

На правах рукописи

МУХАМЕТЗЯНОВ ИСКАНДЕР ЗИНУРОВИЧ



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

5.6.6. – История науки и техники,

1.4.12. – Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Уфа 2021

Работа выполнена на кафедре «Общая, аналитическая и прикладная химия» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Мовсумзаде Эльдар Мирсамед-оглы

Официальные оппоненты: **Малиновская Юлия Александровна**
доктор технических наук, профессор
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования «Самарский государственный
технический университет» /
профессор кафедры органической химии

Нигматуллин Ришат Гаязович
доктор технических наук
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования «Уфимский государственный
авиационный технический университет» /
профессор кафедры сварочных, литейных
и аддитивных технологий

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования «Российский государственный
университет нефти и газа (национальный
исследовательский университет)
имени И.М. Губкина», г. Москва

Защита диссертационной работы состоится «25» ноября 2021 г.
в 10⁰⁰ на заседании диссертационного совета 24.2.428.01 при ФГБОУ ВО
«Уфимский государственный нефтяной технический университет» по адресу:
450064, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО
«Уфимский государственный нефтяной технический университет» и на сайте:
www.rusoil.net.

Автореферат разослан «___» _____ 2021 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Удалова Елена Александровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

В настоящее время для получения высококлассных нефтяных масел определяющим фактором является наличие высококачественного сырья и усовершенствованных технологий производства различных присадок. При этом условия 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 Д. Л. 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 Д.Ф. Варфоломеева, 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 Министерства науки и высшего образования 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновываются актуальность темы диссертационного исследования, его цели и задачи, определяется объект, предмет и методы исследования, представляются основные положения, выносимые автором на защиту.

В первой главе рассмотрено зарождение и начало производства смазочных и моторных масел, присадок к ним, рассмотрена и проанализирована история развития методов синтеза присадок и выявлены современные тенденции получения присадок различного назначения к моторным маслам.

Основателем отечественного производства смазочных и моторных масел является город Баку. 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. Дальнейшее развитие и становление отечественного производства моторных масел показаны в Таблице 1.

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. Это позитивно влияет на развитие рынка смазочных материалов.

Кроме основных требований, таких 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.

Эксплуатационные характеристики синтетического масла зависят от способа его получения. Различают следующие виды получения синтетических масел: гидрокрекинг; 100%-синтетику (ПАО) получают из полиальфаолефинов; эстеры; масла на основе полигликоля (PAG).

Эффективным стало новое направление модификации масел путем добавления в их состав органических соединений с различными функциональными группами, способствующими достижению маслами определенных свойств. Эти соединения получили название – «присадки».

Самые первые присадки, полученные в промышленных масштабах, имели только одно функциональное назначение – повлиять на улучшение одной из характеристик, например, температуру застывания или смазывающие свойства. Применение таких присадок в настоящее время неактуально и связано с развитием двигателестроения и необходимостью обеспечения комплексного показателя качества моторных масел.

В современном виде присадки представляют собой «пакеты» в виде сбалансированных смесей присадок различного функционального назначения и содержат до 15 компонентов (Рисунок 1). Применение пакетов присадок 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.

Таблица 1 – Этапы развития отечественного производства моторных масел

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

Основные этапы развития отечественного производства присадок к моторным маслам показаны в Таблице 2.

