SAT-CR-P-2-CT(R)-19

BIODEGRADABLE OILS, LUBRICANTS AND ADDITIVES. METHODS FOR THEIR PREPARATION

Assist. Prof. Vasil Kopchev, PhD
Department of Repairing, Reliability, Mechanisms, Machines, Logistic and Chemical Technologies,
"Angel Kanchev" Univesity of Ruse
E-mail: vkopchev@uni-ruse.bg

Assist. Prof. Stanislav Bayryamov, PhD
Department of Repairing, Reliability, Mechanisms, Machines, Logistic and Chemical Technologies,
"Angel Kanchev" Univesity of Ruse
E-mail: sbayryamov@uni-ruse.bg

Abstract: *Biodegradable oils and lubricants and their additives play an important role in modern automotive industry, due to their ecological purity and biodegradability. There are several methods for synthesis of these products including as classical and conventional reactions in synthetic organic chemistry as well as standard protocols for peptide synthesis. They include transesterification reactions, esterification, aminolysis, reaction of condensation etc. Some of them involves using of catalysts, for instance p-toluene sulfonic acid, another applies azeotrope distillation via Dean-Stark apparatus, and third of them utilizes condensing reagents, for instance DCC, TBTU, HBTU etc. When milder conditions had to be provided, condensing reagents were applied. Based on these methods a variety of compounds could be synthesized, depending on the compound structure and necessary conditions. This paper describes the methods and protocols mentioned above, that allow preparing some derivatives of glycerol, trimethylol propane and pentaerythritol, used as basestocks and raw materials for biodegradable oils, lubricants and additives production.*

Keywords: *Trimethylol propane, Glycerol, Biodegradable oils, Biodegradable additives, Oleic acid, Amino acids, Transesterification, Condensation reaction, Aminolysis, TBTU*

ВЪВЕДЕНИЕ

Растителните и животински масла и мазнини са естествените лубриканти, които се синтезират от растенията и животните в природата. Още от дълбока древност те са използвани от хората в естественият си вид под формата на естери на висши мастни киселини и глицерол. Изискванията на съвременните машини не позволяват директното използване на тези възобновяеми смазочни продукти. Тенденциите са за използване на модифицирани естери, по отношение на алкохола и/или структурата на въглеводородната верига на мастните киселини, на масла с растителен или животински произход в различни области на индустрията.

ИЗЛОЖЕНИЕ

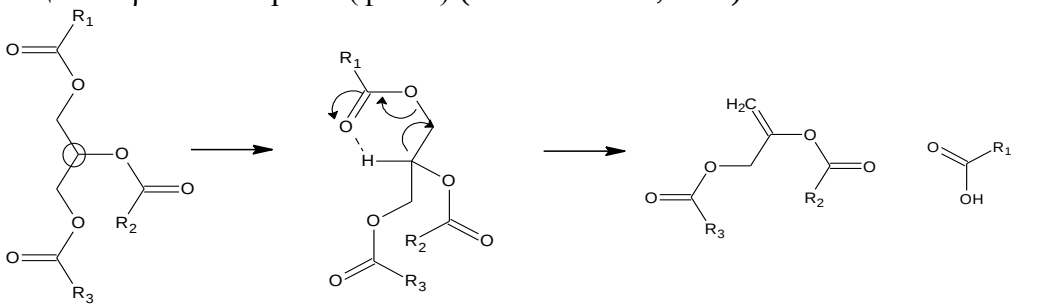
Получаване на биоразградими масла и смазки. Методи.

Въпреки високата себестойност на крайните продукти и някои други недостатъци по отношение на експлоатационните показатели, този тип масла представляват все по-голям интерес за производителите (Havet, L., *et al*, 2001; Kim J, Kim, D. N., Lee, S. H., Yoo, S.H. & Lee, S. 2010). Изучават се свойствата на биоразградимите естери на висшите мастни киселини с полиоли, например: триметилолпропан, неопентилгликол, пентаеритрит и други. Триметилолпропилови естери на висши мастни киселини се използват като смазочни продукти в металорежещата промишленост, дърводобива, при различни водни съоръжения и такива, които са изложени на променливи атмосферни условия, както и като хидравлични течности и смазочни масла за двутактови двигатели (Yunus R. *et al*, 2003).

