УДК 665.766.5

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ КАРБОНАТАЦИИ НА КАЧЕСТВО ВЫСОКОЩЕЛОЧНЫХ СУЛЬФОНАТОВ

А.В. МЕЛЕШКО, П.Ф. ГРИШИН, Д.А. ДОБРОВОЛЬСКИЙ, канд. техн. наук, доц. А.В. СПИРИДОНОВ (Полоцкий государственный университет имени Евфросинии Полоцкой)

Исследованы особенности влияния температуры на стадии карбонатации на структуру, качество и выход высокощелочной сульфонатной присадки. Рассмотрены стадии получения данной присадки. Представлен обзор научной литературы по теме. Приведены результаты исследований, полученные в ходе лабораторных синтезов высокощелочной сульфонатной присадки, оказавших положительное влияние на качество получаемой присадки для ее применения в структуре масла, используемого в различных условиях.

Ключевые слова: высокощелочные сульфонатные присадки, карбонатация, перекарбонатация дисперсные системы, агрегативная устойчивость, химическая конденсация, мицеллы, синтез, факторы процесса карбонатирования, нейтрализация, интермедиат, фильтруемость.

Введение. Присадки — синтетические химические вещества, используемые для изменения различных свойств смазочных масел: они улучшают существующие свойства базового масла, устраняют неблагоприятные характеристики или придают новые свойства базовому маслу¹ [1]. Основными функциональными видами присадок являются: антиоксиданты, модификаторы вязкости, понижающие температуру застывания (депрессоры), детергенты, диспергаторы, пеногасители, противоизносные присадки, модификаторы трения и антикоррозионные присадки [2; 4]. Особый класс присадок к смазочным маслам представлен щелочными (карбонатированными) присадками, которые были разработаны для нейтрализации кислых соединений, образующихся в результате сгорания топлива и окисления масла, а также для предотвращения агломерации сажи благодаря наличию в присадке поверхностно-активного маслорастворимого вещества. Скопление нерастворимых в масле частиц может быть очень разрушительным для двигателей, поскольку недостаток подвижности поршневых колец и их закоксовывание приводят к прорыву газов в картер, перегреву и задиру поршня в результате образования нагара на днище поршня, ухудшающего теплоперенос из-за создаваемого нагаром (лаком) термического сопротивления [3]. Присадки, предотвращающие развитие всех этих пагубных эффектов, известны в литературе как детергенты, или дисперсанты. Последний термин более точен. Основные функции этих присадок:

- нейтрализация кислых соединений, образующихся при сгорании топлива и окислении масла;
- предотвращение образования лака и нагара на рабочих частях двигателя;
- предотвращение агломерации нерастворимых в масле частиц.

Существует два типа моющих/диспергирующих присадок: нейтральные и щелочные. Нейтральные моющие/диспергирующие присадки, как правило, состоят только из поверхностно-активного маслорастворимого соединения и разбавителя, роль которого играет минеральное дистиллятное масло. Эти присадки предназначены для диспергирования сажи и частиц износа. К сверхосновным, или щелочным, моющим/диспергирующим присадкам относят дисперсные системы, представляющие собой золь нерастворимого в масле соединения (обычно CaCO₃), стабилизированного маслорастворимым поверхностно-активным веществом, растворителем выступают те же минеральные дистиллятные масла [5]. В качестве стабилизаторов могут применяться соли алкилароматических сульфокислот, алкилфеноляты и алкилсалицилаты щелочноземельных металлов.

Поверхностно-активные вещества действуют как диспергирующий агент, в то время как карбонат металла – как нейтрализующий агент, а масло-разбавитель – как совместимый агент. Термин^{2,3} [7] «сверхосновный» (щелочной) показывает, что количество коллоидного карбоната металла в ядрах частиц больше, чем количество, необходимое для нейтрализации поверхностно-активной кислоты. В противном случае он описывается как «нейтральный» или «с низкой основностью» (низкой щелочностью), что указывает на то, что сверхосновные (высокощелочные) моющие присадки обладают большей кислотонейтрализующей способностью, чем их нейтральные соли.

