

УДК 547.27:547.426:665.7.038

## Synthesis and Anti-Knock Properties of Furfural Derivatives

Valery E. Tarabanko<sup>\*a,b</sup>,  
Mikhail Y. Chernyak<sup>a</sup>, Konstantin L. Kaygorodov<sup>a</sup>,  
Nina F. Orlovskaya<sup>b</sup>, Andrey A. Morozov<sup>a</sup>,  
Alexander A. Kondrasenko<sup>a</sup> and Yuriy N. Bezborodov<sup>b</sup>  
<sup>a</sup>*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS  
FRC "Krasnoyarsk Science Center SB RAS"  
50/24 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia*  
<sup>b</sup>*Siberian Federal University  
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041, Russia*

Received 20.02.2016, received in revised form 04.04.2016, accepted 30.05.2016

*Research octane numbers (RON) of the furfural diethyl acetal and furfurylamine solutions in straight-run gasoline were measured, and the linear dependences between the solution octane numbers and concentrations of furfural derivatives were found. Blending research octane numbers (BRON) for furfural diethyl acetal (106.0±3.8) and furfurylamine (193.5±7.7) are calculated. A novel method of syntheses of furfural diethylacetal by the direct interaction of the alcohol and the aldehyde is developed. To shift the reaction equilibrium a water vapour from gas phase over the reaction mass is removed by calcium oxide. Oxidative stability of the furfurylamine solutions in straight-run gasoline (test for induction period) was estimated. It corresponds to the GOST 2084-77 conditions at the furfurylamine concentrations less than 5 wt. % and exceeds value of 1000 min.*

*Keywords: biofuels, furfural diethyl acetal, furfural, furfurylamine, blending research octane number (BRON), straight-run gasoline.*

DOI: 10.17516/1998-2836-2016-9-2-221-229.

© Siberian Federal University. All rights reserved  
\* Corresponding author E-mail address: veta@icct.ru

## Синтез и антидетонационные свойства производных фурфурола

**В.Е. Тарабанько<sup>а,б</sup>, М.Ю. Черняк<sup>а</sup>,  
К.Л. Кайгородов<sup>а</sup>, Н.Ф. Орловская<sup>б</sup>,  
А.А. Морозов<sup>а</sup>, А.А. Кондрасенко<sup>а</sup>, Ю.Н. Безбородов<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>Институт химии и химической технологии СО РАН  
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»

Россия, 660036, Красноярск, Академгородок, 50/24

<sup>б</sup>Сибирский федеральный университет

Россия, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79

---

*Исследовательским методом оценены октановые числа растворов диэтилацетала фурфурола и фурфуриламина в прямогонном бензине и установлены линейные зависимости октанового числа растворов изученных веществ от их концентрации. Рассчитаны октановые числа смешения диэтилацетала фурфурола (106,0±3,8) и фурфуриламина (193,5±7,7). Предложен новый метод препаративного синтеза диэтилацетала фурфурола прямым взаимодействием спирта и альдегида. Для смещения равновесия реакции пары воды из газовой фазы над раствором реагирующих веществ удаляются оксидом кальция. Оценена окислительная стабильность растворов фурфуриламина в прямогонном бензине: по показателю «индукционный период» (более 1000 мин) она соответствует требованиям ГОСТ 2084-77 при концентрации фурфуриламина менее 5 мас. %.*

*Ключевые слова: биотоплива, фурфурол, диэтилацеталь фурфурола, фурфуриламин, октановое число смешения, прямогонный бензин.*

---

### Введение

Разработка методов получения биотоплив из возобновляемого растительного сырья – интенсивно развивающаяся область химических и биотехнологических исследований, важная перспектива 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 сравнительно большими скоростями по сравнению с ферментативными и узким набором продуктов (в основном 5-гидроксиметилфурфурол, леулиновая (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 (бутиллеулинат, бутилвалероат).

