

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА КИСЛОТНЫХ КОМПОНЕНТОВ ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ НА МЕХАНИЗМ ИХ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ВЫСОКОЩЕЛОЧНЫМИ ПРИСАДКАМИ В СУДОВЫХ МАСЛАХ

© 2023 г. В. Н. Бакунин^{1,*}, В. В. Волков², Ю. Н. Бакунина¹

¹ *Всероссийский институт по переработке нефти (ВНИИ НП), Москва, 111116 Россия*

² *Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, Москва, 119333 Россия*

**E-mail: victor.bakunin@mail.ru*

Поступила в редакцию 22 октября 2022 г.

После доработки 12 января 2023 г.

Принята к публикации 25 января 2023 г.

Методами ИК-спектроскопии и малоуглового рассеяния рентгеновских лучей изучены начальные стадии процесса нейтрализации коммерчески доступных присадок – высокощелочных алкилбензолсульфоната и алкилсалицилата кальция – модельными кислотными продуктами горения судовых топлив – серной и азотной и уксусной кислотами. Показано, что в случае сульфонатной присадки происходит кристаллизация аморфного ядра карбоната кальция с образованием преимущественно ватерита; одновременно происходит небольшой рост размеров твердого ядра присадки. В случае салицилатной присадки процесс кристаллизации CaCO_3 не имеет места, наблюдается небольшое снижение размеров твердого ядра. Предложено объяснение наблюдаемых изменений на основе силы кислот, формирующих оболочку наночастиц присадки, а также на различии в растворимости образующихся солей кальция.

Ключевые слова: высокощелочные присадки, нейтрализация кислот, водородная энергетика, полиморфизм карбоната кальция, ИК-спектроскопия, малоугловое рассеяние рентгеновских лучей

DOI: 10.31857/S0028242123010112, **EDN:** UOHSRG

Высокощелочные присадки к маслам – один из важнейших классов присадок к маслам для двигателей внутреннего сгорания, применяемый как в автомобильных, так и судовых маслах [1]. Основная роль этих компонентов масла состоит в нейтрализации кислотных продуктов, появляющихся в масле в процессе эксплуатации либо из камеры сгорания через кольца цилиндра, либо образующихся в результате окисления самого масла. Применяемые высокощелочные моюще-диспергирующие присадки представляют собой наночастицы карбоната кальция (иногда магния), стабилизированные соответствующими солями алкилбензолсульфокислот, или алкилсалициловых кислот [2].

Относительно большое содержание высокощелочных присадок в судовых маслах до недавнего времени было связано с высоким допустимым

уровнем серы в судовых топливах (до 4.5 мас. %). Соответственно, главным кислотным компонентом, влияющим на деградацию судовых смазочных материалов, являются оксиды серы SO_x (в основном SO_2) и в меньшей степени оксиды азота NO_x , а также продукты окисления смазочных материалов – карбоновые кислоты. Одновременно во всем мире с выхлопными газами выбрасывается большое количество оксидов серы, и в 2020 г. Международная морская организация (ИМО, <https://www.imo.org/>) ограничила уровень содержания серы в судовых топливах до 0.5 мас. % [3–5]). Предполагалось, что в результате можно снизить уровень щелочности судовых смазочных материалов. В настоящее время для мазута с указанным низким содержанием серы требуется щелочное число от 20 до 30 мг КОН/г, в то время как для судового дизельно-

го топлива или газойля требуется щелочное число порядка 12–15 мг КОН/г. Для судов, оборудованных скрубберами, которые продолжают использовать мазут с высоким или средним содержанием серы, требуются цилиндрические масла с щелочным числом 30–55 мг КОН/г масла [5]. Однако это не означает, что уменьшение количества кислотных компонентов должно приводить к почти полному удалению высокощелочных присадок, поскольку NO_x и карбоновые кислоты по-прежнему могут вызывать деградацию смазочного материала.

В рамках решения проблемы декарбонизации активно обсуждается использование безуглеродного топлива – водорода. Технические проблемы с хранением жидкого водорода и дальние поездки без возможности подзарядки топливных элементов в случае судовых двигателей затрудняют быстрый переход к водородной энергетике, но возможности использования жидкого аммиака именно для судовых двигателей подробно изучаются [6]. Это решение позволит полностью удалить оксиды серы/серную кислоту из продуктов разложения топлива, хотя карбоновые кислоты и особенно NO_x , образующиеся при окислении аммиака [7, 8], останутся актуальными. Нами проведено сравнение начальных стадий процесса нейтрализации при взаимодействии сверхосновных сульфоната и салицилата кальция с серной и азотной кислотами, а также с продуктами окисления – карбоновыми кислотами.

Обзор работ по изучению механизма нейтрализации

Механизм нейтрализации неорганических кислот маслорастворимыми высокоосновными моющими добавками исследовали несколькими методами, так как он включает, помимо общей химической реакции нейтрализации, как минимум два межфазных переходных процесса. Таким образом, процесс можно в целом классифицировать как процесс, контролируемый диффузией.

Обзор ранних исследований механизма нейтрализации кислоты представлен Hudson и др. [2 и цитируемые там ссылки], включая модельную реакцию с неорганическими (HCl , H_2SO_4) и органическими кислотами. Предполагалось, что кислоты существуют в нефти в виде водных капель (микроэмульсий), стабилизированных поверхностно-ак-

тивными веществами, и реакция происходит после контакта кислых капель воды с наночастицами карбоната металла. Неорганические кислоты реагируют быстро (миллисекунды), а органические – медленнее, на уровне минут. Продукты нейтрализации (соли) остаются внутри образовавшегося пузырька или дополняют его внешний слой в случае органических кислот. Исследования с применением малоуглового рассеяния нейтронов (SANS) не выявили существенного изменения формы и размеров образующихся частиц [9].

Papadopoulos и др. [10–13] разработали метод нейтрализации с применением микрореактора с подогревом капилляра для визуализации в реальном времени взаимодействия кислотных и щелочных капель в случае судовых и моторных смазочных материалов. Авторы подчеркивают двухступенчатый механизм, включающий как межфазный процесс, так и реакцию в объеме. Lejre и др. [14, 15] сообщили о результатах экспериментов в проточном реакторе для моделирования нейтрализации серной кислоты и газообразного SO_2 в смазочном масле в применении к двухтактному дизельному двигателю, в то время как Kjemtrup и др. [16] исследовали коррозионное влияние SO_2 по сравнению с H_2SO_4 на гильзы цилиндров судовых двигателей. Все лабораторные модели процесса нейтрализации подразумевают взаимодействие относительно крупных (около 100 мкм) кислых водных капель с наноразмерными частицами высокощелочных присадок, содержащих карбонат кальция.

