

УДК 661.177:62-63

Новые высокооктановые компоненты бензинов из растительного сырья

**В.Е. Тарабанько^{а,б*}, М.Ю. Черняк^а,
А.А. Морозов^а, К.Л. Кайгородов^а,
Ю.Н. Безбородов^б, Н.Ф. Орловская^б, И.В. Надейкин^б**
*^аИнститут химии и химической технологии СО РАН,
Россия, 660036, Красноярск, Академгородок, 50, стр. 24
^бСибирский федеральный университет,
Россия, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79*

Received 24.12.2013, received in revised form 14.01.2014, accepted 10.02.2014

Показана возможность прямого кислотно-каталитического алкилирования фурфурилового спирта бутанолом. Нарботаны препаративные количества бутилового и пропилового эфиров фурфурилового спирта и измерены их октановые числа ($97,4 \pm 3,2$ и $112,9 \pm 3,5$ соответственно, исследовательский метод).

Ключевые слова: биотопливо, фурфурол, фурфуроловый спирт, гемицеллюлозы, эфиры фурфурилового спирта, пропилфурфуроловый эфир, бутилфурфуроловый эфир, октановое число, бензин.

Переработка возобновляемого растительного сырья в биотоплива – интенсивно развивающаяся область химических и биотехнологических исследований, фундамент химических технологий будущего. Продукты такого типа получают либо биохимическими методами (этанол, бутанол и др.), либо химическими (продукты пиролиза, гидролиза и др.). Кислотно-каталитические процессы превращения гексозных углеводов характеризуются довольно большими скоростями по сравнению с ферментативными и узким набором продуктов (в основном 5-гидроксиметилфурфурол и левулиновая (4-кетопентановая) кислота и их эфиры [1, 2]) по сравнению с процессами пиролиза. Каталитическим гидрированием названных продуктов и их эфиров получают перспективные добавки к бензинам (2,5-диметилфуран, октановое число 119) [3, 4] и дизельным топливам (бутиллевулинат, бутилвалероат).

Биотоплива на основе фурфурола, весьма доступного продукта кислотно-каталитической конверсии пентозных углеводов, только начинают разрабатываться. Следует отметить, что сельхозотходы травянистых растений, из которых получение фурфурола наиболее эффективно, могут быть дешевле древесных отходов, из которых можно получать 5-гидроксиметилфурфурол [5]. Показана возможность синтеза 2-этоксиметилфурана (этилфурфуриловый эфир) прямым алкилированием фурфурилового спирта при 130 °С под действием цеолитного и сернокислотного катализаторов и определено его октановое число (ОЧ = 110) [6].

Пропил- и бутилфурфуриловый эфиры синтезируют алкилированием спиртов алкилгалогенидами и в качестве алкилгалогенидов используют как бутил- и пропилиодиды [7], так и фурфурилгалогениды [8].

Цель настоящей работы заключается в синтезе пропилового и бутилового эфиров фурфурилового спирта и измерении их октановых чисел.

Экспериментальная часть

В работе использовали фурфуриловый спирт (98 % основного вещества, Acros Organics), бутанол, бутил- и пропилиодиды квалификации «ЧДА».

Для определения октанового числа в качестве разбавителя брали низкооктановый бензин АИ-80-3 плотностью 0,768 г/мл с объемной долей олефиновых углеводородов – 14,8 %, ароматических – 19,8 %, без кислородсодержащих соединений, монометиламина, свинца, марганца и железа.

Пропилфурфуриловый эфир синтезировали по методике [7]. Эквимольные количества фурфурилового спирта и пропилиодида (20 и 37 г соответственно) помещали в коническую колбу объемом 250 мл, снабженную обратным холодильником. Постепенно, при перемешивании, добавляли эквимольное количество гидроксида калия (15–17 г). Далее смесь нагревали на водяной бане до 50 °С. После прекращения выделения газообразных побочных продуктов добавляли еще 30 г пропилиодида и продолжали нагревание в течение 1 ч. По завершении процесса реакцию массу промывали водой для удаления остатка фурфурилового спирта, сушили над сульфатом натрия и перегоняли под пониженным давлением. Аналогично проводили синтез бутилфурфурилового эфира. Выход пропилфурфурилового эфира 45–55 % от теории, бутилфурфурилового эфира 70–80 %. Содержание основных веществ в синтезированных продуктах не менее 95 %, по данным ГЖХ и ЯМР.

