

聚醚胺汽油清净剂的合成、性能及应用研究

邓再辉¹, 曾立华², 邢学永²

(1. 湖南女子职业大学, 湖南 长沙 410004, 2. 湖南师范大学 化工学院, 湖南 长沙 410008)

摘要: 介绍了聚醚胺汽油清净剂的合成、精制方法、防锈及清净性能。实验结果表明, 聚醚胺汽油清净剂不仅对发动机进气阀具有优异的清净性能, 不会增加燃烧室积炭 (CCD) 生成量, 且将聚醚多元醇、聚醚胺、酰胺醇胺等物质作为携带剂与曼尼希清净剂进行复配, 可有效抑制燃烧室沉积物的生成。

关键词: 聚醚胺; 燃油清净剂; 合成; 性能; 应用

中图分类号: O632.32; X32.012

文献标识码: A

文章编号: 1673-9833(2008)04-0079-03

Research on Synthesis and Prosperities for Polyether Amine Gas Lustration Lotion and Its Applications

Deng Zaihui, Zeng Lihua, Xin Xueyong

(1. Hunan Women's Vocational University, Changsha 410082, China;

2. School of Chemical Technology, Hunan Normal University, Changsha 410005, China)

Abstract: The synthesizing and refining methods of polyether amine gas lustration lotion and its performances of antirust and lustration are introduced. The experiment shows that polyether amine gas lustration lotion not only has the outstanding lustration performances for intake valves and does not increase the production amount of CCD in firebox, but also restrains the production of sediments in the firebox effectively by mixing the mannich lustration lotion with carrying lotions of polyether polyol, polyether amine, and amide alkanolamine.

Key words: polyether amine; fuel lustration lotion; synthesis; performance; application

随着我国汽车工业的快速发展以及保护环境和节约能源意识的增强, 车用燃料必须向无铅化和清洁化发展, 以满足环境需求^[1]。以聚异丁烯胺类化合物为代表的第三代汽油清净剂能有效清除发动机喷油嘴、进气阀等部位形成的沉积物, 但不可避免地会增加燃烧室沉积物, 主要原因在于聚异丁烯基团热稳定性高, 在高温下不易分解, 随着燃料进入燃烧室后部分未分解的清净剂吸附并聚集于燃烧室内壁, 形成沉积物, 从而加大了燃烧室积炭 (CCD) 的生成^[2]。

聚醚胺类清净剂具有极好的高温清净性, 与聚异丁烯胺相比, 它不仅有效清洁发动机进气阀部位沉积物, 且不会增加燃烧室沉积物。本文合成了十二烷基聚(氧化丙稀醇)取代胺类化合物, 考察了其对发

动机进气阀的清净性能, 并将其与曼尼希清净剂进行复配后, 可有效减少 CDD 生成, 具广泛的应用前景。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

环氧丙烷 (上海试剂一厂), 月桂醇 (上海化学试剂公司), 甲酚 (上海凌峰化学试剂), 二乙烯三胺 (长沙化玻公司), 均为化学纯; 亚硫酸 (二) 氯 (天津市光复精细化工研究所), 乙二胺 (广东西陇化工厂), 均为分析纯。

高压反应釜 (GSH-3 型, 威海宏协化工机械有限公司), 控制设备, 进料装置, 三口烧瓶, 分液漏斗, 布氏漏斗等。红外光谱分析仪 (美国 IR100 傅立叶变

收稿日期: 2008-04-25

作者简介: 邓再辉 (1965-), 女, 湖南双峰人, 湖南女子职业大学副教授, 主要从事化学教育与研究。

换红外光谱仪)。

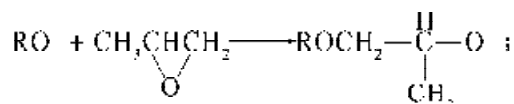
1.2 聚醚胺清净剂的合成

1.2.1 聚醚醇的制备

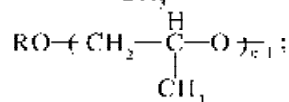
称取 18.5 g (约 0.1 mol) 十二烷基醇与 0.11 g (占反应物质量的 0.6%) 氢氧化钾, 反应生成醇钾, 然后经蒸馏脱除生成的水, 并加入少量环氧丙烷, 在 100~120 °C 下引发反应, 通过进料泵以一定的速率通入剩余的环氧丙烷, 使反应压力保持在 $4.1 \times 10^5 \sim 5.1 \times 10^5$ Pa 条件下。料液通入完毕, 将压力变为零后, 再将反应保持 2 h, 反应后将反应液进行中和、干燥、脱色、过滤, 得精制聚醚醇^[3]。

