

УДК 665.7.038.2:547.29

**ВЛИЯНИЕ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ НА ФИЛЬТРУЕМОСТЬ И ПОКАЗАТЕЛИ КАЧЕСТВА
СИНТЕТИЧЕСКОГО НИЗКОЩЕЛОЧНОГО СУЛЬФОНАТА КАЛЬЦИЯ
(МОЮЩЕ-ДИСПЕРГИРУЮЩЕЙ ПРИСАДКИ К МОТОРНЫМ МАСЛАМ)**

В.А. ЛЕНЧИКОВ¹, Д.А. ДОБРОВОЛЬСКИЙ², А.Г. УТКИН²,
канд. пед. наук, доц. И.В. БУРАЯ¹, канд. техн. наук, доц. А.А. ЕРМАК¹
¹(Полоцкий государственный университет)
²(СООО «ЛЛК-НАФТАН», Новополоцк)

Изучены условия получения синтетического низкощелочного сульфоната кальция (СНСК), добавляемого в моторные масла в качестве моюще-диспергирующей присадки. Исследовано влияние введения карбоновых кислот на стадии синтеза СНСК на наблюдаемую фильтруемость, объемную скорость фильтрации, объемную долю осадка, кинематическую вязкость. Для полученных образцов присадки при помощи метода динамического рассеяния света были установлены средние размеры диспергированных в объеме частиц, определены основные физико-химические показатели. На основании результатов изучения микро- и макроскопических характеристик образцов СНСК выявлены тенденции к улучшению фильтруемости и показателей качества продукта, а также положительное влияние карбоновых кислот на агрегативную устойчивость сульфонатных присадок.

Ключевые слова: моюще-диспергирующие присадки к маслам, смазочные материалы, фильтруемые сульфонатные присадки, сульфонат кальция.

Введение. Товарные масла имеют регламентированные показатели качества и обладают рядом специфических эксплуатационных свойств. С целью получения тех или иных марок масел в масляную базовую основу вводят специальные химические вещества – присадки, не все из которых одинаково растворимы в масле. Для обеспечения физической гомогенности эти компоненты вводят в масло в тонко-дисперсном состоянии, образуя тем самым коллоидный раствор. Нарушение устойчивости подобной коллоидной системы, вызванной, как правило, коагуляцией диспергированных частиц, являющихся механическими примесями, приводит к выпадению присадки в осадок и изменению качества масла при хранении, что ухудшает эксплуатационные свойства масел.

Поэтому одним из приоритетных направлений совершенствования качества присадок и пакетов присадок для моторных масел является повышение их коллоидной стабильности [1]. Для достижения требуемого качества присадки необходимо совершенствование технологии производства продукта: оптимизация дозировки и порядка ввода компонентов в реакционную смесь, выбор более эффективных растворителей, подаваемых на различных стадиях получения присадки, организация более глубокой и совершенной очистки от механических примесей при помощи таких процессов, как центрифугирование или фильтрование.

В зависимости от цели использования моторного масла используются нейтральные (ОЩЧ = 0), низкощелочные (ОЩЧ < 50 мг КОН/г) или высокощелочные сульфонаты кальция (ОЩЧ = 50–600 мг КОН/г).

В данном исследовании рассматривается получение синтетического низкощелочного сульфоната кальция (общее щелочное число < 50 мг КОН/г) на основе высокомолекулярной сульфокислоты, в частности алкилбензолсульфокислоты (АБСК), как моюще-диспергирующей присадки к моторным маслам. Получение сульфонатов с низким щелочным числом из синтетических высокомолекулярных сульфокислот, т.е. синтетических кислот средней молекулярной массы 450 или более, сопряжено с определенными проблемами. Кальциевые соли высокомолекулярных сульфокислот представляют собой вязкие материалы, склонные к образованию надмолекулярных комплексов с неупорядоченной структурой, что создает проблемы в процессе их синтеза, а затем эксплуатации. Более того, в процессе синтеза возможно включение в состав образующихся агрегатов частиц гидроксида кальция. Образующуюся дисперсную систему можно классифицировать как лиофобную, в которой удельная свободная поверхностная энергия (поверхностное натяжение) достаточно велика – от нескольких единиц до нескольких сотен (и тысяч) мДж/м²; граница фаз выражена достаточно четко. Леофобные дисперсные системы термодинамически неравновесны; большой избыток свободной поверхностной энергии обуславливает протекание в них процессов перехода в энергетически более выгодное состояние. Это сопровождается укрупнением частиц, которое может осуществляться двумя путями: в результате изотермической перегонки и коагуляции.

