

УДК 665.7.038.2.665.765

DOI 10.54758/16801245\_2021\_21\_4\_21

**МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРИСАДКИ К СМАЗОЧНЫМ МАСЛАМ**<sup>1</sup>МАМЕДОВА ПАРВИН ШАМХАЛ ГЫЗЫ<sup>2</sup>ВЕЛИЕВА СААДАТ МОВСУМ ГЫЗЫ<sup>3</sup>КУЛАЛИЕВ ИКРАМ ДЖАННАТАЛИ ОГЛУ<sup>4</sup>САДИРЗАДА ИНАРА АЛИГЕЙДАР ГЫЗЫ<sup>5</sup>САЛМАНОВА КАМАЛЯ АЛЕКПЕР ГЫЗЫ*Институт химии присадок НАН Азербайджана, Баку**1-д.х.н., профессор, 2- к.т.н., в.н.с., доцент,**3- к.т.н., в.н.с., 4- н.с., 5- докторант**[aki05@mail.ru](mailto:aki05@mail.ru)*

**Ключевые слова:** нефтяные масла, алкилфенолы, продукт конденсации, присадки, многофункциональность, полусинтетические сульфонаты.

Разработана упрощенная технология получения моюще-диспергирующих присадок сульфонатного типа на основе смеси нефтяного масла и продуктов совместной конденсации технического додесилфенола и алкил(C<sub>18</sub>-C<sub>30</sub>) фенола с формальдегидом. Полученные средне- и высокощелочные полусинтетические сульфонаты кальция обладают высокими физико-химическими и функциональными свойствами и превосходят товарные нефтяные сульфонаты С-150 и С-300, а также зарубежные аналоги – присадки Хайтек 6060М и Коноко С-300. В отличие от аналогов разработанные сульфонаты в качестве многофункциональных присадок значительно улучшают моющие, диспергирующие, противокоррозионные свойства, стабильность против окисления смазочных масел и могут быть использованы при создании пакетов присадок для современных моторных масел.

Увеличение объемов производства высококачественных моторных масел обуславливает необходимость разработки новых высокоэффективных присадок различного функционального назначения. Среди широкого ассортимента этих присадок важное практическое значение имеют сульфонатные присадки с различным уровнем щелочности, вырабатываемые на основе нефтяных масел и синтетических алкилароматических масел [1,2]. Основными функциональными свойствами присадок такого типа является их моюще-диспергирующая эффективность, способность нейтрализовать продукты окисления масла, образующиеся в процессе работы двигателя, и тем самым уменьшать количество отложений на его деталях. В течении ряда лет зарубежные фирмы в области разработки моторных масел успешно применяют сульфонатные присадки в составе композиций присадок к маслам различного назначения [3].

Актуальной проблемой является разработка нового поколения экологически безопасных эффективных присадок сульфонатного типа, которые в малых концентрациях одновременно улучшают несколько свойств смазочных масел, т.е многофункциональных.

**Цель работы.** Синтез многофункциональных сульфонатных присадок с улучшенными экологическими свойствами на основе смеси нефтяного и синтетического сырья и исследование их влияния на свойства смазочных масел.

**Методы решения.** Использование смешанного сырья позволяет упростить технологию производства сульфонатов, повысить выход, расширить функции, увеличить эффективность присадок, а также значительно снизить выход кислого гудрона на стадии сульфирования.

В качестве исходного нефтяного сырья использовано масло М-8 из смеси бакинских нефтей, содержащие 17% легких и средних алкилароматических углеводородов. Синтетическим алкилароматическим компонентом служил продукт совместной конденсации технического додецилфенола и алкил(C<sub>18</sub>-С<sub>30</sub>)фенола с формальдегидом.

Додецилфенол вырыбатывается с применением тетрамеров пропилена, имеет следующие физико-химические показатели: плотность при 20<sup>0</sup>С, кг/м<sup>3</sup> – 924,6; показатель преломления  $n_D^{20}$  – 1.5040; молекулярная масса – 260; температура вспышки - 150<sup>0</sup>С.

Алкил(C<sub>18</sub>-С<sub>30</sub>)фенол получен алкилированием фенола олигомерами пропилена фракции С<sub>18</sub>-С<sub>30</sub> в присутствии цеолитсодержащего катализатора по известной методике [4], в условиях, обеспечивающих наибольший выход моноалкилпроизводных. Выход алкилфенола составляет 78%; молекулярная масса – 589; показатель преломления  $n_D^{20}$  – 1.4870; плотность при 20<sup>0</sup>С, кг/м<sup>3</sup> – 883,9.