Маслата от този тип притежават редица преимущества: по-висока термична стабилност, ниска летливост, отлични смазочни качества, както и по-ниски нива на хидролиза в сравнение с триглицеридите (глицероловите естери на висшите мастни киселини) (Havet L., *et al*, 2001). Като лимитиращи фактори за тяхното масово приложение могат да бъдат посочени лошите им нискотемпературни свойства и съагрегацията, поради относително голямата им степен на полярност (Kim J, Kim, D. N., Lee, S. H., Yoo, S.H., & Lee, S., 2010)

Във връзка с това основните физикохимични свойства, които се вземат под внимание при синтез на масла на естерна основа са: термична стабилност, хидролитична стабилност, разтворимост, смазочни качества, биораградимост, като всяка от тези характеристики се взема под внимание в зависимост от областта на приложение (Sharma B. K, *et al.*, 2008).

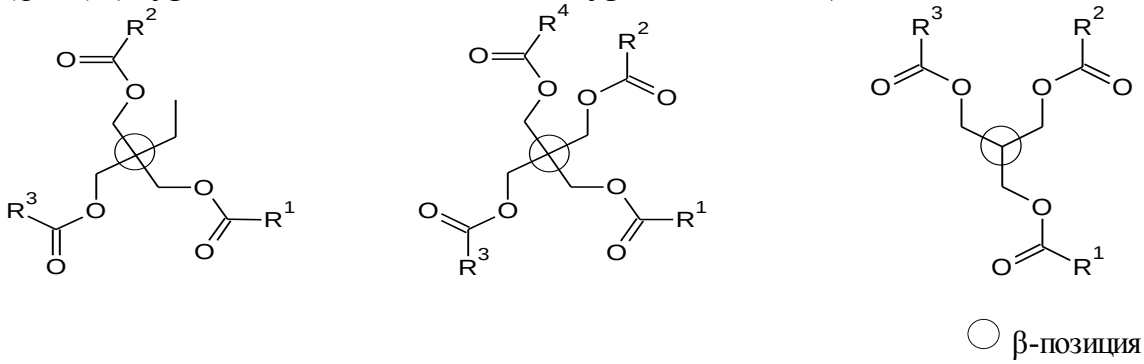
Хидролитичната и термична стабилност до голяма степен зависят от вида на алкохола, който участва в естерната група. Така например наличието на силната поляризация на връзката в молекулата на триацилглицерол в β-позиция - между въглеродният атом на глицерола и водородният атом прилежащ към него, при триацилглицеролите на естествените растителни масла и животински мазнини, води до преразпределение на електронната плътност и е възможно разкъсване на естерната връзка чрез реакция на β-елиминиране (фиг. 1) (Yunus R. *et al*, 2003).



Триацилглицерол

Фиг. 1. Процес на β-елиминиране на водородния атом в молекулата на триацилглицетола

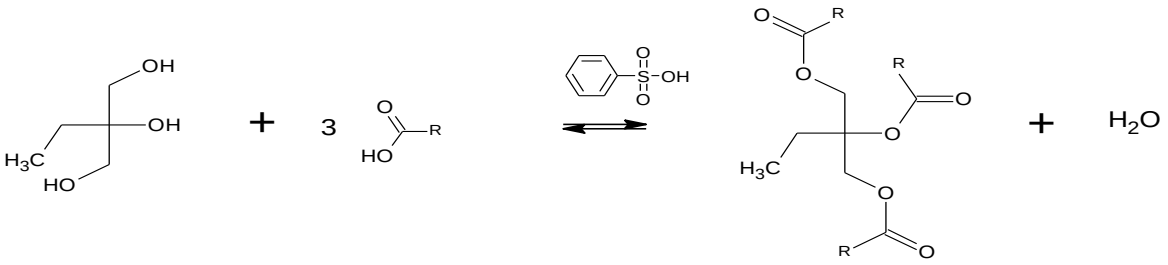
Това прави нецелесъобразно приложението им като смазочни продукти. Този проблем отсъства при естерите на триметилолпропана, пентареритрол и други многовалентни алкохоли при които отсъства водород при въглеродния атом в β-позиция (фиг.2) (Gryglewicz, S., Piechocki, W., & Gryglewicz, G., 2003).



