

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 665.76

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В БЕНЗИНЕ-РАСТВОРИТЕЛЕ, ПОДАВАЕМОМ НА СТАДИИ ОЧИСТКИ ОТ МЕХАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ, НА КОЛЛОИДНУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ ВЫСОКОЩЕЛОЧНОЙ СУЛЬФОНАТНОЙ ПРИСАДКИ В МАСЛЕ

канд. хим. наук, доц. С.В. ПОКРОВСКАЯ, А.В. ЗАВАДСКИЙ
(Полоцкий государственный университет)

Рассматривается вопрос повышения коллоидной стабильности высокощелочных детергентных присадок к смазочным маслам путем оптимизации состава бензина-растворителя, подаваемого на стадии очистки присадки от механических примесей, представленного концентратом кальциевых соединений. Приведены результаты исследований влияния содержания ароматических углеводородов в составе растворителя на коллоидную стабильность. Предложено объяснение влияния содержания ароматических углеводородов в растворителе на стабильность дисперсии с позиций физико-механики дисперсных систем. Показано, что с увеличением содержания ароматики в бензине-растворителе после стадии очистки от механических примесей коллоидная стабильность масел с присадками снижается. С целью повышения качества продуктов рекомендовано проводить очистку присадки на растворителе, содержащем менее 10 % масс. суммарных ароматических углеводородов, что позволит получить продукт с коллоидной устойчивостью в масле более 89 %.

Введение. В настоящее время разработано немало различных марок моторных масел для двигателей, эксплуатируемых в условиях разной степени форсированности. Для обеспечения работы стандартных исправных двигателей достаточно использования стандартных моторных масел. Если бы автомобильный двигатель эксплуатировался в условиях, близких к идеальным, при абсолютно исправном состоянии топливной системы, газораспределения и системы сжигания, то существовала бы возможность эксплуатации масел без применения дополнительных присадок при рекомендуемых сроках замены для больших пробегов. Однако техническое состояние двигателя, как и остальных рабочих механизмов автомобиля, не всегда соответствует желаемому. Нередко механизмы эксплуатируются в условиях более жестких, чем это возможно для обеспечения их нормальной работы. Впоследствии все это может привести, например, к ухудшению теплоотвода от нагруженных пар трения, избыточным отложениям на поверхности поршневых колец или стенках цилиндров, к общему износу механизмов.

С целью продления срока работоспособности двигателя в современные моторные масла вводят присадки различного функционального назначения. Присадки в маслах выполняют три основные функции:

- восстанавливают свойства масел, утраченные или ослабленные в процессах очистки;
- улучшают первоначальные свойства масляной основы;
- придают маслам новые свойства, которыми масла первоначально не обладали [1, с. 128 – 130].

Присадки относятся к наукоемкой продукции, характеризующейся тем, что затраты на разработку сопоставимы с затратами на организацию их промышленного производства. Потребительские свойства этой продукции непрерывно возрастают, поэтому она имеет более высокую цену на мировом рынке по сравнению с другими нефтепродуктами [2, с. 12].

В настоящее время и в перспективе большое внимание со стороны производителей масел уделяется повышению качества и расширению ассортимента отечественных присадок. Одной из немаловажных задач, стоящих сейчас перед белорусскими и российскими производителями масел, является улучшение качества смазочных масел с целью обеспечения длительной и безотказной работы транспорта, технологического оборудования и современных энергетических установок.

Для получения масел и топлив оптимального углеводородного состава и с высокими эксплуатационными показателями требуются в первую очередь подбор высококачественного сырья и усовершенствование технологии производства базовых основ. Однако коренное решение проблемы немислимо без применения присадок как наиболее прогрессивного и экономически выгодного способа получения высококачественных масел и топлив. Присадки – это вещества, усиливающие положительные природные свойства базовых масел или придающие им необходимые новые свойства, если присадки добавлены в необходимом количестве и оптимальном сочетании. Передозирование присадок или их нерациональное сочетание приводит к отрицательным последствиям [3, с. 15 – 21].

Товарные масла, как и большинство продуктов нефтеперерабатывающей промышленности, имеют регламентированные показатели качества и обладают рядом специфических эксплуатационных свойств. С целью получения тех или иных марок масел в масляную базовую основу вводят добавки и присадки, не все из которых одинаково растворимы в масле. Для обеспечения физической гомогенности эти компоненты вводят в масло в тонкодисперсном состоянии, образуя тем самым коллоидный раствор. Нарушение устойчивости подобного коллоидного раствора, вызванное, как правило, коагуляцией диспергированных частиц, приводит к выпадению присадки в осадок и изменению качества масла при хранении, что в свою очередь ухудшает эксплуатационные свойства масел [4, с. 45 – 72].

