

UDC 665.7.038.2.665.765

DOI 10.52171/herald.244

Multifunctional Alkyl Phenolsulfonate Additives to Motor Oils

P.Sh. Mammadova, S.M. Valiyeva, I.D. Gulaliyev, I.A. Sadirzadeh

Institute of Chemistry of Additives of the Ministry of Science and Education of the Republic of Azerbaijan (Baku, Azerbaijan)

For correspondence: Gulaliyev Ikram /e-mail: ikram.kulaliyev@mail.ru

Abstract

Modifications of sulfonate-type additives were synthesized and studied based on the sulfomethylation product of alkylphenol obtained using technical chloroparaffin. Various developed alkaline synthetic sulfonate additives have high physico-chemical and functional properties and meet modern requirements. Obtained sulfonates have a micellar structure. The results of laboratory tests showed that the synthesized neutral sulfonate is superior to petroleum-based NSK sulfonate and OLOA 246B additive in terms of the amount of active substance, dispersing and anti-corrosion properties. Experimental, medium and high alkaline additives are superior to analogues in terms of dispersing, corrosion, oxidation stability properties, while they are on the same level as C-150, C-300 commercial sulfonates and Hightech 6060M additive in terms of physico-chemical and detergent properties. An experimental M-10Γ₂ type motor oil that meets modern requirements for quality indicators was created with the presence of a highly alkaline SS-300_{af} additive.

Keywords: technical chloroparaffin, alkylphenol, sulfomethylation, various alkaline sulfonate additives, functional properties, motor oils.

Submitted 9 Oct 2024

Published 17 Mar 2025

For citation:

P.Sh. Mammadova et al.

[Multifunctional Alkyl Phenolsulfonate Additives to Motor Oils]

Herald of the Azerbaijan Engineering Academy, 2025, vol. 17 (1), pp. 58-64

Motor yağlarına çoxfunksiyalı alkilfenolsulfonat aşqarları

P.Ş. Məmmədova, S.M. Vəliyeva, İ.D. Gülləliyev, İ.Ə. Sədizadə

Azərbaycan Respublikası Elm və Təhsil Nazirliyinin Aşqarlar Kimyası İnstitutu (Bakı, Azərbaycan)

Xülasə

Texniki xlorparafindən istifadə etməklə alınan alkilfenolun sulfometilləşməsi məhsulu əsasında sulfonat tipli aşqarların modifikasiyaları sintez edilərək tədqiq olunmuşdur. Yaradılmış müxtəlif qələvili sintetik sulfonat aşqarları yüksək fiziki-kimyəvi və funksional xassələrə malikdir və müasir tələblərə cavab verir. Alınmış sulfonatlar mitselyar quruluşa malikdir. Laboratoriya sınaqların nəticələri göstərmişdir ki, sintez edilmiş neytral sulfonat aktiv maddənin miqdarına, dispersedici və korroziyaya qarşı xassələrə görə neft mənşəli NSK sulfonatından və OLOA 246B aşqarından üstündür. Təcrübi, orta və yüksək qələvili aşqarlar fiziki-kimyəvi və yuyucu xassələrinə görə C-150, C-300 əmtəə sulfonatlarla və Xaytek 6060M aşqarla eyni səviyyədə olduğu halda, dispersedici, korroziyaya, oksidləşməyə qarşı sabitlik xassələrinə görə analoqlardan üstünlüklər. Yüksək qələvili SS-300_{af} aşqarın iştirakı ilə keyfiyyət göstəricilərinə görə müasir tələblərə cavab verən təcrübi M-10Г₂ tipli motor yağı yaradılmışdır.

Açar sözlər: texniki xlorparafin, alkilfenol, sulfometilləşmə, müxtəlif qələvili sulfonat aşqarları, funksional xassələr, motor yağları.

Многофункциональные алкилфенолсульфонатные присадки к моторным маслам

П.Ш. Мамедова, С.М. Велиева, И.Д. Кулалиев, И.А. Садирзаде

Институт Химии Присадок Министерства науки и образования Азербайджанской Республики (Баку, Азербайджан)

Аннотация

Синтезированы и исследованы модификации присадок сульфонатного типа на основе продукта сульфометилирования алкилфенола, полученного с использованием технического хлорпарафина. Синтетические сульфонатные присадки с различной щелочностью обладают высокими физико-химическими и функциональными свойствами и отвечают современным требованиям. Полученные сульфонаты имеют мицеллярную структуру. Результаты лабораторных испытаний показали, что синтезированный нейтральный сульфонат по содержанию активного вещества, диспергирующим и противокоррозионным свойствам превосходит нефтяной сульфонат НСК и присадку ОЛОА 246В. Опытные средне- и высокощелочные присадки по физико-химическим и моющим свойствам находятся на уровне товарных нефтяных сульфонатов С-150, С-300 и присадки Хайтек 6060М, а по диспергирующим, противокоррозионным свойствам и стабильности против окисления превосходят аналоги. С использованием разработанной высокощелочной присадки СС-300_{af} создано опытное моторное масло типа М-10Г₂, которое по показателям качества соответствует предъявляемым требованиям.

