

Министерство образования Республики Беларусь
Учреждение образования «Полоцкий государственный университет»

На правах рукописи

Ленчиков
Виталий Александрович

Получение синтетического низкощелочного сульфоната кальция (моюще-диспергирующей присадки к моторным маслам) и анализ факторов, влияющих на его фильтруемость и основные показатели качества

1-48 80 03 Производство и переработка углеводов

Магистерская диссертация
на соискание степени магистра технических наук

Научный руководитель:
Бурая Ирина Владимировна
к.п.н

Допущена к защите _____

Новополоцк, 2020

СОДЕРЖАНИЕ

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ, СИМВОЛОВ И ТЕРМИНОВ	3
ВВЕДЕНИЕ	4
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.....	6
1 ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	8
1.1 Классификация и механизм действия присадок различного функционального действия, производимых в СООО «ЛЛК-Нафтан».....	8
1.1.1 Особенности технологии производства присадок СООО «ЛЛК-Нафтан» к маслам	22
1.1.2 Стадия фильтрации.....	24
1.2 Физико-химические основы действия детергентно-диспергирующих присадок	27
1.3 Анализ технологии производства сульфонатных присадок к моторным маслам в СООО «ЛЛК-Нафтан»	33
2 МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	41
2.1 Метод синтеза СНСК на лабораторной установке.....	41
2.2 Метод определения фильтруемости полученного СНСК.....	43
2.3 Метод определения среднего размера диспергированных частиц	45
2.4 Метод хромато-масс-спектрометрического анализа сульфокислот..	45
2.5 Методы определения показателей качества образцов (Д)АБСК и СНСК	47
3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	48
3.1 Определение цели и порядка исследовательских мероприятий	48
3.2 Выбор сырьевого компонента (алкилбензолсульфокислоты) для получения СНСК.....	49
3.3 Синтез низкощелочного сульфоната кальция по действующей технологии	57
3.4 Синтез низкощелочного сульфоната кальция с добавлением уксусной кислоты.....	60
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	65
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	66

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ, СИМВОЛОВ И ТЕРМИНОВ

СООО «ЛЛК-НАФТАН» – совместное общество с ограниченной ответственностью «ЛЛК-НАФТАН»;

ОАО «НАФТАН» – открытое акционерное общество «НАФТАН»;

API – (American Petroleum Institute) классификация моторных масел американского института нефти;

ДАДФЦ – диалкилдитиофосфорная цинковая соль;

АДФА – алкилированный дифениламин;

ЩЧ – щелочное число (англ. TBN – total base number);

КЧ – кислотное число (англ. TAN – total acid number);

ККМ – критическая концентрация мицеллообразования;

ОДО – объемная доля осадка;

СНСК – синтетический низкощелочной (нейтральный) сульфонат кальция

ПАВ – поверхностно активные вещества;

ДАБСК – диалкилбензосульфокислота;

DLS – динамическое рассеяние света (англ. dynamic light scattering).

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 тонкодисперсном состоянии, образуя тем самым коллоидный раствор. Нарушение устойчивости подобной коллоидной системы, вызванной 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. [1]

Поэтому одним из приоритетных направлений совершенствования качества присадок и пакетов присадок для моторных масел является повышение их коллоидной стабильности. [4] 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 от механических примесей, выбор более эффективных растворителей, подаваемых на различных стадиях получения присадки.

Основными зарубежными фирмами, производящими присадки, являются: Lubrizol, ExxonMobil Chemical, Chevron Chemical, Texaco, Shell, Liqui Moly.

Однако финансовый кризис 1998 года еще раз показал, что ориентация на импортные пакеты присадок бесперспективна. Цены на импортные присадки возросли настолько, что их применение негативно сказывается на фактической себестоимости продукции с снижает вероятность сбыта масла.

Поэтому в настоящее время и в перспективе большое внимание со стороны производителей масел уделяется повышению качества и расширению ассортимента отечественных присадок.

В Республике Беларусь производство присадок осуществляется совместным обществом с ограниченной ответственностью «ЛЛК-НАФТАН» (СООО «ЛЛК-НАФТАН») созданным 28 апреля 2006 года. Учредителями (Участниками) являются ОАО «Нафтан» (Республика Беларусь) и компания LUKOIL Lubricants International Holding GmbH (Австрия), дочернее предприятие ООО «ЛЛК-Интернешнл», Российская Федерация (группа компаний ПАО «ЛУКОЙЛ»). Ассортимент выпускаемых присадок и пакетов присадок к смазочным маслам включает в себя продукты различных функциональных групп, способных обеспечить широкий диапазон эксплуатационных свойств современных масел.

Стадия очистки присадок и пакетов присадок от механических примесей важна для получения продуктов с максимальной коллоидной стабильностью. В СООО «ЛЛК-Нафтан» при производстве сульфонатных присадок на стадии очистки от примесей используются процессы центрифугирования в декантерах и сепарирования в сепараторах [2]. Однако более перспективным направлением является очистка при помощи фильтрования с намывным слоем вспомогательного компонента [1]. Процессы разделения фильтрованием ведутся в мягких условиях и обладают низкой энергоемкостью. Разнообразие разделяемых дисперсных систем и их свойств определяет и разнообразие способов фильтрования, конструкции фильтров и фильтрующих сред.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Согласно политики в области качества, стратегической целью СООО «ЛЛК-Нафтан» является выпуск конкурентоспособной продукции высокого качества, удовлетворяющей требованиям всех потенциальных потребителей на внутреннем и внешних рынках, а также получение устойчивой прибыли. Реализация этой цели напрямую связана с повышением качества продукции, в частности коллоидной стабильности присадок и пакетов присадок, а также созданием и внедрением в производство новых технологий и оборудования для разделения дисперсных систем.

На данный момент в исследовательской лаборатории СООО «ЛЛК-Нафтан» ведутся работы по разработке технологии получения фильтруемых нейтральных и щелочных сульфонатных присадок. В ходе данной работы выявлены некоторые проблемы, в частности в большинстве случаев полученный продукт имеет низкую стабильность и неприемлемые показатели по фильтруемости. В исследовании стоит задача в подборке таких параметров синтеза и фильтрации сульфонатных присадок, при которых конечный продукт обладал бы всеми требуемыми показателями качества.

Цель исследования

В данном научном исследовании была проведена работа по изучению свойств сульфонатных присадок, использующихся в качестве моюще-диспергирующего компонента моторных масел. Целью исследования является усовершенствование существующей технологии получения низкощелочных (нейтральных) сульфонатных присадок с целью достижения стабильного уровня макроскопических (физико-химические показатели, наблюдаемая фильтруемость) и микроскопических (полидисперсность, средний размер частиц) характеристик.

Личный вклад магистранта

В ходе написания магистерской диссертации был проведен анализ литературных источников, патентной информации. В ходе анализа была рассмотрена классификация и механизм действия присадок различного функционального типа, более глубоко был рассмотрен и изучен механизм действия сульфонатных присадок и были сделаны выводы по проведенному анализу.

В ходе исследования был проведен ряд синтезов образцов присадок с изменением существующей технологии для выявления факторов, препятствующих фильтрации и получению фильтруемых образцов присадок.

Основные результаты исследования изложены в следующих публикациях:

- 1) V.A. Lenchikov, D.A. Dabravolski, A.G. Utkin. «Influence of carboxylic acids on filterability and quality level of synthetic low alkaline calcium sulfonate (detergent-dispersant motor oil additive)» (в печати).
- 2) В.А. Ленчиков, Д.А. Добровольский, А.Г. Уткин. «Влияние карбоновых кислот на фильтруемость и показатели качества синтетического низкощелочного сульфоната кальция (моюще-диспергирующей присадки к моторным маслам)» (в редакции).
- 3) В.А. Ленчиков, Д.А. Добровольский, А.Г. Уткин. «Исследование факторов, влияющих на фильтруемость и показатели качества синтетического низкощелочного сульфоната кальция (моюще-диспергирующей присадки к моторным маслам)» (в редакции).

Структура и объём магистерской диссертации

Работа состоит из введения, общей характеристики работы, теоретической, методической и экспериментальной частей, заключения. Общий объём 68 страниц печатного текста, в том числе 34 рисунка, 16 таблиц, 30 использованных литературных источников.

1 ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1.1 Классификация и механизм действия присадок различного функционального действия, производимых в СООО «ЛЛК-Нафтан»

С целью продления срока работоспособности двигателя в современные моторные масла вводят присадки различного функционального назначения.

Присадки выполняют в маслах три основные функции:

- 1) Восстанавливают свойства масел, утраченные или ослабленные в процессах очистки;
- 2) Улучшают первоначальные свойства масляной основы;
- 3) Придают маслам новые свойства.

Присадки относятся к наукоёмкой 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 продуктами нефтехимии.

Классификация присадок основывается на том, какие свойства масел необходимо улучшать: физические (вязкостные, депрессорные); физико-химические (моюще-диспергирующие, противопенные); химические (антиокислительные, противокоррозионные) [4].

Понимание химизма действия присадок необходимо как для их синтеза, так и для осмысления того, как реагируют, функционируют и ухудшаются смазочные материалы и присадки в процессе работы.

Рассмотрим различные типы присадок.

Антиокислительные присадки (ингибиторы окисления)

При работе двигателя масла подвергаются глубоким химическим превращениям – окислению, полимеризации, алкилированию. Образующиеся при этом кокс, смолистые, асфальтеновые вещества оседают на поршне, стенках цилиндра, что приводит к повышенному износу двигателя и снижению его мощности. Поэтому для повышения устойчивости масел к окислению в них вводят антиокислительные присадки. Применение высокоэффективных антиокислительных присадок приобрело особенно важное значение в связи с получением и внедрением новых групп масел, обеспечивающих нормальную работу современных форсированных двигателей в жестких условиях [1].

Окисление смазочных материалов начинается с превращения углеводородной матрицы в карбонильные соединения (рис.1.1). Объединение этих полярных веществ через альдольные и другие реакции ведет к увеличению молекулярной массы. Когда она достигает очень больших значений (более 1000), масло превращается в нерастворимый шлак и оседает на поверхности узлов двигателя.

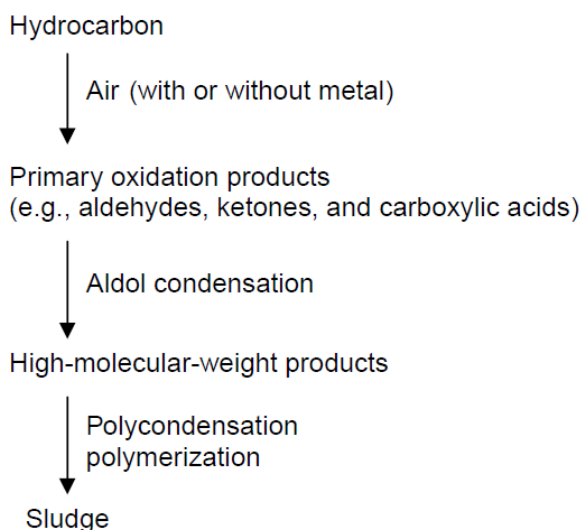


Рис.1.1 Разложение минеральных масел

Реакции окисления, происходящие в смазочном материале при повышенных температурах в присутствии кислорода воздуха, ухудшают его характеристики. Примером служит существенное увеличение кинематической вязкости масла, наблюдаемое при его работе в тяжелых условиях (рис.1.2).

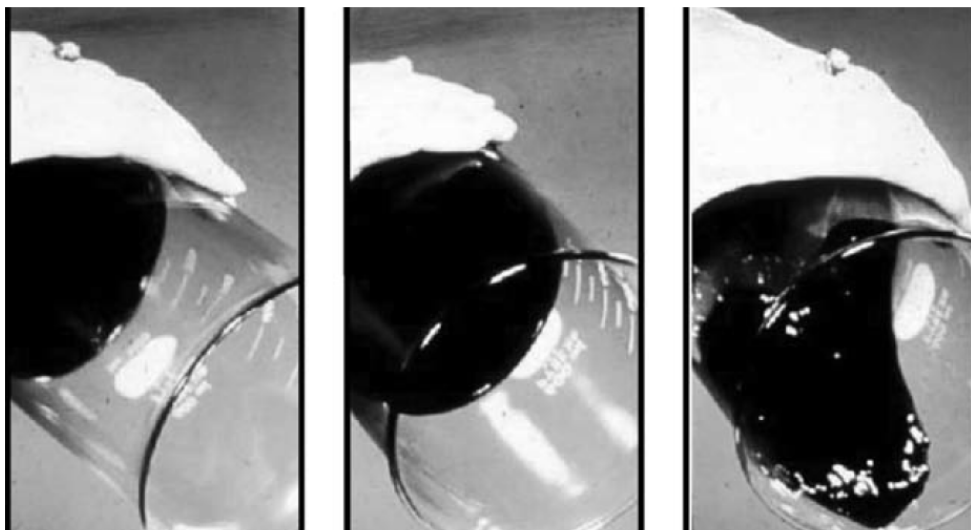


Рис.1.2 Антиоксиданты способны предотвращать преждевременное загустевание масла

Со временем было разработано несколько классов эффективных антиоксидантов, находящих применение в моторных маслах, маслах для

автоматических коробок передач, в редукторах, турбинных, компрессорных маслах, пластичных смазках рабочих жидкостях для гидравлических систем и смазочно-охлаждающих жидкостях.

Основные классы включают в себя маслорастворимые органические и металлоорганические антиоксиданты следующих типов [5]:

- 1) Соединения, содержащие серу (сульфированный дипентен, дибензилсульфид, диалкилфенолсульфид);
- 2) Соединения, содержащие серу и азот; (сложный эфир дитиокарбамата, бис-(дизамещенный дитиокарбамат);
- 3) Соединения, содержащие фосфор (фосфиты);
- 4) Соединения, содержащие серу и фосфор (ДАДФЦ);
- 5) Ароматические амины (АДФА);
- 6) Пространственно затруднённые фенолы (дибутил-п-кризола, сложные алкилэфиры);
- 7) Органические соединения меди (дитиокарбамат меди);
- 8) Соединения, содержащие бор (не нашли широкого применения из-за склонности к гидролизу с образованием борной кислоты);
- 9) Другие металлоорганические соединения (сульфонаты и фенаты титана, циркония и марганца).

Текущее рассмотрение механизмов окисления проясняет несколько возможных контрмер по ограничению этого процесса. Один из путей – блокирование источника энергии. Однако этот способ эффективен лишь для смазочных материалов, работающих в условиях невысоких температур и низких напряжений сдвига. Более практичный способ, подходящий для большинства смазочных материалов, – улавливание каталитических примесей и разрушение алкильных радикалов, алкилпероксидных радикалов и гидропероксидов, участвующих в механизме окисления масла. Этого можно добиться применением деактиватора металлов и подходящего антиоксиданта, обладающих соответственно функциональностями захвата радикалов и разложения пероксидов.

Противоизносные и противозадирные присадки

Одним из основных эксплуатационных свойств, характеризующий смазочные масла, является их смазывающая способность. Масла обладают высокой поверхностной активностью за счет модифицированной на поверхности трущихся деталей прочной пленки, способной уменьшать трение и износ при рабочих нагрузках. На рис. 1.3 показан общепринятый способ представления зависимости трения от вязкости, известный как кривая Штрайбека.

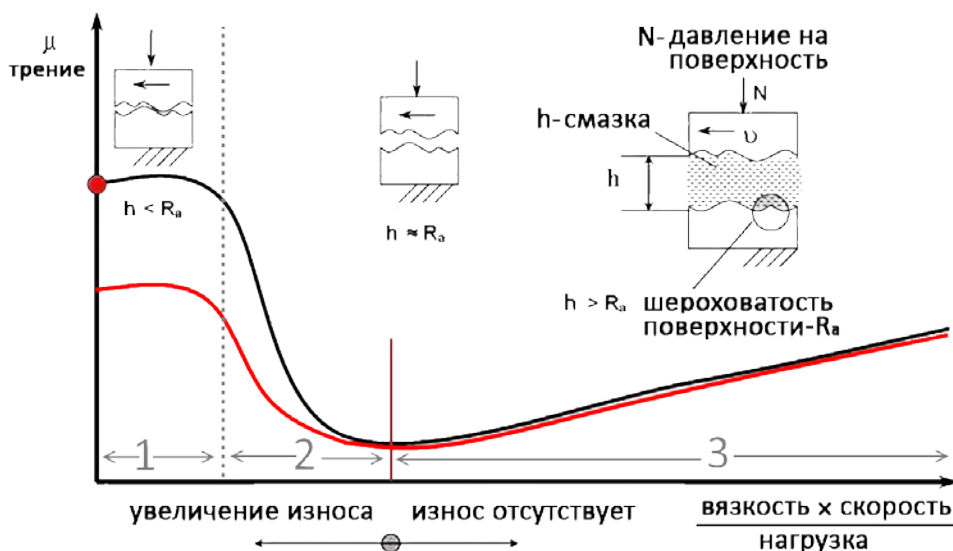


Рис. 1.3 Представление областей смазывания кривой Штрайбека

Кривая состоит из двух участков: граничного трения и вязкого (жидкостного трения). Трение в граничном режиме уменьшается с увеличением вязкости и, следовательно, толщины плёнки. Вязкое трение увеличивается с ростом вязкости и скорости скольжения. Оптимальная рабочая область лежит несколько правее минимума кривой. Улучшение качества узлов может сдвинуть минимум кривой в сторону меньшей вязкости, тем самым уменьшая потери энергии на трение, но такой способ увеличивает стоимость самих узлов оборудования и, так или иначе, не отменит потребности в противоизносных и противозадирных присадках.

Присадки, применяемые для улучшения смазочных свойств, подразделяются на антифрикционные, противоизносные и противозадирные. Антифрикционные присадки предотвращают износ трущихся поверхностей при нормальных режимах трения без заедания. Противоизносные присадки способствуют образованию пленок, повышающих критическую нагрузку, снижающих интенсивный износ. Действие противозадирных присадок заключается в химическом взаимодействии продуктов их разложения с металлом при высоких температурах трения. Однако такое разделение присадок носит чисто условный характер, поскольку провести резкую грань между этими присадками невозможно [1].

Ранее широко применялись нафтенаты свинца, но сейчас по экологическим соображениям их почти не используют, по тем же причинам сокращается использование хлорсодержащих присадок. Диалкилдитио- и дитиофосфаты цинка (ДАДТФЦ и ДТФЦ) относятся к наиболее широко

применяемым противоизносным присадкам к моторным маслам. Однако отравляющее действие фосфора на катализаторы нейтрализации отработавших газов и загрязнение окружающей среды цинком представляет серьезную проблему. Поэтому появились беззольные противоизносные и противозадирные присадки.