合成聚醚醇的反应过程主要有链引发、链增长、链终止 3 个阶段^[4]。

链引发: $R-OH + KOH \longrightarrow RO + K^+ + H_2O$



链增长: $ROCH_2-\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C}-\text{O} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} + n \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_2 \\ | \\ \text{O} \end{array} \longrightarrow$



链终止: $RO-\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{O} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_{n-1} + \text{H}^+ \longrightarrow$
 $RO-\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{O} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$

1.2.2 聚醚氯化物的制备

将制备的聚醚醇 76 g (约 0.04 mol) 装入三口烧瓶中, 另取氯化亚砷 6 g (约 0.06 mol) 装入滴液漏斗中, 再将烧瓶在油浴内加热到 80 °C, 在回流状态下使氯化亚砷以一定速率滴加到聚醚中, 滴加完毕后将反应混合物搅拌回流 10 h, 然后将反应产物进行水洗以除去多余的氯化亚砷, 并将其进行减压蒸馏除去其中的水分和其他挥发物, 最后便得到聚醚氯化物。

1.2.3 聚醚胺的制备

将制备的聚醚氯化物转入烧瓶中, 称取二乙烯三胺 5 g (约 0.048 mol) 装入滴液漏斗中, 在 150 °C 条件下慢慢滴入烧瓶内, 滴加完毕后继续反应 5 h。将产物蒸馏除去多余胺类物质并过滤即得目标产物聚醚胺^[5]。

2 结果与讨论

2.1 聚醚胺的结构表征

对上述制备的聚醚胺进行红外吸收光谱测试, 测试结果如图 1 所示。由图 1 可看出: 1) 在 3400 cm^{-1} 附近有一宽的峰, 它是由于 $-NH_x$ 伸缩振动引起的; 2) 在 $3000 \sim 2700 \text{ cm}^{-1}$ 范围有一组陡的强峰, 它是由

烃链中的 $-CH_3$ 和 $-CH_2$ 伸缩振动引起的; 3) 在 $1600 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ 范围内的峰是 $-NH_x$ 、 $-CH_2$ 、 $-CH_3$ 基团弯曲振动引起的 (这个范围是诊断醚胺的区域); 4) 在 1110.9 cm^{-1} 处的陡而强的谱带是由 $C-O-C$ 基团引起的 (该谱带是判断 $C-O-C$ 基团存在的依据)。

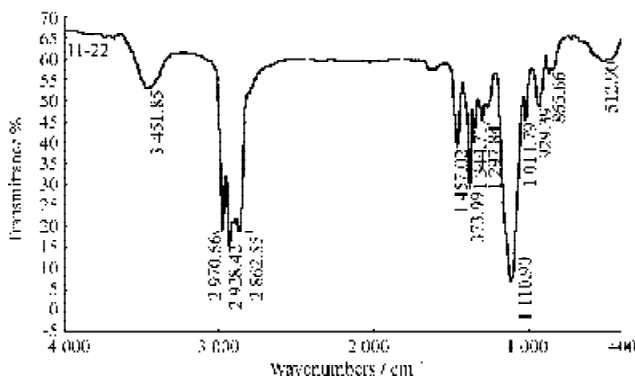


图 1 聚醚胺的红外光谱图

Fig. 1 The infrared spectrum of the Polyether amine

2.2 合成聚醚胺氮含量的测定

在湖南省化工产品质量监督检验站, 以凯氏定氮法对用乙二胺合成的聚醚胺进行了氮含量的测试, 结果表明聚醚胺的氮含量为 1.54%。

2.3 聚醚胺防锈性能测试

按 GB/T 11143 “加抑制剂矿物油在水存在下防锈性能试验法”, 及汽油在水存在下防锈性能试验方法, 对聚醚胺类清净剂进行了防锈性能试验, 结果见表 1。由表 1 可知, 所得聚醚胺具有较好的防锈性能。