В целом современные исследования охватывают кинетику нейтрализации, межфазные явления, некоторые термодинамические параметры. Предполагается, что процесс нейтрализации представляет собой простую химическую реакцию между кислотами и основными соединениями кальция. Однако в самом начале работы свежего масла можно предположить низкие концентрации кислых компонентов, которые недостаточны для завершения процесса нейтрализации, но могут влиять на внутреннюю структуру кальций-карбонатного ядра в высокощелочных добавках.

Хорошо известно, что карбонат кальция в природе встречается в различных формах в зависимости от характеристик кристаллической решетки, т.е. кальцита (ромбоэдрическая), арагонита (орторомбическая) и ватерита (гексагональная струк-

Таблица 1. Свойства используемых присадок

Параметр	Ca-Sul	Ca-Sal
Щелочное число, мг КОН/г	300	320
Кинематическая вязкость при 100°C, мм ² /с	<150	75

тура) [17]. Высокощелочные смазочные присадки состоят из карбоната кальция в аморфной форме в сочетании с некоторым количеством непрореагировавшего гидроксида щелочноземельного металла [18]. Один из наиболее известных методов преобразования высокощелочных присадок на основе сульфоната кальция в комплексную кальций-сульфонатную смазку с кристаллическим карбонатным ядром включает обработку присадки карбоновой кислотой [19]. Процесс состоит из нескольких стадий, но основной стадией является превращение аморфного ядра CaCO_3 в кристаллический кальцит (иногда ватерит), который придает всей жидкости тиксотропные свойства [20].

Цель настоящей работы – исследование начальных стадий нейтрализации кислоты высокощелочными присадками сульфоната и салицилата кальция с точки зрения структуры карбонатного ядра.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Используемые высокощелочные присадки представляли собой: коммерчески доступные алкилбензолсульфонат кальция (Ca-Sul, TBN 300 мг КОН/г) и алкилсалицилат кальция (Ca-Sal, TBN 300 мг КОН/г) (табл. 1). Кислоты H_2SO_4 , HNO_3 (70%) и $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ (99%), а также этиловый спирт имели квалификацию ч.д.а. В качестве разбавителя было использовано масло И-20А (группа I, ν_{40} 32 мм²/с).

Общая методика взаимодействия высокощелочной присадки с кислотами в присутствии воды [17]: 20 г присадки (0.142 экв. Ca-Sul и 0.108 экв. Ca-Sal) и 10 г масла И-20А перемешивали при 70–75°C в течение 40 мин, затем добавляли 4 мл дистиллированной воды и перемешивали дополнительно 40 мин. Добавляли кислоту (1 мл уксусной кислоты / 0.73 мл азотной кислоты / 0.46 мл серной кислоты; 17.5×10^{-3} экв./ 17.3×10^{-3} экв./ 17.2×10^{-3} экв. кислот соответственно) по каплям при постоянном перемешивании; через 2 ч температуру постепенно по-

вышали до 130–140°C для удаления воды и возможных низкокипящих продуктов. Избыток CaCO_3 по отношению к H^+ составлял около 84–88%. Оставшуюся смесь собирали для спектрального анализа.

При использовании в качестве косурфактанта этилового спирта была использована аналогичная методика, где спирт (5 мл) вводили после добавления воды и реакцию смесь перед введением кислот также перемешивали в течение 40 мин.

ИК-спектры регистрировали с использованием ИК-Фурье-спектрометра Bruker Alpha II для тонких слоев присадок. Интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния измеряли в растворе циклогексана на автоматизированном малоугловом рентгеновском дифрактометре АМУР-К (ФИЦ «Кристаллография и фотоника», Москва, Россия) с линейным позиционно-чувствительным детектором (3300 каналов) при фиксированной длине волны $\lambda = 0.1542$ нм (CuK_α -линия острофокусной трубки, монохроматор из пиролитического графита) и коллимационной системой Кратки. Сечение рентгеновского пучка составляло 0.2 на 8 мм, а диапазон углов $0.07^\circ < 2\theta < 7.0^\circ$. Образец помещали в вакуумную камеру на расстоянии от образца до детектора 700 мм. Время измерения 1 ч. Экспериментальные данные нормировали на интенсивность падающего пучка, после чего вводили поправку на коллимационные искажения [21].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полиморфы карбоната кальция можно охарактеризовать различными способами, но достаточно информативными методами являются ИК- и рамановская спектроскопия [22, 23]. Изменение размеров карбонатного ядра высокоосновных добавок часто исследуют с помощью малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (SAXS) [2, 24] – этот метод позволяет определить форму и размер наноразмерных частиц, их внутреннюю структуру, ориентацию и распределение по размерам.

Данные ИК-спектров: влияние добавления кислот на полиморфизм CaCO_3

Для CaCO_3 показано (например, [25] и цитируемые там ссылки), что полосы поглощения полиморфов довольно схожи, хотя могут быть использованы для идентификации, а именно кальцит имеет

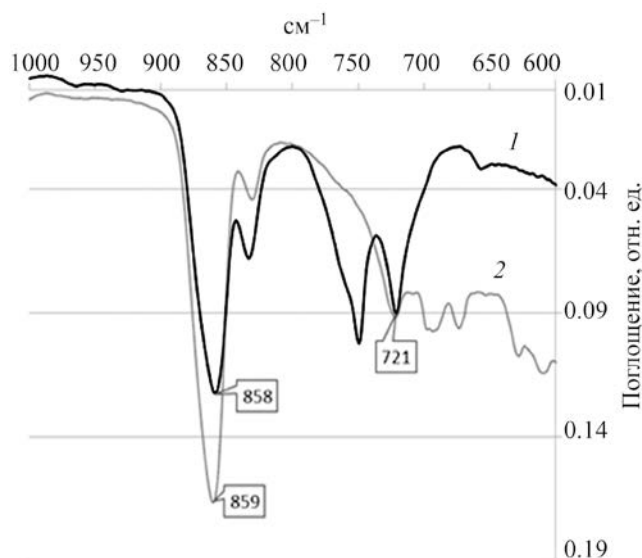


Рис. 1. Типичные полосы поглощения аморфного карбоната кальция в присадках сульфоната (Ca-Sul) и салицилата (Ca-Sal) в ИК-диапазоне. Обозначения образцов: 1 – Ca-Sal, 2 – Ca-Sul.

