

УДК 547.421+662.75

4-АЦЕТИЛИМИДАЗОЛЫ — НОВЫЙ ТИП ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ АНТИДЕТОНАЦИОННЫХ ПРИСАДОК К МОТОРНЫМ ТОПЛИВАМ

© 2024 г. Е. Б. Ковалева^{1,*}, С. Г. Дьячкова¹, А. А. Ганина¹,
А. Г. Львов^{1,2}, А. В. Степанов¹

¹Иркутский национальный исследовательский технический университет, Иркутск, 664074 Россия

²Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Иркутск, 664033 Россия

*E-mail: KOvalevaEB@yandex.ru

Поступила в редакцию 11 декабря 2023 г.

После доработки 20 марта 2024 г.

Принята к публикации 20 июля 2024 г.

Исследование посвящено поиску новых антидетонационных присадок к моторным топливам. Впервые в качестве присадок были использованы 4-ацетилимидазолы, сочетающие в себе оксигенатный и азотсодержащий структурные фрагменты, характерные для октанповышающих соединений. Установлено, что исследуемые соединения обладают достаточно высокими октановыми числами смешения по исследовательскому методу (ОЧИ), близкими к показателю для N-метиланилина и превышающими таковые для N-содержащих гетероциклов и карбонильных соединений, что можно объяснить внутримолекулярным синергетическим эффектом двух октанповышающих структурных фрагментов в молекуле 4-ацетилимидазола. Показано, что добавка 4-ацетилимидазолов в количестве 0.15 мас. % к тяжелому риформату позволяет без дополнительных энергетических затрат повысить его ОЧИ до 1.5 единиц и получить на его основе автомобильный бензин марки АИ-100-К5. Более высокая удельная теплота сгорания исследуемых 4-ацетилимидазолов по сравнению с таковой для известных октанповышающих присадок (диметилкетона, метил-трет-бутилового эфира, N-метиланилина) обеспечит высокую энергоэффективность топлива и снижение его расхода. Показано, что 4-ацетилимидазолы могут являться перспективными полифункциональными присадками к автомобильному бензину для улучшения его экологических и эксплуатационных характеристик.

Ключевые слова: 4-ацетилимидазолы, полифункциональные присадки, антидетонационные свойства, октановое число смешения, теплота сгорания, расход топлива

DOI: 10.31857/S0028242124020065, **EDN:** NCOXXM

В настоящее время в нефтеперерабатывающей промышленности для улучшения экологических и эксплуатационных свойств автомобильных бензинов используют большое количество синтетических присадок и добавок к моторным топливам: многофункциональных, антидетонационных, моющих, антиокислительных и др. Многофункциональные присадки обычно представляют собой смесь различных по направленности свойств соединений. Наиболее распространенными являются оксигенатные присадки к автобензинам: спирты, ацетали, простые и сложные эфиры [1–5]. Действие оксигенатов в первую очередь направлено на увеличение

полноты сгорания топлива, а их термодинамические характеристики обеспечивают детонационную стойкость за счет оптимизации коэффициента распределения детонационной стойкости бензина. После запрета на применение в качестве антидетонационной присадки к моторным топливам N-метиланилина внимание исследователей было направлено на создание композиций на основе ароматических аминов и азотсодержащих гетероциклов [6–10]. В этих работах обнаружены антидетонационные свойства соединений ряда бензимидазола, пиперидина и азапана, добавка которых в бензин ~1.0% резко снижает количество вредных выхлопных газов,

дает повышение октановых чисел при низких оборотах и не приводит к большому расходу бензина. Механизм действия азотсодержащих присадок к топливам заключается в том, что присадка замедляет предпламенные реакции в камере сгорания, что приводит к увеличению детонационной стойкости моторных топлив [8]. Более того, азотсодержащие соединения обладают антикоррозионными свойствами и могут использоваться как ингибиторы коррозии в топливах [10]. В связи с вышесказанным, очевидной становится актуальность создания полифункциональных присадок для моторных топлив на базе одного соединения, наличие в молекуле которого двух и более фрагментов, способных априори улучшать различные эксплуатационные характеристики топлив, несомненно, является перспективной задачей не только молекулярного дизайна, но и изучения комплементарности разных по действию функциональных групп и фрагментов одной молекулы на эксплуатационные характеристики автобензинов.