表 1 聚醚胺的防锈性能测试结果

Table 1 Testing results of the rust-proof characteristic of Polyether amine

编号	汽油清净剂添加量 / 10^{-6}	试验前	试验后	评级
1	-	表面光亮, 无蚀点	钢棒表面严重锈蚀, 表面布满 $1 \times 1 \text{ mm}$ 的蚀点, 约占试验钢棒表面积的 60%~70%。	严重锈蚀, 不通过
2	500	表面光亮, 无蚀点	钢棒表面轻微锈蚀, 表面有约 $0.5 \times 0.5 \text{ mm}$ 的蚀点 1~4 个。	轻微锈蚀, 通过

注: 清净剂添加量为 $500 \mu\text{g/g}$ 。

2.4 聚醚胺清净性能测试

在汽油机进气阀沉积物生成模拟试验装置上, 对用不同胺类合成的聚醚胺进行了清净性能测试, 结果如表 2 所示。从表 2 可看出, 以乙二胺为原料合成的聚醚胺化合物可将汽油机进气阀沉积物由基础油的 10.0 mg 减少到 2.5 mg, 对进气阀沉积物清除率达到 75%。

表 3 是一组聚醚胺类清净剂对发动机进气阀与燃烧室沉积物生成倾向的实验结果, 可见加入聚醚胺后可显著减少 CCD 的生成量^[6]。

表2 几种不同聚醚胺的清净性试验结果

Table 2 Testing results of the lustration characteristic for several different Polyether amines

聚醚胺	十二烷基聚(氧化丙烯)醇		
	乙二胺	二乙烯三胺	三乙烯四胺
沉积物重量/mg	2.5	17.3	18.6

表3 聚醚胺 PEA $M_n=2\ 000$ 的 IVD 和 CCD 清净性试验结果Table 3 Testing results of the lustration characteristic of IVD and CCD when PEA $M_n=2\ 000$

清净剂添加量	聚醚胺				
	PE1-NH ₂	PE2-NH ₂	PE1-diamine	PE3-diamine	
IVD 质量/mg	644	124	177	172	193
CCD 质量/mg	1 712	1 615	1 623	1 528	1 661

注: 这里 diamine 是 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$, 添加量为 $200\ \mu\text{g/g}$ 。

2.5 影响试验的因素分析

2.5.1 合成聚醚的影响因素

1) 原料的影响。在聚醚醇的合成过程中, 所用环氧化物的碳链越长且支链越多, 其油溶性越好, 产物的清净性效果也越好。目前市场上可供选择的环氧化物主要有环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷等, 比较而言, 环氧乙烷合成的高分子聚醚一般是水溶性的, 环氧丁烷合成的聚醚虽油溶性最好, 但其价格较贵且难以购买, 所以试验中选择环氧丙烷为合成聚醚的原料。

2) 温度的影响。合成聚醚的温度一般控制在 $90\sim 120\ ^\circ\text{C}$ 。作者分别在 $100\ ^\circ\text{C}$ 、 $110\ ^\circ\text{C}$ 、 $120\ ^\circ\text{C}$ 3个温度下进行了聚醚的合成试验, 发现在其他条件基本相同时, $120\ ^\circ\text{C}$ 下的产物是黑色的, $110\ ^\circ\text{C}$ 下为暗红色, $100\ ^\circ\text{C}$ 时为透明的亮黄色。显然, 在 $110\ ^\circ\text{C}$ 和 $120\ ^\circ\text{C}$ 合成聚醚时发生了爆聚反应, 生成了分子量较大的高分子聚合物, 所以合成聚醚时, 温度控制在 $100\ ^\circ\text{C}$ 时比较合适。

3) 反应时间的影响。聚醚的合成反应一般在 $10\sim 12\ \text{h}$ 内完成, 反应时间过短会造成反应不完全, 时间过长会导致一些不希望的聚合反应发生, 使反应产物颜色加深。所以在聚醚合成中, 当看到反应釜内压力变为零后, 再继续老化 $1\sim 2\ \text{h}$ 即可。