Поиск путей улучшения качества моторных масел осуществляется в основном расширением использования ассортимента присадок. Однако в настоящий момент составление рецептуры пакетов присадок и их дозировка в масляную базовую основу определяются чаще функциональным действием присадок. При этом не всегда учитывается тот факт, что при совместном присутствии различных присадок происходят изменения в межмолекулярных взаимодействиях растворов присадок в масле, и не всегда учитывается запас растворимости присадок в той или иной базовой основе. Все это в конечном счете приводит к ухудшению показателей качества, прежде всего так называемой коллоидной стабильности масел с присадками. Зачастую не берется во внимание последовательность введения компонентов пакетов присадок, режимы перемешивания.

Такие недочеты приводят к тому, что в условиях эксплуатации и хранения ухудшается седиментационная устойчивость товарных масел, и часть присадок может осаждаться из масляного раствора, образуя осадок. Последствия подобных явлений разнообразны по характеру: ухудшение фильтруемости масел, забивание фильтров и пр., а в целом – ухудшение эксплуатационных свойств. Поэтому одним из приоритетных направлений совершенствования качества присадок и пакетов присадок для моторных масел является повышение их коллоидной стабильности [5, с. 94 – 128].

Однако для достижения требуемого качества присадки необходимо совершенствование технологии производства продукта:

- оптимизация дозировки и порядка ввода компонентов в реакционную смесь;
- организация более глубокой и совершенной очистки присадок от примесей;
- выбор более эффективных растворителей, подаваемых на различных стадиях технологии получения присадок;
- применение высокотехнологичных методов воздействия на коллоидное состояние дисперсий присадок в масле [6, с. 109 – 113].

С целью повышения коллоидной стабильности высокощелочных сульфонатных детергентов предлагается оптимизировать химический состав растворителя, подаваемого на стадии очистки сульфонатных присадок от концентрата кальциевых соединений, что позволит осуществить более глубокую очистку присадки от примесей, тем самым оказывать влияние на стабильность дисперсии.

Для сохранения стабильности в масле присадки должны минимально «реагировать» на изменения внешних воздействий, изменяющие их межмолекулярные взаимодействия в объеме масла. Большинство детергентных присадок имеют дифильную структуру. Полярная группа (гидрофильная) определяет функциональное действие присадки, а неполярная (гидрофобная) – растворимость в масле. Таким образом, неполярные группы должны обеспечивать присадке максимально возможный запас растворимости, в особенности в процессе эксплуатации масла, в течение которого происходят изменения вязкости масла, накопление продуктов окисления, вызывающих ассоциацию присадок. Повышение полярности дисперсионной среды приводит к уменьшению ассоциации продуктов окисления, накапливающихся в процессе эксплуатации масел, а также к увеличению растворимости присадок в масле, что приводит к повышению коллоидной стабильности.

После проведения стадии карбонатации полученный высокощелочной детергент представляет собой дисперсию карбоната кальция, стабилизированного в масле частицами алкилбензосульфоната. Однако такая дисперсия не стабильна, поэтому с целью повышения коллоидной стабильности присадки осуществляют стадию очистки алкилбензосульфоната от механических примесей, представленных концентратом кальциевых соединений. На производстве очистка осуществляется в аппаратах циклонного типа и центрифугах. С целью повышения разделяющей способности перед очисткой алкилбензосульфонат разбавляют бензином-растворителем. В настоящий момент актуален вопрос: будет ли конечный результат очистки продукта зависеть от химического состава растворителя и как это отразится на коллоидной стабильности очищенного сульфоната.

Методы исследований. Для изучения эффективности и целесообразности оптимизации состава растворителя, подаваемого на стадии очистки детергентных присадок от механических примесей, с целью повышения устойчивости коллоидных систем в качестве объектов исследования взяты образцы высокощелочного сульфоната кальция, синтезированные в лаборатории СООО «ЛЛК-НАФТАН» на основе синтетической алкилбензосульфокислоты фирмы «HUNTSMAN» (Голландия). Объекты исследования

характеризуются как детергентные присадки к маслам, нейтрализующие свойства которых численно выражаются щелочным числом (> 300 мг КОН/г), стабильность продукта численно выражается показателем «коллоидная устойчивость присадки в масле».