Биотоплива на основе фурфурола, получаемого кислотно-каталитической конверсией пентозных углеводов, например сельхозотходов травянистых растений, могут быть дешевле древесных отходов, из которых можно получать 5-гидроксиметилфурфурол [5]. Это одна из

причин активного развития исследований по переработке фурфуrolа в продукты топливного назначения. Показана возможность синтеза 2-этоксиметилфурана (этилфурфуриловый эфир) с выходом 30–50 % каталитическим алкилированием фурфурилового спирта и определено его октановое число (ОЧ 110) [6]. По единичным экспериментальным точкам оценена детонационная стойкость фурфурилового спирта (ОЧ 134) [7], пропил- и бутилфурфуриловых эфиров (ОЧ 112 и 98 соответственно), ацеталей фурфуrolа [8, 9] и фурфуриламина [10]. Перспективный продукт гидрирования фурфуrolа, 2-метилфуран (ОЧ 131), в смеси с бензином успешно прошел дорожные испытания [3].

Показаны возможности применения в качестве высокооктановых компонентов кеталей глицерина и арабинозы, несмотря на их очень низкую летучесть [11, 12]. Хорошо известна антидетонационная присадка монометиланилин (ММА) [13]. Фурановые аналоги таких соединений, например диэтилацеталь и этиленгликольацеталь фурфуrolа, по температурам кипения попадают в диапазон кипения бензиновых фракций, но изучение их антидетонационных свойств только начато [8, 9].

Цель настоящей работы заключается в оценке влияния концентрации производных фурфуrolа, его диэтилацетала и фурфуриламина на детонационные свойства прямогонного бензина.

### Экспериментальная часть

В работе использовали фурфуrol и фурфуриламин (98 % основного вещества, Асгос Organics). Для определения октанового числа в качестве разбавителя применяли фракцию прямогонного бензина со следующими характеристиками: октановое число по исследовательскому методу 49,0, плотность 0,702 г/мл, массовая доля серы 0,004 %, температура начала и конца кипения 96 и 185 °С соответственно, пределы перегонки 10, 50 и 90 % – 107, 121 и 155 °С соответственно. Кривая выкипания бензина представлена на рис. 1.

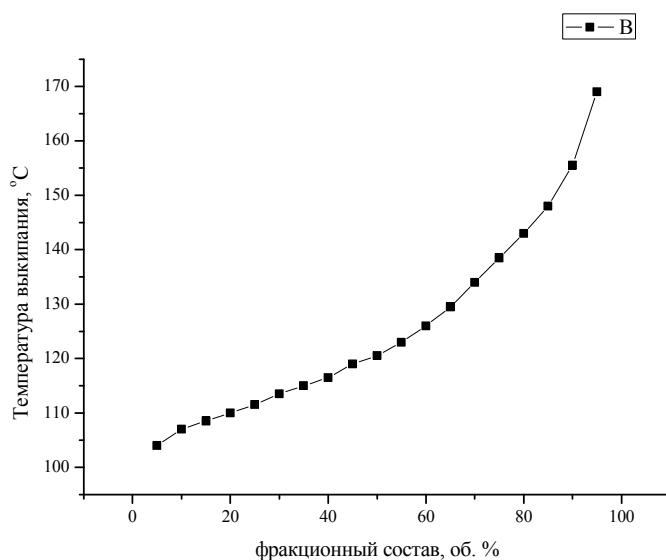


Рис. 1. Кривая выкипания прямогонного бензина при 732 торр

Диэтилацеталь фурфурола (ДЭАФ) получали двумя способами – взаимодействием фурфурола с ортоэтилформиатом [14] и прямым взаимодействием фурфурола с этанолом. Для сдвига равновесия в последнем случае раствор фурфурола в этаноле (1 : 3 моль/моль) выдерживали при комнатной температуре в эксикаторе, на дно которого помещали оксид кальция в качестве водоотнимающего средства, в течение 30–90 сут.

Идентификацию полученных соединений проводили методами ГЖХ-МС (хромато-масс-спектрометр Agilent 7890a с квадрупольным детектором Agilent 5975с) и ЯМР (ЯМР-спектрометр Bruker Avance III 600 MHz) Центра коллективного пользования Красноярского научного центра СО РАН. Октановые числа растворов полученных веществ в прямогонном бензине определяли исследовательским методом на универсальной установке для определения октанового числа, модель Waukesha CFR F1/F2 (США).

