

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

«Уфимский государственный нефтяной технический университет»

На правах рукописи

МУХАМЕТЗЯНОВ ИСКАНДЕР ЗИНУРОВИЧ



**ИСТОРИЧЕСКИЕ ЭТАПЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ
ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ОСНОВ ПРОИЗВОДСТВА ПРИСАДОК
К МОТОРНЫМ МАСЛАМ**

Специальности: 5.6.6 – История науки и техники,
1.4.12 – Нефтехимия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор,
член-корреспондент
Российской академии образования
Мовсумзаде Эльдар Мирсамед-оглы

Уфа 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Глава 1	9
История становления и развития производства присадок к моторным маслам	
1.1 Этапы зарождения и производства моторных масел	9
1.2 История создания и производства присадок к моторным маслам	21
1.3 Развитие теоретических методов получения присадок	30
1.4 Подходы и направления развития методов синтеза присадок	33
Выводы по главе 1	39
Глава 2	40
Лабораторные и производственные методы получения и расчетное определение параметров присадок к моторным маслам	
2.1 Лабораторные методы получения присадок	40
2.2 Промышленные методы производства присадок к моторным маслам	47
2.3 Особенности структуры и свойств антимикробных присадок	54
2.4 Особенности структуры и свойств противокоррозионных присадок	57
2.5 Особенности структуры и свойств беззольных присадок	66
2.6 Методы определения параметров присадок к моторным маслам	71
Выводы по главе 2	77
Глава 3	79
Разработка и практическое применение расчетных методов проектирования химико-технологических процессов	
3.1 Обоснование применения квантово-химических расчетов для корреляции строения и структуры присадок к моторным маслам	79
3.2 Анализ эффективности действия противоизносных присадок в моторных маслах на основе квантово-химических расчетов геометрического и электронного строений молекул	83
Выводы по главе 3	107
Заключение	108
Список литературы	109
Приложение	121

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

В настоящее время для получения высококлассных нефтяных масел определяющим фактором является наличие высококачественного сырья и усовершенствованных технологий производства различных присадок. При этом условии производство масел является наиболее рациональным с экономической точки зрения и становится наиболее перспективным направлением в нефтеперерабатывающей промышленности.

Необходимость совершенствования технологии получения оптимальных по составу присадок к моторным маслам для современных и перспективных машин и механизмов предопределяет еще более детальную проработку вопросов рассмотрения процессов действия присадок; выявления закономерностей, характеризующих взаимосвязь между такими элементами, как структура, физико-химические свойства, и положительным эффектом от действия присадок; анализ других компонентов, без которых невозможно разрабатывать теоретические основы направленного синтеза присадок. Определение и выявление процессов воздействия отдельных видов присадок на работу реальных машин и механизмов является достаточно непростой задачей. Для упрощения и снижения трудоемкости при решении данной проблемы более рациональным представляется разработка и использование таких методов, применение которых позволило бы расчетным способом моделировать гарантированные свойства присадок, удовлетворяющих протекающим в реальных машинах и механизмах процессам.

Таким образом, определение стратегии теоретических и практических исследований для разработки расчетных методов моделирования процесса производства присадок к маслам с заданными параметрами является актуальной задачей.

Степень разработанности темы исследования

В диссертационной работе проанализированы труды выдающихся отечественных ученых, таких как А.М. Кулиев, А.М. Данилов, Б.А. Энглин, А.А. Селягина, С.Е. Крейн, П.И. Санин, Т.П. Вишнякова, И. А. Голубева, Э.М. Мовсум-заде и др., в области технологии производства присадок к маслам и топливам.

Несмотря на огромный объем выполненных исследований и полученных результатов в этой области, требуется дальнейшее научное развитие механизма получения присадок к моторным маслам в современных условиях для выявления резервов в вопросе достижения максимального эффекта от внедряемых новых технологий производства.

Соответствие паспорту заявленных специальностей

Тема работы и содержание исследований соответствуют пункту 1 «Исторический анализ становления и развития науки и техники», пункту 13 «История становления и развития промышленных комплексов и других объектов народнохозяйственного значения» паспорта научной специальности: 5.6.6. – «История науки и техники» и пункту 4 «Комплексная переработка нефти и природного газа: производство жидких топлив, масел, мономеров, синтез газа, полупродуктов и продуктов технического назначения (растворители, поверхностно-активные вещества, синтетические присадки и др.)» паспорта научной специальности: 1.4.12. – «Нефтехимия».

Цель работы

На основании исторического анализа определить перспективные направления развития исследований в области теоретических основ производства присадок к моторным маслам и разработать новые подходы к использованию расчетных методов для получения этих продуктов.

Для достижения цели в диссертационном исследовании поставлены следующие задачи:

1. Исторический анализ тенденций развития теоретических исследований и принципов получения, методов оценки свойств присадок моторных масел.

2. Исследование лабораторных и производственных методов получения присадок к моторным маслам.
3. Обоснование целесообразности использования расчетных методов в качестве перспективного направления теоретических исследований в области производства присадок к моторным маслам.
4. Обоснование возможности применения квантово-химических методов для оценки эффективности разрабатываемых присадок к моторным маслам.

Объектом исследований являются процессы получения присадок к моторным маслам

Предметом исследований являются теоретические, методологические и практические вопросы развития и совершенствования химико-технологических процессов переработки нефти.

Методология и методы исследования

Методологической базой исследования послужили работы отечественных и зарубежных ученых и специалистов в области синтеза присадок моторных масел математического моделирования, а также расчетные методы проектирования химико-технологических процессов.

Научная новизна

1. Установлены основные этапы развития и становления производства моторных масел и присадок к ним.
2. На основании результатов исследования исторического развития производства присадок к моторным маслам определены современные задачи и подходы для математического моделирования процессов синтеза присадок.
3. Выявлены закономерности, характеризующие взаимосвязь между структурой, физико-химическими свойствами и положительным эффектом от действия присадок, являющиеся основой для применения квантово-химических исследований при оценке эффективности присадок к моторным маслам.

Теоретическая значимость работы

- установлены тенденции дальнейшего развития процесса производства присадок к моторным маслам;
- выявлены перспективные направления в развитии теоретических принципов получения присадок;
- определены закономерности, характеризующие взаимосвязь между структурой, физико-химическими свойствами и положительным эффектом от действия присадок;
- определены возможности использования квантово-химических исследований для получения присадок с гарантированными свойствами.
- предложен подход по использованию квантово-химических расчетов для анализа и измерения геометрического и электронного строения различных видов присадок к маслам и их влияния на эффективность их действия в моторных маслах.

Практическая значимость работы

Представленная в работе концепция перспективного развития теоретических исследований для производства присадок моторных масел позволяет оптимизировать и диверсифицировать работу предприятия по получению дополнительных видов нефтепродуктов и рекомендована АО «ГАЗПРОМНЕФТЬ-МНПЗ» (г. Москва) своим структурным подразделениям к использованию при планировании и организации технологических процессов переработки нефти.

Материалы диссертационного исследования используются в учебном процессе ФГБОУ ВО УГНТУ при чтении лекций бакалаврам, обучающимся по направлениям 21.03.01 «Нефтегазовое дело» и 18.03.01 «Химическая технология», что позволяет повысить качество освоения студентами теоретического материала, получить соответствующие компетенции для будущей профессиональной деятельности в области переработки нефти и газа.

Предложенный в работе подход к теоретическим и практическим исследованиям для разработки расчетных методов моделирования процесса производства присадок к маслам с заданными параметрами используется в ООО ПКФ «Полипласт» (г. Стерлитамак) для дальнейшего совершенствования процесса прикладного математического обеспечения при оптимизации химико-технологических процессов получения присадок к моторным маслам.

На защиту выносятся:

1. Результаты исследований по анализу тенденций развития теоретических исследований и принципов получения, методов оценки свойств присадок моторных масел, подходов и современных направлений решения проблемы прогнозирования свойств синтезируемых присадок.
2. Выявленные закономерности, характеризующие взаимосвязь между такими элементами, как структура, физико-химические свойства и положительным эффектом от действия присадок, являющиеся основой для формирования процессов моделирования процессов производства присадок.

Степень достоверности и апробация результатов исследования

Представленные в диссертации результаты исследований, выводы и заключения подтверждаются использованием общепризнанных математических моделей, методов расчета и расчетных технологий, научной и нормативно-технической документацией в области синтеза присадок моторных масел, обобщением, подтверждением полученных результатов общеизвестными традиционными методами, применяющиеся в практике производства присадок.

Основные результаты исследований докладывались и получили одобрение на следующих конференциях и семинарах:

- Международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы технических, естественных и гуманитарных наук», Уфа, 2015.
- XXX Международной научно-технической конференции, посвященной памяти академика Академии наук Республики Башкортостан Дилюса Лутфуллича Рахманкулова, Уфа, 2016.

– 69-й научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ, Уфа, 2018.

– Всероссийской научно-практической конференция «Российская нефтепереработка и нефтехимия – проблемы и перспективы», посвященная 100-летию профессора Варфоломеева Д.Ф., Уфа, 2018.

Личный вклад автора состоит:

– в проведении теоретических исследований проблемы моделирования процессов получения присадок моторных масел с заданными параметрами качества;

– в определении методом математической химии физико-химических параметров целого ряда присадок и осуществлении корреляции их химических и практических свойств.

Публикации

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 15 научных трудах, в том числе: 6 статей в ведущих рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК Минобрнауки РФ; 1 статья в рецензируемом журнале, включенном в базу данных Scopus; 1 монография; 6 работ в материалах международных и всероссийских конференций; получен 1 патент Азербайджанской Республики.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 3 глав, заключения и приложения общим объемом 123 страницы машинописного текста, из них основного текста – 120 страниц, 33 таблицы, 17 рисунков, список литературы из 102 наименований.

ГЛАВА 1

ИСТОРИЯ СТАНОВЛЕНИЯ И РАЗВИТИЯ ПРОИЗВОДСТВА ПРИСАДОК К МОТОРНЫМ МАСЛАМ

1.1 Этапы зарождения производства моторных масел

Основателем отечественного производства смазочных и моторных масел является город Баку [41, 48, 50, 54, 68, 69, 88, 94]. Расположенный на территории бывшего СССР, этот город в 1920-е гг. обладал после национализации масляными батареями на заводе «Азнефтяг». Эти батареи представляли собой конструкции кубической формы для получения масляных дистиллятов из мазута. Существовавшие тогда вакуумные кубовые установки были предназначены для производства в основном веретенных и машинных дистиллятов. Простейшая технологическая схема этих установок без ректификационных устройств и трубчатых нагревателей не позволяла по причине разложения масляных фракций эффективно и рационально перерабатывать мазут.

Для устранения этого недостатка в 1930-е гг. на Бакинском нефтеперерабатывающем заводе было начато строительство вакуумных трубчатых установок и установок по кислотной очистке контактным способом с применением отечественного сырья – гумбина [47]. Быстрые темпы строительства позволили уже в 1931–1933 гг. произвести монтаж и запуск в эксплуатацию пяти вакуумных установок фирмы «Алко» (США), что явилось новым этапом в развитии отечественных мазутоперегонных процессов. Такая реконструкция и усложнение технологического процесса позволили существенно снизить объемы переработки на кубовых батареях. Новые вакуумные трубчатые установки позволяли увеличивать глубину отбора и повышать качество масляных дистиллятов, что сразу же отразилось на рациональном использовании сырья.

Параллельно с эксплуатацией вакуумных установок импортных поставок велись работы по проектированию и внедрению в производство отечественных аппаратов. Так, в декабре 1931 г. была запущена в эксплуатацию первая отечественная вакуумная трубчатая установка, разработанная советскими

инженерами М.А. Пэнгу, В.Л. Гурвичем, использование которых к середине 1930-х гг. ежегодно увеличивалось [47].

Рост экономики страны сопровождался постоянным увеличением объемов поставок смазочных и моторных масел потребителю, что сопровождалось наращиванием объемов перегонки мазута. Все эти факторы в совокупности с началом эксплуатации в 1940 г. новых вакуумных трубчатых установок как отечественного, так и иностранного производства, и значительным усовершенствованием технологии переработки мазута повлияли на увеличение в несколько раз объемов промышленного производства смазочных материалов.

После начала Великой Отечественной Войны (ВОВ) по причине прекращения поставок реагентов для очистки масел, значительного сокращения количества квалифицированных работников поставки масел практически полностью прекратились, что соответственно привело к резкому сокращению объемов переработки сырья.

После окончания ВОВ, начиная с 1946 г., все существующие на заводе установки по переработке мазута были подвергнуты глубокой реконструкции и модернизации. Начиная с этого времени, Бакинский НПЗ стал регулярно и в полном необходимом объеме снабжаться необходимыми реагентами: серной кислотой, каустической содой и гумбрином. Такая ситуация способствовала тому, что в 1949 году объем переработки мазута достиг уровня довоенных показателей.

Вместе с этим, военно-политическая ситуация в стране, блокада бакинских нефтепромыслов во время войны способствовали развитию нефтедобывающей отрасли и росту нефтедобычи в восточных регионах страны. Но углеводородное сырье с новых восточных месторождений характеризовалось большим, по сравнению с бакинской нефтью, содержанием серы. Это вынуждало переработчиков искать новые решения по переработке сырья и решать проблемы совершенствования технологических процессов. Реализовать возникшие задачи был призван созданный Центральный институт авиатоплив и масел (ЦИАТИМ), который в дальнейшем был переименован во Всесоюзный научно-

исследовательский институт нефтеперерабатывающей промышленности (ВНИИНП) [47].

В период 1950–1955 гг. Бакинский НПЗ продолжал оставаться главным производителем и поставщиком смазочных и моторных масел, потребность в которых постоянно увеличивалась. Объясняется это невысокими темпами строительства нефтеперерабатывающих заводов, производящих в том числе и моторные масла, в восточных регионах страны. В рамках выявления подходов по увеличению производительности установок по производству масел на Бакинском НПЗ было развернуто движение рационализаторов производства. Например, работниками завода И.А. Шелконоговым, Ш.Ш. Спектор, А.А. Хиндристанлы было предложен и внедрен в производство машинного дистиллята на установке по атмосферной перегонке нефти усовершенствованный технологический режим. Результатом этого внедрения стало увеличение производства машинного дистиллята на 300 т/сут и увеличение глубины переработки мазута до более высокого процента отбора из сырья дистиллята.

Период с 1956 по 1970 гг. характеризуется переработкой нефти на заводе с различными показателями качества. Такая ситуация предусматривала проведение работ и исследований по дальнейшему технологическому и аппаратурному усовершенствованию производства масляных дистиллятов. В 1956 г. на установках типа «Алко» после модернизации была повышена производительность переработки по сравнению с довоенной на 28%. В дальнейшем, в период до 1965 г. продолжалось наращивание мощностей по переработке мазута, достигнув максимума в 1964 г., что превысило уровень 1955 г. на 8,8%. Далее, в 1968 г. была полностью демонтирована установка атмосферной перегонки нефти типа «Баджер» и вместо нее была возведена установка АВТ с производительностью переработки сырья вдвое превышающую прежнюю производительность. Также в этот период была пущена в эксплуатацию новая мазутоперегонная установка мощностью 1300 т/сут, что позволило снизить нагрузку на работу двух других вакуумных установок и получить дистилляты повышенного качества.

Период 1970 гг. характеризуется значительным уменьшением (на 25%) производства масляных дистиллятов, снижением уровня отбора продукта из сырья, что явилось следствием увеличения количества поставок для переработки парафинистых нефтей из других частей страны, характеризующихся пониженным содержанием масляных фракций по сравнению с нефтями нафтенового основания. Такая ситуация требовала от производителей ввода в технологическую схему новых, более дорогих и сложных процессов. К тому во второй половине этого десятилетия спрос потребителей на масла снизился, что привело к значительному сокращению объемов реконструкции установок по перегонке мазута и сосредоточения внимания завода на проведение мероприятий по улучшению качественных показателей работы установок.

Тем не менее, вместе с Бакинским НПЗ параллельно развивалось производство масел и в Башкортостане.

Ново-Уфимский НПЗ (НУНПЗ) являлся одним из крупнейших заводов, относящимся к числу более 6000 крупных предприятий нефтеперерабатывающего комплекса, на котором планировались работы по реконструкции и строительству в первые годы после окончания Великой Отечественной войны (ВОВ).

Планы по строительству объяснялись постоянным наращиванием объемов добычи нефти в Башкирии в послевоенное время (в 1947 г. по сравнению с предыдущим годом добыча нефти возросла почти в полтора раза). Также для обеспечения постоянно нарастающих объемов в продуктах нефтепереработки требовалось ускоренное увеличение получения из нефтяного сырья различных горючих и смазочных материалов для промышленности и сельского хозяйства страны.

В 1946 г. началась разработка проектно-сметной документации для строительства завода. Генеральный проектировщик – институт «Нефтезаводстройпроект» (ВНИПИнефть), руководитель проектных работ - Гроссман Э.И. [79].

К 1955 г., когда строительство Ново-Уфимского нефтеперерабатывающего завода в основном закончилось, уже были пущены в эксплуатацию первые

установки маслоблока АВТМ-1, 2. Проектной документацией предусматривалась переработка более 7 млн т сернистых нефтей из Башкирии, Татарии и Тюменской области с производством 212 тыс. т масел в год. Проведение технологических работ по отработке проектных режимов, достижение баланса между технологическими блоками систем, установление оптимальной технологической схемы позволили в 1957 г. выйти на запланированную производственную мощность масляного производства.

В различные годы руководителями масляных производств были: Г.Ф. Ивановский, Е.И. Евсюков, Л.И. Ишмаев, И.Л. Кушнир, Р.Г. Нигматуллин, Р.Т. Абдеев. Значительный вклад в развитие производства внесли в свое время такие работники завода, как А.В. Маринцева, Д.Т. Багаутдинов, А.С. Штанов, Герои Социалистического Труда Л.Г. Волкова и Г.Г. Теляшев, М.Г. Хафизов, Т.З. Хурамшин, А.Р. Махов, Р.М. Усманов, А.Б. Смильгин, А.А. Закиров, Г.И. Чередниченко, Н.С. Дзюба, А.А. Деков, П.И. Денисов, Н.П. Дагаев, Н.Л. Якимовец, М.М. Куковицкий, Ю.Н. Каракуц, С.С. Гордиенко, А.А. Фахрутдинов, З.З. Гумеров, М.З. Гумеров и многие другие. Первым специалистом, получившим степень кандидата технических наук по исследованиям проблем в области производства масел, является работник масляного производства завода, руководитель опытной лаборатории по анализу и исследованиям масел Л.А. Еникеева. Первым специалистом производственного объединения, успешно работавшим над докторской диссертацией, и в последствие благополучно защитившимся по результатам исследований масел, является Р.Г. Нигматуллина. К тому же он на протяжении нескольких лет занимал высший руководящий пост на Ново-Уфимском НПЗ.

По принятой на Ново-Уфимском НПЗ схеме технологического производства таких продуктов, как масла и парафины, было запланировано производство трех масляных дистиллятов на установках АВТ: II фракция (300–400 °С), III фракция (350–420 °С), IV фракция (420–500 °С). В перечень производимых масел входило пять позиций: трансформаторное, ИС-12, ИС-20, турбинное, ИС-45.

Начиная с 1957 г. на заводе постоянно обновлялся и увеличивался количественно перечень производимых типов и марок масел, и к 1963 г. он возрос на 13 позиций, в их числе которых были и высококачественных моторные масла. Расширение типов производимых масел постоянно увеличивался и к 1965 г. ассортимент состоял из 22 наименований, в т.ч. МС-6, МС-20, конденсаторные, КС-19. К этому времени общий объем производства масел достиг 350 тыс. т/год. Из целого ряда вырабатываемых смазочных масел некоторые марки масел (турбинное 46, МС-8) в СССР вырабатывался только на НУНПЗ.

В 1968 г. специалистами масляной лаборатории в опытно-исследовательском цехе были проведены исследования и выполнена проработка условий производства масел моторных марок М-10Гз, М-12Г, М-8ГИ, М-10ГИ, М-12ГИ, М-бз/ЮГ), М-63/12j соответствующих технологическому регламенту масляного производства завода на тот период.

Следующий этап развития производства масел связан с началом ввода в эксплуатацию автомобильного гиганта тех лет по производству автомобилей КАМАЗ (1976) и началом производства двигателей нового поколения для военных нужд. Для удовлетворения потребностей новых введенных требований стало необходимым разработка и производства новых моторных марок масел. В 1974 г. было начато промышленное получение масла всесезонного типа ДВ-АсЗП-10В (М-бз/10В) для моторов различного типа, получившего награду ВДНХ. В 1985 г. было освоено производство универсального карбюраторно-дизельного масла М-8В.

Включение в технологическую схему производства масел (1977 г.) установки адсорбционной очистки позволило получить возможность выработки высококачественного гидравлического масла марки (ВМГЗ).

В 1984–1986 гг. было достигнуто максимальный объем производства масел – 500 тыс. т/год.

Подводя итоги производственной деятельности завода по производству масел за 1986–1990 гг. можно говорить о разработке и внедрении технологических схем промышленного производства различных типов продукции, начале технологического производства получения масел без

применения комплекса по непосредственному использованию для очистки глины, освоению линии полуавтоматической расфасовки масел. В это же время отмечается первое в отечественной практике начало применения для селективной очистки масел взамен фенола N-метилпирролидона [79].

Начиная с 1990 г., к знаменательным вехам истории производства моторных масел относится:

- освоение промышленного производства продукции группы Г («Новоил-Мотор», масла обкаточного для двигателей ВАЗ, масла первой заправки «Новоил-ПЗ») (1995 г.);

- промышленное освоение производства масла трансмиссионного «Новоил-Т», которое занесено в Серебряную книгу фирмы «Мерседес-Бенц»;

- освоение производства масла «Новоил-ДД» (для двухтактных двигателей);

- успешное производство масел М-10Г2к, трансформаторного, турбинного Тп-22Б, технологических смазок серии Росоил;

- получение в 1996 г. разрешения от фирмы «Мерседес-Бенц» по спецификации MB 227.1 на масло «Новоил-Экстра 1».

- освоение в 1998–1999 гг. масел SF/CC и SG/CD на основе присадочных пакетов, соответствующим новым стандартам АВТОВАЗа.

В настоящее время ассортимент масляного производства Ново-Уфимского завода состоит из более чем 30 позиций различных видов продукции, в том числе и моторных масел.

Современные вызовы, связанные с интенсификацией процессов внедрения инноваций в автомобильную, авиационную и другие отрасли, прежде всего это касается совершенствования двигателей, повышают уровень требований к качеству моторных масел [16]. Это позитивно влияет на развитие рынка смазочных материалов.

Кроме таких основных требований, как уменьшение износа элементов двигателя, максимальное облегчение запуска двигателя в холодном состоянии, к моторным маслам прибавились задачи по максимально возможной

энергоэффективности, понижению потребления топлива при повышении мощностных характеристик силового двигателя.

На сегодняшний день самым эффективным моторным маслом по своим эксплуатационным характеристикам являются синтетические масла.

От структуры синтетических масел, а именно, в зависимости от того, в какой степени преобладают тождественные атомы в цепи молекул углеводорода зависят эксплуатационные особенности и свойства синтетического масла. Это зависит от метода синтеза синтетического масла. Такие методы различаются по следующим видам [97]:

- гидрокрекинг считается наиболее доступным методом. При его применении самые легкие фракции получают из сырья, используя HC или VHV1 технологии. Получаемые в результате использования таких способов продукты получают менее трудоемкими, но при этом термоокислительные качества значительно уступают. Также уменьшается степень их испаряемости;

- при производстве 100%-ной синтетики (ПАО) используют полиальфаолефин. Сырьем для получения ПАО являются такие сопутствующие при добыче нефти продукты, как бутилен, легкие фракции углеводорода и др. Возможность их использования в качестве сырья для получения синтетического масла обеспечивается температурной стабильностью, высокой вязкостью, устойчивостью к окислению и другими свойствами;

- при получении эстеров происходит взаимодействие карбоновых кислот со спиртами в результате чего кислоты нейтрализуются. Эти масла считаются наиболее эффективными при использовании их в механизмах по сравнению с ПАО и гидрокрекингowymi составами. Это происходит за счет полярности молекул, которые оседают на поверхности контактируемого металла;

- масла на основе полигликоля (PAG) очень эффективны для снижения трения, при необходимости достижения чистоты поверхностей и длительного срока эксплуатации уплотнительных элементов машин и механизмов.

Основные этапы развития отечественного производства моторных масел показаны в Таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Этапы развития отечественного производства моторных масел

Годы	Заводы	Содержание этапа
1920	«Азнефтяг» (г. Баку)	Получение масляных дистиллятов из мазута (масляные батареи кубической формы)
1930	Бакинский нефтеперерабатыва ющий завод	Увеличение глубины отбора и повышение качества масляных дистиллятов (вакуумные установки фирмы «Алко» (США), отечественная вакуумная трубчатая установка)
1940–1955	Бакинский нефтеперерабатыва ющий завод	Удовлетворение потребностей в смазочных и моторных маслах (вакуумные установки фирмы «Алко» (США), отечественная вакуумная трубчатая установка)
1956–1970	Бакинский нефтеперерабатыва ющий завод	Дальнейшее технологическое и аппаратурное усовершенствование производства масляных дистиллятов (модернизация вакуумных установок фирмы «Алко» (США), отечественной вакуумной трубчатой установки)
1957–1963	Ново-Уфимский нефтеперерабатыва ющий завод	Увеличение ассортимента выпускаемых типов масел (установка АВТ: II фракция (300–400 °С), III фракция (350–420 °С), IV фракция (420–500 °С))
1968	Ново-Уфимский нефтеперерабатыва ющий завод	Исследование и проработка условий производства масел моторных марок М-10Гз, М-12Г, М-8ГИ, М-10ГИ, М-12ГИ, М-6з/ЮГ), М-63/12j
1974	Ново-Уфимский нефтеперерабатыва ющий завод	Промышленное получение масла всесезонного типа ДВ-АсЗП-10В (М-6з/10В) для моторов различного типа
1985	Ново-Уфимский нефтеперерабатыва ющий завод	Освоение производства универсального карбюраторно/ дизельного масла М-8В
1984–1986	Ново-Уфимский нефтеперерабатыва ющий завод	Достижение максимального объема производства масел – 500 тыс. т/год
1995	Ново-Уфимский нефтеперерабатыва ющий завод	Освоение промышленного производства продукции группы Г («Новоил-Мотор», масла обкаточного для двигателей ВАЗ, масла первой заправки «Новоил- ПЗ»)
1995	Ново-Уфимский нефтеперерабатыва ющий завод	Промышленное освоение производства масла трансмиссионного «Новоил-Т», которое занесено в Серебряную книгу фирмы «Мерседес-Бенц»
1995	Ново-Уфимский нефтеперерабатыва ющий завод	Освоение производства масла «Новоил-ДД» (для двухтактных двигателей)
1995	Ново-Уфимский нефтеперерабатыва ющий завод	Производство масел М-10Г2к, трансформаторного, турбинного Тп-22Б, технологических смазок серии Росоил
1996	Ново-Уфимский нефтеперерабатыва ющий завод	Разрешение от фирмы «Мерседес-Бенц» по спецификации MB 227.1 на производство масла «Новоил-Экстра 1».
1998–1999	Ново-Уфимский нефтеперерабатыва ющий завод	Освоение масел SF/CC и SG/CD на основе присадочных пакетов, соответствующим новым стандартам АВТОВАЗа
2000–2021	Ново-Уфимский нефтеперерабатыва ющий завод	Расширение производства масел на основе присадочных пакетов

В зарубежной практике промышленного производства масел применяется их классификация на различные сорта в зависимости от их вязкости (классификация SAE) и условий применения (классификация API) [7, 59, 95].

По классификации SAE моторные масла подразделяются на семь типов, каждый из которых обозначается номером, обозначающим показатель вязкости масла. Для моторных масел зимних видов (SAE 5W, 10W, 20W) вязкость устанавливается при температуре минус 18 °C (0 °F), для летних видов (SAE 20, 30, 40, 50) – вязкость при температуре 99 °C (210 °F). Масла зимнего и летнего видов в соответствии с классификацией SAE маркируются двойным номером.

В конце 1968 г. вместо ранее действовавшей классификации SAE 1300 введена новая классификация SAE 1300a (Таблица 1.2) [7].

Таблица 1.2 – Классификация моторных масел SAE 1300a

Номер по классификации SAE	Вязкость масла					
	Динамическая, сП		Кинематическая, сСт		По Сейболту-Универсал, с	
	при минус 18 °C	при 99 °C	при минус 18 °C	при 99 °C	при минус 18 °C	при 99 °C
5 W	-/ <1200	-	-/ <1300	-	-/ <6000	-
10 W	1200/<2400	-	1300/<2600	-	6000/<12000	-
20 W	2400/<9600	-	2600/<10500	-	1200/<48000	-
20	-	-	-	5,7/<9,6	-	45/<58
30	-	-	-	9,6 /<12,9	-	58/<70
40	-	-	-	12,9 /<16,8	-	70/<85
50	-	-	-	16,8 /<22,7	-	85/<110

Она устанавливает необходимость определения вязкости масел при минус 18 °C по методу ASTM D2602-67T на специальном приборе, получившем название Cold-Cranking Simulator, учитывающем влияние скорости сдвига на вязкость масла.

В соответствии с требованиями прежней классификации (SAE 1300) вязкость масла при минус 18 °C определяли экстраполяцией с учетом значений при положительной температуре (38 и 99 °C). Это приводило к существенным ошибкам, особенно для загущенных масел, содержащих полимерные присадки. Установлено, что в действительности вязкость масел такого типа при минус 18

°С, как правило, на 15-40 % больше величины, полученной методом экстраполяции.

По классификации API (Американского нефтяного института), предложенной в 1947 г., моторные масла делятся на три группы: рядовые (regular), премиальные (premium) и для тяжелых условий работы (heavy duty).

К первой группе относятся базовые масла без присадок и масла, содержащие вязкостные присадки и депрессаторы, предназначенные для бензиновых двигателей и дизелей в легких условиях эксплуатации. В настоящее время эти масла почти не находят применения.

Премиальные масла содержат антиокислительные и противокоррозионные присадки и в некоторых случаях небольшое количество моющих присадок. Эти масла используются в двигателях внутреннего сгорания средней напряженности.

Масла heavy duty предназначены для тяжелых условий работы. Они содержат многофункциональные присадки или композиции присадок, включающие моющие, антиокислительные, противокоррозионные агенты.

В последние годы в связи с использованием моторов более форсированного типа были синтезированы моторные масла высококачественных сортов, имеющим в своем составе повышенные концентрации присадок. Эти масла получили наименование масел Серии 1 (Supplement I), Серии 2 (Series 2) и Серии 3 (Series 3).

Масла Серии 1 предназначаются для моторов, работающих в более напряженном режиме, в том числе для дизельных двигателей, работающих на топливе, содержащем до 1% серы.

Масла Серии 2 нашли применение в дизелях повышенной напряженности, работающих с наддувом, на топливе с невысоким содержанием сера (до 0,4%).

Масла Серии 3 предназначены для дизелей, работающих в особенно тяжелых условиях (с наддувом, на топливе, содержащем до 1% серы).

В 1952 г. Американским нефтяным институтом была предложена еще одна классификация, основанная на характеристике условий эксплуатации моторных масел в автомобильных и тракторных двигателях внутреннего сгорания. В

соответствии с этой классификацией условия применения масел в бензиновых двигателях и в дизелях подразделяются на следующие типы:

ML – легкие условия эксплуатации в бензиновых двигателях (соответствуют условиям применения рядовых масел);

MM – условия эксплуатации в бензиновых двигателях средней напряженности (соответствуют условиям применения премиальных масел);

MS – тяжелые условия эксплуатации в современных бензиновых моторах (низкотемпературный, длительный режим эксплуатации, способствующий осадкообразованию; эксплуатация при высоких температурах, при которых происходит окисление масла); при таких режимах эксплуатации применяются масла heavy duty и, главным образом, масла Серии 1;

DG – условия работы, характерные для дизелей средней напряженности (соответствуют условиям применения масел heavy duty);

DM – условия работы в дизелях повышенной напряженности, способствующие образованию углеродистых отложений (соответствуют условиям применения масел Серии 1 и Серии 2);

DS – наиболее тяжелые условия работы в форсированных дизелях (соответствуют условиям применения масел Серии 3).

