

На правах рукописи



БЕСКОВА АНАСТАСИЯ ВИКТОРОВНА

**РАЗРАБОТКА ПАКЕТА ПРИСАДОК К МИНЕРАЛЬНЫМ
ГИДРАВЛИЧЕСКИМ МАСЛАМ**

Специальность 02.00.13 – Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Уфа 2018

Работа выполнена в ПАО «Средневожский научно-исследовательский институт по нефтепереработке» (ПАО «СвНИИ НП») и в ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет».

Научный руководитель: **Тыщенко Владимир Александрович**
доктор технических наук

Официальные
оппоненты: **Чудиновских Алексей Леонидович**
доктор технических наук,
ЗАО фирма «НАМИ-ХИМ» / генеральный директор

Нигматуллин Ришат Гаязович
доктор технических наук,
ООО «Химмотолог» / директор

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

Защита диссертации состоится «24» мая 2018 г. в 14:00 на заседании диссертационного совета Д.212.289.01 при ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата технических наук в по адресу: 450062, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1.

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

Автореферат разослан « » апреля 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
профессор



Сыркин Алик Михайлович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

В мировой практике высокотехнологичное производство смазочных масел осуществляется с применением пакетов присадок, использование которых дает возможность сократить число технологических операций, создает благоприятные условия для автоматизации производства и обеспечивает стабильное качество товарной продукции. Около 70 % присадок, выпускаемых ведущими зарубежными фирмами – Lubrizol и Afton (США), Infineum (Великобритания), Ciba (Швейцария), реализуются в форме пакетов. Ассортимент выпускаемых в РФ гидравлических масел с использованием индивидуальных присадок требует обновления, их недостатками являются низкая гидролитическая стабильность и фильтруемость в присутствии воды. Для получения высококачественных масел используются пакеты присадок, закупаемые по импорту, что значительно увеличивает себестоимость продукции, а также повышает риски срыва производства в режиме санкционных ограничений.

Таким образом, проведение исследований, направленных на создание отечественного конкурентоспособного пакета присадок для масел уровня HLP (минеральные гидравлические масла, содержащие присадки против коррозии, окисления и износа), является актуальной научно-технической задачей.

Целью работы являлось создание нового научного подхода к разработке конкурентоспособного пакета присадок к минеральным гидравлическим маслам уровня HLP, основанного на оптимизации рецептурных и технологических факторов.

Для достижения цели необходимо решить следующие **задачи**:

1 Исследовать эффективность действия моюще-диспергирующих присадок (МДП), основанную на их коллоидном строении в маслах. Разработать методику измерения размеров дисперсной системы.

2 Установить взаимосвязь строения алкильного радикала в составе промышленных диалкилдитиофосфатных присадок (ZDDP) с эксплуатационными свойствами гидравлических масел.

3 На основании исследования эффективности действия комплексов присадок различного назначения и отбора синергетических композиций разработать состав пакета присадок, улучшающего эксплуатационные свойства гидравлических масел.

4 Установить влияние технологических параметров производства пакета присадок на его коллоидную стабильность и эксплуатационные свойства масла.

5 Провести квалификационные испытания гидравлических масел с разработанным пакетом присадок с целью выявления возможности замещения импортных аналогов.

Научная новизна

1 Впервые показана эффективность применения метода динамического рассеяния света для определения размера мицелл индивидуальных присадок и их смесей, оценки степени синергизма индивидуальных присадок в смеси и коллоидной стабильности смазочных материалов.

2 Установлена зависимость эксплуатационных свойств масел от особенностей строения алкильного радикала в присадках типа диалкилдитиофосфата цинка. Предложены и научно обоснованы критерии применимости промышленных марок диалкилдитиофосфатных присадок по фильтруемости, антиокислительной стабильности и противоизносным свойствам гидравлических масел.

3 Гравиметрическим методом установлено, что среднещелочной алкилсалицилат кальция в смеси с диэтилгексилдитиофосфатом цинка обеспечивает существенное снижение потери веса стандартного образца - свидетеля из меди при испытаниях масла на гидролитическую устойчивость. Это связано с адсорбцией молекул поверхностно - активной присадки на металле и образованием двойного электрического слоя, а также нейтрализацией кислот избыточным количеством карбоната / гидроксида кальция, что приводит к

значительному замедлению коррозии меди и свидетельствует об ингибирующем действии присадки.

4 Впервые выявлено, что N-метил-N-(1-оксо-9-октадеценил) глицин способствует образованию мелкодисперсной эмульсии, адсорбируясь на каплях воды в масле, что приводит к значительному увеличению скорости фильтрования масел в условиях обводнения.