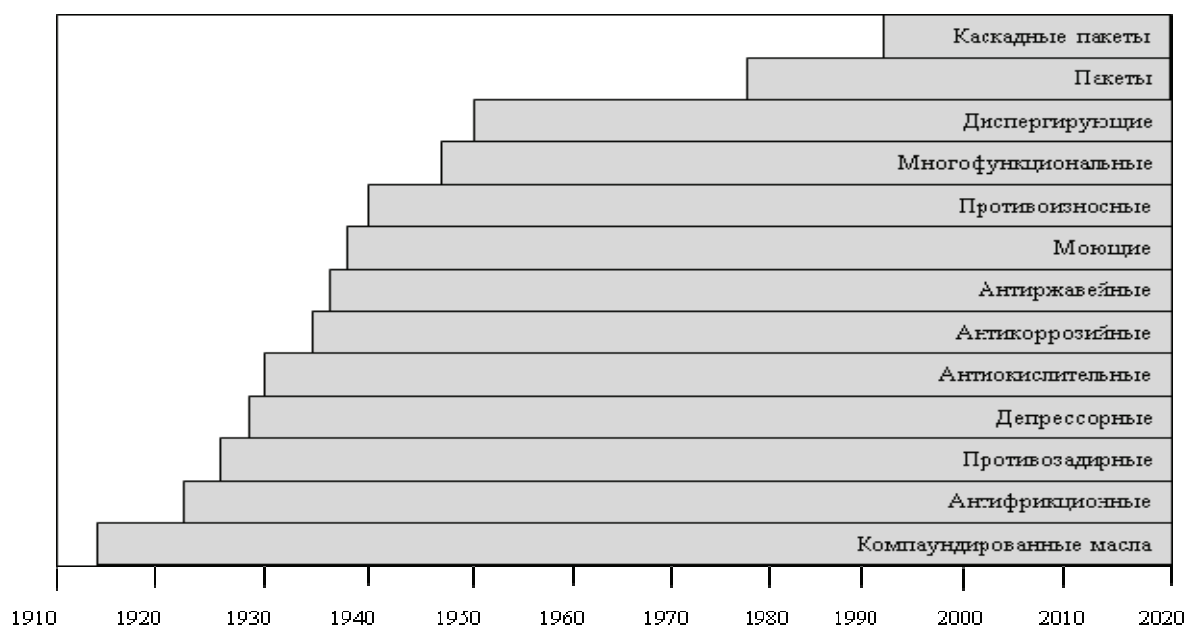


Рисунок 1 – Тенденции развития технологии производства присадок

Таблица 2 – 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

Пакетный способ получения композиций из смазочных материалов продолжает и развиваться путем применения каскадных пакетов присадок. При использовании принципа каскадности предусматривается применение в качестве композиционного пакета базовых присадок, содержащих регламентированный состав присадок в балансовом равновесии, и ряда усиливающих эффективных присадок – бустеров. Использование этих видов присадок в оптимальных дозах в базовых маслах гарантирует получение композиции масел с запроектированным уровнем свойств.

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. В дальнейшем при развитии процесса разработки присадок будет происходить смещение процесса в сторону синтеза присадок в виде смесей, состоящих из углеводов и специальных органических соединений. Так, результаты анализа проводимых современных исследований в этой области, например при изучении и исследовании действия синтетической присадки моторного масла Monnol Elite 5W-40 СЛ/CF для минерального масла М-10Г2к; при изучении механизма действия вязких добавок на основе полимерных компонентов на моторные масла; при анализе влияния составных присадок на эксплуатационные характеристики базового масла He 10W/40 и взаимодействия при смешивании и добавлении 200bs bright stock 5%, ECA8358 11%, T803B 0,6% и T901 0,0006%; при изучении влияния добавки углеродных нанотрубок; при рассмотрении в качестве добавки наночастиц никеля, полученных методом высокоэнергетического ионного пучкового испарения и т.д.

Направления исследований в области теории получения моторных масел со специальными присадками неразрывно связаны с выявленными тенденциями развития мирового и отечественного двигателестроения.

Анализ литературных источников позволяет сделать вывод о результатах использования в качестве присадок различных органических соединений, и основаны они только на эмпирическом подходе применения 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 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.

Перспективным и актуальным направлением развития теории исследования химических процессов при синтезе присадок к моторным маслам является квантово-химические расчеты, дающие возможности достаточно точного математического описания и обоснования параметров и свойств прогнозируемого химического соединения.

Во второй главе приводятся результаты исследований лабораторных и промышленных способов производства присадок, обоснование применения математического описания процессов для корреляции строения и структуры присадок.

Современные методы моделирования характера поведения смазочных масел во время эксплуатации различных механизмов можно разделить 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.

Лабораторные способы производства присадок относятся к экспериментальным методам подбора состава присадок. На основе результатов лабораторных исследований и получения присадок, обеспечивающих заданные свойства моторным маслам, разрабатываются технологии для промышленного производства присадок.

Технологические процессы производства присадок очень специфичны, их особенностями являются: многостадийность процесса, часто высокая вязкость промежуточных и готовых продуктов, необходимость применения коррозионно-активных агентов, образование коррозионно-активных побочных веществ и т. д. Все это затрудняет создание рационального технологического процесса, и поэтому промышленные установки по производству присадок имеют ряд весьма существенных недостатков, главный из которых – проведение основных процессов в аппаратах периодического действия.