Фиг. 2. Структурни формули на естери на триметилолпропан, пентаеритрол и глицерин

Ето защо модификацията чрез преестерификация на висшите мастни кисели с триметилолпропан (ТМП) е добър вариант (Wagner, H., Luther, R., & Mang, T., 2001; Fox, N. J., & Stachowiak, G. W., 2007).

В настоящото изследване се цели да се проследи кинетиката на естерификацията на ТМП с олеинова киселина чрез използване на два различни метода, а именно директна естерификация под вакуум и азеотропна дестилация. При естерификацията под вакуум се използват два катализатора. Паратолуенсулфоновата киселина (pTSA) е органичен катализатор с по "меко" действие. Сярната киселина е класически неорганичен катализатор с „твърдо действие". Азеотропната дестилация се провежда с катализатор pTSA и протича в присъствието на разтворител. При провеждането на процеса се цели се отстраняването на водата, която се явява като краен продукт на реакцията, и по този начин максимално изтегляне на равновесието на реакцията към получаване на ТМП естери на олеинова киселина (фиг 3).



Фиг.3. Естерификация на ТМП с олеинова киселина

За катализатор на реакцията е използвана р-толуенсулфонова киселина (De Jong, M. C., *et al.*, 2009).

Опитна постановка

Директна естерификация под вакуум бе проведена по следния начин:

Към 250 g (279,33 ml, d_4^{20}=0,895, n=0,885 mol, M=282,4614 g/mol) олеинова киселина (предварително изсушена под вакуум при T=50^0C-60^0C), при умерено разбъркване на магнитна бъркалка, в тригърла колба се добавят 38,3 g триметилолпропан (n=0,285 mol, M=134,17 g/mol). при нагряване до 58^0C (d_4^{20}=1,084, Mp=58^0C) до пълното му разтваряне. След това се добавят 3 % р-толуенсулфонова киселина или 3 % H_2SO_4 (катализатор), веднага след което реакционният съд се поставя под вакуум и T=120^0C. След спиране на реакцията (в края на кинетичния експеримент), реакционната смес се охлажда, след което се промива с наситен р-р на $NaHCO_3$ и след това с преситен р-р на NaCl.

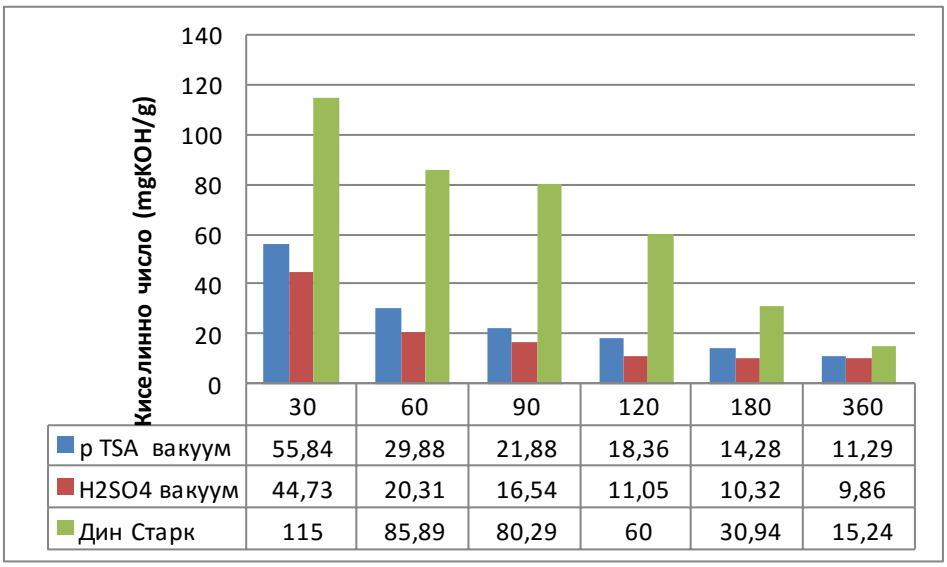
За азеотропната дестилация съответно:

В апарат тип Дин и Старк снабден с облодънна колба от 1000 cm^3, хладник и кювета се поставят 250 гр. (279,33 ml, d_4^{20}=0.895, n=0,885mol, M=282,4614 g/mol) олеинова киселина, 100 cm^3 циклохексан (Тк = 80, 74 ^{0}C и M= 84,16 g/mol), 38,3 гр. триметилолпропан (n=0,285 mol, M=134,17 g/mol), загрява се до 58^0C и се добавя *р*-толуенсулфонова киселина (катализатор). След това реакцията протича при непрекъснато загряване на реакционната смес. След спиране на реакцията (в края на кинетичния експеримент), реакционната смес се охлажда, циклохексанът се отдестилира, след което реакционната смес се промива с наситен р-р на $NaHCO_3$ и след това с преситен р-р на NaCl.