Согласно нормативным требованиям к высокощелочным сульфонатным присадкам коллоидная устойчивость присадки в масле должна быть не ниже 85 % (Промышленный технологический регламент по процессам производства сульфонатных присадок СООО «ЛЛК-НАФТАН»). Коллоидную устойчивость дисперсной системы определяли фотокалориметрическим методом по методике, приведенной в [7]. С целью изучения влияния химического состава бензина-растворителя на коллоидную стабильность конечного продукта была проведена серия экспериментов. Исследование влияния состава растворителя на стабильность присадок в масле выполнялось последовательно в несколько этапов:

- контроль качества исследуемых растворителей, определение химического состава бензинов с разным содержанием ароматических соединений;
- приготовление образцов растворителей с разным содержанием ароматических углеводородов;
- приготовление растворов полученного на первом этапе работы высокощелочного сульфоната кальция растворителями с различным содержанием ароматических соединений с целью проведения стадии очистки;
- очистка высокощелочного сульфоната кальция от концентрата кальциевых соединений;
- отгонка бензина-растворителя от очищенного продукта;
- определение коллоидной стабильности присадки в масле после очистки с применением растворителей с различным содержанием ароматических соединений;
- анализ результатов эксперимента и рекомендации по проведению очистки присадки от концентрата кальциевых соединений.

Результаты и их обсуждение. На первом этапе эксперимента были выбраны два растворителя, состав которых приведен в таблице 1.

Таблица 1

Углеводородный состав образцов бензина-растворителя

Состав	Содержание, % масс.	
	растворитель № 1	растворитель № 2
Парафины	83,77	93,94
Бензол	0,01	отсутствует
Толуол	6,67	2,25
Этилбензол	2,95	0,86
Параксиллол	2,17	0,90
Метаксиллол	3,90	1,73
Ортоксиллол	0,37	0,30
Σ ароматика C ₉₊	0,07	0,01
Σ ароматика C ₁₀₊	0,09	отсутствует

Из таблицы видно, что суммарное содержание ароматических соединений в первом из растворителей выше, чем во втором. Таким образом, растворитель № 2 является менее полярным по отношению к растворителю № 1. Для оценки влияния содержания ароматических соединений в бензине-растворителе на коллоидную стабильность присадки в масле выбран высокощелочной сульфонат кальция. Для исследования взят сульфонат кальция, не подвергавшийся предварительной очистке от концентрата кальциевых соединений. Образец сульфоната разбавляли растворителями № 1 и № 2 в соотношении сульфонат : растворитель, равном 47 : 53 (% масс.), после чего оба раствора были подвергнуты очистке от механических примесей на лабораторной центрифуге при следующих условиях работы оборудования: 7000 об./мин, RCF = 5150 в течение 30 минут. Затем на роторном испарителе от очищенного сульфоната отогнали растворитель. Для полученных образцов сульфоната определена коллоидная стабильность присадки в масле согласно методике [7]. Результаты анализа приведены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты определения коллоидной устойчивости присадки в масле после очистки сульфонатной присадки двумя различными растворителями

Показатель	Растворитель № 1			Растворитель № 2		
	№ опыта			№ опыта		
	1	2	3	1	2	3
Коллоидная устойчивость присадки, %	85	87	87	93	92	90

С целью изучения влияния химического состава в ходе эксперимента приготовлен ряд растворов с различным содержанием ароматических соединений путем разбавления растворителя № 2 фракцией суммарных ксилолов. Состав полученных растворов приведен в таблице 3.

Таблица 3

Углеводородный состав полученных растворов

Состав	Растворитель № 3	Растворитель № 4	Растворитель № 5	Растворитель № 6
Парафины, % масс.	80	60	50	35
Суммарные ксилолы, % масс.	20	40	50	75

Далее были приготовлены растворы сульфоната кальция в растворителях № 3...№ 6 в соотношении сульфонат : растворитель 47 : 53 (% масс). Затем растворы были подвергнуты очистке на лабораторной центрифуге и отгонке бензина-растворителя при тех же условиях, что и растворы сульфонатной присадки в растворителях № 1 и № 2. Для полученных образцов присадки определена коллоидная стабильность в масле согласно методике [7]. Результаты анализа приведены в таблице 4.

Таблица 4

Результаты определения коллоидной устойчивости присадки в масле после очистки сульфонатной присадки растворителями

Показатель	Растворитель № 3		Растворитель № 4		Растворитель № 5		Растворитель № 6	
	№ опыта		№ опыта		№ опыта		№ опыта	
	1	2	1	2	1	2	1	2
Коллоидная стабильность в масле	88	86	83	83	79	80	77	74

С целью построения зависимости коллоидной устойчивости присадки в масле от содержания ароматических углеводородов в растворителе были приготовлены дополнительные растворители, состав которых приведен в таблице 5.

