

Я. Н. Каримуллин, Г. Ю. Климентова

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ КИСЛОТ ТАЛЛОВОГО МАСЛА В УГЛЕВОДОРОДАХ

Ключевые слова: талловое масло, кислоты, экстракция, низкотемпературные свойства, дизельное топливо.

Экстракцией таллового масла водным этанолом выделены жирные и смоляные кислоты, входящие в его состав. Исследованы низкотемпературные свойства растворов кислот таллового масла в углеводородах. Установлено, что очищенные экстракцией кислоты таллового масла улучшают низкотемпературные свойства дизельного топлива.

Keywords: tall oil, acids, extraction, low-temperature properties, diesel fuel.

Greasy and resin acids of tall oil were isolated by extraction with aqueous ethanol. Low-temperature properties of solutions acids in hydrocarbons have been investigated. Found that the acids of tall oil, purified by extraction, improve the low temperature properties of diesel fuel.

Одним из наиболее широко используемых нефтепродуктов является дизельное топливо (ДТ). ДТ, как и любое другое топливо, должно иметь удовлетворительные экологические характеристики. Повышение экологической безопасности ДТ обеспечивается в первую очередь снижением концентрации серы и полициклических ароматических углеводородов в топливе.

Как показывает практика, снижение концентрации серы в ДТ до 0,05% и менее требует применения противоизносных присадок [1,2], которые увеличивают смазывающую способность топлива, образуя на поверхности трения пленку, защищающую детали двигателя от износа.

Для снижения себестоимости присадок с улучшенной низкотемпературной стабильностью в качестве исходного сырья для исследования было взято талловое масло (ТМ), которое представляет собой побочный продукт производства целлюлозы и является региональным сырьем (Марбумкомбинат). Благодаря хорошей смазывающей способности жирные кислоты ТМ считаются ценными компонентами для противоизносных присадок [3].

Применение топливных присадок определяется рядом параметров, одним из которых является фазовая стабильность топлива при низких температурах, характеризующая способность топлива не расслаиваться в зимних условиях [4].

Для исследования было использовано зимнее ДТ производства НХНК и с АЗС г. Казани. Исследование фазовой стабильности ДТ проводилось при различных концентрациях ТМ в пределах 0.025 ÷ 2.5% масс., которые включают в себя рабочие концентрации противоизносных присадок. Параметрами, характеризующими низкотемпературные свойства, являлись температуры помутнения ($T_{п}$), начала кристаллизации ($T_{н.к.}$), застывания топлива (T_3), которые были определены на приборе-анализаторе ИРЭН – 2.2. Результаты фазовой стабильности ДТ (АЗС) с добавками сырого ТМ представлены на рис.1. Параметры ДТ являются исходными точками кривых. Вид приведенных кривых свидетельствует о том, что при увеличении концентрации ТМ

низкотемпературные свойства ДТ значительно улучшаются.

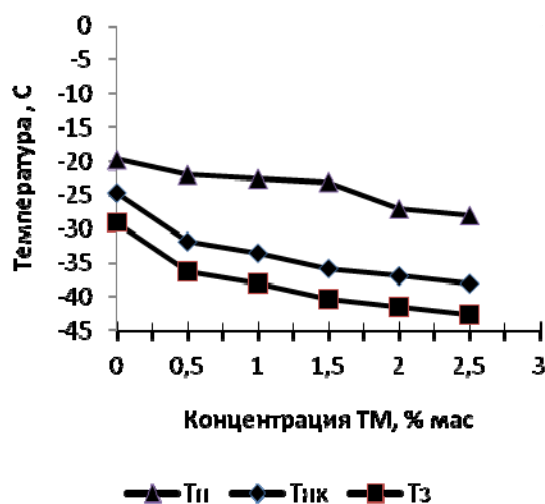


Рис. 1 - Низкотемпературные свойства ДТ с добавками сырого таллового масла

В состав сырого ТМ кроме жирных и смоляных кислот входит лигнин, механические примеси [5]. Небольшое присутствие полимера – лигнина и механических примесей (1,8%) может привести к выпадению осадка при использовании и хранении противоизносных присадок на его основе. Поэтому перед созданием композиции присадок необходимо удалить эти примеси из масла, что может быть достигнуто дистилляцией, очисткой адсорбентами, экстракцией растворителями.