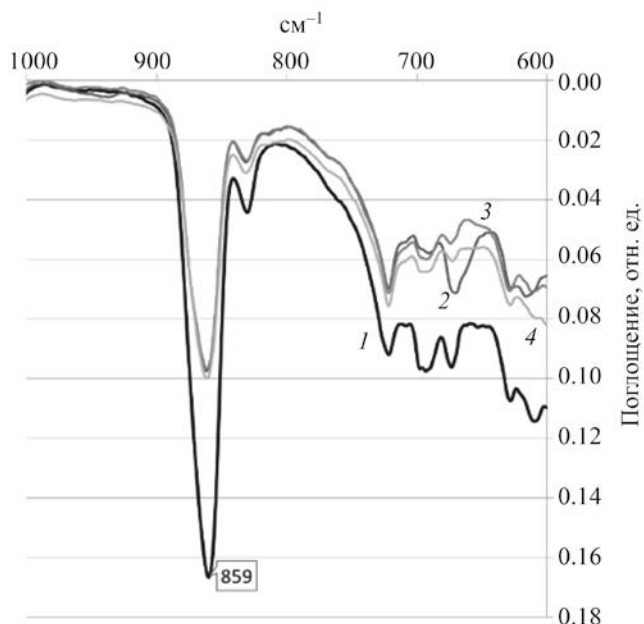


Рис. 2. Полосы поглощения продуктов реакции сульфонатной добавки Ca-Sul с кислотами в присутствии воды в ИК-диапазоне 600–1000 см^{-1} . Обозначения образцов: 1 – Ca-Sul, 2 – Ca-Sul + $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, 3 – Ca-Sul + HNO_3 , 4 – Ca-Sul + H_2SO_4 .

три характерные полосы поглощения в ИК-области: 713, 874 и 1420 см^{-1} ; отличие от ватерита в том, что полоса плоской деформации смещена на 744 см^{-1} , а полосы при 1464 см^{-1} шире. В то же время характерными полосами поглощения аморфного карбоната кальция являются полосы при 721 и 858 см^{-1} . Карбонатное наноразмерное ядро в присадках может показывать определенные сдвиги в положении полос из-за примесей, т.е. ватерит поглощает при 1460, 1410, 1045, 876 и 720 см^{-1} , кальцит – при 1410, 883 и 714 см^{-1} и аморфный карбонат кальция – при 1494, 1460, 1045, 859 и 721 см^{-1} [26, 27]. ИК-спектры высокощелочных присадок незначительно отличаются от соответствующих спектров объемных неорганических полиморфов из-за наличия оболочки, образованной поверхностно-активными веществами, а также из-за некоторых примесей в используемых промышленных продуктах (например, разбавления масел на углеводородной основе). Поэтому полосы в области 1000–1500 см^{-1} обычно сложны и трудно поддаются анализу.

Наиболее подходящая область для ИК-анализа 600–1000 см^{-1} . Эта область как для добавок Ca-Sul, так и для добавок Ca-Sal представлена на рис. 1, и положение полос соответствует аморфному карбонату кальция в добавках как сульфоната (Ca-Sul), так и салицилата (Ca-Sal), а именно полос поглощения при 721 и 858–859 см^{-1} . Полоса поглощения при ~750–760 см^{-1} относится к карбоксильной группе салициловой кислоты.

Для изучения механизма первичной нейтрализации кислых продуктов сгорания топлива (NO_x , SO_x) и карбоновых кислот были проведены реакции в присутствии соответствующих кислот (азотной, серной и уксусной) с добавлением воды, часто присутствующей в судовых смазочных материалах. Использованное количество кислоты обеспечивало лишь частичную нейтрализацию карбоната кальция на уровне 12–16%. Как видно из спектров (рис. 2), при обработке высокощелочной сульфонатной добавки Ca-Sul водой и кислотами положение полосы поглощения карбоната кальция не

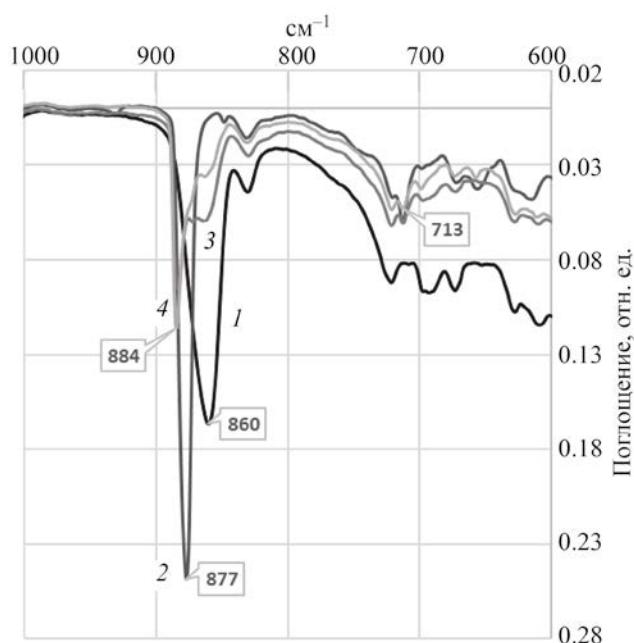


Рис. 3. Полосы поглощения продуктов реакции сульфонатной присадки Ca-Sul с кислотами в присутствии этилового спирта в ИК-диапазоне 600–1000 см^{-1} . Обозначения образцов: 1 – Ca-Sul, 2 – Ca-Sul + $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, 3 – Ca-Sul + HNO_3 , 4 – Ca-Sul + H_2SO_4 .

меняется, хотя общая интенсивность значительно снижается, что свидетельствует о снижении содержания группы CO_3^{2-} (нейтрализация). Можно сделать вывод, что в этом случае нейтрализация протекает без изменения структуры карбоната кальция.