Цель настоящей работы — поиск новых антидетонационных присадок к моторным топливам.

Для достижения поставленной цели синтезированы производные 4-ацетилимидазола и проведена оценка их влияния на эксплуатационные и экологические свойства моторных топлив и их компонентов.

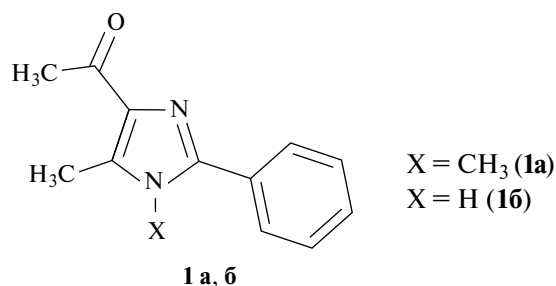
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записаны при температуре 20–22°C на приборе Bruker-DPX-400 с рабочей частотой 400.13 и 100.62 МГц (США), растворители — CDCl_3 либо $\text{DMSO}-d_6$. Масс-спектры регистрировали на приборе Shimadzu GCMS-QP5050A (США) с прямым вводом образца в ионный источник и ионизацией электронами (ИЭ, 70 эВ). Элементный анализ выполняли на анализаторе Flash EA 1112 Series.

Исследование углеводородного состава проводили методом капиллярной газовой хроматографии по ГОСТ 52714¹ на приборе Agilent 6890 на капиллярной колонке HP-1 длиной 100 м и внутренним диаметром 0.25 мм с нанесенной

неподвижной фазой (100% метилсиликон), предколонка — полая капиллярная колонка (внутренний диаметр 0.25 мм, длина от 1 до 4 м из кварцевого стекла в составе 5% фенила и 95% диметилполисилоксана), температуру колонок изменяли со скоростью 5°C/мин от 5 до 50°C, затем со скоростью 1.5°C/мин до 200°C, пламенно-ионизационный детектор, температура детектора — 250 °C, газ-носитель — гелий.

1,5-Диметил-2-фенил-4-ацетилимидазол (**1a**) и 5-метил-2-фенил-1*H*-4-ацетил-имидазол (**1b**) (далее — 4-ацетилимидазолы) были синтезированы нами исходя из 3-(гидроксиимино)пентан-2,4-диона и бензиламина по методике [11].



В работе использовали коммерчески доступные реагенты и растворители зарубежного и отечественного производства. Ход реакций получения соединений **1a, б** по методу [11] контролировали методом ТСХ (реактивы Merck Silicagel 60 F₂₅₄, Германия), проявление УФ светом 365 и 254 нм.

1,5-Диметил-2-фенил-4-ацетилимидазол (1a): Т. пл. 200–202°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 7.52–7.55 м (2H), 7.47–7.37 м (3H), 3.51 с (3H), 2.56 с (3H), 2.55 с (3H). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 196.52, 146.64 (2C_{гетероцикла}), 136.70, 135.80, 130.24, 129.24, 129.15, 128.72 (6C_{ароматич}), 31.64 (CH₃), 27.54 (CH₃), 10.64 (CH₃). Масс-спектр ИЭ m/z : 214 [$\text{M}]^{+}$ (100%), 213 [$\text{M}-\text{H}]^{+}$ (66.96%), 199 [$\text{M}-\text{CH}_3]^{+}$ (97.65%). Найдено, %: C 72.87; H 6.59; N 13.07. C₁₃H₁₄N₂O. Вычислено, %: C 72.61; H 6.62; N 12.97.