Следует отметить, что принятая за рубежом классификация моторных масел не лишена недостатков и периодически подвергается критике.

Недостатком классификации API является то, что она не охватывает большую группу масел – для авиационных поршневых двигателей, судовых и стационарных дизелей, а также для дизелей тепловозов. К тому же в последние годы значительно изменился ассортимент масел для автомобильных и тракторных двигателей; появились новые сорта, обладающие различным уровнем эксплуатационных свойств, не укладывающиеся в соответствующую классификацию API. Примером могут служить универсальные масла, долгорботающие масла и масла Серии 1 с запасом качества.

Анализ структуры зарубежной классификации моторных масел, истории развития отечественного производства моторных масел позволяет сделать вывод

о том, что становление и развитие производства масел непосредственно связано с началом производства двигателей и механизмов для различных отраслей промышленности. Но постепенное совершенствование конструкций и условий эксплуатации двигателей требуют улучшения качества масел с тем, чтобы соответствовать требованиям эксплуатации моторов.

1.2 История создания производства присадок к моторным маслам

После создания Д.И. Менделеевым научных основ производства смазочных нефтяных масел, которые положили начало развитию отечественного масляного производства, и дальнейшего их развития возникла необходимость улучшения качества масел. Эффективным методом этого стало новое направление, которое заключалось в модификации масел способом добавления в их состав органических соединений с функциональными группами различного состава, способствующие достижению маслами определенных свойств. Эти соединения получили название – «присадки» [21, 89]. Самые первые присадки, полученные в промышленных масштабах, имели только одно функциональное назначение – повлиять на улучшение одной из характеристик, например, температуру застывания или повышали смазывающие свойства.

В литературе имеются данные, относящиеся к концу XIX в., содержащие информацию о попытках изменения свойств масел введением в их состав конкретных веществ. Например, в 1857 г. в Соединенных штатах Америки зафиксирован патент, содержащий методику значительного повышения эффективности реологических свойств масел с использованием натурального каучука [21]. В 1869 г. там же получил одобрение изобретение на использование в качестве присадки свинцового масла и активной серы. Это соединение, получившее название «плюмболеум», препятствовало нагару поверхностей трения [21]. Все перечисленные работы не носили системного характера, а представляли больше эпизодический и интуитивный механизм, вследствие чего дальнейшего распространения не получили.

Наиболее планомерный и системный вид исследования в области синтеза присадок к моторным маслам получили в начале XX века, а в России – с конца 1930 гг. Связано это в первую очередь с бурным развитием моторостроения.

Исследования и работы в области синтеза присадок к смазочным маслам в СССР были начаты в 1930-1932 гг., но комплексный, научный подход к исследованиям в этой области начался лишь только после ВОВ. К началу быстрого и интенсивного развития моторостроения относится период перед второй мировой войной. Причиной этого является развитие мощных и быстроходных силовых установок танков и авиационной техники. Послевоенный период характеризуется продолжением развития моторостроения быстрыми темпами. К примеру, до войны средняя мощность автомобильных двигателей составляла 70–75 л.с (51–55 кВт) при 2000–2500 оборотов в минуту; в 1950 гг. она уже составляла 100–140 л.с (74–103 кВт) при 2800–3600 оборотов в минуту. Такая тенденция требовала и создания моторных масел с улучшенными свойствами. В 1945 г. при АзНИИ НП им. В.В. Куйбышева сформировано научно-исследовательское подразделение по исследованиям, анализу свойств и синтезу масел и присадок под руководством Кулиева Али Муса оглы. Далее, уже на основе этого подразделения, в 1965 г. впервые организовывается специализированный Институт химии присадок. Этому институту суждено было в дальнейшем проводить исследования всей области применения присадок. Кроме того, проводилась работа по разработке технологических процессов получения присадок к смазочным маслам, а также смазочно-охлаждающим жидкостям, ингибиторов коррозии, биоцидов и др. Следующий этап развития процесса создания моторных масел связан с началом дизелизации всех видов транспорта в мировом масштабе, в том числе и в отечественной промышленности, начиная с 1960 гг. Такой поворот в техническом плане объясняется тем, что двигатели такого типа, особенно быстроходные, по сравнению с существовавшими в то время тепловыми двигателями обладали наиболее высоким коэффициентом полезного действия и потребляли наиболее дешевое топливо. Все это повлияло на приоритетное распространение дизельных двигателей. В настоящее время

дизельные двигатели продолжают оставаться основными силовыми установками на железнодорожном транспорте, морском флоте, автомобильном и специальном транспорте, нефтяной и газовой отрасли и т.д. [21].

Процесс эксплуатации двигателей сопровождается такими химическими превращениями масла, как окисление, полимеризация, алкилирование. Образующиеся при этом такие вещества, как кокс, смолистые и асфальтеновые элементы понижают мощность двигателя и увеличивают степень его износа. Для предотвращения этого и увеличению степени устойчивости масел к окислительным превращениям в них добавляются присадки, обладающие антиокислительными свойствами.

Введение в масла антиокислительных присадок повышенной эффективности было связано с получением и использованием новых видов масел, применяемых для обеспечения надежной работы форсированных двигателей в жестких условиях [21, 45].

Основой для разработок эффективных присадок с антиокислительными и антикоррозионными свойствами послужили результаты, полученные в 1924–1927 гг. отечественными разработчиками. Б.Г. Тычин и А.Н. Бутков установили, что нефтяные смолы выступают в качестве антиокислителей по мере окисления масел, что подтверждало гипотезу о содержании в маслах соединений, окисляющихся кислородом и таким образом препятствующих процессу окисления углеводородов, входящих в состав масел [5, 84, 85, 87].

В этой области выделяются исследования отечественных ученых Н.И. Черножукова и С.Э. Крейна. Н.И. Черножуковым проводились исследования смолистых веществ нефти и выделены среди них ароматические углеводороды и фенолы, которые показали очень хорошие качества, как антиоксидантов. Также были ими проведены исследования влияния антиокислителей на различные масла, в том числе и моторные, и была выявлена зависимость между действием серосодержащих элементов и последствиями коррозионного воздействия на свойства моторных масел. Согласно этой зависимости, отмечается большее влияние серосодержащих элементов (таких как тиофенолы, алифатические и др.)

на понижение степени коррозионности масел. И наоборот, гетероциклические соединения оказывают меньшее влияние [15, 32].

В развитии своих исследований С.Э. Крейн занимался изучением и выявлением механизма воздействия и других типов присадок – моющих и диспергирующих. Результатами этих исследований стало создание таких масел, как МТ-16п, С-110, С-220, представляющие из себя композицию моторных, кабельных и других масел.

Исследования влияния алкилфенолов, β -нафтолов, пирокатехина, пирогаллола на антиокислительные и противокоррозионные свойства масел позволили им занять одно из важнейших мест среди присадок такого типа [34, 51].

К перспективным присадкам с антиокислительными свойствами в свое время относился разработанный в 1950 гг. 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол, также именуемый как ионол, парабар, керабит, топанол-0 [71]. Помимо своих антиокислительных свойств это соединение применялось и в качестве стабилизатора полимерных материалов.

В дальнейшие периоды (1964-1982 гг.) были проведены исследования и испытания ионолов по воздействию их на эксплуатационные характеристики масел [25, 33, 35, 39]. Ф.Ю. Рачинским, Г.Ф. Большаковым были синтезированы и изучены противокислительные свойства некоторых сера- и азотсодержащих производных ионола.

Необходимо отметить, что приблизительно с конца 1960 гг. при исследованиях присадок к моторным маслам стало уделяться пристальное внимание органическим соединениям, содержащим одновременно серу и фосфор.

Особенностями такого вида присадок является их способность к проявлению свойств ингибиторов одновременно и окисления, и коррозии, что позволяет широко их использовать для увеличения степени моторных масел. Такие присадки марок ДФ-1–ДФ-11 были синтезированы и получены в Институте нефтехимического синтеза АН СССР в 1957–1958 гг.

По полученным в 1960 гг. А.М. Кулиевым, Г.А. Зейналовой таким продуктам конденсации алкилфенолов с формальдегидом и аммиаком, как Ва-

соли диэфиродитиофосфорных кислот на основе аминотетильных производных алкилфенолов, была произведена промышленным способом известная своими антиокислительными и противокоррозионными свойствами присадка к моторным маслам ИНХП-21 (ИХП-21), содержащая в своем составе 2,2–3,0 % фосфора, 3,0–3,6 % серы, 2,0–3,0 % азота, 9–11 % бария.

Далее в 1981 г. была получена новая азот-, сера-, фосфорсодержащая присадка ИХП-103, представляющая собой S-(алкилоксибензил)-0,0 (диалкилдибензиламин) дитиофосфат. Эта присадка явилась первой отечественной беззольной дитиофосфатной присадкой к маслам и представляла беззольный вариант промышленной металлосодержащей присадки ИХП-21. В последствие на базе этой присадки были разработаны и внедрены в производство масла М–88i и М–108, имеющие зольность на 20% меньше эталонных [20,37].

Разработка детергентно-диспергирующих присадок было вызвана необходимостью понижения склонности масел к отложению нагаров и лаков на деталях карбюраторных и дизельных двигателей, особенно с форсированными режимами работы. Такие отложения появляются из-за недостаточной стабильности моторных масел к окислению при эксплуатации двигателя. Такие присадки должны были придавать маслам диспергирующие и моющие свойства. Термин «моющие» употреблялся для сравнения присадок с действием моющих средств.

Первые упоминания практического применения моющих присадок относятся к середине 1930 гг., после того как в 1935 г. в США было налажено промышленное производство динафтената алюминия [18, 76]. В тот период в качестве моющих присадок применялись соли нафтенных и стеариновой кислот, которые также были использованы в качестве пластификаторов в таких отраслях промышленности, как кожевенная, текстильная, бумажная [6, 97].

В отечественной практике разработка и получение присадок такого типа началась в конце 1940 гг. В Азербайджанском научно-исследовательском институте переработки нефти в 1944–1945 гг. группой под руководством А.М. Кулиева проводились работы по получению присадки, обладающей высокими моющими и противоизносными свойствами, на основе нефтяного бария.

Полученная присадка АзНИИ-3 относится к одной из первых отечественных присадок такого типа. Но уже в 1947 г. С.Э. Крейн был разработана и получена присадка ЦИАТИМ-330 (НАКС), на базе нафтенатов кобальта, которая позволила улучшить свойства автолов из восточных нефтей.

История синтеза, разработки технологии и производства отечественных детергентных присадок самым тесным образом связана с именами таких ученых, как А.М. Кулиев, Н.Ф. Благовидов, С.Э. Крейн, Ю.Н. Шехтер, К.И. Садыхов, Л.А. Потоловский, В.Н. Монастырский, А.А. Фуфаев и др.

Начало 1960 гг. считается периодом получения беззольных детергентно-диспергирующих присадок типа сукцинимидов. Объясняется это бурным развитием моторостроения, созданием новых типов двигателей, которые нуждались в более эффективных детергентно-диспергирующих присадках, не содержащих металл.

Отечественные разработки по синтезу сукцинимидных присадок проводились во ВНИИ НП, ВНИИПКнефтехим, МИНГ им. И.М. Губкина, ИХП и на Ленинградском опытном заводе. К числу первых исследователей по этой теме относятся Н.Ф. Благовидов, В.И. Исагулянц, А.М. Кулиев, П.С. Белов. Например, в Институте химии присадок коллективом под руководством А.М. Кулиева провели синтез присадки ИХП-476 путем проведения конденсации низкомолекулярного сополимера изобутилена со стиролом (или полиизобутилена) с малеиновым ангидридом с последующей обработкой полиамином из числа аллиламина, этилендиамина, полиэтиленполиамина [18, 28, 76].

Параллельно с работами по синтезу сукцинимидных присадок проводился подбор наиболее оптимального и эффективного сырья для этих присадок.

Одним из результатов проводимых исследований по синтезу сукцинимидных присадок стало выявление хороших смазочных свойств, сохраняющихся до 300 °С, у Мо-содержащих сукцинимидов. Этот факт подтвердил, что молибденсодержащие диспергирующие присадки имеют дополнительный комплекс необходимых функциональных свойств.

Одним из основных видов присадок к моторным маслам являются вязкостные присадки. Вязкостные (загущающие) присадки предназначены для повышения вязкости и индекса вязкости масел.

Первой вязкостной присадкой к моторным маслам является полиизобутилен. Началом применения полиизобутилена как присадки стала вторая половина 1930 гг., когда в США она использовалась под названием «паратон», в последующем она стала производиться под торговым названием «опанол» и «эксанол». К отечественным разработкам такой присадки относится «суперолом», синтезированный в 1939 г. С.С. Наметкиным, М.Г. Руденко, В.Н. Громовой. При их участии была разработана в 1939 г. присадка с вязкостными свойствами «суперолом» [13].

В 1948 г. в журнале «Нефтяное хозяйство» была помещена статья П.Н. Пучкова, в которой были опубликованы результаты проведенных исследований низкотемпературных свойств дистиллятных и остаточных масел с вязкостными присадками, в качестве которых были использованы полиизобутилены мол. массы 6000-30000 и вольтол [97].

В 1950 гг. в зарубежных журналах были опубликованы работы американских, итальянских, немецких, французских исследователей, изучавших действие вязкостных присадок на минеральные масла.

Следует отметить, что при создании присадок с вязкостными свойствами огромная работа проведена М.Ф. Шостаковским в 1950 гг. Этим исследователем были получены полимеры виниловых эфиров, добавление которых к маслам значительно увеличивала степень вязкостно-температурные свойства присадок. В СССР первая отечественная вязкостная присадка полиметакрилатового типа была синтезирована в 1967–1968 гг. во ВНИИ НП под руководством Л. А. Потоловского, названная ПИМА «В».

В современном виде присадки представляют собой пакеты присадок в виде сбалансированных смесей присадок различного функционального назначения и содержат их до 15 компонентов (Рисунок 1.1).

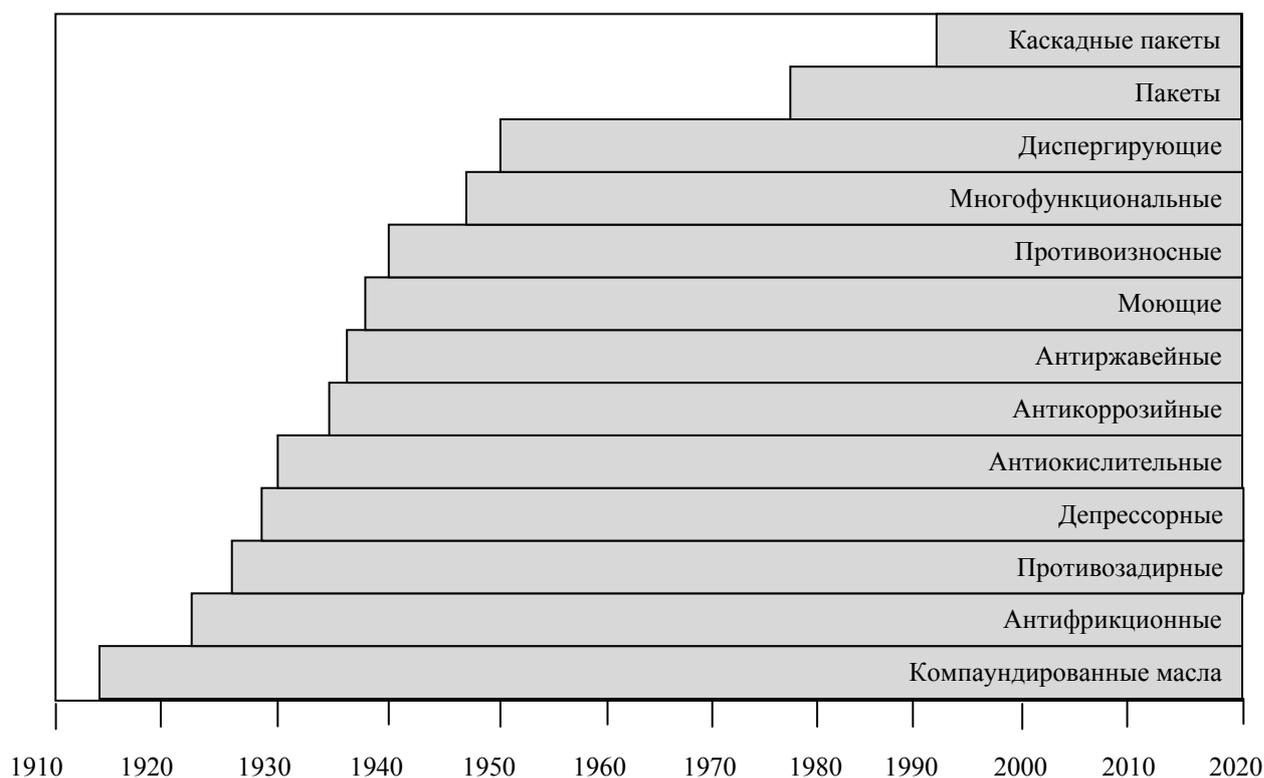


Рисунок 1.1 – Тенденции развития технологии производства присадок

Применение пакетов в таком виде при производстве смазочных масел упрощает процесс дозировки компонентов, сокращает количество технологических операций, дает возможность создания благоприятных условий для автоматизации производственного процесса и обеспечивает получение товарной продукции с гарантированными показателями качества при минимизации затрат.

По данным современных статистических источников примерно 70% присадок, выпускаемых ведущими зарубежными фирмами, поставляются в пакетном виде.

Дальнейшее развитие процесса получения присадок промышленными методами способствует совершенствованию и модернизации пакетного способа производства присадок в виде композиции различных смазочных материалов в каскадную разновидность такого способа. Сущность каскадного принципа получения присадок заключается в формировании вокруг композиционных пакетов базовых присадок, обладающих регламентированными свойствами,

бустеров, представляющих собой присадки, усиливающих эффективность. Такой принцип позволяет добиться, при соблюдении определенного баланса между основными и дополнительными присадками, оптимального запроектированного уровня свойств присадок.

До 2005 г. массовая доля присадок в общем объеме смазочных масел доходила до 25%. После 2005 г. эта цифра в некоторых типах присадок достигает, а иногда и превышает 35%. Такая тенденция позволяет ставить задачи перед производителями по созданию таких видов моторных масел, которые не будут заменяться в течение всего срока эксплуатации. Основные этапы развития отечественного производства присадок к моторным маслам показаны в Таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Основные этапы развития отечественного производства присадок к моторным маслам

Годы	Содержание этапа
1930-е	Начаты исследования в области синтеза присадок к смазочным маслам Б.Г. Тычином, А.Н. Бутковым, Н.И. Черножуковым, С.Э. Крейном («Азнефтяг», г. Баку)
1945	Создание лаборатории масел и присадок под руководством Кулиева Али Муса оглы (АзНИИ НП им. В.В. Куйбышева)
Начало 1950-х	Получение моющих присадок на основе нефтяного бария (АзНИИ НП им. В.В. Куйбышева)
1957–1958	Получение присадок на основе органических соединений, содержащих серу и фосфор (Институт нефтехимического синтеза АН СССР)
1965	Образование первого специального профилированного Института химии присадок (ИХП) АН АзССР
1967–1968	Синтез первой отечественной вязкостной присадки полиметакрилатового типа под руководством Л. А. Потоловского (ВНИИ НП)
1981	Получение первой отечественной беззольной дитиофосфатной присадки к маслам (беззольный вариант промышленной металлосодержащей присадки ИХП-21)
1980-е	Создание пакетов присадок
1990–2000-е	Создание каскадных пакетов присадок

Применение при эксплуатации машин и механизмов смазочных масел с необходимыми свойствами и качеством, которые обеспечиваются лишь уровнем качества высококачественных масел невозможно. И поэтому для решения такой проблемы применяются различные присадки, улучшающие качество базовых масел. Но при этом нужно иметь в виду тот факт, что применение даже самых качественных присадок единолично не может решать проблему повышения качества базовых масел низкого качества.

1.3 Развитие теоретических методов получения присадок

Направления исследований теоретических методов перспективного развития промышленного получения моторных масел со специальными присадками определенных свойств неразрывно связаны с выявленными тенденциями по развитию процессов мирового и отечественного двигателестроения.

Поршневые двигатели внутреннего сгорания на бензиновом и дизельном топливе составляют наиболее значительную часть среди всех известных типов современных моторов. Область их применения обширна, начиная от автомобилей и заканчивая силовыми установками морских и океанских судов.

Функциональное назначение моторных масел напрямую связано с удовлетворением требований к повышенной степени теплонапряженности двигателей, вызванное стремлением к увеличению уровня форсирования двигателей.

Разработка критериев при синтезе новых видов моторных масел повышенного качества производится с учетом удовлетворения таких характеристик работы двигателей, как номинальная мощность агрегата, частота вращений коленчатого вала, объем и степень сжатия и др.

Основными достоинствами, которыми должны обладать моторные масла для обеспечения гарантированной надежности эксплуатации двигателей и обеспечивать комплексный показатель качества, являются такие характеристики,

которые обеспечивают противокоррозионные, моющие, противоизносные, антипенные, противозадирные, нейтрализующие и другими важные свойства.

Исследования литературных источников по данной тематике позволяют сделать вывод о результатах использования в качестве присадок различных органических соединений. Статистика показывает, что для этих целей опробованы практически все классы органических соединений, содержащих различные функциональные группы и элементы. Но практика показывает, что в промышленном производстве нашли применение только некоторые органические соединения, содержащие мало элементов и функциональных групп. Многолетний опыт производства присадок показывает, что количество элементов варьируется от 1 до 4. К таким элементам относятся кислород, сера, фосфор, азот, хлор, кальций, барий, цинк, магний, стронций и такие функциональные группы, как карбоксильная, гидроксильная, сульфогруппа, дитиофосфатная, аминогруппа, трихлорметильная и некоторые другие [19].

Проведенный анализ показывает, что применение указанных элементов и функциональных групп в качестве присадок к маслам основано только на эмпирическом подходе того или иного их вида в зависимости от планируемых свойств.

Но для совершенствования и дальнейшего развития процесса производства присадок необходимо применение процедуры теоретического обоснования использования в качестве присадок тех или иных видов компонентов.

Научной основой теоретических положений обоснования влияния компонентов на свойства присадок служит зависимость положительного воздействия присадки от валентного состояния и конфигурации молекул присадок, синергизма функциональных групп и других причин. Идентификация электронных структур азот-, сера-, кислород-, фосфорсодержащих соединений объясняет использование этих элементов как оптимальных в качестве присадок к смазочным маслам.

При контакте присадок с металлом двигателя, изменяется конфигурация структуры присадки, в следствие чего появляется защитная пленка, которая

позволяет оказывать противокоррозионные, противоизносные и противозадирные свойства в растворе масел для этих соединений. Более того, разрушение окислительной цепи в результате реакции с пероксидными радикалами приводит к дестабилизации гидропероксида и стабилизации масла.

Происходит нейтрализация продуктов окисления и диспергирование остатков в масле в результате воздействия солей бария, кальция, цинка и магния.

Также теоретической основой для подтверждения изменения свойств присадок от влияния отдельных компонентов является зависимость эффекта от добавления присадок от расположения элементов и функциональных групп в молекуле присадок и от структуры состояния молекул. Поэтому корректно рассматривать задачу исследования получения присадок на основе влияния на структуру масел отдельных элементов и групп, а также влияния правильного расположения в молекуле.

На ранних стадиях изучения и разработки присадок к моторным маслам были задействованы методы синтеза многофункциональных продуктов, в составе молекулы которых присутствовали разные функциональные группы [24]. Но практика выявила такой факт, что при такой точке зрения некоторые функциональные группы при эксплуатации машин и агрегатов окисляются, что приводит к уплотнению молекул, соединению элементов с продуктами реакции и выделению определенных частей присадок из раствора в масле. Такая ситуация приводит к утере присадками своих свойств.

По сравнению с этим, применение композиционного набора различных присадок, различающихся между собой содержанием функциональных групп различного свойства, способствует продолжению интенсивного воздействия других компонентов даже при потере свойств другого или других компонентов. Также применение метода композиционного набора позволяет с минимальными трудозатратами подобрать различные соединения с отдельными функциональными свойствами с учетом их совместимости.

Учет синергизма и совместного химического воздействия различных элементов при композиционном наборе присадок различного типа,

соответствующих назначению и условиям эксплуатации, производится для контроля за каталитическим и химическим воздействиями от температуры и давления процесса эксплуатации.

Алкилфенолы, сульфонаты, сукцинимиды, алкилсалицилаты, полиметакрилаты, полиизобутилены, алкилнафталины и диалкил(арил)дитиофосфаты, содержащие различные функциональные группы, можно отнести к тем классам и типам органических соединений, которые используются в основном в качестве присадочных компонентов к маслам [19]. Присадки алкилфенольного и сульфонатного типов из этой группы составляют большинство.

Для эффективного синтеза различных видов присадок необходимо добиваться оптимального сочетания элементов и функциональных групп в молекуле органических соединений, выявления наиболее целесообразного их взаимного расположения и создания таким образом на их базе эффективных композиций [39, 53, 70, 75,].

1.4 Подходы и направления развития методов синтеза присадок

По состоянию на 1950 г. высококачественные моторные масла содержали до 12% присадок различного назначения. С учетом тенденции развития моторостроения можно уверенно утверждать, что непрерывно происходит процесс увеличения концентрации присадок в моторных маслах.

По прогнозам исследователей обеспечение концентрации различных присадок в маслах до 15% изменит общие представления о присадках. Отмечается, что в дальнейшем при развитии процесса разработки присадок, будет происходить смещение процесса в сторону синтеза присадок в виде смесей, состоящих из углеводородов и специальных органических соединений.

Свидетельством таких прогнозов являются результаты анализа проводимых исследований в этой области, приведенные ниже.

При изучении и исследовании действия синтетической присадки моторного масла Monnol Elite 5W-40 СЛ/СF для минерального масла М-10Г2к установлено, что синтетическая присадка является ингибитором при температуре испытаний 180 °С и практически не влияет на преобразование тепловой энергии при температуре 160 °С и ниже [100]. Синтетическая добавка снижает летучесть смеси при этих температурах испытания, а при температуре 170 °С увеличивает летучесть, кроме того, это не существенно влияют на изменение кинематической вязкости. При температуре испытания 180 °С синтетическая добавка замедляет окислительные процессы, а при температуре 170 °С ускоряет их и при температуре 160 °С не оказывает никакого эффекта [100].

В работе [91] рассмотрен механизм действия вязких добавок на основе полимерных компонентов на моторные масла. Функциональные свойства таких наиболее распространенных вязкостных присадок на отечественном рынке, как Kerry, LIQUI MOLY Visco-Stabil и Hi-Gear были испытаны на маслах с различной базовой основой, а именно: минеральное моторное масло Visco2000 15w40; полусинтетическое моторное масло Genesis Lukoil 10w40; синтетическое масло Lukoil Lux 5w40. В частности, опытным путем была выявлена эффективность добавки Керри в отношении полусинтетического моторного масла Genesis Lukoil 10w40.

Влияние составных присадок на эксплуатационные характеристики базового масла Не 10W/40 и взаимодействие между присадками изучалось на основе экспериментов, выполненных по единой схеме, путем смешивания и добавления 200bs bright stock 5%, ЕСА8358 11%, Т803В 0,6% и Т901 0,0006% [98]. Еще 10 видов добавок были выбраны для смешивания ингибитора окисления-коррозии соединения, моющего средства соединения, диспергатора соединения MODDP для фрикционного редуктора. Результаты показали, что ингибитор окисления-коррозии соединения и MODDP улучшают износостойкость и антиокислительные свойства базового масла, диспергатор соединения улучшает диспергируемость базового масла, моющее средство соединения значительно улучшает моющую способность базового масла при высокой температуре; ингибитор окисления-коррозии соединения и MODDP оказывают

синергетическое действие на износостойкость, а диспергатор соединения и моющее средство соединения оказывают синергетическое воздействие как на диспергируемость, так и на моющую способность. Но состав диспергатора ухудшает износостойкость и антиокислительные свойства составного ингибитора окисления-коррозии и MODDP, также составной ингибитор окисления-коррозии ухудшает диспергируемость диспергатора и высокотемпературную моющую способность базового масла [98].

Функциональные добавки применяются для улучшения эксплуатационных характеристик нефтепродуктов, они улучшают коэффициент трения, стойкость к окислению и другие характеристики. В работе [101] рассматриваются углеродные нанотрубки, которые, как считают авторы, являются наиболее перспективным материалом, позволяющим достичь такого эффекта. Для моторного масла одной из основных характеристик является его плотность. Недостаточное значение плотности моторного масла приводит к быстрому поступлению жидкости в картер, недостаточной смазке всех зазоров двигателя. В результате плохой смазки происходит повышенный износ деталей и механизмов. Изучено влияние добавления углеродных нанотрубок в минеральное моторное масло на его плотность. Плотность нефтепродукта измерялась с помощью гидрометров общего назначения с диапазоном измерений 820–890 кг/м³ и делительной ценой 2 кг/м³. Концентрация углеродных нанотрубок варьировала от 0,1 до 0,5 %. Плотность минерального моторного масла измерялась до и после старения. Как показали опыты, добавление углеродных нанотрубок в композиционные смеси на основе моторных масел оказывает положительное влияние на величину плотности смазочного материала. Выявлено, что для минеральных моторных масел наиболее эффективно добавлять углеродные нанотрубки в количестве 0,01 или 0,5 %. Для полусинтетических масел оптимальное количество углеродных нанотрубок составляет 0,01 и 0,1 %. Для синтетических масел добавление углеродных нанотрубок в соотношениях 0,01; 0,1; 0,5 % увеличивает значение плотности [101].

Влияние наночастиц никеля на повышение фрикционных и противоизносных свойств смазочного масла изучено в работе [101].

Рассмотренные в качестве добавки наночастицы никеля, получены методом высокоэнергетического ионного пучкового испарения (HEIBE) и модифицированы олеиламином на поверхности. Морфология и микроструктура модифицированных олеиламином наночастиц никеля показали, что олеиламин успешно прикрепляется к поверхности наночастиц никеля. Фрикционно-восстановительные и противоизносные свойства смазочного масла, содержащего наночастицы никеля и модифицированные олеиламином наночастицы никеля в качестве добавки, исследовались с помощью четырехшарового трибометра. Добавление модифицированных олеиламином наночастиц никеля в смазочное масло дополнительно уменьшило коэффициент трения и диаметр шрама износа стальных шариков, смазываемых базовым маслом ПАО-6 и моторным маслом CJ-4. По сравнению с чистым маслом ПАО-6 средний коэффициент трения и средний диаметр шрама износа стальных шариков, смазанных маслом ПАО-6 с добавлением наночастиц никеля, уменьшились на 32,6 и 15,3 %, а смазанных маслом ПАО-6 с добавлением наночастиц олеиламин-модифицированного никеля, уменьшились на 48,4 и 20,4 % соответственно. Кроме того, средний коэффициент трения и средний диаметр шрама износа стальных шариков, смазанных моторным маслом CJ-4 с добавлением 0,1% мас. модифицированных олеиламином наночастиц никеля, уменьшились на 38,1 и 18,3 % по сравнению со средним коэффициентом трения и средним диаметром шрама износа стальных шариков, смазанных чистым моторным маслом CJ-4 [101].