Для очистки кислот ТМ нами был выбран метод экстракции. Как известно из литературы [6] в качестве экстрагентов для кислот можно использовать жидкий пропан, фурфурол, различные нефтепродукты и спирты. В данной работе в качестве экстрагента был взят этанол (а-в) с различным содержанием воды (а. 95% C_2H_5OH ; б. 83% C_2H_5OH ; в. 72% C_2H_5OH). Экстракцию проводили при комнатной температуре при перемешивании, соотношение ТМ и этанола (Э) 1:8 (масс.). Экстракт отделяли от не экстрагированного

остатка ТМ, который растворяли в ацетоне и фильтровали на воронке Шотта.

Процесс экстракции контролировали методом тонкослойной хроматографии. Элюентом служила смесь нефрас : диоксан в соотношении 3:1 (об.). В качестве стандартов использовали канифоль, богатый смоляными кислотами, и олеиновую кислоту, относящуюся к жирным кислотам. Вид хроматограмм, полученных при экстракции ТМ этанолом (а-в), несмотря на различие в составе экстрагентов, идентичен. Хроматограммы экстрактов (а-в) имеют основные светлые пятна с $R_{f1}=0,54 \pm 0,56$ аналогичные олеиновой кислоте ($R_{f1}=0,55$), а также небольшие темные пятна с $R_{f2}=0,63 \pm 0,65$. Хроматограммы ацетоновых растворов не экстрагированных остатков имеют основные три темных пятна: с $R_{f1}=0,52$, $R_{f2}=0,6 \pm 0,7$ и $R_{f3}=0,93$, что соответствует пятнам канифоли: $R_{f1}=0,54$, $R_{f2}=0,60$, $R_{f3}=0,93$. Состав экстрагента влияет на степень экстракции, в случае экстрагента (а) жирные кислоты почти количественно выделены из ТМ.

Для оценки эффективности очистки экстрагированных кислот ТМ целесообразно было определить их кислотные числа (КЧ). Из экстрактов удаляли растворитель в вакууме водоструйного насоса при температуре 60°C до постоянного веса остатка (1а-в). Масса экстрагированных кислот уменьшалась с увеличением содержания воды в экстрагенте (табл.1).

Таблица 1 - Характеристики жирных кислот ТМ

№ Образца	Экстрагент	Масса кислот, г	КЧ, мг КОН/ г	М.М. кислот г/моль
1а	а	0.65	207,62	270,25
1б	б	0.61	181, 24	298, 76
1в	в	0.57	171, 24	327, 67

КЧ образца сырого талового масла 133.19 мг КОН/г, молекулярная масса (М.М.) 421.27 г/моль. Увеличение КЧ жирных кислот (образцы 1а-в) свидетельствует о том, что при экстракции ТМ удалены механические примеси и лигнин, а высокомолекулярные смоляные кислоты, плохо растворяющиеся в экстрагенте, в основном остаются в остатке, и это соответственно приводит к уменьшению средней молекулярной массы кислот.

Исследование низкотемпературных свойств ДТ показало, что введение экстрагированных кислот ТМ (1а-в) повысило фазовую стабильность топлива. Полученные данные для образцов (1а-в) идентичны, на рис. 2 представлены результаты для образца (1а).

Из ацетоновых растворов остатков (не экстрагированных) удаляли растворитель в вакууме

водоструйного насоса и получили образцы, содержащие в основном смоляные кислоты ТМ (2а-в). При исследовании фазовой стабильности ДТ с добавками образцов (2б, в; табл. 2), показано, что их низкотемпературная растворимость в топливе лучше, чем образцов кислот (1а-в).

С целью исследования количественного влияния экстрагента на степень извлечения кислот была проведена экстракция в соотношениях ТМ : растворитель 1: 1÷3. При использовании экстрагента (в) в исследуемых соотношениях процесс экстракции проходил частично, масса остатка (3в) составляла 0,76÷0.96 г, при увеличении содержания спирта в экстрагенте (б) масса извлеченных кислот ТМ составляет 0,76÷0.82 г, при концентрации спирта 95% (а) кислоты ТМ полностью перешли в растворитель.

