

Г. Ю. Климентова, В. Ю. Маврин

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ПОЛИАЛКИЛАЛКАНОАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В УГЛЕВОДОРОДАХ

Ключевые слова: высшие изомерные кислоты, полиалкилалканоаты лития, углеводороды, низкотемпературные свойства, температура помутнения.

Нейтрализацией смесей изокарбоновых кислот гидроокисями щелочных металлов получены нейтральные, кислые и смешанные соли. Исследованы низкотемпературные свойства растворов полиалкилалканоатов щелочных металлов в товарном бензине «Нормаль-80». Установлено, что введение солей в исследуемых концентрациях не влияют на фазовую стабильность топлива при температурах до -70°C . Аналогичные результаты удовлетворительной фазовой стабильности до -70°C получены при исследовании смесей бензин – ацетон в присутствии полиалкилалканоатов лития и высокомолекулярных гидроксильных соединений.

Keywords: higher isomeric acid, lithium polialkylalkanoates, hydrocarbons, low-temperature properties, turbidity temperature.

Neutral, acid and mixed salts were received by neutralization mixes of isocarboxylic acids by hydroxides of alkaline metals. The low-temperature properties were investigated for solutions polialkylalkanoates alkali metals in the product gasoline "Normal-80". Found that introduction of salts in the investigated concentrations did not affect the stability of the fuel at temperatures -70°C . Similar results satisfactory phase stability up to -70°C were obtained in the investigation of mixtures of gasoline - acetone in the presence of lithium polialkylalkanoates and high hydroxyl compounds.

Исследования новых регуляторов горения углеводородов на базе полиалкилалканоатов щелочных металлов выявили, что их антидетонационная активность увеличивается при переходе от солей кислот нормального строения к солям изокарбоновых кислот [1]. Такой эффект может объясняться особенностями поведения дифильных соединений в углеводородных средах и термической стабильностью в условиях горения топлив. Для синтеза полиалкилалканоатов щелочных металлов были использованы высшие изомерные карбоновые кислоты, состав и структура которых были определены ранее [2,3]. Физико-химические свойства солей изокарбоновых кислот исследовали в соответствии с параметрами, представляющими практический интерес при эксплуатации топлива с присадками на основе полиалкилалканоатов щелочных металлов: термической стабильностью [4], поверхностной активностью [5] и растворимостью в легких углеводородах [6].

Применение топливных присадок и антидетонаторов во многом определяется не только их влиянием на детонационную стойкость бензинов, но и таким параметром как фазовая стабильность топлива при низких температурах (-50°C). Фазовая (физическая) стабильность характеризует способность топлива не расслаиваться и не образовывать осадков при хранении. Это свойство приобретает особое значение в настоящее время при использовании в качестве компонентов топлив оксигенатов.

В качестве объекта данного исследования были выбраны растворы полиалкилалканоатов щелочных металлов в углеводородах. Нейтрализацией смесей изокарбоновых кислот гидроокисью щелочных металлов получены нейтральные соли $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOLi}$ (Ia-д, где Ia, $n=5\div7$; Ib, $n=7\div15$; Ic, $n=5\div15$; Id, $n=9$; Id, $n=7\div9$); кислые соли $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOLi}\cdot\text{mC}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$ (IIa-k, где IIa, $n=5\div7$, $m=0,15$; IIб, $n=7\div15$, $m=0,15$; IIв, $n=7\div15$, $m=0,30$; IIг, $n=9$, $m=0,15$; IIд, $n=9$, $m=0,30$; IIк,

$n=5\div15$, $m=0,30$) и смеси солей состава $\text{mC}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOK}\cdot\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOLi}\cdot\text{0,15C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$ (IIIa-в, где $n=7\div15$, $m=0,56$, IIIa; $m=0,75$, IIIб; $m=1$, IIIв) [6].

Анализ низкотемпературных свойств растворов нейтральных (I), кислых литиевых солей (II) и смешанных солей (III) проводили в товарном бензине «Нормаль-80». Соли исследовали при концентрациях 0,02, 0,2 и 3% масс., что соответствует рабочим концентрационным пределам АД-присадок (0,02% масс.), либо превышает их более чем на порядок (0,2% масс.). Исследование высоких концентраций солей (3% масс.) представляет интерес для рекомендаций по технологии смешения присадки с бензинами при получении товарных топлив.

Низкотемпературные свойства топлив, содержащих полиалкилалканоаты щелочных металлов, исследовали по температуре помутнения, при которой происходит образование двухфазных систем (жидкость-жидкость или жидкость-твердая фаза) на приборе-анализаторе ИРЭН-2.2. Показано, что присутствие исследуемых солей в бензине в области концентраций 0,02-3% масс. не влияет на фазовую стабильность топлива при температурах -70°C .