 1 Simon, A.G. Watson. Lubricant-Derived Ash: In-Engine Sources and Opportunities for Reduction / A.G. Simon // Massachusetts Institute of Technology Libraries. -2010. -P. 35-36.

² Improvements in or relating to the preparation of basic oil-soluble polyvalent metal salts of organic acids and solutions of said basic salts in oils, and the resulting salts: Pat. 786 167 G B, IC C10 m. / G. Ellis, J. Hartley, J.C. Moseley (GB); Shell Research Limited (GB). – No. 27853/54. – Publ. 13.11.57.

³ Фиалковский, Р.В. Исследование процесса карбонатации в производстве высокощелочных детергентно-диспергирующих присадок к моторным маслам : дис. ... канд. техн. наук / Р.В. Фиалковский . – Киев, 1978. – 237 л.

В настоящей работе металлосодержащие моющие/диспергирующие присадки будут приготовлены в два этапа:

- нейтрализация синтетических линейных сульфокислот со средней молекулярной массой 480 г/моль гидроксидом кальция;
 - карбонатация полученного продукта в среде смеси неполярного органического растворителя и метанола.

Для идентификации некоторых соединений был использован метод инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (FTIR). Параметры распределения частиц по размерам в готовых продуктах были проанализированы методом динамического рассеяния света (DLS). Измерены выходы целевого продукта, коллоидная стабильность, объемная доля осадка, фильтруемость.

Теоретическая часть. Наиболее часто используемые моющие средства получают из сульфокислот. Сульфонаты имеют общую формулу (RSO₃)хМе и выпускаются на основе нефтяного и синтетического сырья. Далее рассмотрим стадии получения синтетических сульфонатных присадок, на основе которых будет проводиться исследование.

Первая стадия. Нейтрализация (ди)алкилбензолсульфоновых кислот. Первая стадия представляет собой нейтрализацию (ди)алкилбензолсульфоновых кислот гидроксидом кальция с получением нейтральных и основных (в избытке гидроксида кальция) алкилбензолсульфонатов кальция:

SO₃H
$$2 + Ca(OH)_2 \rightarrow \begin{bmatrix} SO_3 \\ R \end{bmatrix} Ca + 2H_2C$$

$$Ca + Ca(OH)_2 \rightarrow \begin{bmatrix} SO_3 \\ Ca + Ca(OH)_2 \end{pmatrix} Ca + Ca(OH)_2 \rightarrow \begin{bmatrix} SO_3 \\ R \end{bmatrix}$$

Далее алкилбензолсульфонаты будем обозначать как (RPhSO₃)₂Ca.

Нейтральный сульфонат кальция получают в реакторах смешения. Затем реакционную смесь подвергают термической обработке, в результате которой происходит осушка от реакционной воды и растворителя, а также, согласно имеющимся литературным данным [6], (RPhSO₃)₂Ca в результате «термической стабилизации» частично переходит в RPhSO₃CaOH, который обладает большей активностью при стабилизации золя карбоната кальция в сравнении с (RPhSO₃)₂Ca (сульфонаты типа RPhSO₃CaOH лучше адсорбируются на частицах CaCO₃, и (ввиду более высокой растворимости в воде) могут служить зародышами кристаллизации).

Вторая стадия. Карбонатация реакционной смеси. Вторая стадия представляет собой нейтрализацию гидроксида кальция углекислым газом с образованием золя карбоната кальция и последующую стабилизацию золя присутствующим поверхностно-активным компонентом – (ди)алкилбензолсульфонатом (нейтральным и/или основным) кальция.

Традиционно процесс карбонатации проводят в диапазоне температур от ~5 до 80 °C. Процесс карбонатации не имеет нижней границы температуры, при которой проводится процесс. В основном ограничения в ныне используемых технологиях производства высокощелочных сульфонатных присадок являются следствием невозможности поддержания более низких температур в условиях производства на данный момент. Изученная литература свидетельствуют о возможности повышения фильтруемости и выходов продукта при снижении температур при проведении процесса карбонатации.