Как указывалось выше, взаимодействие основных и кислотных компонентов регулируется диффузией полярных кислотных частиц по крайней мере через две границы раздела фаз (воздух–нефть и нефть–карбонатное ядро) и должно быть чувствительным к поверхностно-активным веществам, присутствующим на указанных границах раздела. В качестве модели таких ПАВ (косурфактантов) нами был выбран этанол [13]. Добавление спиртов сильно изменяет ИК-спектр высокощелочных сульфонатов в процессе нейтрализации (рис. 3). В случае уксусной кислоты в спектре появляется полоса при 877 см^{-1} , которую можно отнести к полиморфной модификации ватерита, а добавление более сильных неорганических кислот HNO_3 и H_2SO_4 приводит к появлению дополнительной полосы при 884 см^{-1} (кальцит, дополнительно

подтверждается наличием полосы поглощения при 713 см^{-1}) в сочетании с остаточной аморфной формой карбоната кальция. Эти результаты наглядно демонстрируют, что процесс нейтрализации в присутствии косурфактанта сопровождается структурными изменениями карбонатного ядра – аморфная структура карбоната кальция частично заменяется кристаллической.

Кроме того, можно утверждать, что превращение в кальцит в случае серной кислоты происходит более полно по сравнению с реакцией с азотной кислотой, где ИК-спектр показывает более высокое содержание аморфного карбоната кальция при 860 см^{-1} . Это можно объяснить различной растворимостью образующейся неорганической соли кальция в воде: сульфат кальция практически нерастворим в воде по сравнению с хорошо растворимым нитратом кальция, что смещает потенциальное равновесие реакции в сторону конечного продукта. В случае уксусной кислоты мы имеем реакцию слабой кислоты с относительно слабым основанием (CaCO_3), и это приводит к более равновесному состоянию аморфная структура – кристалл. Кроме того, ацетат кальция также растворим в воде, что не способствует сдвигу равновесия в сторону ацетата кальция.

Аналогичные эксперименты были проведены с высокощелочной салицилатной присадкой Ca-Sal. Однако превращения в кристаллические полиморфы в этом случае не происходит ни в присутствии, ни в отсутствие этилового спирта; можно отметить лишь незначительные изменения в ИК-спектре ниже 700 см^{-1} , которые в настоящее время трудно объяснить.

Для сравнения приведены спектры продуктов реакции с азотной кислотой сульфонатной Ca-Sul и салицилатной Ca-Sal присадок, на которых отчетливо видно различие полос поглощения между аморфным карбонатом кальция (салицилатом) и кристаллическими полиморфами в сочетании с исходной аморфной формой для Ca-Sul (рис. 4).

Данные SAXS: влияние добавления кислот на гранулометрический состав высокощелочных присадок

В качестве полидисперсной модели взята система из M невзаимодействующих сферических

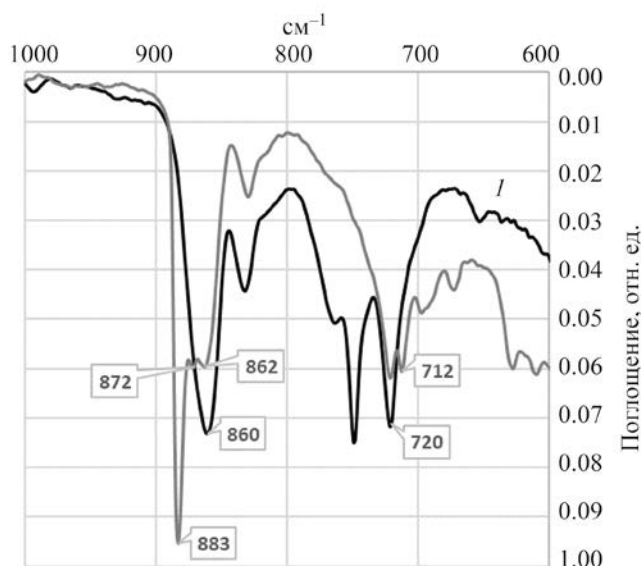


Рис. 4. Сравнительные ИК-спектры частично нейтрализованных сульфатных и салицилатных присадок в присутствии этанола и азотной кислоты. Обозначения образцов: 1 – Ca-Sal + HNO₃, 2 – Ca-Sul + HNO₃.

частиц радиусом R_i . Теоретическая интенсивность рассеяния из модели может быть записана в виде:

$$I(q)_{\text{mod}} = I_e \sum_{i=1}^M D_V(R_i) v(R_i) \Phi^2(qR_i), \quad (1)$$

где $I(q)_{\text{mod}}$ – интенсивность рассеяния от образца в относительных единицах (мы анализируем связь формы кривой рассеяния с формой контура распределения, также представленного в относительных единицах); $D_V(R_i)$ – объемное распределение частиц; $\Phi^2(qR_i)$ – интенсивность малоуглового рассеяния от однородного шара радиуса R_i ; $v(R_i)$ – соответствующий объем шара; q – модуль вектора рассеяния $[4\pi \sin(\theta)]/\lambda$, θ – половина угла рассеяния в радианах, λ – длина волны излучения, нм.

Распределение по размерам искали в виде гистограммы $D_V(R_i)$ методом наименьших квадратов с использованием программы VOLDIS. В этой программе используется модифицированная версия алгоритма Левенберга–Марквардта [28]. Целевой функцией в VOLDIS является полная квадратичная разность между экспериментальной и теоретической интенсивностью рассеяния. Для того чтобы выровнять относительные вклады в общую раз-

ность при малых и больших углах рассеяния, интенсивности возводят в степень 0.2–0.8 так, чтобы отношение максимальной к минимальной интенсивности составляло 5–10. Поскольку степенное преобразование является нелинейной операцией, был применен соответствующий линейный оператор преобразования, приводящий к аналогичному результату. Аргументами целевой функции являются значения гистограммы $D_V(R_i)$, рассчитанной на сетке радиусов сферических частиц от 0.1 нм до значения, в 5–6 раз превышающего радиус инерции, рассчитанный по начальному участку кривой рассеяния по закону Гинье [29]. Количество точек на гистограмме выбирают в пределах 200–300. Однако в этом случае форма кривых интенсивности рассеяния от частиц близкого радиуса настолько подобна, что в процессе поиска возрастающий вклад в рассеяние от частиц одного радиуса компенсируется уменьшающимся вкладом от частиц с близким радиусом, что приводит к распределению, состоящему из нескольких десятков узких максимумов, что не имеет физического смысла. Поэтому в VOLDIS теоретическая кривая рассеяния рассчитывается по сглаженной кривой распределения и ищется набор решений с различной степенью сглаживания. В качестве алгоритма сглаживания используется непараметрический алгоритм с ядром Хэмминга [30]. Под ядром понимается колоколообразная весовая функция w_i , применяемая внутри окна шириной $K = 2k + 1$ (с точечными индексами $i-k, \dots, i+k$), в котором средневзвешенное значение

$$\langle f_i \rangle = \sum_{i-k}^{i+k} D_V(R_i) \cdot w_i$$

при условии, что

$$\sum_{i-k}^{i+k} w_i = 1.0.$$

Полученные значения $\langle f_i \rangle$ образуют сглаженную гистограмму распределения, из которой вычисляется теоретическая интенсивность рассеяния по формуле (1). Ширина окна K (степень сглаживания) варьируется в пределах от 3 до 20 полного углового диапазона данных, но не менее 3 точек.