Улучшение топливной экономичности и сокращение выбросов являются двумя основными движущими силами в развитии технологий автомобильных двигателей, качества топлива, смазочных материалов и устройств для последующей обработки. Конструкция двигателя, условия эксплуатации, такие как скорость и нагрузка, а также поведение моторного масла оказывают значительное влияние на трение двигателя, а затем на экономию топлива автомобиля. Для оценки трения моторного масла не существует стандартного кратковременного испытания двигателя. Для решения этой проблемы в работе [92] был разработан протокол испытаний, позволяющий определить

эффективность снижения трения моторных масел с добавлением присадок. Испытательная установка двигателя была модифицирована для проведения испытаний двигателя в диапазоне скоростей 1000–4500 об./мин и при температуре охлаждающей жидкости и масла 50–100 °С. Различные марки вязкости и химия присадок, то есть сочетание модификаторов трения и модификаторов вязкости, оценивались в ходе испытания на крутящий момент двигателя. Повторяемость результатов испытаний обеспечивалась также многократным проведением испытаний в одних и тех же температурно-скоростных условиях. Моторные масла с высоким индексом вязкости показали лучшую производительность по сравнению с маслами с низким индексом вязкости при всех температурных режимах. Низковязкие моторные масла снижают потери на трение и установлено, что улучшается топливная экономичность двигателя в течение переходного испытательного цикла при использовании низковязких моторных масел. Эффективность снижения трения однотипных моторных масел в основном зависит от синергии различных компонентов пакета присадок. Этот метод испытания крутящего момента двигателя показал свою способность различать моторные масла различных вискозиметриков и модификаторов трения, и это может быть использовано в качестве инструмента скрининга для оценки потенциала снижения трения моторных масел [92].

Неоспоримым фактом является то, что дальнейший процесс изучения и получения присадок высокого качества для обслуживания современных машин и механизмов неразрывно связан с углублением проработки вопросов механизма воздействия присадок на различные элементы в процессе работы; выявление закономерностей, характеризующих взаимосвязь между такими элементами, как структура, физико-химические свойства и положительным эффектом от действия присадок и других вопросов, без которых трудно представить обоснованную научную теоретическую разработку основ управляемого процесса синтеза моторных присадок.

Наблюдается уменьшение разрыва между теоретическими изысканиями в области химии присадок и их практическим применением под влиянием работ

многочисленных исследователей в деле разработки и изучения свойств новых видов присадок к моторным маслам.

На текущий момент просматриваются закономерности, которые характеризуют взаимовлияние таких элементов, как структура, физико-химические свойства и эффектом от применения присадок, а также существуют достижения в этой области, которые позволяют с той или иной степенью точности прогнозировать получение присадок с гарантированными свойствами.

Но необходимы постоянные дальнейшие исследования с различных позиций и различных подходов в этой области для развития процесса научного теоретического обоснования с целью совершенствования механизма направленного синтеза присадок с углубленным изучением механизма их действия. И, кроме этого, еще требуется разработка научных основ, с помощью которых можно представить физическую картину взаимодействия между различными элементами, влияющую на характер практического использования присадок. Эти взаимодействия подразумевают учет такого эффекта, как синергизм, который показывает в сравнительном плане эффект от использования смесей и регламентированные аддитивные свойства. Так, например, такое свойство можно наблюдать при использовании антиокислительных присадок диалкилдитиофосфитного типа с сукцинимидной присадкой [19, 28, 95].

Для обоснования теоретических методов синтеза присадок необходимо учитывать тот факт, что исследование вопросов взаимовлияния условий эксплуатации различных реальных агрегатов и свойств присадок является непростой задачей. Поэтому, чтобы упростить данную задачу и максимально объективно моделировать процессы, происходящие при работе механизмов, нужно разрабатывать соответствующие методы, позволяющие экспериментировать создание в условиях лабораторных исследований присадок.

Современные методы моделирования характера поведения смазочных масел во время эксплуатации различных механизмов можно подразделить на два вида. При первом виде режимы эксплуатации исследуемых механизмов моделируются посредством экспериментов на специально созданных для этих целей установках

и приборах. Особенно объективен такой вид моделирования при изучении процессов действия моющих и противоизносных присадок. Второй вид, это когда производится формирование модели химических превращений в результате воздействия присадок на продукты новых образований моторных масел, появившихся в результате эксплуатации механизма. Последний вид считается более перспективным в современных условиях промышленного производства присадок моторных масел. Объясняется это тем, что при такой форме модели появляется возможность исследования и прогнозирования взаимовлияния между такими параметрами, как структура, физико-химические свойства и эффект от применения присадок, что приводит к дополнению результатов исследований по изучению механизма их действия.

Выводы по главе 1

1. История развития и современное состояние отечественного и зарубежного производства моторных масел позволяет сделать вывод о том, что становление и развитие производства масел непосредственно связано с началом производства и конструктивного совершенствования двигателей и механизмов для различных отраслей промышленности.

2. Дальнейшее улучшение качества моторных масел и получение масел с запроектированным уровнем свойств связано с совершенствованием процесса производства присадок, основным направлением которого является использование композиционного пакета базовых присадок, содержащих регламентированный состав присадок в балансовом равновесии, и ряда усиливающих эффективных присадок – бустеров.

3. Перспективным направлением теоретических исследований по использованию присадок для улучшения качества моторных масел является формирование моделей, позволяющих исследовать и прогнозировать взаимовлияние структуры, физико-химических свойств и эффект от применения присадок.

ГЛАВА 2

ЛАБОРАТОРНЫЕ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И РАСЧЕТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПРИСАДОК К МОТОРНЫМ МАСЛАМ

2.1 Лабораторные методы получения присадок

Лабораторные методы получения присадок характеризуются получением присадок с определенными свойствами посредством взаимодействия компонентов, с использованием различных реакций. Лабораторные методы относятся к экспериментальным исследованиям. Сущность экспериментальных исследований заключается в применении познавательных действий, направленных на выявление явлений в исследуемом объекте. В практической и научной деятельности экспериментальные исследования представляют собой определенный алгоритм действий по выявлению информации по объекту познания [78, 80-82]. Лабораторные методы в отличие от промышленных отличаются количеством продукта и сырья, условиями проведения реакций, выходом продукта. Очень широкое применение лабораторные методы получили при синтезе новых присадок, благодаря перечисленным преимуществам. Каким образом используются лабораторные методы покажем на примерах получения новых присадок.

С целью повышения эффективности детергентно-диспергирующих свойств присадок, с одновременным уменьшением их зольности, разработаны многофункциональной присадки к моторным маслам [63]. Разработка основана на взаимодействии осерненного алкилфенола с гидроокисью щелочноземельного металла. При этом взаимодействии предварительно конденсированный с формальдегидом при температуре 65–95 °С в течение 1-1,5 ч. в присутствии катализатора осерненный алкилфенол вступает во взаимодействие с гидроокисью кальция (Рисунок 2.1) [63].

При проведении лабораторных исследований на 100 мас.ч. осерненного алкилфенола разбавлялось 30 мас.ч. масла И-12А и на разбавленный продукт осернения при температуре 60 °С вводилось 3 мас.ч. гидрата окиси кальция и 25 мас. ч. 37%-го водного раствора формальдегида. Полученная реакционная масса нагревалась до температуры 95 °С и выдерживалась при этой температуре в течение одного часа.

Реакция конденсации контролировалась определением щелочного числа (35-38 мг·КОН/г). На завершающей стадии происходило снижение концентрации продукта за счет разбавления его маслом И-12А в количестве 50 мас. ч.

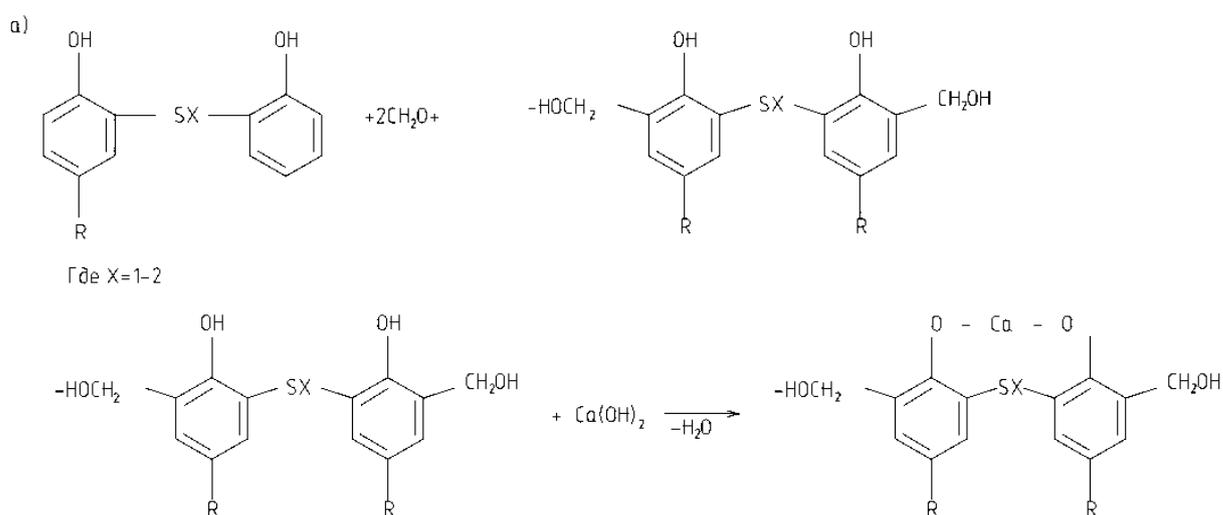


Рисунок 2.1 – Химизм формальдегидной конденсации в щелочной среде

Далее полученные в результате реакции продукты конденсации подвергались воздействию водной суспензией гидроокиси кальция при температуре 75 °С в течение двух часов. После проведения данной процедуры реакционная масса просушивалась и затем проводилось отделение от готового продукта механических примесей. Для отделения механических примесей применялась специальное оборудование – центрифуга. В окончательном виде полученный продукт представляет собой кальциевую соль бис-(метилолалкилфенол)-дисульфида в растворе минерального масла (80%). Такая многофункциональная присадка к моторным маслам с улучшенными детергентно-

диспергирующих свойствами присадок и уменьшенной степенью зольности получила название ИХП-110 [63].

Результаты испытаний присадки ИХП-110 в сравнении с известным типом приведены в Таблице 2.1 [63].

Таблица 2.1 – Сравнительная характеристика показателей присадок

Показатели	ЦИАТИМ-339 ГОСТ 8312-77	ИХП-110
Вязкость кинематическая при 100 °С, м ² /с (Ост)	15·10 ⁻⁶ –25 10 ⁻⁶ 15–25	40·10 ⁻⁶ –60·10 ⁻⁶ 40–60
Зольность сульфатная, %	9,0–11,0	6,5–7,5
Щелочное число, м КОН/г	30	50–60
Массовая доля, %: бария, не менее	5,0	–
кальция	–	1,9–2,2
хлора, не более	0,2	–
серы	4,0–5,5	3,4–4,5
Коррозионность базового масла с 3% присадки, не более, г/м ²	15,0	5,0
Моющие свойства базового масла с 3% присадки по методу ПЭВ, балл не более	1,5	0–0,5
Стабильность базового масла с 3% присадки по методу ДК-НАМИ, %:		
осадок	–	Отсутствует
приращение вязкости	–	45–65
Растворимость в масле	Полная	Полная

Из сравнительного анализа показателей обеих присадок видно, что новая присадка, обладая большим щелочным числом и уменьшенной зольностью, практически не уступает по таким показателям, как моющие и антикоррозионные свойства. Одновременно новая присадка улучшает детергентно-диспергирующие и противоокислительные свойства базовой присадки.

Для улучшения характеристик пакета присадок и повышении эффективности эксплуатационных качеств пакета присадок моторных масел подбирается оптимальный и сбалансированный набор элементов. В качестве примера такого подхода к улучшению свойств моторного масла является синтез присадок к моторному маслу, содержащему следующие элементы [62]:

- моющую присадку, содержащую высокощелочную коллоидную дисперсию карбоната кальция, стабилизированную алкилсалицилатом и сульфонатом кальция;
- беззольный азотсодержащий дисперсант;
- фенил- α -нафтиламин;
- антиоксиданты и деактиватор металлов в виде продукта конденсации бензотриазола;
- формальдегида и амина или производного толутриазола.

Антиоксидант представлял собой раствор в масле смеси аминной соли диалкилфенилдитиофосфорной кислоты с цинковой солью диалкилдитиофосфорной кислоты, взятых в соотношении (1,5–1,7):1, алкилированный дифениламин и фенольный антиоксидант при следующем соотношении компонентов, % мас. [62]:

- высокощелочная коллоидная дисперсия карбоната кальция, стабилизированная алкилсалицилатом кальция и сульфонатом кальция, 23,0–27,0;
- беззольный азотсодержащий дисперсант 18,0–22,0;
- фенил- α -нафтиламин 9,0–11,0;
- фенольный антиоксидант 1,0–10,0;
- продукт конденсации бензотриазола, формальдегида и амина или производное толутриазола – до 100.

Результатом правильного подбора элементов пакета присадки является улучшение эксплуатационных характеристик масла, его содержащего, что проявляется в снижении содержания сульфатной золы, фосфора и серы с сохранением требований к моющим, антиокислительным и противоизносным свойствам масла (Таблица 2.2).

Таблица 2.2 – Основные физико-химические характеристики образцов моторного масла с низким содержанием сульфатной золы и фосфора

Показатели	ГОСТ на метод	Норма	Значение показателя для масла										
			с пакетом присадок №3					с пакетом присадок №8					
			№1	№2	№3	№4	№5	№1	№2	№3	№4	№5	
Вязкость кинематическая при 100°С, мм ² /с	33	11,5–12,65	11,5	11,7	12,0	12,3	12,5	12,5	11,7	11,8	12,0	12,5	12,6
Температура вспышки в открытом тигле, °С	4333	не ниже 190 °С	190	193	200	205	206	206	189	194	199	205	207
Температура застывания, °С	20287	не выше минус 60 °С	58	60	60	60	60	60	59	60	60	60	60
Массовая доля воды, %	2477	не более 0,03	отс.	отс.	отс.	отс.	следы	следы	отс.	отс.	отс.	отс.	следы
Массовая доля механических примесей, %	6370	не более 0,015	0,01	0,011	0,012	0,015	0,015	0,015	0,01	0,011	0,012	0,015	0,015
Щелочное число, мг КОН/г	11362	не менее 8,3	8,29	8,33	8,40	8,58	8,62	8,62	8,27	8,31	8,42	8,50	8,53
Массовая доля сульфатной золы, %	12417	не более 1,0	0,97	0,98	0,99	1,00	1,02	1,02	0,96	0,97	0,99	1,00	1,01
Массовая доля фосфора, %	9827	не более 0,06	0,055	0,056	0,058	0,059	0,060	0,060	0,056	0,057	0,058	0,059	0,060

Следующее изобретение заключается в получении в результате экспериментальных исследований антикоррозионных присадок к маслам, при взаимодействии производных нитрила с солями металлов переходной валентности: Mn, Cu, Ni, Zn. Полученный результат заключается в высокой антикоррозионной и антимикробной способности присадки (Таблица 2.3).

Таблица 2.3 – Антимикробная активность соединений в масле И-12

Испытуемое соединение	Концентрация, %	Диаметр зоны угнетения роста микроорганизмов, см	
		Смесь бактерий	Смесь грибов
CH ₃ OCH=CH-CN:CuCl ₂	1	2,0–2,2	2,2–2,4
	0,5	1,8–1,6	1,8–2,0
C ₂ H ₅ OCH=CH-CN:CuCl ₂	1	1,8–2,0	2,0–2,2
	0,5	1,2–1,4	1,7–1,8
CH ₃ OCH=CH-Zn:CuCl ₂	1	1,2–1,4	1,6–1,4
	0,5	0,8–0,6	1,2–1,0
C ₂ H ₅ OCH=CHCN:ZnCl ₂	1	0,6–0,8	1,4–1,2
	0,5	0,4–0,6	1,0–0,8
CH ₃ OCH ₂ CN:CuCl ₂	1	1,8–1,6	2,0–2,2
	0,5	1,2–1,4	1,8–1,6
CH ₃ OCH ₂ CN:ZnCl ₂	1	1,0–1,0	1,2–1,2
	0,5	0,8–0,6	0,7–0,6
C ₂ H ₅ OCH ₂ CN:CuCl ₂	1	1,0–1,2	1,8–2,2
	0,5	0,8–0,8	1,7–1,6
C ₂ H ₅ OCH ₂ CN:ZnCl ₂	1	0,8–1,0	1,8–1,6
	0,5	0,6–0,8	1,4–1,2
Пентахлорфенолят натрия (эталон)	1	1,3–1,5	1,4–1,6
	0,5	0,7–1,0	0,8–1,2
Масло И-12 без биоцида	1	++	++
	0,5		

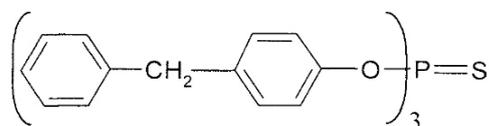
+ –обильный рост микроорганизмов вокруг лунки в чашке Петри.

Экспериментальные исследования по применению три(бензилфенил)фосфоротионата в сочетании с ди(бензилфениловым) эфиром этиленгликоля в качестве противоизносной присадки к смазочным маслам в следующем соотношении, % мас.: три (бензилфенил)фосфоротионат 60–80, ди(бензилфениловый) эфир этиленгликоля 20–40, позволили использовать его в качестве композиции для введения в моторные, трансмиссионные, индустриальные масла и пластичные смазки [62]. Технический результат заявляемого изобретения заключается в повышении антифрикционных и противоизносных свойств смазочных материалов (Таблица 2.4) [62].

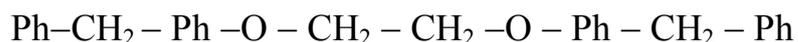
Таблица 2.4 – Технические результаты изобретения

Нагрузка, Н	Значение коэффициента трения для композиции №			
	13	14	15	16
200	0,054	0,053	0,046	0,052
500	0,070	0,067	0,062	0,065
1000	0,092	0,086	0,084	0,085

Указанный технический результат достигается применением в качестве противоизносной присадки к смазочным маслам три(бензилфенил)фосфоротионата:



в сочетании с ди(бензилфениловым) эфиром этиленгликоля:



2.2 Промышленные методы производства присадок к моторным маслам

Промышленное производство присадок в большей степени зависит от разработанности технологии их производства [8–11]. В отличие от традиционных технологических процессов, характерных для нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств, технологии производства присадок обладают своими специфическими особенностями. Такие особенности состоят в многостадийности производства, высоких вязкостных показателях продуктов переработки, использовании в процессе различных коррозионно-активных агентов и т. д. Все перечисленные моменты препятствуют разработке и применению оптимальных технологических операций и вынуждают производителей осуществлять получение присадок в промышленном масштабе в аппаратах периодического действия, что является недостатком, влияющим на темпы переработки сырья и получения готовой продукции.

При подборе технологического оборудования и аппаратов руководствуются особенными условиями технологического процесса и требованиями к характеристикам получаемой продукции [56, 57]. Для достижения высокой производительности работы аппаратов, равномерного проведения реакции по всему объему и высокой скорости процесса необходимо предпринимать мероприятия по оптимальному выбору параметров процесса и аппаратурному оформлению процесса. В связи с этим процедуре правильного подбора оборудования должно уделяться большое значение.

При выборе конструктивного исполнения оборудования руководствуются характеристиками и параметрами перерабатываемого сырья и компонентов и технологическими показателями процессов.

В качестве главного критерия при выборе конструктивного исполнения оборудования является агрегатное состояние реагирующих и образующихся при реакции, при этом разделяют такие виды взаимодействия компонентов, как газ – жидкость, жидкость – жидкость и жидкость – твердое вещество.

Такие показатели рабочих условий, как температура и давление также

имеют решающее значение при выборе конструкции технологического оборудования для производства присадок. Учет этих параметров влияет на расчет и подбор объема аппарата, материального исполнения оборудования.

Присадки, для синтеза которых брались за основу алкилфенолы, сульфокислоты, фосфорорганические соединения, считаются наиболее распространенными в промышленном производстве. Некоторые технологические операции, используемые при их производстве, являются одинаковыми по своему оснащению и характеру. К таким операциям, например, относятся:

- алкилирование фенола олефинами;
- обработка сульфидом фосфора;
- сульфирование алкилароматических углеводородов;
- сушка и отделение механических примесей.

Выделение унифицированных технологических операций при промышленном производстве таких присадок является необходимым условием для внедрения в промышленное производство новых подобных присадок, но при этом необходимо учитывать особенности свойств вновь синтезируемых присадок.

Эксплуатация технологических установок по производству присадок предусматривает включение в технологическую схему процесса различных вспомогательных типов оборудования и аппаратов, необходимых для осуществления различных функций как по повышению эффективности работы основного оборудования, так и необходимости выполнения требований безопасных методов работ.

Все вышесказанное при условии дифференцированного подхода к определенным стадиям производства присадок способствует возможности проектирования и применения для синтеза присадок узлов и аппаратов непрерывного режима действия. Такой режим является приемлемым в случаях обеспечения высокой скорости проведения реакций синтеза присадок. Широкое практическое применение, особенно в лабораторных условиях и экспериментальных установках, получило применение реакторов, конструкции которых обеспечивают постоянное проведение таких этапов синтеза присадок,

как алкилирования фенола олефинами на твердых катализаторах, сульфирования ароматических углеводородов, конденсации алкилфенола с формальдегидом, нейтрализации и сушки промежуточных продуктов синтеза, фосфорсернения и др. [36].

Технологические схемы, применяемые при промышленном производстве присадок, в зависимости от особенностей принятой технологии подразделяются по таким видам, как:

- сульфонатные присадки;
- присадки на основе алкилфенолов;
- присадки, содержащие фосфор и серу;
- вязкостные присадки и депрессоры.

Существующее различие, тем не менее, дает возможность укрупненного объединения процессов, идентичных по технологическому и аппаратному оформлению.

На Рисунке 2.2 показана технологическая схема получения сульфонатных присадок (СБ-3) [12, 36].

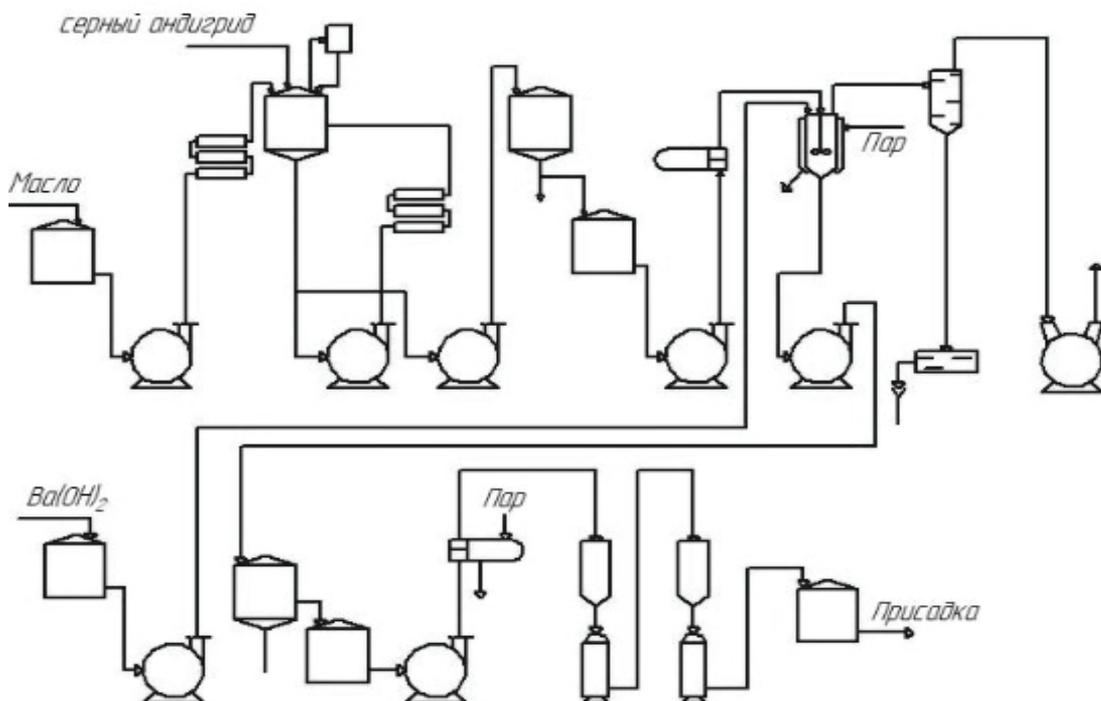


Рисунок 2.2 – Технологическая схема производства присадки СБ-3

Результаты исследований отечественных и зарубежных специалистов в области сульфонатных присадок позволили организовать промышленное производство. В СССР в промышленном масштабе было начато производство присадки СБ-3, ПМСА, С-150, С-300, ПМСя (Са, Ва) [36].

Технология синтеза присадки СБ-3 была разработана и внедрена в ИХП АН АзССР [36]. Присадка представляет собой бариевую соль сульфокислот сульфированного дизельного масла селективной очистки. К качествам присадки относятся моющие и противоизносные свойства моторных масел, а также свойства диспергатора и стабилизатора.

Процесс производства присадки СБ-3 состоит из стадий сульфирования дизельного масла, нейтрализации (омыления) сульфированного масла, сушки и центрифугирования присадки. В производстве используются бакинское масло дизельное М-11 селективной очистки, серный ангидрид и гидроксид бария.

На Рисунке 2.3 показана технологическая схема получения присадки на основе алкилфенолов.

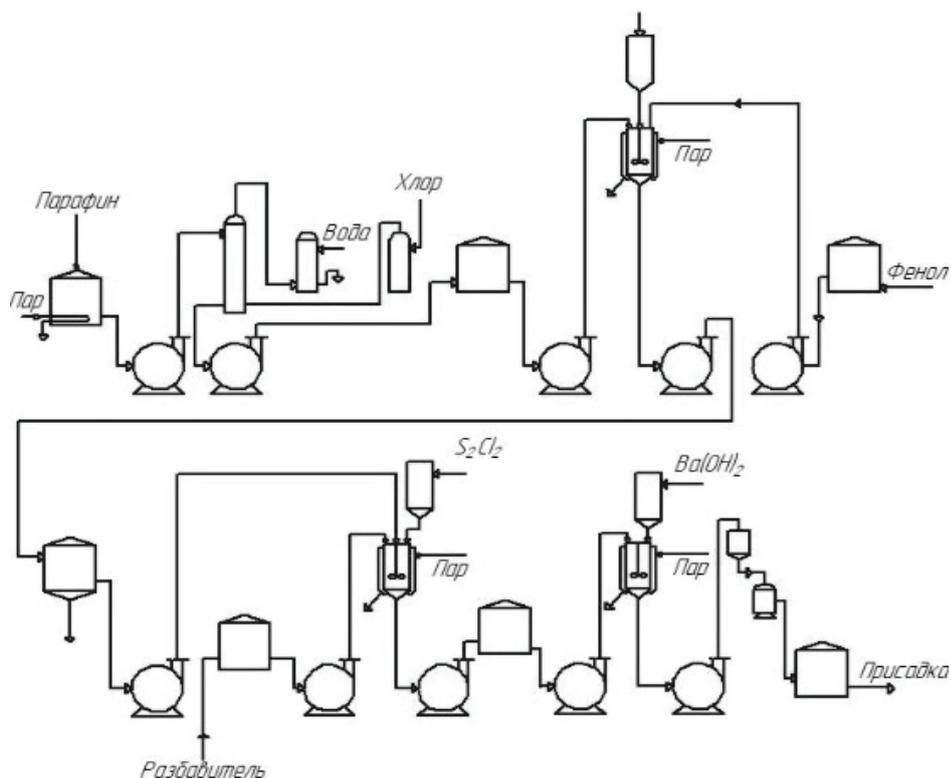


Рисунок 2.3 – Технологическая схема производства на основе алкилфенолов (АзНИИЦИАТИМ-1)

Известно достаточно большое количество функциональных алкил фенольных присадок, производимых в промышленных масштабах, на основе которых выпускается большое количество моторных масел высокого качества: АзНИИ-ЦИАТИМ-1 и ЦИАТИМ-339 и т.д. Многие из них идентичны по общности стадий синтеза и свойствам. К примеру, такие присадки, как АзНИИ-ЦИАТИМ-1 и ЦИАТИМ-339 являются бариевыми солями бис(алкилфенол)-дисульфида и различаются главным образом длиной алкильного радикала: $C_{10}-C_{24}$ в АзНИИ-ЦИАТИМ-1 и C_6-C_{12} в ЦИАТИМ-339.

Технология синтеза присадки АзНИИ-ЦИАТИМ-1 разработана АзНИИ НП им. В. В. Куйбышева совместно с ЦИАТИМ [36]. Областью ее применения являются механизмы, в которых необходимо достижение и улучшение моющих и противокоррозионных свойств, а также применение в качестве депрессора.

Основными этапами производства этой присадки являются:

- хлорирование парафина;
- алкилирование фенола хлорпарафином;
- обработка алкилфенола хлоридом серы;
- нейтрализация бис(алкилфенол) – сульфида гидроксидом бария;
- сушка и центрифугирование присадки.

На Рисунке 2.4 показана технологическая схема получения антиокислительных и противоизносных присадок, содержащих серу и фосфор.

В 1960 гг. была освоена и успешно внедрена в промышленное производство технология получения присадок с антиокислительными и противоизносными свойствами, содержащие серу и фосфор. К таким присадкам относились ВНИИ НП-360, МНИ ИП-22к, ИХП-21, ИНХП-21, ЛЗ-23к, ЛЗ-309, ДФ-1, ДФ-11, ИХП-388, ЭФО и т.д. [21, 79]. Детальный анализ технологий получения этих присадок показывал высокую сходимость всех этапов, входящих в технологический процесс. Этот результат оказал влияние и создал условия использования для производства этих присадок одинакового аппаратного оформления технологического процесса. В качестве примера служит процесс взаимодействия сульфида фосфора (V) и исходных или промежуточных продуктов синтеза. Но,

тем не менее, использование одной и той же технологии производства присадок не является гарантией эффективного производства присадок, имеющих одинаковую компонентную основу, но отличающихся по другим вспомогательным признакам.