Природа процессов, протекающих в ходе карбонатации, на данный момент выяснена не окончательно, но имеющиеся литературные данные и собранная в лаборатории информация (ИК-спектры карбонатации при разных температурах) указывают на образование некого интермедиата в присутствии метанола.

Авторами [7] была предложена теория, что в присутствии избытка гидроксида кальция возможно протекание процесса

$$CaO + 2CO_2 + 2CH_3OH \rightarrow (CH_3O - COO)_2Ca + H_2O,$$

далее

$$(CH_3O - COO)_2Ca + H_2O \rightarrow CaCO_3 + CO_2 + 2CH_3OH.$$

В присутствии достаточного количества воды возможны также следующие процессы:

$$\begin{aligned} \text{Ca}(\text{OH})_{2\text{p-p}} &\rightleftarrows \text{Ca}\text{OH}^+ + \text{OH}^- \ (k_2 = 4.26 \cdot 10^{-2}) \,, \\ \text{Ca}\text{OH}^+ &\rightleftarrows \text{Ca}^{2+} + \text{OH}^- \ (k_3 = 3.98 \cdot 10^{-2}) \,, \\ \text{CO}_2 &\rightleftarrows \text{H}_2\text{CO}_3 \ (k_4 = 3.39 \cdot 10^{-2}) \,, \\ \text{H}_2\text{CO}_3 &\rightleftarrows \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \ (k_5 = 4.47 \cdot 10^2) \,, \\ \text{HCO}_3^- &\rightleftarrows \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \ (k_6 = 4.68 \cdot 10^2) \,, \\ \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} &\rightleftarrows \text{Ca}\text{CO}_{3\text{p-p}} \ (k_7 = 1.78 \cdot 10^3) \,, \\ \text{Ca}\text{CO}_{3\text{p-p}} &\rightleftarrows \text{Ca}\text{CO}_{3\text{oc}} \ (k_8 = 1.23 \cdot 10^3) \,, \\ \text{Ca}\text{CO}_{3\text{p-p}} + \text{H}^+ &\rightleftarrows \text{Ca}\text{HCO}_3^+ \ (k_9 = 7.94 \cdot 10^2) \,, \\ \text{Ca}\text{HCO}_3^+ &\rightleftarrows \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^{2-} \ (k_{10} = 1.51 \cdot 10^{-3}) \,. \end{aligned}$$

Таким образом, при низких рН вероятно побочное образование растворимого в воде гидрокарбоната кальция (или же образование за счет растворения золя), что обусловливает необходимость поддержания низких в сравнении с концентрацией гидроксида кальция концентраций CO₂ в реакционной смеси в ходе карбонатации.

Выделяющийся карбонат кальция образует золь, полидисперсность и средний размер частиц которого определяются скоростью гидролиза диметилкарбоната кальция, а также концентрацией ПАВ (сульфоната кальция), стабилизирующего данный золь. Схема стабилизации в присутствии избытка гидроксида кальция может быть представлена следующим образом:

$$m\text{CaCO}_3 + n\text{Ca}(\text{OH})_2 + l(\text{RPhSO}_3)_2\text{Ca} \rightarrow l(\text{RPhSO}_3)_2\text{Ca} \left[(\text{CaCO}_3)m(\text{Ca}(\text{OH})_2)_n \right].$$

Карбонат кальция, находящийся в ядрах образующихся мицелл, является аморфным, однако подвержен переходу в кристаллическое состояние (кальцит) и дальнейшим полиморфным переходам между кристаллическими формами. Данные переходы способствуют дестабилизации золя с агрегацией частиц и их последующим осаждением (явление перекарбонатации). Присутствие примеси гидроксида кальция в ядрах предотвращает данный процесс (вероятно, ингибируя переход из аморфного состояния в кристаллическое, будучи дефектом структуры)⁴ [7].

Третья стадия. Удаление метанола, воды и растворителя. После стадии карбонатации в реакторе создают разряжение и начинают отгонку метанола, воды и растворителя, избегая перегрева неочищенного продукта ввиду снижения коллоидной устойчивости, увеличения вязкости и падения щелочного числа в результате перегрева

Затем присадку разбавляют растворителем, охлаждают и подвергают очистке.