Окислительную стабильность растворов ДЭАФ и фурфуриламина определяли на установке SETA AUTO oxidation control unit Stanhope-SETA U.K., model 15450-3 U при 100 °С и начальном давлении кислорода 700 кПа (20 °С). За индукционный период принимали промежуток времени от момента погружения автоклава в разогретый заполненный маслом термостат до точки перегиба зависимости давления в автоклаве от времени.

### Результаты и их обсуждение

**Характеристики прямогонного бензина.** Используемая в настоящей работе фракция прямогонного бензина почти не содержит легких фракций и имеет температуры начала и конца кипения 96 и 185 °С соответственно (рис. 1).

Спектр протонного магнитного резонанса бензина (рис. 2) позволяет оценить содержание протонов ароматических углеводородов в нем, которое составляет 2,0 %. Грубые оценки массового содержания ароматических соединений в бензине можно сделать на основании простейшей модели двухкомпонентного состава ксилол – октан, и эта оценка дает около 8 мас. % ароматических веществ. Параксилол в бензине регистрируется также хромато-масс-

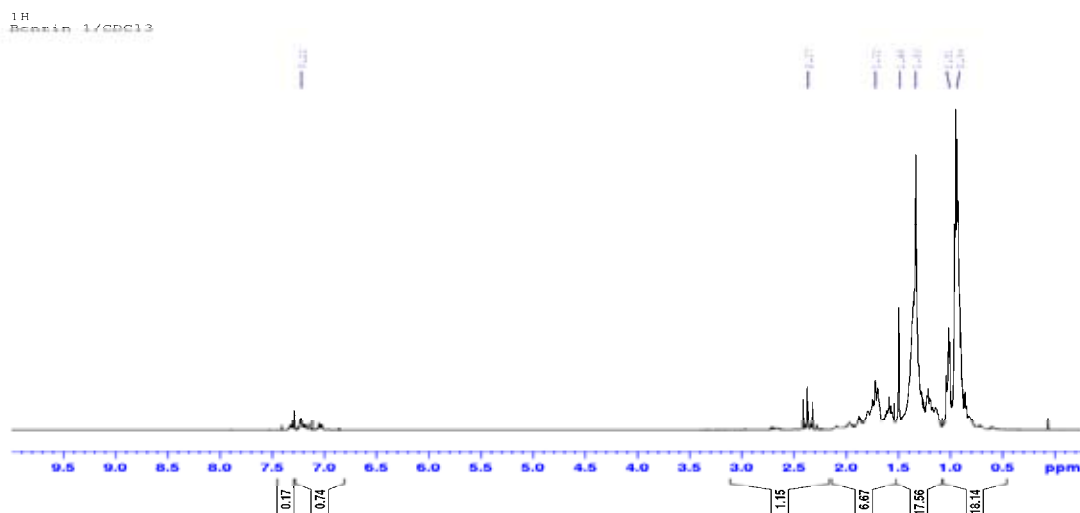
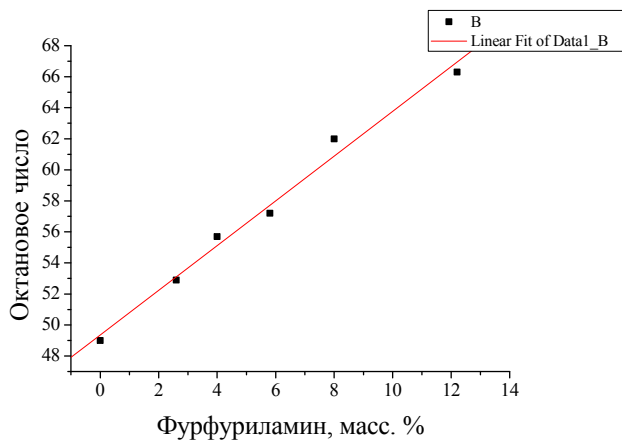