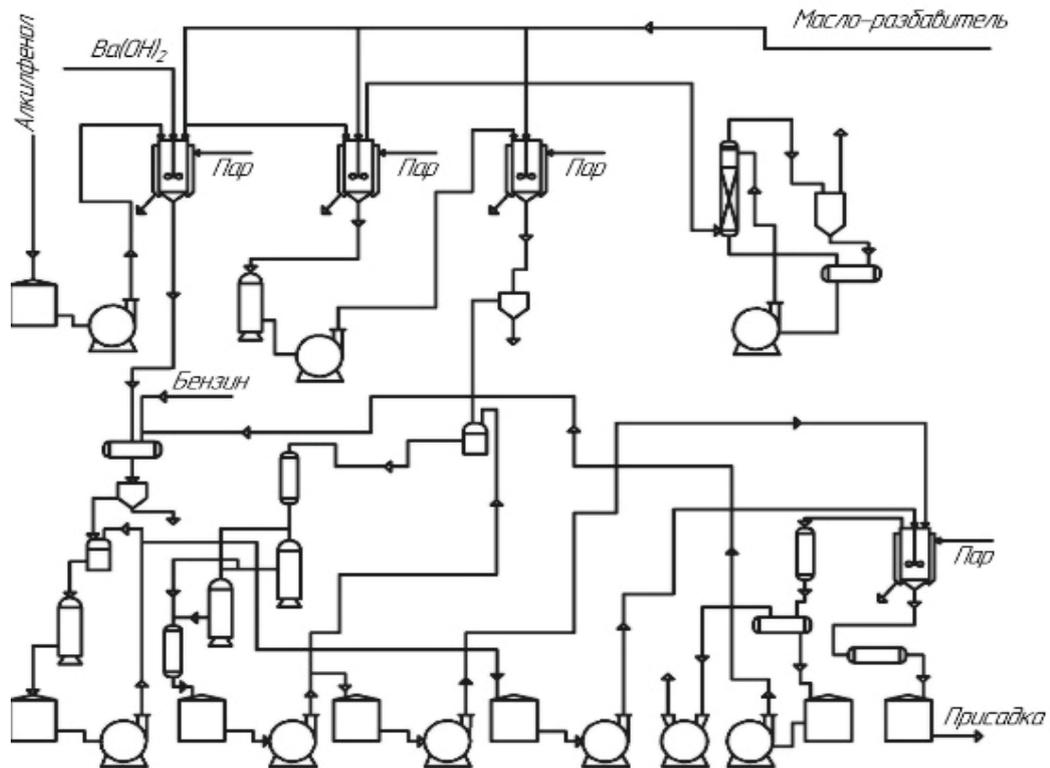


Рисунок 2.4 – Технологическая схема производства антиокислительных и противоизносных присадок, содержащих серу и фосфор (ВНИИ НП-360)

Технологическая схема производства присадки ВНИИ НП-360 разработана во ВНИИ НП [36]. Она содержит алкилфенолят бария (присадка ВНИИ НП-350), обладающий мощными свойствами, и диалкилфенилдитиофосфата цинка (присадка ВНИИ НП-354), обладающего противокоррозионными и антиокислительными особенностями. Присадка ВНИИ НП-360 была нацелена в качестве дополнительного компонента для производства моторных масел для дизельных и автотракторных масел.

На Рисунке 2.5 показана технологическая схема получения вязкостных присадок и депрессоров.

Из производимых на промышленных установках вязкостных присадок выделяются полиизобутилен и нолиметакрилат. Для понижения температуры застывания масел, широкое применение получили такие присадки, как депрессатор ДзНИИ, йолиалкйлметакрилаты В-1, В-2 и Д [36].

Полиизобутиленая присадка разработана во ВНИИ НП и используется при производстве высокоиндексных, низкозастывающих загущенных масел [36].

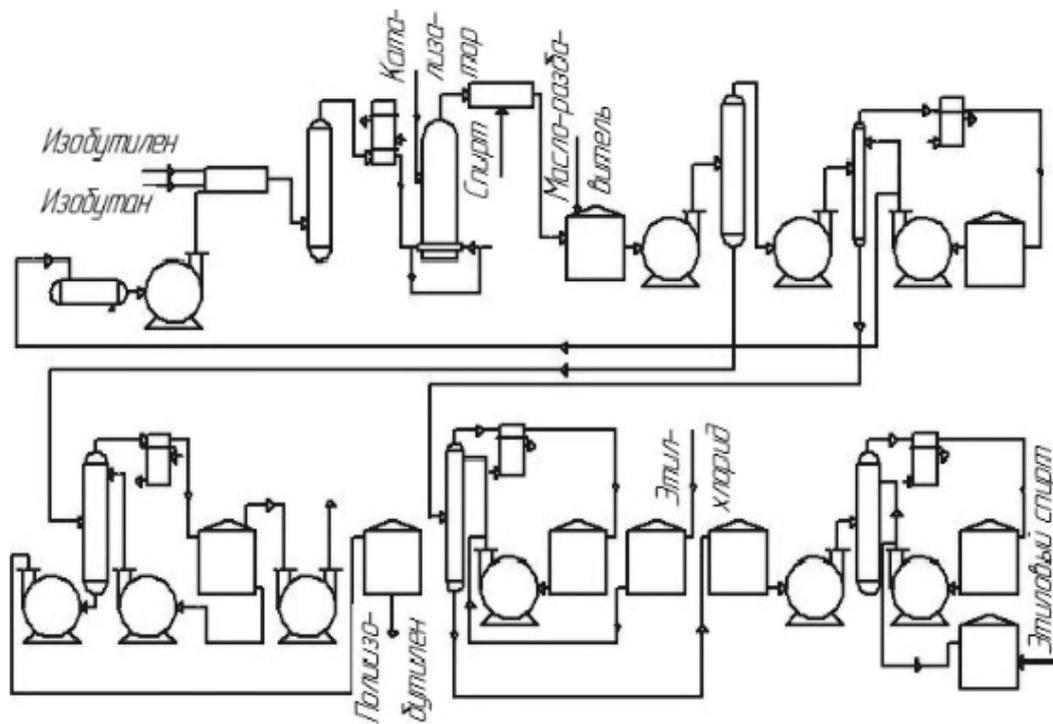


Рисунок 2.5 – Технологическая схема производства вязкостных и депрессорных присадок

К основным этапам синтеза полиизобутилена относятся [36]:

- сушка изобутилена;
- полимеризация;
- отгонка непрореагировавших компонентов.

В качестве компонентов при получении используются изобутилен-ректификат (95–96 % изобутилена), изобутан, хлорид кальция и твердый едкий натр (осушители), этиловый спирт, хлорид алюминия, этилхлорид, масло-разбавитель и аммиак.

Все описанные выше производственные процессы получения присадок различного назначения и свойств могут реализовываться только на технологических установках переменного или периодического действия. Недостатком их является невозможность широкой автоматизации и модернизации технологических процессов по различным проблемам, в том числе технологического и технического характера. Расширение промышленного производства по увеличению объемов получения существующих новых типов присадок ведется в нескольких направлениях, в которые входят как строительство новых технологических установок, так и модернизация и реконструкция действующих промышленных установок. В рамках такой концепции активно прорабатываются вопросы по внедрению в производство непрерывных технологических схем, потенциально содержащих в себе ресурс оптимальности и повышения эффективности процессов получения присадок нового типа, к которым относятся алкилирование ароматических углеводородов и их производных олефинами, конденсация, алкилфенолов с формальдегидом и другими соединениями и т.д. [36].

Выявленные тенденции по развитию процессов мирового и отечественного двигателестроения определяют повышенные требования к антимикробным, противокоррозионным и беззольным присадкам к моторным маслам.

2.3 Особенности структуры и свойств антимикробных присадок

Одной из основных задач нефтехимии остается создание высокоэффективных присадок для улучшения качества моторных масел [40, 51, 55, 72, 73]. В решении этой проблемы немаловажным направлением является обеспечение устойчивости масел к влиянию микроорганизмов [2, 3, 4, 17, 23, 26].

Подверженность моторных масел негативному воздействию микроорганизмов при их хранении и эксплуатации в условиях повышенных температур и влажности является актуальной проблемой. Причина этого явления – ферментативное микробиологическое окисление углеводородов с образованием

органических кислот, обладающих поверхностно-активными и эмульгирующими свойствами [31].

Обзор научных публикаций, а также многочисленные исследования при эксплуатации различных видов техники в неблагоприятных условиях (повышенных температурах и влажности) показывают в большинстве случаев присутствие в смазочных маслах, в частности в моторных маслах, микроорганизмов. Но при этом не всегда это оказывает негативное воздействие на работу двигателей или на изменение свойств моторных масел. Это относится прежде всего к двигателям, имеющим закрытые системы смазки циркуляционного типа. Объясняется это нагревом отдельных участков до температуры 120—180 °С, что приводит к процессу обеззараживания масла. В отличие от закрытых систем, в двигателях с открытыми системами смазки более вероятно развитие микроорганизмов, таких, как бактерий рода *Ps. aeruginosa*, грибов *Cladosporium resinae*, *Aspergillus*, *Penicillium*, *Cheatomium*. Особенно интенсивно подвергаются поражению моторные масла, которые эксплуатируются в районах с тропическим и субтропическим климатом. Микроорганизмы для своего воздействия на моторные масла используют углеводороды в качестве источника углерода, и тем самым воздействуют на состав масел, последствием чего проявляются в повышении кислотности, увеличении степени коррозионной агрессивности [17, 23]. Микроорганизмы уменьшают защитные свойства масел, а их метаболиты вместе с другими агрессивными агентами атмосферы увеличивают атмосферную коррозию металлов.

Для предотвращения и предупреждения поражения моторных масел микроорганизмами одним из перспективных методов воздействия является добавление в их состав химических соединений, обладающих антимикробными свойствами.

С целью расширения видов эффективных антимикробных присадок к моторным маслам постоянно проводятся работы по синтезу и исследованию новых органических соединений, введение которых в состав моторных масел может в значительной или незначительной степени положительно повлиять на

некоторые функциональные свойства и защитить от ухудшающего свойства моторных масел под действием микроорганизмов. К таким методам относится синтез и исследование антимикробных свойств некоторых несимметричных ароматических дисульфидов – бензилалканоилдисульфидов. Описание экспериментов и их результатов имеется в ряде документов [96]. Из полученных описаний результатов проведенных микробиологических можно сделать вывод о высокой антимикробной активности бензилалканоилдисульфидов по отношению к микрофлоре (бактериям, грибам и дрожжей), оказывающей поражающее воздействие на смазочные масла. Антимикробные свойства синтезированных соединений исследовались по ГОСТ 9052-75 в составе масла М-11, по методике, рекомендованной Женевской Международной электротехнической комиссией (МЭК-1954). Результаты проведенных окончательных испытаний по традиционным методикам свидетельствуют об эффективности антимикробных свойств соединений. Также показана зависимость эффективности их действий от концентрации присадки в масле.

Также одним из методов повышения антимикробных свойств присадок является использование 6-хлор-5,5-диметил-4-окса-1-гексина.

Данное химическое соединение имеет следующие характеристики: температура кипения 66–68 °С; $d_4^{20} = 0,9997$; $n_D^{20} = 1,4560$; $MR_D = 39,86$; выч. 39,08; выход 75%; реагент 1: пропаргиловый спирт; реагент 2: металлилхлорид.

Условия реакции: в присутствии паратолуолсульфокислоты в запаянной ампуле.

Новое химическое соединение ($ClCH_2C(CH_3)_2OCH_2C\equiv CH$) обладает антибактериальной и фунгицидной активностью и может быть использовано в качестве антимикробной добавки к моторным маслам.

Определенный интерес вызывает использование для улучшения антимикробных свойств моторных масел некоторых ароматических дисульфидов и алкил фенолов. На основании полученных результатов проведенных исследователями экспериментов выявлены эффективные антимикробные свойства серосодержащих производных пространственно-затрудненных фенолов [29, 31].

Предполагается, что в структуре серосодержащих производных пространственно-затрудненных фенолов, содержатся фенольные фрагменты, объемные алкильные заместители и дисульфидный мостик. Также выдвигается в качестве гипотезы утверждение, что алкильные заместители находятся в *o*-положении в бензольном кольце по отношению к гидроксильной группе для эффективного ее экранирования (Рисунок 2.6) [31].

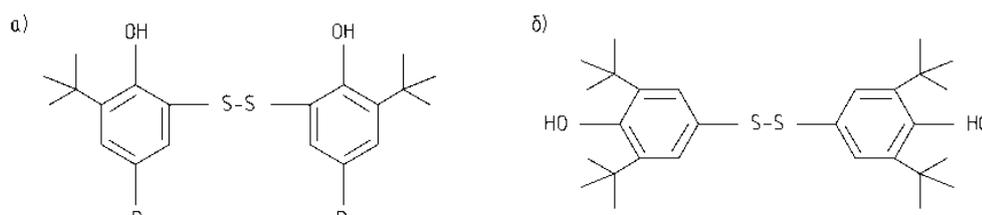


Рисунок 2.6 – Структура пространственно-затрудненных *трет*-бутил-фенолов с дисульфидным мостиком в *o*-(а) и *p*-положении (б)

2.4 Особенности структуры и свойств противокоррозионных присадок

Для достижения антикоррозионных свойств масел необходимо подобрать оптимальный набор основных вводимых элементов, эффективную концентрацию антикоррозионных, антиокислительных присадочных компонентов и деактиваторов металлов. Такая необходимость исходит из того, что установлено положительной воздействие на одновременно несколько свойств масел некоторых элементов и групп соединений. Это относится и к антиокислителям, которые одновременно обладают и противокоррозионными свойствами. Провести резкое разделение между свойствами и механизмом воздействия антиокислительных и противокоррозионных присадок крайне затруднительно из-за того, что процессы коррозии и окисления взаимосвязаны между собой и взаимно дополняют друг друга с позиции химического структурного воздействия на свойства масла.

Механизм образования защитных свойств антикоррозионного характера противокоррозионных присадок в моторных маслах состоит в возникновении на поверхности металла защитной пленки, являющейся барьером на пути влияния элементов коррозионноактивного характера на металл [37, 47, 49, 52, 63, 64].

Такой барьер можно рассматривать и в качестве каталитического дезактиватора окисления металла. Возникновению такого защитного механизма способствуют происходящие на протяжении длительного времени сложные превращения, на параметры которых оказывают значительное действие структура присадок и металла, а также характер их взаимного действия друг на друга. Например, для присадок, содержащих в своем составе серу, типичными реакциями с металлами являются [90]:

- 1) формирование меркаптидовых соединений, тиокислот или их солей;
- 2) формирование сульфидов металлов;
- 3) формирование комплексных соединений металла с присадкой [13].

Другие типы присадок, имеющих в своем составе такой элемент, взаимодействуют с металлами по радикальной схеме [90]; доказано также, что при взаимодействии металлов и полисульфидов с тремя и большим числом атомов серы наблюдается образование сульфидов металлов.

Физико-химическая сущность образования защитного механизма описанных выше присадок объясняется присутствием неподеленной пары Zr^2 -серы, содержащейся в присадке, и свободной валентной орбитали донорно-акцепторного типа в комплексном виде в атомах металла. Образующиеся в процессе использования моторного масла кислотные продукты окисления начинают разрушать защитную пленку, но при добавлении присадки, за счет достаточности ее количества разрушенная пленка начинает постепенно восстанавливаться. Разрушительные и восстановительные процессы являются одновременно действующими реакциями, но из-за превышения количества кислотных продуктов над объемом введенной присадки скорость процесса разрушения увеличивается.

Стойкость масла к старению объясняется антиокислительными свойствами. Работа моторных масел в двигателях характеризуется жесткими условиями, не позволяющими полностью предотвратить их окисление. Следствием происходящих процессов окисления масла являются увеличение степени вязкости и коррозионности, повышенная склонность к образованию отложений на

различных узлах и деталях. Избавиться от этих нежелательных моментов или по крайней мере уменьшить скорость этих процессов можно такими методами, как очистка базовых масел от нежелательных соединений, содержащихся в сырье для переработки, введением в состав масла эффективных антиокислительных присадок.

Зоной, в которой происходит наиболее интенсивное окисление масла, являются тонкие пленки масла на поверхностях деталей, при работе которых происходит значительное повышение температуры, и которые к тому же контактируют с горючими газами.

Также на скорость и интенсивность процесса окисления оказывает проникновение в масло продуктов неполного сгорания топлива вместе с газами, частиц металлов, загрязнений неорганического характера. Образование этих частиц является следствием следующих процессов:

- выработка ресурса деталей и узлов двигателей;
- отклонение от проектных параметров фильтрации воздушного потока;
- нейтрализация присадками неорганических кислот, металлоорганических соединения меди, железа и других металлов, которые появляются в результате коррозии элементов двигателей или взаимодействия частиц металла выработавших свой ресурс элементов двигателя с органическими кислотами.

Для предотвращения таких нежелательных явлений необходимо введение в состав масел антиокислительных присадок, обладающих различным механизмом действия.

Большинство присадок с антиокислительными и противокоррозионными свойствами содержат в своем составе сернистые, азотистые, фосфорные и металлоорганические соединения, а также различные алкилфенолы [90]. Кроме этого, получают и соединения, состоящие из молекул фосфора и серы или серы и азота, а также присадки, имеющие в своем составе фенолы с различными функциональными группами (аминофенолы, нафтолы, нафтиламины и т. д.). Для обеспечения свойств и антиокислительных, так и антикоррозионных присадок используется диалкил- и диарилдитнофосфат цинка, к которому относятся

пространственно затрудненные фенолы, ароматические амины, беззольные дитиофосфаты. Такие присадки функционируют как ингибиторы, действующие по разрушению свободных радикалов, разрывающих окислительную цепь, а также взаимодействующие с пероксидами, которые появляются в процессе окисления.

В моторных маслах используются присадки, взаимодействующие с пероксидами, которые появляются в процессе окисления. К ним относятся дитиофосфаты металлов, образующиеся в результате взаимодействия спиртов и алкилфенолов с пентасульфидом фосфора с дальнейшей их нейтрализацией. Химические элементы такого типа придают маслам высокие противоизносные и антикоррозионные свойства (Таблицы 2.5–2.7) [83].

Таблица 2.5 – Диалкилдитиофосфаты цинка зарубежного производства

Показатели	Lubrizol (США)		Ethyl (США)		BP, Adibis (Англия)		Mixoil (Италия)	
	LZ 1395	LZ 1095	Hitec 1655	Hitec 1656	АДХ 301	АДХ 306	МХ 3102	МХ 3103
Кинематическая вязкость при 100°C, мм ² /с	14,2	11,8	115 (40 °C)	10	-	-	10,6	13,0
Массовая доля, %:								
фосфора	9,5	9,5	8,0	8,2	7,5	9,5	8,0	7,0
серы	20	20	-	-	15,2	18,1	-	-
цинка	10,6	10,5	9,0	9,2	7,8	10,5	8,8	7,7
рН в спирто-толуольной смеси	6,15	6,2	6,1	6,2	5,9	6,1	-	-
Температура вспышки в открытом тигле, °C	> 180	> 180	190	200	> 150	> 150	> 95	> 95

Таблица 2.6 – Характеристика антиокислительных присадок отечественного производства

Показатели	ДФ-11	ДФБ	А-22	ДФ-1	ВНИИН П-354	ВНИИНП -715	Борин
Кинематическая вязкость при 100°С, мм ² /с	5–10	5–10	≥8	≤20	19–25	≥27	≤150
Массовая доля, %:							
фосфора	4,4–4,9	4,5–5,7	≥8	–	≥2,3	≥2,1	–
серы, не менее	–	–	15	–	4,5	2,8	–
цинка (бария)	5,0–5,6	5,4–6,2	≥9	(≥3,8)	≥24	–	–
азота	–	–	–	–	–	≥1,9	0,4–1,5
бора	–	присут.	0,05	–	–	–	–
воды		следы		0,06	следы	≤0,1	≤0,15
Механических примесей, не более	–	–	0,1	0,08	0,1	0,1	0,08
рН раствора в спирто-толуольной смеси, не менее	5,5	6,0	6,0	–	≥2,7	–	–
Эксплуатационные показатели масла с массовой долей присадки, %:	1,2	1,2	0,7	2,0	3,5 *	2,0	5,0*
Коррозионность базового масла М-11 с присадкой, г/м ² , не более	5	5	5	10	5	5	–
Показатели износа (на ЧШМТ **), мм, не более	0,5	0,5	0,45	–	–	–	–
Температура вспышки в открытом тигле, °С, не ниже	170	165	170	–	165	160	145

* Термоокислительная стабильность присадок Борин и ВНИИНП-3564 при 250 °С соответственно не менее 30 и 60 мин.

** Осевая нагрузка 392 Н и температура начала испытания (20±5) °С в течение 1 ч.

Таблица 2.7 – Свойства противокоррозионных присадок

Марка присадки	Нормативно-технический документ	Описание свойств присадки
1	2	4
ЗОЛЬНЫЕ АНТИОКИСЛИТЕЛИ		
ДФ-11	ТУ 38.5901254-90	50%-ный раствор диалкилдитиофосфата цинка в масле. Присадка получена на основе изобутилового спирта и 2-этилгексанола. Улучшает антиокислительные, антикоррозионные и противоизносные свойства смазочных масел. Применяют в маслах различного назначения в концентрации 1,0–2,5 % (мас.доля).
ДФБ	ТУ 38.1011131-87	Раствор диалкилдитиофосфата, модифицированного бором, в масле. Технология изготовления присадки позволяет получать ее с повышенным значением рН. Присадка термостабильна и обладает помимо антиокислительных, антикоррозионных и противоизносных свойств антифрикционным действием. Применяют в составе моторных и трансмиссионных масел в концентрации 1,0–2,2 % (мас.доля).
А-22	ТУ 0257-006-40065452-97	Диалкилдитиофосфат цинка, модифицированный бором. Содержит 85–100 % активного вещества. Обладает антиокислительным, антикоррозионным и противоизносным и антифрикционным действием. Применяют в моторных маслах различных групп, а также в трансмиссионных и промышленных маслах в концентрации от 0,5 до 1,5 % (мас. доля).
ДФ-1	СТП 00148820-401068-92	Масляный раствор диалкилдитиофосфата бария, полученный на основе высокомолекулярных спиртов. Применяют в качестве антиокислительной, антикоррозионной и противоизносной присадки в моторных маслах, в частности, масле М-20В2Ф, предназначенном для смазывания судовых двигателей.
ВНИИНП-354	ТУ 38.101680-77	Раствор диалкилфенилдитиофосфата цинка в масле. Для производства присадки используют алкилфенол. Обладает антиокислительным, антикоррозионным действием, применяют в моторных маслах в концентрации 2,0–2,2 % (масс.доля). Вырабатывается также разбавленная маслом присадка ВНИИНП-354 по СТП 011201-401114-03.

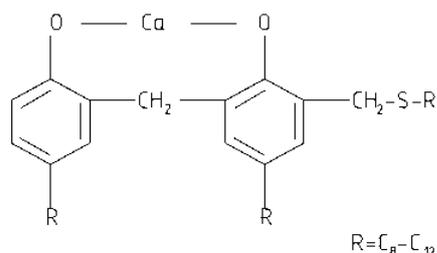
1	2	3
БЕЗЗОЛЬНЫЕ АНТИОКИСЛИТЕЛИ		
ВНИИ НП-715	ТУ 38.1011226-89	50%-ный раствор продукта взаимодействия ди(алкилфенил)-дитиофосфорной кислоты с диэтилентриамином в масле. Обладает антиокислительными и антикоррозионными свойствами.
Борин	ТУ 38.1011003-87	50%-ный раствор модифицированного основания Манниха, полученного конденсацией алкилфенолов с гексаметилентетраамином или аммиаком с и формальдегидом в масле. Улучшает антиокислительные свойства минеральных масел.
Агидол-2	ТУ 38.101617-86	Продукт формальдегидной конденсации <i>o</i> -третбутил- <i>n</i> -крезола, полученного для марки А алкилированием <i>n</i> -крезола изобутиленом или марки Б – деалкилированием или переалкилированием ионола. Используется в качестве антиокислительной присадки в основном в промышленных и энергетических маслах

В нормативно-технической документации на моторные масла их противодействие к окислению косвенно характеризуется индукционным периодом осадкообразования (окисление по методу ГОСТ 11063-77 при 200 °С) [90]. При моторных испытаниях антиокислительные свойства оцениваются по увеличению их вязкости за время работы в двигателе установки ИКМ (ГОСТ 20457-75) или Petter W-1 [8].

Существуют различные направления совершенствования противокоррозионных свойств масел. Как известно, в состав современных моторных масел входят по несколько типов присадок различного функционального действия. Простота технологии получения, относительная доступность и дешевизна сырья, комплекс эксплуатационных свойств присадок алкилфенолятного типа позволяет расширить их ассортимент и получить различные их модификации [74].

Серосодержащие органические соединения широко используются в качестве присадок к смазочным маслам, в частности, к таким видам относится серосодержащая алкилфенолятная присадка АКІ-34 [49].

Такая присадка представляет собой кальциевую соль продукта конденсации алкилфенола, формальдегида и додецилмеркаптана [49]:



Процесс синтеза данной присадки состоит из 3-х стадий [49]:

- последовательной конденсации алкилфенола с формальдегидом и додецилмеркаптаном;
- нейтрализации продукта конденсации;
- сушки продукта конденсации и центрифугирования (отделение присадки от мехпримесей).

Полученная присадка имеет щелочное число 65–70 мг КОН /г.

Функциональные свойства данной присадки были изучены по следующим стандартным методам [49]:

- антикоррозионные свойства (ГОСТ 20502-75);
- стабильность по индукционному периоду осадкообразования (ИПО) в течение 30 и 40 ч (ГОСТ 11063-77);
- моющие свойства по ПЗВ (ГОСТ 5226-2013).

Для сравнения параллельно испытывали образцы масла с товарными присадками ЦИАТИМ-339 (дисульфид алкилфенолята бария) и ИХП-101 (алкилфенолят бария) (Таблица 2.8) [49].

Таблица 2.8 – Физико-химические и функциональные свойства присадок

Показатели	Значение для присадок марок			
	Масло М-8	АКІ 34	ЦИАТИМ-339	ИХП-101
Щелочное число, мг КОН/г	–	65,8	42,0	64,5
Зольность сульфатная, %	–	6,2	10,3	12,5
Кинематическая вязкость при 100°С, мм ² /с	7,5	70,5	–	56,5
Коррозионность: индукционный период пластинка из свинца, г/м ²	180,5	4,8	60,4	18
Осадкообразование: ИПО, осадок, %	4,5	0,6	5,2	4,0
Моющие свойства по ПЗВ, баллы	5,5–6,0	0,5–1	1,0	0,5–1

Как видно из таблицы, присадка АКІ-34 по антикоррозионным и антиокислительным свойствам превосходит товарные присадки ЦИАТИМ-339 и ИХП-101. Присадка АКІ-34 исследовалась как в индивидуальном виде, так и в составе моторного масла М-10 Г2 взамен присадки ИХП-101 [19].

Как показали исследования, масло М-10Г2 с присадкой АКІ-34 соответствует ГОСТ 8581-78 на это масло и не уступают по эксплуатационным характеристикам зарубежному аналогу фирмы Shell SAE 30W «Rotella TX» (Таблица 2.9) [49].

Среди современных присадок к моторным маслам особое место занимают беззольные диспергирующие присадки. Связано это с тем, что присадки такого вида имеют большое значение для придания моторным маслам таких свойств, как предотвращение отложений, нагаров на внутренние детали и поверхности двигателей внутреннего сгорания. К тому же такие присадки необходимы для окисления масел посредством таких процессов, как диспергирование и солублизация.

Таблица 2.9 – Физико-химические свойства опытного масла М-10Г2

Показатели	Масло М-10Г2 ГОСТ 8581-78	Опытное масло М-10Г2 с присадкой АКІ-34	Масло фирмы Shell SAE 30W «Rotella TX», соответствующее маслу М-10Г2
Кинематическая вязкость при 100°С, мм ² /с	11±0,5	11,48	10,8
Индекс вязкости, не менее	90	90	102
Температура вспышки в открытом тигле, °С, не ниже	205	205	202
Температура застывания, °С, не выше	Минус 15	Минус 15	Минус 18
Щелочное число, мг КОН на 1 г масла, не менее	6,0	6,1	9,4
Зольность сульфатная, %, не более	1,65	1,20	1,3
Коррозионность на пластинах из свинца, г/м ² , не более	20	Отс.	Отс.
Моющие свойства по ПЗВ баллы, не более	1,0	0,5	0,5
Стабильность по индукционному периоду осадкообразования (ИПО), выдерживает	40	40	40

2.5 Особенности структуры и свойств беззольных присадок

При протекании окислительных реакций в моторных маслах образуются твердые частицы различной структуры и состава. Беззольные диспергирующие присадки могут сохранять такие твердые частицы во взвешенном состоянии, и тем самым обеспечивать исключение образования или значительного снижения

уровня нагарообразования и низкотемпературных отложений. [26]. К такого типа присадкам относятся сукцинимиды, высокомолекулярные основания Манниха, полиэферы, алкенированные полиамины и др. [26]. Характеристики и свойства некоторых их видов приведены в Таблице 2.10.

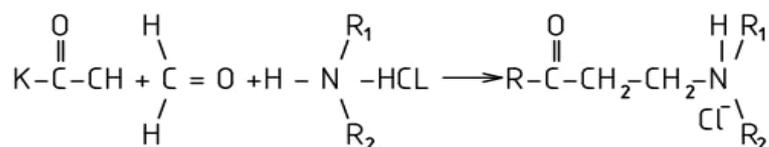
Таблица 2.10 – Свойства беззольных диспергирующих присадок

Марка присадки	Нормативно-технический документ	Описание свойств присадки
С-5А	ТУ 38.101146-77	40–50 %-ный концентрат алкилсукцинимида в масле и непрореагировавшем полибутене. Технология изготовления присадки включает две основные стадии: получение алкенилянтарного ангидрида взаимодействием полибутена с малеиновым ангидридом и получение целевого продукта – алкенилсукцинимида из алкенилянтарного ангидрида и полиамида. Обладает высокими диспергирующими свойствами; применяют в моторных маслах различных групп.
Днепрол	ТУ 38. УССР 201348-84	Высокомолекулярное основание Манниха, модифицированное борной и олеиновой кислотами. По сравнению с присадкой С-5А присадка более термостабильна, в связи с чем рекомендуется к применению в маслах, работающих при более жестких режимах. Уступает присадке С-5А по диспергирующему действию.
СД-73	ТУ 025715-41480236-001-98	Концентрат смеси моно-и бис-алкилсукцинимидов в масле. Обладает высокими диспергирующими свойствами в широком интервале температур. Применяется в моторных и других маслах.
ЭПОЛ	ТУ 0257-009-00151911-94	40–50 %-ный концентрат алкенилсукцинимида в нефтяном масле и непрореагировавшем полибутене. Предназначена для улучшения диспергирующих свойств смазочных материалов, в частности, гидравлических масел и огнестойких эмульсионных гидравлических жидкостей. Присадка ЭПОЛ выдерживает испытание на коррозионное воздействие.

Таблица 2.11 – Беззольные диспергирующие сукцинимидные присадки

Показатели	Lubrizol (США)		Ethyl (США)		Chevron (США)	Shell (Англия)
	LZ 894	LZ 890	Hitec 644	Hitec 646	OLOA-1200	SAP 220
Плотность, кг/м ³	935	930	925	920	910	910
Температура вспышки в открытом тигле, °С	> 180	> 180	200	190	190	230
Кинематическая вязкость при 100°С, мм ² /с	310	270	280	420	75	80
Массовая доля азота, %	1,8	1,06	2,0	1,8	2,1	1,35
Щелочное число, мг КОН/г	25	6	44	43	44	25

Основаниями Манниха называют аминокарбонильные соединения, реакция получения которых из кетона, формальдегида и вторичного амина, открытую в 1912 г, Маннихом, называют реакцией Манниха [96]:



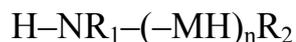
Данная реакция протекает совместно с кислотой, в результате чего образуются соответствующие соли.

Высокомолекулярные основания Манниха получают конденсацией алкилзамещенного фенола (с алкилполиальфаолефином молекулярной массой 1000–1500) с полиаминами в присутствии альдегида, в основном, формальдегида.

Такой эффект является следствием наличия в таких присадках, а именно, в их молекулах олефиновой части – длинного углеводородного радикала, который обеспечивает растворимость присадки в масле.

Одним из способов получения беззольной детергентно-диспергирующей присадки является следующее.

За основу принимается высокомолекулярный алкилфенол, формальдегид и полиамин общей формулы [61]:



где алкилен, этилен и/или пропилен R_1 $\text{R}_2\text{-H}$ и/или $\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$.

Данное химическое соединение подвергается взаимодействию при повышенной температуре. Преимущественно взаимодействие осуществляется в присутствии алифатической карбоновой и/или борной кислоты.

Полученные таким способом присадки являются наиболее эффективными и качественными в плане достижения запроектированного свойства. При этой реакции необходимые амины синтезируются в результате цианалкилирования первичных аминов. Такой процесс может происходить при обработке исходных аминов регламентированным количеством акрилонитрила при температуре от 20 до 100 °С. Получение беззольных присадок к моторным маслам по Манниху на основе исходных аминов, в составе которых имеется цианалкильные заместители, в открытой научной и технической литературе не описано. Достижение высоких показателей по диспергирующим антиокислительным способностям и свойствам основания Манниха, полученного описанным выше способом, является достаточно неожиданным и непредсказуемым. Объяснением этому может служить рассмотрение структуры соединения. Особенностью этой структуры является наличие в молекуле амина заменивших один или несколько атомов водорода у азота цианалкильных групп.