Из полученных решений выбирается наиболее гладкое распределение, соответствующее значению критерия разности (χ^2), не превышающему

Таблица 2. Размерные параметры наночастиц (в нанометрах) по данным малоуглового рассеяния. Разброс значений определен путем анализа серии решений с различной степенью гладкости

Номер пика		1			2		
Образец		относительная интенсивность	средний диаметр, нм	полуширина распределения, нм	относительная интенсивность	средний диаметр, нм	полуширина распределения, нм
Ca-Sul		0.06±0.02	3.3±0.1	1.2±0.2	0.2±0.03	7.1±0.2	2.4±0.2
	+CH ₃ CO ₂ H	0.16±0.03	4.5±0.2	1.7±0.3	0.05±0.02	7.9±0.3	2.2±0.2
	+HNO ₃	0.11±0.03	4.5±0.3	2.2±0.4	0.10±0.02	7.9±0.3	2.5±0.3
	+H ₂ SO ₄	0.020±0.004	3.5±0.2	1.1±0.2	0.16±0.2	8.3±0.2	3.5±0.4
Ca-Sal		0.18±0.03	5.4±0.2	2.5±0.3	0.030±0.003	10.0±0.3	2.3±0.2
	+CH ₃ CO ₂ H	0.25±0.03	4.3±0.1	1.9±0.2	0.010±0.002	7.3±0.3	1.1±0.2
	+HNO ₃	0.20±0.03	4.4±0.1	1.9±0.2	—	—	—
	+H ₂ SO ₄	0.26±0.02	4.2±0.2	2.2±0.2	—	—	—

минимальное найденное значение (это решение с малой степенью сглаживания, содержащие большое число узких пиков на распределении, которые с увеличением сглаживания объединяются в меньшее число максимумов) более чем в 1.5 раза. Величина χ^2 не превышала 1.1 для всех образцов.

Результаты анализа SAXS представлены на рис. 5а–г. Обе высокощелочные присадки демонстрируют бинарное распределение по размерам; при этом данные для Ca-Sul включают два пика распределения по размерам примерно при 3.0 нм и 7.0 нм, а данные для Ca-Sal включают пики при примерно 4.9 нм и 8.0 нм, соответственно. Сравнение экспериментальных и модельных интенсивностей рассеяния показано на рис. 6, численные параметры максимумов на распределениях приведены в табл. 2.

Добавление кислот к сульфонату кальция (распределение по размерам а) приводит к уменьшению фракции более мелких частиц около 3.0 нм и общему сдвигу пиков распределения по размерам в сторону больших размеров. В то же время бинарное распределение по размерам сохраняется, но различно для разных кислот. В случае уксусной кислоты фракция более мелких частиц около 4.5 нм становится преобладающей, а более крупная фракция около 7.5 нм становится меньше. В случае азотной кислоты обе фракции становятся более широкими и одинаковыми по количеству, в то время как в случае серной кислоты меньшая фракция остается на том же уровне распределения

по размерам 3.0 нм и уменьшается в концентрации, в то время как крупная фракция смещается с 7.5 нм до 8.0 нм. Скорее всего, это различие в размерах твердого ядра связано с результирующей растворимостью солей в воде: и ацетат кальция, и нитрат кальция растворимы в воде, а сульфат кальция не растворим в воде. Известно, что вода всегда присутствует в виде тонкого слоя (толщиной в одну или две молекулы воды) вокруг наночастиц карбоната кальция [31, 32].

Для протекания реакции нейтрализации необходимо чтобы молекула кислоты, как таковой, или в растворе в капле воды, сначала диффундировала через слой поверхностно-активного вещества сульфоната/салицилата кальция, а затем взаимодействовала с ядром CaCO₃. Роль косурфактанта этанола в этом процессе представляется определяющей. Трудно утверждать, что алифатические спирты, выступающие в качестве модельного косурфактанта, присутствуют в минеральном турбинном масле в значительных количествах, однако эту роль может выполнять другие полярные молекулы, образующиеся либо из примесей в базовом масле, либо из присадок, или продукты окисления масла.

Аморфный карбонат кальция (АКК) может представлять собой протокристаллическую структуру типа неорганического полимера, которая превращается в кальцит через промежуточную структуру ватерита [33]. До сих пор внутренний механизм кристаллизации не ясен, особенно в структурах мицеллярного типа [34]. Два предложенных меха-