Одним из определяющих факторов при внедрении присадок в промышленное производство является степень разработки их технологии. По технологии производства присадки условно разделяются на следующие группы: сульфонатные присадки; присадки на основе алкилфенолов и их производных; присадки, содержащие серу и фосфор; вязкостные присадки и депрессоры. На Рисунках 2–5 представлены технологические схемы присадок различных групп.

При выборе технологического оборудования и аппаратов руководствуются особенными условиями технологического процесса и требованиями к характеристикам получаемой продукции. 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. Это, в свою очередь, увеличивает трудоемкость процесса производства присадок и вызывает необходимость оптимизации химико-технологических процессов.

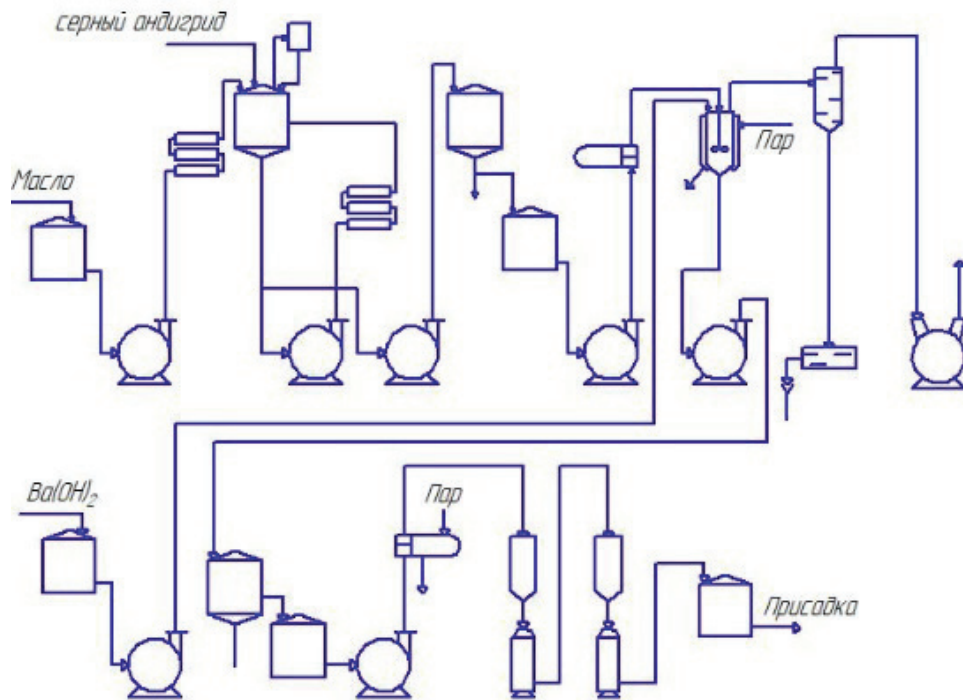