Анализ на получените резултати

Естерификацията на ТМП с олеинова киселина с различните катализатори може успешно да симулира процеса при използване на растителни и животински хидролизирани мазнини. На база промяната на киселинното число може да се предположи степента на естерификация и до колко получените моно и ди естери пречат

пространствено на пълната естерификация на алкохола. И в двата случая водата се изтегля от реакционната смес т.е забавя се обратната реакция на процеса, но наличето на разтворител би трябвало да облекчи достъпа на олеинова киселина до третата неестерифицирана хидрооксидна група на ТМП дори и при по-ниска температура на реакцията. Кинетиката на реакциите се проследява посредством междинни анализи на киселинното число на реакционната смес, като се отчита допълнителната киселинност на катализатора. Действието на различните катализатори може да се установи по скоростта на промяна на киселинното число, както и по промяната на цвета на реакционната смес.
Намаляване на свободните молекули олеинова киселина води до намаляване на киселинното число, а от там и до увеличаване на естерифицираните продукти. Първоначално измереното киселинно число на олеиновата киселина е 180 mg KOH/g. Резултатите са представени на фиг. 4



	30	60	90	120	180	360
p TSA вакуум	55,84	29,88	21,88	18,36	14,28	11,29
H2SO4 вакуум	44,73	20,31	16,54	11,05	10,32	9,86
Дин Старк	115	85,89	80,29	60	30,94	15,24

Фиг.4. Изменение на киселинното число на реакционната смес спрямо времето на протичане на реакцията на естерификация.

Независимо от използвания метод и вида на катализатора, в началото на процеса скоростта на реакцията е много голяма поради липсата на стерични пречки. Натрупването на моно и ди естери след 90 минута води до забавяне на процеса. След шестия час реакцията видимо се забавя и измененията на киселинното число са незначителни. Поради това, провеждането на по-продължителна реакция е икономически нецелесъобразно. Още повече, че при използване H_2SO_4 тя атакува двойната връзка в олеиновата киселина и води до натрупване на окислителни продукти, които оцветяват реакционната смес и затрудняват пречистването.

Наличието на свободни хидроксилни групи при част от естерите води до засилване полярността на продукта, а от там хидрофилните свойства, тенденцията към емулгиране и пенообразуване. Това придава на продукта нежелани в случая емулсификационни свойства.

Методи за получаване на биоразградими добавки към моторните масла на базата на ацилни производни на поливалентните алкохоли/аминоалкохоли.

Що се отнася до получаването и използването на биоразградими добавки към моторните масла, има литературни данни за производни на олеиновата киселина, като например: диетаноламидфосфат на олеиновата киселина (oleic acid diethanolamide phosphate, ODAP) (Boshui, C., Nan, Z., Kai, L., Jianhua, F. 2012) и глицеролмоноолеат (Brewster, P. W., Smith, C. R., & Gowland, F. W., U. S. Pat. No. 4,683,069, 1987), намиращи

приложение като противоизносващи, антифрикционни (противозадирни) и антикорозионни добавки към различните типове масла.

Други автори получават различни производни на мастните киселини и поливалентните алкохоли, оставяйки свободни една, две или три функционални групи. Те провеждат синтез, използвайки смес от киселини с различна дължина на въглеродната верига, т.е. различен брой въглеродни атоми (Calhoun., U. S. Pat. No. 3,112,271, 1968; Duncan, C. B., & Meade, L. K., U. S. Pat. No. 5,658,863, 1997; Schwind. J. J., U. S. Pat. No. 4,957,651, 1990). От друга страна е доказано, че амините намират приложение като добавки, поддържащи алкалния резерв на маслата, както и че те имат антиоксидантни свойства (Vrahopoulou, E. P., Schlosberg, R. H., & Turner, D. W., U. S. Pat. No. 5,993,498, 1999; Gatto, V. J., U. S. Pat. No. 5,840,672, 1998).

