

Г. Ю. Климентова, В. Ю. Маврин

**НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ УГЛЕВОДОРОДОВ С ОКСИГЕНАТАМИ***Ключевые слова: углеводороды, оксигенат, раствор, низкотемпературные свойства, температура помутнения.*

*Исследованы низкотемпературные свойства растворов ацетона и традиционных оксигенатов в углеводородах. Установлено, что растворы углеводородов при концентрации оксигенатов до 3% масс., в присутствии 2.5% масс. воды, остаются стабильными до температуры – 50°С. Введение водного этанола в исследуемых концентрациях выявило, что ацетон и МТБЭ более эффективно снижают температуру помутнения топлива при доле водного этанола в бензине до 2% масс., а спирты C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> более эффективны при более высоких долях этанола. При исследовании смесей углеводород – ацетон в присутствии ПАВ показано, что некоторые из них проявляют удовлетворительную растворимость при низких температурах.*

*Keywords: hydrocarbons, low-temperature properties, oxygenates, solution, turbidity temperature.*

*The low-temperature properties of solutions of acetone and traditional oxygenates in hydrocarbons was investigated. Found that the solutions of hydrocarbons at a concentration of oxygenates to 3%, in the presence of 2.5% water, are stable at temperature - 50 ° C. Introduction of aqueous ethanol in the investigated concentrations revealed that acetone and MTBE more effectively reduce the turbidity temperature of the fuel with the share of ethanol in gasoline 2% and C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> alcohols are more effective at higher proportions of ethanol. In the study of hydrocarbon – acetone mixtures in the presence of SAS is shown that some of them have a satisfactory solubility at low temperatures.*

Загрязнение атмосферы токсичными продуктами сгорания топлив в транспортных двигателях превышает суммарные выбросы промышленной деятельности. Минимизация экологической нагрузки достигается как совершенствованием конструкции и условий эксплуатации двигателей внутреннего сгорания, так и оптимизацией компонентного состава автомобильных топлив. Изменение транспортного рынка России в сторону автомобилей, двигатели которых рассчитаны на применение высокооктановых бензинов АИ-92 и АИ-95 требует дальнейшего повышения качественных моторных характеристик топлив. В настоящее время это направление обеспечивается за счет вовлечения в состав автобензинов оксигенатов. При этом с улучшением моторных свойств топлива снижается токсичность выхлопных газов двигателя, т.е. улучшаются экологические свойства топлив, благодаря наличию в них химически связанного кислорода в количестве 2,7% масс. [1].

Показателями эффективности оксигенатов, как компонентов топлива, прежде всего, являются октановые числа смешения, давление насыщенных паров и теплотворная способность [2]. Практическое значение имеет также гигроскопичность оксигенатов, т.е. их способность поглощать влагу воздуха, что влияет на фазовую стабильность топлива, содержащих оксигенаты, и проявляется в виде его помутнения и последующего расслаивания при низких температурах.

На практике в качестве оксигенатов используют спирты, простые эфиры, их смеси, спиртосодержащие отходы пищевых и нефтехимических производств [3].

Объектом данного исследования были выбраны растворы углеводородов с традиционными оксигенатами, ацетоном и поверхностно активными веществами (ПАВ). Массовая доля связанного кислорода в ацетоне в 1,55 раза превосходит таковую в МТБЭ, который имеет наибольшее применение в качестве оксигената. Положительный

экологический эффект от применения ацетона в качестве оксигенатной добавки в топливе может быть достигнут при концентрации ацетона 3-5% масс. По результатам [4], ранее проведенных на установке УИТ-85, многочисленных испытаний моторных свойств углеводородо-ацетоновых смесей с использованием стандартных топлив изооктан : н-гептан (от 7:3 до 9:1), бензиновых фракций различного технологического генезиса из газового конденсата, базовых углеводородных композиций и товарных автобензинов Нормаль-80 и Регулятор-92 производства Сургутского завода стабилизации конденсата (СЗСК) найдено, что октановое число (ОЧ) смешения ацетона по исследовательскому методу (ИМ.) незначительно уступает таковому для МТБЭ, при этом характерное для оксигенатов повышение детонационной чувствительности бензинов (разницы ОЧИ - ОЧМ) для ацетона проявляется в еще большей величине, до 18 октановых единиц (о.е.). В табл. 1 приведена характеристика двух традиционных оксигенатов и ацетона.