Любая межфазная граница раздела характеризуется наличием свободной поверхностной энергии. Атомы или молекулы, находящиеся на граничной поверхности твердой или жидкой фазы, изначально обладают большей энергией, чем внутри собственной фазы. Такие системы термодинамически неустойчивы. Условие термодинамической агрегативной устойчивости дисперсной системы можно записать в виде неравенств [2]

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial S}\right)_{\sigma} \leq 0, \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial r}\right)_{\sigma} \geq 0.$$

Это означает, что при постоянном межфазном натяжении (σ) энергия Гиббса (G) дисперсной системы не должна увеличиваться с ростом межфазной поверхности (S) или уменьшением размеров частиц (r). Поскольку поверхностная энергия равна произведению поверхностного натяжения на площадь поверхности, то при растущей поверхности раздела она, соответственно, увеличивается. Поэтому от количества мелких диспергированных в объеме присадки частиц во многом зависит агрегативная устойчивость.

В образующейся дисперсной системе возможны взаимодействия между существующими надмолекулярными образованиями, приводящие к укрупнению последних. Дисперсная система в этом случае термодинамически (агрегативно) и кинетически (седиментационно) неустойчива. Потеря агрегативной устойчивости приводит к коагуляции частиц золя гидроксида кальция с последующей их коалесценцией – необратимым слиянием, что приводит к потере седиментационной устойчивости. Более того, агрегация частиц золя может привести к образованию макрофазы гидроксида кальция или же, в присутствии ПАВ, к переходу золя в гель. Существует предположение, что такие структуры обладают особыми реологическими свойствами, т.е. свойством при увеличении деформаций сдвига увеличивать свою вязкость, что существенно затрудняет фильтрацию или делает ее вовсе невозможной. Таким образом, для создания стабильных по своим свойствам сульфонов кальция необходимо повышать их агрегативную устойчивость.

Существуют способы получения сульфонов с низким щелочным числом, в которых предусмотрено использование карбоновых кислот [3]. Предполагается, что карбоновые кислоты предотвращают образование гелеобразных продуктов, снижают вязкость полученной присадки и уменьшают количество образующегося осадка. В результате это обеспечивает получение текучих, фильтрующихся продуктов. Такой эффект, вероятно, является следствием взаимодействия карбоновой кислоты с мелкими фракциями частиц гидроксида кальция, размер которых лежит в области десятков нанометров. Эти частицы обладают большим запасом свободной энергии и поэтому легко вступают в различные взаимодействия, что позволяет проводить их селективное удаление. Также частицы таких размеров, предположительно, могут забивать поры фильтра, что также осложняет процесс фильтрации.

Целью данного исследования является синтез стабильного по свойствам СНСК, обладающего приемлемой фильтруемостью. Для осуществления поставленной задачи на стадии синтеза присадки добавляется уксусная кислота, которая взаимодействует с избыточным основанием с образованием ацетата, который в продукте может быть диспергирован в среде сульфонатного мыла.

Исследовательская часть. Реагенты. Для синтеза СНСК использовалась высокомолекулярная алкилбензолсульфокислота. Также в ходе исследования применялись масло-разбавитель SN-150, гидроксид кальция, толуол технический, уксусная кислота техническая «чда», вода дистиллированная. Все вышеперечисленные реагенты соответствовали регламентированным показателям качества. На стадии фильтрации полученного продукта в качестве вспомогательного компонента использовалась диатомовая земля Celite-545.