2.5.2 影响氯化反应的因素

1) 氯化试剂的选择。试验中可供选择的氯化试剂有三氯化磷、五氯化磷、盐酸、氯化亚砷、表氯醇等, 但考虑到盐酸需要用三氯化铝做催化剂, 且氯化产率较低; 三氯化磷、五氯化磷毒性较大, 且会引入不需要的磷元素; 表氯醇不容易购买等因素, 最终选用氯化亚砷作为氯化试剂, 这不仅因为氯化亚砷在市场上容易购买, 且氯化产率高, 多余的氯化亚砷可与水很快地生成二氧化硫和氯化氢气体而方便地除去。

2) 反应时间的选择。对十二烷基聚(氧化丙烯)

醇与亚硫酰(二)氯的反应产率与反应时间关系研究中发现, 在无溶剂和氯化亚砷/聚醚醇(摩尔比)= $1.5:1$ 的条件下, 反应产率随反应时间的增加而增加, $10\ \text{h}$ 后, 增加放缓, $12\ \text{h}$ 后, 产率可达最大值, 如图2所示。

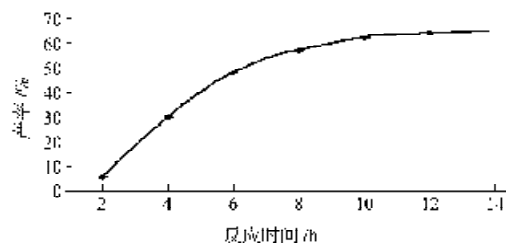


图2 反应产率与反应时间的关系

Fig. 2 The relation between reactive rate and time

3 小结

1) 在 $100\ ^\circ\text{C}$ 、 $4.1\times 10^5\sim 5.1\times 10^5\ \text{Pa}$ 及氢氧化钾催化作用下, 十二烷基醇与环氧丙烷开环聚合, 生成十二烷基聚(氧化丙烯)醇。产物经与氯化亚砷在 $80\ ^\circ\text{C}$ 和搅拌状况下反应, 生成了聚醚氯化物。再于 $150\ ^\circ\text{C}$ 下和乙二胺发生反应, 得到聚醚胺。

2) 以环氧丙烷为烷基取代基的缩合产物聚醚胺是一种多效、性能优异的燃油清净剂。

3) 合成的十二烷基聚(氧化丙烯)取代乙二胺在汽油机进气阀沉积物生成模拟试验装置上所做的测试表明: 在添加量为 $500\ \mu\text{g/g}$ 的情况下, 十二烷基聚(氧化丙烯)取代乙二胺可使进气阀沉积物由不加添加剂的 $10\ \text{mg}$ 下降到 $2.5\ \text{mg}$ 。

4) 将聚醚多元醇、聚醚胺、酰胺醇胺等物质作为携带剂与曼尼希清净剂进行复配, 可有效抑制燃烧室沉积物的生成, 应用前景十分广阔。

参考文献:

- [1] 徐小红. 世界汽油清净剂的发展与应用[J]. 国际石油经济, 2002, 10(7): 17-19.
- [2] 冯明星. 汽油清净剂的发展与应用[J]. 石油库与加油站, 2000, 9(2): 42-45.
- [3] 郑学根, 张声浩. 汽油清净剂的研究及应用[J]. 安徽化工, 2000(5): 10-12.
- [4] 吴仁荣. 聚醚多元醇的制备及其在皮革涂饰剂中的应用[J]. 现代涂料与涂装, 1998(2): 9-12.
- [5] 乔迁. 聚醚胺的合成[J]. 长春工业大学学报, 2002, 8(23): 80-82.
- [6] 郭和军, 王焯军, 刘晓, 等. 汽油清净剂性能评价技术的研究[J]. 车用发动机, 2002(1): 33-36.
- [7] 郭和军, 易如娟, 姚如杰, 等. 汽油清净剂的研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(1): 171-175.

(责任编辑: 廖友媛)