

**МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРИСАДКИ К СМАЗОЧНЫМ МАСЛАМ****Камала Алекпер кызы Салманова<sup>1</sup>, Саадат Мовсум кызы Велиева<sup>2</sup>**<sup>1</sup>Азербайджанский Государственный Педагогический Университет<sup>2</sup>Институт химии присадок им. А.М. Кулиева НАН Азербайджана

E-mail: salmanovakama@mail.ru

*Для расширения сырьевой базы производства сульфонатных присадок к смазочным маслам и повышения эффективности действия исследована возможность их получения на основе смеси нефтяного масла и алкилфенола, синтезированного с применением олигомеров этилена фракции C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>. Показано, что при сульфировании смешанного сырья выход сульфокислот составляет 95%, содержание кислого гудрона ниже, чем при сульфировании нефтяного масла на 35-40%. Исследовано влияние соотношения ингредиентов в исходной смеси на содержание активного вещества и другие показатели нейтрального сульфоната и установлено, что для получения присадок требуемого качества оптимальным является соотношение нефтяное масло : алкилфенол, равное 1.5 : 1.*

*Полученные сульфонаты имеют мицеллярное строение. Их свойства изучены стандартными лабораторными методами в масле М-11 в концентрации 5% и сравнивались с соответствующими свойствами зарубежных присадок ОЛОА 246В (нейтральная) и Хайтек 6060М (среднещелочная). Состав и строение сульфонатов исследованы методами элементного анализа и ИК-спектроскопии. Результаты предварительных испытаний показали, что разработанные нейтральная и среднещелочная полусинтетические сульфонаты кальция обладают высокими физико-химическими и функциональными свойствами. В отличие от известных аналогов полученные присадки, проявляя многофункциональность действия наряду с моющие – диспергирующими свойствами также значительно улучшают противокоррозионные свойства и стабильность против окисления смазочных масел. Сравниваемые присадки близки по моющим свойствам, а по остальным функциональным свойствам разработанные сульфонаты превосходят аналогов.*

*Высокая эффективность полусинтетических сульфонатов позволяет использовать их при составлении пакета присадок для современных моторных масел.*

**Ключевые слова:** нефтяное сырье, алкилфенол, полусинтетические сульфонаты, эффективность полумоющего действия, моюще-диспергирующие свойства

**ВВЕДЕНИЕ**

В настоящее время в нефтеперерабатывающей промышленности развитых стран мира наиболее важное место отводится увеличению производства высококачественных моторных масел, отвечающих требованиям современной и перспективной техники, за счет широкого применения высокоэффективных присадок различного функционального действия, к числу которых относятся нефтяные и синтетические алкиларилсульфонаты с различным уровнем щелочности [1,4]. Основными функциональными свойствами присадок такого типа является их моюще-диспергирующая эффективность и способность нейтрализовать продукты окисления масла, образующиеся в процессе работы двигателя и тем самым уменьшить количество отложений на его двигателях.



Ведущие зарубежные компании в области разработки моторных масел успешно применяют нейтральные и высокощелочные сульфонаты на основе нефтяного и синтетического сырья в составе пакета присадок к маслам различного назначения [3]. В последние годы исследовательские лаборатории этих компаний проводят работы по созданию новых сверхщелочных сульфонатов кальция и магния с щелочностью 400-500 мг КОН/г с улучшенными эксплуатационными свойствами [5-7].

В связи с этим актуальность приобретают исследования по получению экологически безопасных моющих – диспергирующих присадок указанного типа, которые в малых концентрациях одновременно улучшали бы несколько свойств смазочных масел, т.е. многофункциональных.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

С целью расширения ассортимента сульфонатных присадок и повышения их эффективности действия в настоящей работе осуществлен их синтез на основе смеси нефтяного и синтетического сырья. В качестве нефтяного сырья использовано масло М-8 из смеси бакинских нефтей, содержащее 17% легких и средних алкилароматических углеводородов. Синтетическим сырьем являлся алкилфенол, полученный алкилированием фенола олигомерами этилена фракции  $C_{10}-C_{14}$  в присутствии цеолитсодержащего катализатора по методу [7] и имеющий следующие физико-химические показатели: плотность при  $20^{\circ}C$  – 901,8 кг/м<sup>3</sup>; показатель преломления  $n_D^{20}$  – 1.4995; вязкость при  $100^{\circ}C$  – 9,7 мм<sup>2</sup>/с; молекулярная масса – 360.