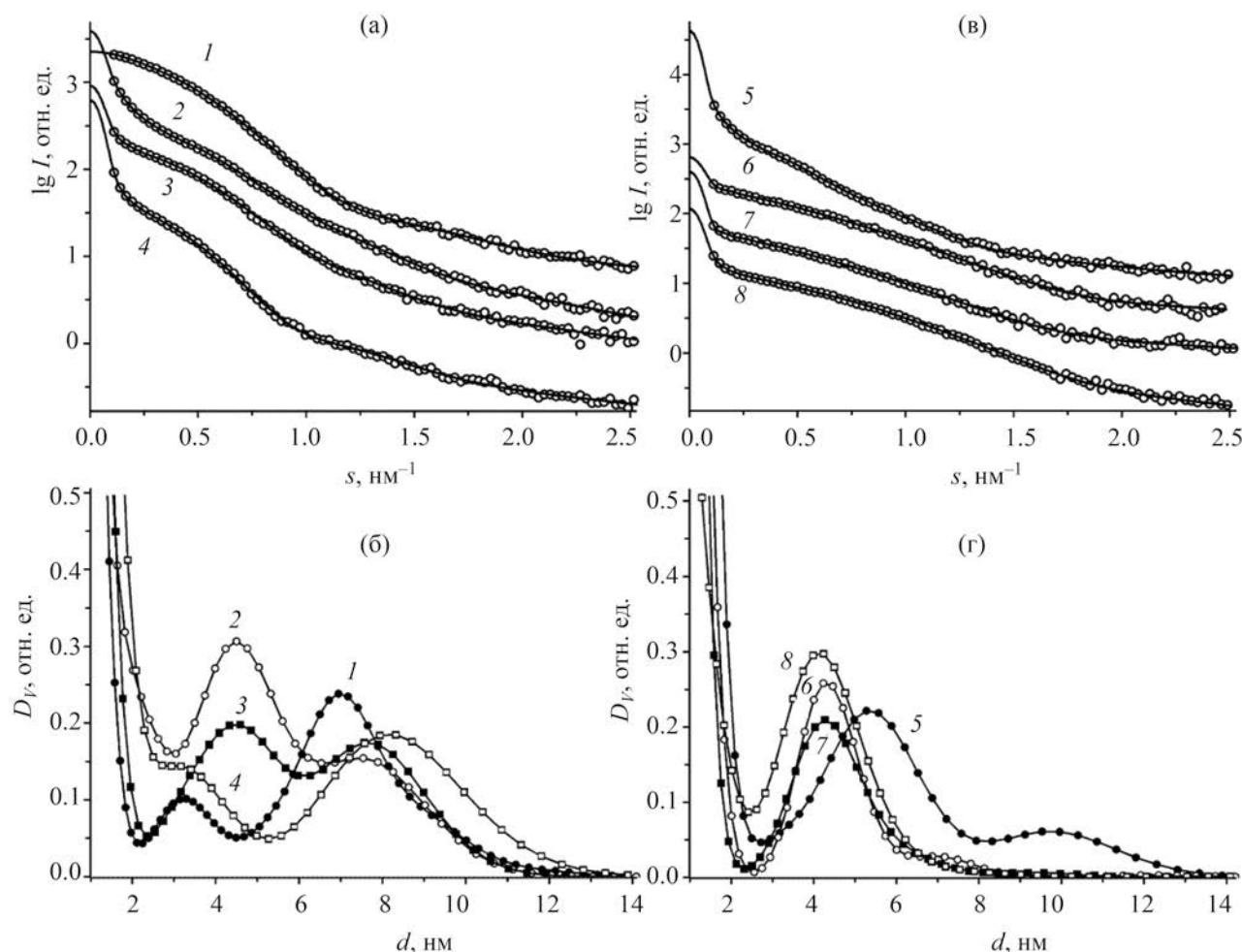


Рис. 5. Данные малоуглового рассеяния рентгеновских лучей для добавок Ca-Sul (а, б) и Ca-Sal (в, г) в присутствии этилового спирта (в, г). Верхние графики: экспериментальные (точки) и теоретические (линии) интенсивности рассеяния. Внизу – объемные распределения. Обозначения образцов: 1 – Ca-Sul; 2 – Ca-Sul + $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$; 3 – Ca-Sul + HNO_3 ; 4 – Ca-Sul + H_2SO_4 ; 5 – Ca-Sal; 6 – Ca-Sal + $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$; 7 – Ca-Sal + HNO_3 ; 8 – Ca-Sal + H_2SO_4 .

низма кристаллизации объемного аморфного карбоната кальция включают опосредованное водой «растворение–перекристаллизацию» и «твердое–твердое фазовое превращение» [35].

Превращение аморфного карбоната кальция в высокощелочных присадках сульфоната кальция в кальцит при взаимодействии с уксусной кислотой приводит к несимметричной форме наночастиц [36]. В результате стабилизирующая оболочка ПАВ становится рыхлой и наночастицы начинают слипаться с увеличением среднего размера. Кроме того, смазка становится тиксотропной, и в этом заключается описанный метод получения сульфонатной смазки [37]. Таким образом, ранние этапы

нейтрализации кислоты высокощелочными сульфонатами кальция теоретически могут привести к увеличению вязкости. Поскольку об этом эффекте не сообщается, следует предположить, что избыток воды в судовых смазках обеспечивает превращение относительно сухих наночастиц карбоната кальция в набухшие обращенные мицеллы с водным ядром и либо растворенными, либо осажденными солями кальция внутри.

Можно утверждать, что величина щелочного числа в случае высокощелочных присадок на основе сульфоната и салицилата кальция складывается из разных компонентов, так как сульфокислота относится к сильным кислотам ($\text{pK}_a = -2,4$ [38]), а

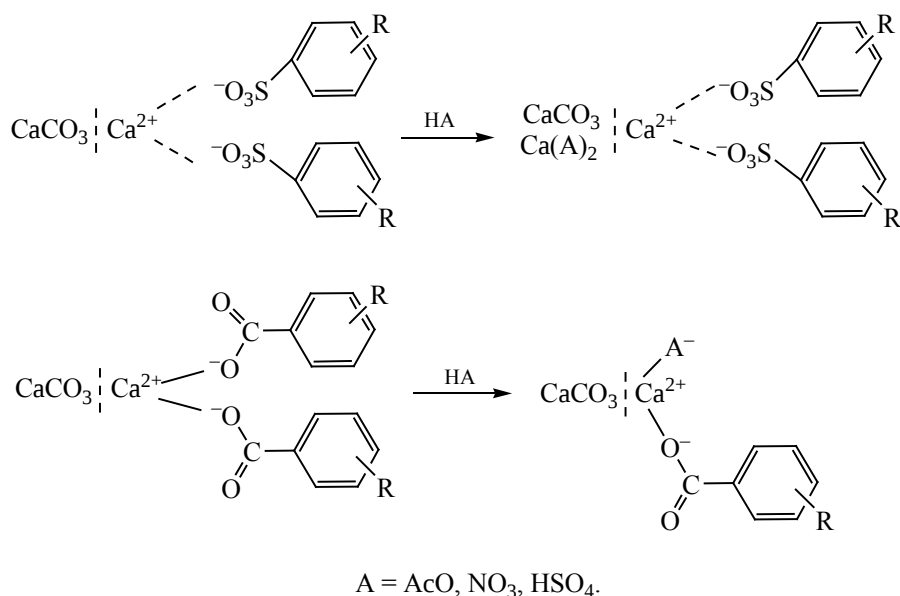


Рис. 6. Схема нейтрализации высокощелочных присадок на основе алкилсульфоната и алкилсалицилата кальция.