Ключевые слова: технический хлорпарафин, алкилфенол, сульфометилирование, присадки с различной щелочностью, функциональные свойства, моторные масла.

Giriş

Hal-hazırda dünya praktikasında müasir və perspektivli motor yağlarında tətbiq olunan müxtəlif funksional xassəli aşqarlara ciddi tələblər irəli sürülür [1-3]. Belə ki, onlar yüksək yuyucu, dispersedici, korroziyaya, oksidləşməyə, yeyilməyə və s. xassələrə malik olub, mühərrikin uzun müddətli iş rejimini təmin etməklə yanaşı, həm də termiki davamlı olmalıdır [4-6]. Bunu da öz növbəsində, müasir aşqar paketlərinin daha yüksək təsir effektivinə malik çoxfunksiyalı aşqarların yeni növlərinin hazırlanması ilə təmin etmək mümkündür.

Motor yağlarında geniş istifadə edilən aşqarlardan biri mineral yağlar və sintetik alkilaromatik karbohidrogenlər əsasında istehsal olunan müxtəlif qələvili sulfonat aşqarlarıdır [7, 8]. Amma bu aşqarlar yağlarda yüksək yuyucu-dispersedici və neytrallaşdırıcı təsir effektivinə malik olsalar da korroziyaya və oksidləşməyə qarşı xassələri aşağıdır. Hazırkı dövrə qədər elmi-texniki ədəbiyyatda bu tip çoxfunksiyalı aşqarlara aid məlumatlar çox azdır [9].

Bu baxımdan sulfonat aşqarların çeşidinin yenilənməsi, keyfiyyət göstəricilərinin artırılması və onların əsasında müasir motor yağlarının yaradılması neft kimyasının aktual problemlərindən biridir.

İşin məqsədi – yüksək təsirli yeni çoxfunksiyalı sulfonat aşqarlarının alınması və tədqiqindən ibarətdir.

Məsələnin həlli

Uzun alkil radikalına malik alkilfenolun sulfometilləşmə məhsulu əsasında müxtəlif qələvili sulfonatların kalsium duzları alınmış və onların sürtkü yağlarının funksional xassələrinə təsiri öyrənilmişdir.

İlkin xammal kimi götürülmüş alkilfenol fenolun xlorparafınla $C_{25}-C_{30}$ turşu katalizatorun iştirakı ilə məlum metodla [10] alkilləşməsindən alınır və aşağıdakı fiziki-kimyəvi göstəricilərə malikdir: $20^{\circ}C$ -də sıxlıq, kg/m^3 -881,7; şüa sındırma əmsalı n_D^{20} - 1.4810; molekul kütləsi – 520.

Alkilfenol ekoloji təmiz üsulla – hidrosimetansulfoturşunun Na duzu ilə 1:1 mol nisbətində $75-80^{\circ}C$ temperaturda 8 saat ərzində oktan həlledicisində sulfometilləşdirilmişdir. Alınmış natrium sulfonatu kalsium hidroksidin 25%-li sulu məhlulu ilə $70-75^{\circ}C$ -də 5 saat müddətində işləməklə kalsium sulfonata çevrilir. Son mərhələdə temperatur $125-130^{\circ}C$ -yə çatdırılaraq reaksiya məhsulu qurudulur, əlavə oktanda həll edilərək mexaniki qarışıqlardan təmizlənir və həlledici qovulur.

Orta və yüksək qələvili ($C-150$ və $C-300$ tipli) aşqarlar neytral sulfonatin toluol həlledicisində promotor metanolun kalsium hidroksidin artığının iştirakı ilə $40-45^{\circ}C$ -də karbon karbon dioksidlə 1 saat müddətində karbonatlaşma reaksiyası nəticəsində alınır.

Alınmış aşqarların quruluşu İQ-spektroskopiyaya üsulu ilə təsdiq edilmiş, aktiv komponentin miqdarı maye adsorbsiya mikroxromatoqrafiya yolu ilə təyin edilmişdir.

