

SAT-LB-P-2-CT(R)-17

SYNTHESIS OF GLYCEROL CARBONATE, TRIMETHYLOL PROPANE CARBONATE AND TRIS CARBONATE AS PRECURSORS FOR THE PREPARATION OF BIODEGRADABLE ENGINE OIL ADDITIVES

Assist. Prof. Stanislav Bayryamov, PhD

Department of Repairing, Reliability, Mechanisms, Machines, Logistic and Chemical Technologies, "Angel Kanchev" University of Ruse

E-mail: sbayryamov@uni-ruse.bg

Abstract: Over the past 10-15 years, the interest in the production of biodegradable, eco-friendly compounds has grown enormously. This is due to the growing need for better products on the one hand, and on the other hand, the ever-increasing need to protect the environment, animal and human health. Many of the metal parts, components, and finished machines obtained from industrial production contain metal surfaces, which must be protected against corrosion, especially when used. To increase the working capacity of the equipment and to extend its life, one of the ways is the use of oils with good performance. However, many oils are characterized by disadvantages such as temperature instability, insufficient tribological properties, unacceptable viscosity, fatigue and wear resistance, oxidative instability and corrosivity. For this reason, it is necessary to apply additives that improve their properties. Unfortunately, many of the additives, on the one hand, slightly improve the properties of the oils, on the other hand they deteriorate, and the third appear to be ecologically unacceptable. For this reason, demand for new, biodegradable, environmentally friendly additives is an urgent need. In this aspect compounds based on fatty carboxylic acid esters and polyvalent alcohols/aminoalcohols find application both as a basis for the production of renewable biodegradable raw materials, lubricants and for the production of additives. In this regard, combining the valuable properties of esters and amines, our efforts are directed to the production of complex esters of polyvalent alcohols and aminoalcohols, striving on the one hand to act as antioxidants, antiperspirants and alkaline reserves, on the other hand they are well soluble in the respective oils, and from a third party - to be biodegradable and environmentally compromising. In this article we describe the synthesis of glycerol carbonate, trimethylolpropane carbonate and TRIS carbonate as precursors for the synthesis of complex polyvalent alcohol and aminoalcohol esters.

Keywords: Tribology, Biodegradable Additives, Glycerol Carbonate, Trimethylolpropane Carbonate, TRIS Carbonate, Precursor, Aminoalcohols

ВЪВЕДЕНИЕ

През последните 10-15 години неимоверно е нараснал интересът към производството на биоразградими, екологично чисти компоненти. Това се дължи на нарастващите нужди от получаването на продукти с по-добри свойства от една страна, а от друга - с все по-наложавщата необходимост за опазване на околната среда и здравето на животните и човека. Много от металните части, компоненти и готови машини, получени от промишлените производства, съдържат метални повърхности, които трябва да бъдат защитени най-вече от корозия, докато се използват. За повишаване работоспособността на техниката и удължаване на нейния живот, като един от начините се явява използването на масла с добри експлоатационни показатели. Много масла обаче се характеризират с недостатъци, като температурна неустойчивост, недостатъчно добри трибологични свойства, неприемлив вискозитет, неустойчивост към триене и износване, окислителна нестабилност, корозионогенност и др. Поради тази причина се явява като необходимост прилагането на добавки, подобряващи техните свойства. За съжаление много от добавките от една страна незначително подобряват свойствата на маслата, като от друга влошават качеството им, а от трета се явяват като екологично неприемливи. Поради тази причина търсенето на нови, биоразградими екологично чисти добавки се явява като неотложна необходимост.

ИЗЛОЖЕНИЕ

Проблемът с опазването на околната среда заема едно от водещите места в световната политика в наши дни. В тази връзка търсенето на начини за недопускане или поне намаляване на нейното замърсяване се явява като един от най-актуалните проблеми в

съвремението. Това е довело до появата на нова област от химията, свързана с екологично чистите технологии на използване на безвредни за здравето и природата вещества, както и получаването на екологично чисти продукти - “green chemistry” или преведено на български език “зелена химия”.

Разбира се, проблемът с опазването на околната среда стои на дневен ред и в съвременното земеделие, свързан от една страна с прилагането на вредни за здравето и природата препарати за растителна защита (пестициди), а от друга с използването на неразградими или трудноразградими минерални и синтетични продукти в земеделската техника. Търсенето на начини за увеличаване на живота на земеделската техника чрез прилагането на качествени масла и добавки, подобряващи техните свойства не трябва да бъде за сметка на околната среда, както и здравето на живите организми.

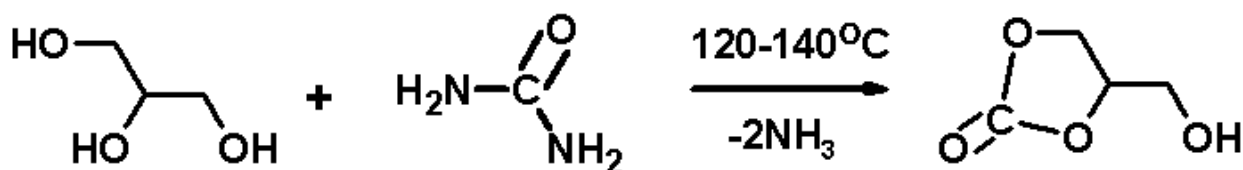
В тази връзка настоящата работа цели да допринесе за намаляване на замърсяването на околната среда чрез получаването и използването на екологично приемливи биоразградими вещества, в частност - добавки към моторни масла в земеделската техника.