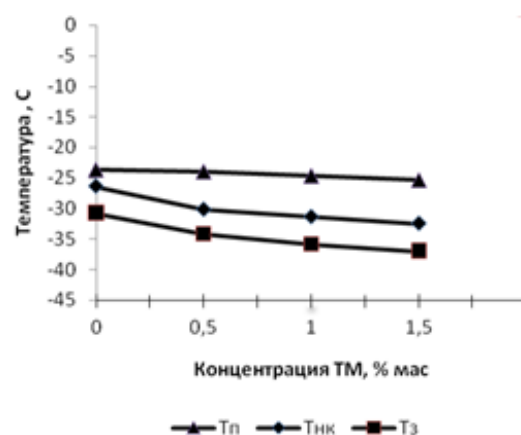


Рис. 2 - Низкотемпературные свойства ДТ с добавками экстрагированных жирных кислот

Таблица 2 - Низкотемпературная растворимость неэкстрагированных остатков в ДТ

№ Образца	Соотношение ТМ: Э	Концентрация образца, % масс.	Низкотемпературные свойства ДТ, °C		
			Тп	Тнк	Тз
-	-	-	-23.6	-26.9	-31.4
2в	1:8	0.1	-24.1	-28.8	-32.2
		0.5	-25.7	-33.1	-37.6
		1,0	-28.1	-33.6	-38.1
		1,5	-30.2	-35.3	-39.8
2б	1:8	1,5	-29.3	-36.4	-41.0
3в	1:3	0,5	-23.8	-31.9	-36.4
		1,0	-24.2	-32.7	-37.3
		1,5	-25.3	-33.6	-38.1

Для исследования низкотемпературных свойств ДТ (НХНК) был выбран образец кислот (Зв), полученный при использовании экстрагента (в, при соотношении ТМ:Э 1:3). Результаты, представленные в табл.2, свидетельствуют о том, что для улучшения фазовой стабильности ДТ при низких температурах следует использовать кислоты, полученные в процессе экстракции при соотношении ТМ: экстрагент 1:8.

Таким образом, показано, что очищенные кислоты ТМ обладают хорошей низкотемпературной растворимостью в ДТ и могут быть использованы в качестве компонентов противоизносных присадок улучшенной низкотемпературной стабильностью.

Экспериментальная часть

Подготовка образца сырого таллового масла: Талловое масло разогревали при 60°C на водяной бане при перемешивании до однородного жидкого состояния. Отбирали 1 г таллового масла и при перемешивании добавляли к нему 10 мл этанола, образец выдерживали в течение 2 часов при комнатной температуре. Экстракт отделяли на делительной воронке от не растворившегося остатка, фильтровали на воронке Шотта. Растворитель из образцов удаляли в вакууме водоструйного насоса при температуре 60°C до постоянного веса остатка.

Маслянистый остаток растворяли в ацетоне, фильтровали на воронке Шотта и растворитель удаляли в вакууме водоструйного насоса до постоянного веса.

Состав полученных продуктов исследовали при помощи тонкослойной хроматографией на пластинах “Sulifol”. В качестве элюента использовалась смесь нефрас : диоксан (3:1). Проявитель – металлический йод.

Образцы растворов кислот в ДТ готовили смешением компонентов при комнатной температуре. Образцы выдерживались при комнатной температуре в течение часа и анализировались на приборе.

Низкотемпературные свойства образцов определяли на приборе-анализаторе ИРЭН 2.2. Диапазон измеряемых температур составлял +10 ÷ -70°C.

Литература

1. Данилов А.М. Применение присадок в топливах: справочник.-3-е изд., доп.-СПб.:Химиздат, 2010. - 368 с.
2. Климентова Г.Ю. Исследование продуктов алкоголиза рапсового масла / Г.Ю. Климентова, Я.Н. Каримуллин// Вестник КГТУ - 2012. - №19.- С.314-316.
3. Пат.2410414 США, МПК С 10 L 1/10, С 10 L 1/08. Смазочные присадки и способы получения смазочных присадок / Шваб Скотт Д.,заявитель и патентообладатель: Афтон Кемикал Корпорейшн.-№ 2008138093/04; заявл. 24.09.2008; опубл. 27.03.2010, Бюл № 9.-10 с.
4. Климентова Г.Ю. Топливные присадки для двухтактных двигателей/ Г.Ю. Климентова, В.Ю. Маврин // Вестник КГТУ - 2010. - №10.- С.323-326.
5. Лесохимические продукты сульфатцеллюлозного производства.//Г.А. Узлов - М.: Химия, 1988.-372 с.
6. Канифоль, ее состав и строение смоляных кислот.// Комишилов Н. Ф., - М.: Химия, 1965. – 320 с.