Оборудование. Для проведения реакции нейтрализации использовались трехгорлая колба, подсоединенная к электрической мешалке, термометр и обратный холодильник. Водяная баня использовалась для управления температурой в реакторе. Роторный испаритель – для удаления толуола и воды. Для проведения хромато-масс-спектрометрического анализа – хроматограф Clarus 690. Для определения среднего размера частиц – DLS-спектрометр Malvern Zetasizer Nano ZS.

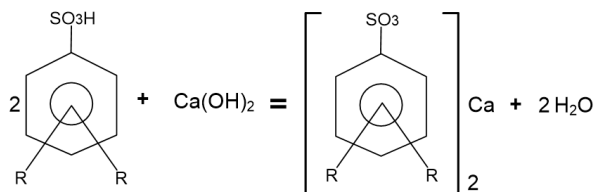
Методики. Средняя молекулярная масса сульфокислоты была определена в соответствии с методикой ASTM D-3712. Тест ASTM D-664 был использован для определения общего кислотного числа. Щелочное число продуктов определялось потенциометрически по методу ASTM D4739-17.

Процедуры. Качество сырьевой сульфокислоты является определяющим фактором для получения стабильных по свойствам сульфонатных присадок. Поэтому на первом этапе работы были исследованы два образца сульфокислот для выбора наиболее оптимального. Для этого образцы алкилбензолсульфоновых кислот были подвергнуты хромато-масс-спектрометрическому анализу. Основными критериями оценки являлись наличие целевой фракции C_{22+} и наименьшее количество низкомолекулярных фракций.

На следующем этапе был проведен ряд синтезов СНСК (с содержанием активного вещества 42% масс.) с различным содержанием уксусной кислоты в расчете на весь используемый в синтезе гидроксид кальция (реакции 1, 2).

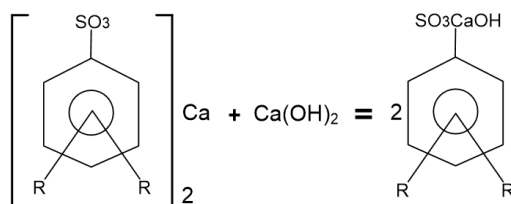
Реакции, происходящие в ходе синтеза, описываются следующими уравнениями:

1) получение нейтрального сульфоната кальция:



(1)

2) получение основного сульфоната кальция:



(2)

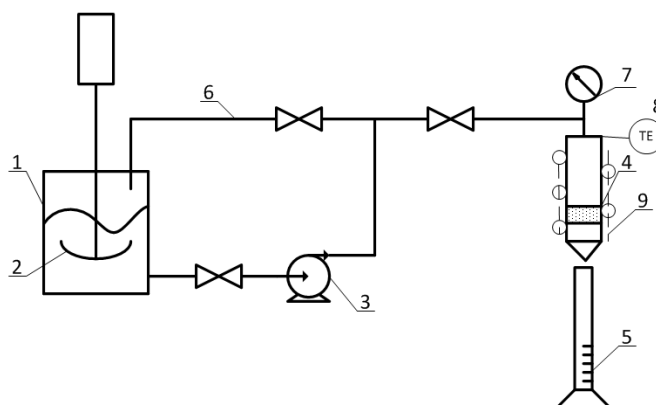
3) получение ацетата кальция:



(3)

После завершения процесса синтеза 100 мл продукта было подвергнуто центрифугированию для определения объемной доли образовавшегося осадка. Также после завершения процесса синтеза раствор СНСК подвергался удалению толуола и воды на вакуумном роторном испарителе при 150 °С и 15 кПа, поскольку, согласно литературным данным, даже небольшое количество воды может существенно ухудшить фильтруемость продукта [4].

Далее обезвоженный продукт подвергался фильтрации в аппарате, моделирующем работу пресс-фильтров (рисунок 1). Фильтрация проводилась при повышенной температуре (в интервале 80–90 °С) и под действием давления 0,2 МПа. В качестве вспомогательного средства был использован намывной слой диатомовой земли. Слой намывался на обеззоленный бумажный фильтр «белая лента».