5 Впервые установлено, что повышенная электронная плотность на кислороде карбонильных групп способствует адсорбции молекул сложных эфиров 3,5-бис(карбоксиметил)-1 адамантанкарбоновой кислоты на поверхности стали, тем самым уменьшая диаметр пятна износа гидравлического масла.

Практическая значимость

1 Разработана и внедрена в ПАО «СвНИИ НП» методика измерения размера мицелл присадок и пакетов присадок с применением динамического рассеяния света (СТО 00151911-022-2017).

2 По результатам успешных испытаний разработанного пакета присадок к минеральным гидравлическим маслам фирмой Danieli (Италия) одобрено их практическое применение взамен зарубежных аналогов.

3 Разработан комплект НТД на промышленное производство разработанного пакета присадок и линейки гидравлических масел с ним (СТО 00151911-019-2015, ТР 46-558-15, СТО 00151911-020-2015, ТР 46-559-15).

4 Производство пакета присадок внедрено в ОЭП ПАО «СвНИИ НП», наработана первая промышленная партия.

Положения, выносимые на защиту

1 Экспериментальные результаты исследования эффективности действия МДП, основанной на их коллоидном строении в маслах.

2 Влияние строения алкильного радикала в присадках типа ZDDP на эксплуатационные свойства гидравлических масел.

3 Результаты работ по разработке состава и технологии производства пакета присадок для гидравлических масел уровня HLP.

Соответствие паспорту специальности

Тема и содержание диссертационной работы соответствуют формуле специальности 02.00.13: комплексная переработка нефти и природного газа: производство жидких топлив, масел, мономеров, синтез газа, полупродуктов и продуктов технического назначения (растворители, поверхностно-активные вещества, синтетические присадки) (п.4).

Апробация работы и публикация результатов

Основные результаты работы доложены и обсуждались на: междунар. науч.-техн. конф. «XI-ая Международная конференция молодых ученых по нефтехимии» (г. Звенигород, 2014 г.); междунар. науч.-техн. конф. «Нефтегазопереработка-2015» (г. Уфа, 2015 г.); всеросс. науч. конф. «Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения. Левинтерские чтения» (г. Самара, 2016 г.).

Публикации по теме

По результатам работы опубликовано 10 научных трудов, в том числе 5 статей в российских периодических изданиях, включенных в перечень ВАК РФ, материалы 4 научных конференций, патент РФ на изобретение.

Личный вклад автора

Диссертантом лично выполнены лабораторные экспериментальные исследования, обобщены и интерпретированы полученные данные, разработана методика измерения размера мицелл присадок и пакетов присадок с применением динамического рассеяния света. Принято участие в постановке на производство разработанного пакета присадок. Систематизированы и обобщены полученные результаты, которые использованы при подготовке и написании научных публикаций и рукописи диссертации.

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, основных выводов и приложений и изложена на 168 страницах, включает 35 таблиц, 59 рисунков, 7 приложений. Библиография содержит 177 источников.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках соглашения 14.577.21.0237 (идентификатор соглашения RFMEFI57716X0237).

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** представлена общая характеристика диссертации, сформулированы цель и задачи исследований.

В **первой главе** приведены результаты анализа литературных данных о современном состоянии и перспективах производства минеральных гидравлических масел и пакетов присадок к ним.

В настоящее время в РФ не выпускаются пакеты присадок для гидравлических масел уровня HLP, а потребление импортных пакетов ежегодно растет. На основании анализа литературных данных о требованиях к гидравлическим маслам и основным типам применяемых для них присадок, нами выявлен ряд принципиальных положений, на базе которых были сформулированы цель и задачи исследований:

- присадки являются дисперсными системами, поэтому изучение размеров мицелл индивидуальных присадок, а также их смесей позволит отбирать смеси, обеспечивающие вследствие проявления синергизма повышение эксплуатационных свойств масла и коллоидную стабильность пакету присадок;

- лучшее стабилизирующее и диспергирующее действие имеют присадки, образующие в масле крупные мицеллы с малыми электрическими зарядами, а наиболее высокие моющие свойства - образующие много мелких мицелл со значительными зарядами;

- пакет присадок должен обеспечивать маслу функциональные свойства, отвечающие требованиям стандарта DIN 51524-2 (Германия) и нормативных документов конкретных производителей оборудования (ОЕМ).