**Таблица 1 – Моторные свойства оксигенатов и ацетона**

Параметры	МТБЭ	Этанол	Ацетон
1. ОЧ,			
М.М., о.е.	101	94	102
И.М., о.е.	117	108	108
2. ОЧ смешения,			
М.М., о.е.	110	-	99
И.М., о.е.	125	118	117

В качестве оксигенатов в исследованиях были использованы этанол, изопропанол, н-бутанол, изобутанол, трет-бутанол, метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ) и ацетон. Содержание влаги в оксигенатах определяли методом Фишера-Тропша в центральной заводской лаборатории ОАО «Казаньоргсинтез». Результаты по оксигенатам приведены в табл. 2.

**Таблица 2 – Содержание воды в оксигенатах**

Образец	Содержание влаги, % масс.
Ацетон	0.15
Ацетон вод.	2.57
Этиловый спирт вод.	2.19
Изо-пропиловый спирт	0.31
Н-бутиловый спирт	0.78
Изо-бутиловый спирт	1.80
Трет-бутиловый спирт	0.80

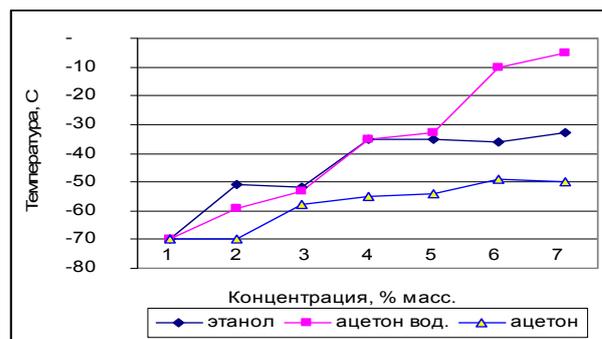
Углеводороды выбраны по одному представителю из рядов алканов, изоалканов, аренов, а также был использован бензин А-76 (Нормаль - 80). Гексан, обладающий наименьшей растворяющей способностью по отношению к соединениям с полярными группами. Изооктан, входящий без ограничения в состав автобензинов, как основной компонент алкилата и составляющий основу эталона при определении октанового числа смеси, состоящей из 90% изооктана и 10% (об.) н-гептана. Толуол, использующийся также как компонент топлива.

Низкотемпературные свойства анализируемых растворов, исследовали по температуре помутнения ( $T_{\text{помут.}}$ ), на приборе-анализаторе ИРЭН-2.2. по методике приведенной [5,6].

Следует отметить, что температура помутнения индивидуальных компонентов растворов: углеводов (гексана, изооктана, толуола и бензина А-76) и оксигенатов (спиртов, МТБЭ, ацетона), за исключением трет-бутанола, лежит ниже  $-70^{\circ}\text{C}$ .

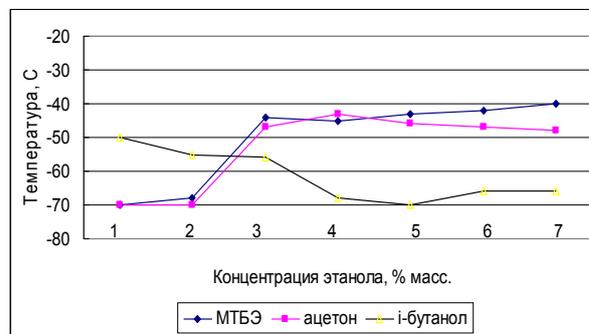
Исследования низкотемпературных свойств растворов углеводов проводились при различных концентрациях оксигенатов в пределах 1÷7% масс. Было установлено, что фазовая стабильность растворов ацетона (до 5%) в гексане, изооктане, толуоле и их смесях при низких температурах ( $-70^{\circ}\text{C}$ ) в сравнении с растворами низших спиртов, в аналогичных условиях и концентрациях, достаточна для применения при производстве зимних сортов бензинов для северных климатических зон. Низкотемпературная растворимость ацетона в бензиновых фракциях сопоставима с таковой для спиртов  $\text{C}_3, \text{C}_4$  и превосходит растворимость этанола. При введении в бензино - этанольную и -ацетоновую смеси ~2.5% масс. воды они остаются стабильными до температуры  $-50^{\circ}\text{C}$  при концентрации оксигенатов до 3% масс. На рис. 1 приведены данные сравнительного анализа фазовой стабильности бензино - этанольных и бензино - ацетоновых смесей.