5-Метил-2-фенил-1*H*-4-ацетил-имидазол (1b): Т. пл. 124–125°C. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 12.84 с (1H), 7.80–7.90 м (2H), 7.43–7.49 м (2H), 7.34–7.40 м (1H), 2.51 с (3H), 2.46 с (3H). Спектр ЯМР ^{13}C ($\text{DMSO}-d_6$), δ , м.д.: 195.15, 144.02

¹ГОСТ Р 52714-2018. Бензины автомобильные. Определение индивидуального и углеводородного состава методом капиллярной газовой хроматографии. М.: Стандартинформ, 2007. С. 23.

(2C_{гетероцикла}), 137.22, 135.36, 129.18, 125.50 (6C_{ароматич.}), 27.56 (CH₃), 11.74 (CH₃). Масс-спектр ИЭ m/z : 200 [M]⁺⁺ (60%), 185 (100%) [M–CH₃]⁺, 130 (27%). Найдено, %: С 71.98; Н 6.04; N 13.99. C₁₂H₁₂N₂O. Вычислено, %: С 71.06; Н 6.07; N 13.59.

Октановое число исследователем методом (ОЧИ) определяли по ГОСТ 8226-2015². В качестве стандартного одноцилиндрового двигателя использовали установки отечественного производства типа УИТ-85. ОЧИ смешения [12] рассчитывали по формуле:

$$\text{ОЧИ}_{\text{см}} = \frac{\text{ОЧИ}_{\text{база + добавка}} - \text{ОЧИ}_{\text{базы}} \omega_{\text{базы}}}{\omega_{\text{добавки}}},$$

где ОЧИ_{см} — ОЧ смешения добавки; ОЧИ_{база+добавка} — ОЧ, определенное по исследовательскому методу базовой основы; ОЧИ_{базы} — ОЧ базовой основы; $\omega_{\text{базы}}$ — массовая доля базовой основы; $\omega_{\text{добавки}}$ — массовая доля добавки.

Отбор проб нефтепродуктов осуществляли согласно требованиям ГОСТ 2517-2012³.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Оценка влияния синтезированных 4-ацетилимидазолов (**1a**, **б**) на октановое число (ОЧ) проводилась на базовом топливе (БТ), в качестве которого была выбрана базовая основа автомобильного бензина экологического класса К5 марки АИ-92-К5 (табл. 1, 2), а также на тяжелом риформате — продукте фракционирования катализата процесса риформинга (табл. 2) [13].

Сочетание в молекулах **1a**, **б** карбонильной группы и азотсодержащего гетероцикла позволило предположить наличие не только антидетонационной активности исследуемых соединений, но и внутримолекулярного синергетического эффекта оксигенатной и азотсодержащей функций. Действительно, добавление 1.0 мас. % соединения **1a** в базовую основу бензина АИ-92-К5 обеспечивает прирост ОЧИ на 1.6 ед. (табл. 3, опыт 3). Использование соединения **1a** в качестве добавки в количестве 2.0 мас. % позволило повысить ОЧ топлива на 2.7 ед., что значительно превышает результаты при использовании в качестве добавки ацетона, пиперидина (табл. 3, опыты 4–6) и сравнимо с результатом действия N-метиланилина (табл. 3, опыты 4, 7). Рассчитанное на основании полученных данных ОЧИ смешения для соединения **1a** сопоставимо с таковым для N-метиланилина [14, 15] и превышает данный показатель для кетонов и азотсодержащих гетероциклов (табл. 3).

Таблица 1. Компонентный состав базового топлива (БТ)

№ п/п	Наименование компонента	Массовая доля компонента, мас. %
1	Тяжелый риформат	33.9
2	Изомеризат легкой прямогонной нефти	35.5
3	Рафинат фракции углеводородов C ₄	3.8
4	Фракция НК-130°C зашелоченная	26.8

Таблица 2. Углеводородный состав* базового топлива, автомобильного бензина АИ-92-К5 и тяжелого риформата, мас. %

№ п/п	Продукт	n-Парафины	изо-Парафины	Олефины	Нафтены	Арены	Оксигенаты	Неидентифицированные
1	Базовое топливо	15.85	36.87	0.79	2.98	43.17	—	0.34
2	АИ-92-К5	13.59	37.25	0.84	3.32	41.38	3.22	0.40
3	Тяжелый риформат	5.44	16.96	0.21	3.40	73.74	—	0.25

* углеводородный состав определен методом капиллярной газовой хроматографии.