1 – емкость; 2 – перемешивающее устройство; 3 – насос; 4 – сосуд высокого давления с опорой для фильтра;
5 – мерный цилиндр; 6 – линия циркуляции фильтрата; 7 – манометр; 8 – электрообогрев;
9 – термомпара с индикацией температуры

Рисунок 1. – Эскиз лабораторной установки фильтрации

Результаты, обсуждение и выводы. Общий вид хроматограмм, полученных в результате анализа образцов алкилбензолсульфокислот, представлен на рисунке 2. Данные хроматограммы были получены при помощи дериватизации *in situ* в инжекторе хроматографа гидросульфатом тетрабутиламмония.

Пики целевых продуктов расположены в регионе 20–26 мин и, как видно, обладают низкой интенсивностью, что может быть связано как с низким выходом дериватизации, так и с неоптимальным подбором условий. В регионе 13–19 мин расположены пики алкилбензолов, вероятно, являющихся сырьевыми при сульфировании. На рисунках 3 и 4 детально представлены описанные регионы.

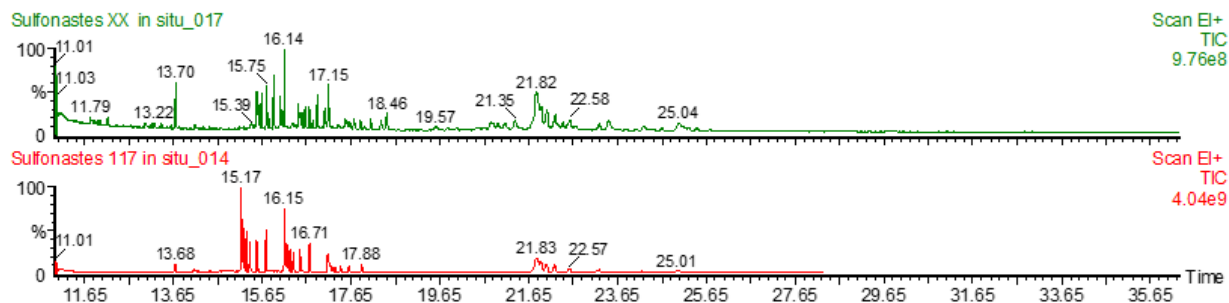


Рисунок 2. – Хроматограммы образцов АБСК

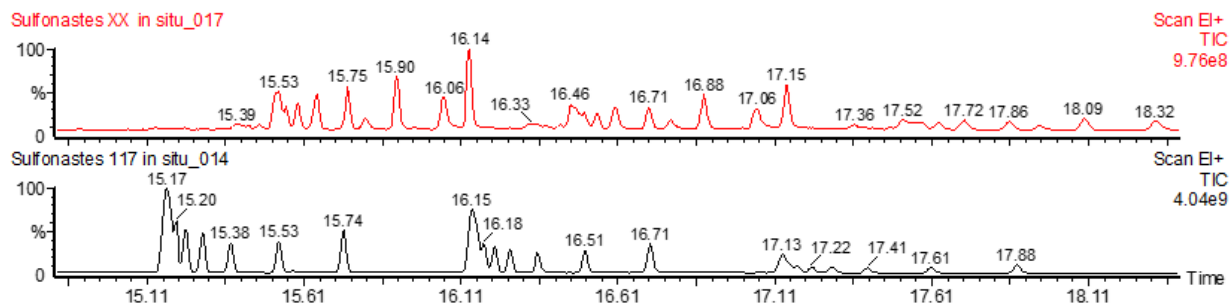


Рисунок 3. – Хроматограммы образцов АБСК – регион, содержащий пики алкилбензолов

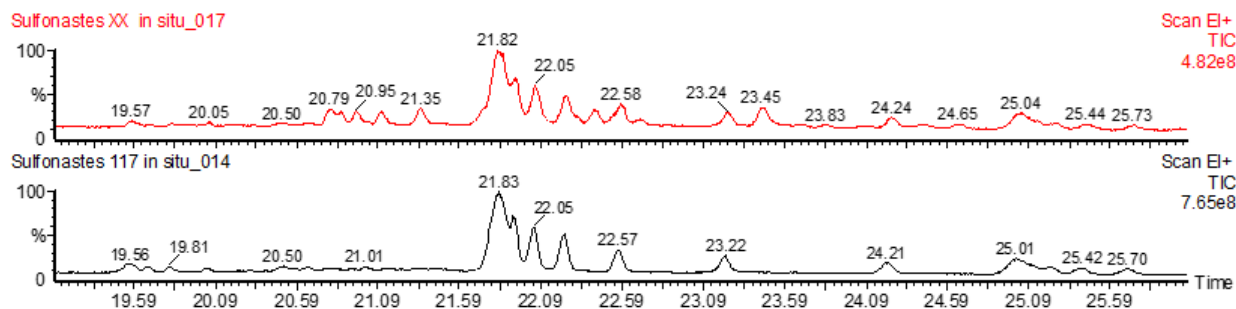


Рисунок 4. – Хроматограммы образцов АБСК – регион, содержащий пики бутиловых эфиров АБСК

Содержание индивидуальных компонентов в данном случае не может быть оценено по интенсивностям пиков, но возможна оценка распределения по длинам алкильных радикалов как в предположительно сырьевых алкилбензолах, так и в целевых кислотах (допуская, что выход дериватизации и степень извлечения в процессе анализа одинаковы для всех гомологов). Результаты данной оценки представлены в таблице 1.