İQ spektrlər Amerika istehsalı olan İQ spektrometr Furiye-Nicolet İS-10 aparatında qeydə alınmışdır. Sulfonatların İQ spektrində SO_3 qrupun $S=O$ xarakterizə edən $1050-1070$ və $1160-1250\text{ sm}^{-1}$ sahələrində intensiv udma zolaqları müşahidə olunur. Orta və yüksək qələvili aşqarlarda CO_3^{2-} qrupu $850-880$ və $1400-1500\text{ sm}^{-1}$ sahələrdə intensiv zolaqlarla ifadə edilmişdir.

Aşqarların fiziki-kimyəvi və funksional xassələri M-11 yağında standart üsullarla öyrənilmişdir [11]. Yuyuculuq xassələri ПЗВ

qurğusunda ГОСТ 5726-2013 üzrə, 250⁰C-də dispersedici xassələr məlum metodla [12], korroziyaya qarşı xassələri ДК-НАМИ cihazında 25 saat ərzində 140⁰C-də ГОСТ 20502-75, oksidləşməyə qarşı davamlıq xassələri həmin cihazda 200⁰C-də 30 saat ərzində ГОСТ 11063-77 təyin edilmişdir. Termiki sabillik ОД-102Т tipli Paulik, Paulik, Erdei sistemli derivatoqrafda, hava mühitində qızdırmanın 10⁰C/dəq sürəti ilə dəyişən dinamik rejimdə öyrənilmişdir.

Alınmış orta və yüksək qələvili aşqarlar kalsium karbonatın yağda neytral sulfonatla stabilizə edilmiş kolloid dispersiyasından ibarətdir. Kolloid sabilliyi həmin aşqarların 155 distillə suyu ilə 110⁰C temperaturda 4 saat ərzində işləməklə məlum üsulla [13] təyin olunur. Kolloid sabilliyi olaraq aşqarın qələvi ədədinin ilkin qələvi ədədinə nəzərən azalmasının faizlə göstəricisidir.

Sintez edilmiş NSK_{af} (neytral), SS-150_{af} (orta qələvili) və SS-300_{af} (yüksək qələvili) aşqarlar tünd qəhvəyi mayelərdir. Onların ilkin laboratoriya sınaqlarının nəticələri cədvəl 1 və 2-də göstərilmişdir. Müqayisə üçün həmin cədvəllərdə mürəkkəb texnologiya

ilə laboratoriya şəraitində M-8 yağından alınmış NSK, neft mənşəli əmtəə C-150, C-300 aşqarlarının və xarici analoqlar – OLOA 246B və Xaytek 6060M sulfonatlarının göstəriciləri verilmişdir.

Göründüyü kimi, təcrübə sintetik sulfonat aşqarları yüksək fiziki-kimyəvi, funksional xassələrə malikdir və bu tip aşqarlara irəli sürülən tələblərə cavab verir.

Həmin aşqarlar 5% qatılıqda yağlarının yuyucu, dispersedici, neytrallaşdırıcı, korroziyaya, oksidləşməyə qarşı davamlılıq xassələrini əhəmiyyətli dərəcədə yüksəldərək çox-funksionalıq göstərir. Məsələn, aşqarsız yağda yuyuculuq xassəsi 5,0-6,0 ball olduğu halda, sintez edilmiş sulfonatlarda bu göstərici 0,5-0 ball təşkil edir. Oksidləşməyə qarşı sabilliyi xarakterizə edən çöküntünün miqdarı M-11 yağında 5,4%-dən 0,08%-ə qədər azalır. Neytral sintetik sulfonat NSK_{af} tərkibindəki aktiv maddənin miqdarına (72,5 və 41%), dispersedici (50 və 40%), korroziyaya qarşı xassələrinə görə NSK neft sulfonatına və eləcə də OLOA 246B aşqarına görə daha yüksək göstəricilərə malikdir.