² ГОСТ 8226. Топливо для двигателей. Исследовательский метод определения октанового числа. М.: Стандартинформ, 2016. С. 32.

³ ГОСТ 2517-2012. Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб. М.: Стандартинформ, 2014. С. 31.

Таблица 3. Антidetонационные характеристики (ед.) исследуемых образцов топлив¹

№ опыта	Образец	ОЧИ, ед.	Прирост ОЧИ относительно АИ-92-К5, ед.	Прирост ОЧИ относительно БТ, ед.	ОЧИ смешения, ед.
1	АИ-92-К5	92.2	—	1.0	—
2	Базовое топливо (БТ)	91.2	—	—	—
3	БТ + 1.0 мас. % соед. 1a	92.8	0.6	1.6	251.2
4	БТ + 2.0 мас. % соед. 1a	93.9	1.7	2.7	361.2
5	БТ + 1.0 мас. % ацетона	92.3	0.1	1.1	201.2
6	БТ + 1.0 мас. %, присадка — N-содержащий гетероцикл [10]	92.7	0.5	1.5	241.2
7	БТ + 1.0 мас. %, N-метиланилина	94.2	2.0	3.0	391 [14, 15]

Примечание: ¹представленные в табл. 3 значения октановых чисел получены по результатам трех измерений.

Таблица 4. Октановые числа¹ тяжелого риформата при вовлечении 4-ацетилимидазолов (**1a**, **б**) в количестве 0.15 мас. %

№ опыта	Присадка	ОЧИ, ед.	Прирост ОЧИ, ед.
1	Без присадки	98.5	—
2	1a	99.9	1.4
3	1б	100.0	1.5

Примечание: ¹представленные в табл. 4 значения октановых чисел получены по результатам трех измерений.

Тяжелый риформат является одним из основных высокооктановых компонентов автомобильного бензина, и получается в процессе фракционирования катализатора процесса риформинга бензиновых фракций. Технологический поток тяжелого риформата характеризуется высоким содержанием ароматических углеводородов и имеет исследовательское октановое число 98.5 ед. Однако для выпуска автомобильного бензина марки АИ-100-К5 необходим тяжелый риформат с ОЧИ не менее 99.5. Ранее нами было показано, что использование известных антидетонационных добавок для повышения ОЧ тяжелого риформата не дает необходимого результата, а требуется корректировка технологического режима процесса каталитического риформинга [13]. Нами установлено, что добавка к тяжелому риформату соединений **1a**, **б** в количестве 0.15 мас. % обеспечивает высокий прирост ОЧИ на 1.4–1.5 ед., позволяя по-

лучить тяжелый риформат заданного качества (табл. 4, опыты 2, 3), использование которого при компаундировании моторных топлив дает возможность производить автомобильный бензин марки АИ-100-К5 требуемого качества.

Не менее важный эксплуатационный показатель двигателя — расход топлива, на который оказывает значительное влияние его теплота сгорания. Для синтезированных гетероциклов **1a**, **б** была рассчитана их удельная теплота сгорания [16] и проведено сравнение данной технической характеристики с таковой для известных присадок ряда оксигенатов (рис. 1, столбики *a*, *б*, *в*) и монометиланилина (рис. 1, столбик *г*). Установлено, что расчетная теплота сгорания 4-ацетилимидазолов **1a**, **б**, сочетающих в молекуле оксигенатную и азотсодержащую функцию, почти в два раза больше (рис. 1, столбики *д*, *е*),