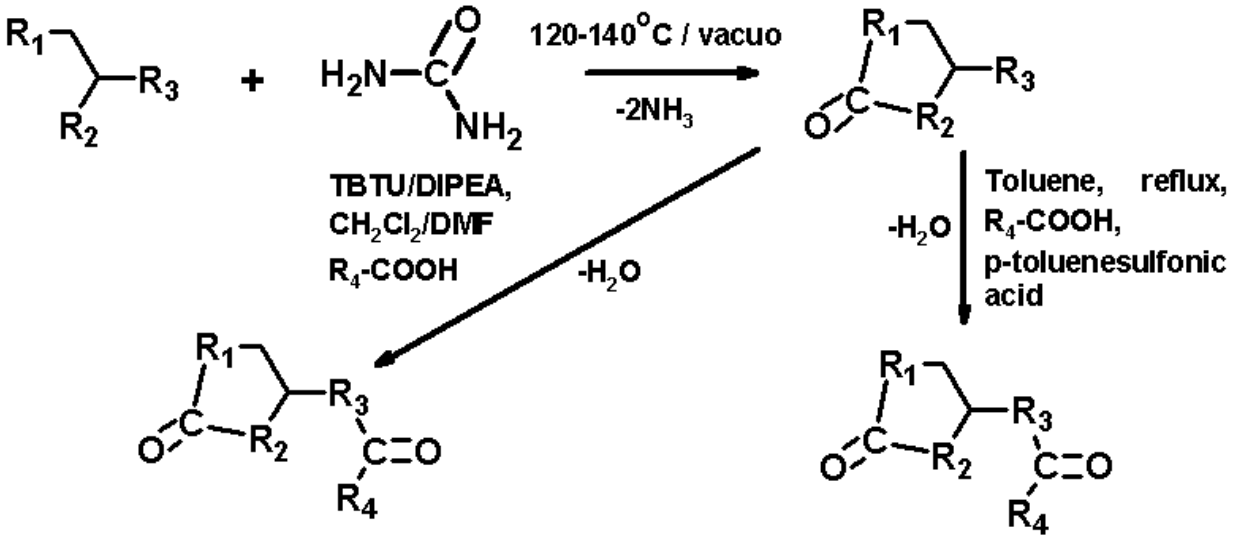
Целта тук е да се комбинират различните свойства, придавани от функционалните групи на споменатите добавки, с цел да се получат полифункционални съединения, носещи разнообразието на описаните дотук поотделно, като се избягва неблагоприятния ефект по отношение на замърсяването на околната среда. На този фон са синтезирани нови класове съединения, характеризиращи се със своята биоразградимост, служещи като потенциални добавки към моторните масла.

Получаване на глицеролкарбонат, ТРИС-карбонат, триметилолпропанкарбонат и пентаеритритолкарбонат.

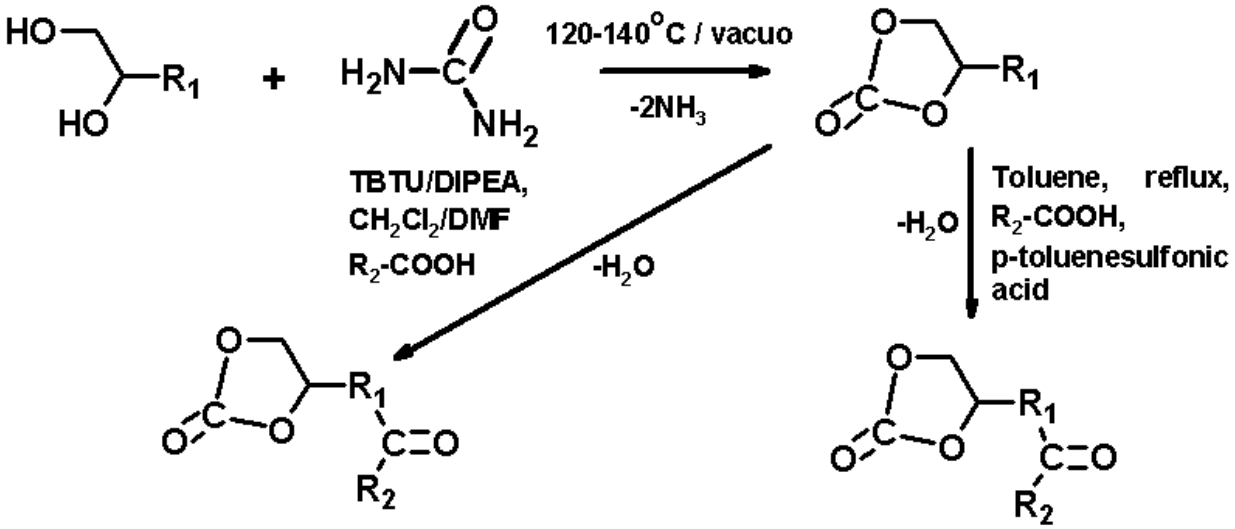
Получаването на глицеролкарбонат, ТРИС-карбонат, триметилолпропанкарбонат и пентаеритритолкарбонат, като прекурсори за синтез на ацилните производни на поливалентните алкохоли/аминоалкохоли беше разгледано в предишните научни работи (Bayryamov, S. G., 2018).