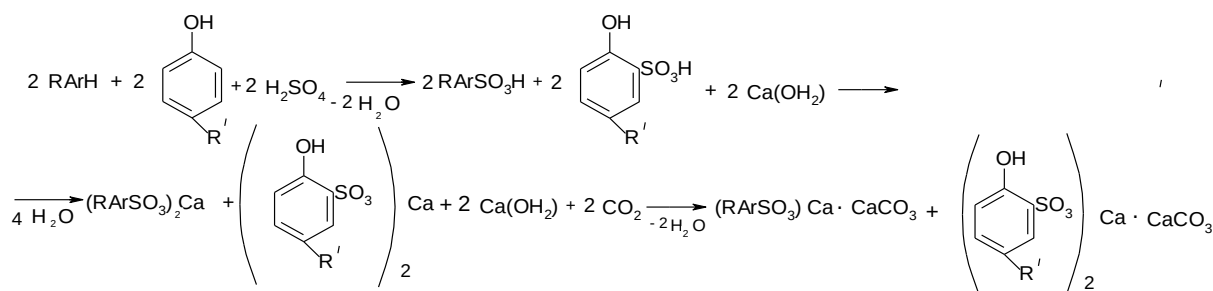
Смесь нефтяного масла и алкилфенола сульфировали 98% - ной серной кислотой при температуре  $35-40^{\circ}C$  в течение 2 ч в двух стадиях с отделением кислого гудрона. Содержание сульфокислот в продукте сульфирования составляет 95%, а выход кислого гудрона при этом на 35-40% ниже, чем при сульфировании нефтяного масла.

Нейтрализацию смеси образующихся нефтяных и синтетических алкилароматических сульфокислот осуществляли 20%-ным водным раствором гидроксида кальция при температуре  $75-80^{\circ}C$  в течение 3 ч до слабощелочной реакции. Затем температуру повышали до  $125-130^{\circ}C$  для выпаривания реакционной воды и выдерживали при этой температуре 3ч. Полученный продукт растворяли в октане, центрифугированием отделяли механические примеси и отгоняли растворитель. Выход нейтрального сульфоната 90%.

Известно, что для получения среднещелочных присадок с требуемыми показателями качества и вязкостно-температурными свойствами исходные нейтральные сульфонаты должны содержать 35-38% мас. активного вещества, которое в свою очередь зависит от состава исходного сырья. Учитывая это, исследовано влияние соотношения нефтяного и синтетического сырья в исходной смеси на содержание активного вещества и другие физико-химические показатели получаемых нейтральных сульфонатов и установлено, что оптимальным является соотношение масло:алкилфенол, равное 1,5:1.

Карбонатацией нейтрального сульфоната диоксидом углерода в присутствии избытка гидроксида кальция, промотора – метанола, масла-разбавителя, растворителя – толуола при температуре  $40-45^{\circ}C$  в течение 1 ч получена среднещелочная присадка типа С-150.

Синтез нейтральной и среднещелочной присадок осуществляли по следующей схеме:



RarH - алкилароматические углеводороды масла R – C<sub>20</sub> – C<sub>40</sub>

R' - C<sub>10</sub> – C<sub>14</sub>

Состав и строение сульфонов подтверждены методами элементного анализа и ИК-спектроскопии. Содержание активного вещества в присадках определяли методом жидкостной адсорбционной микрохроматографии. ИК спектры регистрировали на спектрометре ИК Фурье NICOLET IS-10 американского производства (спектральный диапазон 400-4000 см<sup>-1</sup>). Содержание кальция определяли на металл-анализаторе МР- 4200AES. В ИК спектрах сульфонов присутствуют полосы поглощения в области 1029-1080 и 11680-1248 см<sup>-1</sup>, возникающие в результате валентных симметричных и асимметричных колебаний связей S=O группы SO<sub>3</sub>, полосы в области 3086-3642 см<sup>-1</sup> обусловлены валентными колебаниями группы OH. Наиболее характерным для спектра среднещелочного сульфоната является присутствие полос в области 865-935 и 1378-1456 см<sup>-1</sup>, относящихся к колебаниям иона карбоната CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (рис.1). Содержание кальция в присадках 2,1 и 5,5 %.