Голяма част от литературните данни дават информация за добавки, съдържащи както метални йони, така и органични съединения, включващи както алифатни (наситени и ненаситени), така и ароматни производни, различни дитиофосфати и фосфоротиоати, производни на 2,5-димеркапто-1,3,4-тиадиазола, високомолекулни манихови бази, както и полимери, замърсяващи околната среда (т.е. явяващи се неразградими) (U. S. Pat. No. 2,836,564; U. S. Pat. No. 3,652,410; U. S. Pat. No. 3,749,247.)

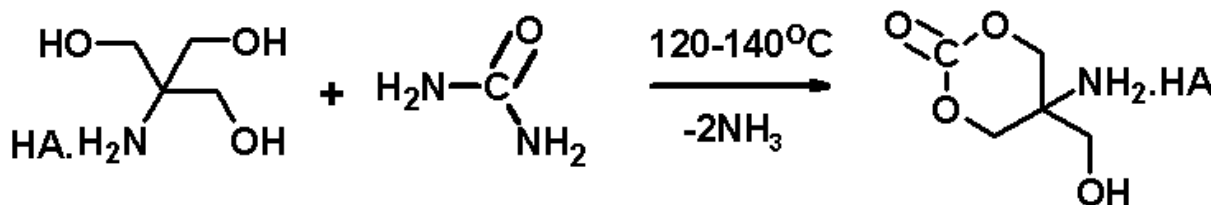
В тази връзка през последните години, търсенето на биоразградими екологично щадящи добавки към индустриалните и моторните масла е нараснало значително. Например, някои производни на олеиновата киселина, като диетаноламидфосфат на олеиновата киселина (ODAP) (Boshui, C., Nan, Z., Kai, L., Jianhua, F., 2012) и глицеролмоноолеат (U. S. Pat. No. 4,683,069) са намерили приложение като противоизносни, антифрикционни, антикорозионни и най-вече биоразградими добавки към различните видове масла. Други съединения на базата на естери на мастни карбоксилни киселини, както и на поливалентни алкохоли също намират приложение, както като основа за получаването на лубриканти, така и за получаването на добавки към тях.

Няколко автора, работейки по тази тематика, получават различни производни на мастните киселини с полиоли, оставяйки по една, две или няколко свободни функционални групи. Те осъществяват този синтез, използвайки смес от киселини с различен брой С-атоми, т.е. различна дължина на въглеродородната верига (U. S. Pat. No. 3,112,271; U. S. Pat. No. 5,658,863; U. S. Pat. No. 4,957,651). От друга страна е доказано, че амините играят роля на добавки, както за поддържане на алкалния резерв при маслата, така и като антиоксиданти и антипепелни вещества (U. S. Pat. No. 5,993,498; U. S. Pat. No. 5,840,672). За съжаление, голяма част от познатите прости амини са вредни за околната среда и човека, а сложните са освен това и трудно разградими.

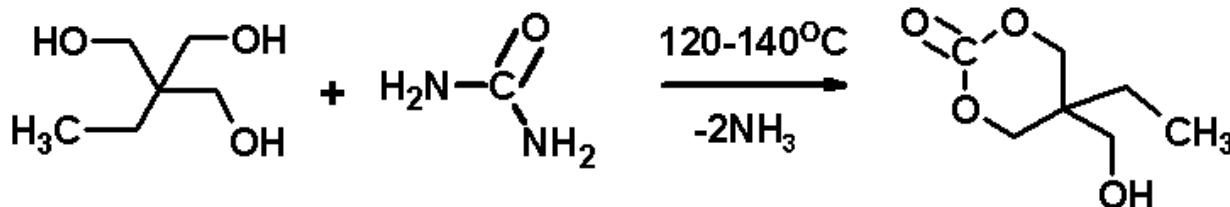
В тази връзка, комбинирайки ценните свойства на естерите и амините, нашите усилия са насочени към получаването на комплексни естери на поливалентни алкохоли и **аминоалкохоли**, стремящи се от една страна да играят ролята на антиоксиданти, антипепелни вещества и поддържащи алкалния резерв, от друга да са добре разтворими в съответните масла, а от трета страна - да бъдат биоразградими и екологично компромисни.



Фиг. 1. Реакционна схема за синтез на глицеролкарбонат



Фиг. 2. Реакционна схема за синтез на ТРИС-карбонат



Фиг. 3. Реакционна схема за синтез на триметилпропанкарбонат

Методи за синтез и анализ на глицеролкарбонат, ТРИС-карбонат и триметилпропанкарбонат.