Cədvəl 1 – Neytral sulfonat aşqarlarının fiziki-kimyəvi və funksional xassələri
Table 1 – Physicochemical and functional properties of neutral sulfonate additives

Göstəricilər	Neytral sulfonatlar		
	NSK _{af}	NSK	OLOA 246B
Qələvi ədədi, mq KOH/q	23.8	22	23
Aktiv maddənin miqdarı, %	72.5	41	41.1
Sulfat külünün miqdarı, %	10.3	8.2	8.6
Mexaniki qarışıqların miqdarı, %	0.07	0.08	0.1
ПЗБ qurğusunda yuyuculuq xassəsi, ball*	0	0.5	0.5
250 °C dispersedici xassəsi, % *	50	40	40
Qurğuşun üzərində korroziya, q/m ² *	72	96	-

*M-11 yağı 5% aşqar ilə

Cədvəl 2 – Müxtəlif qələvili sulfonat aşqarlarının fiziki-kimyəvi və funksional xassələri

Table 2 – Physicochemical and functional properties of various alkaline sulfonate additives

Göstəricilər	Orta- və yüksək qələvili sulfonat aşqarları				
	SS-150 _{af}	C-150	SS-300 _{af}	C-300	Xaytek 6060M
Qələvi ədədi, mq KOH/q	154	152	305	303	142
Aktiv maddənin miqdarı, %	32.3	29.5	32.8	30.9	32
Kalsium karbonatın miqdarı, %	13.7	13.4	27.2	26.9	-
Sulfat külünün miqdarı, %	23.4	23.1	44.3	42.9	23.1
Mexaniki qarışıqların miqdarı, %	0.04	0.07	0.05	0.09	0.05
II3B qurğusunda yuyuculuq xassəsi, ball*	0.5	0.5	0	0	0.5
250 °C dispersedici xassəsi, % *	70	60	80	75	60
Qurğuşun üzərində korroziya, q/m ² *	56	85	48	90	85
Çöküntünün əmələ qətirən induksiya dövrünə görə davamlılıq, 30 saat müddətində çöküntünün miqdarı, %*	0.4	0.7	0.08	0.3	0.9
Kolloid stabilliyi, %	87	75	98	90	76

*M-11 yağı 5% aşqar ilə

Cədvəl 3 – M-10Γ₂ təcrübi yağın fiziki-kimyəvi və funksional xassələri

Table 3 – Physical-chemical and functional properties of M-10Γ₂ experimental oil

Göstəricilər	M-10Γ ₂ motor yağı	
	norma	təcrübi
100 °C – də kinematik özlülük, mm ² /s	11 ± 0,5	11.2
Özlülük indeksi, az olmamalı	85	89
Sulfat külü, % çox olmamalı	1.65	1.56
Qələvi ədədi, mq KOH/q, az olmamalı	6,0	8.3
Alışma temperaturu açıq butada, °C, aşağı olmamalı	205	206
Donma temperaturu, °C, yuxarı olmamalı	- 15	- 15
II3B qurğusunda yuyuculuq xassəsi, ball, çox olmamalı	1.0	0
Çöküntünün əmələ qətirən induksiya dövrünə görə davamlılıq, 40 saat müddətində	Davam gətirir	Davam gətirir
C ₁ və ya C ₂ qurğuşun lövhələrdə korroziya, q/m ² , çox olmamalı	20	Yoxdur

Alınmış orta – və yüksək qələvili hidroksialkilbenzilsulfonatlar fiziki-kimyəvi və yuyuculuq xassələrinə görə sənayedə istehsal olunan analoqlarla eyni səviyyədə olduğu halda, dispersedici, korroziyaya, oksidləşməyə qarşı stabilliyə görə onlardan üstünlüklər. Belə ki, SS-150_{af}, SS-300_{af} aşqarlar üçün 250°C-də dispersedici xassələr 70 və 80%, C-150 və C-300 əmtəə aşqarlar üçün bu göstərici müvafiq olaraq 60 və 75 % təşkil edir. 2 sayılı cədvəldən göründüyü kimi, təcrübi qələvili aşqarlar suyun təsirinə qarşı yüksək kolloid stabilliyinə malikdirlər (87 və 98%). Bəzi keyfiyyət göstəricilərinə görə sintetik sulfonat aşqarları həmçinin Xaytek 6060M sulfonatından üstünlüklər. Məsələn, SS-150_{af}, SS-300_{af} aşqarların yağda 5% nümunələri üçün qurğuşun üzərində korroziya 56 və 48 q/m², Xaytek 6060M aşqarı üçün 85 q/m² təşkil edir.

Aparığımızız termoanalitik tədqiqatlar göstərmişdir ki, sintez edilmiş aşqarlar yüksək termikistabilliyə malikdir. Təcrübi NSK_{af}, SS-150_{af}, SS-300_{af} sulfonatlar üçün 50% kütlə itkisi 405, 415 və 430°C temperaturda müşahidə olunur.