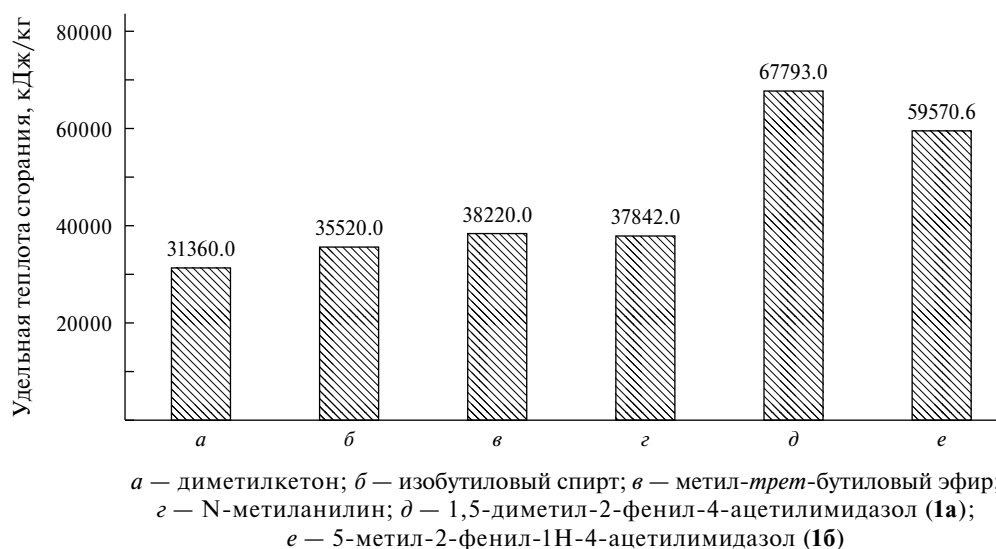


Рис. 1. Удельная теплота сгорания соединений, применяемых в качестве октанповышающих добавок в моторные топлива.

чем у оксигенатов и N-метиланилина. Следовательно, добавка 4-ацетилимидазолов повышает энергоэффективность топлива и снижает его расход по сравнению с этими показателями для автобензинов с добавкой самых известных антидетонационных присадок.

Таким образом, исследованные 4-ацетилимидазолы характеризуются достаточно высокими ОЧ смешения по исследовательскому методу, высокой удельной теплотой сгорания и могут являться перспективными полифункциональными присадками к автомобильному бензину для улучшения его экологических и эксплуатационных характеристик.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Синтез 4-ацетилимидазолов выполнен при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Научно-образовательного центра уровня “Байкал” (номер госзадания FZZS-2024-0001).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Ковалева Екатерина Борисовна, аспирант Иркутского национального исследовательского технического университета,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-7996-9812>.

Дьячкова Светлана Георгиевна, д.х.н., профессор Иркутского национального исследовательского технического университета,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-6091-3077>.

Ганина Анна Александровна, к.т.н., Иркутский национальный исследовательский технический университет,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-9140-9431>.

Львов Андрей Геннадьевич, д.х.н., Иркутский национальный исследовательский технический университет,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-2951-2651>.

Степанов Андрей Витальевич, аспирант Иркутского национального исследовательского технического университета,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-5478-0485>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Брагинский О.Б. Альтернативные моторные топлива: мировые тенденции и выбор для России //