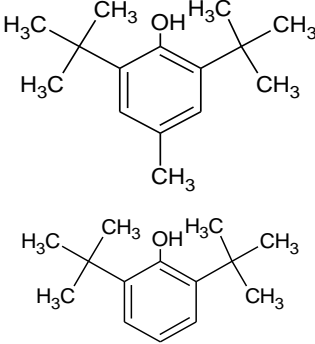
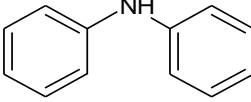
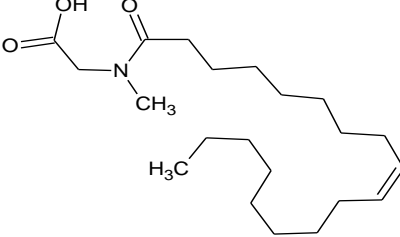
Для реализации поставленной цели и задач работы нами был выдвинут новый научный подход, заключающийся в использовании известного и многократно апробированного физического метода динамического рассеяния света для прецизионного и достоверного определения размера мицелл индивидуальных присадок и их смесей, оценки степени синергизма индивидуальных присадок в смеси и коллоидной стабильности смазочных материалов.

Во **второй главе** рассмотрены объекты исследования и примененные методы испытаний.

Исследована эффективность функционального действия товарных присадок различного назначения и их смесей (таблица 1).

Таблица 1 – Исследованные товарные присадки

Наименование	Химическая структура	Функциональное действие
1	2	3
Диалкилдитиофосфаты цинка (ZDDP)		Противоизносное и антиокислительное
Аминная соль диалкилдитиофосфорной кислоты (АДТФ и ВНИИНП-715)		Противоизносное
Алкилсалицилаты кальция: нейтральный (Детерсол-50), среднещелочной (Детерсол-140), высокощелочной (Детерсол-300)		Моюще-диспергирующее
Сульфонаты кальция: нейтральный (К-30С) среднещелочной (КНД) высокощелочной (С-300)		
Сукцинимид (Comad 301)		Дисперсант
N-алкилированный бензотриазол		Пассиватор меди

1	2	3
4-метил-2,6-дитретбутилфенол (Агидол-1) 2,6-дитретбутилфенол (Агидол-0)		Антиокислительное
Дифениламин (ДФА)		
N-метил-N-(1-оксо-9-октадецил) глицин		Ингибитор коррозии

где R, R¹ – алкильные радикалы нормального и/или изостроения

Кроме того, исследовали функциональные свойства впервые синтезированных сложных эфиров 3,5-бис(карбоксиметил)-1-адамантанкарбоновой кислоты (R = C₄H₉ (I), R = C₇H₁₅ (II), R = i-C₈H₁₇ (III)).

В экспериментальной части использованы базовые масла I группы по классификации API - SN-150, SN-400, BS производства ООО «Славнефть-ЯНОС» и II группы по API - SN-150 и SN-350, полученные на установке RHC фирмы «ExxonMobil».

Изучение эффективности действия присадок и качества гидравлических масел проводили как стандартными (ГОСТ, ASTM, ISO), так и исследовательскими методами.

В качестве оценочной характеристики солубилизирующих свойств присадок служила зависимость изменения оптической плотности (длина волны 540 нм) раствора присадки и красителя Родамин С (0,002 % масс.) в изооктане от времени хранения.

Методика измерения размера мицелл заключалась в пропускании луча лазера через раствор присадки (1 % масс.) или смеси присадок (4 % масс.) в изооктане или базовом масле. Источник излучения - лазерный диод с длиной волны 780 нм. Фотоприемник регистрировал рассеянное мицеллами излучение, интенсивность которого пропорциональна их размерам.

Определение дисперсности пакета присадок проводили путем измерения оптической плотности раствора испытуемого пакета присадок в базовом масле при длине волны 670 нм и 490 нм. Величину дисперсности C_k в процентах вычисляли по формуле $C_k = (1 - D_{670} / D_{490}) \cdot 100 \%$.

Фильтруемость масел, в том числе в условиях обводнения, оценивали методом Denison (США) на мембранных фильтрах с размером пор 1,2 мкм, а также в соответствии с ISO 13357-1,2 (размер пор фильтра 0,8 мкм).

Гидролитическую стабильность масел определяли в соответствии с ASTM D 2619 (США). В бутылку помещали пластинку из меди марки М 1, 75 г испытуемого масла, 25 г дистиллированной воды, герметично закрывали и выдерживали 48 ч в печи с вращением при температуре 93 °С. Значение стабильности вычисляли на основании изменения кислотного числа масла, общей кислотности воды, а также снижения веса пластинки и ее внешнего вида по бальной системе.

Оценку деэмульгирующих свойств масел осуществляли с использованием ASTM D 1401 (США).

Испытания противоизносных свойств проводили на четырехшариковой машине трения (ЧШМ, шарики из стали ШХ-15, диаметром $12,70 \pm 0,01$ мм). Условия испытания – в соответствии с ГОСТ 9490 и ASTM D 2266 (США).