Рисунок 2 – Технологическая схема производства присадки СБ-3

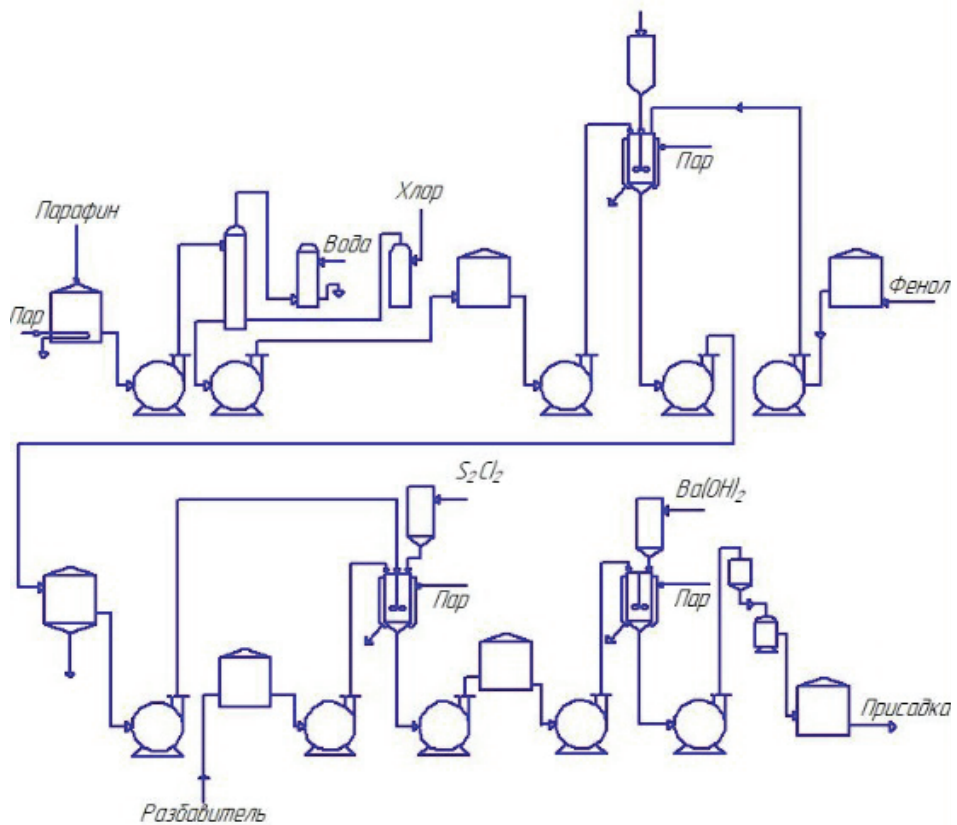


Рисунок 3 – Технологическая схема производства на основе алкилфенолов (АзНИИ*ЦИАТИМ-1)

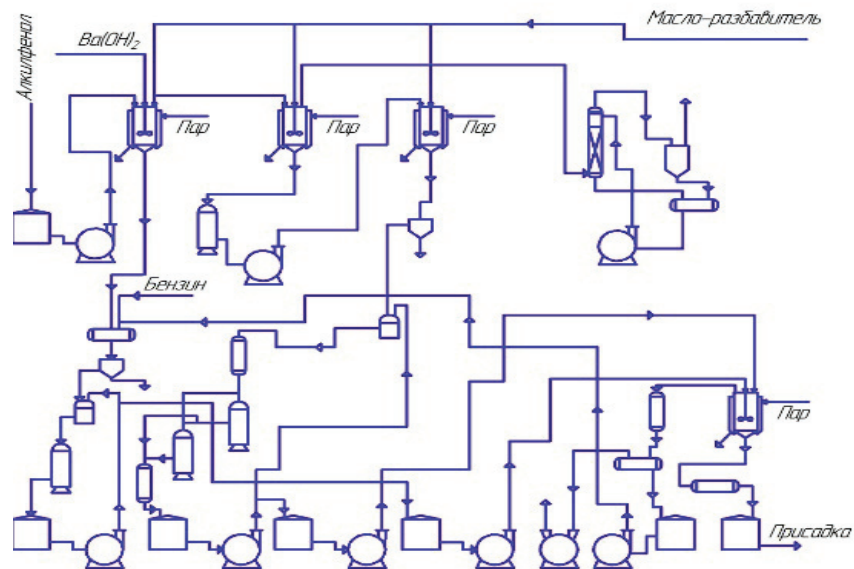


Рисунок 4 – Технологическая схема производства антиокислительных и противоизносных присадок, содержащих серу и фосфор (ВНИИ НП-360)

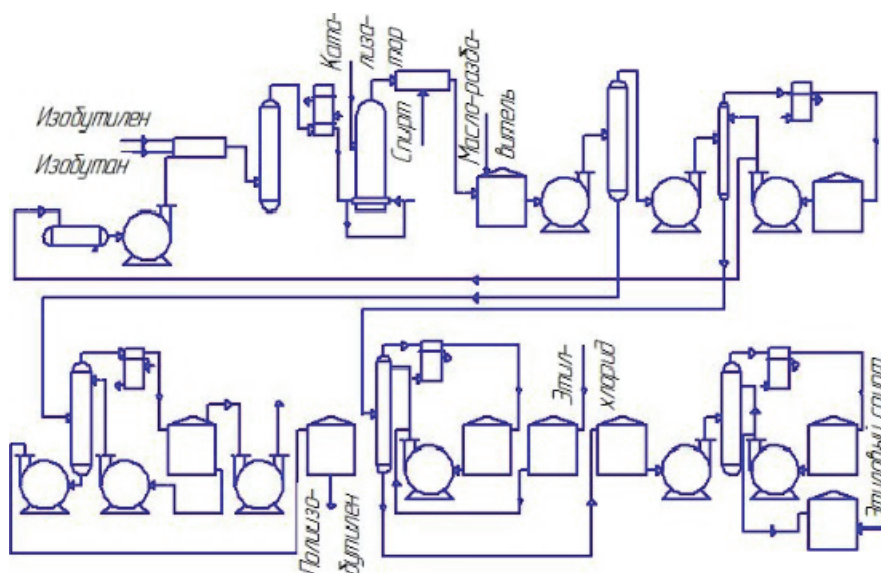


Рисунок 5 – Технологическая схема производства вязкостных и депрессорных присадок

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

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; использование 6-хлор-5,5-диметил-4-окса-1-гексина; применение в качестве добавки 8-оксихинолин и его производные соединения, в частности, содержащие в своем составе мышьяк, олово, ртуть, а также известны нафтенаты металлов, в частности пентохлорфенолят натрия.