Противозадирные присадки проявляют высокую химическую активность. Некоторые из них могут ухудшать окислительную стабильность масел, вызывать коррозию цветных металлов и снижать усталостный ресурс рабочих поверхностей подшипников и зубчатых колёс. Поэтому их следует использовать, только если существует реальная возможность наступления стрессовых условий.

Антикоррозионные присадки (ингибиторы коррозии)

Коррозия – химическая или электрохимическая реакция между материалом (металлом) и окружающей средой, ухудшающая материал и его качества.

Антикоррозионные присадки добавляют к моторным маслам для защиты от коррозионного поражения и разрушения деталей, изготовленных из сплавов цветных металлов. Это вкладыши подшипников коленчатого вала, втулки верхней головки шатуна и т.п. Антикоррозионные свойства чистых минеральных масел, как правило, недостаточны для защиты от атмосферной коррозии, т.к. кислород и влага диффундируют через масляную плёнку и взаимодействуют с металлом.

Механизм ингибирования сильно зависит от pH среды и в конечном счёте определяет тип образующейся защитной плёнки. Различают следующие типы ингибиторов коррозии (см. рис 1.4):

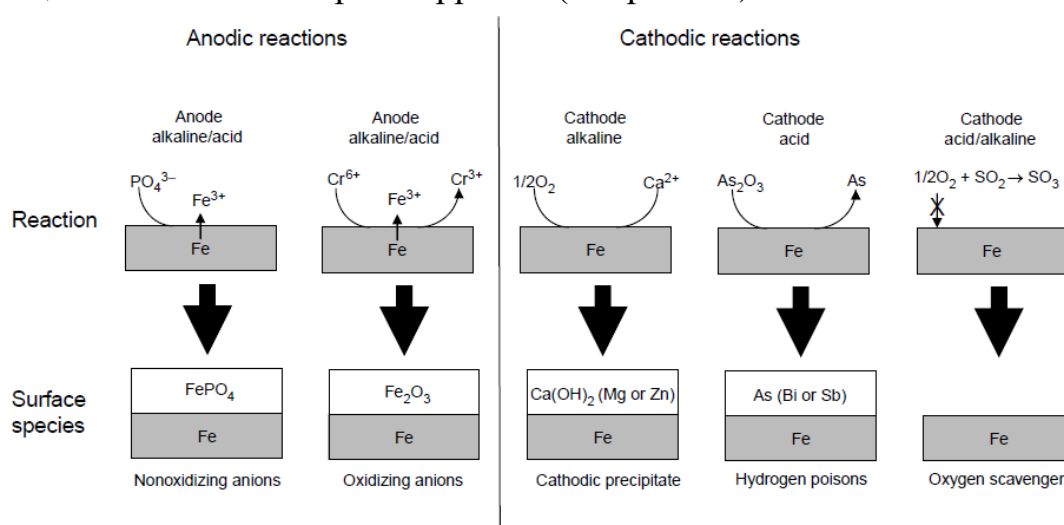


Рис. 1.4 Схема действия анодных и катодных ингибиторов коррозии

- 1) Анодные (хроматы, нитриты, силикаты, фосфаты, вольфраматы и др.);
- 2) Катодные (соединения мышьяка, висмута, алкилдифениамины, алкилфенолы и другие поглотители кислорода);
- 3) Смешанные (органические, наиболее широко применяются в смазочных материалах).

Основной механизм действия антикоррозионных присадок заключается в образовании ими прочных пленок сульфидов и фосфидов, не разрушаемых в процессе трения и под действием моющего действия детергентов, не растворяющихся в относительно слабых органических кислотах – продуктах окисления масла, которые остаются не нейтрализованными щелочными присадками и накапливаются в масле.

Полярные головки молекул присадки адсорбируются поверхностью, а неполярные хвосты образуют плотную упаковку, ориентированную перпендикулярно поверхности (рис.1.5).

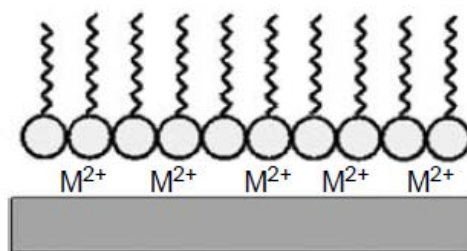


Рис. 1.5 Схематическое представление адсорбированных плёнок

Адсорбция происходит через электростатическое взаимодействие (физическая адсорбция) или перенос электронов по механизму координационных связей (хемосорбция). Плёнка затрудняет доступ не только агрессивных веществ к поверхности, но и перенос ионов металла в раствор, ограничивая катодные процессы и предотвращая выделение H_2 или восстановление O_2 .

В качестве антикоррозионных присадок обычно используют дитиофосфаты и дитиокарбоматы металлов, алкилфенольные присадки, содержащие прочно связанную сульфидную серу, производные бензотриазола и т.д.

Моюще-диспергирующие присадки (детергенты-дисперсанты)

Моюще-диспергирующие присадки играют важную роль в защите различных металлических узлов двигателей внутреннего сгорания, нейтрализуя кислотные соединения, образующиеся в процессах горения топлива. Уровень содержания моющих агентов в моторных маслах может

достигать 6-10% масс. Наибольших значений он достигает в маслах для судовых дизельных двигателей, работающих на высокосернистом топливе. Это ведет к образованию больших количеств неорганических кислотных продуктов сгорания (к примеру, серной кислоты).

Сформулируем основные задачи моюще-диспергирующих присадок в моторном масле:

- 1) Диспергирование и удержание во взвешенном состоянии таких нерастворимых в масле продуктов сгорания, как шлак, сажа и продукты окисления;
- 2) Нейтрализация продуктов сгорания (неорганических кислот);
- 3) Нейтрализация органических кислот, образующихся при разложении масла;
- 4) Замедление коррозии, ржавления и образования отложений смолистых веществ.

Термин «моющие присадки» появился в результате сравнения эффекта с моющим действием при очистке тканей и различных поверхностей моющими составами. В первых работах по выяснению механизма моющего действия моторных масел появился также термин «диспергирующие присадки», так как было установлено, что чистота металлических поверхностей в двигателях обеспечивается не смыванием, а предотвращением их осаждения за счёт диспергирования различных нерастворимых в масле продуктов. В настоящее время класс этих продуктов обычно называется моюще-диспергирующими, или детергентно-диспергирующими присадками, или детергентами-дисперсантами.

Продукты, обеспечивающие отсутствие нагаров в зоне высоких температур, называются детергентами, продукты, исключаящие образование «низкотемпературных шламов» в картере, масляном фильтре, прорезях маслосъёмных колец – дисперсантами [6].

Сфера действия детергентов и дисперсантов в двигателе представлена на рисунке 1.6.

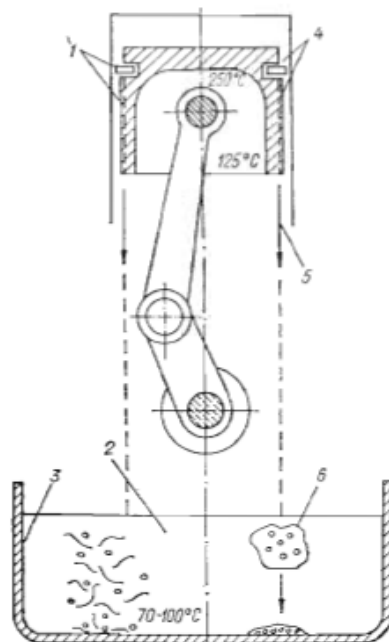


Рисунок 1.6 – Сфера действия детергентов и дисперсантов в двигателе: 1 – детергенты; 2 – дисперсанты; 3 – картер; 4 – зона высоких температур (200 – 300°C), продукты коксования, смолы, лак; 5 – выхлопные картерные газы (H₂O, CO₂, CO, SO₂); 6 – первичные частицы загрязнений

Кокс и лакообразные отложения препятствуют свободному ходу поршневых колец, шлак может закупоривать фильтры, вызывая недостаточную подачу масла и приводя к катастрофическому износу. Кислотные продукты сгорания способны вызывать коррозию.

Очищающее действие моющих присадок (рис. 1.7) объясняется процессами химической адсорбции и образованием солей металлов.



Рис. 1.7 Детергенты-дисперсанты обеспечивают чистоту поршней

Молекулы практически всех моюще-диспергирующих присадок содержат:

- Полярную головку – гидрофильные полярные группы (например, сульфонатные, гидроксильные, карбоксильные, карбамидные), реагирующие с оксидами и гидроксидами металлов.
- Углеводородную хвостовую группу – олеофильные алифатические, алкилароматические углеводородные радикалы, придающие растворимость в масле;
- Ионы одного или нескольких металлов.

Детергенты

Хотя механизм действия и задачи детергентов и дисперсантов схожи, и в некоторых литературных источниках данные виды присадок представляются как один, они всё же имеют некоторые отличия, связанные прежде всего с химическим строением и конкретными функциями в масле.

На рис 1.8 показана общая структура детергентов

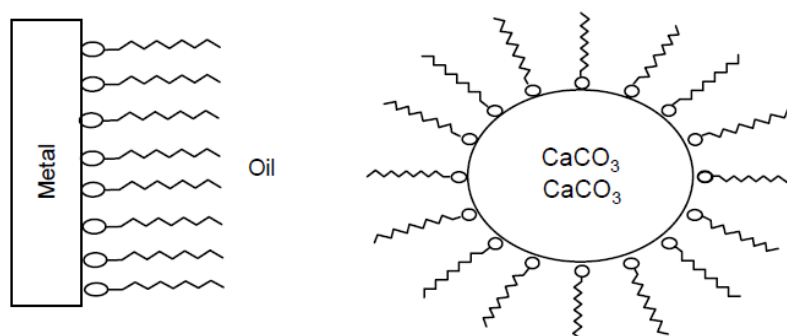


Рис 1.8 Общая структура нейтральных и сверхщелочных детергентов

В химическом отношении детергенты характеризуются содержанием металла и мыла, сульфатной зольностью, степенью основности, а также щелочным числом (ЩЧ).

Щелочное число детергента отражает его способность нейтрализовывать кислоты и выражается в числе миллиграммов КОН на один грамм присадки. Запас основности современных детергентов колеблется в широких пределах. Нейтральные детергенты содержат металлы в стехиометрическом количестве. Щелочные (или сверхщелочные) детергенты содержат значительные количества оксидов, гидроксидов, карбонатов и других оснований металлов в виде коллоидных дисперсий. Структурно детергенты можно рассматривать как обращенные мицеллы, где молекулы аморфных карбонатов окружены молекулами металлического

мыла, обращенными неполярными концами наружу, в сторону окружающего масла (см. рис.1.8).

На деле практически все детергенты в той или иной степени являются щелочными. Например, ЩЧ промышленных нейтральных сульфонатов не превышает 30. У щелочных детергентов эта величина составляет от 200 до 500.

Одна из основных функций сверхщелочных детергентов заключается в нейтрализации кислотных продуктов сгорания. Композиции детергентов для нейтрализации кислот следует составлять осторожно. Комбинация детергентов, пригодных для защиты от ржавления узлов двигателя и коррозии подшипников, может не способствовать снижению износа клапанов двигателей.

В реальных условиях применения масла практическое значение имеет не начальное значение щелочного числа, а скорость его падения, т.е. ухудшения нейтрализующих свойств масла. Именно изменение щелочного числа относительно его начального значения (обычно на 50%) является одним из параметров, которые используют производители техники для определения срока замены масла, а не его абсолютное значение. Скорость падения щелочного числа зависит от типа используемого детергента. В процессе работы двигателя количество моющих присадок уменьшается.

На рис.1.9 показаны результаты проведенных эксплуатационных испытаний на легковых автомобилях, свидетельствующие о снижении ЩЧ и росте кислотного числа (КЧ) по мере работы масла. Как правило, считается целесообразным сменить масла до того, как пересекутся линии щелочных и кислотных чисел [5].

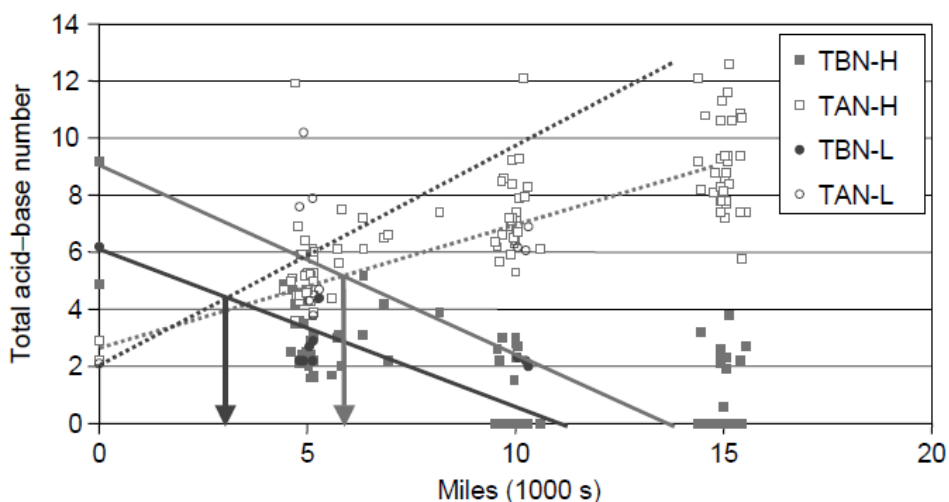


Рис.1.9 Данные полевых испытаний: соотношение между ЩЧ и КЧ

Результаты говорят о том, что масло с изначально высоким ЩЧ можно менять реже.

Другая функция детергентов – замедление образования отложений на узлах двигателя, в особенности на тех, которые работают в условиях высоких температур (поршни и поршневые кольца).

В качестве моющих присадок используются сульфонаты, феноляты, салицилаты (реже) щелочноземельных металлов, таких как кальций и магний (рис.1.10)

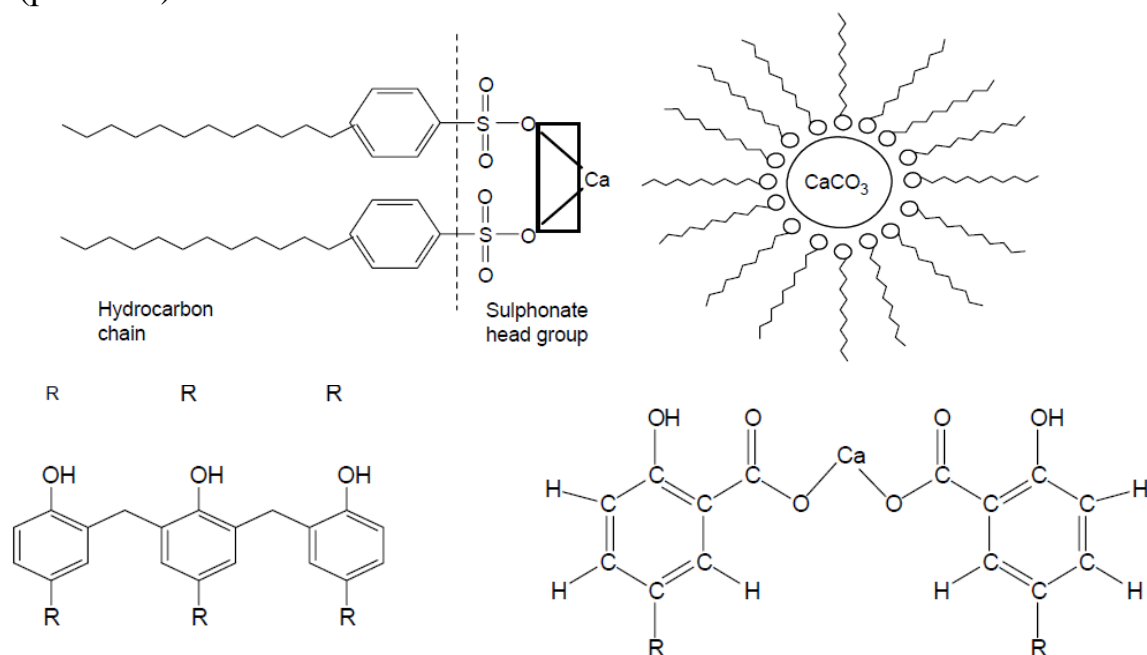


Рис. 1.10 Структуры сульфонатов (нейтральных и щелочных), фенолятов и салицилатов

Сульфонаты кальция, как объект данного исследования, более подробно рассмотрим позднее.

По причине того, что детергенты содержат металлы, имеется довольно большое количество неорганического вещества, образующего после сгорания зольный остаток. Зольность масла всегда должна быть ограничена и соответствовать условиям его применения. Негативные проявления зольных частиц и отложений обусловлены их абразивностью. Это требует тщательного подбора концентрации детергентов в готовом масле и правильного их сочетания в композициях [3].

Дисперсанты

Дисперсанты в смазочные масла добавляют, как правило в больших количествах по сравнению с другими присадками. Их молекулы, как и молекулы детергентов, состоят из полярной головки и маслорастворимого

углеводородного хвоста. Детергенты, предназначенные для очистки поверхностей узлов двигателя и нейтрализации кислых продуктов, недостаточно хорошо справляются с диспергированием нерастворимых в масле веществ, образующихся из продуктов сгорания. Главная задача дисперсантов – свести к минимуму действие этих примесей, рассеивая их в масле (рис.1.11). Дисперсанты способствуют поддержанию чистоты двигателя и в определенных случаях обеспечивает чистоту поршней. В связи с этим дисперсанты ещё называют *беззольными детергентами*.

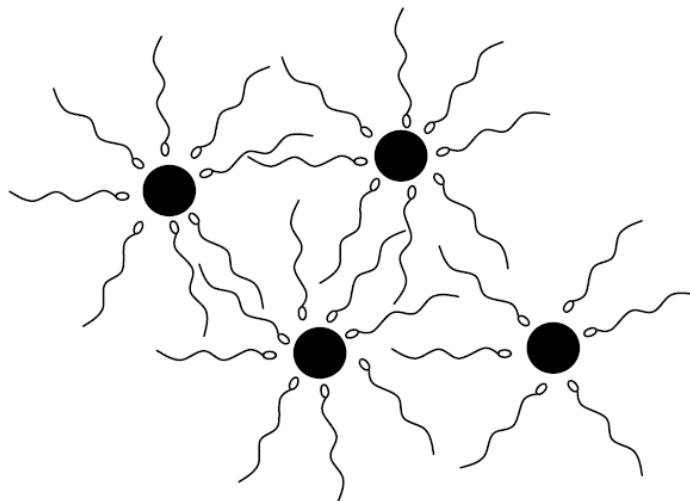


Рис. 1.11 Взаимодействие дисперсанта и частиц сажи

Молекулы дисперсантов состоят из маслорастворимой части и полярной концевой группы. Полярная группа соединяется с маслорастворимой посредством связующей группы. На рис. 1.12 представлена структура типичного дисперсанта, получаемого реакцией полиизобутенилэтантарного ангидрида (ПИБСА) с полиамином и полиолом.

