

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 (-500C). 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 $C_nH_{2n+1}COOLi$ (Ia-д, где Ia, n= 5÷7; Ib, n= 7÷15; Ic, n= 5÷15; Id, n=9; Ie, n= 7÷9;), кислые соли $C_nH_{2n+1}COOLi \cdot mC_nH_{2n+1}COOH$ (IIa-k, где IIa, n= 5÷7, m=0,15; IIб, n= 7÷15, m=0,15; IIв, n= 7÷15, m=0,30; IIг, n= 9, m=0,15; IIд, n= 9, m=0,30; IIк, n= 5 ÷15, m= 0,30) и смеси солей состава $mC_nH_{2n+1}COOK \cdot C_nH_{2n+1}COOLi \cdot 0,15C_nH_{2n+1}COOH$ (IIIa-в, где n= 7÷15, 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 -700С. 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 обладает 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 полиалкил-алканоатов лития (Iб) проводились 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 «Казань-оргсинтез». Результаты приведены в таблице 1.

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 -70оС. Температура помутнения (Тп) растворов ацетона (0.5-2% масс.) в бензине не определяется, т.е. ниже -70оС. При концентрациях ацетона 2.5, 3, 4.5% масс. температура помутнения растворов -68, -58 и -55оС 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 -70оС. В развитие исследований по изучению фазовой стабильности бензино-ацетоновых смесей представлялось целесообразным установить их низкотемпературные свойства в присутствии полиалкилалканоатов лития и высокомолекулярных гидроксильных соединений – неионогенных 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, неудовлетворительно 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^оС, в зависимости от режима работы двигателя. Таким образом, компаундирование присадки высококипящим полярным органическим соединениями с температурой кипения от 200 до 300^оС 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, этили бутилцеллозольв, этил- и бутилкарбитол, неолы (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 неола АФ-6, в бензино- ацетоновой смеси снижает температуру помутнения ниже – 70^оС. Бутил- и этилцеллозольв, неол АФ-4 практически не влияют на низкотемпературные свойства бензина в присутствии ацетона. Проведены исследования низкотемпературных свойств вышеперечисленных растворов в присутствии полиалкилалканоатов лития (Iб, IIб, IIв) в концентрациях 0.02, 0.2 и 3% масс. В табл.2 представлены полученные результаты для композиций, имеющих температуры помутнения выше -70^оС. Таблица 2 –

Низкотемпературные свойства композиции бензин – ацетон – ПАВ – соль (97: 2.5 : 0.5 : X) ПАВ Соль Концентрация соли (X), % масс. / Тп , ^оС

ПАВ	Соль	Концентрация соли (X), % масс.	Тп , ^о С
Оксаль Т-92	Iб	0.02	-61
Оксаль Т-92	IIб	0.02	-62
Оксаль Т-92	IIв	0.02	-70
Оксаль Т-66	Iб	0.2	-62
Оксаль Т-66	IIб	0.2	-66
Оксаль Т-66	IIв	0.2	-70
Бутилцеллозольв	Iб	3	-43
Бутилцеллозольв	IIб	3	-68
Бутилцеллозольв	IIв	3	-70
Бутилкарбитол	Iб	0.02	-58
Бутилкарбитол	IIб	0.02	-70
Бутилкарбитол	IIв	0.02	-70
Оксаль Т-92	Iб	0.2	-70
Оксаль Т-92	IIб	0.2	-70
Оксаль Т-92	IIв	0.2	-70
Оксаль Т-66	Iб	0.2	-70
Оксаль Т-66	IIб	0.2	-70
Оксаль Т-66	IIв	0.2	-70
Бутилцеллозольв	Iб	3	-50
Бутилцеллозольв	IIб	3	-70
Бутилцеллозольв	IIв	3	-70
Бутилкарбитол	Iб	3	-67
Бутилкарбитол	IIб	3	-70
Бутилкарбитол	IIв	3	-70
Оксаль Т-92	Iб	0.02	-52
Оксаль Т-92	IIб	0.02	-70
Оксаль Т-92	IIв	0.02	-70
Оксаль Т-66	Iб	0.2	-52
Оксаль Т-66	IIб	0.2	-70
Оксаль Т-66	IIв	0.2	-70
Бутилцеллозольв	Iб	3	-52
Бутилцеллозольв	IIб	3	-70
Бутилцеллозольв	IIв	3	-70
Бутилкарбитол	Iб	3	-63
Бутилкарбитол	IIб	3	-70
Бутилкарбитол	IIв	3	-70

Показано, что фазовая стабильность растворов солей в смесях бензин – ацетон – ПАВ возрастает с увеличением концентрации соли и составляет -70^оС 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^оС. Таким образом,

применение в бензине полиалкилалканоатов 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 60-800C. Растворитель удаляли, соль сушили в вакууме водоструйного насоса до постоянного веса. Образцы растворов полиалкилалканоатов 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 $+10 \div -70^{\circ}\text{C}$.