Кроме перечисленных выше способов получения, также широко известен и применяется метод получения беззольных высокомолекулярных диспергантов, получаемых конденсацией по Манниху. При таком способе высокомолекулярные алкилфенолы (средняя молекулярная масса углеводородного радикала 700-280000) с альдегидами (как правило, это формальдегид) и соединениями, содержащими хотя бы один активный водород у аминогруппы. Допускается замена алкилфенола различного рода углеводородными заменителями, представляющими из себя фенольные химические соединения. Такие

углеводородные заменители представлены в виде полиизобутилена, полипропилена и полибутиленов.

В качестве исходных аминов при получении беззольных дисперсантов широко используют полиамины общей формулы:



Алкен является этиленовым и пропиленовым двухвалентным радикалом, а $n = 1-10$.

Такой способ получения беззольных детергентно-диспергирующей присадок обладает существенными различиями от других способов и новизной.

2.6 Методы определения параметров присадок к моторным маслам

Практика эксплуатации, исследовательские данные показывают, что для удовлетворения эксплуатационных требований двигателей недостаточно использование только присадок одного вида. Для достижения гарантированного уровня действия присадок необходимо, чтобы в их составе находились функциональные группы или присадки при получении которых использовалось компаундирование различных типов присадок. Это возможно получить при подборе различных схем взаимодействия присадок в соответствие с исходными данными по предполагаемым эксплуатационным условиям.

Процедура проверки свойств присадок с последующими рекомендациями к их применению состоит из нескольких этапов.

Выделяется три основных направления этого процесса.

К первому направлению относится процесс подбора присадок для моторов, спроектированных по новым технологиям. На начальном этапе выявляются исходные показатели, характеризующие моторное масло. Эти показатели выбираются исходя из статистических данных и результатов исследовательских экспериментов по применению моторных масел для эксплуатации

приблизительно одинаковых по конструкции, мощностным и другим параметрам механизмов.

Далее, идентифицированное по наиболее подходящей по классификации группе, моторное масло испытывается на испытательном стенде специального назначения или на испытуемом образце вновь спроектированного механизма. Если в результате испытаний получаются неудовлетворительные результаты, то уже выявляют и испытывают моторное масло более высокой группы. При достижении удовлетворяющих общему заданному уровню качества результатов испытаний моторного масла, но имеющих незначительные отклонения каких-либо показателей, принимается решение по замене соответствующих элементов в стандартизированной композиции на более приемлемые.

Вся описанная выше методика относится к подготовительному этапу выбора соответствующего смазочного материала для новых типов двигателей. Далее окончательно производится установление физико-химических и функциональных свойств подобранного материала (выбранного масла) и проводятся стендовые испытания (краткосрочные и длительные), а также эксплуатационные испытания масла на вновь спроектированном механизме. И на последнем этапе проведения испытаний моторного масла при условии достижения положительных результатов выбранный тип масла указывается в технических условиях на двигатель как рекомендованное для гарантийной его эксплуатацию в течение срока, установленного заводом-изготовителем.

Во втором случае производится разработка и исследование смазочных композиций, которые по своим характеристикам и свойствам должны быть идентичны лучшим зарубежным аналогам. Для этого предварительно изучаются физико-химические и функциональные свойства масел с зарубежными видами присадок. Такая процедура проводится с целью выбора эталонного образца при дальнейшей разработке тождественных этому образцу отечественных аналогов присадок для моторного масла. На основе имеющихся параметров, характеризующих свойства отечественных присадок, разрабатываются несколько вариантов композиций присадок и исследуются их физико-химические и

функциональные свойства. Из этого набора выделяется наиболее оптимальная и близкая по свойствам к эталонному образцу, которая подвергается дальнейшему испытанию в лабораторных и производственных условиях. В ходе выполнения испытаний все промежуточные результаты корректируются для достижения соответствия выбранному эталону. Выбранная и исследованная композиция, в конечном итоге получившая положительные результаты рекомендуется стандартизации.

В соответствие с третьим направлением при разработке нового типа присадки выбираются методы испытаний, используемые при идентификации присадок подобного типа. Полученные результаты испытаний сравниваются с показателями свойств уже существующих присадок, являющихся лучшими образцами из числа присадок подобного типа. При выявлении преимуществ нового типа присадки по сравнению с характеристиками присадок, считающимися эталонными или образцовыми их типами, вновь полученные присадки могут быть использованы как новый элемент добавки к уже применяемому композиционному набору после проведения их дополнительных исследований. Положительные результаты исследований считаются основанием для рекомендации новой присадки для промышленного производства

Существующие современные испытания моторных масел различаются между собой по программам исследований, зависящих от конкретных обозначенных в них объемов и составов мероприятий. На практике, для определения свойств моторных масел применяется следующие типы испытаний [36]:

- лабораторные;
- моторные.

Типы испытаний, которые относятся к лабораторным, имеют целью определения различных свойства моторных масел, к которым относятся физико-химические, некоторый виды функциональные и другие свойства.

Моторные испытания можно отнести к механическим видам испытаний, так как проводятся они на специальных стендах, на установленных на них двигателях внутреннего сгорания различных конструкций и типов [13].

Результатом проведения лабораторных испытаний являются выявленные показатели, к которым относятся «... такие вязкостные характеристики, как щелочность, зольность, температура вспышки и застывания смазочных композиций, содержание механических примесей и воды» [13]. Кроме этого, «...определяется степень чистоты и другие показатели, относящиеся к показателям физико-химического типа» [13]. Для проведения этих испытаний разработаны соответствующие нормативно-технические документы. Стандартизация выявляемых при испытаниях показателей способствует поддерживать их контроль в процессе технологического производства продукции [13].

Противоизносные, противозадирные, моющие; противокоррозионные характеристики свойства масел представляют собой показатели функционального типа и имеют непосредственное влияние на свойства масел в период их эксплуатации в рабочих условиях. Также, как и физико-химические свойства, эти показатели выявляются в процессе испытаний по программе, разработанной в нормативно-технической документации, на специально спроектированном оборудовании.

Даже не смотря на углубленность проведения испытаний лабораторного типа, они не являются исчерпывающими для определения полной характеристики производственных свойств масел. Поэтому дополнительно требуется проведения моторных испытаний. Проведение таких испытаний на стационарных одноцилиндровых и полноразмерных двигателях создают условия для наблюдения и выявления характера эксплуатации масел в реальных производственных условиях. Разработка нормативно-технической документации на программу проведения исследований по моторным типам испытаний позволила введение определенной системы индексации смазочных материалов (моторных масел). По временному промежутку проведения стендовых моторных

испытаний на полноразмерных двигателях различаются краткосрочные и длительные испытания [13, 36]. Если по условиям эксплуатации требуется сократить время проведения испытания, тогда программа испытания испытуемого образца изменяется посредством повышения температуры охлаждения жидкости и масла до 120-130 °С. Для того, чтобы выявить характер изменения свойств масел при эксплуатации механизмов в условиях температуры, отклоняющейся от регламентированной в сторону понижения, с контролем процессов отложения осадков, прибегают к мерам создания условий испытаний при снижении температуры до 50 °С.

Целью проведения испытаний регламентированного типа помимо выявления физико-химических и функциональных свойств масла, является и получение данных по прогнозируемым эксплуатационным показателям механизмов и агрегатов. После выявления удовлетворительных показателей, показанных на стендовых установках, и после выявления экономической возможности использования требуемого смазочного набора при условии полноценного снабжения его получения сырьем принимается решение о проведении эксплуатационных испытаний. Такой вид испытаний считается заключительной стадией при исследовании новой присадки или смазочной композиции на предмет соответствия заявленному уровню качества, по которому рекомендуется промышленное производство. Для повышения уровня объективности испытания проводятся в течение года по специальной методике, основанной на определении результатов по сравнительным характеристикам исследований с эталонным образцом стандартного смазочного набора (товарное масло) [13, 36, 86]. Для проведения испытаний подбирается своя группа технических средств, подобранная по определенным признакам, сочетающиеся со свойствами испытуемого образца. При испытаниях создаются одинаковые условия испытаний для эталона и исследуемого образца, причем каждый из них проходит испытания на своей определенной группе технических средств. Исследуемый вариант моторного масла оценивается по противоизносным и противонагарным свойствам и по изменению физико-химических показателей.

Приемлемый вариант смазочного набора, прошедший испытания, рекомендуется к использованию в определенном диапазоне.

Вместе с эксплуатационными испытаниями для полноты исследований заявленных качеств моторных масел проводятся дополнительные комплексные исследования физико-химических, функциональных и моторных свойств масел. К таким комплексам относятся методы квалификационных и классификационных испытаний моторных масел [58].

Особенностью проведения квалификационных испытаний является тот момент, при котором испытаниям подвергается смазочный набор, но в котором заменен один из компонентов на такой же аналог, но уже прошедший исследования на качество и успешно эксплуатируемый. Например, если производится замена базового масла, то вместо него применяется масло, полученное путем переработки по существующим технологиям сырья из других месторождений. Также используется способ, когда применяется присадка вместо уже используемой, но проверенная в других типах масел.

При проведении классификационного испытания решается задача по отнесению испытуемого образца масла к определенной группе моторных масел. Испытания проводятся по программе идентичной программе проведения квалификационного типа испытаний. По итогам проведения классификационного испытания испытуемый образец моторного масла получает свой идентификационный знак, тождественный виду знака, полученного при испытаниях эталонного образца масла.

Специальные испытания считаются заключительными в ряде испытаний, после проведения которых и получения положительных их результатов, делается вывод о возможности начала производства вновь синтезированных типов присадок. Отнесение этих испытаний к заключительному этапу исследований свойств присадок предопределяет важность этих испытаний и, соответственно, подразумевает проведение более глубоких испытаний с применением точных методов. Помимо применяемых при других видах испытаний видов исследований при проведении этого вида испытаний добавляются лабораторно-дорожные и

эксплуатационные испытания. Результаты этих испытаний также определяются в сравнительном анализе и при получении неудовлетворительного их значения на любом его этапе прекращаются, и испытуемый образец отправляется на доработку. Соответственно при положительном исходе всех испытаний образец принимается в промышленное производство.

Однофакторные методы как средство исследования таких многофакторных химических процессов как синтез и исследование новых органических соединений, введение которых в состав моторных масел может в значительной или незначительной степени положительно повлиять на некоторые функциональные свойства, не обеспечивают достижения сбалансированности режимов производства присадок, требуют длительного времени, не представляют объективной информации об объекте исследования. Такая практика дала толчок для развития и применения в практике статистических методов планирования экстремальных экспериментов. Результат применения таких методов – математическое описание процессов в оптимальной области. Практика применения полученных таким способом математических моделей имеет широкие возможности, в частности, и как база данных для формирования систем оптимального управления химическим процессом.

Выводы по главе 2

1. Лабораторные методы получения присадок благодаря своим преимуществам получили большое распространение при синтезе новых присадок, особенно это касается разработки многофункциональных присадок.
2. Недостатком промышленных методов получения присадок различного назначения является невозможность широкой автоматизации и модернизации технологических процессов по различным проблемам, в том числе технологического и технического характера.

3. Процесс подбора, испытания и рекомендаций к применению моторных масел является трудоемким и продолжительным процессом, требующим применения большого количества приборов и оборудования.
4. По результатам исследования особенностей применения существующих методов производства, анализа и испытаний присадок к моторным маслам можно сделать вывод о необходимости разработки расчетных методов моделирования процесса производства присадок к маслам с заданными параметрами.

ГЛАВА 3

РАЗРАБОТКА И ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ РАСЧЕТНЫХ МЕТОДОВ ПРОЕКТИРОВАНИЯ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

3.1 Обоснование применения квантово-химических расчетов для корреляции строения и структуры присадок к моторным маслам

Современные задачи химической технологии заключаются в формировании новых высокоэффективных процессов и модернизацию существующих. Одним из способов достижения такой цели является оптимизация химико-технологических процессов путем использования прикладного математического обеспечения.

Однофакторные методы как средство исследования таких многофакторных химических процессов как получение моторных масел с различными присадками не обеспечивали достижения сбалансированности разработанных режимов, требовали длительности времени, не представляли объективной информации об объекте исследования. Такая практика дала толчок для развития и применения в практике статистических методов планирования экстремальных экспериментов [42–44]. Результат применения таких методов – математическое описание процессов в оптимальной области. Практика применения полученных таким способом математических моделей имеет широкие возможности, в частности, и как база данных для формирования систем оптимального управления химическим процессом.

В рамках решения задач химической технологии синтез и производство присадок к моторным маслам с максимальным выходом как целевого продукта является актуальной проблемой.

Одним из эффективных способов решения данной проблемы является использование методов квантовой химии, позволяющей исследовать строение присадок на молекулярном уровне, и на этой основе достигать с высокой степенью достоверности численного прогноза [1, 14, 22]:

- молекулярной системы как устойчивой совокупности атомов;
- индивидуальных характеристик молекулярных систем;
- направлений химических реакций.

Обоснование и методика применения квантово-химических расчетов для корреляции строения и структуры присадок приводится ниже.

Одним из подходов, применяемых для обоснования и применения квантово-химических расчетов, является выявление зависимости геометрического и электронного строения молекул химических соединений и свойств присадок к моторным маслам. Для этого целесообразно исследование соединений с уже известными свойствами с тем, чтобы можно было бы сопоставить их с результатами квантово-химических расчетов [42–44].

Определение геометрической структуры молекул присадок с различными свойствами, в том числе и антиокислительными, получила новый метод в рамках теории B3LYP/6-31+G (d, p) [27, 30, 31, 65, 66]. Выбор такого подхода вместе с валентно-расщепленным базисным набором объясняется хорошими результатами сходимости между рентгеноструктурными исследованиями 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола и представленного в рамках диссертационной работы квантово-химического расчета данного соединения. На всех этапах проведения сравнения результатов наблюдались положительные значения собственных значений Гессiana. Это является необходимым и достаточным условием для контроля достижения минимума на поверхности потенциальной энергии.

Согласно, анализа геометрического строения молекул в газовой фазе установлено, что структура ди-трет-бутил-4-метилфенольной части в соединениях *a-b* неизменна, практически отсутствует влияние фенольных колец на структурные характеристики соединения *b* (угол между ними 81°), присутствие NH_2 -группы оказывает влияние на структурные параметры фрагмента.

В соединениях *a-c* две CH_3 группы трет-бутильного фрагмента размещены с обеих сторон ОН-фенильного кольца под углом $60\text{--}62^\circ$. Для соединения *d* обнаружилось, что длины связи $\text{N}_{15}\text{-C}_{14}$, $\text{N}_{12}\text{-C}_9$, $\text{N}_{12}\text{-C}_8$ очень увеличены, что, вероятно, обосновано воздействием алкильной цепи.

В итоге исследования электрического строения было установлено, что в соединении *b* атомы О перетягивают на себя электронную плотность атомов С как фенильного кольца, так и *трет*-бутилового фрагмента. Но наибольшее изменение распределения электронной плотности вызывает пребывание аминотетильной группы, которое обусловлено электроотрицательностью атома N. Полученные результаты расчета дипольных моментов для этих веществ говорят об их реакционной способности, так для соединения *a* дипольный момент равен 1.657 Д, для *b* равен 1.995 Д, для *c* равен 2.029 Д, для *d* равен 3.129 Д.

С целью повторной проверки полученных результатов экспериментов, описанных выше, было проведено экспериментальное обследование характера взаимодействия молекул в растворителе. В результате было подтверждены ранее выявленные тенденции по идентичности результатов расчетов геометрических характеристик молекул.

Стандартное значение углов между связями, согласно теории валентных связей, приблизительно равно $111-113^\circ$. По причине несвязанного отталкивающего взаимодействия связи Н–Н наблюдается раскрытие $\angle\text{ССС}$. Из-за завышенных значений валентных углов, в данных соединениях происходит увеличение деформаций $\angle\text{ССС}$ и последующее возникновение сильного напряжения и повышенной реакционной способности. В итоге было обнаружено, что происходит увеличение длин связи в молекуле *d* по причине влияния алкильной цепи. Одновременно, происходит уменьшение длин связей С–N в результате локализации электронной плотности на атомах C_{11} , C_{14} , N_{12} , N_{15} .

На основании расчетов, изменения значений энтальпий и энергии Гиббса реакций взаимодействия антиокислительных присадок с алкенами и циклоалканами в рамках метода B3LYP/6-311+G (d, p), был сделан вывод о том, что самое стабильное соединение – *d*, у которого наблюдается максимальное значений энтальпии образования.

Результаты расчета стандартных энтальпий образования указанных соединений с учетом термической поправки по реакциям (3.1–3.4) приведены в Таблице 3.1 [27].

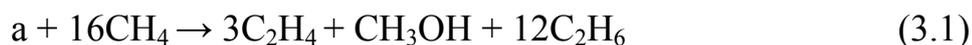


Таблица 3.1 – Результаты расчета стандартных энтальпий реакций, вычисленных методом B3LYP/6-311+G (d, p)

Соединение	$\Delta H^\circ((298.15\text{K}),$ кДж/моль	$\Delta G(298.15\text{K}),$ кДж/моль
a	-297,3	-296,4
b	-532,3	-532,1
c	-234,8	-223,2
d	-618,9	-615,5

Исходя из данных таблицы можно судить о том, что образование соединений *a-d* является термодинамически выгодным процессом. При этом наиболее устойчивым является соединение *d* (минус 618,9 кДж/моль), а наименее стабильным *c* и *a* (минус 234,8 и минус 297,3 кДж/моль соответственно). Повышение устойчивости по отношению к соединению *a* наблюдается так же в соединении *c*, разница стандартных энтальпий образования составляет 63 кДж/моль, что возможно связано с влиянием атома N аминогруппы.

Сравнивая стандартные энтальпии образования соединений *c* и *a*, можно с уверенностью отметить, что аминогруппа в данном случае повышает устойчивость соединения.

Присутствие второго фенильного кольца повышает в два раза термодинамическую устойчивость молекулы *b* (минус 532,3 кДж/моль) в сравнении с соединением *a*. Расчеты показали, что из-за присутствия в структуре атомов азота и 2-го фенильного кольца наиболее термодинамически устойчивое соединение С-789 (ΔH_f^{298} равен минус 618,9 кДж/моль (с учетом термодинамической поправки).

Антиокислительные присадки практически полностью обрывают окислительные цепи, деактивируют радикалы, которые образуются с малой скоростью, что способствует в конечном счете эффективному торможению окисления фракции.

Исследования показали, что наиболее эффективным ингибитором является С-789. Он обладает высокой реакционной активностью с пероксидными радикалами, отсутствием продолжения цепей окисления для образующегося радикала реакции (низкие значения предельной длины цепи окисления, которой можно достичь с использованием ингибитора и способности радикала ингибитора участвовать в продолжении цепи окисления при взаимодействии с гидропероксидами, равны 0,6 и 1,0 соответственно), ингибирующим характером продуктов его превращения (влияние продуктов превращения ингибитора на процесс окисления, равным больше 1).

3.2 Анализ эффективности действия противоизносных присадок в моторных маслах на основе квантово-химических расчетов геометрического и электронного строения молекул

Одним из способов улучшения противоизносных свойств моторных масел является добавление присадок. Принято считать, что нефтяные сульфиды из естественных гетероорганических соединений, а также такие присадки, как изопропилотдадециламин и сополимер эфира метакриловой кислоты с высшими спиртами и производными пиридина в наибольшей степени улучшают противоизносные свойства масел. Также высокие противоизносные свойства сообщают маслу нефтяные нафтеновые кислоты, добавленные в концентрации 0,001–0,005 %, и меркаптаны и дисульфиды в концентрации 0,001% [72].

В целом, чем больше поверхностная активность вещества, тем больше оно улучшает противоизносные характеристики масел. Известно влияние геометрического, электронного строения высокооктановых компонентов и антиокислительных присадок на эффективность их действия в моторных маслах. В работах [27, 66] была показана возможность оценки их реакционной

способности на основе анализа длин связей, валентных и диэдральных углов, зарядов, энергий граничных молекулярных орбиталей.

Противоизносные присадки в отличие от антиокислительных имеют следующие механизмы действия: коллоидно-химический и химический для создания адсорбционного и хемосорбционного слоев на поверхности трения.

Механизм образования защитных свойств антиокислительного характера присадок в моторных маслах состоит в возникновении на поверхности металла защитной пленки, являющейся барьером на пути влияния элементов коррозионноактивного характера на металл. Такой барьер можно рассматривать и в качестве каталитического дезактиватора окисления металла. Возникновению такого защитного механизма способствуют происходящие на протяжении длительного времени сложные превращения, на параметры которых оказывают значительное действие структура присадок и металла, а также характер их взаимного действия друг на друга.

Физико-химическая сущность образования защитного механизма антиокислительных присадок объясняется присутствием неподеленной пары $3p^2$ -электронов серы, содержащейся в присадке, и свободной валентной орбитали донорно-акцепторного типа в комплексном виде в атомах металла. Образующиеся в процессе использования моторного масла кислотные продукты окисления начинают разрушать защитную пленку, но при добавлении присадки, за счет достаточности ее количества разрушенная пленка начинает постепенно восстанавливаться.

Природа формирования противоизносных свойств присадок к моторным маслам представляет собой совокупность нескольких взаимосвязанных этапов. К ним относятся образование противоизносными присадками граничных пленок на металлических поверхностях; хемосорбция молекул присадки на поверхности трения, происходящая при комнатной или при сравнительно низких температурах; химическое взаимодействие активных элементов присадки с поверхностью металла, начинающиеся при более высокой температуре.

При взаимодействии поверхностей возникают силы трения, которые сопровождаются выделением тепловой энергии. Под ее воздействием происходит разделение молекул присадки. Получаемые таким образом составные части контактируют с частями контактируемых элементов и в результате получают новые соединения. Этот процесс называется хемосорбцией. Далее, вместе с увеличением температуры, полученное соединение взаимодействует с металлом.

Необходимо отметить, что природа формирования противоизносных свойств присадок характеризуется двумя моментами. Первый это адсорбция присадки на границе раздела фаз, а второй – химическая активность в граничных слоях, по которой определяется степень и механизм модификации контактируемых поверхностей. При таком механизме взаимодействия, как исключение, представляет собой поведение мелкодисперсных частиц углерода. Эти частицы полимеров, металлов вводятся в состав моторных масел для уменьшения трения и степени износа контактируемых поверхностей. Также с целью выполнения этих функций используются и трибополимеробразующие присадки. Природа противоизносного действия таких присадок характеризуется их адсорбцией на металле и образованием защитной противоизносной полимерной пленки.

С целью исследования влияния геометрического и электронного строения на основе сопоставления данных лабораторных исследований и результатов квантово-химических расчетов были выбраны соединения, эффективность действия которых известна, также было изучено геометрическое, электронное строение и стандартные энтальпии образования данных соединений в газовой фазе [27, 66]. Геометрия молекул антиокислительных присадок была полностью оптимизирована в рамках теории B3LYP/6-31+G(d,p).

Параметры молекул сравнивали с известной величиной критической нагрузки, которую выдерживает металл в масле с добавлением присадки, и анализировали их с целью выявления параметра, по которому можно определить эффективность действия всего соединения.

Для определения структурного параметра молекул, указывающего на эффективность противоизносного действия, были рассчитаны геометрические параметры следующих присадок: изопропилоктадециламин (Рисунок 3.1), 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол (Рисунок 3.2), *втор*-октилмеркаптан (Рисунок 3.3), 4-метилциклогексил-меркаптан (Рисунок 3.4), бензилмеркаптан (Рисунок 3.5), α -тионафтол (Рисунок 3.6), дибутилдисульфид (Рисунок 3.7), диизоамилдисульфид (Рисунок 3.8).

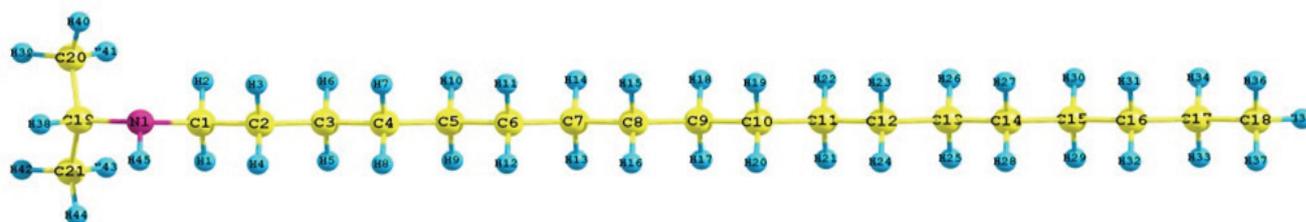


Рисунок 3.1 – Изопропилоктадециламин

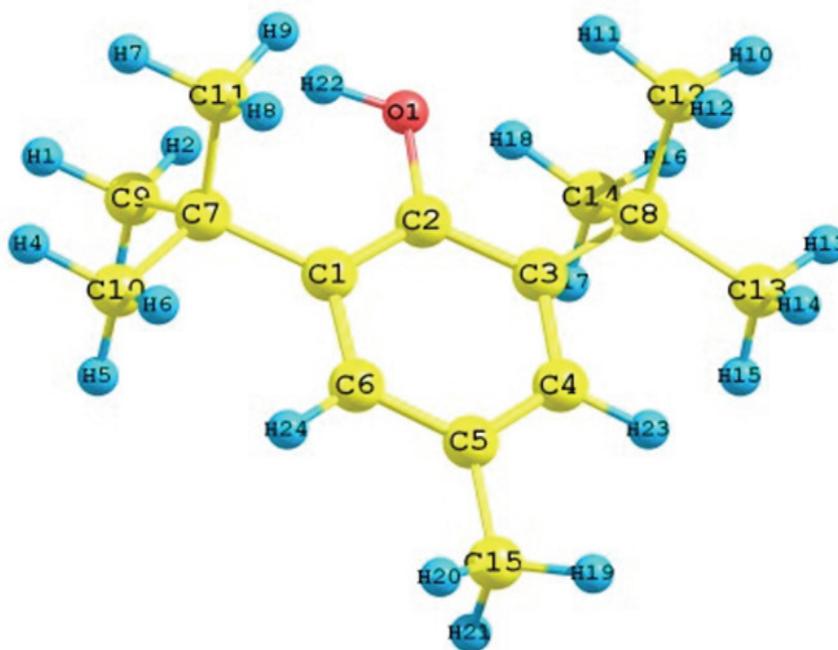


Рисунок 3.2 – 2,6-ди-*трет*-Бутил-4-метилфенол

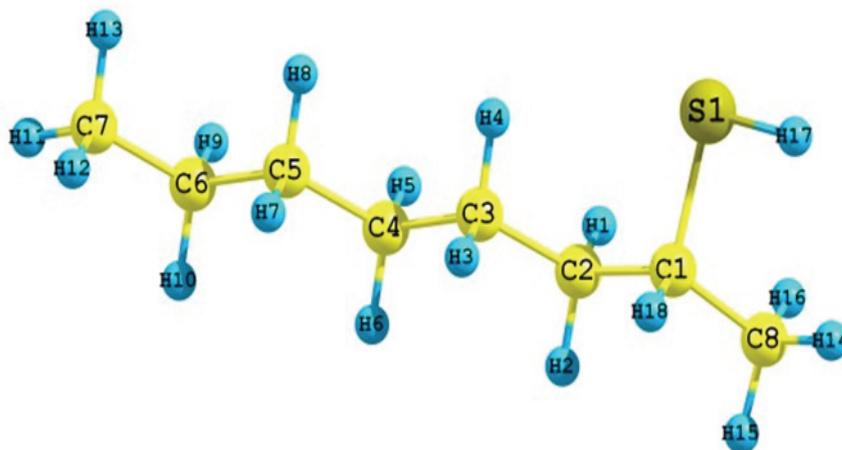


Рисунок 3.3 – *втор*-Октилмеркаптан

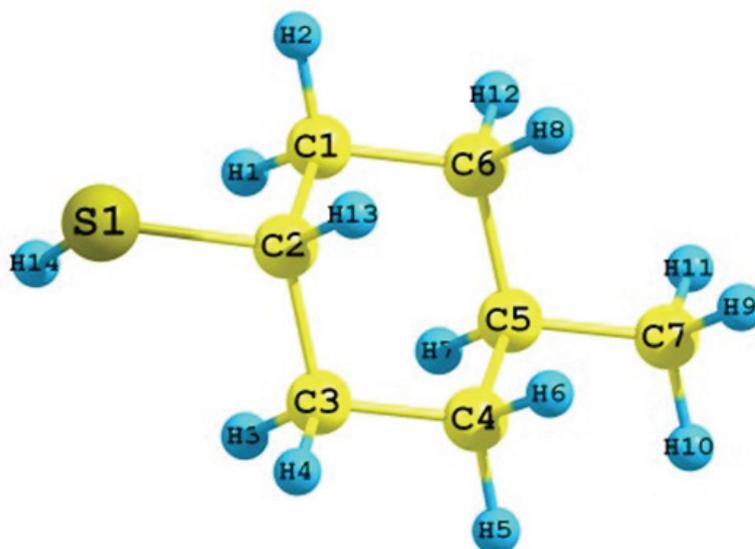


Рисунок 3.4 – 4-Метилциклогексил-меркаптан

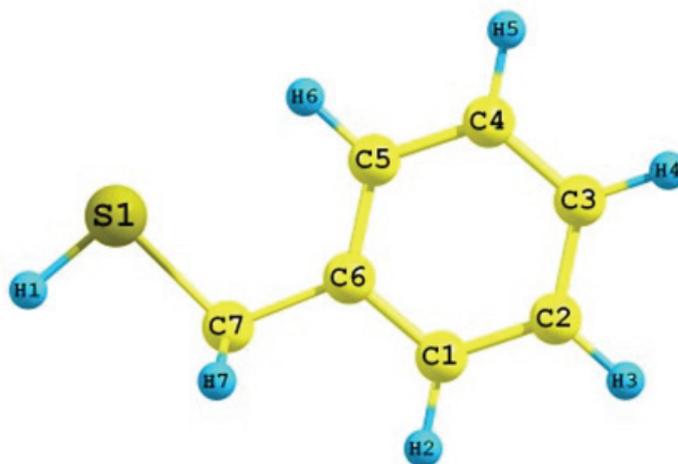


Рисунок 3.5 – Бензилмеркаптан

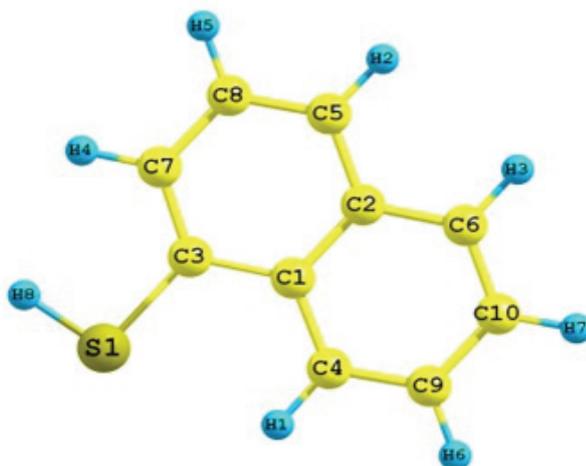
Рисунок 3.6 – α -Тионафтол

Рисунок 3.7 – Диизоамилдисульфид

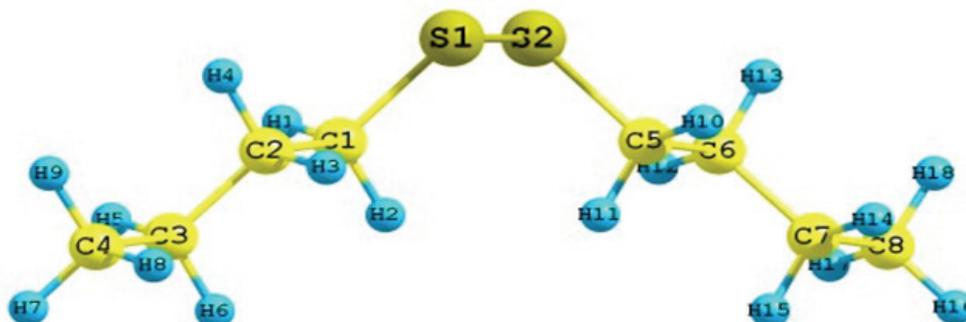


Рисунок 3.8 – Дибутилдисульфид

Определение структурного параметра, дипольного момента, расчетных значений зарядов атомов проводилось в программном комплексе Firefly (ранее известный как PC GAMESS), представляющим собой свободно доступную программу для процессов вычислительной химии. Результаты расчетов приведены в Таблицах 3.2–3.17.