Алкилирование фурфурилового спирта бутанолом проводили в запаянных стеклянных ампулах, которые загружали в автоклав с бутанолом в качестве теплоносителя и компенсатора давления в ампулах при повышенных температурах. В ампулу загружали 2 мл раствора фурфурилового спирта (25 мол. %) в бутаноле и добавляли фосфорную кислоту (0,02 моль/л). Автоклав нагревали до 180–200 °С в течение 40 мин, выдерживали в течение 2 ч и охлаждали до комнатной температуры в течение 1 ч.

Идентификацию полученных соединений проводили методами ГЖХ-МС (хромато-масс-спектрометр Agilent 7890a с квадрупольным детектором Agilent 5975c) и ЯМР (ЯМР-спектрометр Bruker Avance III 600 MHz) Центра коллективного пользования Красноярского научного центра СО РАН. Октановые числа растворов полученных веществ в низкооктановом

бензине вычисляли исследовательским методом на универсальной установке для определения октанового числа, модель Waukesha CFR F1/F2 (США).

Результаты и обсуждение

Возможности кислотно-каталитического алкилирования фурфурилового спирта спиртами ограничены несколькими препятствиями: во-первых, его конверсией в левулиновую кислоту, протекающей в качестве основного процесса при температурах около 100 °С [9], во-вторых, полимеризацией и, наконец, термодинамическими ограничениями. Для преодоления этих препятствий можно применять повышенные температуры, малоиспользуемые в традиционном органическом синтезе. Так, при 130–150 °С выходы этилфурфурилового эфира в растворе этанола достигают 30–50 мол. % [6], что близко к результатам алкилирования алкилиодидами [7].

Нами установлены возможности получения бутилфурфурилового эфира прямым кислотно-каталитическим взаимодействием спиртов при 180–200 °С. Достигнутые выходы продуктов превышают 35 % и будут повышены в ходе дальнейших работ. Следует отметить, что данный подход, безусловно, превосходит такие показатели традиционного синтеза алкилфурфурилового эфиров через галогенпроизводные, как цена реагентов и трудоемкость.

Изучены возможности применения бутилфурфурилового и пропилфурфурилового эфиров в качестве высокооктановых компонентов бензина. Октановое число эфиров оценивали по приросту октанового числа их растворов в бензине, предполагая линейную связь между массами компонентов в растворе и октановым числом раствора по уравнению

$$\text{ОЧ}_x = (\text{ОЧ}_{\text{р-р}} * (m_x + m_6) - \text{ОЧ}_6 m_6) / m_x,$$

где ОЧ_x и ОЧ_6 – октановое число исследуемого вещества и бензина соответственно, $\text{ОЧ}_{\text{р-р}}$ – октановое число раствора вещества в бензине, m_x и m_6 – масса исследуемого вещества и бензина.

В табл. 1 представлены полученные результаты. Результаты измерения октанового числа толуола совпадают с литературными данными (115,7 [10]) в пределах точности эксперимента. Октановые числа бутилфурфурилового и пропилфурфурилового эфиров имеют значения $97,4 \pm 3,2$ и $112,9 \pm 3,5$ соответственно.