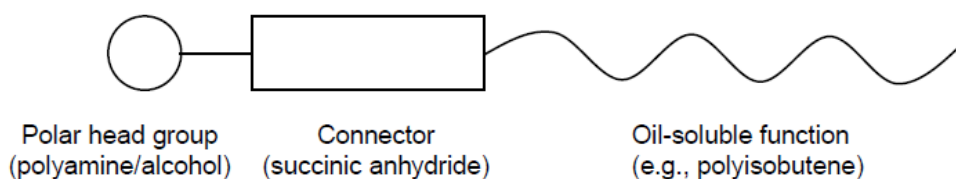


Рис. 1.12 Схематическое представление молекулы дисперсанта

Наиболее распространенными химическими типами используемых сегодня дисперсантов являются:

- Полиизобутенилсукцинимиды;
- Полиизобутенилэтантарные эфиры;
- Дисперсанты Манниха;
- Диспергирующие вязкостные присадки.

Далее более подробно рассмотрим механизм действия детергентов и дисперсантов.

Механизм действия детергенто-диспергирующих присадок

Основными продуктами деструкции топлива являются сажа и жидкие продукты окисления, а также масла — смолы, асфальтены, карбены, карбоиды и другие, являющиеся причиной образования нагаров. Углеродистые загрязнения типа сажи и жидкие продукты типа окси- и кетокислот образуются в камере сгорания, а смолы и асфальтены — в картере и зоне поршневых колец [6].

Нагарообразование в двигателе начинается, когда размер частиц загрязнений в картере двигателя становится больше 1—1,5 мкм. Отрицательное действие предшественников образования шлама (в основном оксикислот) уменьшается после нейтрализации или солюбилизации.

Размер первичных сажеобразных частиц, накапливающихся в масле зависит от типа двигателя, режима его эксплуатации и от эффективности (диспергирующей способности) смазывающего масла.

Размер образующихся первичных частиц сажи в работающем моторном масле уменьшается со 100 нм в масле без присадок до 30 – 40 нм в маслах с эффективными композициями диспергирующих присадок.

Дисперсные загрязнения моторных масел образуются не только в камере сгорания. Их образование происходит также в системе смазки двигателя. При этом диспергирующие присадки, содержащиеся в масле, активно влияют на данный процесс.

Размеры частиц, образующихся в камере сгорания сажи, обратно пропорциональны температуре в камере сгорания. В камере сгорания двигателей образуются частицы сажи размером 20 – 50 нм, попадающие через зазоры поршневых колец в картер. В картере на них происходит адсорбция жидких продуктов, деструкции топлива и масла (оксикислот, смол, асфальтенов и др.). В результате каталитического эффекта и воздействия кислорода процесс карбонизации медленно происходит и в картере. Однако значительно быстрее он осуществляется в зоне поршневых колец (503 — 573 К), куда масло непрерывно попадает в виде тумана. В случае наличия в масле диспергирующих присадок (особенно беззольных дисперсантов, способных хемосорбироваться на саже) идет конкуренция между адсорбцией продуктов окисления и присадок, что замедляет рост частиц сажи.

Увеличение размера частиц сажи после прогрева при 673 К с повышением количества адсорбированной присадки свидетельствует о росте частиц сажи за счет деструкции присадки.

Диспергирующие присадки адсорбируются на частицах сажи. Мицеллы высокощелочных детергентов стабильны во всем интервале температур, Нейтральные детергенты содержатся в маслах в концентрациях, в 10 – 15 раз

превышающих критическую концентрацию мицеллообразования. В связи с этим 90—95 % диспергирующих присадок, содержащихся в моторных маслах, находится в мицеллах. Поэтому диспергирующие присадки должны адсорбироваться на саже в виде мицелл. Это было доказано методами электронной микроскопии и малоугловой дифракции рентгеновских лучей, характером зависимостей адсорбции и сопоставлением размеров сольватированных мицелл высокощелочных детергентов с толщиной адсорбционно-сольватных слоев, образуемых ими на частицах сажи. Однако это не исключает полностью молекулярную адсорбцию. Сукцинимидные присадки благодаря содержанию аминогрупп, могут также хемосорбироваться на кислотных центрах сажи, что влияет на толщину стабилизирующих адсорбционно-сольватных слоев.

Энергия, с которой сольватированный мицеллярный барьер «прикрепляется» к частицам сажи складывается из вандерваальсовского притяжения ядер мицелл и алкильных оболочек и «обычной адсорбции» на саже той части алкильных радикалов, которые попадают в сферу действия силового поля частиц сажи.

Благодаря адсорбции мицелл энергия, удерживающая одну кинетическую частицу — мицеллу (предотвращающая ее включение в броуновское движение), становится весьма существенной, несмотря на чисто физическую природу адсорбции. Это приводит к тому, что адсорбция становится в значительной степени необратимой.

Изменение толщины адсорбционно-сольватных оболочек для различных диспергирующих присадок с температурой свидетельствует о том, что образование шламов в картере происходит в следствие недостаточной сольватации алкильных радикалов ниже 80 °С. В этом отношении исключение представляют сукцинимидные присадки, у которых алкильный радикал образован из олигомера изобутилена. Сильно разветвленные, легко сольватирующиеся маслом олигобутильные радикалы беззольных дисперсантов являются одной из основных причин их «низкотемпературной» диспергирующей способности. С другой стороны, недостаточная эффективность в этом отношении зольных детергентов объясняется нормальным строением их алкильных радикалов.

Толщина адсорбционно-сольватных оболочек, образующихся на частицах сажи в картере, достаточна для стабилизации частиц размером до 100 нм [6].

Дестабилизация дисперсии может происходить лишь при высоких температурах в зоне поршневых колец, когда значительная часть присадки десорбирует. Поэтому фактором обеспечения стабильности дисперсии загрязнений становится энергия адсорбции присадки. Для нейтральных детергентов этот показатель можно улучшить введением в полярную часть молекулы ПАВ групп, способных к образованию водородных и донорно-акцепторных связей; для высокощелочных детергентов—увеличением

диаметра карбонатного ядра. Повышение энергии адсорбции всех диспергирующих присадок должно способствовать росту числа агрегации, так как это должно приводить к возрастанию числа алкильных радикалов мицеллы, попадающих в силовое поле частицы сажи [7].

1.1.1 Особенности технологии производства присадок СООО «ЛЛК-Нафтан» к маслам

В области синтеза присадок к смазочным маслам в последние годы проводятся многочисленные исследования, однако промышленное производство эффективных присадок осуществляется пока еще в небольшом масштабе. В литературе, очень редко встречаются работы, посвященные сугубо технологическим вопросам производства присадок и разработке отдельных технологических процессов [22].

Одним из определяющих факторов при внедрении присадок в промышленность является степень разработки их технологии. Технологические процессы производства присадок очень специфичны, они отличаются от характерных процессов нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности и от производства многих химических продуктов. Отличия заключаются главным образом в многостадийности процессов, часто высокой вязкости промежуточных и готовых продуктов, необходимости применения коррозионно-активных агентов, образовании коррозионно-активных побочных веществ и т.д. Все эти особенности затрудняют создание рационального технологического процесса. Почти все промышленные установки по производству присадок имеют ряд весьма существенных недостатков, главный из которых — осуществление основных процессов в аппаратах периодического действия.

Аппаратура, применяемая для получения присадок, весьма разнообразна, что связано со специфичностью условий синтеза на отдельных стадиях и с требованиями, которым должны удовлетворять целевые продукты. При правильном подборе условий процесса и типа аппаратов можно осуществлять равномерное по объему протекание реакции и проводить ее с высокой скоростью, что обеспечит большую производительность аппаратов. Поэтому выбор типа и конструкции промышленных аппаратов считается одним из наиболее ответственных этапов при промышленной реализации процесса. Конструкция аппаратов определяется свойствами используемых для синтеза сырья и реагентов и условиями процесса, к которым относятся агрегатное состояние реагирующих и образующихся в процессе синтеза веществ и консистенция реакционной массы, интенсивность перемешивания реагентов, температура и давление реакции, тепловой эффект и интенсивность теплообмена, химические свойства перерабатываемых веществ и характер процесса (непрерывный или периодический) [13].

Агрегатное состояние реагирующих и образующихся при реакции веществ является основным фактором, определяющим тип аппарата в целом. При синтезе присадок практически возможны следующие системы взаимодействия реагентов: газ — жидкость, жидкость — жидкость и жидкость — твердое вещество. Взаимодействие газа и жидкости протекает тем активнее, чем больше поверхность их соприкосновения и чем эффективнее газ распределяется в жидкости. Скорость поглощения газа жидкостью увеличивается также при повышении давления системы. Одним из методов создания максимальной поверхности контакта в периодических аппаратах является перемешивание, которое получило наиболее широкое распространение в процессах производства присадок. В системах жидкость — жидкость взаимодействие компонентов ускоряется в результате развития поверхности массообмена реагирующих жидкостей и увеличения скорости перемещения одной жидкости относительно другой. Наиболее развитая поверхность массообмена и теплообмена образуется при пленочном движении жидкости, поэтому создание пленочного движения жидкости следует рассматривать как важнейший путь интенсификации процесса. При взаимодействии несмешивающихся жидкостей или жидкостей и твердых веществ хорошее контактирование является также одним из важнейших факторов. Интенсивность контакта зависит от консистенции реагирующих веществ.

Температура и давление относятся к важнейшим факторам в синтезе присадок. Повышение температуры способствует увеличению скорости реакции; повышение давления ведет к возрастанию скорости лишь в случаях протекания процесса с уменьшением объема. Тепловой эффект процесса и требуемая интенсивность теплообмена также сказываются на конструкции аппаратов. Для подбора материала аппаратуры очень важны химические свойства перерабатываемых веществ: реакционная способность, агрессивность по отношению к металлам и др. [27].

Эксплуатационные свойства масел с присадками ухудшаются при наличии в присадках механических примесей, это приводит к увеличению отложений на деталях двигателей. Удаление механических примесей в промышленных условиях осуществляется центрифугированием или фильтрованием присадок — без каких-либо специальных добавок или в смеси с растворителями (легкие углеводороды, минеральные масла). В последние годы для получения присадок высокой чистоты фильтрование ведут с применением намывного слоя специальных вспомогательных веществ. При очистке присадок в присутствии растворителей в технологическую схему вводится дополнительный узел отгонки растворителя, что усложняет процесс и приводит к необходимости соблюдения дополнительных мер безопасности [25].

Опыт исследовательских работ последних лет показывает, что, несмотря на упомянутые многочисленные затруднения, при дифференцированном подходе к отдельным стадиям синтеза присадок можно создать узлы

непрерывного действия. Непрерывное ведение процесса особенно рационально в тех случаях, когда реакции протекают с большой скоростью.

Процессы получения нейтральных и щелочных детергентно-диспергирующих присадок являются сложными коллоидно-химическими процессами, при проведении которых получение качественных присадок (с гарантированным обеспечением физико-химических, функциональных и эксплуатационных свойств современного уровня) зависит от многих факторов.

На ход и результаты физических и химических процессов в технологии получения высокощелочных присадок оказывают влияние общеизвестные технологические параметры: температурные и временные режимы, перепады давлений, качество и соотношения реагентов, полупродуктов, растворителей и вспомогательных материалов, их концентрации.

Отличительной и важной особенностью технологии получения высокощелочных присадок являются узкие пределы изменений перечисленных технологических параметров - в чем заключается специфичность и сложность ведения этих процессов. Малейшие нарушения на любой из стадий влекут за собой непоправимые нарушения последующих стадий процесса и приводят к получению некондиционной продукции.

1.1.2 Стадия фильтрации

Рамные пресс-фильтры. Фильтрация дитиофосфорных присадок на рамных пресс-фильтрах

Компоненты дитиофосфорных присадок, после нейтрализации оксидом цинка, из емкостей оперативного хранения попадают на отделение фильтрации, на рамные фильтр-прессы, для очистки от механических примесей [22].

Общий принцип работы фильтр-прессов заключается в фильтрации и разделении суспензий на две фазы – жидкую и твердую. Рамный фильтр-пресс принадлежит к технологическим установкам циклического действия, основным элементом которой является пакет фильтровальных рам и плит, установленных на раме. В плите предусмотрены каналы для подачи суспензии и отвода фильтрата. Внутри рамы, которая ставится поочередно, между двумя плитами, в процессе фильтрации накапливается твердая фаза суспензии или раствора. Для фильтрации могут быть использованы как ткани, так и фильтровальный картон, который устанавливается в специальные пазы у рамы.

Рамные фильтр-прессы используются для тонкой фильтрации суспензий, с малым содержанием твердой фазы. Камерные фильтр-прессы - для разделения средне и трудно фильтруемых суспензий, когда требуется получение осадка с низкой влажностью. Мембранный и камерно-

мембранный - для ускорения процесса фильтрации суспензий, а также для процессов, где требуется дополнительная промывка пека.

Принцип работы рамного фильтр-пресса основан на фильтрации суспензии, которая под напором подается внутрь пакета плотно прижатого к рамам различной толщины, фильтровальных плит, обтянутых фильтровальной тканью. Внутри рам накапливается твердый осадок, а жидкий фильтрат просачивается сквозь ткань и отводится из фильтра. Периодически производится раскрытие фильтр-пресса и осадок удаляется.

Фильтры Фунда. Дисковые с полым валом.

Наиболее распространенным дисковым фильтром с центробежным сбросом осадка является фильтр Фунда с поверхностью фильтрации от 1 до 30 м³. Устройство фильтра показано на рис. 1.13 Он состоит из вертикального корпуса с паровой рубашкой для обогрева, внутри которого укреплен полый вал с коническими дисками, покрытыми фильтрующей сеткой из нержавеющей стали. Пространство между диском и сетками через отверстия связано с внутренним пространством полого вала. Суспензия под давлением вводится в корпус фильтра и проходит, освобождаясь от осадка, через фильтрующую поверхность дисков. Фильтрат отводится из аппарата через полый центральный вал. После завершения цикла фильтрования, опорожнения фильтра и продувки осадка вал с дисками приводится во вращение. При этом за счет центробежных сил осадок сбрасывается с фильтрующей поверхности, собирается в нижней конической части аппарата и через разгрузочный люк выгружается в приемники.

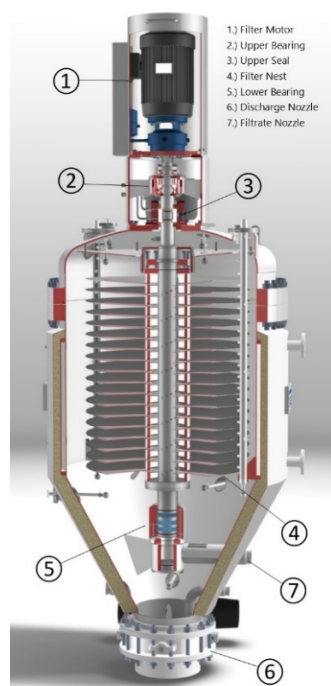


Рисунок 1.13 Устройство фильтра Фунда.

Использование блока дисковых фильтров позволяет полностью автоматизировать процесс фильтрации.

Фильтрующие средства, применяемые для фильтрования при помощи намывного слоя

Для интенсификации процесса фильтрации и предотвращения забивания фильтровальных поверхностей используют различные фильтро-порошки. До недавнего времени, рынок фильтрующих средств практически полностью контролировался минеральными средствами (как кизельгур, перлит). Сегодня фильтрующие материалы, основанные на органическом возобновляемом сырье (целлюлоза, древесные волокна, растительные волокна) становятся более популярными. Продукты из целлюлозы – волокнистые, в то время как перлит и частицы кизельгура имеют определенной формы.

Использование волокнистых продуктов дает следующие преимущества [29]:

- Уменьшение дозировки фильтровальных порошков до 70% по сравнению с минеральными фильтровальными материалами, как результат меньшего мокрого удельного веса. Соответственно меньше расходы на фильтрацию, в том числе на хранение и утилизацию отходов;
- Благодаря волокнистой структуре, большой поверхности и высокой пористости, достигается более высокий поток и долгий фильтровальный цикл. Это означает что нужен фильтр с меньшей поверхностью, а следовательно, и более дешевый, и занимающий меньше места на площадке;
- Корж из целлюлозы легче удаляется с поверхности сит, а значит дольше срок службы фильтр-пластин и меньше времени и труда на регенерацию;
- Дольше срок службы намывного насоса, так как целлюлоза не абразивный материал, мягкая и сжимаемая;
- Корж из целлюлозы легко сжимается, можно получить компактные формы отходов, что облегчает их дальнейшую утилизацию, а также сжигается без остатка.

1.2 Физико-химические основы действия детергентно-диспергирующих присадок

Механизм образования осадков и нагаров в двигателе

При использовании смазочного масла в двигателе внутреннего сгорания в нем накапливаются загрязняющие продукты неполного сгорания топлива (сажа, окислоты и др.) и окисления масла (смолы, асфальтены, углеродистые частицы, кислоты и др.). Основная часть загрязнений — мелкодисперсные углеродные частицы с адсорбционной оболочкой, состоящей из жидких продуктов окисления, представляет собой неустойчивую (лиофобную) коллоидную систему. Низкая агрегативная устойчивость такой системы является основной причиной образования коксообразных отложений — нагаров на поршнях и пастообразных осадков в картере.