Метод MP2/6-31G(d,p)

1. Изопропилоктадециламин

Дипольный момент =0.9318 дебай

Таблица 3.2 – Структурные данные

Связь	Длина связи, Å	Порядок связи	Валентный угол	Величина, °	Диэдральный угол	Величина, °
1	2	3	4	5	6	7
C ₁ -N ₁	1,462	0,892	∠C ₂ C ₁ N ₁	109,9	∠C ₃ C ₂ C ₁ N ₁	-178,3
C ₂ -C ₁	1,523	0,936	∠C ₃ C ₂ C ₁	113,0	∠C ₄ C ₃ C ₂ C ₁	-179,8
C ₃ -C ₂	1,526	0,930	∠C ₄ C ₃ C ₂	113,1	∠C ₅ C ₄ C ₃ C ₂	-179,7
C ₄ -C ₃	1,526	0,934	∠C ₅ C ₄ C ₃	113,3	∠C ₆ C ₅ C ₄ C ₃	-179,9
C ₅ -C ₄	1,526	0,933	∠C ₆ C ₅ C ₄	113,3	∠C ₇ C ₆ C ₅ C ₄	-180,0
C ₆ -C ₅	1,526	0,933	∠C ₇ C ₆ C ₅	113,3	∠C ₈ C ₇ C ₆ C ₅	-180,0
C ₇ -C ₆	1,526	0,933	∠C ₈ C ₇ C ₆	113,3	∠C ₉ C ₈ C ₇ C ₆	-180,0
C ₈ -C ₇	1,526	0,933	∠C ₉ C ₈ C ₇	113,3	∠C ₁₀ C ₉ C ₈ C ₇	-180,0
C ₉ -C ₈	1,526	0,933	∠C ₁₀ C ₉ C ₈	113,3	∠C ₁₁ C ₁₀ C ₉ C ₈	-180,0
C ₁₀ -C ₉	1,526	0,933	∠C ₁₁ C ₁₀ C ₉	113,3	∠C ₁₂ C ₁₁ C ₁₀ C ₉	180,0
C ₁₁ -C ₁₀	1,526	0,933	∠C ₁₂ C ₁₁ C ₁₀	113,3	∠C ₁₃ C ₁₂ C ₁₁ C ₁₀	180,0
C ₁₂ -C ₁₁	1,526	0,933	∠C ₁₃ C ₁₂ C ₁₁	113,3	∠C ₁₄ C ₁₃ C ₁₂ C ₁₁	-180,0
C ₁₃ -C ₁₂	1,526	0,933	∠C ₁₄ C ₁₃ C ₁₂	113,3	∠C ₁₅ C ₁₄ C ₁₃ C ₁₂	-180,0
C ₁₄ -C ₁₃	1,526	0,933	∠C ₁₅ C ₁₄ C ₁₃	113,3	∠C ₁₆ C ₁₅ C ₁₄ C ₁₃	-180,0
C ₁₅ -C ₁₄	1,526	0,933	∠C ₁₆ C ₁₅ C ₁₄	113,3	∠C ₁₇ C ₁₆ C ₁₅ C ₁₄	-180,0
C ₁₆ -C ₁₅	1,526	0,935	∠C ₁₇ C ₁₆ C ₁₅	113,4	∠C ₁₈ C ₁₇ C ₁₆ C ₁₅	-180,0
C ₁₇ -C ₁₆	1,526	0,934	∠C ₁₈ C ₁₇ C ₁₆	112,9	∠H ₁ C ₁ N ₁ C ₂	122,6
C ₁₈ -C ₁₇	1,525	0,937	∠H ₁ C ₁ N ₁	113,9	∠H ₂ C ₁ N ₁ C ₂	-118,9
H ₁ -C ₁	1,100	0,910	∠H ₂ C ₁ N ₁	108,4	∠H ₃ C ₂ C ₁ C ₃	122,5
H ₂ -C ₁	1,092	0,922	∠H ₃ C ₂ C ₁	108,5	∠H ₄ C ₂ C ₁ C ₃	-121,6
H ₃ -C ₂	1,092	0,923	∠H ₄ C ₂ C ₁	109,1	∠H ₅ C ₃ C ₂ C ₄	122,0
H ₄ -C ₂	1,095	0,926	∠H ₅ C ₃ C ₂	109,5	∠H ₆ C ₃ C ₂ C ₄	-121,8
H ₅ -C ₃	1,095	0,925	∠H ₆ C ₃ C ₂	109,3	∠H ₇ C ₄ C ₃ C ₅	122,1

1	2	3	4	5	6	7
H ₆ -C ₃	1,095	0,926	∠H ₇ C ₄ C ₃	109,2	∠H ₈ C ₄ C ₃ C ₅	-122,0
H ₇ -C ₄	1,094	0,926	∠H ₈ C ₄ C ₃	109,2	∠H ₉ C ₅ C ₄ C ₆	122,0
H ₈ -C ₄	1,095	0,926	∠H ₉ C ₅ C ₄	109,3	∠H ₁₀ C ₅ C ₄ C ₆	-122,0
H ₉ -C ₅	1,095	0,926	∠H ₁₀ C ₅ C ₄	109,2	∠H ₁₁ C ₆ C ₅ C ₇	122,0
H ₁₀ -C ₅	1,095	0,926	∠H ₁₁ C ₆ C ₅	109,2	∠H ₁₂ C ₆ C ₅ C ₇	-122,0
H ₁₁ -C ₆	1,095	0,926	∠H ₁₂ C ₆ C ₅	109,2	∠H ₁₃ C ₇ C ₆ C ₈	122,0
H ₁₂ -C ₆	1,095	0,926	∠H ₁₃ C ₇ C ₆	109,2	∠H ₁₄ C ₇ C ₆ C ₈	-122,0
H ₁₃ -C ₇	1,095	0,926	∠H ₁₄ C ₇ C ₆	109,2	∠H ₁₅ C ₈ C ₇ C ₉	122,0
H ₁₄ -C ₇	1,095	0,926	∠H ₁₅ C ₈ C ₇	109,2	∠H ₁₆ C ₈ C ₇ C ₉	-122,0
H ₁₅ -C ₈	1,095	0,926	∠H ₁₆ C ₈ C ₇	109,2	∠H ₁₇ C ₉ C ₈ C ₁₀	122,0
H ₁₆ -C ₈	1,095	0,926	∠H ₁₇ C ₉ C ₈	109,2	∠H ₁₈ C ₉ C ₈ C ₁₀	-122,0
H ₁₇ -C ₉	1,095	0,926	∠H ₁₈ C ₉ C ₈	109,2	∠H ₁₉ C ₁₀ C ₉ C ₁₁	122,0
H ₁₈ -C ₉	1,095	0,926	∠H ₁₉ C ₁₀ C ₉	109,2	∠H ₂₀ C ₁₀ C ₉ C ₁₁	-122,0
H ₁₉ -C ₁₀	1,095	0,926	∠H ₂₀ C ₁₀ C ₉	109,2	∠H ₂₁ C ₁₁ C ₁₀ C ₁₂	122,0
H ₂₀ -C ₁₀	1,095	0,926	∠H ₂₁ C ₁₁ C ₁₀	109,2	∠H ₂₂ C ₁₁ C ₁₀ C ₁₂	-122,0
H ₂₁ -C ₁₁	1,095	0,926	∠H ₂₂ C ₁₁ C ₁₀	109,2	∠H ₂₃ C ₁₂ C ₁₁ C ₁₃	122,0
H ₂₂ -C ₁₁	1,095	0,926	∠H ₂₃ C ₁₂ C ₁₁	109,2	∠H ₂₄ C ₁₂ C ₁₁ C ₁₃	-122,0
H ₂₃ -C ₁₂	1,095	0,926	∠H ₂₄ C ₁₂ C ₁₁	109,2	∠H ₂₅ C ₁₃ C ₁₂ C ₁₄	122,0
H ₂₄ -C ₁₂	1,095	0,926	∠H ₂₅ C ₁₃ C ₁₂	109,2	∠H ₂₆ C ₁₃ C ₁₂ C ₁₄	-122,0
H ₂₅ -C ₁₃	1,095	0,926	∠H ₂₆ C ₁₃ C ₁₂	109,2	∠H ₂₇ C ₁₄ C ₁₃ C ₁₅	122,0
H ₂₆ -C ₁₃	1,095	0,926	∠H ₂₇ C ₁₄ C ₁₃	109,2	∠H ₂₈ C ₁₄ C ₁₃ C ₁₅	-122,0
H ₂₇ -C ₁₄	1,095	0,926	∠H ₂₈ C ₁₄ C ₁₃	109,2	∠H ₂₉ C ₁₅ C ₁₄ C ₁₆	122,0
H ₂₈ -C ₁₄	1,095	0,926	∠H ₂₉ C ₁₅ C ₁₄	109,2	∠H ₃₀ C ₁₅ C ₁₄ C ₁₆	-122,0
H ₂₉ -C ₁₅	1,095	0,926	∠H ₃₀ C ₁₅ C ₁₄	109,2	∠H ₃₁ C ₁₆ C ₁₅ C ₁₇	122,1
H ₃₀ -C ₁₅	1,095	0,926	∠H ₃₁ C ₁₆ C ₁₅	109,3	∠H ₃₂ C ₁₆ C ₁₅ C ₁₇	-122,1
H ₃₁ -C ₁₆	1,095	0,927	∠H ₃₂ C ₁₆ C ₁₅	109,3	∠H ₃₃ C ₁₇ C ₁₆ C ₁₈	122,1
H ₃₂ -C ₁₆	1,095	0,927	∠H ₃₃ C ₁₇ C ₁₆	109,1	∠H ₃₄ C ₁₇ C ₁₆ C ₁₈	-122,1
H ₃₃ -C ₁₇	1,093	0,930	∠H ₃₄ C ₁₇ C ₁₆	109,1	∠H ₃₅ C ₁₈ C ₁₇ C ₁₆	180,0
H ₃₄ -C ₁₇	1,093	0,930	∠H ₃₅ C ₁₈ C ₁₇	111,5	∠H ₃₆ C ₁₈ C ₁₇ H ₃₅	120,2

1	2	3	4	5	6	7
H ₃₅ -C ₁₈	1,090	0,937	∠H ₃₆ C ₁₈ C ₁₇	110,8	∠H ₃₇ C ₁₈ C ₁₇ H ₃₅	-120,2
H ₃₆ -C ₁₈	1,090	0,936	∠H ₃₇ C ₁₈ C ₁₇	110,8	∠C ₁₉ N ₁ C ₁ C ₂	178,6
H ₃₇ -C ₁₈	1,090	0,936	∠C ₁₉ N ₁ C ₁	116,1	∠H ₃₈ C ₁₉ N ₁ C ₁	174,6
C ₁₉ -N ₁	1,471	0,913	∠H ₃₈ C ₁₉ N ₁	104,8	∠C ₂₀ C ₁₉ N ₁ H ₃₈	115,2
H ₃₈ -C ₁₉	1,094	0,930	∠C ₂₀ C ₁₉ N ₁	110,2	∠C ₂₁ C ₁₉ N ₁ H ₃₈	-118,0
C ₂₀ -C ₁₉	1,524	0,938	∠C ₂₁ C ₁₉ N ₁	114,9	∠H ₃₉ C ₂₀ C ₁₉ N ₁	-169,6
C ₂₁ -C ₁₉	1,530	0,919	∠H ₃₉ C ₂₀ C ₁₉	110,3	∠H ₄₀ C ₂₀ C ₁₉ H ₃₉	120,2
H ₃₉ -C ₂₀	1,090	0,932	∠H ₄₀ C ₂₀ C ₁₉	110,0	∠H ₄₁ C ₂₀ C ₁₉ H ₃₉	-119,4
H ₄₀ -C ₂₀	1,088	0,931	∠H ₄₁ C ₂₀ C ₁₉	111,4	∠H ₄₂ C ₂₁ C ₁₉ N ₁	173,2
H ₄₁ -C ₂₀	1,090	0,931	∠H ₄₂ C ₂₁ C ₁₉	110,6	∠H ₄₃ C ₂₁ C ₁₉ H ₄₂	119,7
H ₄₂ -C ₂₁	1,091	0,928	∠H ₄₃ C ₂₁ C ₁₉	111,2	∠H ₄₄ C ₂₁ C ₁₉ H ₄₂	-119,8
H ₄₃ -C ₂₁	1,090	0,930	∠H ₄₄ C ₂₁ C ₁₉	110,9	∠H ₄₅ N ₁ C ₁ C ₁₉	121,0
H ₄₄ -C ₂₁	1,091	0,934	∠H ₄₅ N ₁ C ₁	107,7		
H ₄₅ -N ₁	1,017	0,866				

Таблица 3.3 – Расчетные значения зарядов атомов

Атом	q, Кл (по Малликену)	q, Кл (по Левдину)	Атом	q, Кл (по Малликену)	q, Кл (по Левдину)
1	2	3	4	5	6
N ₁	-0,5448	-0,2892	H ₁₆	0,1008	0,0942
C ₁	-0,0405	-0,1168	H ₁₇	0,1007	0,0934
C ₂	-0,2105	-0,1899	H ₁₈	0,1009	0,0943
C ₃	-0,2072	-0,1879	H ₁₉	0,1009	0,0935
C ₄	-0,2006	-0,1867	H ₂₀	0,1008	0,0942
C ₅	-0,2020	-0,1877	H ₂₁	0,1008	0,0934

1	2	3	4	5	6
C ₆	-0,2018	-0,1876	H ₂₂	0,1009	0,0943
C ₇	-0,2017	-0,1876	H ₂₃	0,1009	0,0934
C ₈	-0,2017	-0,1876	H ₂₄	0,1008	0,0942
C ₉	-0,2016	-0,1876	H ₂₅	0,1008	0,0934
C ₁₀	-0,2016	-0,1876	H ₂₆	0,1009	0,0942
C ₁₁	-0,2016	-0,1876	H ₂₇	0,1009	0,0934
C ₁₂	-0,2016	-0,1876	H ₂₈	0,1009	0,0942
C ₁₃	-0,2017	-0,1876	H ₂₉	0,1007	0,0934
C ₁₄	-0,2018	-0,1875	H ₃₀	0,1008	0,0942
C ₁₅	-0,2016	-0,1878	H ₃₁	0,0999	0,0931
C ₁₆	-0,1957	-0,1884	H ₃₂	0,0999	0,0939
C ₁₇	-0,2019	-0,1861	H ₃₃	0,1025	0,0942
C ₁₈	-0,3316	-0,3065	H ₃₄	0,1026	0,0951
H ₁	0,0818	0,0733	H ₃₅	0,1086	0,1034
H ₂	0,1085	0,0969	H ₃₆	0,1078	0,1003
H ₃	0,1198	0,1024	H ₃₇	0,1078	0,1011
H ₄	0,0946	0,0916	C ₁₉	0,0397	-0,0196
H ₅	0,1010	0,0930	H ₃₈	0,1066	0,0958
H ₆	0,1027	0,0949	C ₂₀	-0,3248	-0,3095
H ₇	0,1033	0,0946	C ₂₁	-0,3311	-0,3226
H ₈	0,1008	0,0942	H ₃₉	0,1068	0,1023
H ₉	0,1005	0,0932	H ₄₀	0,1254	0,1116
H ₁₀	0,1013	0,0944	H ₄₁	0,1050	0,0998
H ₁₁	0,1015	0,0937	H ₄₂	0,1083	0,1032
H ₁₂	0,1008	0,0942	H ₄₃	0,1103	0,1024
H ₁₃	0,1007	0,0933	H ₄₄	0,1015	0,0999
H ₁₄	0,1010	0,0943	H ₄₅	0,2429	0,1656
H ₁₅	0,1011	0,0935			

2. 2,6-ди-трет-Бутил-4-метилфенол

Дипольный момент = 1.9163 дебай

Таблица 3.4 – Структурные данные

Связь	Длина связи, Å	Порядок связи	Валентный угол	Величина, °	Диэдральный угол	Величина, °
1	2	3	4	5	6	7
C ₂ -C ₁	1,414	1,401	∠C ₃ C ₂ C ₁	122,5	∠C ₄ C ₃ C ₂ C ₁	0,6
C ₃ -C ₂	1,413	1,400	∠C ₄ C ₃ C ₂	117,0	∠C ₅ C ₄ C ₃ C ₂	-0,5
C ₄ -C ₃	1,399	1,463	∠C ₅ C ₄ C ₃	122,6	∠C ₆ C ₅ C ₄ C ₃	0,6
C ₅ -C ₄	1,396	1,432	∠C ₆ C ₅ C ₄	118,3	∠C ₇ C ₁ C ₂ C ₆	179,9
C ₆ -C ₅	1,394	1,459	∠C ₇ C ₁ C ₂	122,0	∠C ₈ C ₃ C ₂ C ₄	179,9
C ₇ -C ₁	-1,534	0,946	∠C ₈ C ₃ C ₂	121,6	∠O ₁ C ₂ C ₃ C ₁	179,5
C ₈ -C ₃	1,531	0,962	∠O ₁ C ₂ C ₃	115,8	∠C ₉ C ₇ C ₁ C ₂	62,3
O ₁ -C ₂	1,383	0,856	∠C ₉ C ₇ C ₁	110,7	∠C ₁₀ C ₇ C ₁ C ₉	117,8
C ₉ -C ₇	1,541	0,973	∠C ₁₀ C ₇ C ₁	111,8	∠C ₁₁ C ₇ C ₁ C ₉	-124,3
C ₁₀ -C ₇	1,533	0,999	∠C ₁₁ C ₇ C ₁	110,7	∠H ₁ C ₉ C ₇ C ₁	179,6
C ₁₁ -C ₇	1,541	0,973	∠H ₁ C ₉ C ₇	110,0	∠H ₂ C ₉ C ₇ H ₁	121,4
H ₁ -C ₉	1,091	0,969	∠H ₂ C ₉ C ₇	114,7	∠H ₃ C ₉ C ₇ H ₁	-118,8
H ₂ -C ₉	1,089	0,965	∠H ₃ C ₉ C ₇	109,4	∠H ₄ C ₁₀ C ₇ C ₁	179,9
H ₃ -C ₉	1,090	0,970	∠H ₄ C ₁₀ C ₇	109,0	∠H ₅ C ₁₀ C ₇ H ₄	119,1
H ₄ -C ₁₀	1,091	0,972	∠H ₅ C ₁₀ C ₇	111,6	∠H ₆ C ₁₀ C ₇ H ₄	-119,1
H ₅ -C ₁₀	1,090	0,971	∠H ₆ C ₁₀ C ₇	111,6	∠H ₇ C ₁₁ C ₇ C ₁	-179,9
H ₆ -C ₁₀	1,090	0,971	∠H ₇ C ₁₁ C ₇	110,0	∠H ₈ C ₁₁ C ₇ H ₇	118,8
H ₇ -C ₁₁	1,091	0,969	∠H ₈ C ₁₁ C ₇	109,4	∠H ₉ C ₁₁ C ₇ H ₇	-121,5
H ₈ -C ₁₁	1,090	0,970	∠H ₉ C ₁₁ C ₇	114,6	∠C ₁₂ C ₈ C ₃ C ₂	61,0
H ₉ -C ₁₁	1,089	0,965	∠C ₁₂ C ₈ C ₃	110,2	∠C ₁₃ C ₈ C ₃ C ₁₂	119,0
C ₁₂ -C ₈	1,537	0,975	∠C ₁₃ C ₈ C ₃	111,6	∠C ₁₄ C ₈ C ₃ C ₁₂	-122,1
C ₁₃ -C ₈	1,532	0,993	∠C ₁₄ C ₈ C ₃	110,2	∠H ₁₀ C ₁₂ C ₈ C ₃	177,7
C ₁₄ -C ₈	1,537	0,975	∠H ₁₀ C ₁₂ C ₈	109,7	∠H ₁₁ C ₁₂ C ₈ H ₁₀	120,5
H ₁₀ -C ₁₂	1,092	0,972	∠H ₁₁ C ₁₂ C ₈	111,6	∠H ₁₂ C ₁₂ C ₈ H ₁₀	-118,7
H ₁₁ -C ₁₂	1,086	0,965	∠H ₁₂ C ₁₂ C ₈	110,1	∠H ₁₃ C ₁₃ C ₈ C ₃	179,9

1	2	3	4	5	6	7
H ₁₂ -C ₁₂	1,091	0,974	∠H ₁₃ C ₁₃ C ₈	108,8	∠H ₁₄ C ₁₃ C ₈ H ₁₃	119,0
H ₁₃ -C ₁₃	1,091	0,974	∠H ₁₄ C ₁₃ C ₈	111,8	∠H ₁₅ C ₁₃ C ₈ H ₁₃	-118,9
H ₁₄ -C ₁₃	1,090	0,972	∠H ₁₅ C ₁₃ C ₈	111,8	∠H ₁₆ C ₁₄ C ₈ C ₃	-177,9
H ₁₅ -C ₁₃	1,090	0,972	∠H ₁₆ C ₁₄ C ₈	109,7	∠H ₁₇ C ₁₄ C ₈ H ₁₆	118,7
H ₁₆ -C ₁₄	1,092	0,972	∠H ₁₇ C ₁₄ C ₈	110,1	∠H ₁₈ C ₁₄ C ₈ H ₁₆	-120,5
H ₁₇ -C ₁₄	1,091	0,974	∠H ₁₈ C ₁₄ C ₈	111,6	∠C ₁₅ C ₅ C ₆ C ₄	-177,5
H ₁₈ -C ₁₄	1,086	0,965	∠C ₁₅ C ₅ C ₆	120,9	∠H ₁₉ C ₁₅ C ₅ C ₆	-148,7
C ₁₅ -C ₅	1,506	0,976	∠H ₁₉ C ₁₅ C ₅	111,0	∠H ₂₀ C ₁₅ C ₅ H ₁₉	120,1
H ₁₉ -C ₁₅	1,090	0,975	∠H ₂₀ C ₁₅ C ₅	111,1	∠H ₂₁ C ₁₅ C ₅ H ₁₉	-119,9
H ₂₀ -C ₁₅	1,090	0,977	∠H ₂₁ C ₁₅ C ₅	111,4	∠H ₂₂ O ₁ C ₂ C ₁	-0,9
H ₂₁ -C ₁₅	1,092	0,921	∠H ₂₂ O ₁ C ₂	108,4	∠H ₂₃ C ₄ C ₅ C ₃	179,3
H ₂₂ -O ₁	0,962	0,835	∠H ₂₃ C ₄ C ₅	117,9	∠H ₂₄ C ₆ C ₅ C ₁	-179,2
H ₂₃ -C ₄	1,081	0,954	∠H ₂₄ C ₆ C ₅	117,9		
H ₂₄ -C ₆	1,081	0,955				

Таблица 3.5 – Расчетные значения зарядов атомов

Атом	q, Кл (по Малликену)	q, Кл (по Левдину)	Атом	q, Кл (по Малликену)	q, Кл (по Левдину)
1	2	3	4	5	6
C ₁	0,0068	-0,0562	H ₉	0,1094	0,0986
C ₂	0,3457	0,1244	C ₁₂	-0,3069	-0,2925
C ₃	-0,0047	-0,0303	C ₁₃	-0,3235	-0,2925
C ₄	-0,1710	-0,1268	C ₁₄	-0,3067	-0,2925
C ₅	-0,0184	-0,0272	H ₁₀	0,0979	0,0918
C ₆	-0,1751	-0,1312	H ₁₁	0,1459	0,1126
C ₇	-0,1285	0,0070	H ₁₂	0,1047	0,0959
C ₈	-0,0669	0,0202	H ₁₃	0,1133	0,0999
O ₁	-0,6914	-0,3199	H ₁₄	0,1124	0,0970
C ₉	-0,3134	-0,2957	H ₁₅	0,1124	0,0970
C ₁₀	-0,3211	-0,2877	H ₁₆	0,0980	0,0918

1	2	3	4	5	6
C ₁₁	-0,3136	-0,2959	H ₁₇	0,1045	0,0958
H ₁	0,1148	0,0993	H ₁₈	0,1457	0,1126
H ₂	0,1079	0,0980	C ₁₅	-0,3370	-0,2837
H ₃	0,1304	0,1090	H ₁₉	0,1206	0,1064
H ₄	0,1162	0,1010	H ₂₀	0,1175	0,1046
H ₅	0,1220	0,1017	H ₂₁	0,1295	0,1058
H ₆	0,1222	0,1018	H ₂₂	0,3634	0,2239
H ₇	0,1143	0,0990	H ₂₃	0,1474	0,1147
H ₈	0,1302	0,1089	H ₂₄	0,1452	0,1132

3. втор-Октилмеркаптан

Дипольный момент = 1.6192 дебай

Таблица 3.6 – Структурные данные

Связь	Длина связи, Å	Порядок связи	Валентный угол	Величина, °	Диэдральный угол	Величина, °
1	2	3	4	5	6	7
C ₂ -C ₁	1,528	0,968	∠C ₃ C ₂ C ₁	115,0	∠C ₄ C ₃ C ₂ C ₁	-175,2
C ₃ -C ₂	1,526	0,972	∠C ₄ C ₃ C ₂	112,5	∠C ₅ C ₄ C ₃ C ₂	-179,7
C ₄ -C ₃	1,526	0,975	∠C ₅ C ₄ C ₃	113,1	∠C ₆ C ₅ C ₄ C ₃	180,0
C ₅ -C ₄	1,526	0,977	∠C ₆ C ₅ C ₄	113,3	∠C ₇ C ₆ C ₅ C ₄	180,0
C ₆ -C ₅	1,526	0,971	∠C ₇ C ₆ C ₅	112,8	∠H ₁ C ₂ C ₁ C ₃	123,8
C ₇ -C ₆	1,525	0,973	∠H ₁ C ₂ C ₁	108,9	∠H ₂ C ₂ C ₁ C ₃	-121,2
H ₁ -C ₂	1,094	0,967	∠H ₂ C ₂ C ₁	107,2	∠H ₃ C ₃ C ₂ C ₄	121,6
H ₂ -C ₂	1,095	0,972	∠H ₃ C ₃ C ₂	109,1	∠H ₄ C ₃ C ₂ C ₄	-122,0
H ₃ -C ₃	1,094	0,973	∠H ₄ C ₃ C ₂	110,0	∠H ₅ C ₄ C ₃ C ₅	121,9
H ₄ -C ₃	1,092	0,968	∠H ₅ C ₄ C ₃	109,2	∠H ₆ C ₄ C ₃ C ₅	-122,0
H ₅ -C ₄	1,095	0,973	∠H ₆ C ₄ C ₃	109,4	∠H ₇ C ₅ C ₄ C ₆	122,1
H ₆ -C ₄	1,095	0,973	∠H ₇ C ₅ C ₄	109,3	∠H ₈ C ₅ C ₄ C ₆	-122,0
H ₇ -C ₅	1,095	0,973	∠H ₈ C ₅ C ₄	109,2	∠H ₉ C ₆ C ₅ C ₇	122,1

1	2	3	4	5	6	7
H ₈ -C ₅	1,094	0,972	∠H ₉ C ₆ C ₅	109,1	∠H ₁₀ C ₆ C ₅ C ₇	-122,1
H ₉ -C ₆	1,093	0,975	∠H ₁₀ C ₆ C ₅	109,1	∠H ₁₁ C ₇ C ₆ C ₅	180,0
H ₁₀ -C ₆	1,093	0,975	∠H ₁₁ C ₇ C ₆	111,5	∠H ₁₂ C ₇ C ₆ H ₁₁	120,2
H ₁₁ -C ₇	1,090	0,978	∠H ₁₂ C ₇ C ₆	110,8	∠H ₁₃ C ₇ C ₆ H ₁₁	-120,2
H ₁₂ -C ₇	1,090	0,976	∠H ₁₃ C ₇ C ₆	110,8	∠C ₈ C ₁ C ₂ C ₃	174,2
H ₁₃ -C ₇	1,090	0,975	∠C ₈ C ₁ C ₂	111,4	∠S ₁ C ₁ C ₂ C ₈	122,9
C ₈ -C ₁	1,522	0,964	∠S ₁ C ₁ C ₂	108,4	∠H ₁₄ C ₈ C ₁ C ₂	-178,7
S ₁ -C ₁	1,832	0,971	∠H ₁₄ C ₈ C ₁	111,5	∠H ₁₅ C ₈ C ₁ H ₁₄	119,8
H ₁₄ -C ₈	1,090	0,977	∠H ₁₅ C ₈ C ₁	109,9	∠H ₁₆ C ₈ C ₁ H ₁₄	-120,4
H ₁₅ -C ₈	1,091	0,969	∠H ₁₆ C ₈ C ₁	110,3	∠H ₁₇ S ₁ C ₁ C ₂	-174,1
H ₁₆ -C ₈	1,089	0,971	∠H ₁₇ S ₁ C ₁	95,8	∠H ₁₈ C ₁ C ₂ C ₈	-120,5
H ₁₇ -S ₁	1,332	0,958	∠H ₁₈ C ₁ C ₂	108,3		
H ₁₈ -C ₁	1,093	0,958				

Таблица 3.7 – Расчетные значения зарядов атомов

Атом	q, Кл (по Малликену)	q, Кл (по Левдину)	Атом	q, Кл (по Малликену)	q, Кл (по Левдину)
C ₁	-0,2684	-0,1672	H ₈	0,1079	0,0884
C ₂	-0,2187	-0,1755	H ₉	0,1068	0,0871
C ₃	-0,2154	-0,1732	H ₁₀	0,1055	0,0876
C ₄	-0,2104	-0,1718	H ₁₁	0,1117	0,0995
C ₅	-0,2061	-0,1729	H ₁₂	0,1089	0,0936
C ₆	-0,2124	-0,1710	H ₁₃	0,1100	0,0951
C ₇	-0,3315	-0,2894	C ₈	-0,3196	-0,2889
H ₁	0,1261	0,0959	S ₁	-0,0181	-0,0316
H ₂	0,1176	0,0944	H ₁₄	0,1158	0,1010
H ₃	0,1083	0,0878	H ₁₅	0,1176	0,1004
H ₄	0,1312	0,0996	H ₁₆	0,1319	0,1055
H ₅	0,1075	0,0870	H ₁₇	0,0387	0,0483
H ₆	0,1035	0,0859	H ₁₈	0,1471	0,0984
H ₇	0,1045	0,0858			