Рис. 2. Спектр ПМР прямогонного бензина

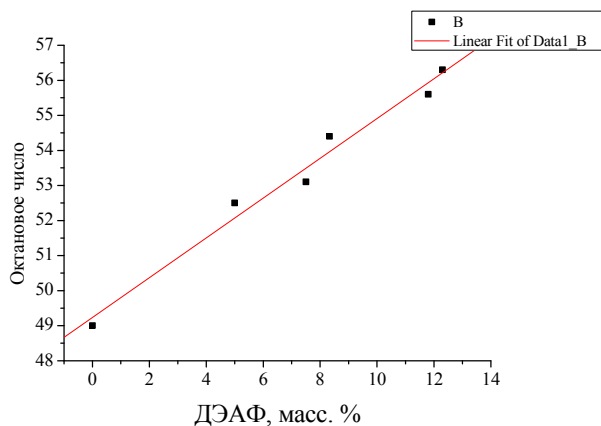
спектрометрически. В качестве основных компонентов на хроматограмме идентифицируются гексаны (время удерживания 1,8-2,2 мин), гептаны (3,0-3,9 мин), октаны (6,2-7,4 мин) и деканы (10,9-16,0 мин).

Низкое содержание ароматических соединений, а также легких фракций, характеризующихся сравнительно высокими октановыми числами, определяют малое октановое число использованного в работе бензина – 49 пунктов, а также стабильность последнего в работе благодаря его невысокой летучести. Низкое октановое число и стабильность бензина, используемого в качестве разбавителя изученных соединений, минимизируют ошибки определения октановых чисел растворов и расчета детонационной стойкости растворенных веществ.

**Детонационная стойкость фурановых производных.** На рис. 3 представлены зависимости октанового числа растворов фурфуриламина и диэтилацетата фурфуурола от концентрации этих веществ. Эти зависимости практически линейны и описываются регрессионными уравнениями (1) и (2) для фурфуриламина и ДЭАФ соответственно:



а



б

Рис. 3. Зависимости октанового числа растворов фурфуриламина (а) и диэтилацетата фурфуурола (б) от их массовой концентрации в бензине

$$Y = A + BX = (49,3 \pm 0,54) + (144,1 \pm 8,1)X, \quad (1)$$

$$Y = A + BX = (49,2 \pm 0,35) + (56,8 \pm 4,1)X, \quad (2)$$

где  $Y$  – октановое число раствора,  $X$  – концентрация исследуемого вещества в мас. долях единицы,  $A$  и  $B$  – коэффициенты уравнения. В скобках указаны также стандартные отклонения для значений коэффициентов  $A$  и  $B$ . Коэффициенты корреляции  $R$  равны 0,994 и 0,990, а стандартные отклонения  $SD_Y$  – 0,78 и 0,42 для уравнений (1) и (2) соответственно.

Физический смысл линейных зависимостей (1) и (2) заключается в аддитивности октанового числа растворов  $RON_{sol}$  в пределах точности эксперимента:

$$RON_{sol} = (m_g * RON_g + m_{furf} * BRON_{furf}) / (m_{furf} + m_g), \quad (3)$$

где  $RON_g$  и  $BRON_{furf}$  – октановые числа бензина и добавки соответственно. Отсюда следует

$$RON_{sol} = RON_g * (1 - (m_{furf} / (m_{furf} + m_g))) + BRON_{furf} * m_{furf} / (m_{furf} + m_g) \quad (4)$$

или

$$Y = A(1-X) + BX = A + (B-A)X, \quad (5)$$

где  $X$  – концентрация компонента, в мас. долях,  $Y$  – октановое число раствора,  $A=RON_g$  и  $B=BRON_{furf}$ .

Интерполяция зависимостей (1) – (2) на 100-процентную концентрацию фуранового компонента дает значения октановых чисел смешения 193,4 для фурфуриламина и 106 для диэтилацетата фурфуурола, но не предоставляет прямой возможности формально оценить ошибки этих величин. Для расчета стандартного отклонения величин октановых чисел компонентов с помощью простейших формул метода наименьших квадратов достаточно переписать уравнение (5), используя в качестве аргумента концентрацию бензина  $X' = 1 - X$ :

$$Y = A + (B-A)X = A + (B-A)(1 - X') = B + (A - B)X', \quad (6)$$

где  $B$  и  $A$  – октановые числа фуранового компонента и бензина соответственно.