Исследование физико-химических и функциональных свойств полученных присадок проводили стандартными лабораторными методами[9]. Моющие свойства определяли на установке ПЗВ по ГОСТ 5726-2013, диспергирующие свойства - при 250 °С по методике, описанной в работе [10], противокоррозионные свойства – на приборе ДК-НАМИ при 140 °С в течение 25 ч по ГОСТ 20502-75, стабильность против окисления – на приборе ДК-НАМИ в течение 30 ч при 200 °С по ГОСТ 11063-77. Стабильность коллоидной дисперсии среднещелочного сульфоната оценивали по методу [11], заключающемуся в разложении присадок в присутствии 15% воды при 110 °С в течение 4 ч. Стабильность коллоидной дисперсии устанавливали по уменьшению щелочности присадки, выраженной в % от исходной.

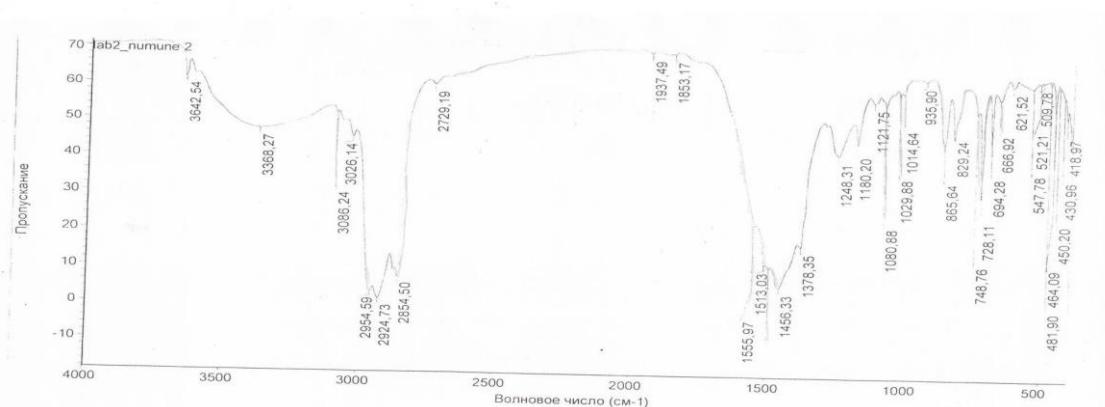


Рисунок 1. ИК-спектр среднещелочного сульфоата



## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные присадки ПСК<sub>ф</sub> (нейтральная), ПС-150<sub>ф</sub> (среднещелочная) представляют собой вязкие жидкости темно-коричневого цвета, хорошо растворимые в минеральных маслах. Свойства синтезированных присадок сравнивали соответствующими свойствами зарубежных аналогов – нейтрального сульфоната ОЛОА-246В и среднещелочной присадки Хайтек 6060М, испытанных в аналогичных условиях. Разработанные присадки имеют характерную для сульфонатов мицелярную структуру. Они характеризуются высокими физико-химическими и функциональными свойствами. Являясь многофункциональными присадками, они одновременно улучшают моющие, диспергирующие, противокоррозионные свойства и стабильность против окисления смазочных масел. Результаты лабораторных испытаний представлены в таблице 1, из которой видно, что сравниваемые присадки близки по моющим свойствам.

Таблица 1.

Физико-химические и функциональные свойства сульфонатных присадок

| Показатели                                                           | Сульфонатные присадки |            |                     |              |
|----------------------------------------------------------------------|-----------------------|------------|---------------------|--------------|
|                                                                      | ПСК <sub>ф</sub>      | ОЛОА- 246В | ПС-150 <sub>ф</sub> | Хайтек 6060М |
| Щелочное число, мг КОН/г                                             | 26                    | 23         | 151                 | 142          |
| Массовая доля активного вещества, %                                  | 45                    | 41         | 30,1                | 29           |
| Зольность сульфатная, %                                              | 8,9                   | 8,6        | 23,2                | 23,1         |
| Массовая доля механических примесей, %                               | 0,05                  | 0,1        | 0,04                | 0,08         |
| Моющие свойства на установке ПЗВ, баллы *                            | 0,5                   | 0,5        | 0                   | 0,5          |
| Диспергирующая способность при 250 °С, % *                           | 45                    | 40         | 70                  | 60           |
| Коррозия на свинце, г/м <sup>2</sup> *                               | 58                    | 95         | 43                  | 80           |
| Стабильность по индукционному периоду осадкообразования: осадок, % * | 0                     | 3,2        | 0,4                 | 0,9          |
| Стабильность коллоидной дисперсии, %                                 | -                     | -          | 79                  | 76           |