Определенный интерес вызывает использование для улучшения антимикробных свойств моторных масел некоторых ароматических дисульфидов и алкилфенолов (Рисунок 6).

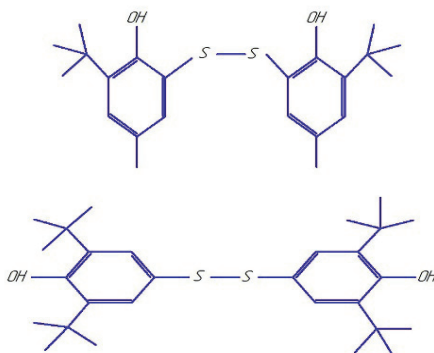


Рисунок 6 – Структура пространственно-затрудненных *трет*-бутил-фенолов с дисульфидным мостиком в *орто*- и *пара*-положении

Для достижения антикоррозионных свойств масел необходимо подобрать оптимальный набор основных вводимых элементов, эффективную концентрацию антикоррозионных, антиокислительных присадочных компонентов и деактиваторов металлов.

Механизм образования защитных свойств противокоррозионных присадок в моторных маслах состоит в возникновении на поверхности металла защитной пленки, являющейся барьером на пути влияния элементов коррозионноактивного характера на металл. Влияние различных химических элементов, придающих маслам высокие противоизносные и антикоррозионные свойства, показано в Таблице 3.

К беззольным диспергирующим присадкам относят сукцинимиды, высокомолекулярные основания Манниха, полиэферы, алкенированные полиамины и др. (Таблица 4). Диспергирующие присадки повышают дисперсность попадающих в масло или образующихся в нем нерастворимых загрязнений и стабилизируют образующиеся суспензии. Их доля составляет около половины общего количества присадок в масле. Наиболее распространенные дисперсанты – сукцинимиды, высокомолекулярные основания Манниха, полиэферы, алкенированные полиамины. Для них характерно наличие длинного углеводородного радикала и полярной части в виде полиаминной или сложноэфирной группировки. Полярными группами молекулы закрепляются на поверхности нерастворимой частицы, а углеводородные хвосты удерживают ее в объеме масла и препятствуют слипанию частиц и их укрупнению.

Таблица 3 – Диалкилдитиофосфаты цинка зарубежных фирм

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°С, мм ² /с	14,2	11,8	115 (40 °С)	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, °С	> 180	> 180	190	200	> 150	> 150	> 95	> 95

Таблица 4 – Свойства беззольных диспергирующих присадок

Марка присадки	Нормативно-технический документ	Свойства присадки
С-5А	ТУ 38.101146-77	40–50 %-ный концентрат алкилсукцинимидов в масле и непрореагировавшем полибутене. Технология изготовления присадки включает две основные стадии: получение алкенилянтарного ангидрида взаимодействием полибутена с малеиновым ангидридом и получение целевого продукта – алкилсукцинимидов 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 и 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 алкилсукцинимидов в нефтяном масле и непрореагировавшем полибутене. Предназначена для улучшения диспергирующих свойств смазочных материалов, в частности, гидравлических масел и огнестойких эмульсионных гидравлических жидкостей. Выдерживает испытание на коррозионное воздействие.

По сравнению с сукцинимидами высокомолекулярные основания Манниха имеют более высокую термическую стабильность и могут применяться в маслах для дизельных двигателей.

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 импульс развитию и применению 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, как база данных для формирования систем оптимального управления химическим процессом.

В третьей главе представлены обоснование и методика применения квантово-химических расчетов для корреляции строения и структуры присадок, приводятся примеры практического применения метода квантовой химии для выявления свойств присадок моторных масел.

В рамках решения задач нефтехимической 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:

- 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 моторных масел производится на основании определения влияния геометрического и электронного строения и сопоставления данных лабораторных исследований и результатов квантово-химических расчетов.