Ход работ. Для выяснения влияния температуры карбонатации на процесс производства данной присадки были проведены лабораторные исследования, ход которых описан ниже.

Было проведено 5 синтезов, на основании результатов которых получена зависимость дисперсности золя карбоната кальция от температуры карбонатации, а также сделаны выводы о влиянии изменения температуры карбонатации на качество и выход целевого продукта. Все синтезы проводились в равных условиях в соответствии с описанными в теоретической части стадиями, единственным изменяемым параметром являлась температура карбонатации.

Методика проведения синтезов. Сульфокислоту, растворитель, масло-разбавитель, воду и гидроксид кальция смешивали в лабораторном реакторе, снабженном механическим перемешивающим устройством, распределительным устройством для подачи газа, обратным холодильником и термостатом. На стадии получения нейтрального синтетического сульфоната кальция (далее HCCK) реакционную смесь выдерживали в течение 1 ч при температуре 45 °C.

Далее к реакционной смеси, содержащей НССК, добавляли растворитель, метанол и избыток гидроксида кальция. После чего охлаждали реакционную смесь до $20\,^{\circ}$ С. Во время стадии карбонатации реакционную смесь перемешивали в лабораторном реакторе с возможностью поддержания температуры и подавали CO_2 в течение $3\,^{\circ}$ ч. После карбонатации добавляли балансовое количество масло-разбавителя. Растворитель удаляли с помощью роторного испарителя при температуре $180\,^{\circ}$ С. Полученные продукты очищали методом фильтрования.

130

 $^{^4}$ Фиалковский, Р.В. Исследование процесса карбонатации в производстве высокощелочных детергентно-диспергирующих присадок к моторным маслам : дис. ... канд. техн. наук / Р.В. Фиалковский . - Киев, 1978. - 237 л.

Результаты исследований и их обсуждение. Высокощелочные сульфонатные присадки в углеводородной среде представляют в виде дисперсных систем, состоящих из мицеллярных маслорастворимых поверхностно-активных веществ, адсорбированных на поверхности золя карбоната щелочноземельного металла. Таким образом, молекулы стабилизатора ориентированы гидрофильной частью к нерастворимой частице, а лиофильной, т.е. углеводородным хвостом, к дисперсионной среде – углеводородному растворителю. Это обосновано тем, что молекула поверхностно-активного вещества имеет дифильное (амфифильное) строение и может адсорбироваться своей полярной частью на полярном адсорбенте (CaCO₃), при этом обращаясь своей неполярной частью в сторону неполярного (углеводородного) растворителя.

Данная теория подтверждается также правилом Ребиндера (правилом уравнивания полярностей): согласно справочным данным, диэлектрическая проницаемость растворителя (минерального масла) примерно равна 2, при этом диэлектрическая проницаемость карбоната кальция колеблется в пределах от 6 до 9 в зависимости от полиморфной модификации, а диэлектрическая проницаемость алкилбензолсульфоната кальция 5-6. Таким образом, правило Ребиндера соблюдается: $\varepsilon(\text{CaCO}_2) > \varepsilon(\text{ПAB}) > \varepsilon(\text{растворитель})$, что свидетельствует в пользу предпочтительной адсорбции алкилбензолсульфонатов кальция на границе раздела карбонат кальция – растворитель [8].

На рисунке 1 представлен схематический вид частицы CaCO₃, стабилизированной алкилбензолсульфонатом кальция.

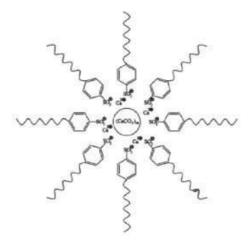


Рисунок 1. – Структура мицеллы

Рассмотрим, как изменение параметров процесса может влиять на процесс образования и рост частиц золя. Способ получения дисперсных систем путем объединения (конденсации) молекул и ионов в агрегаты с размерами 10^{-7} – 10^{-9} м называется конденсационным методом. Система из гомогенной переходит в гетерогенную, т.к. возникает новая фаза [12; 13].

