

Производство дизельных топлив (ДТ), с улучшенными экологическими показателями, связано с включением в их состав продуктов переработки возобновляемого растительного сырья и снижением содержания в ДТ сернистых, азотных соединений, полициклических ароматических углеводородов [1]. Удаление серы приводит к снижению смазывающей способности топлив и преждевременному износу деталей двигателей. Для улучшения смазывающей способности в низкосернистые ДТ необходимо вводить противоизносные присадки. В качестве продуктов переработки растительного сырья и их модификаций, как добавок к ДТ, используются рапсовые, соевые, подсолнечные, пальмовые масла и их эфиры [2]. Данная работа посвящена получению противоизносной присадки к ДТ, на основе модифицированного рапсового масла. Проведена переэтерификация двух образцов рапсового масла с кислотными числами (а) $KЧ=8.88$ (МПЗ, г.Мозырь), (б) $KЧ=3.88$ (ОАО «Нэфис-Косметикс», г.Казань) в присутствии катализатора – металлического натрия при температуре 60°C . После соответствующей обработки выделен продукт (Ia,б) – смесь метиловых эфиров жирных кислот. Для исследования структуры и состава продуктов были использованы: газовая хроматография как наиболее эффективный метод разделения эфиров; масс-спектрометрия электронного удара для определения структурных особенностей эфиров кислот. Анализ масс-спектров проводили на основании данных электронной библиотеки «NIST». Результаты капиллярной хроматографии (рис. 1 и 2), полученных смесей метиловых эфиров жирных кислот, показывают, что в смеси представлены 7 пиков, соответствующие эфирам, 1 пик – растворителю (этанолу, пик I) и 4 пика – кислотам рапсового масла. Наиболее интенсивный пик соответствует метиловому эфиру олеиновой кислоты (пик II). Масс-спектры метиловых эфиров различных жирных кислот имеют идентичные пики, отличающиеся интенсивностью. На рис. 3 приведен масс-спектр метилового эфира олеиновой кислоты. Рис. 1 - Хроматограмма продуктов (Ia) Рис. 2 - Хроматограмма продуктов (Iб) Рис. 3 - Масс-спектр метилолеата

Распад молекулярных ионов сложных эфиров протекает по нескольким направлениям (А-С). Направление А. Характерным путем фрагментации молекулярных ионов эфиров высших карбоновых кислот является перегруппировка Мак-Лафферти, протекающая с отщеплением алкена и образованием перегруппировочных ионов гомологической серии с общей формулой $[(\text{CH}_2)_n\text{COHOR}]^+$ с m/z 87, 143, 199 и т. д. [3,4]: Подобным путем образуется также ион m/z 74 [5]: Направление В. При фрагментации эфиров карбоновых кислот фиксируются карбокатионы олефинов, которые могут образовываться по схеме: Энергии ионизации алкенов, начиная с пропилена, достаточно низки, интенсивности пиков олефиновых ионов могут быть выше интенсивности пиков альтернативных кислородсодержащих ионов. Направление С. Дальнейшая фрагментация иона с m/z 87, образовавшегося по направлению А, протекающая с отщеплением метокси-радикала: Состав и

содержание продуктов переэтерификации кислот рапсового масла приведены в таб. 1 . Таблица 1 - Состав и содержание продуктов Ia,б. Время выхода. (мин)

Брутто-формула метилового эфира кислоты Содержание, КЧ=8.88 КЧ=8.88
КЧ=3.88 КЧ=3.88 8.83 C₁₇H₃₂O₂ додеценовой 1,67 - - 8.9 C₁₇H₃₄O₂
пальмитиновой 10,54 8,9 7,16 9,91 C₁₉H₃₆O₂ олеиновой 60,95 9,86 80,29 -
C₁₉H₃₈O₂ стеариновой - 9,96 6,05 11,02 C₂₁H₄₀O₂ эйкозеновой 12,93 11,02 3,93
11,14 C₂₁H₄₂O₂ эйкозановой 3,2 11,14 11,79 12,56 C₂₃H₄₄O₂ эруковой 10,71
12,54 0,77