Таблица 5

Углеводородный состав полученных растворов

Состав	Растворитель № 7	Растворитель № 8	Растворитель № 9	Растворитель № 10
Парафины, % масс.	90	70	65	55
Суммарные ксилолы, % масс.	10	30	35	45

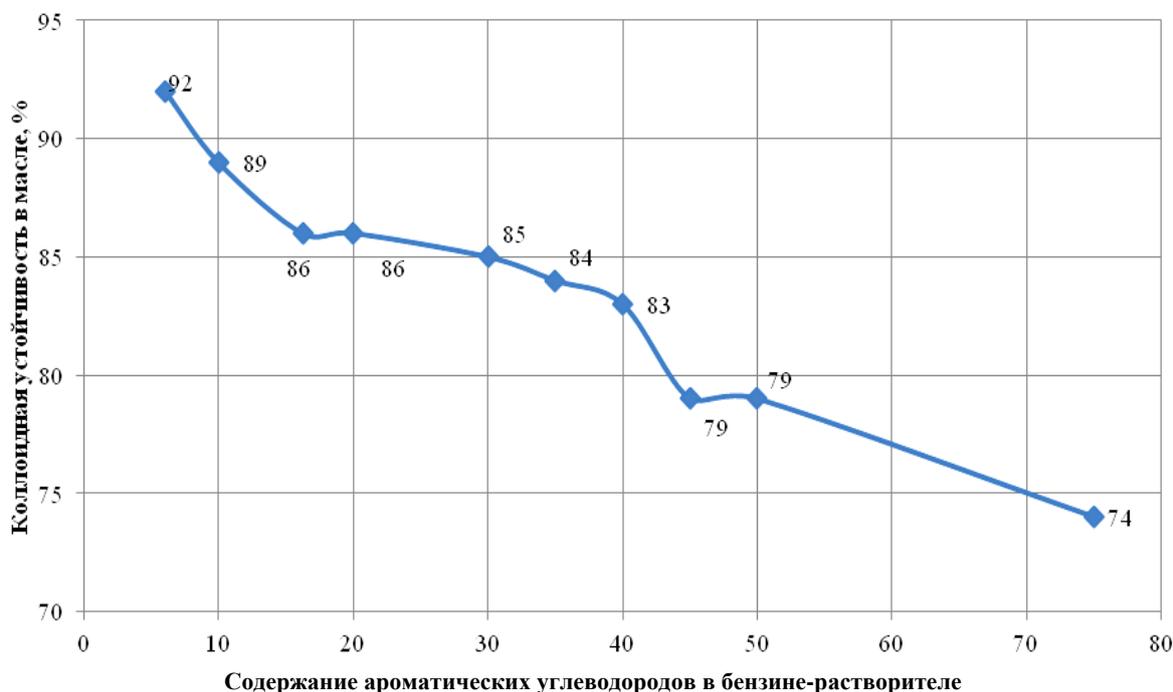
Затем были приготовлены растворы сульфоната кальция в растворителях № 7...№ 10 в соотношении сульфонат : растворитель 47 : 53 (% масс.). Растворы были подвергнуты очистке на лабораторной центрифуге и отгонке бензина-растворителя при тех же условиях, что и растворы сульфоната в растворителях № 1...№ 6. Для полученных образцов сульфонатной присадки была определена коллоидная стабильность в масле согласно методике [7]. Результаты анализа приведены в таблице 6.

Таблица 6

Результаты определения коллоидной устойчивости присадки в масле после очистки сульфонатной присадки растворителями

Показатель	Растворитель № 7		Растворитель № 8		Растворитель № 9		Растворитель № 10	
	№ опыта		№ опыта		№ опыта		№ опыта	
	1	2	1	2	1	2	1	2
Коллоидная стабильность в масле	89	88	85	85	85	83	77	79

По полученным результатам построена графическая зависимость коллоидной стабильности высокощелочной сульфонатной присадки от содержания ароматических соединений в бензине-растворителе. Полученная зависимость представлена на рисунке.



Зависимость коллоидной стабильности полученного высокощелочного сульфоната кальция в масле от содержания ароматических углеводородов в бензине-растворителе

Из приведенных результатов (см. рисунок) видно, что с увеличением содержания ароматических углеводородов в составе бензина-растворителя коллоидная стабильность масел с присадками падает.