В любом конденсационном методе процесс образования новой фазы состоит из двух последовательных стадий: образования центров конденсации и роста этих центров. При этом важно обеспечить высокую скорость образования зародышей новой фазы и малую скорость их роста для получения высокодисперсных систем, золей, размер частиц дисперсной фазы которых составляет 10^{-7} – 10^{-9} м.

В случае химической конденсации это условие выполняется при сливании очень разбавленных растворов или при добавлении, малыми долями, высококонцентрированного раствора к очень разбавленному. В последнем случае высокая концентрация первого раствора обеспечивает высокую скорость образования большого количества центров конденсации, а малая концентрация второго – ограничивает вследствие замедленной диффузии скорость их роста.

На основании этого было выдвинуто предположение, что для образования большего количества центров конденсации и далее их роста до частиц требуемого размера необходимо проводить процесс следующим образом.

В предположении, что образование карбоната кальция можно представить в виде двух последовательных реакций, описанных выше, была выдвинута следующая гипотеза: необходимо создать такие условия, чтобы до образования зародышей промежуточное соединение имело максимально возможную концентрацию. Далее необходимо инициировать протекание второй реакции, что в свою очередь обеспечит сначала насыщение, а после и пресыщение раствора реакционной смеси с образованием центров конденсации. Таким образом, скорость образования зародышей будет максимальной⁵. Следующая стадия – рост частиц, должная проводиться со скоростью, значительно меньшей скорости образования зародышей.

_

⁵ Booth, J. Surface engineering and tribology for future engines and drive lines: Advances in Electrostatic Health Monitoring of Ttribocontacts conference proceedings of 50th IMechE tribology group anniversary conference / J. Booth. – 2006.

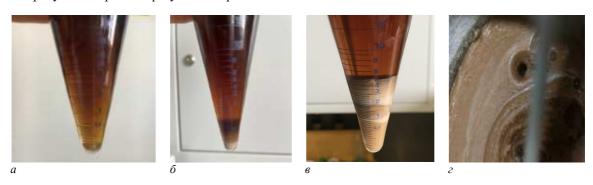
Судя по ИК-спектрометрии реакционной смеси ранее проведенных синтезов, было замечено, что накопление промежуточного соединения происходит при низких температурах, как правило, ниже 28 °C. При повышенных температурах, предположительно, преобладает вторая реакция — образование непосредственно карбоната кальция. Значит, с целью увеличения концентрации промежуточного соединения и дальнейшего образования центров конденсации необходимо проводить часть синтеза при пониженных температурах и повышенном расходе углекислого газа с дальнейшим резким подъемом температуры, инициирующим протекание второй реакции. Затем для роста частиц газ подается при высокой температуре с пониженным расходом. Таким путем обеспечивается резкое образование центров конденсации с медленным ростом образовавшихся частиц [11; 12].

В таблице представлены полученные данные: изменяемые параметры процесса и основные характеристики продукта. Синтез № 4 является типовым процессом, синтез № 5 — процесс, в котором на стадии выдержки произошло гелеобразование.

Таблица. – Изменяемые параметры процессов и основные характеристики продуктов

№	Избыток ГОК	Температура	Объемная доля	Щелочное число,	КУ, %	Размер
	на карбонатацию, %	карбонатации,°С	осадка, % об.	мг КОН/г		мицелл, нм
1	30	18–30	0,5	335,12	98,2	≈12,46
2	30	18-30	1,0	324,49	97,6	≈15,31
3	30	18–35	1,3	328,47	97,6	≈16,36
4	30	18–40	5,5	336,61	93,5	≈750
5	30	15–25	=	=	_	_

На рисунке 2 отражены результаты проведенных синтезов.



a – синтез № 1; δ – синтез № 3; ϵ – синтез № 4; ϵ – синтез № 5

Рисунок 2. - Образцы присадки, полученные в ходе синтезов

На основании полученных данных синтезов № 1–3 построим зависимость изменения размера мицелл от измененяемого параметра – температура карбонатации. Зависимость представлена на рисунке 4.