Результаты проведенного анализа продуктов алкоголиза рапсового масла показали, что они представляют смесь 7 метиловых эфиров высших жирных кислот. Более однороден состав образца (I б), который в основном состоит из метилового эфира олеиновой кислоты. Применение топливных присадок определяется рядом параметров, одним из таких параметров является фазовая стабильность топлива при низких температурах (-500C). Она характеризует способность топлива не расслаиваться и не образовывать осадков при хранении. Проведены исследования низкотемпературных свойств образцов присадок и ДТ с присадками на приборе-анализаторе ИРЭН 2.2. Параметрами, характеризующими низкотемпературные свойства, являлись температуры помутнения, начала кристаллизации, застывания раствора. Полученные результаты приведены в таблице 2. Таблица 2 -

Низкотемпературные свойства веществ Вещество Тпомут. Ткрист.. Тзам. а -21.4 - 25.3 -29.7 б -31.4 -35.9 -40.4 Ia -9.1 -12.3 -16.6 Ib -26.5 -30.8 -35.3 Летнее ДТ -10.2 - 12.3 -16.6 ДТ с Ib (0.025%) -10.3 -12.5 -16.9 0.5 -10.7 -12.9 -17.2 1.0 -12.2 -13.3 17.8 2.0 -14.6 -17.0 -20.9 2.5 -15.2 -17.4 -21.5

Установлено, что присадки имеют температуру замерзания выше исходного рапсового масла, введение полученной присадки Ib снижает температуру помутнения летного ДТ на 50 С.

Экспериментальная часть Алкоголиз рапсового масла проводили по двум методикам: А. Рапсовое масло (образец с КЧ 8.88) При перемешивании к 10 мл метанола порционно добавляли несколько мелких кусочков металлического натрия и 20 г рапсового масла, температуру смеси доводили до 50 °С и выдерживали в течение 30 минут. Ход реакции контролировали при помощи тонкослойной хроматографии на пластинках "Sulifolia" В качестве элюента использовалась смесь нефрас-диоксан (3:1). При исчезновении пятна исходного масла (R_f=0.41), реакционную смесь охлаждали и помещали в делительную воронку и оставляли отстаиваться в течение 2 часов. В результате реакционная смесь разделялась на два слоя. Верхний слой отделяли, трижды промывали водой. При первом промывании использовали воду, подкисленную уксусной кислотой. Остатки воды и метанола удаляли при нагревании под вакуумом. Б. Рапсовое масло (образец с КЧ 3.88) Опыт проводили аналогично вышеописанному с тем лишь отличием, что первоначально верхний слой очищали от остатков мыла встряхиванием с 0.5 %-ным раствором поваренной соли и последующей многократной промывкой водой. Хромато-масс-

спектрометрическое исследование проводилось на приборе DFS Thermo Electron Corporation (Германия). Метод ионизации: электронный удар. Энергия ионизирующих электронов составляла 70 эВ, температура источника ионов 280 °С. Использовалась капиллярная колонка ID-BP5X (аналог DB-5MS) , длина -50 м, диаметр-0.32 мм. Толщина слоя фазы 0,25 мкм. Газ-носитель – гелий. Обработка масс-спектральных данных проводилась с использованием программы «Xcalibur». Проба растворялась в этаноле примерно в соотношении : 1:100 Условия получения хроматограммы: Температура инжектора – 280 °С, деление потока (split) - 1:10. Прогрев колонки осуществлялся в программном режиме по участкам: Начальная температура – 120 °С (1 мин); Скорость нагрева 20°С/мин до 280°С(мин) Поток газа-носителя через колонку – 2 мл/мин Температура устройства коммуникации с масс-спектрометром – 280 °С. Объем пробы 0.1 мкл. Образцы растворов присадок в ДТ готовили смешением компонентов при комнатной температуре. и выдерживанием при этой температуре в течение 1 часа. Температуру помутнения полученных растворов определяли на приборе-анализаторе ИРЭН 2.2. Диапазон измеряемых температур составлял +10 ÷ -70оС