Совместную конденсацию алкилфенолов с формальдегидом проводили в кислой среде при температуре 96-98<sup>0</sup>С в течение 1 ч известным методом [5] до стадии образования метилен-бис-алкилфенолов. Количество 37%-ного раствора формальдегида, необходимого для конденсации, составляет 20% мас. Расход катализатора (соляной кислоты) - 0.5% мас. Процесс конденсации контролировали по показателю преломления реакционной массы.

Масло М-8 и продукт конденсации смешивали в массовом соотношении 70:30, 60:40, 50:50 в растворе октана и подвергали сульфированию 98%-ной серной кислотой при температуре 35-40<sup>0</sup>С в две стадии. При этом значительно снижается выход кислого гудрона (на 30-35%). Нейтрализацию смеси образующихся сульфокислот осуществляли 20%-ным водным раствором гидроксида кальция при 70-75<sup>0</sup>С в течение 5 ч до слабощелочной реакции. Затем температуру повышали до 125-130<sup>0</sup>С для удаления реакционной воды и выдерживали при этой температуре 3 ч. Полученный продукт растворяли в октане, центрифугированием отделяли механические примеси и отгоняли растворитель. Физико-химические свойства нейтральных сульфонов, полученных при различных соотношениях ингредиентов, представлены в табл.1. Как видно из приведенных данных, оптимальная добавка продукта конденсации к нефтяному маслу находится в пределах 30- 40% и дальнейшее увеличение его количества приводит к повышению вязкости и увеличению содержания механических примесей в присадках.

Карбонатацией нейтрального сульфоната диоксидом углерода в присутствии избытка гидроксида кальция, промотора – метанола, масла-разбавителя, растворителя – толуола при температуре 40-45<sup>0</sup>С в течение 1 ч получены средне- (типа С-150) и высокощелочные (типа С-300) присадки.

Таблица 1

Физико-химические свойства нейтральных сульфонатных присадок

Исходное сырье, состоящее из смеси, % мас		Выход нейтрального сульфоната, % мас к исходной смеси	Щелочное число, мг КОН/г	Массовая доля, %	
масло М-8	продукт конденсации			сульфоната кальция	механических примесей
70	30	89	20.5	40.7	0.04
60	40	92	22.4	45.9	0.05
50	50	94	24.0	49	0.1
масло М-8		69	13.5	12	0.8

Состав и структура сульфонов подтверждены методами элементного анализа и ИК-спектроскопии. Содержание кальция определяли на металл-анализаторе MP- 4200AES. ИК спектры снимали на спектрометре NICOLET IS-10. Содержание активного вещества в присадках определяли методом жидкостной адсорбционной микрохроматографии.

В ИК спектрах сульфонов присутствуют полосы поглощения в области 1050-1070 и 1160-1250 см<sup>-1</sup>, возникающие в результате валентных симметричных и асимметричных колебаний связей S=O группы SO<sub>3</sub>. Наиболее характерным для спектров щелочных сульфонов является присутствие полос в области 850-880 и 1400-1500 см<sup>-1</sup>, относящихся к колебаниям иона карбоната CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>.

Исследование физико-химических и функциональных свойств присадок проводили стандартными лабораторными методами [6]. Моющие свойства определяли на установке ПЗВ по ГОСТ 5726-2013, диспергирующие свойства - при 250<sup>0</sup>С по методике, описанной в работе [7], противокоррозионные свойства – на приборе ДК-НАМИ при 140<sup>0</sup>С в течение 25 ч по ГОСТ 20502-75, стабильность против окисления – на приборе ДК-НАМИ в течение 30 ч при 200<sup>0</sup>С по ГОСТ 11063-77. Стабильность коллоидной дисперсии щелочных сульфонов оценивали по методу, заключающемуся в разложении присадок в присутствии 15% воды при 110<sup>0</sup>С в течение 4 ч [8]. Стабильность коллоидной дисперсии устанавливали по уменьшению щелочности присадки, выраженной в % от исходной.

Полученные присадки ПСК<sub>пк</sub> (нейтральная), ПС-150<sub>пк</sub> (среднещелочная) и ПС-300<sub>пк</sub> (высокощелочная) представляют вязкие жидкости темно-коричневого цвета, характеристики которых показаны в табл. 2, 3 и 4. Там же для сравнения представлены аналогичные показатели товарных нефтяных сульфонов С-150 и С-300, а также зарубежных аналогов – присадок ОЛОА 246В, Хайтек 6060М и Коноко С-300, испытанных в аналогичных условиях. Синтезированные присадки имеют характерную для сульфонов мицеллярную структуру. Они обладают высокими физико-химическими и функциональными свойствами. При введении разработанных присадок в масло М-11 в концентрации 5% значительно улучшаются его моющие, диспергирующие, нейтрализующие, противокоррозионные свойства и стабильность против окисления.