В соответствии с ГОСТ Р 51866 производство высокооктановых бензинов требует обязательного присутствия в топливе оксигенатов - кислородсодержащих компонентов: спиртов и простых эфиров, которые привлекательны высокими значениями октановых чисел. За счет введения оксигенатов в автобензин улучшаются экологические характеристики топлива, в частности снижается содержание оксида углерода в выхлопных газах двигателей. Наибольшее применение в качестве оксигената нашел метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ). Однако производство и применение МТБЭ в масштабе десятков миллионов тон обозначило проблему экологии водоемов, в которые МТБЭ попадает в результате различных техногенных аварий. МТБЭ облада-

ет низкой биоразлагаемостью и высоким вкусовым порогом чувствительности человека к присутствию эфира в воде.

Ранее для выпуска опытных партий автобензинов «Нормаль-80» (А76) предложены товарные формы литиевых регуляторов горения: присадка «Ликар» [7] и добавка «Литон» [8], где в качестве оксигената использован ацетон. По технико-экономическим показателям ацетон в России не рассматривался в качестве компонента топлива. Изменение структуры потребления ацетона в последние годы позволяет рассмотреть этот активный растворитель в качестве топливных присадок. По большинству физико-химических свойств, определяющих применение компонентов в составе топлив, ацетон занимает промежуточное положение между низшими спиртами и эфирами [9].

Исследование фазовой стабильности бензино-ацетоновых смесей в присутствии полиалкилалканоатов лития (Iб) проводилось при различных концентрациях ацетона в пределах 1÷4.5% масс. Содержание влаги в ацетоне и высокомолекулярных соединений определяли методом Фишера-Тропша в центральной заводской лаборатории ОАО «Казаньоргсинтез». Результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Содержание воды в растворителях

Образец	Содержание влаги, % масс.
Ацетон	0.15
Бутилцеллозольв	0.51
Этилцеллозольв	3.27
ОксальТ-66	0.065
Оксаль Т-92	0.003
Этилкарбитол	0.033
Бутилкарбитол	0.13
Этиловый эфир триэтиленгликоля	0.11

Следует отметить, что температура помутнения индивидуальных компонентов растворов: бензина А 76 и ацетона ниже -70°C. Температура помутнения (Т_п) растворов ацетона (0.5-2% масс.) в бензине не определяется, т.е. ниже -70°C. При концентрациях ацетона 2.5, 3, 4.5% масс. температура помутнения растворов -68, -58 и -55°C соответственно. При введении (0.02, 0.2, 3% масс.) полиалкилалканоатов лития (Iб) фазовая стабильность бензино-ацетоновых смесей исследованного диапазона концентраций находится за пределом измерений, т.е. ниже -70°C.

В развитие исследований по изучению фазовой стабильности бензино-ацетоновых смесей представлялось целесообразным установить их низкотемпературные свойства в присутствии полиалкилалканоатов лития и высокомолекулярных гидроксильных соединений – неиногенных ПАВ. При испытании топлива с литийсодержащими антидетонаторами на полноразмерном двигателе на впускных клапанах образовывались отложения. Этот нежелательный эффект можно объяснить тем, что литиевые соли, имеющие ионное строение, входящие в присадку в виде истинного раствора, неудовлетво-

рительно возгоняются при карбюрировании топлива и, находясь в жидком состоянии, попадая на клапаны, при высоких температурах выгорают. Для предотвращения подобных эффектов в состав присадки должен быть введен высококипящий растворитель, как моющий агент для клапанов, обладающей высокой растворяющей способностью к полиалкилалканоатам лития. Известно, что температура на впускных клапанах двигателей внутреннего сгорания составляет от 150 до 300°C, в зависимости от режима работы двигателя. Таким образом, компаундирование присадки высококипящим полярным органическим соединениями с температурой кипения от 200 до 300°C не позволит солям оседать в твердом состоянии на клапанах, а в жидкой фазе будет смывать их в камеру сгорания двигателя. Введение в присадку подобных растворителей не должно сказываться на фазовой стабильности топлива.

В качестве ПАВ использовали полупродукты и побочные продукты нефтехимических предприятий региона – высокомолекулярные гидроксильные соединения (ПАВ): Оксали Т-66 и Т-92, этил- и бутилцеллозольв, этил- и бутилкарбитол, неололы (АФ-4 и АФ-6), этиловый эфир триэтиленгликоля. Были исследованы низкотемпературные свойства композиции бензин – ацетон – ПАВ в соотношении 97:2,5:0,5% масс. соответственно. Полученные результаты свидетельствуют о том, что присутствие высокомолекулярных полярных соединений: Оксали Т-66 и Т-92, этил- и бутилкарбитола, этилового эфира триэтиленгликоля и неолола АФ-6, в бензино-ацетоновой смеси снижает температуру помутнения ниже -70°C. Бутил- и этилцеллозольв, неолол АФ-4 практически не влияют на низкотемпературные свойства бензина в присутствии ацетона.