Известно [4], что фазовая стабильность спирто - бензиновых смесей повышается при использовании стабилизаторов, наиболее эффективными из которых являются алифатические спирты  $\text{C}_4$  (бутиловые). Рассматривая ацетон в качестве альтернативного топливного компонента, интересно было изучить влияние добавок ацетона на фазовую стабильность бензино-этаноло-водных смесей в сравнении с традиционными стабилизаторами и крупнотоннажным оксигенатом – МТБЭ. Растворы



**Рис. 1 – Зависимость температуры помутнения бензина от концентрации оксигенатов**

оксигенатов в бензине готовили в соотношении 3:97% масс. При проведении сравнительного анализа низкотемпературных свойств растворов традиционных оксигенатов и ацетона в бензине при различных концентрациях водного этанола (1÷7% масс.) было установлено, что все исследованные оксигенаты эффективно снижают температуру помутнения бензино-этанольных смесей и таким образом повышают фазовую стабильность топлив. При этом МТБЭ и ацетон более эффективно снижают температуру помутнения ( $-68^{\circ}\text{C}$  и  $-70^{\circ}\text{C}$ , соответственно) при доле водного этанола в бензине до 2% масс., а спирты  $\text{C}_3\text{-C}_4$  более эффективны при более высоких долях этанола (3-7% масс.). На рис. 2 приведены данные сравнительного анализа фазовой стабильности бензино-этаноло-водных смесей в присутствии (3% масс.) i-бутанола, ацетона и МТБЭ.



**Рис. 2 – Зависимость температуры помутнения раствора оксигената в бензине от концентрации этанола**

Ранее было показано, что при испытании топлива с литийсодержащими антидетонаторами на полноразмерном двигателе на впускных клапанах образовывались отложения. Для предотвращения подобного эффекта в качестве компонентов присадок использовались высокомолекулярные гидроксильные соединения: Оксали Т-66 и Т-92, этил- (ЭЦ) и бутилцеллозольв (БЦ, этил- (ЭК) бутилкарбитол (БК), неолы (АФ-4 и АФ-6), этиловый эфир триэтиленгликоля (ЭЭТЭГ), в которых было определено содержание влаги [5].

В развитие исследований по изучению фазовой стабильности растворов углеводов с

ацетоном представлялось целесообразным установить их низкотемпературные свойства в присутствии соразтворителей – неиногенных ПАВ, которые могут входить в состав антидетонационных присадок к автобензинам.

Исследование фазовой стабильности углеводородных растворов проводилось при концентрации ПАВ 0,5, 2 и 5% масс. (таб.3). Гексановые растворы оксалей, неонов и ЭЭТЭГ (0,5%) имеют высокие температуры помутнения ( $-13 \div +16^{\circ}\text{C}$ ),

**Таблица 3 – Низкотемпературные свойства композиции углеводород – ПАВ– ацетон – вода**

Соотношение компонентов, % масс.	Температура помутнения, °С / ПАВ								
	Окс-92	Окс-66	БЦ	БК	ЭЦ	ЭК	ЭЭТЭГ	АФ-6	АФ-4
Гексан									
99.5 : 0.5 : 0 : 0	-47	-4	-70	-70	-70	-70	-13	+13	+6
98 : 2 : 0 : 0	+16	+15	-70	-70	-70	+5	Э	Э	+15
95 : 5 : 0 : 0	Э	Э	-70	Э	Э	+2	Э	Э	Э
97 : 0.5 : 2.5 : 0	-3	-6	-70	-70	-70	-70	0	+10	-5
97 : 0.5 : 2.5 : 0.05	+3	-17	-70	-70	-70	-70	Э	Э	0
97 : 0.5 : 2.4 : 0.06	Э	-7	-70	-70	-70	-70	Э	Э	Э
97 : 0.5 : 2.5 : 0.11	Э	Э	Э	-64	-70	-70	Э	Э	Э
Изооктан									
99.5 : 0.5 : 0 : 0	-70	-70	-70	-70	-70	-70	-24	Э	+5
98 : 2 : 0 : 0	+15	+5	-70	-70	-70	-2	Э	Э	Э
95 : 5 : 0 : 0	Э	Э	Э	Э	Э	+7	Э	Э	Э
97 : 0.5 : 2.5 : 0	-20	-70	-70	-70	-70	-70	-19	Э	-5
97 : 0.5 : 2.5 : 0.05	-28	-70	-70	-70	-70	-70	Э	Э	-6
97 : 0.5 : 2.4 : 0.06	-35	-70	-55	-39	Э	-70	Э	Э	-13
97 : 0.5 : 2.5 : 0.11	-70	-70	Э	Э	Э	Э	Э	Э	22
Толуол									
99.5 : 0.5 : 0 : 0	-14	-19	-25	-19	-13	-13	-70	-39	-29
98 : 2 : 0 : 0	-18	-26	-35	-56	-19	-70	-70	-70	-50
95 : 5 : 0 : 0	-24	-54	-46	-70	-30	-70	-70	-70	-62
97 : 0.5 : 2.5 : 0	-22	-20	-22	-25	-16	-20	-27	-19	-35
97 : 0.5 : 2.5 : 0.05	-13	-10	-20	-6	+2	Э	-5	-4	5
97 : 0.5 : 2.4 : 0.06	-14	-3	-21	-7	+3	Э	-4	-2	Э
97 : 0.5 : 2.5 : 0.11	+12.5	Э	Э	-6	Э	Э	Э	Э	Э

дальнейшее увеличение концентрации этих ПАВ приводит к образованию эмульсий. Температура помутнения растворов этил- и бутилцеллольва, бутилкарбитола (0,5-5% масс.) в гексане ниже  $-70^{\circ}\text{C}$ .

