

А. Ф. Хайдаров, Г. Ю. Климентова

РАСТВОРИМОСТЬ ПОЛИАЛКИЛАЛКАНОАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В ДИЗЕЛЬНОМ ТОПЛИВЕ

Ключевые слова: дизельное топливо, присадки, соли, растворимость.

Нейтрализацией смесей изокарбоновых кислот гидроокисью щелочных металлов получены нейтральные и кислые соли. Визуально-политермическим методом исследована растворимость Li, Na солей высших изокарбоновых кислот в дизельном топливе. Установлено, что область концентраций гомогенных растворов солей превышает уровень концентраций антистатических присадок в топливе.

Keywords: diesel fuel, additives, salts, solubility.

Neutral and acidic salts were received by neutralization mixes of isocarboxylic acids by hydroxide of alkaline metals. The solubility of Li, Na salts of the higher isocarboxylic acids in diesel fuel was investigated by visually-politermical method. Found that the range of concentrations of homogeneous solutions of salts exceeds the concentrations level of antistatic additive in fuel.

В настоящее время в связи с увеличившимся спросом на дизельное топливо (ДТ), возникла задача в разработке присадок, которые будут обладать антистатическими свойствами, позволяющими увеличить допустимую скорость его перекачки и исключить случаи возгорания. Следует отметить, что допущенная к применению антистатическая присадка «Сигбол» [1] снята с производства.

Применение топливных присадок обеспечивается не только их целевыми свойствами, но и таким показателем как их растворимость, т.е. образование гомогенных растворов присадок в углеводородах.

Ранее [2] при исследовании низкотемпературных свойств растворов полиалкилалканоатов щелочных металлов, обладающих антистатическими свойствами, в ДТ было показано, что их введение, в рабочих концентрациях антистатических присадок, не влияет на фазовую стабильность топлива.

В развитие работ по исследованию свойств полиалкилалканоатов щелочных металлов, для подбора компонентов антистатических присадок, была определена их предельная растворимость в ДТ.

Для исследования было использовано зимнее ДТ с АЗС г. Казани. Его характеристики: температуры помутнения (-26.8°C), начала кристаллизации (-29.1°C), замерзания (-33.4°C).

Полиалкилалканоаты щелочных металлов $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOMe}$ (Ia-д, где Ia, $n=7\div15$, Me = Li; Ib, $n=7\div15$, Me = Na; Ib, $n=9$, Me = Na; Ig, $n=6\div8$, Me = Li) были получены нейтрализацией изокарбоновых кислот щелочами и охарактеризованы по кислотному числу [2].

Исследование предельной растворимости полиалкилалканоатов щелочных металлов в топливе определяли визуально-изотермическим методом, суть которого заключается в измерении показателя преломления растворов солей в ДТ. Затем строили график зависимости показателя преломления от концентрации раствора. Полученные результаты для натриевых солей (I б, в) представлены на рис.1,2.

При увеличении концентрации солей в топливе происходило уменьшение значения показателя преломления раствора до определенной величины, а

потом – увеличение. Концентрация соли, соответствующая минимальному значению показателя преломления, является предельной концентрацией.



Рис. 1 – Зависимость показателя преломления от концентрации раствора соли (Iб) в ДТ



Рис. 2 – Зависимость показателя преломления от концентрации раствора соли (Iв) в ДТ

Найдено, что нейтральные натриевые соли смесей кислот среднего фракционного и изомерного (Iв), широкого фракционного и изомерного состава (Iб) проявляют истинную растворимость в неполярных дизельных фракциях при низких концентрациях (1-1,5% масс.), которые на два порядка превышают уровень концентраций эффективных антистатических присадок. Ранее [3] было показано, что область

концентраций гомогенных растворов полиалкилалканоатов щелочных металлов в бензиновых фракциях на два порядка выше, чем в ДТ, что вероятно объясняется различием в составе топлив.