Обработка экспериментальных данных по уравнению (6) дает следующие результаты для фурфуриламина (7) и диэтилацетата фурфуурола (8):

$$Y = (193,5 \pm 7,7) - (144,1 \pm 8,1)X', \quad (7)$$

$$Y = (106,0 \pm 3,8) - (56,8 \pm 4,1)X', \quad (8)$$

т.е. значения октановых чисел и их стандартные отклонения для фурфуриламина и диэтилацетата фурфуурола описываются уравнениями

$$BRON_{furfurylamine} = 193,5 \pm 7,7 \text{ и} \quad (9)$$

$$BRON_{acetal} = 106,0 \pm 3,8. \quad (10)$$

Таким образом, полученные результаты показывают, что зависимости октановых чисел растворов фурфуриламина и диэтилацетата фурфуурола в прямогонном бензине от concentra-

Таблица 1. Зависимость индукционного периода кривых поглощения кислорода растворами фурфуриламина от его концентрации

Концентрация фурфуриламина	0	0,1	0,3	1,0	2,0	5,0
Начало поглощения кислорода, мин	>4000	>5000	4700	1900	1200	520
Индукционный период по ГОСТ 4039-88, мин	>5000	>5000	>5000	2900	1850	960

ции линейны и позволяют вычислить октановые числа смешения этих веществ, в пределах точности эксперимента совпадающие с ранее сделанными оценками [8]. Значительные различия полученного значения октанового числа фурфуриламина ( $193,5 \pm 7,7$ ) и измеренной ранее величины ( $126 \pm 2$ ) [10] могут быть связаны с разной природой бензинов-разбавителей, использованных в работах [9, 10], в первую очередь почти двукратным различием их октановых чисел (49 и 92,9 соответственно).

**Окислительная стабильность растворов фурфуриламина и диэтилацеталя фурфуурола.** В табл. 1 представлены результаты изучения окислительной стабильности растворов фурфуриламина в прямогонном бензине. Установлено, что она соответствует требованиям ГОСТ 2084-77 (900–1200 мин для бензинов с ОЧ более 90). Индукционный период кривых поглощения кислорода растворами фурфуриламина возрастает с 960 до 5000 мин и более при снижении концентрации компонента с 5 до 0,3 мас. %. Индукционный период для 5%-го раствора диэтилацеталя фурфуурола составляет 1030 мин. Окислительная стабильность растворов фурфуриламина с концентрацией менее 5 мас. % по показателю «индукционный период» (более 1000 мин) соответствует требованиям ГОСТ 2084-77.

В табл. 1 приведены данные по времени начала поглощения кислорода в процессе испытаний. Эти величины также характеризуют окислительную стабильность растворов, они находятся в интервале 520–5000 мин и более для изученных растворов фурфуриламина.

Таким образом, разнообразные фурановые производные, получаемые в конечном счете из возобновляемого растительного сырья, ацетали, аминопроизводные и простые эфиры можно рассматривать как перспективные высокооктановые компоненты бензинов. Наиболее выраженными антидетонационными свойствами среди фурановых производных обладает фурфуриламмин.

### Список литературы

1. Xiao Sh., Liu B., Wang Y.M., Fang Z.F., Zhang Z. Efficient conversion of cellulose into biofuel precursor 5-hydroxymethylfurfural in dimethyl sulfoxide–ionic liquid mixtures. *Bioresource Technology* 2014. Vol. 151. P. 361-366.
2. 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. [Tarabanko V. E., Chernyak M.Yu., Kuznetsov B.N., Zakharova O.V. Investigation of the acid-catalyzed conversion in the presence of butanol at moderate temperatures. *The chemistry of plant raw material* 2002, No. 2, p. 5–12. (In Russ.)]

