МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНАЯ ПРИСАДКА К МОТОРНЫМ ТОПЛИВАМ Карпова А.А. 1 , Лукманов А.В. 2

¹Карпова Анастасия Андреевна – магистрант; ²Лукманов Азат Винерович - магистрант, кафедра технологии нефти и газа, технологический факультет, Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа

Аннотация: в данной статье рассмотрена антикоррозийная присадка дисали-цилиден-5-метил-1,4,7,10-тетраминодекан. Обоснована эффективность присадки, представлен её синтез. Приведены результаты по определению оптимального содержания присадки. Представлены результаты по определению деактивирующих свойств в сравнении с известным деактиватором металладисалицилиденэтилендиамином.

Ключевые слова: антикоррозионная присадка, дисалицилиден-5-метил-1,4,7,10-тетраминодекан, автобензин, дизельное топливо, синтез присадки.

В настоящее время большой научный и практический интерес представляет разработка антикоррозийных присадок к моторным топливам. Известно, что аминосодержащие органические соединения проявляют высокие антикоррозийные свойства в составе моторных топлив, в особенности соединения, экранированные фенолами. В связи с этим, нами была синтезирована присадка дисалицилиден-5-метил-1,4,7,10-тетраминодекан (рисунок 1), которая в дальнейшем будет испытана в качестве антикоррозийной присадки к автобензинам и дизельному топливу.

$$\begin{array}{c} \begin{array}{c} H \\ C:NC_2H_4-CH_2-NH \\ \end{array} \begin{array}{c} H \\ C-CH_2NH \\ \end{array} \begin{array}{c} CH_2-CH_2N \\ \end{array} \begin{array}{c} CH \\$$

Рис. 1. Химическая формула дисалицилиден-5-метил-1,4,7,10-тетраминодекана

Эффективность данной присадки обеспечивается её многофункциональным действием, заключающимся в ингибировании коррозии деталей двигателя и деактивировании металлов.

Он способствует образованию на поверхности детали прочной тонкой пленки, препятствующей активизации электрохимической коррозии металла под действием метанола и воды. Прочная тонкая пленка образуется благодаря длинной алифатической цепи, которая с обеих сторон экранирована фенолами (рисунок 2).

$$\begin{array}{c} --\text{C} \!=\! \text{NC}_2\text{H}_4\text{CH}_2\text{NH} -- \overset{\text{H}}{\text{C}} -\! \text{CH}_2\text{NH} -- \text{CH}_2\text{CH}_2\text{N} =\!\!\!\! -\text{CH}_2\text{NH} \\ \text{H} \\ \text{CH}_3 \end{array}$$

Рис. 2. Алифатическая цепь дисалицилиден-5-метил-1,4,7,10-тетраминодекана

Получение соединения дисалицилиден-5-метил-1,4,7,10-тетраминодекана осуществляется в две стадии.

1 стадия. Конденсация этилендиамина с 1,2-дихлорпропаном. Реакцию проводят при температуре $90-100^{0}$ C в течении 4ч, зачем при 120^{0} C в течении 2ч. После завершения реакции избыток этилендиамина удаляют атмосферной перегонкой, остаток нейтрализуют 45-55%-ным раствором NaOH или KOH до выделения аминного слоя. Этот слой выделяют и обезвоживают твердым едким натром, после нейтрализации аминный слой перегоняют в вакууме 20-25 мм рт.ст., отбирают фракцию $160-170^{0}$ C, с показателем преломления $n_{\pi}^{20}=1.4880$. Эта фракция соответствует структуре метилтриэтилентетрамина (метил-ТЭТА).

2 стадия. В реактор загружается 0,1 моля (16.0 г) метил-ТЭТА, 0,2 моля (24,4 г) салицилового альдегида, 50 мл бензола и перемешивают в течение 10 мин, затем температуру повышают до 60° С в течении 0,5 ч. Растворитель и воду удаляют перегонкой в виде азеотропа воды с бензолом (выделяется эквимолярное количество воды). Продукт характеризуют в виде тетраоксалата. Выход продукта 96%, $t_{\text{плав}}$ =190-192 $^{\circ}$ С [1]. Реакции протекают по следующей схеме:

$$2 \text{ H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}_2 + \text{CH}_3\text{CHCl} \xrightarrow{\text{NaOH}} \text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH} - \overset{\text{H}}{\text{C}} - \text{CH}_2\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NH}_2 + 2\text{NaCl} \\ \overset{\text{CH}_3}{\text{CH}_3}$$

$$\begin{array}{c} H_2NC_2H_4NH - \overset{H}{C} - CH_2NHC_2H_4NH_2 \ + \ 2 \\ & CH_3 \\ & CH_3 \\ & CH_3 \\ & CH_2-CH_2-CH_2NH - CH_2-CH_2N - CH_2NH - CH_2NH - CH_2-CH_2N - CH_2NH - CH_2NH$$