На основании данных таблицы можно сделать вывод, что в образце АБСК № 2 содержится меньшее количество низкомолекулярных компонентов. Поэтому для дальнейших синтезов был выбран данный образец алкилбензолсульфокислоты.

По результатам входного контроля установлено, что выбранная сульфокислота обладает молекулярной массой $M = 460$, содержит 84% масс. активного компонента, что удовлетворяет требованиям для производства сульфонатных присадок.

Предпочтительная кинематическая вязкость сульфонатных присадок с низким щелочным числом при 100 °С составляет 80 сСт или меньше. Объемная доля осадка в продукте до фильтрации в наиболее

предпочтительном варианте находится в диапазоне значений от 0,1 до 0,6% об. Для установления интенсивности фильтрации были определены объемные скорости фильтрации и построены диаграммы фильтруемости для трех образцов, представленные на рисунке 5. На основании перечисленных параметров для сравнения полученных результатов фильтрации были введены такие термины, как «хорошо фильтруемый образец» и «плохо фильтруемый образец».

Таблица 1. – Оценочное распределение по длинам алкильных радикалов для образцов АБСК

Компонент	Содержание, мол. %			
	Образец АБСК № 1		Образец АБСК № 2	
	алкилбензолы	АБСК	алкилбензолы	АБСК
C ₂₀	49,3	74,9	0,0	0,0
C ₂₁	0,0	0,0	50,9	80,3
C ₂₂	38,9	25,1	0,0	0,0
C ₂₃	0,0	0,0	31,7	19,7
C ₂₄	11,8	0,0	0,0	0,0
C ₂₅	0,0	0,0	17,4	0,0