\*Масло М-11 с 5% присадки

По остальным функциональным свойствам разработанные сульфонаты превосходят аналогов. Так, диспергирующая способность при 250 °С присадок ПСК<sub>ф</sub> и ПС-150<sub>ф</sub> составляет 45 и 70%, в то время для присадок ОЛОА - 246В и Хайтек 6060М эти показатели равны 40 и 60%. При введении в масло М-11 опытных присадок в концентрации 5% коррозионность на свинце масла снижается от 180 до 58-43 г/м<sup>2</sup> соответственно.

Стабильность коллоидной дисперсии к действию воды у присадки ПС-150ф составляет 79%, что выше по сравнению с присадкой Хайтек 6060М (76%).

Выявленная многофункциональность и высокая эффективность разработанных присадок объясняется наличием в их структуре алкилфенольного и сульфонатного фрагментов и их внутримолекулярным синергизмом.

Использование полусинтетического сырья позволяет значительно снизить выход трудноутилизируемого отхода – кислого гудрона на стадии сульфирования и улучшить экологические показатели процесса получения присадок, а также повысить эффективность их действия.

## ВЫВОДЫ

На основе смеси нефтяного масла и алкилфенола разработаны эффективные сульфонатные присадки с многофункциональными свойствами, отвечающие современным требованиям.

Высокая эффективность полусинтетических сульфонатов позволяет использовать их в составе современных моторных масел в меньших концентрациях по сравнению с товарными присадками и достичь экономического эффекта.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Выражаю благодарность сотрудникам лаборатории «Смазочно-охлаждающих композиций» ведущему научному сотруднику Кулалиеву И.Д., инженеру Садирзаде И.А., и ученому секретарю Института Химии Присадок к.х.н Сафаровой М.Р за участие в публикации данной статьи.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Садыхов К.И. Нефтяные и синтетические сульфонатные присадки к моторным маслам / К.И.Садыхов. - Баку: Элм, - 2006. - 180 с.
2. Суховерхов В.Д., Василькевич И.М. Современные аспекты производства и применения масел и присадок к ним // -Москва: Мир нефтепродуктов, - 2008, № 6, - с. 31-34.
3. Фиалко В.М. Импортозамещение в области присадок к маслам // -Москва: Мир нефтепродуктов, - 2013, № 2, - с. 40-43.
4. Бартко, Р.В., Золотов, В.А., Михин, В.И., Пакет присадок к моторным маслам и масло, его содержащее, 2600325С1, Патент России / Бартко, Р.В., Золотов, В.А., Михин, В.И. -2016.
5. Magnesium sulfonate, EP 3339403A1, European patent-2018.
6. Способ получения синтетических сульфонатных присадок к моторным маслам, 272 8713, Патент России-2020.
7. Агаев, А.Н. Синтез маслорастворимых многофункциональных сульфонатных присадок на основе низкомолекулярных алкилфенолов / Велиева., Зейналова, Н.Н., Кулалиев, И.Д // Журнал прикладной химии, -Москва: - 2012. Т.85. Вып.1,- с. 89-92.



8. Магеррамов, А.М., Садыхов, К.И., Агаев, А.Н., Магеррамов, М.Н. Цеолитсодержащие катализаторы в экологически чистом производстве сульфонатных присадок к смазочным маслам // Материалы Азербайджано-Российского симпозиума с международным участием «Катализ в решении проблем нефтехимии и нефтепереработки». – Баку: - 28-30 сентября, - 2010, - с. 216-217.
9. Масла. Смазки. Присадки / Нефтепродукты, М.: Стандарты, -1987. с. 144-147.
10. Физико-химия диспергирующих присадок к маслам / О.Л.Главати. - Киев: Наукова думка, - 1989. - 183 с.
11. Аль-Вахаиб, Х., Ибрагим, В.К., Абдулазиз, Б.С. Исследование коллоидной стабильности высокощелочных сульфонатных присадок // -Москва: Химия и технология топлив и масел, - 1988, №10, с. 20 – 21.