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. Геометрия молекул антиокислительных присадок была полностью оптимизирована в рамках теории B3LYP/6-31+G(d,p).

Подбор данного метода и валентно-расщепленного базисного набора определен хорошей сходимостью между рентгеноструктурными

исследованиями 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола и представленного в рамках работы квантово-химического расчета данного соединения. Во всех случаях наблюдаются положительные значения собственных значений Гессмана, что является обязательным 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 электронного 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, *b* = 1.995 Д, для *c* = 2.029 Д, для *d* = 3.129 Д.

Помимо описанных выше экспериментов в газовой фазе были исследовано поведение молекул в растворителе. Расчет геометрических характеристик оптимизированных молекул показал те же тенденции, что и расчет молекул в газовой фазе.

Стандартное значение углов между связями, согласно теории валентных связей, приблизительно равно $111\text{--}113^\circ$. По причине несвязанного отталкивающего взаимодействия связи Н–Н наблюдается раскрытие $\angle\text{ССС}$. Из-за завышенных значений валентных углов в данных соединениях возрастают деформации $\angle\text{ССС}$, возникает сильное напряжение и повышается реакционная способность. 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 соединений с учетом термической поправки по реакциям (1–4) приведены в Таблице 5.

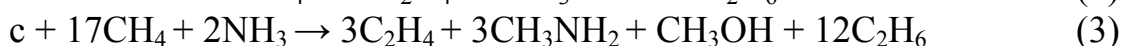
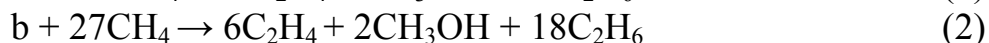
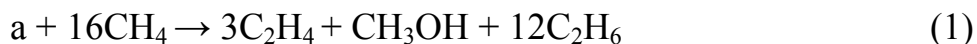


Таблица 5 – Результаты расчета стандартных энтальпий реакций, вычисленных методом B3LYP/6-311+G (d, p)

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 5 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 также в соединении *c*, разница стандартных энтальпий образования составляет 63 кДж/моль, что, возможно, связано с влиянием атома N аминогруппы.

Сравнивая стандартные энтальпии образования соединений, можно сделать вывод об эффективности того или иного типа присадки.

Практическое применение квантово-химических расчетов геометрического и электронного строений молекул в работе показано на примере анализа эффективности действия противоизносных присадок в моторных маслах.

Механизм действия противоизносных присадок включает следующие стадии: образование противоизносными присадками граничных пленок на металлических поверхностях; хемосорбция молекул присадки на поверхности трения при комнатной температуре и ниже; химическое взаимодействие активных элементов присадки с поверхностью металла, начинающиеся при более высокой температуре. Под действием теплоты, выделяющейся при трении в зоне контакта, молекула присадки разлагается, продукты разложения взаимодействуют с поверхностью трения и образуют на ней пленки новых соединений (т.е. происходит хемосорбция), а затем при достаточно высокой температуре хемосорбированное соединение вступает в реакцию с металлом.

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 следующие присадки:

Таблица 6 – Значения дипольных моментов и критических нагрузок для рассматриваемых молекул

Вещество	Концентрация, %	Критическая нагрузка при трении скольжения, кгс	D, Дебай
Масло для сравнения	–	21	–
Изопропилоктадециламин (<i>а</i>)	0,01	29	0,9318
2,6-ди- <i>трет</i> -Бутил-4-метилфенол (<i>б</i>)	0,01	21	1,9163
<i>втор</i> -Октилмеркаптан (<i>в</i>)	0,001–0,005	20–23	1,6192
4-Метилциклогексил-меркаптан(<i>г</i>)	0,001–0,005	22–17	1,9133
Бензилмеркаптан (<i>д</i>)	0,001–0,005	23–13	1,5614
α-Тионафтол (<i>е</i>)	0,001–0,005	26–28	1,0807
Диизоамилдисульфид (<i>з</i>)	0,001	27	2,5342
Дибутилдисульфид (<i>ж</i>)	0,001	26	2,4721

В Таблице 7 представлены рассчитанные значения зарядов атомов по Малликену. Использование заряда в качестве вероятного признака селективности атаки электрофильных частиц позволяет сделать следующие наблюдения. Положение реакционных центров приближенно определяется зарядами на атомах. Электрофильной атаке в первую очередь подвергаются атомы углерода. В соединениях *е*, *з* и *ж* 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 (*з*) и составляет величину минус 0,3755. Таким образом, атом углерода – наиболее вероятный центр электрофильной атаки.