3. Roman-Leshkov Y., Barret C.J., Liu Z.Y., Dumesic J.A. Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates. *Nature* 2007. Vol. 447. P. 982-985.
4. Alonso D.M., Bond J.Q., Dumesic J.A. Integrated catalytic conversion of  $\gamma$ -valerolactone to liquid alkenes for transportation fuels. *Green Chem.* 2010. Vol. 12. P. 1110-1114.
5. Варфоломеев С.Д., Моисеев И.И., Мясоедов Б.Ф. Энергоносители из возобновляемого сырья. Химические аспекты. *Вестник Российской академии наук* 2009. Т. 79. № 7. С. 595-604. [Varfolomeev S.D., Moiseev I.I., Myasoedov B.F. Energy carriers from renewable raw materials. *Herald of the Russian Academy of Science* 2009. V. 79. No. 7, p. 595-604. (In Russ.)]
6. Lange J.P., Evert van der Heide, Jeroen van Buijtenen, Price R. Furfural - a promising platform for lignocellulosic biofuels. *ChemSusChem* 2012. Vol. 5. P. 150-166.
7. Resasco D.E., Sitthisa S., Faria J., Prasomsri T., Ruiz M.P. Furfurals as chemical platform for biofuels production. In: Heterogeneous catalysis in biomass to chemicals and fuels. *Research Signpost. India* 2011. P. 234.
8. Тарабанько В.Е., Черняк М.Ю., Морозов А.А., Кайгородов К.Л., Безбородов Ю.Н., Орловская Н.Ф., Надейкин И.В. Новые высокооктановые компоненты бензинов из растительного сырья. *Журн. СВУ, Химия* 2014. Т. 7. № 1. С. 31-35. [Tarabanko V.E., Chernyak M.Yu., Morozov A.A., Kaygorodov K.L., Bezborodov Y.N., Orlovskaya N.F. and Nadeykin I.V. New Gasoline Components of High Octane Number Made of Plant Raw Materials. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry* 2014. V. 7 (1 ), p. 31-35. (In Russ.)].
9. Тарабанько В.Е., Черняк М.Ю., Симакова И.Л., Кайгородов К.Л., Безбородов Ю.Н., Орловская Н.Ф. Антидетонационные свойства производных фурфурола. *Журн. прикладной химии* 2015. Т. 88, вып. 11. С. 1563-1567. [Tarabanko V.E., Chernyak M.Yu., Simakova I.L., Kaigorodov K.L., Bezborodov Yu.N. and Orlovskaya N. F. Antiknock Properties of Furfural Derivatives. *Russ. J. Appl. Chem.* 2015, Vol. 88, No. 11, pp. 1563–1567. (In Russ.)].
10. Gouli S., Lois E., Stournas S. Effects of Some Oxygenated Substitutes on Gasoline Properties, Spark Ignition Engine Performance, and Emissions. *Energy & Fuels*. 1998. V. 12. No. 5. P. 918 – 924.
11. Максимов А.Л., Нехаев А.И., Рамазанов Д.Н., Ариничева Ю.А., Дзюбенко А.А., Хаджиев С.Н. Получение оксигенатных высокооктановых компонентов топлив на основе полиолов растительного происхождения. *Нефтехимия* 2011. Т. 51. № 1. С. 62-69. [Maksimov A.L., Nekhaev A.I., Ramazanov D.N., Arinicheva Yu.A., Dzyubenko A.A., and Khadzhiev S.N. Preparation of High-Octane Oxygenate Fuel Components from Plant-Derived Polyols. *J. Petroleum Chemistry* 2011. V. 51. No. 1, p. 61-62. (In Russ.) ].
12. Максимов А.Л., Нехаев А.И., Рамазанов Д.Н. Простые эфиры и ацетали – перспективные продукты нефтехимии из возобновляемого сырья (обзор). *Нефтехимия* 2015. Т. 55. № 1. С. 3-24. [Maksimov A.L., Nekhaev A.I., Ramazanov D.N. Ethers and Acetals, Promising Petrochemicals from Renewable Sources. *J. Petroleum Chemistry* 2015. V. 55. No. 1, p. 3-24. (In Russ.) ].
13. Сыроежко А.М., Бегак О.Ю., Макурина Г.С. Влияние различных высокооктановых добавок на антидетонационные свойства бензинов. *Журн. прикладной химии* 2004. Т. 77. Вып. 6. С. 1006-1002. [Syroezhko, A.M., Begak, O.Y., and Makurina, G.S. Russ. Effect of Various High-Octane Additives on Antiknock Quality of Gasolines. *Russ. J. Appl. Chem.* 2004, vol. 77, No. 6, pp. 1006–1000. (In Russ.)].



14. Потапов В.М. Органикум. Практикум по органической химии. Т.2 М.: Мир. 1979. С. 64. [Potapov, V.M., Organikum. Praktikum po organicheskoi khimii (Organicum: Practical works on Organic Chemistry), Moscow: Mir, 1979. p.64. (In Russ.)].