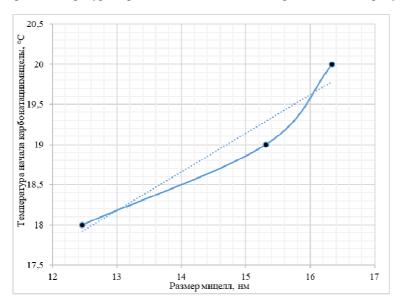


Рисунок 4. – Изменение размера мицелл за счет снижения температуры карбонатации

Из графика видно, что при уменьшении температуры карбонатации размер мицелл уменьшается, то есть поставленная цель достигается. При уменьшении размера мицелл снижается скорость фильтрования, а также увеличивается коллоидная устойчивость. Снижение скорости фильтрования, по-видимому, связано с изменением физических, а в частности реологических, свойств жидкости. Предположительно, жидкость принадлежит классу неньютоновских жидкостей, у которых вязкость при данной температуре и давлении не остается постоянной, а изменяется в зависимости от скорости сдвига или его продолжительности. К какому разряду неньютоновских жидкостей принадлежит реакционная смесь после карбонатации, еще предстоит выяснить.

Также проводился анализ реакционной смеси в ходе синтеза образцов № 2 и № 4 с помощью ИК-спектрометрии для определения изменения состава получаемой реакционной смеси (рисунки 5, 6).

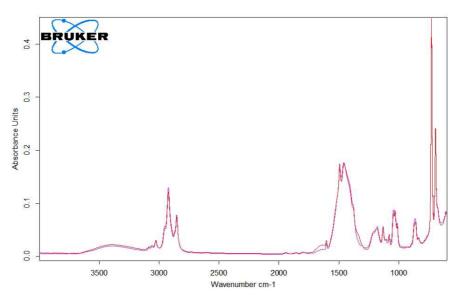


Рисунок 5. – ИК-спектры реакционной смеси № 4 сразу после подачи CO₂ и после 1 ч выдержки при 40 °C

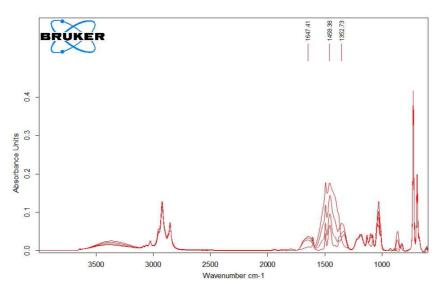


Рисунок 6. – ИК-спектры реакционной смеси № 2: 1 ч, 2 ч, 3 ч подачи СО₂ и 1 ч выдержки при 40 °C

Как видно, в ходе карбонатации при низкой температуре, наряду с увеличением интенсивности поглощения в диапазоне 1350–1550 см⁻¹, наблюдаемой также и при проведении карбонатации при более высоких температурах, происходит увеличение интенсивности поглощения при 1300–1350 см⁻¹ и при 1600–1700 см⁻¹. В ходе подъема температуры интенсивность данных полос поглощения падает, в то время как интенсивность поглощения в диапазоне 1350–1550 см⁻¹ продолжает расти. Подобное поведение реакционной смеси согласуется с двухстадийным механизмом карбонатации, где на первой стадии при участии метанола образуется интермедиат, в дальнейшем подвергающийся гидролизу с образованием карбоната кальция, а также метанола и углекислого газа.

При низкой температуре вторая стадия – процесс гидролиза – является лимитирующей, в результате чего подача углекислого газа приводит к накоплению интермедиата. Последующий подъем температуры приводит к ускорению гидролиза интермедиата с образованием карбоната кальция, чем объясняется рост целевой полосы поглощения.

Также была оценена возможность фильтрации полученных продуктов синтезов № 2 и № 4. Для этого растворы, полученные после удаления растворителя и разбавления толуолом, были подвергнуты фильтрованию при давлении 0,3 МПа через фильтр с размером пор 0,8 мкм, в качестве вспомогательного фильтрующего агента к растворам была добавлена диатомовая земля IFUB-30 (1 % масс.). В случае с синтезом № 2 до полной остановки фильтрации удалось отфильтровать ~100 мл раствора, однако в случае синтеза 4 реакционная смесь, получаемая в соответствии с текущей технологией (28–40), является нефильтруемой (получили 5 мл реакционной смеси за более долгое время). Полученные после фильтрации растворы были исследованы методом DLS, результаты исследования представлены на рисунке 7. Образцы после фильтрования, дополнительно разбавлены до соотношения ССК-300: толуол = 1:10.