Большая часть компонентов загрязнений образуется в камере сгорания и зоне поршневых колец. Часть компонентов прорывающихся газов жидких продуктов окисления является предшественниками образования осадков в картере. В карбюраторных двигателях масло с водой вместе с загрязнениями образует пастообразный осадок, так называемый шлам. Осаждаясь на горячих деталях двигателя, шлам может превращаться в коксообразный продукт — нагар. Типичный состав отложений в карбюраторных двигателях представлен в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Состав отложений в карбюраторных двигателях (%)

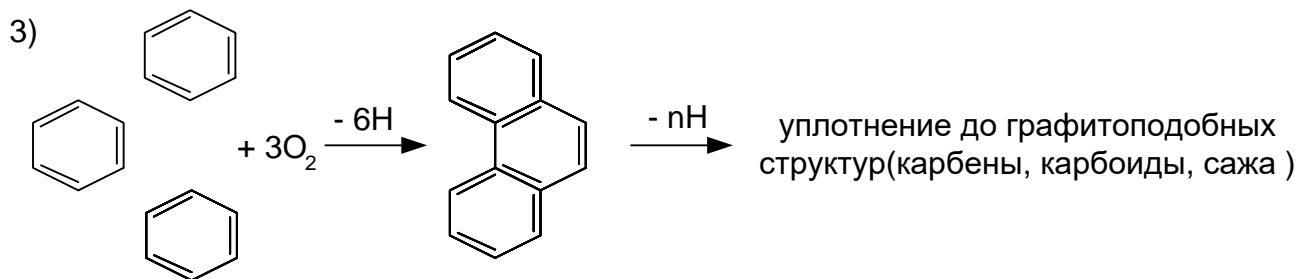
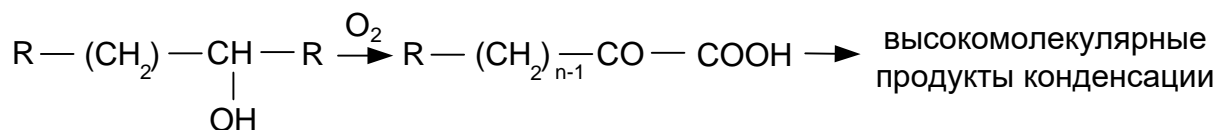
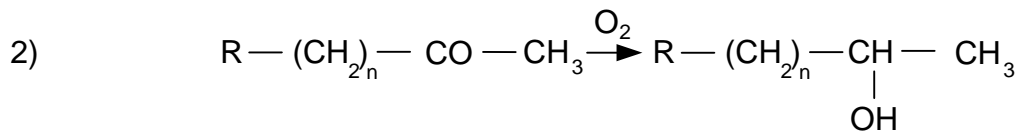
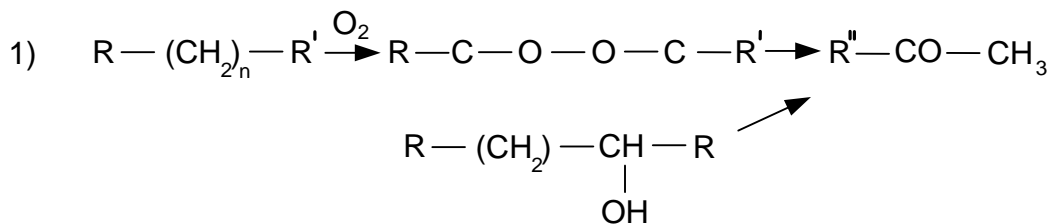
Тип отложений	Масло	Вода	Сажа	Смолы	PbBr ₂	Fe, Si
Шлам	50	8	21	10	10	1
Нагар	36	1	26	14	21	2

Основное различие в составе шлама и нагара заключается в содержании воды.

Механизм осадкообразования в карбюраторном двигателе можно представить следующим образом: в масле образуется шлам, который, попадая на горячие детали, превращается в нагар. Обычно шлам образуется при работе двигателя на среднетемпературном режиме (50 – 80 °С) и лишь затем при высоких нагрузках превращается в нагар.

Загрязнения масла углеродистыми продуктами в дизельных двигателях гораздо выше. В остальном состав осадков такой же, как в карбюраторных двигателях.

Образование нерастворимых продуктов окисления можно представить следующей схемой [6]:



Первой стадией окислительной деструкции парафиновой части масла является образование спиртов и кислот, которые затем превращаются в оксиды, кетокислоты или альдегиды. Все продукты в присутствии сильных (обычно неорганических) кислот, образующихся при сгорании топлива (H_2SO_4 , HNO_3), могут превращаться в нерастворимые в масле полимеры.

Ароматические компоненты масла и топлива в результате окислительной дегидроконденсации превращаются в конденсированные ароматические углеводороды, которые являются структурным элементом графита (кокса, сажи). Основным компонентом дисперсной фазы загрязнений, образующихся в моторном масле, является сажа, возникающая в процессе неполного сгорания углеводородов топлива и окисления масла.

Коллоидное состояние ПАВ (детергентно-диспергирующих присадок)

Поверхностно-активные вещества содержат в молекуле углеводородный радикал и одну или несколько активных (функциональных) групп. Роль последних играют группы, содержащие кислород, азот, серу или фосфор, а также серу и фосфор одновременно.

В зависимости от особенностей использования и степени поверхностной активности ПАВ делятся на три группы: водорастворимые, водомаслорастворимые и маслорастворимые.

Водорастворимые ПАВ состоят из гидрофобных углеводородных радикалов и гидрофильных полярных групп, обеспечивающих растворимость всего соединения в воде. Основное свойство ПАВ этого типа состоит в снижении поверхностного натяжения воды на границе раздела с воздухом.

Гидрофильные группы водомаслорастворимых ПАВ обуславливают их растворимость в воде, а длинные углеводородные радикалы — растворимость в топливах и маслах.

Наиболее широко в системах смазки двигателей и механизмов используют маслорастворимые ПАВ, прежде всего в качестве различных функциональных присадок.

Маслорастворимые ПАВ в малополярных углеводородных средах образуют коллоидную мицеллярную структуру с фазовыми границами раздела мицелла — среда. Такая мицелла состоит из ядра, образованного полярными группами, и оболочки, состоящей из алкилов. Данная мицелла называется обратной.

Образующиеся в углеводородной среде мицеллы имеют самую разнообразную форму (шарообразную, цилиндрическую, пластинчатую). На рисунке 1.14 представлено схематическое строение различных мицелл [6]:

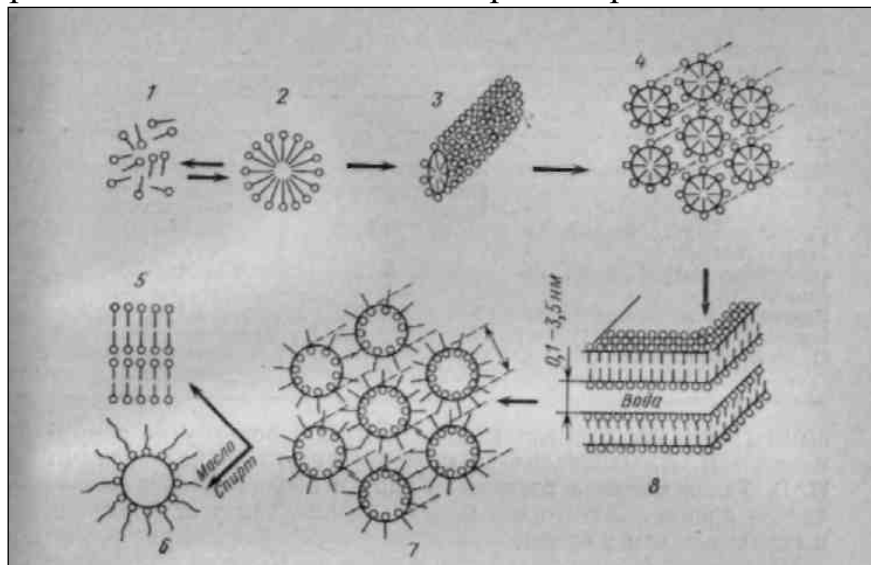


Рисунок 1.14 – Схематическое строение различных мицелл:
 1—момеры; 2 — сферическая мицелла; 3, 4 —цилиндрические мицеллы; 5 — кристалл ПАВ; 6 — микроэмульсии; 7 — гексагонально упакованные цилиндры воды; 8 — ламеллярная мицелла

Причиной мицеллообразования является наличие в молекуле сильно полярной группы и лиофильного радикала. Одна из этих групп препятствует растворению молекулы ПАВ в углеводородной среде, а другая способствует ему. Таким образом, мицеллы представляют собой межмолекулярные ассоциаты ПАВ вокруг собственного ядра с образованием на конечной стадии новой фазовой границы раздела со средой. При этом возникает наиболее энергетически выгодное состояние системы.

Притяжение, необходимое для образования агрегатов возникает в результате дипольных взаимодействий полярных групп или образования водородных связей. Водородные связи образуются между донорными группами «полярной головки» ПАВ, содержащими не поделенную пару электронов, и водородными атомами молекул воды, которая всегда присутствует в системе.

Предел истинной растворимости, или наименьшая концентрация ПАВ, при которой появляются мицеллы, называется критической концентрацией мицеллообразования (ККМ). Этот показатель, а также число агрегации молекул в мицелле тесно связаны с объемными функциональными свойствами поверхностно-активных веществ, такими как моюще-диспергирующие, солюбилизующие и др.

С увеличением молекулярной массы маслорастворимых ПАВ ККМ постепенно возрастает. В углеводородных растворах на мицеллообразование и ККМ также влияют малые добавки воды (порядка десятых долей моля на моль ПАВ). Она, растворяясь внутри мицелл, образует водородные связи с полярными группами ПАВ, тем самым снижая ККМ.

Адсорбция присадок

В конденсированной фазе любая молекула со всех сторон испытывает вандерваальсовское притяжение соседних молекул. Равнодействующая этих сил равна нулю. На границе раздела фаз равновесие нарушается ввиду различия сил взаимодействия в различных фазах. Молекулы поверхностного слоя приобретают избыток некомпенсированной свободной энергии, направленной внутрь перпендикулярно к поверхности раздела.

Роль поверхностных явлений возрастает с увеличением поверхности, приходящейся на единицу массы, т.е. с возрастанием дисперсности. Поэтому коллоидные системы обладают большим запасом свободной поверхностной энергии. Следовательно, в таких системах должны самопроизвольно протекать процессы, понижающие запас энергии. Это возможно при уменьшении удельной поверхности за счет коагуляции частиц или в результате адсорбции на поверхности раздела фаз молекул из окружающей среды, приводящей к снижению межфазного натяжения.

Адсорбция молекул моюще-диспергирующих присадок на металлической поверхности определяет проявление собственно моющего действия вследствие образования двойного электрического слоя, препятствующего образованию отложений. Алкилсалицилаты кальция образуют наименьшие мицеллы, несущие наибольший электрический заряд. Такие мицеллы обладают наиболее высоким собственно моющим действием за счет создания на поверхности металла двойного электрического слоя из жестких диполей. Сульфонатные присадки обладают несколько меньшей полярностью, но большей поляризуемостью и гибкостью. Они мало чувствительны к природе катиона и

значительно легче (по сравнению с алкилсалицилатными присадками) перестраивают свои мицеллы. Собственно моющее действие сульфонатных присадок ниже, чем у алкилсадицилатных. Сукцинимиды, отличаясь высокой поверхностной активностью, не обладают собственно моющим действием, поскольку не способны образовывать двойной электрический слой на поверхности металла [5,6].

С повышением концентрации присадки максимум адсорбции сдвигается в область более высоких температур.

Адсорбция молекул моюще-диспергирующих присадок на углеродистых частицах способствует более интенсивному протеканию совокупности процессов, результатом которых являются снижение седиментации и повышение коллоидной стабильности раствора.

Первичным актом взаимодействия моюще-диспергирующих присадок с твердыми продуктами окисления масел является солюбилизация или коллоидное растворение. Мицеллы детергентно-диспергирующих присадок способны солюбилизировать продукты окисления, загрязнения, воду и др.

Схема адсорбции мицелл нейтрального и высокощелочного сульфонатов на саже представлена на рисунке 1.15.

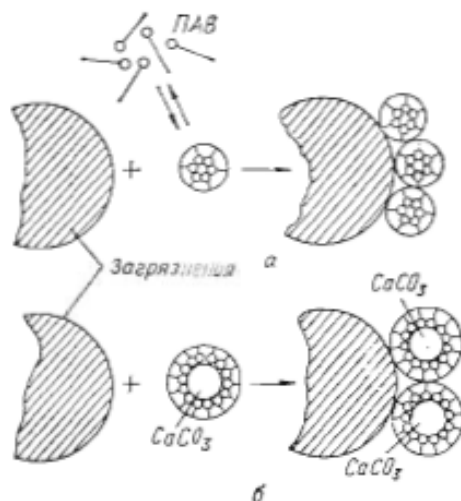


Рисунок 1.15 – Схема адсорбции (гетерокоагуляции) мицелл нейтрального (а) и высокощелочного (б) сульфонатов на саже

Солюбилизация

При добавлении вещества, нерастворимого в углеводороде, содержащем ПАВ меньше ККМ, растворимость вещества не изменяется по сравнению с растворимостью в исходном углеводороде. При концентрации ПАВ выше ККМ растворимость добавленного вещества значительно возрастает. Это явление объясняется растворением вещества в ядрах мицелл и называется солюбилизацией.

В зависимости от расположения в мицеллах солюбилизаты можно разделить на три группы: растворяющиеся во внутренней части мицеллы

(внутримицеллярная солюбилизация); проникающие во внутренний слой мицеллы и участвующие в организации структуры самой мицеллы (мицеллярная солюбилизация); адсорбирующиеся на поверхности мицеллы (надмицеллярная солюбилизация).

Коллоидное растворение твердой среды сульфонатными и сукцинимидными присадками происходит путем внутримицеллярной солюбилизации, а алкилсалицилатными — путем надмицеллярной солюбилизации.

В результате солюбилизирующего действия возможно диспергирование твердых продуктов, находящихся в масле, и в конечном итоге их стабилизация, т. е. удерживание во взвешенном состоянии [6].

Стабильность коллоидных дисперсий

Стабилизирующее действие является одним из наиболее сложных и наименее изученных процессов. Оно связано с образованием (вследствие адсорбции) молекулярных (двойных электрических) слоев между дисперсной фазой и дисперсионной средой.

Механизм стабилизирующего действия помимо адсорбции определяется также дисперсионным взаимодействием углеводородных радикалов молекул присадки с молекулами масла. По эффективности стабилизирующего действия моюще-диспергирующие присадки располагаются в ряд:

сукцинимиды > сульфонаты > алкилсалицилаты

Стабильность дисперсной фазы в масле в присутствии моюще-диспергирующих присадок снижается с повышением температуры, что связано с преобладанием процесса десорбции присадок с поверхности твердой фазы. Для присадок различных типов существуют определенные температурные пределы эффективности их стабилизирующего действия [6].

1.3 Анализ технологии производства сульфонатных присадок к моторным маслам в СООО «ЛК-Нафтан»

В класс сульфонатов, применяемых как моюще-диспергирующие агенты, входят соединения, получаемые из нефтяного (натурального) или синтетического сырья. Производится два типа сульфонатов:

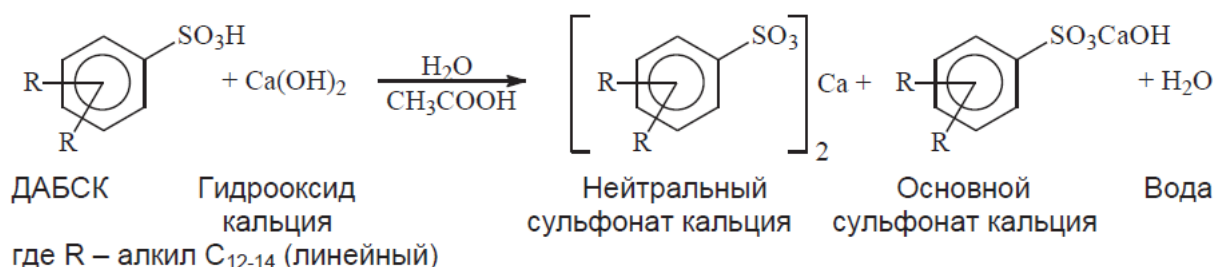
- 1) *Нефтяные (натуральные) сульфонаты.* Нефтяные сульфонаты сначала производили из побочных продуктов кислотной очистки нефтяных масел, но затем стали целенаправленно получать из попутных продуктов процесса кислотной очистки технических и медицинских белых масел.
- 2) *Синтетические сульфонаты.* Их получают сульфонированием длинноцепочечных алкилароматических соединений. Длина алкильных цепей зависит от ароматической структуры, но в целом алкилирование должно обеспечивать растворимость в масле. Алкилбензолные сульфонаты обычно моноалкилируют длинными (C_{16-40}) алкильными группами.

В зависимости от назначения сульфоната его нейтрализуют или придают ему сверхосновность катионами различных металлов, таких как натрий, кальций, барий, магний. Наиболее распространенным типом сульфонатов, применяемых в качестве присадок к моторным маслам, являются сульфонаты кальция.

В зависимости от запаса основности выделяют (см. рис 1.12):

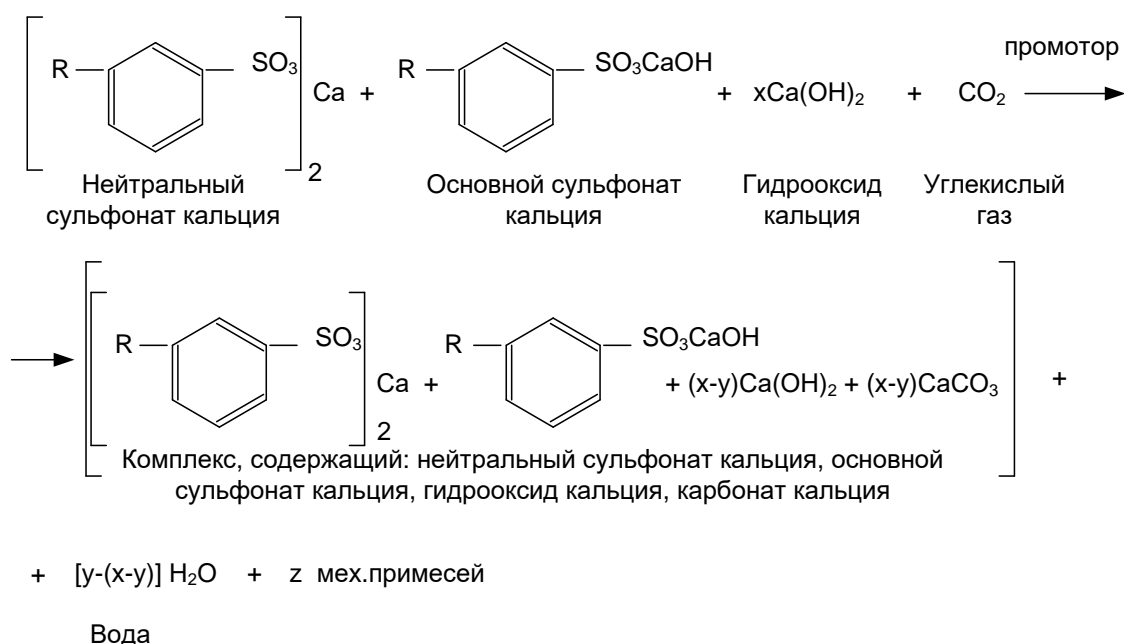
- 1) *Нейтральные сульфонаты кальция.* Получают нейтрализацией алкилбензолсульфокислоты или диалкилбензолсульфокислоты гидроксидом или оксидом кальция; содержат ионы металлов и кислот в стехиометрическом количестве; Нейтральные сульфонаты представляют собой коллоидный раствор сульфоната в минеральном масле.