4. 4-Метилциклогексил-меркаптан

Дипольный момент = 1.9133 дебай

Таблица 3.8 – Структурные данные

Связь	Длина связи, Å	Порядок связи	Валентный угол	Величина, °	Диэдральный угол	Величина, °
C ₂ -C ₁	1,526	0,951	∠C ₃ C ₂ C ₁	110,9	∠C ₄ C ₃ C ₂ C ₁	55,3
C ₃ -C ₂	1,526	0,951	∠C ₄ C ₃ C ₂	111,1	∠C ₅ C ₄ C ₃ C ₂	-55,9
C ₄ -C ₃	1,529	0,964	∠C ₅ C ₄ C ₃	112,2	∠C ₆ C ₅ C ₄ C ₃	55,1
C ₅ -C ₄	1,529	0,967	∠C ₆ C ₅ C ₄	109,9	∠H ₁ C ₁ C ₂ C ₆	120,3
C ₆ -C ₅	1,529	0,967	∠H ₁ C ₁ C ₂	108,6	∠H ₂ C ₁ C ₂ C ₆	-123,0
H ₁ -C ₁	1,095	0,972	∠H ₂ C ₁ C ₂	109,9	∠H ₃ C ₃ C ₄ C ₂	119,9
H ₂ -C ₁	1,091	0,975	∠H ₃ C ₃ C ₄	109,3	∠H ₄ C ₃ C ₄ C ₂	-122,5
H ₃ -C ₃	1,095	0,972	∠H ₄ C ₃ C ₄	110,8	∠H ₅ C ₄ C ₅ C ₃	122,6
H ₄ -C ₃	1,091	0,975	∠H ₅ C ₄ C ₅	110,0	∠H ₆ C ₄ C ₅ C ₃	-120,9
H ₅ -C ₄	1,093	0,976	∠H ₆ C ₄ C ₅	108,7	∠H ₇ C ₅ C ₆ C ₄	117,0
H ₆ -C ₄	1,096	0,969	∠H ₇ C ₅ C ₆	107,7	∠C ₇ C ₅ C ₆ C ₄	-124,2
H ₇ -C ₅	1,097	0,969	∠C ₇ C ₅ C ₆	111,5	∠H ₈ C ₆ C ₁ C ₅	-120,6
C ₇ -C ₅	1,524	0,984	∠H ₈ C ₆ C ₁	109,3	∠H ₉ C ₇ C ₅ C ₆	61,6
H ₈ -C ₆	1,096	0,969	∠H ₉ C ₇ C ₅	110,4	∠H ₁₀ C ₇ C ₅ H ₉	119,8
H ₉ -C ₇	1,091	0,972	∠H ₁₀ C ₇ C ₅	111,2	∠H ₁₁ C ₇ C ₅ H ₉	-119,8
H ₁₀ -C ₇	1,090	0,976	∠H ₁₁ C ₇ C ₅	111,2	∠H ₁₂ C ₆ C ₁ C ₅	122,7
H ₁₁ -C ₇	1,090	0,976	∠H ₁₂ C ₆ C ₁	109,9	∠H ₁₃ C ₂ C ₁ C ₃	119,3
H ₁₂ -C ₆	1,093	0,976	∠H ₁₃ C ₂ C ₁	108,6	∠S ₁ C ₂ C ₁ C ₃	-126,8
H ₁₃ -C ₂	1,095	0,960	∠S ₁ C ₂ C ₁	112,4	∠H ₁₄ S ₁ C ₁ C ₂	-116,5
S ₁ -C ₂	1,826	0,983	∠H ₁₄ S ₁ C ₁	81,3		
H ₁₄ -S ₁	1,333	0,954				

Таблица 3.9 – Расчетные значения зарядов атомов

Атом	q, Кл (по Малликену)	q, Кл (по Левдину)	Атом	q, Кл (по Малликену)	q, Кл (по Левдину)
C ₁	-0,1990	-0,1801	H ₆	0,1062	0,0862
C ₂	-0,2946	-0,1781	H ₇	0,1074	0,0823
C ₃	-0,1987	-0,1801	C ₇	-0,3185	-0,2906
C ₄	-0,2089	-0,1797	H ₈	0,1062	0,0863
C ₅	-0,1288	-0,0796	H ₉	0,1083	0,0937
C ₆	-0,2089	-0,1797	H ₁₀	0,1121	0,1001
H ₁	0,1080	0,0878	H ₁₁	0,1121	0,1001
H ₂	0,1352	0,1063	H ₁₂	0,1178	0,0981
H ₃	0,1080	0,0879	H ₁₃	0,1489	0,1046
H ₄	0,1351	0,1063	S ₁ S	-0,0082	-0,0135
H ₅	0,1179	0,0981	H ₁₄	0,0424	0,0435

5. Бензилмеркаптан

Дипольный момент = 1.5614 дебай

Таблица 3.10 – Структурные данные

Связь	Длина связи, Å	Порядок связи	Валентный угол	Величина, °	Диэдральный угол	Величина, °
1	2	3	4	5	6	7
C ₂ -C ₁	1,393	1,469	∠C ₃ C ₂ C ₁	120,0	∠C ₄ C ₃ C ₂ C ₁	0,0
C ₃ -C ₂	1,397	1,431	∠C ₄ C ₃ C ₂	119,5	∠C ₅ C ₄ C ₃ C ₂	0,0
C ₄ -C ₃	1,394	1,463	∠C ₅ C ₄ C ₃	120,4	∠C ₆ C ₅ C ₄ C ₃	0,0
C ₅ -C ₄	1,397	1,431	∠C ₆ C ₅ C ₄	120,5	∠C ₇ C ₆ C ₅ C ₄	-180,0
C ₆ -C ₅	1,398	1,468	∠C ₇ C ₆ C ₅	123,9	∠S ₁ C ₇ C ₆ C ₅	0,0
C ₇ -C ₆	1,512	0,972	∠S ₁ C ₇ C ₆	113,3	∠H ₁ S ₁ C ₇ C ₆	-179,7
S ₁ -C ₇	1,825	0,974	∠H ₁ S ₁ C ₇	94,8	∠H ₂ C ₁ C ₆ C ₅	-179,9
H ₁ -S ₁	1,332	0,960	∠H ₂ C ₁ C ₆	119,4	∠H ₃ C ₂ C ₁ C ₆	-180,0
H ₂ -C ₁	1,085	0,962	∠H ₃ C ₂ C ₁	119,8	∠H ₄ C ₃ C ₂ C ₁	180,0
H ₃ -C ₂	1,083	0,961	∠H ₄ C ₃ C ₂	120,2	∠H ₅ C ₄ C ₃ C ₂	-180,0
H ₄ -C ₃	1,082	0,962	∠H ₅ C ₄ C ₃	120,1	∠H ₆ C ₅ C ₄ C ₃	180,0

1	2	3	4	5	6	7
H ₅ -C ₄	1,083	0,961	∠H ₆ C ₅ C ₄	119,0	∠H ₇ C ₇ C ₆ C ₅	-121,3
H ₆ -C ₅	1,082	0,950	∠H ₇ C ₇ C ₆	108,9	∠H ₈ C ₇ C ₆ C ₅	121,3
H ₇ -C ₇	1,090	0,951	∠H ₈ C ₇ C ₆	108,9		
H ₈ -C ₇	1,090	0,951				

Таблица 3.11 – Расчетные значения зарядов атомов

Атом	q, Кл (по Малликену)	q, Кл (по Левдину)	Атом	q, Кл (по Малликену)	q, Кл (по Левдину)
C ₁	-0,1543	-0,1210	H ₁	0,0465	0,0564
C ₂	-0,1416	-0,1086	H ₂	0,1448	0,1090
C ₃	-0,1548	-0,1172	H ₃	0,1510	0,1166
C ₄	-0,1468	-0,1031	H ₄	0,1504	0,1135
C ₅	-0,1621	-0,1249	H ₅	0,1532	0,1137
C ₆	-0,0020	-0,0115	H ₆	0,1738	0,1260
C ₇	-0,3839	-0,2671	H ₇	0,1630	0,1180
S ₁	-0,0001	-0,0178	H ₈	0,1630	0,1180

6. α-Тионафтол

Дипольный момент = 1.0807 дебай

Таблица 3.12 – Структурные данные

Связь	Длина связи, Å	Порядок связи	Валентный угол	Величина,°	Диэдральный угол	Величина,°
1	2	3	4	5	6	7
C ₂ -C ₁	1,434	1,363	∠C ₃ C ₁ C ₂	118,7	∠C ₄ C ₁ C ₂ C ₃	180,0
C ₃ -C ₁	1,428	1,255	∠C ₄ C ₁ C ₂	118,5	∠C ₅ C ₂ C ₁ C ₃	0,1
C ₄ -C ₁	1,419	1,276	∠C ₅ C ₂ C ₁	119,8	∠C ₆ C ₂ C ₁ C ₅	179,9
C ₅ -C ₂	1,417	1,273	∠C ₆ C ₂ C ₁	119,1	∠C ₇ C ₃ C ₁ C ₂	-0,1
C ₆ -C ₂	1,418	1,277	∠C ₇ C ₃ C ₁	119,9	∠C ₈ C ₅ C ₂ C ₁	-0,1
C ₇ -C ₃	1,385	1,555	∠C ₈ C ₅ C ₂	120,2	∠C ₉ C ₄ C ₁ C ₂	0,0

1	2	3	4	5	6	7
C ₈ -C ₅	1,377	1,591	∠C ₉ C ₄ C ₁	121,0	∠C ₁₀ C ₆ C ₂ C ₁	0,0
C ₉ -C ₄	1,380	1,594	∠C ₁₀ C ₆ C ₂	121,0	∠S ₁ C ₃ C ₁ C ₂	179,9
C ₁₀ -C ₆	1,378	1,590	∠S ₁ C ₃ C ₁	118,3	∠H ₁ C ₄ C ₁ C ₂	179,9
S ₁ -C ₃	1,779	0,990	∠H ₁ C ₄ C ₁	119,8	∠H ₂ C ₅ C ₂ C ₁	180,0
H ₁ -C ₄	1,083	0,950	∠H ₂ C ₅ C ₂	119,1	∠H ₃ C ₆ C ₂ C ₁	180,0
H ₂ -C ₅	1,084	0,955	∠H ₃ C ₆ C ₂	118,5	∠H ₄ C ₇ C ₈ C ₃	-180,0
H ₃ -C ₆	1,084	0,956	∠H ₄ C ₇ C ₈	119,1	∠H ₅ C ₈ C ₇ C ₅	-180,0
H ₄ -C ₇	1,084	0,962	∠H ₅ C ₈ C ₇	119,1	∠H ₆ C ₉ C ₁₀ C ₄	180,0
H ₅ -C ₈	1,083	0,960	∠H ₆ C ₉ C ₁₀	119,8	∠H ₇ C ₁₀ C ₉ C ₆	180,0
H ₆ -C ₉	1,083	0,961	∠H ₇ C ₁₀ C ₉	119,9	∠H ₈ S ₁ C ₃ C ₁	179,5
H ₇ -C ₁₀	1,083	0,960	∠H ₈ S ₁ C ₃	95,1		
H ₈ -S ₁	1,331	0,957				

Таблица 3.13 – Расчетные значения зарядов атомов

АТОМ	q, Кл (по Малликену)	q, Кл (по Левдину)	АТОМ	q, Кл (по Малликену)	q, Кл (по Левдину)
C ₁	-0,0036	-0,0166	S ₁	0,0825	0,0480
C ₂	-0,0053	0,0044	H ₁	0,1755	0,1268
C ₃	-0,1755	-0,1148	H ₂	0,1558	0,1174
C ₄	-0,1544	-0,1119	H ₃	0,1550	0,1169
C ₅	-0,1450	-0,1201	H ₄	0,1475	0,1116
C ₆	-0,1373	-0,1114	H ₅	0,1564	0,1171
C ₇	-0,1530	-0,1345	H ₆	0,1559	0,1163
C ₈	-0,1427	-0,1056	H ₇	0,1554	0,1146
C ₉	-0,1597	-0,1111	H ₈	0,0453	0,0610
C ₁₀	-0,1529	-0,1080			

7. Диизоамилдисульфид

Дипольный момент = 2.5342 дебай

Таблица 3.14 – Структурные данные

Связь	Длина связи, Å	Порядок связи	Валентный угол	Величина, °	Диэдральный угол	Величина, °
1	2	3	4	5	6	7
S ₂ -S ₁	2,056	0,929	∠C ₁ S ₁ S ₂	102,0	∠C ₂ C ₁ S ₁ S ₂	-175,4
C ₁ -S ₁	1,822	0,937	∠C ₂ C ₁ S ₁	109,0	∠C ₃ C ₂ C ₁ S ₁	-173,5
C ₂ -C ₁	1,524	0,959	∠C ₃ C ₂ C ₁	113,7	∠C ₄ C ₃ C ₂ C ₁	176,4
C ₃ -C ₂	1,532	0,970	∠C ₄ C ₃ C ₂	110,0	∠C ₅ S ₂ S ₁ C ₁	-83,9
C ₄ -C ₃	1,527	0,981	∠C ₅ S ₂ S ₁	102,0	∠C ₆ C ₅ S ₂ S ₁	-175,4
C ₅ -S ₂	1,822	0,937	∠C ₆ C ₅ S ₂	109,0	∠C ₇ C ₆ C ₅ S ₂	-173,5
C ₆ -C ₅	1,524	0,959	∠C ₇ C ₆ C ₅	113,7	∠C ₈ C ₇ C ₆ C ₅	176,4
C ₇ -C ₆	1,532	0,970	∠C ₈ C ₇ C ₆	110,0	∠H ₁ C ₁ S ₁ C ₂	121,5
C ₈ -C ₇	1,527	0,981	∠H ₁ C ₁ S ₁	108,3	∠H ₂ C ₁ S ₁ C ₂	-120,5
H ₁ -C ₁	1,088	0,956	∠H ₂ C ₁ S ₁	109,4	∠H ₃ C ₂ C ₁ C ₃	121,4
H ₂ -C ₁	1,091	0,960	∠H ₃ C ₂ C ₁	109,1	∠H ₄ C ₂ C ₁ C ₃	-122,2
H ₃ -C ₂	1,094	0,971	∠H ₄ C ₂ C ₁	109,4	∠C ₉ C ₃ C ₂ C ₄	123,5
H ₄ -C ₂	1,094	0,966	∠C ₉ C ₃ C ₂	112,2	∠H ₅ C ₃ C ₂ C ₄	-117,5
C ₉ -C ₃	1,527	0,971	∠H ₅ C ₃ C ₂	107,7	∠H ₆ C ₄ C ₃ C ₂	-177,2
H ₅ -C ₃	1,096	0,971	∠H ₆ C ₄ C ₃	111,0	∠H ₇ C ₄ C ₃ H ₆	120,5
H ₆ -C ₄	1,090	0,976	∠H ₇ C ₄ C ₃	111,3	∠H ₈ C ₄ C ₃ H ₆	-119,6
H ₇ -C ₄	1,090	0,976	∠H ₈ C ₄ C ₃	110,4	∠H ₉ C ₅ S ₂ C ₆	121,5
H ₈ -C ₄	1,091	0,972	∠H ₉ C ₅ S ₂	108,3	∠H ₁₀ C ₅ S ₂ C ₆	-120,5
H ₉ -C ₅	1,088	0,956	∠H ₁₀ C ₅ S ₂	109,4	∠H ₁₁ C ₆ C ₅ C ₇	121,4
H ₁₀ -C ₅	1,091	0,960	∠H ₁₁ C ₆ C ₅	109,1	∠H ₁₂ C ₆ C ₅ C ₇	-122,2
H ₁₁ -C ₆	1,094	0,971	∠H ₁₂ C ₆ C ₅	109,4	∠C ₁₀ C ₇ C ₆ C ₈	123,5
H ₁₂ -C ₆	1,094	0,966	∠C ₁₀ C ₇ C ₆	112,2	∠H ₁₃ C ₇ C ₆ C ₈	-117,5
C ₁₀ -C ₇	1,527	0,971	∠H ₁₃ C ₇ C ₆	107,7	∠H ₁₄ C ₈ C ₇ C ₆	-177,2
H ₁₃ -C ₇	1,096	0,971	∠H ₁₄ C ₈ C ₇	111,0	∠H ₁₅ C ₈ C ₇ H ₁₄	120,5

1	2	3	4	5	6	7
H ₁₄ -C ₈	1,090	0,976	∠H ₁₅ C ₈ C ₇	111,3	∠H ₁₆ C ₈ C ₇ H ₁₄	-119,6
H ₁₅ -C ₈	1,090	0,976	∠H ₁₆ C ₈ C ₇	110,4	∠H ₁₇ C ₉ C ₃ C ₄	-174,0
H ₁₆ -C ₈	1,091	0,972	∠H ₁₇ C ₉ C ₃	112,2	∠H ₁₈ C ₉ C ₃ H ₁₇	120,2
H ₁₇ -C ₉	1,089	0,976	∠H ₁₈ C ₉ C ₃	110,6	∠H ₁₉ C ₉ C ₃ H ₁₇	-120,5
H ₁₈ -C ₉	1,090	0,976	∠H ₁₉ C ₉ C ₃	110,3	∠H ₂₀ C ₁₀ C ₇ C ₈	-174,0
H ₁₉ -C ₉	1,092	0,971	∠H ₂₀ C ₁₀ C ₇	112,2	∠H ₂₁ C ₁₀ C ₇ H ₂₀	120,2
H ₂₀ -C ₁₀	1,089	0,976	∠H ₂₁ C ₁₀ C ₇	110,6	∠H ₂₂ C ₁₀ C ₇ H ₂₀	-120,5
H ₂₁ -C ₁₀	1,090	0,976	∠H ₂₂ C ₁₀ C ₇	110,3		
H ₂₂ -C ₁₀	1,092	0,971				

Таблица 3.15 – Расчетные значения зарядов атомов

Атом	q, Кл (по Малликену)	q, Кл (по Левдину)	Атом	q, Кл (по Малликену)	q, Кл (по Левдину)
S ₁	0,0248	0,0289	H ₇	0,1133	0,0969
S ₂	0,0248	0,0289	H ₈	0,1107	0,0981
C ₁	-0,3755	-0,2787	H ₉	0,1626	0,1114
C ₂	-0,2202	-0,1802	H ₁₀	0,1396	0,1026
C ₃	-0,1285	-0,0757	H ₁₁	0,1280	0,0984
C ₄	-0,3210	-0,2909	H ₁₂	0,1273	0,1000
C ₅	-0,3754	-0,2787	C ₁₀	-0,3250	-0,2981
C ₆	-0,2202	-0,1802	H ₁₃	0,1105	0,0874
C ₇	-0,1285	-0,0757	H ₁₄	0,1137	0,1007
C ₈	-0,3210	-0,2909	H ₁₅	0,1133	0,0969
H ₁	0,1626	0,1114	H ₁₆	0,1107	0,0981
H ₂	0,1396	0,1026	H ₁₇	0,1137	0,0995
H ₃	0,1280	0,0984	H ₁₈	0,1147	0,1019
H ₄	0,1273	0,1000	H ₁₉	0,1111	0,0979
C ₉	-0,3250	-0,2981	H ₂₀	0,1137	0,0995
H ₅	0,1105	0,0874	H ₂₁	0,1147	0,1019
H ₆	0,1137	0,1007	H ₂₂	0,1111	0,0979

8. Дибутилдисульфид

Дипольный момент = 2.4721 дебай

Таблица 3.16 – Структурные данные

Связь	Длина связи, Å	Порядок связи	Валентный угол	Величина, °	Диэдральный угол	Величина, °
S ₂ -S ₁	2,056	0,899	∠C ₁ S ₁ S ₂	101,9	∠C ₂ C ₁ S ₁ S ₂	-178,3
C ₁ -S ₁	1,822	0,883	∠C ₂ C ₁ S ₁	109,6	∠C ₃ C ₂ C ₁ S ₁	-179,8
C ₂ -C ₁	1,523	0,921	∠C ₃ C ₂ C ₁	112,1	∠C ₄ C ₃ C ₂ C ₁	-179,8
C ₃ -C ₂	1,527	0,929	∠C ₄ C ₃ C ₂	112,4	∠C ₅ S ₂ S ₁ C ₁	-84,6
C ₄ -C ₃	1,524	0,939	∠C ₅ S ₂ S ₁	101,9	∠C ₆ C ₅ S ₂ S ₁	-178,3
C ₅ -S ₂	1,822	0,883	∠C ₆ C ₅ S ₂	109,6	∠C ₇ C ₆ C ₅ S ₂	-179,8
C ₆ -C ₅	1,523	0,921	∠C ₇ C ₆ C ₅	112,1	∠C ₈ C ₇ C ₆ C ₅	-179,8
C ₇ -C ₆	1,527	0,929	∠C ₈ C ₇ C ₆	112,4	∠H ₁ C ₁ S ₁ C ₂	121,1
C ₈ -C ₇	1,524	0,939	∠H ₁ C ₁ S ₁	108,8	∠H ₂ C ₁ S ₁ C ₂	-120,8
H ₁ -C ₁	1,090	0,915	∠H ₂ C ₁ S ₁	109,3	∠H ₃ C ₂ C ₁ C ₃	121,6
H ₂ -C ₁	1,091	0,915	∠H ₃ C ₂ C ₁	109,6	∠H ₄ C ₂ C ₁ C ₃	-121,6
H ₃ -C ₂	1,093	0,923	∠H ₄ C ₂ C ₁	109,5	∠H ₅ C ₃ C ₂ C ₄	122,0
H ₄ -C ₂	1,093	0,923	∠H ₅ C ₃ C ₂	109,2	∠H ₆ C ₃ C ₂ C ₄	-122,0
H ₅ -C ₃	1,093	0,929	∠H ₆ C ₃ C ₂	109,2	∠H ₇ C ₄ C ₃ C ₂	-180,0
H ₆ -C ₃	1,093	0,929	∠H ₇ C ₄ C ₃	111,3	∠H ₈ C ₄ C ₃ H ₇	120,2
H ₇ -C ₄	1,089	0,936	∠H ₈ C ₄ C ₃	110,8	∠H ₉ C ₄ C ₃ H ₇	-120,2
H ₈ -C ₄	1,090	0,936	∠H ₉ C ₄ C ₃	110,8	∠H ₁₀ C ₅ S ₂ C ₆	121,1
H ₉ -C ₄	1,090	0,935	∠H ₁₀ C ₅ S ₂	108,8	∠H ₁₁ C ₅ S ₂ C ₆	-120,8
H ₁₀ -C ₅	1,090	0,915	∠H ₁₁ C ₅ S ₂	109,3	∠H ₁₂ C ₆ C ₅ C ₇	121,6
H ₁₁ -C ₅	1,091	0,915	∠H ₁₂ C ₆ C ₅	109,6	∠H ₁₃ C ₆ C ₅ C ₇	-121,6
H ₁₂ -C ₆	1,093	0,923	∠H ₁₃ C ₆ C ₅	109,5	∠H ₁₄ C ₇ C ₆ C ₈	122,0
H ₁₃ -C ₆	1,093	0,923	∠H ₁₄ C ₇ C ₆	109,2	∠H ₁₅ C ₇ C ₆ C ₈	-122,0
H ₁₄ -C ₇	1,093	0,929	∠H ₁₅ C ₇ C ₆	109,2	∠H ₁₆ C ₈ C ₇ C ₆	-180,0
H ₁₅ -C ₇	1,093	0,929	∠H ₁₆ C ₈ C ₇	111,3	∠H ₁₇ C ₈ C ₇ H ₁₆	120,2
H ₁₆ -C ₈	1,089	0,936	∠H ₁₇ C ₈ C ₇	110,8	∠H ₁₈ C ₈ C ₇ H ₁₆	-120,2
H ₁₇ -C ₈	1,090	0,936	∠H ₁₈ C ₈ C ₇	110,8		
H ₁₈ -C ₈	1,090	0,935				

Таблица 3.17 – Расчетные значения зарядов атомов

Атом	q, Кл (по Малликену)	q, Кл (по Левдину)	Атом	q, Кл (по Малликену)	q, Кл (по Левдину)
S ₁	0,0263	0,0424	H ₅	0,1096	0,0951
S ₂	0,0263	0,0424	H ₆	0,1070	0,0961
C ₁	-0,3529	-0,2911	H ₇	0,1136	0,1072
C ₂	-0,2188	-0,1897	H ₈	0,1118	0,1003
C ₃	-0,2042	-0,1809	H ₉	0,1128	0,1030
C ₄	-0,3325	-0,3036	H ₁₀	0,1479	0,1104
C ₅	-0,3529	-0,2911	H ₁₁	0,1331	0,1048
C ₆	-0,2188	-0,1897	H ₁₂	0,1217	0,1011
C ₇	-0,2042	-0,1809	H ₁₃	0,1247	0,1046
C ₈	-0,3325	-0,3036	H ₁₄	0,1096	0,0951
H ₁	0,1479	0,1104	H ₁₅	0,1070	0,0961
H ₂	0,1331	0,1048	H ₁₆	0,1136	0,1072
H ₃	0,1217	0,1011	H ₁₇	0,1118	0,1003
H ₄	0,1247	0,1046	H ₁₈	0,1128	0,1030

Анализ расчетных значений критической нагрузки при трении скольжения показывает преимущество таких присадок, как: α -тионафтол, диизоамилдисульфид и дибутилдисульфид, обладающих близкими значениями напряжений (Таблица 3.18).

Таблица 3.18 – Значения дипольных моментов и критических нагрузок для рассматриваемых молекул

Вещество	Концентрация, %	Критическая нагрузка при трении скольжения, кгс	D, Дебай
Масло для сравнения	–	21	–
Изопропилоктадециламин (а)	0,01	29	0,9318
2,6-ди- <i>трет</i> -Бутил-4-метилфенол (б)	0,01	21	1,9163

<i>втор</i> -Октилмеркаптан (в)	0,001–0,005	20–23	1,6192
4-Метилциклогексил-меркаптан(г)	0,001–0,005	22–17	1,9133
Бензилмеркаптан (д)	0,001–0,005	23–13	1,5614
α-Тионафтол (е)	0,001–0,005	26–28	1,0807
Диизоамилдисульфид (з)	0,001	27	2,5342
Дибутилдисульфид (ж)	0,001	26	2,4721

Наиболее высокие значения дипольных моментов для соединений (з) и (ж), а также длин связей соединений (е, з, ж) подтверждают их стабильность (Рисунки 3.9, 3.10).

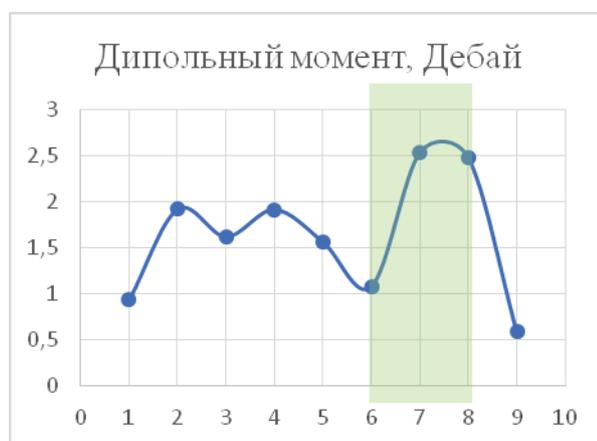


Рисунок 3.9 – Значения дипольных моментов



Рисунок 3.10 – Значения длин связей

Наиболее эффективными по критической нагрузке являются диизоамилдисульфида, дибутилдисульфида, а также молекулы этих соединений среди рассчитанных имеют наибольший дипольный момент. Сопоставление всех значений длин и порядков связей указывает, что при увеличении показателей реакционной способности молекулы диизоамилдисульфида и дибутилдисульфида эффективность действия присадки в масле возрастает.

Для дальнейших исследований рассчитываются значения зарядов атомов. В Таблице 3.19 указаны рассчитанные значения зарядов атомов по Малликену.

Таблица 3.19 – Значения зарядов атомов серы и углерода по Малликену

Соединение	Заряд S (C–S), Кл	Заряд C (C–S), Кл
6	0.082	-0.1755
7	0.0248	-0.3755
8	0.0263	-0.3529

Использование заряда, как вероятного признака селективности атаки электрофильных частиц, позволяет осуществить следующие наблюдения. Положение реакционных центров приближенно определяется зарядами на атомах. Электрофильной атаке в первую очередь подвергаются атомы углерода. В соединениях 6, 7 и 8 атомы углерода в соединении с атомом серы перетягивают на себя электронную плотность атомов углерода как фенильного кольца, так и *трет*-бутилового фрагмента. Максимальный отрицательный заряд сосредоточен на атоме углерода соединения (7) минус 0,3755. Таким образом, атом углерода – наиболее вероятный центр электрофильной атаки.

Как следует из Таблицы 3.19, на атомах серы сосредоточен положительный заряд, что указывает на высокую степень электронодефицитности гетероцикла, что, в свою очередь, не позволяет реализовать механизм электрофильной атаки по атомам углерода, и только введение заместителей электронодонорного характера дает возможным данное превращение.

В целом, исходя из анализа полученных результатов расчетов поведения молекул противоизносных присадок, выработанные подходы подходят для дальнейшего тиражирования подобных расчетов изменения геометрического и электронного строения различных видов добавок к маслам и их влияния на эффективность их действия в моторных маслах [60].

Выводы по главе 3

1. Одним из эффективных способов решения проблемы синтеза и производства присадок к моторным маслам является использование методов квантовой химии, позволяющих исследовать строение присадок на молекулярном уровне, и на этой основе достигать с высокой степенью достоверности численного прогноза:
 - молекулярной системы как устойчивой совокупности атомов;
 - индивидуальных характеристик молекулярных систем;
 - направлений химических реакций.
2. Обоснование применения методов квантово-химических расчетов для корреляции строения и структуры присадок моторных масел производится на основании определения зависимости геометрического и электронного строения молекул химических соединений и свойств присадок к моторным маслам.
3. Определение структурного параметра молекул, дипольного момента, расчетных значений зарядов атомов соединения позволяют определить эффективность противоизносного действия присадок к моторным маслам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основе анализа исторической, научно-технической и справочной литературы определены основные этапы развития и становления производства моторных масел и присадок к ним и представлена концепция перспективного развития теоретических исследований для производства присадок моторных масел, связанная с внедрением расчетных методов в проектирование и моделирование химико-технологических процессов их получения.
2. Показано, что эмпирический анализ взаимодействия различных компонентов в лабораторных методах получения присадок является основным препятствием для достижения максимальной эффективности использования таких методов при создании присадок с гарантированными свойствами.
3. Установлено, что приоритетным направлением расширения промышленного производства и увеличения объемов получения новых типов присадок является строительство новых, модернизация и реконструкция действующих установок с непрерывными технологическими схемами на основе широкой автоматизации и модернизации технологических процессов.
4. Показана возможность и целесообразность использования прикладного математического обеспечения для оптимизации химико-технологических процессов при разработке присадок к моторным маслам.
5. Обосновано применение квантово-химических расчетов для корреляции строения и структуры присадок к моторным маслам на основании определения влияния геометрического и электронного строения и сопоставления данных лабораторных исследований.
6. Выявленные закономерности, характеризующие взаимосвязь между структурой, физико-химическими свойствами и положительным эффектом от действия присадок на моторные масла, являются основой использования квантово-химических расчетов для оценки с высокой долей достоверности эффективности разрабатываемых присадок к моторным маслам. Разработан способ получения антимицробной присадки к смазочным маслам и СОЖ (патент Азерб. Респ. №а20190131).