SS-150_{af}, SS-300_{af} sintetik sulfonatlarda qələvi ədədi və kolloid dispersiyasının miqdarı artdıqca onların funksional xassələri yaxşılaşır və termiki oksidləşməyə qarşı davamlılıqları yüksəlir. Bunu nəzərə alaraq, daha effektiv SS-

300_{af} aşqarın yuyucu-dispersedici komponent kimiiştirakı ilə avtotraktor dizellərində istifadə edilən M-10Γ₂ tipli motor yağı işlənilib hazırlanmışdır. Həmin yağın ilkin laboratoriya sınaqlarının nəticələri cədvəl 3-də verilmişdir. Rəqəmlərdən göründüyü kimi, M-10Γ₂ təcrübi yağı yaxşı fiziki-kimyəvi, funksional xassələrə malikdir və bu tipyağlara irəli sürülən tələblərə cavab verir.

Nəticə

Fenolun texniki xlorparafinlə alkilləşməsindən alınan alkilfenolun sulfometilləşmə məhsulu əsasında müxtəlif qələvili kalsium sulfonatları sintez edilmişdir. Yüksək təsir effektivinə malik aşqarların alınma prosesində ətraf mühiti çirkləndirən turş qudrun kimi tullantı əmələ gəlmir. Yeni çoxfunksiyalı aşqarlar bəzi keyfiyyət göstəricilərinə görə neft mənşəli məlum aşqarlardan və xarici analoqlardan üstünlüklər. Alınmış yüksək qələvili aşqarın iştirakı ilə xassələrinə görə müasir tələblərə cavab verən M-10Γ₂ təcrübi yağı işlənilmişdir.

Maraqlar münaqişəsi

Müəlliflər bu məqalədə araşdırılması tələb olunan maraqlar münaqişəsinin olmadığını qeyd edirlər.

REFERENCES

1. **Fialko V.M.** Importozameshhenie v oblasti prisadok k maslam // Mir nefteproduktov, Moskva, 2013. № 2, s. 40-43
2. **Danilov A.M., Bartko R.V., Antonov S.A.** Sovremennyye dostizheniya v oblasti primeneniya i razrabotki prisadok k smazochnym maslam // Neftehimiya, Moskva, 2021. T.61, №1, s.43-51
3. **Zolotov V.A.** Globalnye trebovaniya k jekspluatatsionnym svoystvam sovremennyh avtomobilnyh motornyh masel // Mir nefteproduktov, Moskva, 2018. №5, s.38-40.
4. **Nağıyeva E.A.** Motor yağları və onlara aşqarlar. Bakı: "Optimist", 2022, 236 s.

5. **Kotov S.V.** Sintez vysokoshhelochnoj magnijsoderzhashhej alkilsalicilatnoj prisadki / I.M. Zerzeva., I.A. Guseva, P.V. Naumkin [i.dr] // Neftehimija, Moskva, 2019, t.59, №2, s.234-240.
6. **Gurbanov V.R., Adygezalova M.B., Pashayeva S.M.** Investigation of the Surface Tension coefficient of the Depressant Additive and Component of Oil // Azərbaycan Mühəndislik Akademiyasının Xəbərləri, 2021, cild 13, №2, s.89-94.
7. **Sadyhov K.I.** Neftjanye i sinteticheskie sulfonatnye prisadki k motornym maslam. - Baku: Elm, 2006. - 180 s.
8. Patent RF 2728713. Sposob poluchenija sinteticheskix sulfonatnyh prisadok k motornym maslam. Kotov S.V., Tyshhenko V.A., Timofeeva G.V., Guseva I.A., Baklan N.S., Lavrenteva E.M., Zajnulina A.V., Horoshev Ju.N., Larjuhin M.V., Luksha S.V Op. 30.07.2020.
9. Patent CN 101585786/ Method of using SO₃-air mixture to produce alkylphenol sulfonic acids and salts thereof via film sulfonator sulfonated alkylphenol. Publ. 25.11.2009.
10. **Kuliev A.M.** Himija i tehnologija prisadok k maslam i toplivam. - L.: Himija, 1985.- 312 c.
11. Nefteprodukty: Masla. Smazki. Prisadki. - M.: Standarty, 1987. Ch.3. S. 144-147.
12. **Glavati O.L.** Fiziko-himija dispergirujushhih prisadok k maslam. - Kiev: Naukova dumka, - 1989. - 183 s.
13. **Velieva S.M.** Issledovanie kolloidnoj stabilnosti gidroksialkilbenzilsul- fonatnyh prisadok / N.N. Zejnalova, I.D. Kulaliev, A.N. Agaev // Azerbajdzhanskoe neftjanoe hozjajstvo, Baku, 2011. №2, s. 60-63.