Получение нейтральных сульфонатов кальция выражается химическим уравнением:



- 2) *Щелочные сульфонаты кальция.* Получают путём добавления избыточного основания к нейтральным сульфонатам кальция и последующей карбонатацией углекислым газом. Суммарно реакцию

карбонатации нейтрального сульфоната углекислым газом можно выразить следующим уравнением:



где: x - количество Ca(OH)_2 взятого в карбонатацию;

y - количество Ca(OH)_2 превратившегося в CaCO_3 ;

$(x - y)$ - количество Ca(OH)_2 не вступившего ни в какие реакции и входящие в состав присадки в виде коллоидной дисперсии;

z - количество механических примесей, удаляемое из присадки *при* её очистке на центробежном оборудовании;

$(y - z)$ - количество CaCO_3 , входящее в состав присадки в виде коллоидной дисперсии;

$y - (x - y)$ - количество реакционной воды, эквивалентное количеству Ca(OH)_2 , превратившемуся в CaCO_3 ;

$(x - y) + (y - z)$ - количественно описывает коллоидную дисперсию Ca(OH)_2 и CaCO_3 , обуславливавшую сверхстехиометрическую щёлочность присадки [2].

Щелочные сульфонаты имеют гораздо больший запас основности, поэтому обладают лучшей нейтрализующей способностью.

Среди щелочных сульфонатов в зависимости от степени приданной им основности можно выделить среднещелочные (ЩЧ= 70 – 150 мг КОН/г), высокощелочные (ЩЧ= 150–300 мг КОН/г) и сверхщелочные (ЩЧ=300 – 500 мг КОН/г).

Некоторые их кальциевых детергентов поступают на рынок как нейтральные или нещелочные. Но большинство таких продуктов всё же содержат небольшой запас основности. Другими словами, они в некоторой степени являются щелочными. Из этого следует, что основность им не придавалась преднамеренно, а обусловлена наличием непрореагировавшего основания, использовавшегося для их производства. Например, товарные

нейтральные сульфонаты имеют ЩЧ обычно меньше 30; содержащееся в них основание – это обычно гидроксид. Такой тип присадок является объектом данного исследования (низкощелочной сульфонат кальция).

Коллоидная стабильность щелочных сульфонатов кальция

Высокощелочные сульфонатные присадки представляют собой коллоидную систему, дисперсионной средой которой является масло, а дисперсной фазой — золь карбоната кальция (возможно, с примесью гидроксида или оксида кальция), стабилизированный (ди)алкилбензолсульфонатами кальция ((Д)АБСК). Стабильность подобного рода коллоидных систем зависит от двух основных факторов:

- 1) Агрегативная устойчивость — устойчивость частиц к коагуляции («слипанию»). Определяется соотношением сил притяжения и отталкивания между частицами дисперсной фазы, которая зависит от электростатического потенциала поверхности, а также прочности адсорбционно-сольватного слоя на поверхности частиц. Последняя в случае стабилизации поверхностно-активными веществами, к которым относятся и алкилбензолсульфонаты кальция, определяется количеством адсорбированного ПАВ и длиной алкильных радикалов ПАВ.
- 2) Седиментационная устойчивость — устойчивость частиц к осаждению в поле силы тяжести. Определяется размером частиц и динамической вязкостью дисперсионной среды.

Данные факторы являются взаимозависимыми. Так, потеря агрегативной устойчивости приводит к коагуляции частиц золя с последующей их коалесценцией — необратимым слиянием, что приводит к потере седиментационной устойчивости.

Теоретическая оценка стабильности подобного рода систем является крайне сложной задачей, и практически обычно реализуется подход, связанный с оценкой стабильности по набору эмпирических параметров, таких как дзета-потенциал, средний размер частиц, термодинамический второй вириальный коэффициент и динамическая вязкость. Так, согласно литературным данным, устойчивыми и фильтруемыми являются высокощелочные сульфонаты кальция со средним размером частиц ~6 нм, устойчивость может быть дополнительно подтверждена абсолютным значением дзета-потенциала (не менее 10 мВ) и положительным знаком второго вириального коэффициента. Более того, стабильность золь карбоната кальция в маслах решающим образом зависит от его фазового состояния, наибольшей устойчивостью обладают золи, состоящие из аморфного карбоната кальция, кристаллические модификации (фатерит, арагонит, кальцит) могут быть лишь кинетически стабилизированы большими количествами ПАВ на поверхности частиц.

При синтезе щелочных сульфонатов кальция реакцию с гидроксидом кальция прекращают до того, как он полностью преобразуется в карбонат. В результате остаётся избыток основания в виде смеси гидроксида и карбоната кальция. В ней преобладает карбонат кальция, так как при продувании реакционной смеси углекислым газом аморфный карбонат кальция превращается в кристаллический. Ввиду низкой растворимости в щелочной среде кристаллический карбонат кальция выпадает из раствора и получается нерастворимый в масле гелеобразный продукт. Это является основной сложностью при производстве щелочных сульфонатов кальция. Для получения стабильной коллоидной дисперсии карбоната кальция необходимо точное соблюдение многих факторов, влияющих на качество конечного продукта. К таким факторам относятся качество исходного нейтрального сульфоната кальция (определяющий фактор), содержание воды в смеси, температура карбонатации, время карбонатации, скорость подачи и время пребывания углекислого газа, количество и тип промотора и даже геометрические параметры реактора, в котором происходит синтез. Какое-либо отклонение одного из факторов от нормы может привести к получению вязкого, гелеобразного, не растворимого в масле, а также нефилтруемого продукта. Всё это делает синтез щелочных сульфонатов кальция трудоёмким и нестабильным процессом.

Влияние всех вышеперечисленных факторов на процесс карбонатации и качество полученного продукта описано во многих исследованиях [12,13,14], однако до сих пор исследователи не пришли к единому мнению о представлении точного механизма образования щелочных сульфонатов кальция. Это является хорошей почвой для будущих исследований.

Сырьё для получения сульфонатов кальция

Для синтеза сульфонатов кальция в настоящее время используют синтетические высокомолекулярные алкилароматические сульфоновые кислоты (молекулярная масса 450 и более). В частности, (ди)алкилбензолсульфонокислоты. Их получают реакцией соответствующих алкилбензолов с сульфонирующим агентом. Для получения синтетических сульфонокислот бензол алкилируют, а затем сульфонируют. Алкилирующими агентами выступают галоидные алкилы или олефины. Алкилирование обычно проводится в присутствии кислотного катализатора, например кислоты Льюиса. Для сульфонирования алкилароматических углеводородов используют триоксид серы, дымящую серную кислоту или олеум. Олеум представляет собой 15-30%-ный раствор триоксида серы в концентрированной серной кислоте. Алкилат обычно растворяют в углеводородном растворителе (например, гексане или гептане), затем обрабатывают сульфонирующим агентом (рис 1.16).

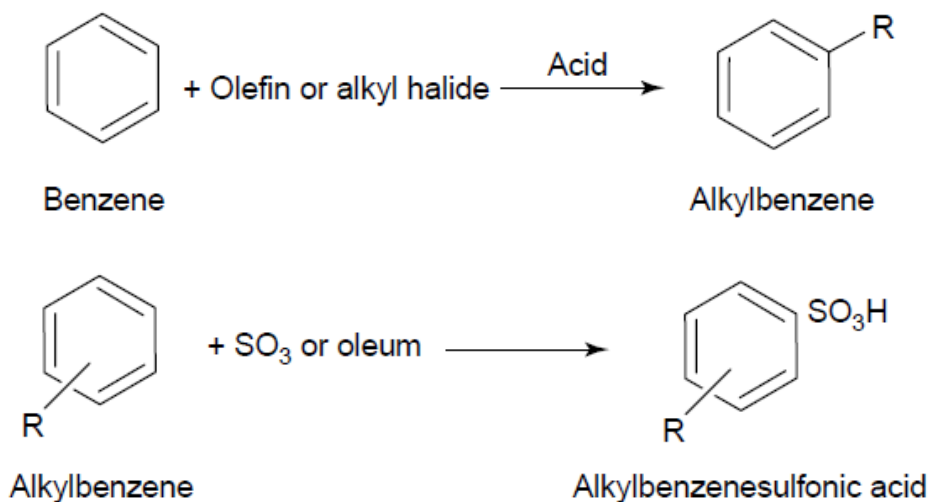


Рис.1.16 Синтез алкилбензолсульфокислот

В результате получается смесь моно- и дисульфоновых или полисульфоновых кислот. Последние необходимо удалить, так как из-за высокой полярности металлических солей они слабо растворимы в масле. Ди- и полисульфоновые кислоты нежелательны еще и в связи с тем, что при реакции с многовалентными металлами они склонны образовывать полимерные соли, которые также слабо растворимы в масле [5].

Таким образом, от качества сырьевой сульфокислоты во многом зависит качество целевого сульфоната кальция. Как правило, сульфокислота, вовлекаемая в сырьё для производства, должна содержать в своем составе более 75% масс. активного вещества.

Производство нейтральных (низкощелочных) сульфонатов кальция

Нейтральные сульфонаты кальция (рис.1.17) получают реакцией высокомолекулярных сульфокислот с металлическим основанием – оксидом или гидроксидом кальция. Как правило, реакция между органической кислотой и неорганическим основанием из-за плохого контакта реагентов протекает с низкой скоростью. Применяют ряд называемых промоторами соединений, которые облегчают образование соли и способствуют последующему карбонированию. К распространенным промоторам относятся гидроксид аммония, низкомолекулярные карбоновые кислоты (муравьиная или уксусная), спирты (метанол), вода, имидазолины, нитроалканы. Если вода используется в составе промотора, она добавляется специально или образуется в ходе реакции нейтрализации [5].

Так как реакция нейтрализации алкилбензолсульфокислоты является низкотемпературной, то в качестве промоторов при ее проведении можно использовать воду или метанол. Роль промоторов в реакциях образования соли изучена не до конца. Существует гипотеза, что промоторы, как

поверхностно-активные вещества, действуют как смачивающие агенты, улучшая контакт между основанием и кислотой.

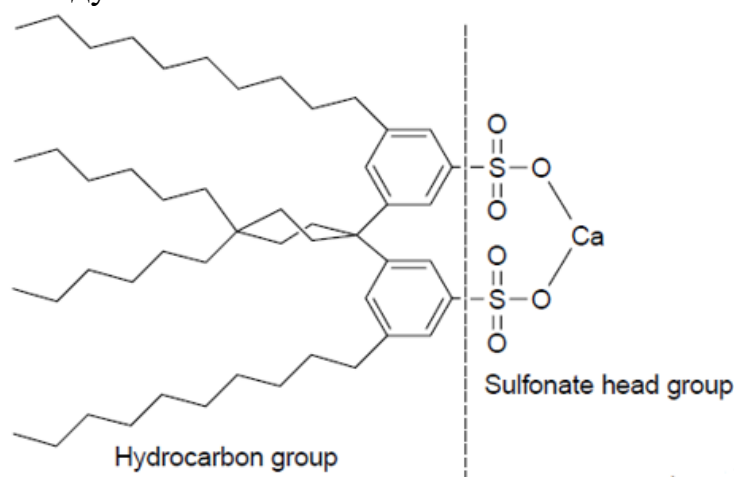


Рис.1.17 Структура нейтрального сульфоната кальция

Важной особенностью проведения реакции нейтрализации сульфокислоты является то, что основание вовлекается с достаточно большим избытком (до 50% масс.). Это необходимо для интенсификации протекания химической реакции.

Полученный продукт не всегда является нейтральным. Обычно он обладает щелочным числом, которое не превышает 30 мг КОН/г. Это вызвано наличием в составе основного сульфоната кальция, полученного в результате термической стабилизации, а также наличием избыточного гидроксида кальция, диспергированного в объеме присадки. Поэтому правильнее называть такие продукты низкощелочными сульфонатами кальция.

Процесс синтеза синтетических низкощелочных сульфонатов кальция состоит из нескольких основных стадий:

- 1) нейтрализация сульфокислоты гидроксидом кальция;

При проведении данной реакции необходимо следить за:

- дозировкой масла-разбавителя на приготовление суспензии в зависимости от концентрации масляного раствора сульфоната;
- дозировкой гидроксида;

- 2) выпаривание воды и растворителя;

Вода, в избытке оставшаяся в продукте после стадии отпарки, способствует, в дальнейшем частичному разрушению коллоидной системы). В связи с этим необходимо создание как можно более глубокого вакуума и высокой температуры.

- 3) очистка от механических примесей, представленных концентратом кальциевых соединений;

Поскольку присутствующие в растворе механические примеси становятся центрами коагуляции, то возникает необходимость в организации стадии очистки получаемого продукта. С увеличением

содержания примесей увеличивается количество потенциальных центров коагуляции, что приводит к укрупнению частиц и последующему выпадению их в осадок согласно закону Стокса. Поэтому стадия очистки от механических примесей важна для получения продуктов с максимальной коллоидной стабильностью. Очистку от механических примесей проводят при помощи центрифугирования и сепарирования или фильтрования с намывным слоем.

Актуальные проблемы при производстве низкощелочных сульфонатов кальция

Получение сульфонатов с низким щелочным числом из синтетических высокомолекулярных сульфокислот, т.е. синтетических кислот средней молекулярной массы 450 Да или более, сопряжено с определенными проблемами. Кальциевые соли высокомолекулярных сульфокислот представляют собой вязкие материалы, склонные к образованию надмолекулярных комплексов с неупорядоченной структурой, что создает определенные проблемы в процессе их синтеза, а затем эксплуатации. Более того, в процессе синтеза возможно включение в состав образующихся агрегатов частиц гидроксида кальция [10]. 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. Обусловлено это тем, что атомы или молекулы, находящиеся на граничной поверхности твердой или жидкой фазы, изначально обладают бóльшей энергией, чем внутри собственной фазы. Такие системы термодинамически неустойчивы. Условие термодинамической агрегативной устойчивости дисперсной системы можно записать в виде неравенств [20]:

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

Это означает, что при постоянном межфазном натяжении σ энергия Гиббса G дисперсной системы не должна увеличиваться с ростом межфазной поверхности S или с уменьшением размеров частиц r . Поскольку

поверхностная энергия равна произведению поверхностного натяжения σ на площадь поверхности s , то при растущей поверхности раздела она, соответственно, увеличивается. Поэтому от количества мелких диспергированных в объеме присадки частиц во многом зависит агрегативная устойчивость.

Таким образом, 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 являются дилатантными, т.е. обладают свойством при увеличении деформаций сдвига увеличивать свою вязкость, что существенно затрудняет фильтрацию или делает её вообще невозможной. Таким образом, для создания стабильных по своим свойствам сульфонов кальция необходимо повышать их агрегативную устойчивость.

2 МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Мероприятия, осуществляемые в ходе исследовательской работы, соответствуют методикам, приведенным ниже.

2.1 Метод синтеза СНСК на лабораторной установке

Сущность метода

На основании результатов рассчитанного предварительно материального баланса получения СНСК и последовательности введения компонентов проводится синтез на лабораторной установке.

Аппаратура

Реактор для синтеза СНСК (рис.2.1);

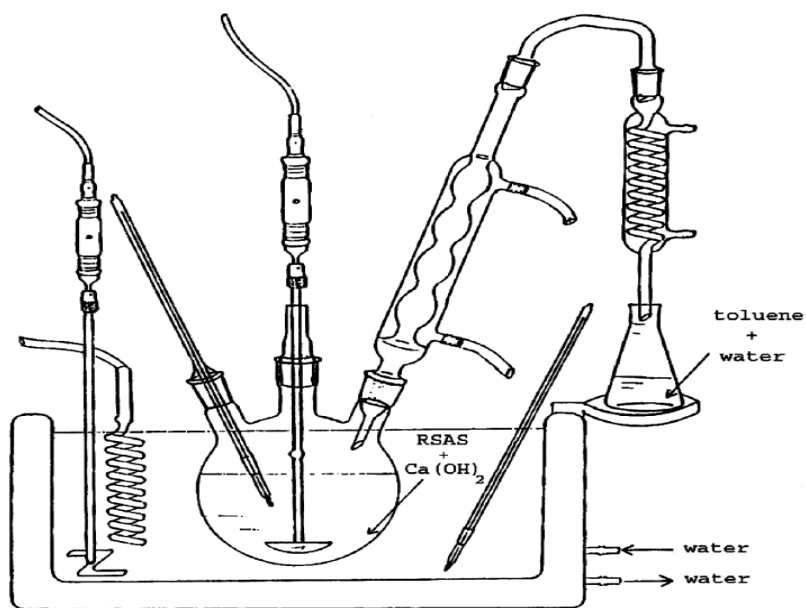


Рис.2.1 Конструкция реактора синтеза синтетического нейтрального сульфоната кальция

Реактивы

В процессе получения сульфоната кальция был использован ряд веществ: высокомолекулярная (ди-)алкилбензолсульфо кислота (согласно результатам входного контроля), гидроксид кальция (согласно ТУ У 14291840.005-99), толуол технический (согласно ГОСТ 14710-78), масло промышленное SN-150 (Волгоград) (согласно паспорту продукции),

дистиллированная вода (согласно ГОСТ 6709-72), уксусная кислота техническая «чда» (согласно ГОСТ 61-75).

Ход синтеза

Готовилась суспензия гидроокиси кальция в масле-разбавителе. Для этого масло-разбавитель и толуол помещались в реактор, включалось перемешивающее устройство, и подавалось необходимое количество гидроокиси кальция.