салициловая кислота относится к слабым кислотам ($pK_a = + 2.98$ [39]). Следовательно, значение щелочного числа сульфоната кальция определяется карбонатом кальция и гидроксидом кальция, тогда как значение щелочного числа салицилата кальция включает также поверхностно-активное вещество – салицилат кальция. Таким образом, одинаковое значение щелочного числа около 300 мг KOH/г как для добавок Ca-Sul, так и для добавок Ca-Sal обеспечивается разным составом основных соединений: в случае салицилатных добавок значительное количество основного компонента представлено самим ПАВ, т.е. кальциевой солью алкилсалициловой кислоты. Следовательно, начальные этапы процесса нейтрализации сульфонов и салицилатов кальция должны быть разными: в случае сульфонов кислота взаимодействует непосредственно с твердым ядром карбоната кальция, а в случае салицилатной присадки первоначально происходит взаимодействие кислот с оболочкой салицилата кальция, и происходит нейтрализация ядра карбоната кальция (рис. 6).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, переход не судовые топлива с пониженным содержанием серы, а в перспективе

на водород-содержащие топлива не снижает необходимость введения высокощелочных присадок в судовые масла. Снижение концентрации, или полное удаление окислов серы из продуктов сгорания компенсируется ростом концентрации оксидов азота, которые также должны быть нейтрализованы. Начальные стадии нейтрализации высокощелочных присадок в судовых маслах кислотными продуктами сгорания современных и перспективных судовых топлив различаются для сульфонатных и салицилатных присадок: в случае сульфонатных присадок процесс нейтрализации идет за счет ядра карбоната кальция, а в случае салицилатных присадок первоначально в реакцию вступает оболочка присадки, состоящая из алкилсалицилата кальция. Структура ядра карбоната кальция переходит из аморфного состояния в кристаллическое, предпочтительно в структуру ватерита, только для сульфонатных присадок. Одновременно происходит увеличение размера сульфонатных присадок, тогда как размер твердого ядра салицилатных присадок несколько уменьшается. Переход на водород-содержащие топлива (например, жидкий аммиак) потребует дальнейших исследований вследствие различной растворимости продуктов нейтрализации – сульфата и нитрата кальция – в воде.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН в части развития программ анализа данных малоуглового рассеяния. Измерения рентгеновского рассеяния выполнены на оборудовании ЦКП ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» при поддержке Минобрнауки (проект RFMEFI62119X0035)).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Бакунин Виктор Николаевич, д.х.н., с.н.с, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9755-9983>

Волков Владимир Владимирович, д.х.н., гл.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3107-8068>

Бакунина Юлия Николаевна, вед. специалист, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1488-1737>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ma P. Detergents. Chapter 4 in Lubricant additives: Chemistry and Applications. Third Edition. Ed. Rudnick L.R. CRC Press, Taylor and Francis, 2017. (ISBN 9781498731744).
2. Hudson L.K., Eastoe J., Dowding P.J. Nanotechnology in action: overbased nanodetergents as lubricant oil additives // *Adv. Coll. Interface Sci.* 2006. V. 123–126. P. 425–431. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2006.05.003>
3. Seddiek I.S., Elgohary M.M. Eco-friendly selection of ship emissions reduction strategies with emphasis on SOx and NOx emissions // *Int. J. Nav. Archit. Ocean Eng.* 2014. V. 6. P. 737–748. <https://doi.org/10.2478/IJNAOE-2013-0209>
4. Ni P., Wang X., Li H. A review on regulations, current status, effects and reduction strategies of emissions for marine diesel engines // *Fuel*. 2020. V. 279. P. 118477. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118477>
5. Sullivan T. More changes foreseen for marine lubricants // *Lubes'N'Greases*. 2021, July 7. <https://www.lubesngreases.com/lubereport-americas/more-change-foreseen-for-marine-lubes/>
6. Tullo A.H. Is ammonia the fuel of future? // *Chemical & Engineering News*. 2021. V. 99. № 8. <https://cen.acs.org/business/petrochemicals/ammonia-fuel-future/99/i8>
7. Kobayashi H., Hayakawa A., Somarathne K.D.K.A., Okafor E.C. Science and technology of ammonium combustion // *Proc. Combust. Inst.* 2019. V. 37. P. 109–133. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2018.09.029>
8. Lee H., Lee M. Recent advances in ammonia combustion technology in thermal power generation system for carbon emission reduction // *Energies*. 2021. V. 14. P. 5604. <https://doi.org/10.3390/en14185604>
9. Hone D.C., Robinson B.Y., Steytler D.C., Glyde R.W., Galsworthy J.R. Mechanism of acid neutralization by overbased colloidal additives in hydrocarbon media // *Langmuir*. 2000. V. 16. № 2. P. 340–346. <https://doi.org/10.1021/la9904354>
10. Fu J., Lu Y., Campbell C.B., Papadopoulos K.D. Acid neutralization by marine cylinder lubricants inside a heating capillary: strong/weak-stick collision mechanism // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006. V. 45. № 16. P. 5619–5627. <https://doi.org/10.1021/ie051209u>
11. Duan Y., Rausa R., Fiaschi P., Papadopoulos K.D. Neutralization of acetic acid by automobile motor oil // *Tribol. Intern.* 2016. V. 98. P. 94–99. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2016.01.053>
12. Duan Y., Rausa R., Zhao Q., Papadopoulos K.D. Neutralization mechanism of acetic acid by overbased colloidal nanoparticles // *Tribol. Lett.* 2016. V. 64. P. 8. <https://doi.org/10.1007/s11249-016-0742-3>
13. Chen C.-Y., Papadopoulos K.D. Ethanol's effects on acid neutralization by motor oils // *Tribol. Int.* 2019. V. 132. P. 24–29. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2018.12.006>
14. Lejre K.H., Glaborg P., Christensen H., Mayer S., Kiil S. Mixed flow reactor experiments and modelling of sulfuric acid neutralization in lube oil for large two-stroke diesel engines // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019. V. 58. № 1. P. 138–155. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b05808>
15. Lejre K.H., Glaborg P., Christensen H., Mayer S., Kiil S. Experimental investigation and mathematical modeling of the reaction between SO₂(g) and CaCO₃(s)-containing micelles in lube oil for large two-stroke marine diesel engines // *Chem. Engin. J.* 2020. V. 388. P. 124188. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124188>
16. Kjemtrup L., Cordtz R.F., Jensen M.V., Schramm J. An experimental investigation of the corrosive influence of SO₂ relative to H₂SO₄ of marine engine cylinder liners // *Lubr. Sci.* 2020. V. 32. № 3. P. 131–144. <https://doi.org/10.1002/ls.1492>
17. Бакунин В.Н., Алексанян Д.Р., Бакунина Ю.Н. Полиморфы карбоната кальция в высокощелочных присадках к маслам и в смазках (обзор) // *Ж. Прикл. химии*. 2022. Т. 95. № 4. С. 410–421. <https://doi.org/10.31857/S0044461822040016>
18. Manso J.L., Hallouis M., Martin J.M. Colloidal antiwear additives. 1. Structural study of overbased calcium

