanov, alken*