Далее в реактор подавалось необходимое количество воды в качестве промотора реакции нейтрализации. Затем реакционная смесь нагревалась до 60°C. После этого в реактор с помощью капельной воронки в течение 20-25 минут подавалось расчётное количество (Д)АБСК.

При осуществлении синтеза могут протекать экзотермические реакции; температуре реакционной смеси можно позволить повышаться или ее можно снижать или поддерживать охлаждением. В предпочтительном варианте в ходе реакции нейтрализации температуру поддерживают на уровне ниже 100°C, наиболее предпочтительно ниже 80°C, что позволяет свести к минимуму или устранить потерю воды из смеси. В ходе проведения процесса после добавления всей сульфокислоты может оказаться целесообразным осуществлять тепловое выдерживание, позволяющее завершить нейтрализацию до осуществления каких-либо дальнейших операций добавления или стадий [12].

Исходя из этого, после добавления всей (Д)АБСК реакционная смесь выдерживалась в течение 1 часа при температуре 65-70°C. После завершения процесса синтеза 100 мл продукта было подвергнуто центрифугированию для определения объёмной доли образовавшегося осадка.

Согласно литературным данным, даже небольшое количество воды может существенно ухудшить фильтруемость продукта [13]. Поэтому после завершения процесса синтеза раствор СНСК отпаривался на вакуумном роторном испарителе (рис.2.2) при 150°C и 15 кПа для удаления воды и толуола.

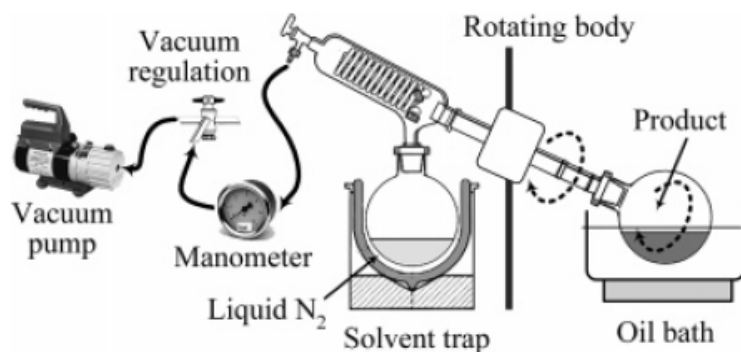


Рис.2.2 Вакуумный роторный испаритель

2.2 Метод определения фильтруемости полученного СНСК

Сущность метода

В результате проведения процесса синтеза продукт содержит недопустимое количество механических примесей по причине вовлечения избыточного количества гидроксида кальция. Поэтому необходима очистка продукта от механических примесей при помощи фильтрации с намывным слоем вспомогательного компонента.

Аппаратура

Установка для фильтрации представляет собой аппарат из нержавеющей стали, состоящий из воронки с крышкой вместимостью 500 см³ и основной воронки с опорой для фильтра, позволяющей зафиксировать фильтр между уплотнительными поверхностями воронки и основанием металлическим зажимом или другим подходящим газонепроницаемым затвором. Эффективная площадь фильтрации данного аппарата составляет 0,000961625 м². Аппарат имеет электрообогрев, манометр с круговой шкалой, термопару с индикацией температуры (рис. 2.3).

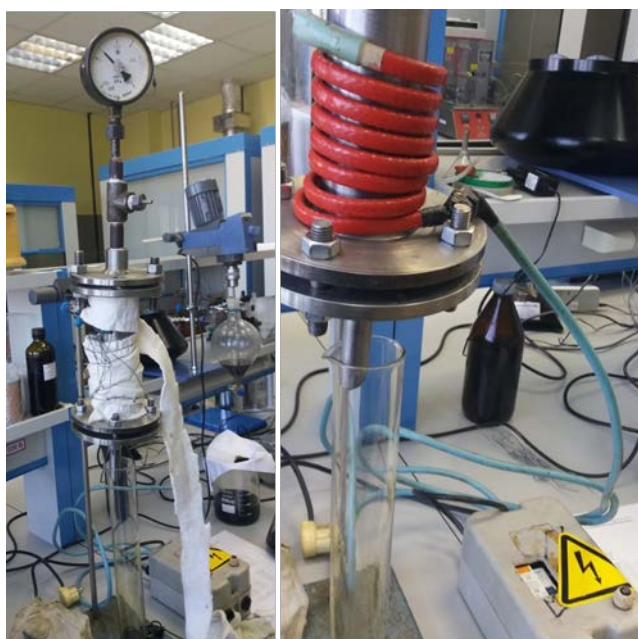


Рис.2.3 Установка для фильтрации под избыточным давлением

Лабораторная установка состоит из сосуда высокого давления с опорой для фильтра, лабораторного насоса, емкости с перемешивающим устройством с подогревом и контролем температуры и мерного цилиндра из баросиликатного стекла. Схема установки приведена на рисунке 2.4.

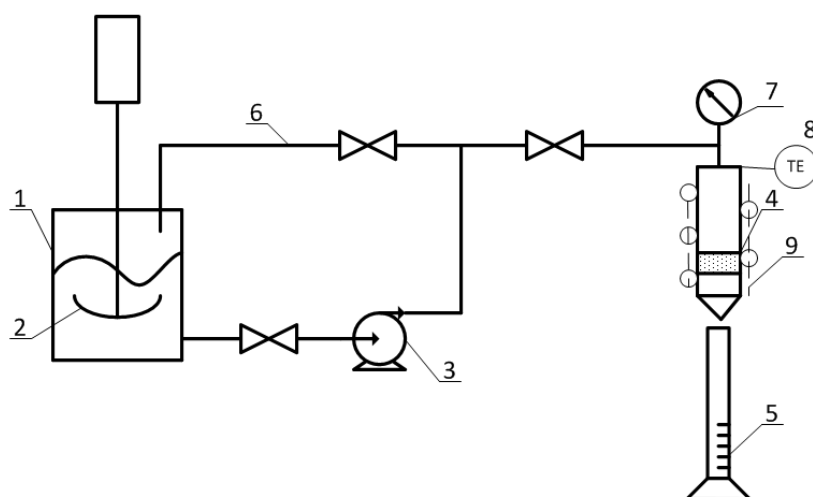


Рис. 2.4 Схема лабораторной установки фильтрации

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 - термопара с индикацией температуры.

Ход работы

Намыв слоя вспомогательного компонента производится путём приготовления суспензии фильтровального порошка в бензине-разбавителе и его равномерного нанесения на фильтровальную поверхность, в качестве которой можно использовать обеззоленный бумажный фильтр.

Проверка фильтруемости на выбранном материале осуществляется следующим образом: собирается фильтровальная установка, включается в работу обогрев, в держатель фильтра помещается подложка для намывного слоя, далее намывается слой фильтровальной земли. Затем в емкость осторожно наливается фильтруемая присадка и производится её нагрев до нужной температуры. При достижении заданной температуры емкость циркулируют лабораторным насосом и переводят схему на фильтровальный аппарат, регулируя давления на аппарате запорной арматурой. Фильтрования ведется до полной забивки фильтра и прекращения фильтрации (менее 1 капли в 10 секунд). Определяются следующие параметры фильтрации: объёмная скорость фильтрации (мл/час). Строится типичная диаграмма фильтруемости и определяется качество фильтрата, определением объемной доли осадка.

2.3 Метод определения среднего размера диспергированных частиц

Сущность метода

Для измерения размеров диспергированных частиц используется метод динамического рассеяния света (DLS). Данный метод позволяет определить коэффициент диффузии дисперсных частиц в жидкости путем анализа корреляционной функции флуктуаций интенсивности рассеянного света. Далее, из коэффициента диффузии рассчитывается радиус наночастиц.

Аппаратура

DLS-спектрометр Malvern Zetasizer Nano ZS (рис. 2.5)



Рис. 2.5 Malvern Zetasizer Nano ZS

Ход работы

Для проведения анализа бралась навеска фильтрата массой 0,05 г и разбавлялась в 100 раз гексаном, помещалась в кювете из кварцевого стекла в гнездо DLS-спектрометра для проведения анализа. На экран компьютера выводится спектрограмма результатов анализа.

2.4 Метод хромато-масс-спектрометрического анализа сульфокислот

Сущность метода

Для установления индивидуальных компонентов образцы алкилбензолсульфоновых кислот подвергаются хромато-масс-

спектрометрическому анализу при помощи дериватизации *in situ* в инжекторе хроматографа гидросульфатом тетрабутиламмония.

Аппаратура

Хроматограф для масс-спектрометрического анализа Clarus 690 (рис. 2.6).



Рис.2.6 Хроматограф Clarus 690

Условия анализа

- GC/MS: Perkin Elmer Clarus 690 GC/SQ8T MS
- Режим ионизации: электронная (EI, 70 эВ)
- Тип MS-анализатора: квадруполь
- Колонка: Restek Rtx-5MS 30 m·0.25 mm·0.25 μ m
- Температурные программы инжектора и колонки: выдержка при 100 °C в течение 5 минут, нагрев до 300 °C со скоростью 20 °C в минуту, выдержка при 300 °C в течение 5 минут
- Режим сканирования MS-анализатора: полный ионный ток/сканирование по отдельным массам.

2.5 Методы определения показателей качества образцов (Д)АБСК и СНСК

Физико-химические показатели качества, определяемые для исходных сульфокислот и синтезированных СНСК, определялись согласно методикам, приведенным в таблице 2.1.

Таблица 2.1. Методики определения физико-химических показателей качества

Показатели качества	Методики и стандарты
Общее кислотное число	Методическая инструкция ОАО «Нафтан» №33
Органическое кислотное число сульфокислот	Методическая инструкция ОАО «Нафтан» №34
Содержание гудрона	Методическая инструкция ОАО «Нафтан» №29
Содержание воды	ГОСТ 6370-83
Плотность	ASTM D1298-12b(2017)
Температура вспышки в открытом тигле	СТБ ИСО 2719-2002
Общее щелочное число	ASTM D4739-17
Кинематическая вязкость	ASTM D445-10
Объемная доля осадка	Методическая инструкция ООО «ЛЛК-Нафтан»

3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом данного исследования является синтетический низкощелочной сульфонат кальция, который в дальнейшем может использоваться для получения высокощелочного сульфоната кальция или как компонент пакета присадок. Структурная формула СНСК приведена на рисунке 3.1.

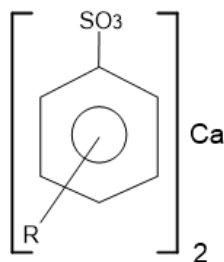


Рис 3.1 Структурная формула СНСК

Сырьём предлагаемой технологии производства синтетического низкощелочного сульфоната кальция является высокомолекулярная сульфокислота.

3.1 Определение цели и порядка исследовательских мероприятий

Объект исследования характеризуется как моюще-диспергирующая присадка к моторным маслам. Стабильность продукта во многом зависит от содержания в нём механических примесей, которые представляют из себя концентрат кальциевых соединений. На данном этапе на производстве для очистки от механических примесей используется метод центрифугирования. Однако более перспективным направлением является очистка при помощи фильтрования с намывным слоем вспомогательного компонента. Вместе с этим возникает ряд проблем, связанных с затрудненной фильтруемостью сульфонатных присадок. Предполагается, что плохая фильтруемость вызвана наличием мелких диспергированных частиц, которые, обладая большим запасом поверхностной энергии, могут являться центрами коагуляции и, как следствие, причиной образования гелеобразной структуры присадки.

Целью данного исследования является синтез стабильного по свойствам СНСК, обладающего приемлемой фильтруемостью. Для этого, на основании анализа научной и патентной литературы [10,11,12,13,14], 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.

Для осуществления поставленной задачи были проведены следующие мероприятия:

- подбор сырьевой сульфокислоты для синтеза СНСК;
- входной контроль сырьевого компонента: определение основных качественных характеристик диалкилбензолсульфокислоты;
- приготовление образца синтетического низкощелочного сульфоната кальция на основе выбранной диалкилбензолсульфокислоты по существующей технологии; качественный анализ полученного продукта, фильтрация, установление среднего размера диспергированных в объеме частиц;
- приготовление образца синтетического низкощелочного сульфоната кальция с добавлением различного количества уксусной кислоты; качественный анализ полученного продукта, фильтрация, установление среднего размера диспергированных в объеме частиц;
- изучение влияния уксусной кислоты на средний размер диспергированных частиц, фильтруемость и другие показатели качества;
- выводы по экспериментальной части.

3.2 Выбор сырьевого компонента (алкилбензолсульфокислоты) для получения СНСК

Целью работ на данном этапе исследования был подбор оптимальной по качеству сульфокислоты для синтеза, анализ физико-химических свойств полученных продуктов и установление зависимости между используемым сырьем и качеством полученных продуктов.

Для осуществления поставленной задачи был проведен анализ существующих образцов АБСК различных марок, проведены синтезы СНСК согласно действующей технологической карте производства на алкилбензолсульфокислотах, имеющихся на предприятии. Полученные образцы были профильтрованы и проанализированы, сделаны соответствующие выводы.

3.2.1 Описание компонентов синтеза

Алкилбензолсульфокислоты

Для синтеза СНСК были выбраны АБСК различных марок и производителей.

1) ДАБСК Huntsman NANSA SMA-133 (используется в цеху для приготовления НССК-30).

Сульфокислота представляла собой однородную хорошо текучую жидкость, серо-коричневого цвета, имеющую специфический резкий запах (рис.3.1). Состав ДАБСК SMA-133 приведен в таблице 3.2.



Рис.3.2 ДАБСК SMA-133

Таблица 3.1 Состав и некоторые характеристика ДАБСК SMA-133

Компонент	Содержание
H ₂ SO ₄ , % масс.	1,29
H ₂ O, % масс.	0,31
ДАБСК, % масс.	84,00
Гудрон, % масс.	0,00
Масло-разбавитель, % масс.	14,40
Молярная масса, г/моль	460

2) АБСК Xinxiang City Chemicals (Китай)

При попытке извлечения сульфокислоты компании Xinxiang потребовалось дополнительно нагреть канистру из-за мазеподобного агрегатного состояния (рис.3.3)



Рис. 3.3 АБСК XinXiang

В таблице 3.2 представлены показатели качества АБСК XinXiang.

Таблица 3.2 Показатели качества АБСК XinXiang

Показатель качества	Значение
Молекулярная масса, г/моль	480
Массовая доля активного вещества	0,88
Общее кислотное число	132,43
Органическое кислотное число	98,84
Содержание серной кислоты, % масс.	-
Содержание H ₂ O, % масс.	-
Содержание гудрона	8,6

3) АБСК Huntsman HSA-117

Кислота представляет из себя неоднородную, вязкую, коричневую жидкость. На поверхности покрыта тонкой пленкой, при наливе заметны сгустки. Показатели качества сульфокислоты приведены в таблице 3.3

Таблица 3.3 Показатели качества АБСК Huntsman HSA-117

Показатель качества	Значение
Молекулярная масса, г/моль	480
Массовая доля активного вещества	0,78
Общее кислотное число	90,91
Органическое кислотное число	70,01
Содержание серной кислоты, % масс.	0,36
Содержание H ₂ O, % масс.	0,5
Содержание гудрона	отсутствие

Для установления фракционного состава образцы алкилбензолсульфоновых кислот HSA-117 и XinXiang были подвергнуты хромато-масс-спектрометрическому анализу (см. методическую часть).

Общий вид хроматограмм представлен на рисунке 3.4.

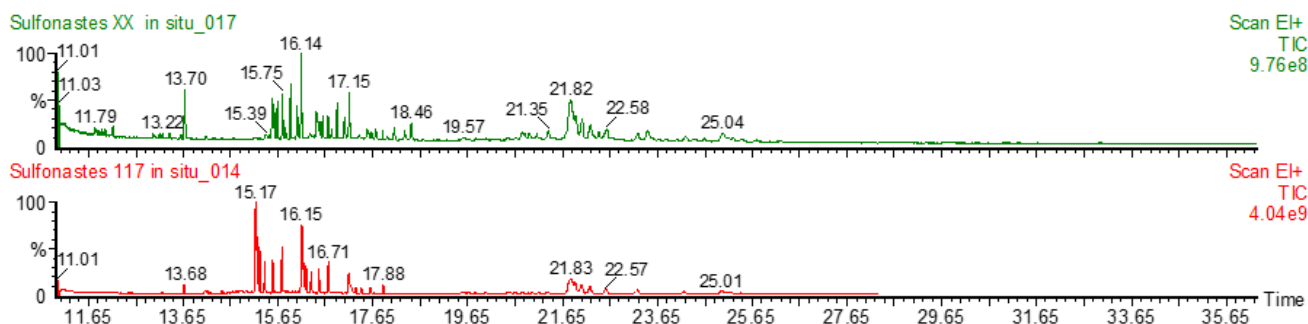


Рис. 3.4 Хроматограммы образцов АБСК

Пики целевых продуктов расположены в регионе 20-26 минут 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 минут расположены пики алкилбензолов, вероятно, являющихся сырьевыми при сульфировании. На рисунках 3.5 и 3.6 детально представлены описанные регионы.