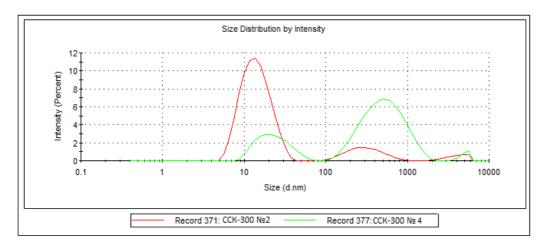


Рисунок 7. – Распределения частиц по размерам для образцов, полученных в синтезах № 4 (зеленый) и № 2 (красный)

Согласно полученным результатам распределение частиц по размерам для образца в синтезе № 2 является практически мономодальным с превалирующей фракцией частиц со средним размером 15 нм, в то время как в случае синтеза № 4 распределение широкое бимодальное, средний размер частиц целевой фракции составляет порядка 20 нм. Такие формы распределений свидетельствуют об отсутствии или же наличии агрегации частиц в случае синтезов № 2 и № 4 соответственно.

Заключение. Изменение температуры карбонатации в ходе получения лабораторных образцов сульфонатных присадок привели к положительному результату: уменьшению размера мицелл, увеличению коллоидной устойчивости, уменьшению количества шлама (твердого осадка) в целом. Так, на основании полученных результатов синтезов на данном этапе можно сделать следующие выводы. Снижение температуры до 20–30 °C приводит к заметному снижению количества осадка до очистки, а значит, к увеличению выхода продукта. Также уменьшается размер мицелл, что увеличивает коллоидную устойчивость присадки. Образцы, полученные по отработанным технологиям, с щелочным числом до 300 мг КОН/г являются фильтруемыми. Для более детального изучения влияния температуры карбонатации на качество получаемых высокощелочных сульфонатных присадок необходимо проводить дальнейшие исследования.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Dimitrov, Al. Obtained and investigation of the ecological film-forming anticorrosion oil compositions (FAOC), reducing oil consumption during exploitation / Al. Dimitrov, D. Yordanov, P. Petkov // Petroleum and coal. 2012. 54(2). P. 114–119.
- 2. Preparation, characterization and evaluation of some metallic lube oil additives / Nehal S. Ahmed [et al.] // IOSR Journal of Applied Chemistry. 2014. Vol. 7, Iss. 7, Ver. 1. P. 56–67.
- 3. Synthesis and evaluation of ashless detergent/dispersant additives for lubricating engine oil / Nehal S. Ahmed [et al.] // Tribology International. 2015. № 67. P. 622–629.
- 4. Morizur, M.F. Antiwear actions of additives in solid dispersion / M.F. Morizur, O. Teysset // Lubrication Science. 1992. № 4. P. 277–299.
- 5. Combination of ashless antiwear additives with metallic detergents: interactions with neutral and overbased calcium sulfonates / M. Najman [et al.] // Tribology International. 2006. № 39. P. 342–355.

- 6. Главати, О.Л. Состояние и тенденции развития разработок в области присадок к маслам / О.Л. Главати, Г.И. Чередниченко, Ю.Т. Гордаш. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1978. 58 с.
- 7. Ghost, P. Study of the influence of some polymeric additives as viscosity index improvers and pour point depressants / P. Ghost, M. Das // Journal of Petroleum Science and Technology. 2014. № 119(9). P. 79–84.
- 8. Никольский, Б.П. Справочник химика. Т. 1. Общие сведения. Строения веществ. Свойства важнейших веществ / Б.П. Никольский. М.: Химия, 1966. 1070 с.
- 9. Tribology Fundamentals and Advancements: "Innovative "Green" Tribological Solutions for Clean Small Engines" / X. Fernández-Pérez [et al.] // Tribology International. 2011. P. 727–736.
- 10. George, S. Effect of diesel soot contaminated oil on engine Wear / S. George., S. Balla, M. Gautam // Wear. 2007. № 262(9). P. 1113–1122.
- 11. Mang, T. Lubricants and lubrication Additives / T. Mang, W. Dresel. 2nd Ed. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, 2007. P. 88–100.
- V. Duhalt, R, Environmental impact of used motor oil / R. V. Duhalt // Science of The Total Environment. 1989. № 79(1). P. 1–23.