Проведены исследования низкотемпературных свойств вышеперечисленных растворов в присутствии полиалкилалканоатов лития (Iб, Iб, Iв) в концентрациях 0.02, 0.2 и 3% масс. В табл.2 представлены полученные результаты для композиций, имеющих температуры помутнения выше -70°C.

Таблица 2 – Низкотемпературные свойства композиции бензин – ацетон – ПАВ – соль (97: 2.5 : 0.5 : X)

ПАВ	Соль	Концентрация соли (X), % масс. / Т _п , °C		
		0.02	0.2	3
Оксаль Т-92	Iб	-61	-62	-70
Оксаль Т-66		-62	-66	-70
Бутилцеллозольв		-43	-68	-70
Бутилкарбитол		-58	-70	-70
Оксаль Т-92	Iб	-70	-70	-70
Оксаль Т-66		-70	-70	-70
Бутилцеллозольв		-50	-70	-70
Бутилкарбитол		-67	-70	-70
Оксаль Т-92	Iв	-70	-70	-70
Оксаль Т-66		-70	-70	-70
Бутилцеллозольв		-52	-70	-70
Бутилкарбитол		-63	-70	-70

Показано, что фазовая стабильность растворов солей в смесях бензин – ацетон – ПАВ возрастает с увеличением концентрации соли и составляет -70°C при концентрациях солей (Iб) 3% масс. и (IIб, IIв) 0.2, 3% масс. Температура помутнения остальных растворов колеблется в пределах: от минус 43 до 68°C .

Таким образом, применение в бензине полиалкилалканоев лития, ПАВ и ацетона, как оксигената, не приводит к нарушению фазовой стабильности топливной композиции.

Экспериментальная часть

Синтез солей осуществляли нейтрализацией соответствующей кислоты гидроокисью щелочного металла в изопропиловом спирте при перемешивании в температурном интервале $60-80^{\circ}\text{C}$. Растворитель удаляли, соль сушили в вакууме водоструйного насоса до постоянного веса.

Образцы растворов полиалкилалканоев щелочных металлов готовили смешением компонентов при комнатной температуре. Готовили растворитель из двух (бензин: ацетон) или трех компонентов (бензин: ацетон: ПАВ), затем готовили образцы 0.02, 0.2 и 3% растворов солей (I,II). Образцы выдерживались при комнатной температуре в течение часа.

Температуру помутнения полученных растворов определяли на приборе-анализаторе ИРЭН 2.2. Диапазон измеряемых температур составлял $+10 \div -70^{\circ}\text{C}$.

Литература

1. Климентова Г.Ю. Изоалкилкарбоксилаты лития – синтоны альтернативных антидетонаторов к автобензинам / Г.Ю.Климентова, В.Ю. Маврин, М.В. Журавлева и др./ Научно-технические химические технологии - 2006: сборник XI Международной научно-технической конференции.- Самара.- 2006.- С.91-92.
2. Климентова Г.Ю. Строение и состав продуктов карбоксилирования триммеров пропилена / Г.Ю. Климентова, Н.А.Донская // Вестник КГТУ -2010.- №10.- С.314-316.
3. Климентова Г.Ю. Исследование строения высших изомерных карбоновых кислот/ Г.Ю. Климентова, В.Ю.Маврин // Вестник КГТУ -2011.- №16.- С.22-30.
4. Донская Н.А. Термическая устойчивость карбоксилатов щелочных металлов / Н.А. Донская, В.Ю. Маврин, Р.Ф. Абзалов // Вестник КГТУ -2003.- №2.-С.61-67.
5. Донская Н.А. Исследование поверхностной активности изоалкилкарбоксилатов лития в углеводородах / Н.А. Донская, В.Ю. Маврин, Г.Ю.Климентова, М.С.Григорьева // Мир нефтепродуктов.- 2005.- №4.- С.10-13.
- 6.Климентова Г.Ю. Растворимость щелочных солей изокарбоновых кислот в углеводородах / Г.Ю. Климентова, В.Ю.Маврин // Вестник КГТУ-2010.-№7.-С.57-63.
7. Пат. 2152981 С1 РФ, МПК С 10 L 1/18. Присадка к углеводородному топливу / В.Ю. Маврин, В.Ф. Сопин, О.Н. Кадкин; заявитель и патентнообладатель Казанский государственный технологический университет.- № 99116913/04; заяв.30.07.1999; опубл. 20.07.2000.
8. Пат. 2203927 С1 РФ, МПК С 10 L 1/18. Присадка к углеводородному топливу / В.Ю. Маврин, А.П. Коваленко, Г.Ю.Климентова; заявитель и патентнообладатель Казанское ОАО «Органический синтез».- № 2001122751; заяв. 13.08.2001; опубл. 10.05.2003.
9. Химические технологии / под ред. П.Д.Саркисова.- М.: РХТУ, 2003.-680 с.