Таблица 7 – Значения зарядов атомов по Малликену

Соединение	Заряд S (C–S), Кл	Заряд C (C–S), Кл
α -тионафтол (<i>е</i>)	0,082	-0,1755
Диизоамилдисульфид (<i>з</i>)	0,0248	-0,3755
Дибутилдисульфид (<i>ж</i>)	0,0263	-0,3529

Как следует из Таблицы 7, 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.

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).

Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 15 научных трудах, в том числе:

6 статей в ведущих рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК Министерства науки и высшего образования РФ:

1. Мухаметзянов, И.З. Зарождение и становление отечественного масляного производства / И.З. Мухаметзянов // История и педагогика естествознания.— 2021.— №1-2.— С.18-22.

2. Мухаметзянов, И.З. История создания и производства присадок к моторным маслам / И.З. Мухаметзянов, Г.Ю. Колчина // История и педагогика естествознания.– 2021.– №1-2.– С.49-52.
3. Полетаева, О.Ю. 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.З. Мухаметзянов, Э.М. Мовсум-заде // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология.– 2015.– Т.58, №6.–С.3-6.
4. Полетаева, О.Ю. Основные направления повышения производства топлива из углеводородного сырья / О.Ю. Полетаева, И.З. Мухаметзянов, А. Илолов, Д.Ж. Латыпова, А.В. Бородин, Э.Х. Каримов, Э.М. Мовсум-заде // Нефтепереработка и нефтехимия.– 2015.– №2.– С.3-10.
5. Бабаев, Э.Р. 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, Ф.М. Велиева, О.Ю. Полетаева, И.З. Мухаметзянов // Нефтепереработка и нефтехимия.– 2015.– №11.– С.16-20.
6. Полетаева, О.Ю. Направления переработки различных видов сырья (нефти, газа, сланца и угля) для производства углеводородов / О.Ю. Полетаева, А. Илолов, Д.Ж. Латыпова, И.З. Мухаметзянов, Э.Х. Каримов, Э.М. Мовсум-заде, А.В. Бородин // НефтеГазоХимия.– 2014.– №3.– С.8-14.

1 статья в рецензируемом журнале, включенном в базу данных Scopus:

7. Babayev, E.R. Acrylic polymers for conditions of weakly acid conversion to resins, complex syntheses [Слабокислотные условия превращения акриловых полимеров в смолообразные продукты, синтез комплексов] / E.R. Babayev, I.I. Safiullina, E.Kh. Karimov, I.Z. Mukhametzyanov, A.Yu. Bakhtina, E.M. Movsumzade // SOCAR Proceedings.– 2021.– Is.14.– Pp.84-94.

6 работ в материалах международных и всероссийских конференций:

8. 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.
9. 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.– Уфа: Изд-во Фонда поддержки и развития науки РБ, 2018.– 2018.– С.63-66.

10. Мухаметзянов, И.З. Актуальные проблемы производства присадок моторных топлив и масел / И.З. Мухаметзянов // Сб. материалов 69-й научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ.– Уфа: Изд-во УГНТУ, 2018.– С. 610.
11. 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 Лутфуллича Рахманкулова.– Уфа: изд-во Реактив, 2016.– С.120-122.
12. 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: изд-во УГНТУ, 2015.– Выпуск 9.– С.92-93.
13. Мухаметзянов, И.З. Численное моделирование неустановившейся фильтрации газа / И.З. Мухаметзянов, К.Р. Зарипова // Сб. материалов 63-й научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ.– Уфа: изд-во УГНТУ, 2012.– С.381-382

1 монография:

14. Колчина, Г.Ю. Квантово-химические расчеты гетероциклических систем в нефтехимии / Г.Ю. Колчина, А.Ю. Бахтина, И.З. Мухаметзянов, Э.М. Мовсумзаде.– М.: ОБРАКАДЕМНАУКА, 2020.– 106 с.

получен патент Азербайджанской Республики:

15. Патент №a20190131 Азербайджанской Республики. 1-тиоамил-3-хлорпропиловый эфир феноксиуксусной кислоты в качестве антимикробной присадки к смазочным маслам и СОЖ / 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. // Б.И.– 2020.– №12.