Список литературы

1. Александрова, Г.Ю. Синтез и квантовохимические исследования некоторых производных нитрилов: специальность 02.00.13 - Нефтехимия: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Александрова Галина Юрьевна. - Уфа, 2013. - 137 с.
2. Алиев, Ф. Ю. Антимикробная эффективность бензилалканоилдисульфидов в составе масла М-11 / Ф.Ю. Алиев, С.М. Азизова // Молодой ученый. - 2014. - №17. - С. 22-25.
3. Аминометоксипроизводные 1-бензилтиогексана в качестве антимикробных присадок к смазочным маслам / Э.Г. Мамедбейли, И.А. Джафаров, К.А. Кочетков [и др.] // Нефтехимия. - 2011. - Т.51. - №6. - С. 477-480.
4. Биоповреждение смазочных масел в условиях хранения / В.М. Фарзалиев, Э.Р. Бабаев, К.И. Алиева [и др.] // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. - 2016. - №3. - С. 24-28.
5. Бутков, Н.А. Об антиокислителях / Н.А. Бутков // Нефтяное и сланцевое хозяйство. - 1927. - № 8. - С.189-191.
6. Виппер, А.Б. Зарубежные масла и присадки / А.Б. Виппер, А.В. Виленкин, Д.А. Гайснер // - М.: Химия, 1981. - 192 с.: с ил.
7. Виппер, А.Б. Зарубежные топлива, масла и присадки / А.Б. Виппер, Д.А. Гайснер. - Москва: Химия, 1971. - 328 с.
8. ГОСТ 20457-75. Масла моторные. Метод оценки антиокислительных свойств на установке ИКМ = Motor oils. Method of test for antioxidizing properties by installation ИКМ: межгосударственный стандарт: издание официальное: введен впервые: утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР от 29.01.75 N 243: дата введения 1977-01-01 / разработан и внесен Министерством нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности СССР. - М.: ИПК Издательство стандартов, 1977. – 23 с.
9. ГОСТ 13538-68. Присадки и масла с присадками. Метод определения содержания бария, кальция и цинка комплексонометрическим титрованием =

- Additives and lubricating oils with additives. Method for determination of barium, calcium and zinc contents by complexometric titration: межгосударственный стандарт: издание официальное: введен впервые: дата введения 1969-01-01. - ИПК Издательство стандартов, 1999. – 9 с.
10. ГОСТ 9827-75. Присадки и масла с присадками. Метод определения фосфора = Additives and additive containing oils. Method for determination of phosphorus: межгосударственный стандарт: издание официальное: введен впервые: утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 01.10.75 N 2559: дата введения 1977-01-01 / разработан и внесен Министерством нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности СССР. - М.: Стандартиформ, 2006. – 7 с.
 11. ГОСТ 20242-74. Присадки и масла с присадками. Метод определения хлора = Additives and oils containing additives. Method for determination of chlorine: межгосударственный стандарт: издание официальное: введен впервые: утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР от 8 октября 1978 г. N 2301: дата введения 1979-01-01. - Москва: Издательство стандартов, 1988. – 7 с.
 12. ГОСТ 10534-78. Присадки сульфонатная СБ-3. Технические условия = Sulphonated additive СБ-3. Specifications: межгосударственный стандарт: издание официальное: введен впервые: утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР от 20 января 1978 г. N 129: дата введения 1979-01-01.
 13. Григорьев, М. А. Качество моторного масла и надежность двигателей / М.А. Григорьев, Б.М. Бунаков, В.А. Долецкий. - М.: Изд-во стандартов, 1981 - 214 с.
 14. Грид-сервисы в вычислительной химии: достижения и перспективы / В.М. Волохов, Д.А. Варламов, А.В. Волков [и др.] // Вестник Уфимского государственного авиационно-технического университета. Серия

- «Управление, вычислительная техника и информатика». - 2011. - Т.15. - №5(45). - С. 161-169.
15. Гурвич, Л.Г. Научные основы переработки нефти / Л.Г. Гурвич. - М.: Гостоптехиздат, 1940.-544 с.
 16. Данилова, Е. Тяжелые нефти России / Е. Данилова // The Chemical Journal. - 2008. - №12. - С. 36-37.
 17. Джавадова, А.А. Исследование биостойкости смазочных композиций и их защита от микробиологического поражения / А.А. Джавадова. М.Т. Аббасова, И.А. Джафарова, Ф.М. Алиев // Müasir biologiya və kimyanın aktual problemləri. Elmi konfrans, Gəncə 2014. - səh.98-100.
 18. Джорджи, К.В. Моторные масла и смазки двигателей / К.В. Джорджи. Перевод с английского Н.И. Кавериной и А.Б. Виннера под ред. д-ра техн. наук С.Э. Крэйна. - М.: Гостоптехиздат, 1959. - с. 528.
 19. Динцес, А.И. Синтетические смазочные масла / А.И. Динцес, А.В. Дружинина. - М.: Гостоптехиздат, 1958. - 350 с.
 20. Долгополый, Е.Е. Ингибирование трансформаторных масел ионолом / Е.Е. Долгополый, Е.А. Эминов, Р.А. Липштейн // Труды ВНИИ по переработке нефти. – 1976. - вып.14. - С.168-177.
 21. Дюмаева, И.В. Становление и развитие производства присадок к смазочным маслам: специальность 02.00.13, 07.00.10: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Дюмаева Ирина Владимировна. - Уфа, 1999. - 131 с.
 22. Жидомиров, Г.М. Прикладная квантовая химия. Расчеты реакционной способности и механизмов химических реакций / Г.М. Жидомиров, А.А. Багатурьянц, И.А. Абронин. - М.: Химия, 1979. - 296 с.
 23. Защитные свойства смазки АМС-3 в условиях воздействия микроорганизмов / И.А.Тимохин, А.А. Гуреев, Н.В. Зубкова [и др.] // Химия и технология топлив и масел. - 1993. - № 4. - С. 14.
 24. Изучение взаимосвязи реакционной способности некоторых серосодержащих пространственно-замещенных фенолов с их молекулярной структурой и

- антиокислительными свойствами / Э.Р. Бабаев, В.М. Фарзалиев, П.Ш. Мамедова [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2015. - № 11. - С.16-20.
25. Исагулянц, В.И. Синтез новых антиокислительных присадок типа экранирование фенолов / В.И. Исагулянц, Н.А. Фаворская; сб. Присадки к маслам и топливам. - М.: Гостоптехиздат, 1961. - С. 94-102.
26. Исследование антиокислительных и антимикробных свойств серосодержащих производных пространственно-затрудненных фенолов / П.Ш. Мамедов, Э.Р. Бабаев, И.М. Эйвазова [и др.] // НефтеГазохимия. - 2016. - №4. - С. 27-30.
27. Исследование влияния геометрического и электронного строения молекул антиокислительных присадок на эффективность их действия в топливе / О.Ю. Полетаева, Г.Ю. Колчина, А.Ю. Александрова [и др.] // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. - 2015. - Т. 58. - № 6. - С. 3-6.
28. История нефтегазового дела России / А.М. Шаммазов, Р.Н. Бахтизин, Б.Н. Мастобаев [и др.]. - М.: Химия, 2001. - 315 с.
29. Колчина, Г.Ю. Изучение реакционной способности азотистых гетероциклов в электрофильно-нулеофильных реакциях / Г.Ю. Колчина, Н.Ч. Мовсумзаде, А.Ю. Бахтина // НефтеГазохимия. - 2019. - №1. - С. 28-34.
30. Колчина, Г.Ю. Квантово-химические расчеты гетероциклических систем в нефтехимии / Г.Ю. Колчина, А.Ю. Бахтина, И.З. Мухаметзянов, Э.М. Мовсумзаде; под редакцией О.Ю. Полетаевой. - М.: ОБРАКАДЕМНАУКА, 2020. - 106 С.
31. Колчина, Г.Ю. Пространственно-затрудненные фенолы как антиокислительные, антикоррозионные и антимикробные присадки к минеральным смазочным маслам / Г.Ю. Колчина, Р.Ф. Тухватуллин, Э.Р. Бабаев, Э.М. Мовсумзаде // Нефтегазохимия. - 2017. - №1. - С. 10-13.
32. Крейн, С.Э. Влияние сернистых соединений различного строения на коррозионность минеральных масел / С.Э. Крейн, Г.С. Тарманян // Нефтяное хозяйство. - 1955. - № 11. - С.71-76.

33. Крейн, С.Э. Влияние сульфониламидных соединений на антиокисление минеральных масел / С.Э. Крейн, О.Ю. Магидсон, Н.В. Соловьев // Журнал прикладной химии. - 1947. - № 4. - С.360.
34. Крейн, С.Э. Стабилизация трубных и трансформаторных масел / С.Э. Крейн.- М.: Госэнергоиздат, 1948. - 167 с.
35. Кулиев, Р.Ш. Влияние антиокислительной присадки ионов на свойства трансформаторных масел / Р.Ш. Кулиев, И.Ш. Мамедов, Г.Т. Мусаев // Химия и технология топлив и масел. - 1970. - № 4. - С.52-53.
36. Кулиев, А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам / А.М. Кулиев. - 2-е изд., перераб. - Л.: Химия, 1985. - 312 с.: ил.
37. Кязим-заде, А.К. Полифункциональная присадка к смазочным маслам / А.К. Кязим-заде, Э.А. Нагиева, А.Х. Мамедова // Азербайджанское нефтяное хозяйство. - 2002. - №10. - С.41-43.
38. Липштейн, Р.А. Трансформаторное масло / Р.А. Липштейн, М.И. Шахнович. - М.: Энергия. - 1964.- 350 с.
39. Мамедалиев, Г.А. Успехи в области получения и применения высших α -олефинов / Г.А. Мамедалиев. - Баку: Изд. «Элм», 2008. - 268 с.
40. Мамедов, М. А. Пути улучшения качества смазочных масел, вырабатываемых на бакинских нефтезаводах / М.А. Мамедов, Л.В. Иванова - Баку: АЗИНТИ, 1968. - 84 с.
41. Матросова, Е. Переработка нефти: развитие ускоренными темпами / Е. Матросова, М. Белоусов // Нефтегазовая отрасль.-.2008. - С. 10-14.
42. Мовсум-заде, Н.Ч. Корреляция структуры и свойств n-содержащих гетероциклов квантово-химическими расчетами / Н.Ч. Мовсум-заде, Г.Ю. Александрова // Изв. вузов. Химия и хим. техн. - 2013. - Т.56. - №4. - С. 38-43.
43. Мовсум-заде, Н.Ч. Математические методы в нефтегазохимии / Н.Ч. Мовсум-заде, Э.М. Заде. - М.: Химия, 2012. - 236 с.
44. Мовсум-заде, Н.Ч. Методы синтеза, статистическое планирование, рециркуляция и квантовая химия С2- С4-нитрилов / Н.Ч. Мовсум-заде. - М.: Химия, 2011. - 154 с.

45. Мовсумзаде, Э.М. Авиационное топливо: XIX-XX вв. / Э.М. Мовсумзаде, О.Ю. Полетаева, М.Д. Муслим-заде. - М.: Химия, 2006. - 222 с.: ил.
46. Мовсумзаде, Э.М. Зарождение перегонки апшеронской нефти и становление масляного производства / Э.М. Мовсумзаде. - Уфа: Государственное издательство научно-технической литературы «Реактив», 1997. - 296 с.: ил.
47. Мовсумзаде, Э.М. Присадки к нефтепродуктам. Развитие и современные методы исследования / Э.М. Мовсумзаде, И.З. Мухаметзянов, О.Ю. Полетаева // Сборник научных трудов «Органический синтез и нефтехимия в УГНТУ. Итоги и перспективы»; под общей редакцией академика АН РБ Р.Н. Бахтизина. - Уфа: Башк. Энцикл., 2018. - С. 173-182.
48. Мовсумзаде, Э.М. События и факты российской нефти. Зарождение нефтяного дела в Российской империи / Э.М. Мовсумзаде. – СПб.: Недра, 2008. - 152 с.: ил.
49. Модифицированная алкилфенолятная присадка к моторным маслам / А.К. Кязим-заде, Э.А. Нагиева, С.Я. Ибадова [и др.] // Актуальные вопросы современных математических и естественных наук: сборник научных трудов по итогам международной научно-практической конференции. - Екатеринбург, 2015. - Выпуск 2. - 62 с.
50. Моторные и реактивные масла и жидкости / Под ред. К.К. Папок, У.У. Семенидо. – 4-е изд., перераб. и доп. – Москва: Химия, 1964. – 704 с.: ил.
51. Мухаметзянов, И.З. Актуальные проблемы производства присадок моторных топлив и масел / И.З. Мухаметзянов // Сборник материалов 69-й научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ, в 2 т.: - Уфа: Изд-во УГНТУ, 2018. - С. 610.
52. Мухаметзянов, И.З. Влияние строения молекул противоизносных присадок на эффективность их действия в маслах и топливах / И.З. Мухаметзянов // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: материалы XXX Международной научно-технической конференции, посвященной памяти академика Академии наук Республики Башкортостан Дилюса Лутфулловича Рахманкулова - Уфа: Реактив, 2016. - С.120-122.

53. Мухаметзянов, И.З. Возможности присадок для улучшения качества нефтяных топлив и масел / И.З. Мухаметзянов // Материалы Международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы технических, естественных и гуманитарных наук»: - Уфа, 2015. - Выпуск 9. - С.92-93.
54. Мухаметзянов, И.З. История и тенденции развития газовой отрасли России / И.З. Мухаметзянов, Э.Г. Мухаметзянова // История науки и техники. - 2012. - № 4. спецвыпуск № 1. - С.135-138.
55. Мухаметзянов, И.З. Проблемы и тенденции развития производства присадок моторных топлив и масел / И.З. Мухаметзянов // Тезисы Всероссийской научно-практической конференции «Российская нефтепереработка и нефтехимия – проблемы и перспективы» (к 100-летию со дня рождения д.т.н., профессора Варфоломеева Д.Ф.); сборник материалов - Уфа: Изд-во Фонда поддержки и развития науки РБ, 2018. - 2018. - С. 63-66.
56. Направления переработки различных видов сырья (нефти, газа, сланца и угля) для производства углеводородов / О.Ю. Полетаева, А. Илолов, Д.Ж. Латыпова [и др.] // НефтеГазоХимия - 2014. - №3. - С. 8-14.
57. Основные направления повышения производства топлива из углеводородного сырья / О.Ю. Полетаева, И.З. Мухаметзянов, А. Илолов [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2015. - № 2. - С.3-10.
58. Основы технологии нефтехимического синтеза [Сборник статей] / Под ред. проф. А. И. Динцеса и проф. Л. А. Потоловского. - Москва : Гостоптехиздат, 1960. - 852 с.: ил.
59. Папок, К.К. Качество и применение топлив, моторных масел и присадок за рубежом / К.К. Папок, А.Б. Виппер // Химия и технология топлив и масел. - 1967. - № 8. - С.59-61.
60. Патент Азерб. Респ. № а 2019 0131 Азербайджанская Республика № а 2019 0131. 1-тиоамил-3-хлорпропиловый эфир феноксиуксусной кислоты в качестве антимикробной присадки к смазочным маслам и СОЖ: Бюлл. №12: опубликовано 30.12.2020 / Фарзалиев В.М., Мамедова П.Ш., Бабаев Э.Р.,

- Алиева Х.Ш., Мовсумзаде Э.М., Полетаева О.Ю., Колчина Г.Ю., Каримов Э.Х., Мухаметзянов И.З., Тухватулин Р.Р. – 33 с.
61. Патент РФ 1823487 Российская Федерация МПК С10М159/16. Способ получения беззольной детергентно-диспергирующей присадки к моторным маслам: № 4904632/04: заявл. 22.01.1991: опубликовано 27.08.1995, Бюл. № 12 / Чернышов И.А., Ярмолук Б.М., Журба А.С., Никитенко В.Г., Попович Т.Д., Журба В.А., Чернов М.М., Кремер М.С., Белоус А.И., Хабер Н.В., Ушаков А.П., Бобылев В.А.; владелец патента Научно-исследовательский институт нефтепереработки «МАСМА». – 9 с.
62. Патент РФ № 2600325 С1 Российская Федерация МПК С10М 169/04 (2006.01), С10М 159/18 (2006.01), С10М 30/04 (2006.01), С10М 30/06 (2006.01), С10М 40/25 (2006.01). Пакет присадок к моторным маслам и масло, его содержание: №2015149779/04: заявл. 20.11.2015: опубликовано 20.10.2016 / Бартко Р.В., Золотов В.А., Михин В.И.; заявитель Акционерное общество «Обнинскотгсинтез». - 14 с.
63. Патент СССР № 1174466 С1 Российская Федерация МПК С10М 135/20. Способ получения многофункциональной присадки к моторным маслам: №3728949/23-04: заявл. 17.02.1984: опубликовано 23.08.1985 / Зейналова Г.А., Абдуллаев С.М., Мушаилов А.Е., Сулейманова Ф.Б., Алекперов И.И., Гусейнов В.Г.; заявитель Институт химии присадок АН Азербайджанской ССР. - 4 с.
64. Полетаева, О.Ю. Антикоррозионные присадки для транспорта, хранения, эксплуатации нефтепродуктов / Н. Мовсумзаде, Э. Бабаев // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. - 2014. - № 1. - С. 34-36.
65. Полетаева, О.Ю. Влияние строения молекул высокооктановых компонентов бензинов и антиокислительных присадок к топливам на эффективность их действия / О.Ю. Полетаева, Э.М. Мовсумзаде, Г.Ю. Колчина, А.Ю. Бахтина // Изв. вузов. Химия и хим. техн. - 2016. - Т.59. - №12. - С. 49-56.
66. Полетаева, О.Ю. Исследование влияния геометрического и электронного строения некоторых антидетонаторов на октановое число / О.Ю. Полетаева,

- Р.И. Каримова, Э.М. Мовсумзаде // НефтеГазоХимия. – 2013. - № 1. – С.22-31.
67. Полетаева, О.Ю. Квантово-химическое исследование в приближении RHF/6-31G(P) некоторых антиокислительных присадок для реактивных топлив / О.Ю. Полетаева, Р.И. Каримова, Э.М. Мовсумзаде, М.В. Квятковская // БХЖ. - 2011.- Том 18. - № 4. –С.268-271.
68. Полетаева, О.Ю. Смазочные масла для авиации в начале XX века / О.Ю. Полетаева // Современные проблемы истории естествознания в области химии, химической технологии и нефтяного дела: материалы IV Междунар. науч. конф., посвященной 55-летию УГНТУ. - Уфа, Реактив, 2003 г. - Т.2. - С.241-245.
69. Полетаева, О.Ю. Совершенствование процессов переработки углеводородного сырья и облагораживания моторных топлив: специальность 07.00.10 - История науки и техники; 02.00.13 - Нефтехимия: диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук / Полетаева Ольга Юрьевна. - Уфа, 2015. - 348 с.
70. Производные этиленгликолевых эфиров феноксиуксусной кислоты в качестве присадок к смазочным маслам / В.М. Фарзалиев, З.Г. Солтанова, Н.Р. Бабаев Н. Р. [и др.] // Процессы нефтехимии и нефтепереработки. - 2014. - Т. 15. - № 1(57). - С. 22–26.
71. Производство антиокислительной присадки НГ-2246 / В.И. Исагулянц, В.П. Калашников, В.К. Гусев [и др.]; сб. Присадки к маслам. - М.: Химия, - 1966. - С. 133-138.
72. Сеидов, Н.М. Олигомеры пропилена и алкилбензолы на их основе эффективное сырье для синтетических масел и присадок к ним / Н.М. Сеидов, Э.С. Мамедова, З.Ч. Салаева, Г.А. Мамедалиев // Müasir biologiya və kimyanın aktual problemləri. Elmi konfrans, Gəncə 2014. - səh. 98–100.
73. Сеидов, Н.М. Соолигомеризации этилена с гексеном с целью получения низкозастывающих синтетических смазочных масел / Н.М. Сеидов, Г.А.

- Мамедалиев, Ф.Д. Сафаралиева, Р.А. Полчаев // Вопросы химии и химической технологии. - 2009. - № 4. - С. 38-41.
74. Селезнева, Н.Е. Детергентно-диспергирующие присадки к моторным маслам / Н.Е. Селезнева, А.Я. Левин, С.В. Монин // Химия и технология топлив и масел. - 1999. - №6. - С.39-43.
75. Синтез и исследование геометрии и электронной плотности пространственно-затрудненных фенолов, используемых в качестве антиокислительных присадок к смазочным маслам / Р.Ф. Тухватуллин, Г.Ю. Колчина, Э.М. Мовсумзаде [и др.] // Изв. вузов. Химия и хим. техн. - 2018. - Т.62. - №4. - С. 5-6.
76. Синтез и исследование малозольных и беззольных алкилфенольных присадок к моторным маслам / А.М. Кулиев, Г.А. Зейналова, Н.С. Кязимова [и др.] // Тезисы докладов 3-й Всероссийской конференции. - Дрогобыч: 1982. - С.1-4.
77. Синтез, физико-химические свойства и термоокислительная стабильность сложных триэфиров 1,3,5-адамантантриола и 7-этил-1,3,5-адамантантриола / Е.А. Ивлева, М.Р. Баймуратов, Ю.А. Малиновская [и др.] // Нефтехимия. - 2019. - Т. 59. - № 6. - С. 684–689.
78. Синтез, физико-химические свойства и термоокислительная стабильность сложных эфиров трикарбоновой кислоты адамантанового ряда / Е.А. Ивлева, М.Р. Баймуратов, И.М. Ткаченко [и др.] // Нефтехимия. - 2017. - Т. 57. - №. 6. - С. 710-714.
79. Теляшев, Р.Г. Становление и развитие масляного производства Ново-Уфимского НПЗ: специальность 02.00.13, 07.00.10: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Теляшев Раушан Гумерович. - Уфа, 2002. - 122 с.
80. Тептерева, Г.А. Особенности комплексообразования нейтральных лигносульфонатов с катионами металлов переменной валентности / Тептерева Г.А., Шавшукова С.Ю., Конесев В.Г. // Башкирский химический журнал. - 2017. - Т. 24. - № 2. - С. 66 - 70.

81. Тептерева, Г.А. Совершенствование технологий получения и применения лигносульфонатов в качестве сырьевой основы реагентов для добычи углеводородов: специальность 07.00.10 - История науки и техники; 02.00.13 - Нефтехимия: диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук / Тептерева Галина Алексеевна. - Уфа, 2019. - 330 с.
82. Тептерева, Г.А. Эволюция промывочных жидкостей / Г.А. Тептерева, С.Ю. Шавшукова // Современная наука, актуальные проблемы теории и практики. Серия Гуманитарные науки. - 2017. № 8. - С. 44 - 46.
83. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение. Справочник / И.Г. Анисимов, К.М. Бадыштова, С.А. Бнатов [и др.]; под редакцией В.М. Школьников. - [2-е изд., перераб. и доп.]. - М.: Издательский центр «Техинформ», 1999. - 596 с.
84. Тычинин, Б.Г. Об осадках в трансформаторных маслах / Б.Г. Тычинин, Н.А. Бутков // Нефтяное и сланцевое хозяйство. - 1924. - № 8. - С. 341-349.
85. Тычинин, Б.Г. Об осадках в трансформаторных маслах / Б.Г. Тычинин, Н.А. Бутков // Нефтяное и сланцевое хозяйство. - 1925. - № 1. - С. 38-43.
86. Условия пробоподготовки сульфитных щелоков для исследования методом тонкослойной хроматографии / Г.А. Тептерева, О.Ф. Булатова, В.Г. Конесев [и др.] // Башкирский химический журнал. -2016. - Т. 23. - № 2. - С. 47 - 53.
87. Черножуков, Н.И. К вопросу исследования окисляемости минеральных масел / Н.И. Черножуков // Нефтяное хозяйство. - 1947. - № 8. - С.45-50.
88. Черножуков, Н.И. Основные задачи в области нефтепереработки / Н.И. Черножуков // Нефтяное хозяйство. - 1945. - № 1. - С.41-45.
89. Чертков, Я.Б. Новые присадки к топливам и маслам / Я.Б. Чертков // Химия и технология топлив и масел. - 1962. - № 3. - С.64-66.
90. Химия сераорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах. - М. Высшая школа. - 1968. - 712 с.
91. Analysis of the mechanism of action and functional properties of viscous additives / M.A. Kovaleva, V.G. Shram , N.E. Soloviev [and others] // Journal of Physics: Conference Series, 2019. - 1399(5), 055011.

92. Development of engine test method to discriminate engine oils and additives in terms of motoring torque / A.S. Ramadhas, P.K. Singh, S. Seth // AE Technical Papers, 2019 - April.
93. E.M. Movsumzade, O.Yu. Poletayeva. Development of oil and gas processing for the fuel resources expansion / ICOHTEC / TICCIH / WORKLAB Joint Conference «Consumer Choice and Technology», Glasgowe, Scotland on August 2-7, 2011. P.139.
94. E.M. Movsumzade, O.Yu. Poletayeva. Stages of development of oil-refining industry / ICOHTEC / TICCIH / WORKLAB Joint Conference «Reusing the Industrial Past», Tampere, Finland on August 9-15, 2010. P.153.
95. https://infomasla.ru/motornoe_maslo/synthetic-oil
96. <https://studfiles.net/preview/4521122/page:8/>
97. Jeze James, L. Some recent advances in naphthenic acid technology / L. Jeze James // Petrol. Process, 1953 – vol. 8 - № 1. - p.89-90.
98. Ma, L.-C. Interactions between the additives used in universal engine oil / L.-C. Ma // Xi'an Shiyou Daxue Xuebao (Ziran Kexue Ban)/Journal of Xi'an Shiyou University, Natural Sciences Edition, 2007. - 22(4). - C. 84-88+118.
99. Schalheer, C.V. Lubricant additives and their action. Diacuss / C.V. Schalheer, J.W. Mastin // J.Inst.Petrol., № 395 - vol. 42 - p. 337-347.
100. Study of the effect of the synthetic additive Monnol Elite 5W-40 SL/CF on the quality indicators of mineral motor oil M-10G2k / V.I. Afanasov, B.I. Kovalsky , V.G. Shram [and others] // Journal of Physics: Conference Series, 2019. - 1399(5), 055010.
101. Zaporotskova, I.V. Investigation of the antifriction properties of nano-modified engine oil / I.V. Zaporotskova, Y.S. Bakhracheva, S.V. Boroznin // AIP Conference Proceedings, 2019 - 2141, 020031.
102. Tribological properties of oleylamine-modified nickel nanoparticles as lubricating oil additive / Zhao Zhisheng, Zhang Yongshun, Wang Shuofeng [and others] // Materials Research Express 6(10), 105037, Published 21 August 2019.

ПРИЛОЖЕНИЕ**Справки о внедрении**

**Яуаплылығы сикләнгән йәмғиәте
Производство–Коммерция Фирмаһы
"Полипласт"**

ЙОО ПКФ "Полипласт", Водлаженко урамы 1, оф 32
Стерлитамак ҡалаһы, Башҡортостан Республикаһы, Рәсәй,
453124
e-mail: info@kntplast.ru; тел: 8 (3472) 14-51-40, 94-30-80
ИНН 0268043304, КПП 026801001,
ОГРН1060268027380, ОКПО 97968441
www.kntplast.ru



ПКФ «Полипласт»

**Общество с ограниченной ответственностью
Производственно–Коммерческая Фирма
«Полипласт»**

ООО ПКФ «Полипласт», ул. Водлаженко 1, оф 32
г. Стерлитамак, Республика Башкортостан, Россия, 453124
e-mail: info@kntplast.ru; тел: 8 (3472) 14-51-40, 94-30-80
ИНН 0268043304, КПП 026801001,
ОГРН1060268027380, ОКПО 97968441
www.kntplast.ru

Интегрированная система менеджмента на соответствие требованиям ISO 9001:2016

Исх. № 430 от 10.06.2021 г

СПРАВКА

о внедрения результатов кандидатской диссертационной работы
Мухаметзянова Искандера Зинуровича «Исторические этапы и
перспективы развития теоретических основ производства присадок к
моторным маслам»

Предложенный в работе подход к теоретическим и практическим исследованиям для разработки расчетных методов моделирования процесса производства присадок к маслам с заданными параметрами определяет современные задачи и направления для математического моделирования процессов синтеза присадок. Подход основан на

- установлении тенденции дальнейшего развития процесса производства присадок к моторным маслам;
- выявлении перспективных направлений в развитии теоретических принципов получения присадок;
- определении закономерностей, характеризующих взаимосвязь между структурой, физико-химическими свойствами и положительным эффектом от действия присадок;
- определении возможности использования квантово-химических исследований для получения присадок с гарантированными свойствами.

Перечисленные элементы обладают потенциал их использования для дальнейшего совершенствования процесса прикладного математического обеспечения при оптимизации химико-технологических процессов для разработки присадок к моторным маслам.

Генеральный директор

Мирошниченко Р.Н.

Исполнитель:
Каримов Э.Х.
Тел.8-905-000-8104
Karimov.eh@mail.ru



Товарный знак (Свидетельство Роспатента №58697)

Почтовый адрес: 453124, г. Стерлитамак, ул. Водлаженко 1, оф. 32
Производство: 453203, Россия, РБ, г. Ишимбай, ул. Левый берег, 36 тел. 8 (3472) 14-51-40



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ



ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

«УФИМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НЕФТЯНОЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ» (ФГБОУ ВО «УГНТУ»)ул. Космонавтов, 1, г. Уфа, Республика Башкортостан, 450064. Тел.: (347) 243-03-70, факс: (347) 243-14-19. <http://www.nsoil.net>. E-mail: info@nsoil.net.
ИНН 0277006179, ОГРН 1020203979016, ОКПО 02069450, КПП 027701001

30.06.2021 № 011-1440/20

На № _____ от _____

СПРАВКА

О внедрении результатов диссертационной работы Мухаметзянова Искандера Зинуровича «Исторические этапы и перспективы развития теоретических основ производства присадок к моторным маслам» в учебный процесс на кафедре «Общая, аналитическая и прикладная химия».

Справка составлена об использовании в учебном процессе кафедры «Общая, аналитическая и прикладная химия» результатов исследований по выявлению закономерностей, характеризующих взаимосвязь между структурой, физико-химическими свойствами и положительным эффектом от действия присадок на моторные масла, являющихся основой для использования квантово-химических расчетов для оценки с высокой долей достоверности эффективности разрабатываемых присадок к моторным маслам.

Полученные результаты применяются в лекционных материалах по дисциплине «Химия нефти и газа» для бакалавров потока БГБ, БГТ, БГР и в лекционных материалах по дисциплине «История развития нефтяной и химической промышленности» для бакалавров потока БТП, БТС. Внедрение данных разработок позволяют увеличить качество освоения студентами теоретического материала, получить соответствующие компетенции для будущей профессиональной деятельности в области переработки нефти и газа.

Проректор по учебной работе

И.Г.Ибрагимов

М.Ю.Абызгильдина

(347) 243-18-59



АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
«ГАЗПРОМНЕФТЬ-МОСКОВСКИЙ НПЗ»
(АО «ГАЗПРОМНЕФТЬ-МНПЗ»)

Юридический адрес:
Россия, 109429, г. Москва, Калотня, 2-й кв., д. 1, корп. 3
Тел.: +7 (495) 734-92-00, Факс: +7 (495) 355-62-52
ОГРН 1027700500190, ИНН 7723006328
Адрес для корреспонденции:
Россия, 109429, г. Москва, Калотня, 2-й кв., д. 1, корп. 3
e-mail: mnrz@gazprom-neft.ru
www.mnrz.gazprom-neft.ru

В диссертационный совет

№ 437
на № от 22.07.2021

*о внедрении результатов кандидатской диссертации
Мухаметзянова Искандера Зиңуровича на тему «Исторические этапы и
перспективы развития теоретических основ производства присадок к
моторным маслам»*

АО «Газпромнефть-МНПЗ» рекомендовано структурным подразделениям компании при планировании и организации технологического процесса по переработке нефти использовать теоретические и практические разработки И.З. Мухаметзянова.

Использование представленной концепции перспективного развития теоретических исследований для производства присадок моторных масел, связанных с внедрением расчётных методов в моделирование и проектирование химико-технологических процессов их получения, позволит оптимизировать и диверсифицировать работу предприятия по получению дополнительных видов нефтепродуктов, в частности на товарном производстве.

Рекомендованный подход для получения присадок к моторным маслам является обоснованным научным методом, позволяющим повысить степень получения присадок с запроектированными свойствами.

Заместитель генерального директора-
технический директор

Артёменко М.А.



АО «ГАЗПРОМНЕФТЬ-
МНПЗ»