REFERENCES

- 1. Dimitrov, Al., Yordanov, D. & Petkov, P. (2012). Obtained and investigation of the ecological film-forming anticorrosion oil compositions (FAOC), reducing oil consumption during exploitation. *Petroleum and coal*, 54(2), 114–119.
- 2. Nehal S. Ahmed, Amal M. Nassar, Yasser K. Abd el menem & Reham I. El-shazly. (2014). Preparation, characterization and evaluation of some metallic lube oil additives. *IOSR Journal of Applied Chemistry*, 7 (Iss. 7, Ver. 1), 56–67.
- 3. Nehal, S.A., Hamdy, S.A., Ahmed, F.E. & Amal, M.N. (2015). Synthesis and evaluation of ashless detergent/dispersant additives for lubricating engine oil. *Tribology International*, (67), 622–629.
- 4. Morizur, M.F. & Teysset, O. (1992). Antiwear actions of additives in solid dispersion. Lubrication Science, (4), 277–299.
- 5. Najman, M., Kasrai, M., Bancroft, G.M., & Davidson, R. (2006). Combination of ashless antiwear additives with metallic detergents; interactions with neutral and overbased calcium sulfonates. *Tribology International*, (39), 342–355.
- 6. Glavati, O.L., Cherednichenko, G.I. & Gordash, Yu.T. (1978). Sostoyaniye i tendentsii razvitiya razrabotok v oblasti prisadok k mas-lam [Status and development trends in the field of oil additives]. Moscow: TSNIITEneftekhim. (In Russ.).
- 7. Ghost, P. & Das, M. (2014). Study of the influence of some polymeric additives as viscosity index improvers and pour point depressants. *Journal of Petroleum Science and Technology*, 119(9), 79–84.
- 8. Nikol'skiy, B.P. (ed.). (1966). Spravochnik khimika. T. I. Obshchiye svedeniya. Stroyeniya veshchestv. Svoystva vazhneyshikh veshchestv [Handbook of a chemist. Vol. 1. General information. Structures of substances. Properties of the most important substances]. Moscow: Khimiya. (In Russ.).
- Fernández-Pérez, X., Igartua, A., Nevshupa, R., Zabala, P., Zabala, B., Luther, R. ... Genovesio, C. (2011). Tribology Fundamentals and Advancements: Innovative "Green" Tribological Solutions for Clean Small Engines. Tribology International, 727–736.
- 10. George, S., Balla, S. & Gautam, M. (2007). Effect of diesel soot contaminated oil on engine Wear. Wear, 262(9), 1113–1122.
- Mang, T. & Dresel, W. (2007). Lubricants and lubrication Additives, (88–100). Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA.
- 12. V. Duhalt, R. (1989). Environmental impact of used motor oil. Science of The Total Environment, 79(1), 1–23.

Поступила 28.11.2021

INFLUENCE OF CARBONATION TEMPERATURE ON THE QUALITY OF HIGHLY ALKALINE SULFONATES

A. MELESHKO, P. HRYSHYN, D. DOBROVOLSKY, A. SPIRIDONOV

The features of the effect of temperature at the stage of carbonation, which affect the structure, quality and yield of a highly alkaline sulfonate additive, have been investigated. The stages of obtaining this additive are considered, and a literature review is presented of how a change in temperature can affect the quality of the product. The results of the study of highly alkaline sulfonate additives obtained in the course of laboratory syntheses are reflected. The studies carried out had a positive effect on the quality of the resulting additive, as well as its further use in the structure of the oil used in various conditions.

Keywords: highly alkaline sulfonate additives, carbonation, overcarbonation of dispersed systems, aggregate stability, chemical condensation, micelles, synthesis, factors of the carbonation process, neutralization, intermediate, filterability