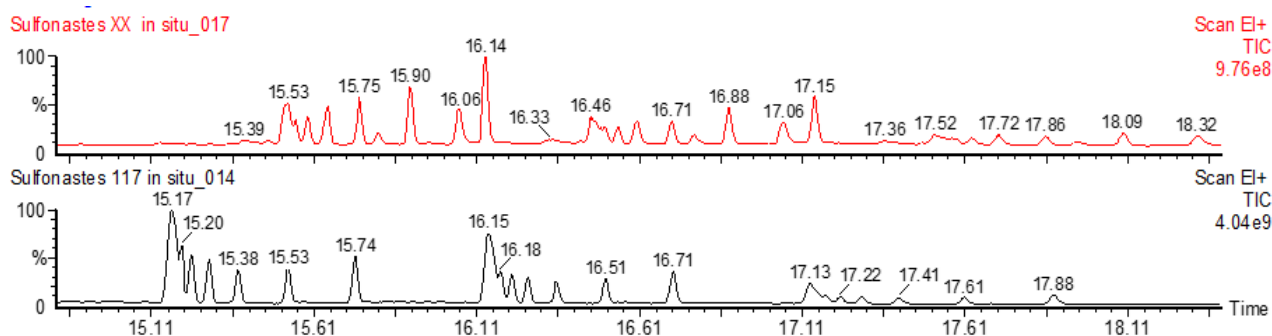


Рис. 3.5 Хроматограммы образцов АБСК — регион, содержащий пики алкилбензолов

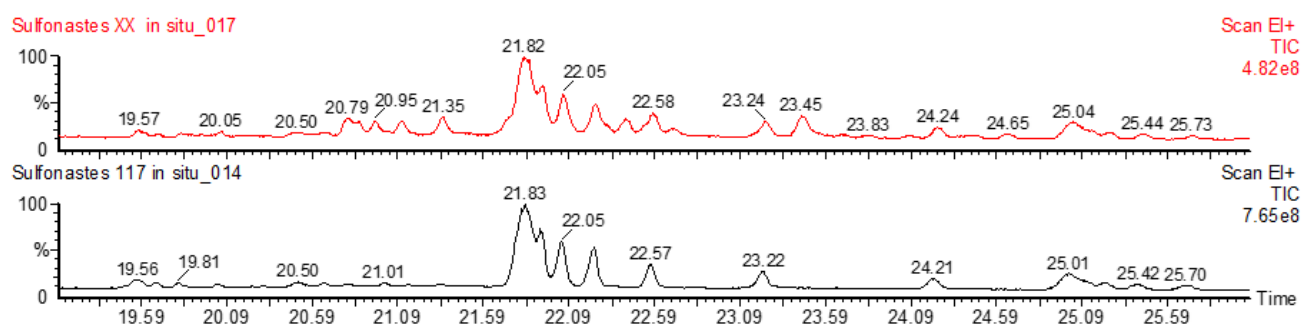


Рис. 3.6 Хроматограммы образцов АБСК — регион, содержащий пики бутиловых эфиров АБСК

Содержание индивидуальных компонентов в данном случае не может быть оценено по интенсивностям пиков, однако возможна оценка распределения по длинам алкильных радикалов как в предположительно сырьевых алкилбензолах, так и в целевых кислотах (в предположении, что выход дериватизации и степень извлечения в процессе анализа одинаковы для всех гомологов). Результаты данной оценки представлены в таблице 3.3

Таблица 3.3 Оценочное распределение по длинам алкильных радикалов для образцов АБСК

Компонент	Содержание, мол. %			
	HSA-117		XinXiang	
	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

Наиболее приемлемыми для синтеза СНСК считаются образцы с наименьшим содержанием низкомолекулярных кислот.

Гидроксид кальция

Для синтеза был выбран гидроксид кальция производства Старый Оскол. Состав гидроксида кальция представлено в таблице 3.4.

Таблица 3.4 Состав и показатели качества гидроксида кальция

Показатель	Значение
Ca(OH) ₂ (% масс.)	96,00
H ₂ O (% масс.)	0,21
CaCO ₃ (% масс.)	3,79
Плотность, кг/л	2,24

Показатели качества соответствуют регламентированным значениям.

3.2.2 Синтез СНСК

Синтез низкощелочного сульфоната кальция представляет собой проведение реакции нейтрализации синтетической алкилбензолсульфокислоты или диалкилбензолсульфокислоты гидроксидом кальция в присутствии промотора (вода) в среде органического растворителя (толуол) при температуре 65-70°C.

В ходе исследования на данном этапе был проведен ряд синтезов СНСК на трёх выбранных сульфокислотах согласно технологической карте Цеха №3 СООО «ЛЛК-Нафтан». Загрузки компонентов представлены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 Загрузки компонентов для синтеза СНСК

Компонент	Сод. %масс.	Кол-во, г
(Д)АБСК	30,13	90,38
Ca(OH) ₂	3,68	11,05
Масло-разбавитель	31,21	93,64
Вода (промотор)	1,51	4,52
Толуол	33,47	100,42
Всего	100,00	300,00

Описание процесса синтеза представлено в методической части.

Далее было проведено центрифугирование полученных образцов для определения объемной доли осадка до фильтрации и затем процесс отпарки

растворителя и реакционной воды при 150°C на вакуумном роторном испарителе.

Готовые продукты были подвергнуты фильтрации под избыточным давлением на намывном слое фильтровального порошка. Параметры фильтрации приведены в таблице 3.6. Описание процесса фильтрации представлено в методической части.

Таблица 3.6 Параметры фильтрации СНСК

Фильтр-порошок	Celite 545 (мелкий)
Намывной слой, г	2
Давление фильтрации, МПа	0,2
Температура, °С	80-90
Фильтровальная поверхность	Бумажный фильтр («Белая лента»)

3.2.3 Результаты

Для фильтратов была определена объемная скорость фильтрации, объемная доля осадка, плотность, кинематическая вязкость и щелочное число. Результаты представлены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 Физико-химические показатели качества образцов

Показатель	СНСК на ДАБСК SMA-133	СНСК на АБСК XinXiang*	СНСК на АБСК HSA-117*
Массовая доля сульфоната кальция, %	42	42	42
ОДО, %			
до фильтрации	3,5	15	10
после фильтрации	0,05	10 (гелеобразный осадок серого цвета)	5,5
Наблюдаемая фильтруемость	Удовлетворительная	Плохая	Плохая
Объемная скорость фильтрации, мл/ч	195,00	190,20	177,00
Щелочное число, мг КОН/г	3,72	1,75	2,22
Кинематическая вязкость, сСт	125,50	561,65	-
Плотность при:			
15°C	0,937	0,963	0,945
20°C	0,934	0,959	0,940

*Для образцов на АБСК XinXiang и АБСК HSA-117 удалось отфильтровать только 100 мл продукта, так как фильтр быстро забивался.

Также для полученных фильтратов были составлены диаграммы фильтруемости (рис.3.7).

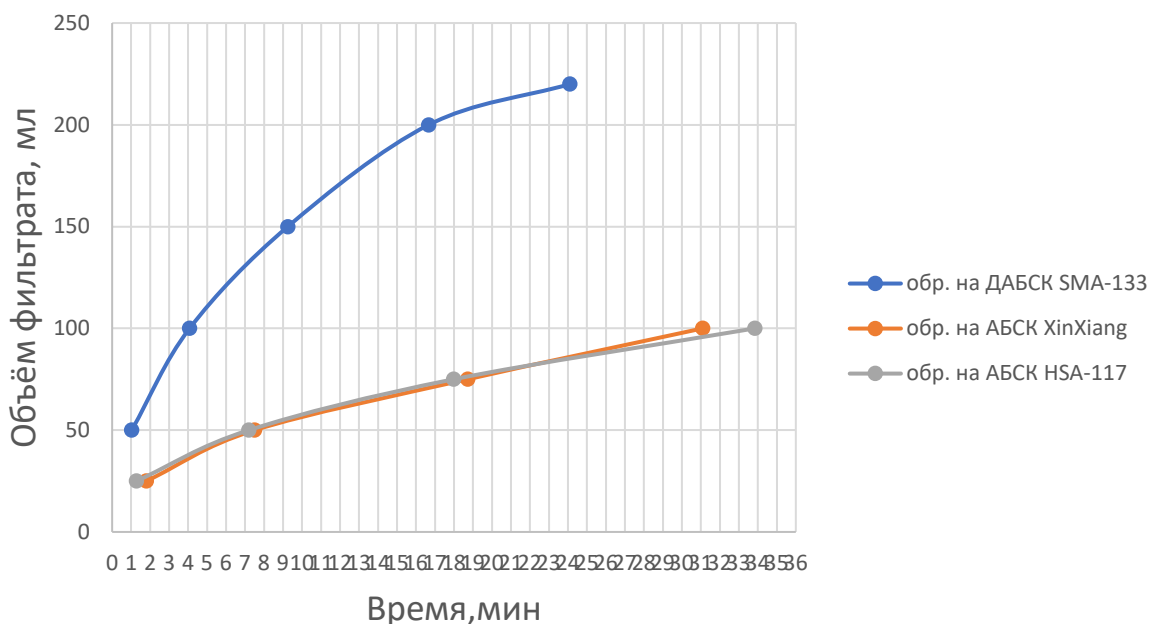


Рис.3.7 Диаграммы фильтруемости для образцов СНСК

В результате проведенных исследований выявлено прямое влияние исходной (Д)АБСК на качество полученного СНСК и его фильтруемость. Можно сделать вывод, о том, что при выбранных условиях фильтрации (тип порошка, давление, фильтровальная поверхность) наиболее хорошо фильтруемым является СНСК, полученный на ДАБСК SMA-133. Также СНСК, полученный на данной кислоте, обладает наиболее пригодными физико-химическими показателями. Причиной неудовлетворительной фильтруемости СНСК на АБСК XinXiang и АБСК HSA-117, вероятно, является быстрое образование крупных структурных ассоциатов, что вызвано строением самих сульфокислот и их реакционной способностью.

Таким образом для проведения дальнейших синтезов выбираем диалкилбензолсульфокислоту марки *Huntsman NANSA SMA-133*.

На дальнейших этапах исследования основной задачей является интенсификация процесса фильтрации и улучшения качества полученного продукта.

3.2.4 Входной контроль сырьевого компонента ДАБСК SMA-133

На данном этапе работы был осуществлён входной контроль качества ранее выбранной диалкилбензолсульфокислоты, отобранной из производственного процесса Цеха №3, в соответствии с требованиями Промышленного технологического регламента по процессам производства сульфонатных присадок СООО «ЛЛК-Нафтан» [2].

В образце ДАБСК при определении содержания гудрона образования подобного осадка не наблюдается. При наливе отсутствовали вкрапления, комки, сгустки. Были приготовлены растворы ДАБСК в бензине 1:10. Кислота продемонстрировала полную растворимость. С течением времени в пробирке осадка не обнаружено. Входной контроль подтвердил, что показатели качества образца ДАБСК в целом соответствуют требованиям, предъявляемым к сульфокислоте с целью ее вовлечения в производство присадок.

Результаты входного контроля представлены в таблице 3.8.

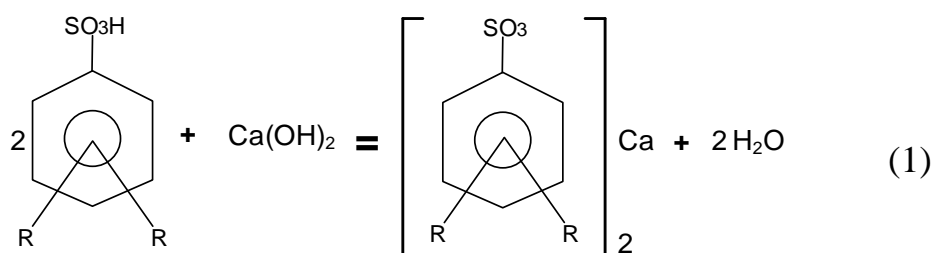
Таблица 3.8 Результаты входного контроля ДАБСК

Показатели качества ДАБСК	Фактическая величина	Нормируемое значение [2]
Общее кислотное число, мг КОН/г продукта	107,92	Не нормируется. Определение обязательно
Органическое кислотное число сульфокислот, мг КОН/г продукта	93,13	Не нормируется. Определение обязательно
Содержание гудрона, % масс.	0,00	Отсутствие
Содержание воды, % масс.	0,31	Не более 0,5
Плотность при 20°C, кг/м ³	0,95	Не нормируется. Определение обязательно
Молярная масса, г/моль (по паспорту поставщика)	460	-
Массовая доля активного вещества (по паспорту поставщика)	0,84	-
Соответствие ИК-спектра эталонному образцу продукта, %	99	Не менее 90

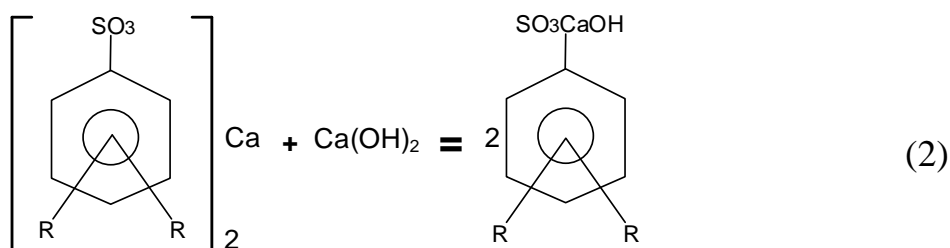
3.3 Синтез низкощелочного сульфоната кальция по действующей технологии

На следующем этапе работы был рассчитан материальный баланс стадии приготовления низкощелочного сульфоната кальция с массовой долей активного вещества не менее 42% (масс.). Количество компонентов реакционной смеси рассчитывалось в соответствии с технологией производства СООО «ЛЛК-Нафтан» [2]. Материальный баланс стадии синтеза СНСК приведен в таблице 3.9. Следующим этапом работы был синтез СНСК в соответствии с рассчитанным материальным балансом. Процесс синтеза выражается следующими химическими реакциями:

1) Получение нейтрального сульфоната кальция:



2) Получение основного сульфоната кальция в результате термической стабилизации (предполагается, что данное соединение придает щелочности готовому продукту):



3) Побочная реакция образования сульфата кальция по причине содержания серной кислоты в ДАБСК:

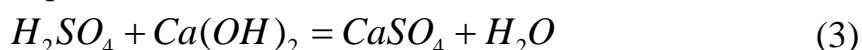


Таблица 3.9 Материальный баланс синтеза СНСК

Приход:	м, г	% масс.	Расход:	м, г	% масс.
Толуол	100,42	33,57	СНСК в том числе	79,42	26,55
Масло-разбавитель	93,64	31,30	-СНСК	74,33	24,85
Известь:	10,20	3,41	-ОССК	5,09	1,70
-Ca(OH) ₂ *	9,79	3,27	Масло-разбавитель	106,65	35,65
-H ₂ O	0,02	0,01	Толуол	100,42	33,57
-CaCO ₃	0,39	0,13	Шлам, в том числе:	4,44	1,49
Вода	4,52	1,51	-CaCO ₃	0,39	0,13
ДАБСК:	90,38	30,21	-CaSO ₄	1,62	0,54
-ДАБСК	75,92	25,38	-Ca(OH) ₂	2,44	0,82
-Масло-разбавитель	13,01	4,35	Гудрон	-	-
-H ₂ SO ₄	1,17	0,39	Потери	-	-
-H ₂ O	0,28	0,09	H ₂ O	8,22	2,75
-Гудрон	-	-	-	-	-
Итого:	299,16	100,00	Итого:	299,16	100,00

* Избыток Ca(OH)₂ относительно стехиометрического 30% масс.

Далее отпаренный продукт подвергается фильтрации в аппарате, моделирующем работу пресс-фильтров (рис.2.11). Фильтрация проводилась при повышенной температуре в интервале 80-90°C, и под действием давления 0,2 МПа. В качестве вспомогательного средства был использован

намывной слой диатомовой земли. Слой, массой 2 г намывался на обеззоленный бумажный фильтр «белая лента» (подробнее см. методическую часть). Отфильтрованное количество СНСК было использовано для определения физико-химических показателей качества.

По результатам фильтрации образца была построена диаграмма фильтруемости, представленная на рисунке 3.8.

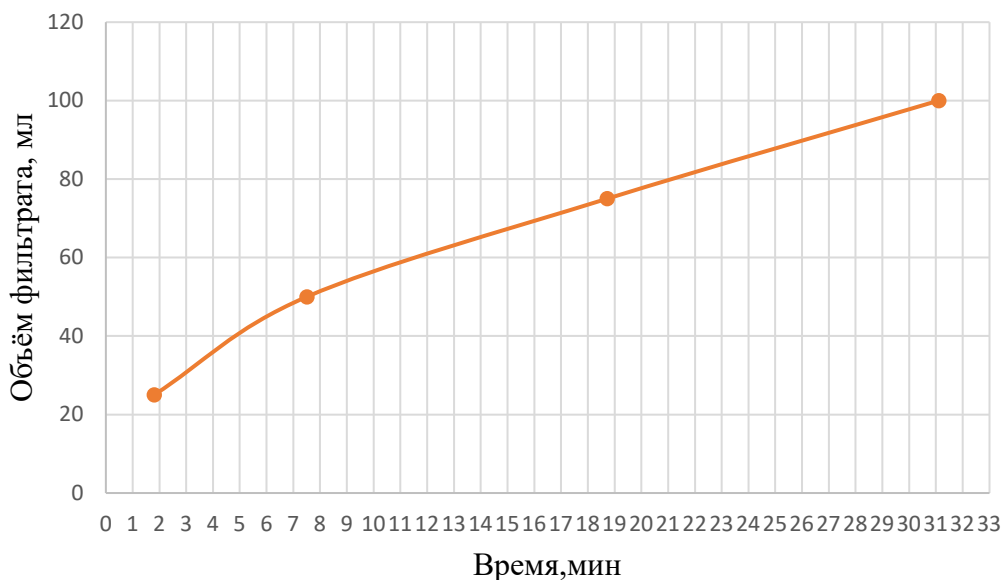


Рис. 3.8 Диаграмма фильтруемости образца СНСК

Далее были определены объемная скорость фильтрации и физико-химические показатели качества фильтрата, представленные в таблице 3.10.

Таблица 3.10 Показатели качества СНСК

Показатель	Фактическое значение	Нормируемое значение
Температура вспышки в открытом тигле, °С	230,00	не менее 180,00
Массовая доля сульфоната кальция, %	42,00	не менее 38,00
Наблюдаемая фильтруемость	Плохая	-
Объемная доля осадка, % об.	3,50	менее 1,00
Объемная скорость фильтрации, мл/ч	192,93	-
Общее щелочное число, мг КОН/г	3,72	-
Общее кислотное число, мг КОН/г	1,87	не более 2,00
Кинематическая вязкость, сСт	120,00	менее 80,00

Результаты по фильтрации образца СНСК оказались неудовлетворительными, по причине высокого содержания осадка в сочетании с высокой вязкостью. Фильтр быстро забивался. Этот пример

показывает, что получение сульфоната кальция с низким щелочным числом из высокомолекулярной сульфокислоты в соответствии с известным способом получения продукта, на принятом в данном исследовании сырье, приводит к образованию нефилтруемого продукта.

Для установления возможных причин плохой фильтруемости далее были определены средние диаметры диспергированных в объеме СНСК частиц.

Для измерения размеров наночастиц использовался метод динамического рассеяния света (DLS).