Подобные результаты можно объяснить следующим образом. Механические примеси, отделяемые от присадки на стадии очистки, представляют собой не что иное, как концентрат кальциевых соединений, который не может удержаться в составе мицелл, образуемых на стадии карбонатации функциональной частью присадки и различными кальциевыми соединениями, имеющими выраженную полярную природу. С увеличением содержания ароматических соединений в растворителе возрастает его полярность, а вместе с тем и растворимость кальциевых соединений в смеси масло-присадка-растворитель. Это в свою очередь осложняет отделение механических примесей от раствора присадки и приводит к неполному их выделению. Однако после отгона растворителя полярность раствора присадки снижается, что приводит к уменьшению растворимости кальциевых соединений в растворе и, как следствие, падению коллоидной стабильности масел с присадками.

Таким образом, применение бензина-растворителя с низким содержанием ароматических углеводородов позволяет интенсифицировать стадию очистки от механических примесей и повысить эксплуатационные свойства масел с присадками. С целью повышения качества продуктов рекомендовано проводить очистку присадки на растворителе, содержащем менее 10 % масс. суммарных ароматических соединений, что позволит получить продукт с коллоидной устойчивостью в масле более 89 %.

Заключение. Внедрение результатов данного исследования в производство присадок в промышленном масштабе позволит:

- повысить коллоидную стабильность высокощелочных детергентов в масле;
- улучшить качество пакетов присадок к маслам и товарных моторных масел.

Повышение коллоидной стабильности присадок обусловит сокращение энергозатрат и повышение производительности установки вследствие уменьшения нагрузки на блок очистки присадок от концентрата кальциевых соединений, устранив необходимость в «переочистке» присадки и позволит достичь желаемого уровня механических примесей в продукте.

Вопросы производства присадок к смазочным маслам являются одними из наименее изученных вопросов нефтехимического синтеза.

Повышение коллоидной стабильности присадок и пакетов на их основе – задача многогранная, решение которой требует комплексного и системного подхода. Дальнейшее исследование поставленной задачи необходимо вести с точки зрения физико-механики дисперсных систем, рассматривая раствор присадки в масле как коллоидную систему.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кулиев, А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам / А.М. Кулиев. – 2-е изд., перераб. – Л.: Химия, 1985. – 312 с.
2. Кулиев, А.М. Синтез, технология и применение присадок к смазочным маслам / А.М. Кулиев, А.Б. Кулиев, Ф.Ю. Алиев // Тез. докл. III Всесоюз. конф., Москва, 1982. – Вып. 1 / ЦНИИЭнефтехим. – М., 1982. – С. 248.
3. Artur, T.N. Handbook of Detergent / T.N. Artur. – California: Santa Barbara Science Project, CRC Press. Taylor and Fransis Group, 2007. – 595 p.
4. Гарун, Я.Е. Присадки к смазочным маслам / Я.Е. Гарун, О.Л. Главати // Труды ИХП АН АзССР. – Баку, 1974. – Вып. 3. – С. 320.
5. Dawson, C.H. Producing of the high-basic detergent additives for engine oils / C.H. Dawson. – Amer.Chem.Soc, 1979. – 332 p.
6. Ультразвуковая кавитационная обработка коллоидных систем смазочных материалов / С.В. Покровка [и др.] // Вестн. Полоц. гос. ун-та. Сер. В. Прикладные науки. Промышленность. – 2012. – № 3. – С. 109 – 113.
7. Кирко, С.А. Методика оценки коллоидной устойчивости присадок и пакетов присадок / С.А. Кирко, М.О. Бабушкин. – ООО «ЛЛК-НАФТАН», 2007. – 10 с.

Поступила 10.07.2013

THE INFLUENCE OF AROMATIC COMPOUND CONTENT INTO BENZINE-SOLVENT SUPPLIED AT THE STAGE OF ADDITIVE REFINEMENT FROM MECHANICAL IMPURITIES ON COLLOIDAL STABILITY OF ADDITIVE IN OIL

S. POKROUSKAUA, A. ZAVADSKY

The article is devoted to resolving of the problem of colloidal stability increasing in relation to high-based detergent additives for engine oils by means of optimization of benzene-solvent composition supplied at the stage of its refinement from mechanical impurities represented by calcium compound concentrate. There are results of the investigation of influence of aromatic compound content consisting of the solvent on colloidal stability. There is an explanation of aromatic content influence on colloidal stability of dispersion from physico-chemical mechanic of dispersion systems point of view. It is achieved that the higher aromatic compound content in benzene-solvent after its refinement from mechanical impurities is – the less colloidal stability of the oils with additives is. To increase the quality of the products it is recommended to purify the additive by solvents, containing less than 10 % of total aromatic hydrocarbons, which will allow to obtain the product with colloidal stability in oil more than 89 %.