Аналогичная картина изменения температуры помутнения наблюдается для растворов ПАВ в изооктане, причем растворы с  $T_{\text{помут.}} -70^{\circ}\text{C}$  имеют более узкий диапазон концентраций ПАВ (0,5-2% масс.).

При исследовании низкотемпературных свойств растворов ПАВ в толуоле было показано, что при увеличении их концентрации до 5% масс. происходит снижение температуры помутнения ( $-24 \div -62^{\circ}\text{C}$ ), которое можно объяснить за счет эффекта сольватации или образования ассоциатов между полярными молекулами. Следует отметить, что лучшая фазовая стабильность ( $T_{\text{помут.}} = -70^{\circ}\text{C}$ ) у растворов неонов и ЭЭТЭГ в толуоле.

Фазовая стабильность бензиновых растворов ПАВ исследуемого диапазона концентраций находится за пределом измерений, т.е. ниже  $-70^{\circ}\text{C}$ , за исключением оксалей, ЭЭТЭГи неонла АФ-6 [5].

Проведены исследования низкотемпературных свойств композиций углеводород – ацетон – ПАВ в соотношении 97 : 2,5 : 0,5% масс. в отсутствии и присутствии воды (0,05 ÷ 0,11% масс.). Полученные результаты свидетельствуют о том, что введение

ацетона, в качестве оксигената, снижает температуру помутнения исследуемых растворов в область минусовых значений, причем образование эмульсий (Э) не наблюдалось. Также увеличилось число растворов, имеющих  $T_{\text{помут.}} = -70^{\circ}\text{C}$ : этилкарбитол в гексане и изооктане; оксаль Т-66 в изооктане. Исключением являются растворы ПАВ в толуоле, у которых происходит незначительное повышение температуры помутнения ( $-16 \div -35^{\circ}\text{C}$ ).

Наличие воды (0,05 ÷ 0,11% масс) в растворах этил- и бутилцеллольва, этил- и бутилкарбитола в гексане; оксала Т-66 в изооктане и 0,05% масс. воды в растворах этил- и бутилцеллольва, этил- и бутилкарбитола в изооктане не повлияло на фазовую стабильность ниже минус  $70^{\circ}\text{C}$ . Введение 0,05% масс. воды в остальные растворы уменьшает их стабильность, а с увеличением ее концентрации происходит образование эмульсий.

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

### Экспериментальная часть

*Подготовка исходных компонентов:* гексан, толуол, спирты  $\text{C}_3\text{-C}_4$  очищали простой перегонкой над металлическим натрием. Этанол кипятили над

свежепрокаленной окисью кальция в течение 4 часов, затем отгоняли обезвоженный спирт досуха, остатки воды удаляли перегонкой над металлическим натрием.

Образцы готовили смешением компонентов при комнатной температуре в следующей последовательности: готовили растворы оксигенатов в углеводородах в присутствии или отсутствии ПАВ, затем добавляли этанол или воду в исследуемой концентрации. 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. Данилов А.М. Применение присадок в топливах для автомобилей: Справочник – М: Химия, 2000. – 232 с.
2. Гуреев А.А. Химмотология: учебник для вузов/ А.А. Гуреев, И.Г.Фукс, В.Л.Лашхи. – М.: Химия, 1986, С.32-35.
3. Данилов А.М. Применение присадок в топливах: Справочник – СПб: ХИМИЗДАТ, 2010. – 368 с.
4. Химические технологии / под ред. П.Д.Саркисова.- М.: РХТУ, 2003.-680 с.
5. Климентова Г.Ю. Низкотемпературные свойства растворов полиалкилалканоатов щелочных металлов в углеводородах / Г.Ю. Климентова, В.Ю.Маврин // Вестник КГТУ. 2013. – Т.16. – №6. – С.206-208.
6. Каримуллин Я.Н. Компоненты противозносных присадок к дизельному топливу / Я.Н. Каримуллин, Г.Ю. Климентова // Вестник КГТУ. 2013. – Т.16. – №23.

---

© Г. Ю. Климентова - канд. хим. наук, доц. каф. ТООНС КНИТУ, [klimentova.galin@mail.ru](mailto:klimentova.galin@mail.ru); В. Ю. Маврин - канд. хим. наук, доц. той же кафедры.