На рисунке 3.9. представлены результаты анализа

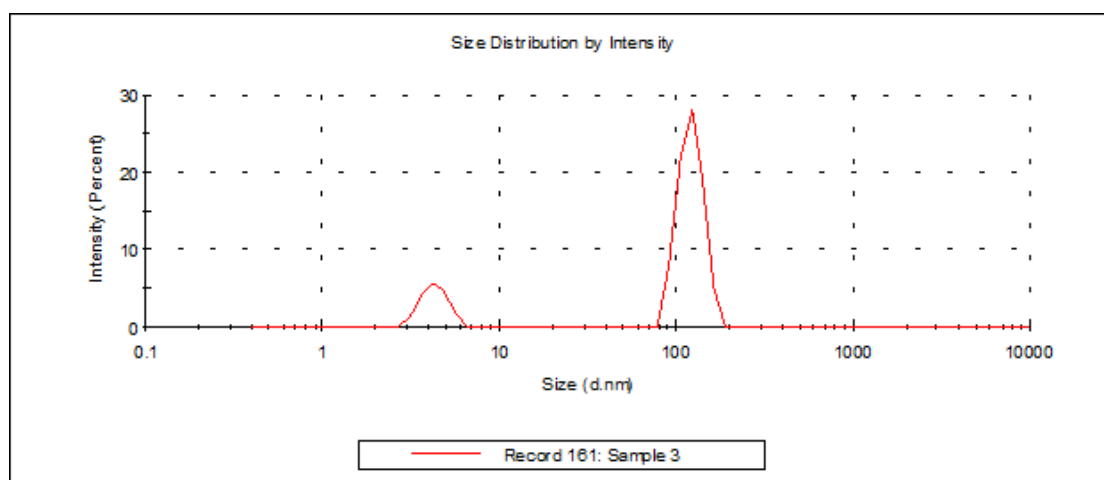


Рис. 3.9 Результат DLS-анализа образца СНСК

Как видно по спектрограмме, в фильтрате в основном присутствует фракция частиц, средний диаметр которых находится в районе 100 нм. Предполагается, что частицы такого диаметра негативно влияют на качество сульфоната и его фильтруемость, поэтому необходимо проводить их селективное удаление.

3.4 Синтез низкощелочного сульфоната кальция с добавлением уксусной кислоты

На следующем этапе исследования были проведены синтезы СНСК с добавлением различного количества уксусной кислоты в расчёте на весь используемый в синтезе гидроксид кальция (см. реакции 1,2,3).

Предполагается, что уксусная кислота, которая взаимодействует с избыточным основанием с образованием ацетата, позволяет селективно удалить фракцию мелких частиц гидроксида кальция. Схема химического превращения:



Аналогично предыдущему этапу составлялись материальные балансы синтеза, но с учётом реакции уксусной кислоты с гидроксидом кальция с образованием ацетата кальция (3 и 6% масс.). Материальные балансы приведены в таблицах 3.11 и 3.12.

Таблица 3.11 Материальный баланс синтеза СНСК (3% масс. CH_3COOH)

Приход:	м, г	% масс.	Расход:	м, г	% масс.
Толуол	100,42	33,53	СНСК в том числе	79,40	26,51
Масло-разбавитель	93,64	31,27	-СНСК	74,65	24,93
Известь:	10,20	3,41	-ОССК	4,74	1,58
-Ca(OH) ₂	9,79	3,27	Масло-разбавитель	106,65	35,61
-H ₂ O	0,02	0,01	Толуол	100,42	33,53
-CaCO ₃	0,39	0,13	Шлам, в том числе:	4,28	1,43
Вода	4,52	1,51	-CaCO ₃	0,39	0,13
ДАБСК:	90,38	30,18	-CaSO ₄	1,62	0,54
-ДАБСК	75,92	25,35	-Ca(OH) ₂	2,28	0,76
-Масло-разбавитель	13,01	4,35	Гудрон	0,00	0,00
-H ₂ SO ₄	1,17	0,39	Потери	0,00	0,00
-H ₂ O	0,28	0,09	H ₂ O	8,31	2,78
-Гудрон	0,00	0,00	-	-	-
CH ₃ COOH	0,306	0,10	(CH ₃ COO) ₂ Ca	0,40	0,13
Итого:	299,47	100,00	Итого:	299,47	100,00

Таблица 3.12 Материальный баланс синтеза СНСК (6% масс. CH_3COOH)

Приход:	м, г	% масс.	Расход:	м, г	% масс.
Толуол	100,42	33,50	СНСК в том числе	79,37	26,48
Масло-разбавитель	93,64	31,24	-СНСК	74,97	25,01
Известь:	10,20	3,40	-ОССК	4,40	1,47
-Ca(OH) ₂	9,79	3,27	Масло-разбавитель	106,65	35,58
-H ₂ O	0,02	0,01	Толуол	100,42	33,50
-CaCO ₃	0,39	0,13	Шлам, в том числе:	4,12	1,37
Вода	4,52	1,51	-CaCO ₃	0,39	0,13
ДАБСК:	90,38	30,15	-CaSO ₄	1,62	0,54
-ДАБСК	75,92	25,33	-Ca(OH) ₂	2,11	0,70
-Масло-разбавитель	13,01	4,34	Гудрон	0,00	0,00
-H ₂ SO ₄	1,17	0,39	Потери	0,00	0,00
-H ₂ O	0,28	0,09	H ₂ O	8,40	2,80
-Гудрон	-	-	-	-	-
CH ₃ COOH	0,612	0,20	(CH ₃ COO) ₂ Ca	0,81	0,27
Итого:	299,77	100,00	Итого:	299,77	100,00

Описание процесса синтеза СНСК аналогично предыдущему шагу, однако после периода выдерживания реакционной смеси в течение 1 часа добавлялось экспериментальное количество уксусной кислоты. После чего смесь выдерживалась ещё в течение 30 минут при температуре 70°C [10].

После проведения последующих стадий также для установления интенсивности фильтрации были определены объёмные скорости фильтрации и построены диаграммы фильтруемости для образцов, представленные на рис. 3.10

На основании перечисленных параметров для сравнения полученных результатов фильтрации были введены такие термины, как «хорошо фильтруемый образец» и «плохо фильтруемый образец».

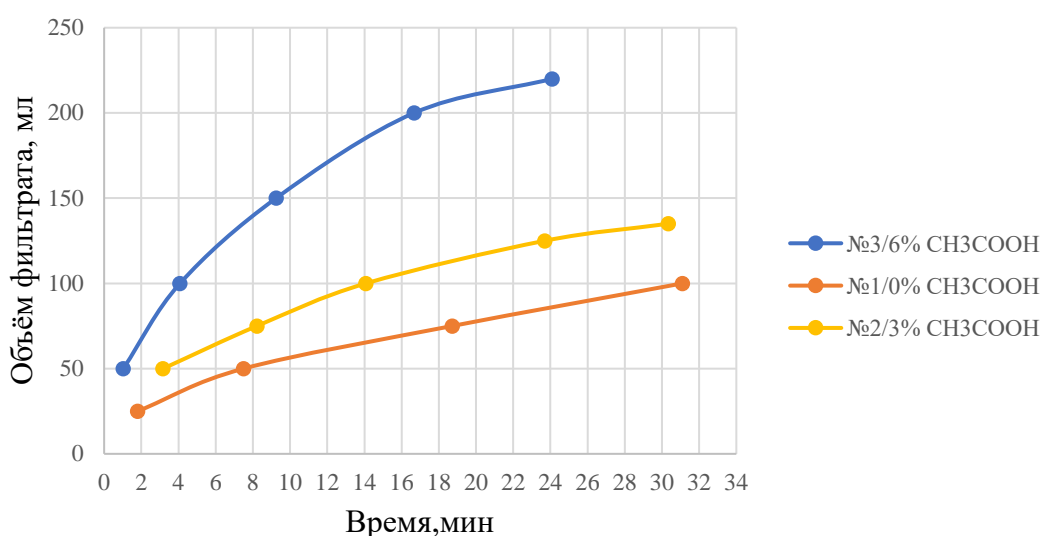


Рис. 3.10 Диаграммы фильтруемости образцов СНСК

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 3.13.

Таблица 3.13 Показатели качества образцов СНСК

Показатель	Номер образца			Нормируемое значение
	№ 1	№ 2	№ 3	
Температура вспышки в открытом тиге, °С (СТБ ИСО 2719-2002)	230,00	232,00	229,00	не менее 180,00
Массовая доля сульфоната кальция, %	42,00	42,00	42,00	не менее 38,00

Продолжение таблицы 3.13

Наблюдаемая фильтруемость	Плохая	Плохая	Хорошая	-
Объемная доля осадка, % об.	3,50	1,50	1,15	менее 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	1,90	1,96	не более 2,00
Кинематическая вязкость, сСт	120,00	112,00	98,5	менее 80,00

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 так же были определены средние размеры диспергированных частиц. Полученные результаты представлены на рис. 3.11.

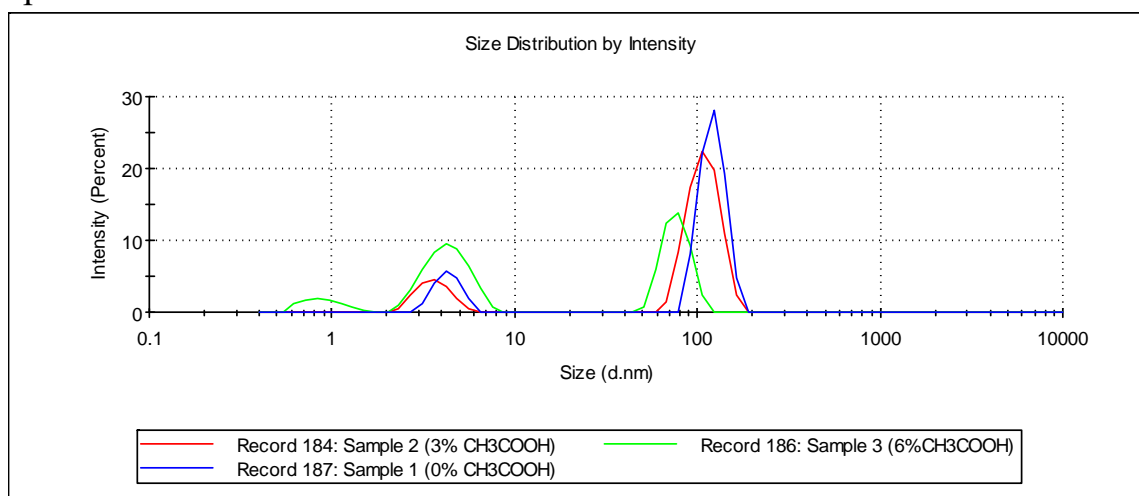


Рис.3.11 Результаты DLS-анализа образцов СНСК

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.

Анализируя совокупность полученных результатов, можно сделать вывод о том, 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.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе проведено исследование о влиянии карбоновых кислот на микроскопические и макроскопические показатели качества синтетического низкощелочного сульфоната кальция. Был проведен ряд синтезов СНСК и анализ свойств образцов, в результате чего установлены некоторые тенденции в улучшении качества. Однако не все показатели качества достигли приемлемых значений. Продукт всё еще обладает слишком высокой вязкостью и объемной долей осадка. В данной работе не установлены точные причины всех вышеперечисленных фактов, т.к. теоретическая оценка стабильности описанных систем является крайне сложной задачей и требует проведения большего количества исследований. В ходе исследования на данном этапе выявлены некоторые конкретные тенденции в улучшении качества продукта. В дальнейшем необходимо подобрать наиболее приемлемые, в том числе с экономической точки зрения, способы воздействия на коллоидную стабильность получаемых сульфонатных присадок. Так, для достижения лучшей фильтруемости полученных продуктов также можно варьировать такие параметры, как избыток гидроксида кальция, используемый растворитель, используемый фильтр-порошок, температура и давление фильтрации и т.п. Также в ходе исследования установлено, что перспективным направлением в данной теме является изучение реологических свойств получаемых сульфонатов.

Внедрение технологии фильтрации сульфонатных присадок в производство позволит повысить коллоидную стабильность получаемых продуктов, а также снизить энергоёмкость и металлоёмкость.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Учебно-методическое пособие по дисциплине «Специальные технологии переработки природных энергоносителей». УМК/ Под ред. С.В. Покровская, И.В. Бурая, Ю.А. Булавка, М.О. Бабушкин, А.В. Завадский. Изд. 1-е. – УО «Полоцкий Государственный университет», 2013. – 132 с.
2. Промышленный технологический регламент по процессам производства сульфонатных присадок СООО «ЛЛК-Нафтан», 2008. – 321 с.
3. Шор Г. И. Актуальные аспекты химмотологии масел с присадками. – М.: НИИТЭнефтехим., 1997. – 65с.
4. Виппер А.Б., Виленкин А.В., Гайснер Д.А. Зарубежные масла и присадки: Справочник. М.: Химия, 1981, 192 с.
5. Л.Р. Рудник. Присадки к смазочным материалам. Свойства и применение: пер. с англ. яз. 2-го изд. под ред. А.М.Данилова. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2013. – 928 с., ил.
6. Главати О.Л. Физико-химия диспергирующих присадок к маслам. – Киев: Наук. думка, 1989. – 184 с.
7. Сульфонатные присадки к моторным маслам / К. И. Садыхов, А. Н. Агаев, С. М. Велиева, И. Д. Кулалиев // Химия и технология топлив и масел. – 2002. – Вып.2. – с. 34 – 38.
8. Кулиев, А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам. 2-е изд., перераб./А.М. Кулиев.- Л.: Химия, 1985.-312с.
9. Многофункциональные сульфонатные присадки к смазочным маслам / А. Н. Агаев, С. М. Велиева, Ф. М. Мурадова ; А. Н. Агаев, С. М. Велиева, Ф. М. Мурадова // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2004. – Вып. 12. – с. 41-43.
10. Композиция сульфонатной присадки с низким щелочным числом к смазочным маслам. Патент США EP0875502A1, Элкок Кеннет, Мулин Доминик, Клеверлей Джон Артур, Бовингтон Чарльз Герберт. Заявитель Эксон Кемикалз Пейтентс Инк.; заявл. 27.02.1996; опубл. 10.07.2000.
11. Способ получения детергентно-диспергирующих присадок к моторным маслам: патент 2016054 Российская Федерация, С10M159/24, С10N30:04 / И.М Зерзева, А.Р. Блох, Т.Ф. Алдохина; заявитель УкраинскийНИИ НП "Масма"; заявл. 27.04.1992; опубл. 15.07.1994.

12. Ali Celik, Bilsen Besüergil. Determination of synthesis conditions of neutral calcium sulfonate, so-called detergent-dispersant//Industrial Lubrication and Tribology – 2004. – Vol.56. № 4 – P. 226-230
13. Ali Celik, Bilsen Besüergil. Determination of Synthesis Conditions of Medium, High, and Overbased Alkali Calcium Sulfonate// Industrial Lubrication and Tribology – 2007. – 46, p. 1867-1873
14. Besüergil, B.; Celik, A. Determination of synthesis conditions of alkali calcium sulphonate. *Ind. Lubr. Tribol.* 2004, 56 (3), 188-194.
15. Zhacong Chen, Shan Xiao, Feng Chen. Calcium carbonate phase transformations during the carbonation reaction of calcium heavy alkylbenzene sulfonate overbased nanodetergents preparation. *Journal of Colloid and Interface Science* 359 (2011) 56–67.
16. Le Du, Yujun Wang, Kai Wang, and Guangsheng Luo. Preparation of Calcium Benzene Sulfonate Detergents by a Microdispersion Process. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013, 52, 10699–10706.
17. Liu Yinong. Preparation of Overbased Calcium Alkylbenzene Sulfonate for Formulating Complex Sulfonate Grease. *China Petroleum Processing and Petrochemical Technology*, 2015, Vol. 17, No. 1, pp 89-95
18. Hou Dianguo. Preparation and Performance of Overbased Complex Sulphonates. *China Petroleum Processing and Petrochemical Technology*, 2010, Vol. 12, No. 1, pp 38-42.
19. Конференция «Современные технологии подготовки и переработки природных ресурсов». Подсекция 1. Углеводородное сырье: материалы конф./Определение и стабилизация цветности алкилбензолсульфо кислоты А. В. Шандыбина. Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г.Томск, Россия.
20. Н.С. Громаков. Дисперсные системы и их свойства. Учебное пособие по коллоидной химии – Казань: Изд-во Казанск. гос. архитект.-строит. ун-та, 2015. – 91 с.
21. Р.З. Сафиева. Химия нефти и газа. Нефтяные дисперсные системы: состав и свойства (часть 1). Учебное пособие. М.: РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина. 2004.
22. Сводный отчет о научно-исследовательской работе «Проведение исследований и сравнительных лабораторно-стендовых испытаний опытных сульфонатных, фенолятных и сукцинимидных присадок, выработанных ООО «ЛЛК-НАФТАН», в сравнении с лучшими зарубежными аналогами. Разработка рецептур и проведение заводских и квалификационных испытаний масел групп SG/CD и SL/SF с опытными присадками в системе сертификации ААИ - ГСМ» Москва, 2010г.-80с.

23. Коллоидно-химические свойства и совершенствование технологии щелочных сульфонатных присадок: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук: 02.00.18 – Нефтехимия / Л. В. Романютина; Научн. рук. Журба А.С. – Баку, — 1988. – 26с.
24. Совершенствование технологии производства нефтяных сульфонатов: отчет о НИР (промежут.). Копия / ВНИИПКНефтехим; Руководитель Фиалковский Р.В. – Инв.Н Б 646891. – Киев, 1978. – 192 с.
25. Разработка технологии очистки и концентрирования сульфокислот с последующим получением нейтрального сульфоната кальция как сырья для производства сульфонатосодержащих присадок и пакетов присадок: дис. магистра наук: 05.17.07 – Хим. технология топлив и спец. продуктов / Д. А. Абрамович; Науч. рук. С.В. Покровская. – Новопоцк: Б.и., 2004. – 55с.
26. Селезнева И.Е., Левин А.Я., Монин С.В. Детергентно-диспергирующие присадки к моторным маслам // Химия и технология топлив и масел. – 1999. – №6. – С.39-43.
27. Гордаш Ю.Т., Суховерхов В.Д., Вавровская Л.Н. Современные тенденции синтеза и технологии детергентно-диспергирующих присадок. - Киев. 1995, с. 25-84 и 85-139.
28. O’Conner, S. P.; Crawford, J.; Cane, C. Overbased Lubricant Detergents. *Lubr. Sci.* 1994, 6 (4), 297-325.
29. Mehrabi, M.; Sadraei, S. A Study on The Application of Filter-Aids in ZDDP Filtration. *Pet. Coal* 2005, 47 (1), 5-15.
30. Schlidt, R. C.; et al. Hyperbasic Sulphonates. U.S. Patent, 3,057,866,1962.