**Таблица 2.**

*Характеристики нейтральных сульфонатных присадок*

Показатели	Нейтральные сульфонаты		
	ПСК <sub>пк</sub>	НСК	ОЛОА 246 В
Выход, % к исходному сырью	92	70	-
Щелочное число, мг КОН/г	22,4	16,5	23
Массовая доля, %			
сульфоната кальция	45,9	40,1	41,1
кальция	2,3	2	-
механических примесей	0,05	0,09	0,1
Зольность сульфатная, % мас	8,9	8,3	8,6
Моющие свойства на установке ПЗВ, баллы*	0,5	0,5	0,5
Диспергирующая способность при 250 <sup>0</sup> С, %*	45	40	40
Стабильность по индукционному периоду осадкообразования, осадок, %	0,9	3,5	-

\*Масло М-11 с 5% присадки

Сопоставление свойств присадок показало, что нейтральный полусинтетический сульфонат имеет более высокое содержание активного вещества, меньшее содержание механических примесей и лучшие диспергирующие свойства по сравнению с соответствующим нефтяным сульфонатом кальция НСК, полученным по сложной и многостадийной технологии, и присадкой ОЛОА 246В. Кроме того, полученная присадка в

отличии от аналогов проявляет антиокислительные свойства. Синтезированные средне- и высокощелочные присадки по моющим свойствам находятся на одном уровне с товарными присадками С-150 и С-300, а по диспергирующим, противокоррозионным свойствам и стабильности против окисления превосходят их.

Таблица 3.

Характеристики среднещелочных сульфонатных присадок

Показатели	Среднещелочные сульфонатные присадки		
	ПС-150 <sub>пк</sub>	С-150	Хайтек 6060М
Щелочное число, мг КОН/г	153	151	142
Массовая доля сульфоната кальция, %	33,2	31,5	30,1
Зольность сульфатная, %	23,7	22,8	23,1
Массовая доля механических примесей, %	0,04	0,08	0,05
Моющие свойства на установке ПЗВ, баллы *	0	0	0,5
Диспергирующая способность при 250 °С, % *	70	60	60
Коррозия на свинце, г/м <sup>2*</sup>	58	79	85
Стабильность по индукционному периоду осадкообразования: осадок, % *	0,4	0,7	0,9
Коллоидная стабильность, %	80	75	76

\*Масло М-11 с 5% присадки

Таблица 4.

Характеристики высокощелочных сульфонатных присадок

Показатели	Высокощелочные сульфонатные присадки		
	ПС-300 <sub>пк</sub>	С-300	Коноко С-300
Щелочное число, мг КОН/г	309	303	300
Массовая доля сульфоната кальция, %	32,1	30,9	33
Зольность сульфатная, %	44,0	42,9	41,4
Массовая доля механических примесей, %	0,06	0,09	-
Моющие свойства на установке ПЗВ, баллы *	0	0	0
Диспергирующая способность при 250 °С, % *	77	70	70
Коррозия на свинце, г/м <sup>2*</sup>	47	90	42
Стабильность по индукционному периоду осадкообразования: осадок, % *	0,1	0,3	-
Коллоидная стабильность, %	95	90	91

\*Масло М-11 с 5% присадки

Так, диспергирующие свойства присадок ПС-150<sub>пк</sub> и ПС-300<sub>пк</sub> составляют 70 и 77% соответственно, в то время как для присадок С-150 и С-300 эти показатели равны 60 и 70%. При введении в масло М-11 разработанных полусинтетических сульфонатов в концентрации 5% коррозионность масла снижается от 180 до 58-47 г/м<sup>2</sup>, а для нефтяных сульфонатов до 90-79 г/м<sup>2</sup>. Полученные результаты свидетельствуют о том, что новые модификации сульфонатных присадок по некоторым показателям качества превосходят зарубежных аналогов. Коллоидная стабильность к действию воды опытных присадок ПС-150<sub>пк</sub> и ПС-300<sub>пк</sub> составляет 80 и 95% соответственно, а для присадок Хайтек 6060М и Коноко С-300 эти показатели равны 76 и 91%.

Наблюдаемая многофункциональность и высокая эффективность разработанных присадок объясняется наличием в их структуре алкилфенольного фрагмента в сочетании с сульфогруппой и их внутримолекулярным синергизмом.

Следует также отметить, что в процессе получения предложенных сульфонов значительно снижается образование кислого гудрона (на 15-20%), увеличивается выход целевых продуктов и улучшаются их показатели.