Полученные значения октановых чисел весьма высоки и по этому критерию могут претендовать на роль высокооктановых компонентов бензина. Исследуемые эфиры являются относи-

Таблица 1. Результаты определения октановых чисел (ОЧ) бутилфурфурилового (БФЭ) и пропилфурфурилового (ПФЭ) эфиров, а также толуола исследовательским методом

Вещество	Масса, г	Объем, мл	ОЧ раствора	ОЧ вещества	
БФЭ	58,87	60,0	$77,8 \pm 0,5$	$97,4 \pm 3,2$	
ПФЭ	53,55	55,0	$79,6 \pm 0,5$	$112,9 \pm 3,5$	
Толуол	43,5	50	$78,8 \pm 0,6$	$113,9 \pm 4,2$	
Бензин исходный	До 500 мл	До 500 мл	$74,4 \pm 0,5$	$74,4 \pm 0,5$	

тельно тяжелыми, но они попадают в диапазон температур выкипания бензинов: температуры кипения пропилового и бутилового эфиров фурфурилового спирта составляют 170 и 180 °С соответственно. Таким образом, полученные результаты могут быть очередной ступенью для перевода технологий производства моторных топлив от нефтяного сырья к возобновляемому растительному, т.е. к технологиям «зеленой химии».

Авторы признательны Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку работы, грант № 13-03-00754.

Авторы благодарят инженера СФУ А.А. Чумакова за проведение измерений октановых чисел.

Список литературы

1. Тарабанько В.Е., Черняк М.Ю., Кузнецов Б.Н., Захарова О.В. Исследование процессов кислотно-каталитической дегидратации углеводов в присутствии бутанола при умеренных температурах // Химия растительного сырья. 2002. № 2. С. 5 – 15.
2. Тарабанько В.Е., Черняк М.Ю., Первышина Е.П., Пешкова Е.С., Коропачинская Н.В. Исследование процессов кислотно-каталитической дегидратации сахарозы в присутствии бутанола при умеренных температурах в проточных условиях // Химия растительного сырья. 2002. № 3. С. 61 – 69.
3. Roman-Leshkov Y., Barret C.J., Liu Z.Y., Dumesic J.A. Production of Dimethylfuran for Liquid Fuels from Biomass-derived Carbohydrate // Nature. 2007. Vol. 447. P. 982-986.
4. Alonso D.M., Bond J.Q., Dumesic J.A. Catalytic conversion of biomass to biofuels // Green Chem. 2010. V. 12. P. 1493–1513.
5. Варфоломеев С.Д., Моисеев И.И., Мясоедов Б.Ф. Энергоносители из возобновляемого сырья // Химические аспекты. Вестник РАН. 2009. Т. 79. № 7. С. 595- 604.
6. Lange J.-P., Evert van der Heide, Jeroen van Buijtenen, Price R. Furfural – A Promising Platform for Lignocellulosic Biofuels // ChemSusChem. 2012. 5. 150 – 166.
7. L. von Wissell, Tollens B. XXXIII. Ueber den Furfur- oder Furalkohol und einige Derivate desselben // Justus Liebigs Annalen der Chemie. 1893. V. 272. Iss. 3. P. 291–306.
8. Zanetti J.E. Alpha Furfuryl Ethers // J. Am. Chem. Soc. 1927. 49 (4), P. 1065–1067.
9. Тимохин, Б.В., Баранский В.А., Елисеева Г.Д. Левулиновая кислота в органическом синтезе // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 1. С. 80 – 93.
10. Гуреев А.А., Жоров Ю.М., Смидович Е.В. Производство высокооктановых бензинов. М.: Химия, 1981. 224 с.

New Gasoline Components of High Octane Number Made of Plant Raw Materials

**Valery E Tarabanko^{a,b},
Mikhail Yu. Chernyak^a, Andrey A. Morozov^a,
Konstantin L. Kaygorodov^a, Yury N. Bezborodov^b,
Nina F. Orlovskaya^b and Ivan V. Nadeykin^b**

*^aInstitute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
50-24 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia*

*^bSiberian Federal University,
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041, Russia*

The possibility of the acid-catalyzed furfuryl alcohol alkylation with butanol is demonstrated. Preparative quantity of butyl furfuryl ether and propyl furfuryl ether are obtained and their research octane numbers are measured ($97,4 \pm 3,2$ u $112,9 \pm 3,5$, correspondingly).

Keywords: biofuels, furfural, furfuryl alcohol, hemicelluloses, furfuryl ethers, propyl furfuryl ether, butyl furfuryl ether, octane number, gasoline.