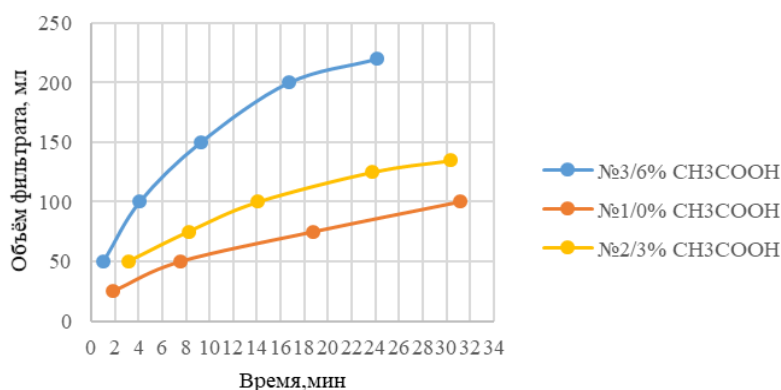


Рисунок 5. – Диаграммы фильтруемости образцов СНСК

Попытка профильтровать образец № 1 оказалась неудачной вследствие высокого содержания осадка в сочетании с высокой вязкостью; наблюдаемая фильтруемость была неудовлетворительной. Этот пример показывает, что получение сульфоната кальция с низким щелочным числом из высокомолекулярной сульфоновой кислоты известным способом получения продукта на принятом в данном исследовании сырье приводит к образованию нефилтруемого продукта. Наблюдаемая фильтруемость в случае образцов № 2 и № 3 улучшилась, о чем свидетельствует положительная динамика роста объемной скорости фильтрации по сравнению с образцом № 1. Однако при фильтрации образца № 2 фильтр быстро забивается, что видно по резкому снижению объемной скорости фильтрации. Физико-химические показатели качества отфильтрованных образцов представлены в таблице 2.

Таблица 2. – Показатели качества образцов СНСК

Показатель	Номер образца		
	№ 1	№ 2	№ 3
Наблюдаемая фильтруемость	Плохая	Плохая	Хорошая
Объемная доля осадка, % об.	3,50	1,50	1,00
Объемная скорость фильтрации, мл/ч	192,93	266,89	547,72
Общее щелочное число, мг КОН/г	3,72	7,48	12,58
Общее кислотное число, мг КОН/г	1,87	2,07	2,00
Кинематическая вязкость, сСт	120,00	112,00	98,5

Наблюдаются тенденции к снижению объемной доли осадка и кинематической вязкости полученных продуктов. Рост щелочного числа объясняется увеличением количества ацетата кальция в продукте.

Для отфильтрованных образцов также были определены средние размеры диспергированных частиц при помощи DLS-спектрометрии. Полученные результаты представлены на рисунке 6.

Как видно по графикам интенсивности для полученных образцов СНСК, наблюдается тенденция к снижению количества мелких диспергированных частиц по мере увеличения содержания уксусной кислоты в исходной смеси.

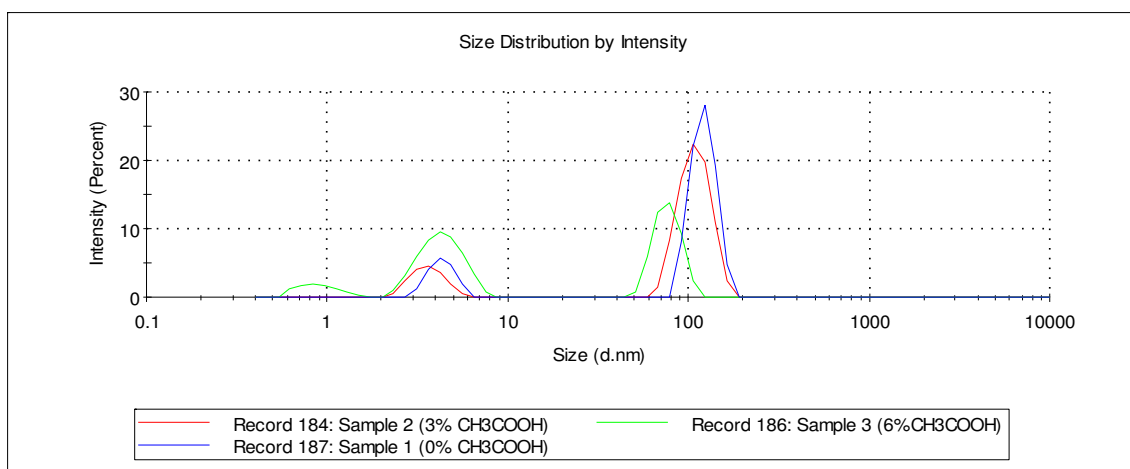


Рисунок 6. – Результаты DLS-анализа образцов СНСК

Заключение. Анализируя совокупность полученных результатов, можно сделать вывод, что при синтезе низкощелочного сульфоната кальция на основе высокомолекулярной диалкилбензолсульфокислоты добавление некоторого количества карбоновой кислоты, в частности, уксусной, оказывает положительный эффект на качество продукта. Тенденция к образованию гелеобразных вязких продуктов снижается. Продукт имеет меньшую вязкость и лучшую фильтруемость по сравнению с продуктом, полученным по действующей технологии получения низкощелочного сульфоната кальция.