За получаването на биоразградими екологично чисти добавки за моторните масла в земеделската техника се използват различни методи на синтез. Целта в тази връзка е синтез на смес от моно, ди- и триестери, както и тетраестери и амиди на поливалентни аминоалкохоли като екологично приемливи компоненти, понеже всяка фракция би трябвало да се характеризира с ценни свойства. За целта предварително бяха синтезирани четири прекурсора, използвани като матрици за вариабилен синтез на тези добавки: глицеролкарбонат, пентаеритритолкарбонат, ТРИС-карбонат и триметилолпропанкарбонат. При получаването на тези прекурсори за биоразградимите добавки към моторните масла са използвани конвенционални методи за синтез. В случая, при един от методите, синтезът е осъществен без катализатор, а в друг от методите като катализатор е използван цинков сулфат ($ZnSO_4$), като люисова киселина. За целта беше избран именно този катализатор, поради факта, че съгласно литературните данни (Claude, S., Mouloungui, Z., Yoo, J-W., Gaset, A., U. S. Pat. No. 6,025,504, 2000), най-високи резултати по отношение на добив и чистота на продукта бяха дадени за него. За всеки един от продуктите (глицеролкарбонат, ТРИС-карбонат и триметилолпропанкарбонат), бяха сравнени резултатите от синтеза с и без катализатор.

Методи за синтез на производни на поливалентните алкохоли, като потенциални биоразградими екологично чисти добавки за моторните масла



Фиг. 5. Обща схема за синтез на карбонати на различни полифункционални производни (алкохоли и аминоалкохоли) и техните естери/амиди с различен ацилен компонент: R_1 = OH, NH_2; R_2 = OH, NH_2; R_3 = alkyl-OH, alkyl-NH_2; R_4-CO = acyl, aminoacyl. В единия случай, естерите са получени чрез азеотропна дестилация с установка на Дийн-Старк, използвайки р-толуенсулфонова киселина като катализатор и толуен като разтворител. Този метод е приложим за случаите, в които ацилният компонент е температурно стабилен. В случаите, когато е необходимо температурно „щадене“ на ацилния компонент, се използва кондензиращ агент (напр.TBTU/DIPEA), водещ до получаването *in situ* на активиран естер на ацилния компонент, улесняващ по този начин нуклеофилната атака на нуклеофилния компонент, водеща до образуването на кондензационен продукт при нормални условия. Този протокол се прилага при термично лабилни ацилни компоненти.



Фиг. 6. Схема за синтез на карбонати на различни алкохоли и аминоалкохоли и техните естери/амиди с различен ацилен компонент: R_1 = alkyl-OH, alkyl-NH_2; R_2-CO = acyl, aminoacyl. Използвани са методите на азеотропната дестилация с установка на Дийн-Старк, както и на кондензацията при нормални условия (стайна температура), прилагайки TBTU/DIPEA химията.

За получаването на различните ацилни производни на поливалентните алкохоли/аминоалкохоли са използвани различни методи за синтез, включвайки кондензационни реакции, както при кипене под обратен хладник (азеотропна дестилация по Дийн-Старк), така и използвайки кондензиращи агенти при меки условия: DCC, TBTU, HBTU, HATU, TATU и др. Последните широко се прилагат при конвенционалния пептиден синтез, позволявайки провеждането на кондензационни реакции без протичане на рацемизации при оптично активните съединения.