Таким образом, показана возможность получения эффективных многофункциональных присадок с различной щелочностью на основе смеси нефтяного масла и продуктов конденсации додецил и алкил(C<sub>18</sub>-C<sub>30</sub>) фенола с формальдегидом. Разработанные полусинтетические сульфонаты могут быть использованы в качестве моюще-диспергирующего компонента при создании моторных масел, работоспособных в жестких условиях.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Садыхов К.И. Нефтяные и синтетические сульфонатные присадки к моторным маслам. – Баку: Элм, –2006, –180 с.
2. Суховерхов В.Д., Василькевич И.М. Современные аспекты производства и применения масел и присадок к ним // Мир нефтепродуктов. –2008, –№ 6, –С. 31-34
3. Фиалко В.М. Импортзамещение в области присадок к маслам. // Мир нефтепродуктов. – 2013, –№ 2, –с. 40-43.
4. 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.
5. Кулиев А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам. –Л.: Химия, –1985, – 312 с.
6. Нефтепродукты: Масла. Смазки. Присадки. –М.: Стандарты, –1987. –ч. 3, –с. 144-147.
7. Главати О.Л. Физико-химия диспергирующих присадок к маслам. –Киев: Наукова думка, –1989, –183 с.
8. Велиева С.М., Зейналова Н.Н., Кулалиев И.Д., Агаев А.Н. Исследование коллоидной стабильности гидроксилалкилбензилсульфонатных присадок //Азербайджанское Нефтяное Хозяйство. – 2011, –№2, –С. 60-63.
9. Sürtkü yağlarına külsüz aşqarlar / P. Ş. Q. Məmmədova, S. M. Q. Vəliyeva, İ. C. O. Güləliyev, Z. Q. Q. Soltanova // SDU. Elmi xəbərlər. Təbiət və texniki elmlər bölməsi. – 2020. – Vol. 20. – No 4. – P. 25-29. <https://elibrary.ru/item.asp?id=44600575>

### XÜLASƏ

#### **ÇOXFUNKSIYALI AŞQARLAR SÜRTKÜ YAĞLARINA ƏLAVƏ KİMİ**

*Məmmədova P.Ş, Vəliyeva S.M, Güləliyev İ.C,  
Sədizadə İ.Ə., Salmanova K.Ə*

*Açar sözlər: neft yağları, alkilfenollar, kondensasiya məhsulu, çoxfunksiyalılıq, yarım sintetik sulfonatlar.*

Mineral yağın texniki dodesilfenolun alkil(C<sub>18</sub> - C<sub>30</sub>) fenolla birgə kondensləşmə məhsulunun qarışığı əsasında sulfonat tipli yuyucu-dispersedici aşqarların nisbətən sadə alınma texnologiyası işlənilib-hazırlanmışdır. Alınmış orta və yüksək qələvili yarım sintetik kalsium sulfonatları yüksək fiziki-kimyəvi və funksional xassələrə malik olub, neft mənşəli əmtəə C-150 və C-300 aşqarlarından və xarici analoqlar olan Hitec 6060M və Conoco C-300 sulfonatlarından üstündür. Analohlardan fərqli olaraq yaradılmış çoxfunksiyalı aşqarlar sürtkü yağlarının yuyucu, dispersedici, korroziyaya və oksidləşməyə qarşı xassələrini

əhəmiyyətli dərəcədə yüksəldir və müasir motor yağlarının hazırlanmasında aşqarlar paketinin tərkibində istifadə edilə bilər.

**SUMMARY**  
**MULTIFUNCTIONAL ADDITIVES FOR LUBRICATING OILS**

*Mammadova P.Sh., Valiyeva S.M., Gulaliyev I.J.*  
*Sadirzadeh I.A., Salmanova K.A*

**Key words:** *petrol oils, alkylphenols, condensation product, additives, multifunctionality, semi synthetic sulfonates.*

A simplified technology has been developed for obtaining sulfonate-type detergent-dispersant additives based on a mixture of petroleum oil and the products of condensation of technical dodesylphenol and alkyl(C<sub>18</sub>-C<sub>30</sub>)phenol with formaldehyde. The obtained medium- and high-alkaline semi-synthetic calcium sulfonates have high physico-chemical and functional properties and are superior to commercial oil sulfonates S-150 and S-300, as well as foreign analogues - additives HiTech 6060M and Konoko S-300. In contrast to analogs, the developed sulfonates as multifunctional additives significantly improve detergent, dispersant, anticorrosive properties, stability against oxidation of lubricating oils and can be used to create additive packages for modern engine oils.

Daxilolma tarixi:	İlkin variant	12.11.2021
	Son variant	02.12.2021