В таблице 1 приведены результаты по определению оптимального содержания присадкидисалицилиден-5-метил-1,4,7,10-тетраминодекана в составе автомобильного бензина A-76, БМС, (без стабилизатора) и БМС $^+$, содержащей в % масс.: стабилизатор-изобутанол-7, метанол-15, остальноепрямогонный бензин и содержание воды в метаноле 0,95% масс (температура испытания $+40^{\circ}$ C).

Таблица 1. Коррозия конструкционных материалов в зависимости от количества присадки в топливе					
Количество	Коррозия пластин, г/м ² ·ч				

Количество	Коррозия пластин, г/м ² ·ч					
присадки в топливе, % масс.	Медь			Сталь		
	A-76	БМС	БMC ⁺	A-76	БМС	БMC ⁺
0.001	0.081	0.128	0.020	0.025	0.101	0.277
0.002	0.053	0.085	0.014	0.008	0.079	0.197
0.004	0.014	0.051	0.001	-	0.034	0.008
0.006	0.012	0.049	-	-	0.027	0.001
0.008	0.012	0.042	-	-	0.022	0.001
0.010	0.016	0.040	0.003	-	0.024	0.0075
0.015	0.017	0.042	0.009	0.001	0.024	0.009

Оптимальное содержание дисалицилиден-5-метил-1,4,7,10-тетраминодекана как в составе, так и в ${\rm EMC}$ и ${\rm EMC}^+$ -0,004-0,008% масс.

Деактивирующее действие присадки оценивается её эффективностью торможения образования фактических смол в топливах. Деактиваторы подавляют каталитическое действие металлов на окисление топлив. Для оценки действия деактиватора металла перед испытанием в БМС вводят нафтенат меди (0,5 мг/л меди). Содержание антиокислителя-ионола (2,6-ди-трет-бутил-4-метил-фенол) в топливе постоянно-0,01% масс.. Перед определением содержания фактических смол по ГОСТ 1567-56 опытные образцы хранят в стеклянных бутылях в течение 40 дней. Испытания показали, что дисалицилиден-5-метил-1,4,7,10-тетраминодекан является также эффективным деактиватором металла. Результаты испытаний приведены в таблице 2.

Таблица 2. Деактивирующие свойства присадок

Содержание присад			
Дисалицилиденэтилендиамин	Дисалицилиден-5-метил-1,4,7,10- тетраминодекан	Фактические смолы, мг/100 мл	
-	-	16.2	
0.002	-	10.4	
0.004	-	8.2	
0.006	-	5.6	
0.008	-	5.0	
0.01	-	5.0	
-	0.002	12.1	

-	0.004	8.6
-	0.006	6.1
-	0.008	5.4
-	0.010	5.2

Деактивирующее действие дисалицилиден-5-метил-1,4,7,10-тетраминодекана сравнивали с известным деактиватором металла-дисалицилиденэтилендиамином. Испытания показали, что дисалицилиден-5-метил-1,4,7,10-тетраминодекан является также эффективным деактиватором металла.

Список литературы

- 1 Альцыбаева А.И., Левин С.З. Ингибиторы коррозии металлов. Л.: Химия, 1968. 262 с.
- 2 *Барковский В.Ф., Горелик С.М., Городенцева Т.Б.* Физико-химические методы анализа.-М.:Химия, 1972. 56 с.
- 3 Бах А.Н. О роли перекисей в процессах медленного окисления // ЖРФХО,1897. Т. 29. 373 с.
- 4 *Бобылев Б.Н.*, *Фарберев М.И.*, *Эпштейн Д.И*. Третичный бутиловый спирт как компонент автобензинов // Нефтепереработка и нефтехимия,1976. № 9. С. 13-14.
- 5 *Гильмутдинов А.Т.* Некоторые аспекты применения кислородсодержащих соединений в автомобильных бензинах: дис. д-ра тех. наук: Диссертация: 05.17.07 / Гильмутдинов Амир Тимерьянович. Уфа, 1999.
- 6 *Гильмутдинов А.Т., Танатаров М.А., Зайнуллин Х.Н., Кантор Е.А.* Исследование антиденотационных характеристик кислородсодержащих соединений // Химия и технология топлив и масел,1983. № 12. С. 16-17.