Чрез кондензация с TBTU/DIPEA

1,1 mol от съответния ацилен/аминоацилен (електрофилен) компонент, се поставят в облодънна колба от 500 ml и се разтварят в смес от CH_2Cl_2/DMF. Температурата се понижава до 0 °C, чрез поставяне на колбата на ледена баня, след което внимателно се добавя 1,1 mol *N, N*-диизопропилетиламин (DIPEA)*. Сместа се разбърква в продължение на 30 минути. при 0 °C, като след това се добавят 1,1 mol TBTU: 2-(1H-бензотриазол-1-ил)-1,1,3,3-тетраметиламиниев тетрафлуорборат (синоним: *N,N,N′,N′*-тетраметил-O-(бензотриазол-1-ил)уроние тетрафлуорборат) и 1 mol от съответния алкохолен или аминоалкохолен (нуклеофилен) компонент (глицеролкарбонат, триметилолпропанкарбонат, пентаеритритолкарбонат или TRIS-карбонат *p*-толуенсулфонат). Колбата се отстранява от ледената баня и температурата се повишава до стайна. Сместа се разбърква допълнително в продължение на 3 часа. Накрая, реакционната смес се промива по три пъти с: 0,5 N HC1 **, три пъти с 0,5% $NaHCO_3$ и трикратно с наситен разтвор на NaCl. Разтворителят се изпарява под вакуум.

*При получаването на някои производни (напр. амиди) на TRIS-карбоната, вместо 1,1 mol DIPEA, внимателно се добавят 2,1 mol.

Чрез азеотропна дестилация с толуен като разтворител и p-толуенсулфонова киселина като катализатор

2 mol от съответния алкохолен или аминоалкохолен (нуклеофилен) компонент (глицеролкарбонат, триметилолпропанкарбонат, пентаеритритолкарбонат или TRIS-карбонат *p*-толуенсулфонат) се поставят в тригърла колба с кръгло дъно от 1000 ml. След това толуенът се добавя заедно с 2 mol p-толуенсулфонова киселина и 2,2 mol от съответния ацилен/аминоацилен (електрофилен) компонент. Колбата се поставя под обратен хладник, оборудван с апарат Dean-Stark и над котлона. Реакционната смес се нагрява под обратен хладник до спиране на отделянето на водата (в сепаратора на Dean-Stark). Толуенът се дестилира (изпарява се) и продуктът се получава като жълтеникаво чисто масло.

ИЗВОДИ

1. Реакцията на естерификация в присъствие на H_2SO_4 при по-висока температура и под вакуум протича с най-голяма скорост, но продуктът е с тъмен цвят, което свидетелства за натрупване на окислени продукти;

2. pTSA има „по-меко“ действие, макар че при по-голяма продължителност на процеса също се наблюдават промени на цвета на продукта.

3. Вакуум процесът протича значително по-бързо и достига по-голяма степен на превръщане на продукта за отчетения период от време

4. „По-меките” условия на Дийн-Старк реакцията спомагат за запазване на продукта по светъл като цвят, но забавят протичането на реакцията във времето и изискват допълнително етапи на дестилация на разтворителя;

5. Максималното естерифициране на ТМП с олеинова киселина е ≈ 80 % поради стерични затруднения при натрупване на ди- и триестери в реакционната смес;

6. На базата на представените методи на конвенционалния органичен синтез, са получени различни производни на глицеролкарбоната, триметилолпропанкарбоната, пентаеритритолкарбоната и ТРИС-карбоната като евентуални биоразградими добавки на основата на естер/амид на поливалентни алкохоли.

7. По такъв начин получените съединения са анализирани за доказване на тяхната химическа идентичност (^{1}H NMR, ^{13}C NMR, TLC, GC и др.). Пълните резултати за анализа на различните производни на глицеролкарбоната, пентаеритритолкарбоната, TRIS-карбоната, триметилолпропанкарбоната, както и сравнителните данни за техния синтез с и без катализатор ще бъдат публикувани на друго място.

8. Новосинтезираните производни на глицеролкарбоната, триметил-олпропанкарбоната, петнаеритритолкарбоната и ТРИС-карбоната ще послужат като нов клас изходни съединения за евентуалното производството на биоразградими добавки, допринасящи за „благотворната" работа на земеделската техника.