Известно [4], что полиалкилалканоаты лития сольбилизируются карбоновыми кислотами, что приводит к увеличению растворимости солей в углеводородах. Представляло интерес с точки зрения технологии исследовать растворимость кислых (с избытком исходной кислоты) полиалкилалканоатов щелочных металлов в ДТ. Были получены соли $C_nH_{2n+1}COOMe \cdot mC_nH_{2n+1}COOH$ (IIa, б, где $n=9$, IIa, $m=0,30$, Me = Na; IIб, $m=0,15$, Me = Li).

Действительно, результаты исследования кислых солей (II) показали (рис.3,4), что введение в соль избытка исходных кислот 15-30% существенно повышает ее растворимость.

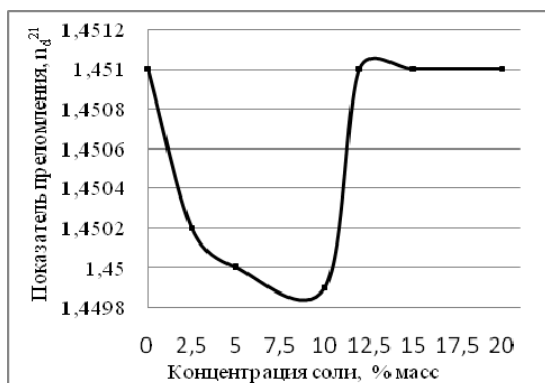


Рис. 3 – Зависимость показателя преломления от концентрации раствора соли (IIa) в ДТ

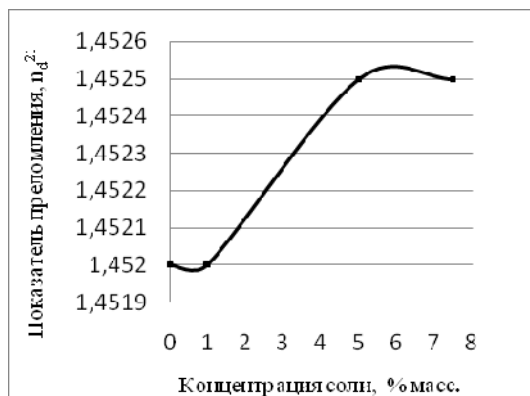


Рис. 4 – Зависимость показателя преломления от концентрации раствора соли (IIб) в ДТ

Следует отметить, что при замене катиона натрия на литий в соли (IIб) вид кривой зависимости показателя преломления от концентрации раствора меняется. При увеличении концентрации соли в ДТ происходит увеличение значения показателя преломления раствора до определенной величины, а потом – уменьшение.

Таким образом, установлено, что полиалкилалканоаты щелочных металлов образуют истинные растворы в неполярных дизельных фракциях выше рабочих концентраций антистатических присадок.

Экспериментальная часть

Предельную растворимость определяли визуально-изотермическим методом. В тубу, снабженную замкнутой воздушной рубашкой, мешалкой с гидрозатвором, в который вставляли воздушный холодильник, помещали расчетное количество соли и ДТ. В течение 15 минут при перемешивании поддерживали температурный режим 55-60°C. Раствор охлаждали при перемешивании и определяли показатель преломления на рефрактометре ИРФ 456.

Литература

1. Данилов А.М. Применение присадок в топливах: Справочник – СПб: ХИМИЗДАТ, 2010. – 368 с.
2. Хайдаров А.Ф. Компоненты антистатических присадок к дизельному топливу / А.Ф. Хайдаров, /Г.Ю. Климентова // Вестник КТУ - 2014.-Т. 17.- №1.- С266-267.
3. Климентова Г.Ю. Растворимость щелочных солей изокрбоновых кислот в углеводородах / Г.Ю. Климентова, В.Ю.Маврин // Вестник КГТУ-2010.-№7.-С.57-63.
4. Kissa E. Solubilization of lithium carboxylates with carboxylic acids in hydrocarbon solvents / E. Kissa // Journal of Colloid Science. -1963. - V. 18. - P. 147-156.