- Российский химический журн. 2008. Т. 52. № 6. С. 137–146.
2. Максимов А.Л., Нехаев А.И., Рамазанов Д.Н. Простые эфиры и ацетали – перспективные продукты нефтехимии из возобновляемого сырья // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 1. С. 3–24.
<https://doi.org/10.7868/S0028242115010104>
[Maksimov A.L., Nekhaev A.I., Ramazanov D.N. Ethers and acetals, promising petrochemicals from renewable sources // Petrol. Chemistry. 2015. V. 55. № 1. P. 3–24.
<https://doi.org/10.1134/S0965544115010107>].
 3. Опарина Л.А., Колыванов Н.А., Гусарова Н.К., Сапрыгина В.Н. Оксигенатные добавки к топливу на основе возобновляемого сырья // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2018. Т. 8. № 1. С. 19–34.
<https://doi.org/10.21285/2227-2925-2018-8-1-19-34>
 4. Abou-Rachid H. Bonneviot L., Xu G., Kaliaguine S. On the correlation between kinetic rate constants in the auto-ignition process of some oxygenates and their cetane number: a quantum chemical study // J. Molecular Structure: Theochem. 2003. V. 621. I. 3. P. 293–304.
[https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(02\)00676-0](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(02)00676-0)
 5. Опарина Л.А., Колыванов Н.А., Ганина А.А., Дьячкова С.Г. Арилбутилацетали – октаноповышающие оксигенатные добавки к моторным топливам // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 1. С. 148–153.
<https://doi.org/10.31857/S0028242120010104>
[Oparina L.A., Kolyvanov N.A., Ganina A.A., D'yachkova S.G. Aryl butyl acetals as oxygenate octane-enhancing additives for motor fuels. Petrol. Chemistry. 2020. V. 60. № 1. P. 134–139.
<https://doi.org/10.1134/S0965544120010107>]
 6. Куртбеков Н.А. Синтез и технология перспективных антидетонаторов на основе 2-замещенных бензазолов // Автореферат диссертации. Узбекский гос. технологический университет. Ташкент, 2000.
<https://tekhnosfera.com/sintez-i-tehnologiya-perspektivnyh-antidetektorov-na-osnove-2-zameschen-nuyh-benzazolov> (дата обращения 20.11.2023).
 7. Мин Жин, Жангю Ю., Янкин Ксиа. Электрохимическое и спектроэлектрохимическое исследование анилина в органической среде и механизма его антидетонационного действия // Электрохимия. 2006. Т. 43. № 9. С. 1071–1076.
 8. Скобелев В.Н., Беляков А.В., Хотунцова С.В. К механизму действия аминов как присадок, увеличивающих детонационную стойкость моторных топлив // Химия и химическая технология – органический синтез и биотехнология. 2013. № 19 (45). С. 071–074.
 9. Тургунов И.И., Нуркулов Ф.Н., Джалилов А.Т. Получение азотсодержащих органических присадок повышающих октановое число бензина // Universum: технические науки. 2021. № 11-4 (9). С. 83–86.
<https://doi.org/10.32743/UniTech.2021.92.11.12652>
 10. Али Рана, Филип Сорин Василе. Патент GB № WO2017/137519 AI. 17.08.2017. PCT/EP2017/052931 dated 09.02.2017.
 11. Veronese A.C., Cavicchioni G., Servadio G., Vecchia-ti G. An efficient and mild synthesis of highly substituted imidazoles // J. Heterocyclic Chem. 1980. V. 17. P. 1723–1724.
 12. Ковалева Е.Б., Ганина А.А., Дьячкова С.Г., Артемьева Ж.Н., Гершпигель Т.Н. Патент № RU 2793147 C2. 29.03.20023 Бюл. № 10. Заявка № 2021124081 от 11.08.2021.
 13. Ковалева Е.Б., Дьячкова С.Г., Ганина А.А., Артемьева Ж.Н., Кузора И.Е., Гершпигель Т.Н., Коваленко М.В. Оптимизация технологии каталитического риформинга с целью получения бензина марки АИ-100-К5 // Химия в интересах устойчивого развития. 2024. Т. 32. № 1. С. 52–60.
<https://doi.org/10.15372/KhUR2024530>
[Kovaleva E.B., Dyachkova S.G., Ganina A.A., Artemyeva Zh.N., Kuzora I.E., Hershpiigel T.N., Kovalenko M.V. Optimisation of Catalytic Reforming Technology to Obtain AI-100-K5 Gasoline. Chemistry for Sustainable Development. 2024. V. 32. № 1. P. 50–58.
<https://doi.org/10.15372/CSD202453>]
 14. Электронный песчур <http://prisadka.com/n-metilanolin-mma-monometilanolin/> (дата обращения 15.11.2023)
 15. Капустин В.М. Технология производства автомобильных бензинов. М.: Химия, 2015. С. 256.
 16. Перельман В.И. Краткий справочник химика: Справочник. М.: Химия, 1965. С. 620.