Однако не все показатели качества достигли приемлемых значений. Продукт обладает слишком высокой вязкостью и объемной долей осадка. В дальнейшем необходимо подобрать наиболее приемлемые, в т.ч. с экономической точки зрения, способы воздействия на коллоидную стабильность получаемых сульфонатных присадок.

Тем не менее, внедрение технологии фильтрации сульфонатных присадок в производство позволит повысить коллоидную стабильность и эксплуатационные характеристики получаемых продуктов, а также снизить энергоёмкость.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рудник, Л.Р. Присадки к смазочным материалам. Свойства и применение / Л.Р. Рудник ; пер. с англ. под ред. А.М. Данилова. – 2-е изд. – СПб. : Профессия, 2013. – 928 с.
2. Громаков, Н.С. Дисперсные системы и их свойства : учеб. пособие по коллоид. химии / Н.С. Громаков. – Казань : Изд-во Казанск. гос. архитектур.-строит. ун-та, 2015. – 91 с.
3. Композиция сульфонатной присадки с низким щелочным числом к смазочным маслам : пат. США EP0875502A1 / К. Эллок, Д. Мулин, Дж. А. Клеверлей, Ч. Г. Бовингтон. – Оpubл. 10.07.2000.
4. Celik, A. Determination of synthesis conditions of neutral calcium sulfonate, so-called detergent-dispersant / A. Celik, B. Besergil // Industrial Lubrication and Tribology. – 2004. – Vol. 56, № 4. – P. 226–230.
5. Главати, О.Л. Физикохимия диспергирующих присадок к маслам / О.Л. Главати. – Киев : Наук. думка, 1989. – 184 с.
6. Liu Yinong. Preparation of Overbased Calcium Alkylbenzene Sulfonate for Formulating Complex Sulfonate Grease / Liu Yinong // China Petroleum Processing and Petrochemical Technology. – 2015. – Vol. 17, No. 1. – P. 89–95.
7. Hou Dianguo. Preparation and Performance of Overbased Complex Sulphonates / Hou Dianguo // China Petroleum Processing and Petrochemical Technology. – 2010. – Vol. 12, No. 1. – P. 38–42.

ПЕРЕЧЕНЬ ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ

СНСК – синтетический нейтральный сульфонат кальция;
 АБСК – алкилбензолсульфокислота;
 ОЩЧ – общее щелочное число;
 DLS – dynamic light scattering.

Поступила 15.12.2020

**INFLUENCE OF CARBOXYLIC ACIDS ON FILTERABILITY AND QUALITY LEVEL
OF SYNTHETIC LOW ALKALINE CALCIUM SULFONATE
(DETERGENT-DISPERSANT MOTOR OIL ADDITIVE)**

**V. LENCHIKOV, D. DABRAVOLSKI, A. UTKIN
I. BURAYA, A. YERMAK**

The study examined the conditions of synthetic low alkaline calcium sulfonate (SLCS) synthesis, which is added to motor oils as a detergent-dispersant additive. In particular, the effect of the introduction of carboxylic acids at the stage of SLCS synthesis on such characteristics of the additive as the observable filterability, volume filtration rate, volume fraction of sediment and kinematic viscosity was studied. For the obtained additive samples the average sizes of particles dispersed in the volume were measured using the dynamic light scattering method (DLS) and the basic physicochemical parameters were determined. Based on the results of studying the microscopic and macroscopic characteristics of SLCS samples, tendencies to improve filterability and product quality indicators, as well as the positive effect of carboxylic acids on the aggregate stability of sulfonate additives, are revealed.

Keywords: detergent-dispersant oil additives, lubricants, filterable sulfonate additives, calcium sulfonate.