За получаването на биоразградими екологично чисти добавки за моторните масла в земеделската техника се използват различни методи на синтез. Целта в тази връзка ще бъде синтез на смес от моно, ди- и триестери, както и амиди на поливалентни аминокohoли като екологично приемливи компоненти, понеже всяка фракция би трябвало да се характеризира с ценни свойства. За целта предварително бяха синтезирани три прекурсора, използвани като матрици за вариабилен синтез на тези добавки: глицеролкарбонат, ТРИС-карбонат и триметилпропанкарбонат. 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 (U. S. Pat. No. 6,025,504), най-високи резултати по отношение на добив и чистота на продукта бяха дадени за него. За всеки един от продуктите (глицеролкарбонат, ТРИС-карбонат и триметилпропанкарбонат), бяха сравнени резултатите от синтеза с и без катализатор*. По такъв начин получените прекурсори на добавките към моторните масла са анализирани за доказване на тяхната химическа идентичност (1H NMR, ^{13}C NMR, TLC, GC и др.)*.

* Пълните резултати относно анализа на глицеролкарбоната, ТРИС-карбоната и триметилпропанкарбоната, както и сравнителните данни при техния синтез с и без катализатор ще бъдат публикувани по-нататък.

Опитна постановка:

В тригърла колба от 1000 ml, снабдена с механична бъркалка и термометър, към 3 мола глицерол, триметилпропан и хлороводородната сол на ТРИС, при енергично разбъркване се добавят 3 мола карбамид, след което, при прилагане на протокола с използването на катализатор, внимателно на порции се прибавят 25 g цинков сулфат ($ZnSO_4$). Компонентите се смесват, след което тригърлата колба се свързва към обратен хладник, снабден с водна помпа. Така, при енергично разбъркване, реакционната смес се нагрява при температура от $120^\circ C$ до $130^\circ C$ за 6 часа, като налягането се редуцира до около 40 mbar. Отделящият се амоняк в хода на реакцията се отстранява чрез изсмукване през водната вакуумпомпа. След приключване на реакцията, реакционната смес се филтрува** и пречиства допълнително, ако е необходимо. Аликвотите са анализирани на газов хроматограф, използвайки капиллярна колона с дължина 12 метра, с тетраетиленгликол като вътрешен стандарт. Съгласно анализа на аликуотите взети в края на реакцията, добивите от продуктите са както следва:

глицеролкарбонат (47%-без катализатор, 79%-с катализатор), ТРИС-карбонат (41%-без катализатор, 68%-с катализатор) и триметилпропанкарбонат (39%-без катализатор, 74%-с катализатор)*.

** При използване на $ZnSO_4$ като катализатор

ИЗВОДИ

➤ На базата на конвенционалния органичен синтез са получени глицеролкарбонат, триметилпропанкарбонат и ТРИС-карбонат като прекурсори за синтез на биоразградими добавки на основата на естер/амид на поливалентни алкохоли.

➤ Осъществен е средномащабен синтез на глицеролкарбонат, триметило-лпропанкарбонат и ТРИС-карбонат като прекурсори/матрици за получаването на биоразградими антифрикционни добавки за моторните масла, намиращи приложение в земеделската техника. Синтезът е проведен с и без участието на катализатор. При използването на катализатор добивите са били по-високи в сравнение с реакцията, протичаща без неговото участие. Съгласно литературните данни, екипът се е спрял на използването на киселите цинкови соли: $ZnSO_4$ и $ZnCl_2$, тъй като те се явяват като най-удобен вариант за получаването на глицеролкарбонат. Поради тяхната достъпност и ниска цена, както и сравнително високите добиви на продукта, получен с тяхното каталитично участие, екипът е установил, че тези Люисови киселини са най-приемливи като катализатори в кондензационната реакция.

➤ Получените по този начин глицеролкарбонат, триметилпропанкарбонат и ТРИС-карбонат ще послужат като изходни съединения за получаването на цял клас биоразградими добавки на естерна основа, както и на основата на аминокестери и амиди.

➤ Новосинтезираните глицеролкарбонат, триметилпропанкарбонат и ТРИС-карбонат ще послужат като изходни съединения (матрици) за получаването на нови биоразградими добавки, допринасящи за „благодарната” работа на земеделската техника.

REFERENCES

- U. S. Pat. No. 2,836,564. Corrosion inhibitors and compositions, containing the same.
 U. S. Pat. No. 3,652,410. Multifunctional lubricant additive compositions and lubricating oils containing.
 U. S. Pat. No. 3,749,247. Addition of oxidation inhibitor to lubricating oil.
 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. Glycerol esters as fuel economy additives.
 U. S. Pat. No. 3,112,271. Glycerol monooleate as anti-wear additive.
 U. S. Pat. No. 5,658,863. Biodegradable branched synthetic ester base stocks and lubricants formed therefrom.
 U. S. Pat. No. 4,957,651. Mixtures of partial fatty acid esters of polyhydric alcohols and sulfurized compositions, and use as lubricant additives.
 U. S. Pat. No. 5,993,498. Polyol ester distillate fuels additive.
 U. S. Pat. No. 5,840,672. Antioxydant system for lubrication base oils.
 U. S. Pat. No. 6,025,504. Method for preparing glycerol carbonate