REFERENCES

Johnson, E. W., & Fritz, E., (1989). Fatty Acids in Industries, Dekker, New York, pp. 177-199.

Wagner, H., Luther, R., & Mang, T., (2001). Lubricant base fluids based on renewable raw materials in their catalytic manufacture and modification, Applied Catalysis A: General 221, 429-442.

Kuo, T. M., & Gardner, H.W., (2002). Lipid Biotechnology, Marcel and Dekker, New York, pp. 605-628.

Yunus, R., et al., (2003). Development of optimum synthesis method for transesterification of palm oil methyl esters and trimethylolpropane to environmentally acceptable palm oil-based lubricant, Jornal of Palm Oil research, 15 (2), 35-41.

Gryglewicz, S., Piechocki, W., & Gryglewicz, G. (2003). Preparation of polyol esters based on vegetable and animal fats, Bioresource Technology, 87, 35-39.

Lacaze-Dufaure, C., Mouloungui, Z. (2000). Catalysed or uncatalysed esterification reaction of oleic acid with 2-ethyl hexanol, Applied Catalysis A: General, 204, 223-227.

De Jong, M. C., et al., (2009). Reaction kinetics of the esterification of myristic acid with isopropanol and n-propanol using p-toluene sulphonic acid as catalyst, Applied Catalysis A: General, 365, 141-147.

Erhan, S. Z., & Asadauskas, S., (2000). Lubricant basestocks from vegetable oils, Industrial Crops and Products, 11, 277-282.

Mortier R. M, Fox, M. F., & Orszulic, S. T., (2010). Chemistry and Technology of Lubricants, Third edition, ISBN 978-1-4020-8661-8, Springer Science+Business Media B.V.

Fox, N. J., & Stachowiak, G. W. (2007). Vegetable oil-based lubricants - a review of oxidation, *Tribology International* 40, 1035-1046.

Havet L., *et al*, (2001). Tribological characteristics of some environmentally friendly lubricants, *Wear* 248, 140-146.

Kim J, Kim, D. N., Lee, S. H., Yoo, S.H., & Lee, S. Correlation of fatty acid composition of vegetable oils with rheological behaviour and oil uptake, *Food Chemistry*, Volume 118, Issue 2, 15 January 2010, Pages 398-402.

Sharma B. K *et al*. (2008). Ester hydroxy derivatives of methyl oleate: Tribological, oxidation and low temperature properties, *Bioresource Technology*, 99, 7333-7340.

Boshui, C., Nan, Z., Kai, L., Jianhua, F. (2012). Enhanced Biodegradability, Lubricity and Corrosiveness of Lubricating Oil by Oleic Acid Diethanolamide Phosphate. *Tribology in Industry*, 34 (3), 152-157.

U. S. Pat. No. 4,683,069. Inventors: Phillip W. Brewster, Clinton R. Smith, Frederick W. Gowland. Glycerol esters as fuel economy additives. (Patented: 1987-07-28; Priority date: 1984-01-23)

U. S. Pat. No. 6,025,504. Inventors: Claude, S., Mouloungui, Z., Yoo, Jeong-Woo, & Gaset, A. Method for preparing glycerol carbonate. (Patented: 2000-02-15; Priority date: 1998-04-30).

U. S. Pat. No. 3,112,271. Inventor: Calhoun. Glycerol monooleate as anti-wear additive. (Patented: 1968-11-23; Priority date: 1965-05-21).

U. S. Pat. No. 5,658,863. Inventors: Carolyn Boggus Duncan, Leah Katherine Meade. Biodegradable branched synthetic ester base stocks and lubricants formed therefrom. (Patented: 1997-08-19; Priority date: 1994-12-08).

U. S. Pat. No. 4,957,651. Inventor: James J. Schwind. Mixtures of partial fatty acid esters of polyhidric alcohols and sulfurized compositions, and use as lubricant additives. (Patented: 1990-09-18; Priority date: 1988-01-15).

U. S. Pat. No. 5,993,498. Inventors: Elisavet P. Vrahopoulou, Richard Henry Schlosberg, David Wayne Turner. Polyol ester distillate fuels additive. (Patented: 1999-11-30; Priority date: 1996-09-13).

U. S. Pat. No. 5,840,672. Inventor: Vincent James Gatto. Antioxydant system for lubrication base oils. (Patented: 1998-11-24; Priority date: 1997-07-17).