- alkylbenzene sulfonate micelles // *Colloids Surf. A: Physicochem. Engin. Asp.* 1993. V. 71. № 2. P. 123–134. [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(93\)80336-D](https://doi.org/10.1016/0927-7757(93)80336-D)
19. Sulfonate grease improvement // Патент США № 5338467. 1994.
20. Denis R., Sivik M. Calcium sulfonate grease-making process // *NLGI Spokesman*. 2009. V. 73. № 5. P. 30–37.
21. Feigin L.A., Svergun D.I. Structure Analysis by Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering. Plenum 1987. 321, 6624. <https://doi.org/10.1007/978-1-4757-6624-0>
22. Inoue K., Watanabe H., Nose Y. Infrared study of solubilization of carboxylic acid by alkaline earth metal salts of dinonylnaphthalenesulfonic acid in hexane // *J. Colloid Interface Sci.* 1983. V. 94. № 1. P. 229–236. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(83\)90253-9](https://doi.org/10.1016/0021-9797(83)90253-9)
23. Vagenas N.V., Gatsouli A., Kontoyannis C.G. Quantitative analysis of synthetic calcium carbonate polymorphs using FT-IR spectroscopy // *Talanta*. 2003. V. 59. № 4. P. 831–836. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(02\)00638-0](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(02)00638-0)
24. Delfort B., Daoudal B., Barré L. Particle size determination of (functionalized) colloidal calcium carbonate by small angle X-ray scattering – relation with antiwear properties // *Tribol. Trans.* 1999. V. 42. № 2. P. 296–302. <https://doi.org/10.1080/10402009908982220>
25. Toffolo M.B., Regev L., Dubernet S., Lefrais Y., Boaretto E. FTIR-based crystallinity assessment of aragonite-calcite mixtures in archaeological lime binders altered by diagenesis // *Minerals*. 2019. V. 9. № 2. P. 121. <https://doi.org/10.3390/min9020121>
26. Liu D., Zhang M., Zhao G., Wang, X. Tribological behavior of amorphous and crystalline overbased calcium sulfonate as additives in lithium complex grease // *Tribol. Lett.* 2012. V. 47. P. 265–273. <https://doi.org/10.1007/s11249-011-9884-5>
27. Liu D., Zhao G., Wang X. Tribological performance of lubricating greases based on calcium carbonate polymorphs under boundary lubrication condition // *Tribol. Lett.* 2012. V. 47. P. 183–194. <https://doi.org/10.1007/s11249-012-9976-x>
28. Dennis J.E.Jr., Gay D.M., Welsh R.E. Algorithm 573: NL2SOL – an adaptive nonlinear least-squares algorithm [E4] // *ACM Trans. Math. Soft.* 1981. V. 7. № 3. P. 369–383. <https://doi.org/10.1145/355958.355966>
29. Guinier A. X-Ray diffraction in crystals, imperfect crystals, and amorphous bodies. W.H. Freeman and Company, San Francisco and London, 1963. 378 p.
30. Harris F.J. On the use of windows for harmonic analysis with the discrete Fourier transform // *Proc. IEEE*. 1978. V. 66. № 1. P. 51–83. <https://doi.org/10.1109/PROC.1978.10837>
31. Tavecchi J.W., Dowding P.J., Steytler D.C., Barnes D.J., Routh A.F. Effect of water on overbased sulfonate engine oil additives // *Langmuir*. 2008. V. 24. № 8. P. 3807–3813. <https://doi.org/10.1021/la703680e>
32. Lee S.Y., O'Sullivan M., Routh A.F., Clarke S.M. Thin water layers on CaCO₃ particles dispersed in oil with added salts // *Langmuir*. 2009. V. 25. № 7. P. 3981–3984. <https://doi.org/10.1021/la802616n>
33. Du H., Steinacher M., Borca C., Huthwelker T., Murello A., Stellacci F., Amstad E. Amorphous CaCO₃: influence of the formation time on its degree of hydration and stability // *J. Amer. Chem. Soc.* 2018. V. 140. № 43. P. 14289–14299. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b08298>
34. Leukel S., Panthöfer M., Mondeshki M., Kieslich G., Wu Y., Krautwurst N., Tremel W. Trapping amorphous intermediates of carbonates – a combined total scattering and NMR study // *J. Amer. Chem. Soc.* 2018. V. 140. № 44. P. 14638–14646. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b06703>
35. Xu X., Han J.T., Kim D.H., Cho K. Two modes of transformation of amorphous calcium carbonate films in air // *J. Phys. Chem. B*. 2006. V. 110. № 6. P. 2764–2770. <https://doi.org/10.1021/jp055712w>
36. Bearchel C.A., Heyes D.M., Moreton D.J., Taylor S.E. Overbased detergent particles: experimental and molecular modelling studies // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001. V. 3. P. 4774–4783. <https://doi.org/10.1039/B103628A>
37. Mackwood W., Muir R. Calcium sulfonate grease. One decade later // *NLGI Spokesman*. 1999. V. 63. № 5. P. 23–37.
38. Guthrie J.P. Hydrolysis of esters of oxy acids: pK_a values for strong acids; Brønsted relationship for attack of water at methyl; free energies of hydrolysis of esters of oxy acids; and a linear relationship between free energy of hydrolysis and pK_a holding over a range of 20 pK units // *Can. J. Chem.* 1978. V. 56. № 17. P. 2342–2354. <https://doi.org/10.1139/v78-385>
39. Williams R. pK_a data compiled by R. Williams. https://organicchemistrydata.org/hansreich-/resources/pka/pka_data/pka-compilation-williams.pdf