## SÜRTKÜ YAĞLARINA ÇOXFUNKSIYALI AŞQARLAR

K.Ə. Salmanova, S.M. Vəliyeva

Sürtkü yağlarına əlavə edilən sulfonat aşqarlarının xammal çeşidini genişləndirmək və təsir effektini artırmaq məqsədi ilə onların neft yağı və oligomer etilenin  $C_{10}$ – $C_{14}$  fraksiyasının iştirakı ilə alınan alkilfenol qarışığı əsasında sintezinin mümkünlüyü öyrənilmişdir. Göstərilmişdir ki, qarışıq xammalın sulfolaşması zamanı alınan sulfoturşuların çıxımı 95% təşkil edir, turş qudrunun miqdarı isə neft yağlarının sulfolaşmasında nisbətən 35-40 % aşağıdır. İlk qarışıqda inqrediyentlərin nisbətinin aktiv maddənin miqdarına və neytral sulfonatın başqa göstəricilərinə təsiri öyrənilmiş və müəyyən edilmişdir ki, tələblərə cavab verən aşqarların alınması üçün neft yağı ilə alkilfenolun nisbəti 1.5 : 1 olmalıdır.

Alınmış sulfonatlar mitselyar quruluşa malikdir. Onların xassələri standart laboratoriya üsullarla 5% qatılıqda M-11 yağında öyrənilmiş və xarici aşqarların OLOA -246 B (neytral) və Xaytek 6060M (orta qələvili) uyğun xassələri ilə müqayisə edilmişdir. Sulfonatların quruluşu və tərkibi İQ spektroskopiya və element analizi üsulları ilə öyrənilmişdir. İlk sınaqların nəticələri göstərmişdir ki, yaradılmış neytral və orta qələvili yarım sintetik kalsium sulfonatları yüksək fiziki-kimyəvi və funksional xassələrə malikdir. Məlum analoqlardan fərqli olaraq alınmış aşqarlar çoxfunksiyalı təsirə malik olub, yuyucu-dispersedici xassələrlə yanaşı sürtkü yağlarının korroziyaya və oksidləşməyə qarşı stabillik xassələrini yüksəldir. Müqayisə olan aşqarların yuyucu xassələri bir birinə yaxındır, amma başqa funksional xassələrə görə yaradılmış sulfonatlar analoqlardan üstündür.

Yarım sintetik sulfonatların yüksək təsir effektliyi onların müasir motor yağlarının yaradılmasında istifadə edilən aşqarlar paketində tətbiqini mümkün edir.

**Açar sözlər:** *neft xammalı, alkilfenol, inqrediyentlər, yarım sintetik sulfonatlar, polifunksional təsir effektliyi, yuyucu- dispersedici xassələr*

## MULTIFUNCTIONAL ADDITIVES FOR LUBRICATING OILS

K.A. Salmanova, S.M. Veliyeva

To expand the raw material base for the production of sulfonate additives for lubricating oils and increase the efficiency of their action, the possibility of obtaining them based on a mixture of petroleum oil and alkylphenol synthesized using ethylene oligomers of the C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub> fraction was studied. It is shown that during sulfonation of mixed raw materials the yield of sulfonic acids is 95%, the content of acid tar is lower than during sulfonation of petroleum oil by 35-40%. The influence of the ratio of ingredients in the initial mixture on the content of the active substance and other indicators of the neutral sulfonate was studied, and it was found that the ratio of petroleum oil : alkylphenol, equal to 1.5 : 1, is optimal for obtaining additives of the required quality.

The resulting sulfonates have a micellar structure. Their properties were studied by standard laboratory methods in M-11 oil at a concentration of 5% and compared with the corresponding properties of foreign additives OLOA 246B (neutral) and Hitech 6060M (medium alkaline). The composition and structure of sulfonates were studied by elemental analysis and IR spectroscopy. The results of preliminary tests showed that the developed neutral and medium alkaline semi-synthetic calcium sulfonates have high physicochemical and functional properties. Unlike well-known analogues, the additives obtained, showing multifunctionality of action, along with detergent and dispersant properties, also significantly improve the anti-corrosion properties and oxidation stability of lubricating oils. Compared additives are similar in detergent properties, and in other functional properties, the developed sulfonates are superior to analogues.

The high efficiency of semi-synthetic sulfonates allows them to be used in the preparation of an additive package for modern motor oils.

**Keywords:** *crude oil, alkylphenol, semi-synthetic sulfonates, efficiency of semi-functional action, detergent-dispersant properties*