Антиокислительную стабильность масел оценивали в течении 8 сут при 135 °С с одновременной подачей воздуха в присутствии медного катализатора в соответствии с ASTM D 2272 (метод RPVOT) и ASTM D 943 (метод TOST) (оба - США).

Третья глава посвящена описанию исследования эффективности присадок различного функционального действия и их сочетаний для разработки состава пакета присадок.

Для получения состава пакета присадок, имеющего мелкодисперсную структуру, нами разработана методика измерения размеров мицелл присадок с применением динамического рассеяния света на лазерном анализаторе (СТО 00151911-022-2017). Установлено, что алкилсалицилатные присадки имеют меньший размер мицелл, чем сульфонатные вне зависимости от степени их щелочности. Мицеллы щелочных присадок отличаются меньшими размерами, чем мицеллы нейтральных присадок. По-видимому, в последнем случае термодинамическая устойчивость мицелл достигается при большей степени их ассоциации.

Установлено также, что исследованные присадки сохраняют постоянным размер мицелл в определенном интервале температур, но при 75 °С размер мицелл нейтрального алкилсалицилата кальция уменьшается до 2,9 нм. Расчётный размер молекул присадки Детерсол-50 составил 2,78 нм, что находится в соответствии с экспериментально установленным размером. Можно предположить, что при указанной температуре мицеллы дезинтегрируются до молекулярного уровня. Концентрация присадок в изооктане от 1 до 3 % масс. практически не влияет на размеры мицелл МДП, но увеличение концентрации свыше 3 % масс. приводит к их росту, причем для разных присадок концентрация образования крупных ассоциатов различна. С течением времени размеры мицелл высокощелочных присадок мало изменяются. В то же время, мицеллы нейтральной алкилсалицилатной присадки ежедневно уменьшают свой размер на 5 – 6 %, и через 10 – 11 сут сравниваются по величине с высокощелочными присадками. Показано, что размер мицелл смесей двух МДП, взятых в соотношении 1 : 1, оказывается меньше среднеарифметического значения. Отклонение от аддитивности указывает на образование смешанных мицелл, состав которых отличается от состава смеси МДП в изооктане. Измерен средний диаметр мицелл

алкилсалицилата магния в стандартных условиях, который составил 10,9 нм, что превышает значение, полученное для кальциевой присадки, на 3 - 5 нм.

На рисунке 1 представлены зависимости размеров мицелл МДП от концентрации ароматических соединений в дисперсионной среде изооктан / толуол.

При увеличении содержания толуола до 7 – 8 % масс. размер мицелл уменьшается на 25 – 30 %. В случае среды полиальфаолефинового масла (ПАОМ-4) / полиалкилбензола (ПАБ) этот эффект наблюдается при 65 - 68 % масс. ароматического компонента, причем размер мицелл уменьшается почти в два раза.

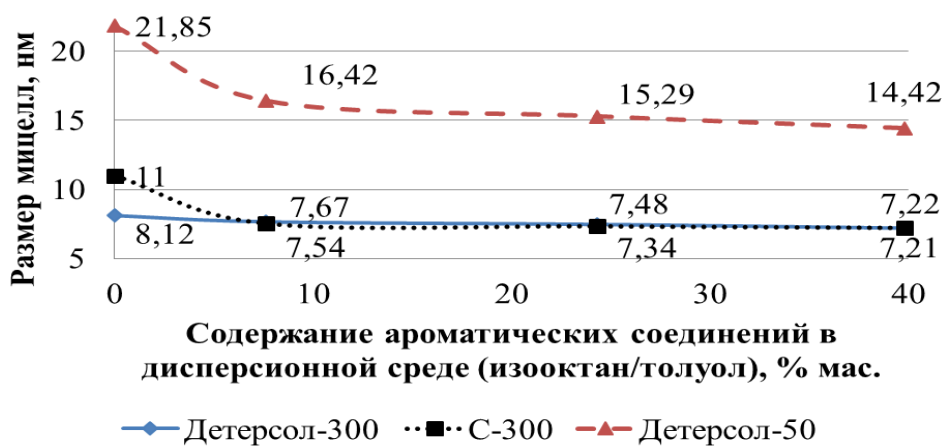


Рисунок 1 – Влияние концентрации ароматических соединений на размер мицелл МДП

Проведено исследование солюбилизации красителя Родамина С промышленными МДП в изооктане, ПАОМ-4 и основе SN-150 (ЯНОС). Зависимости оптической плотности образцов изооктана с присадками (3,5 % масс.) после введения красителя от времени приведены на рисунке 2.

Установлено, что высокой солюбилизирующей способностью обладают присадки алкилсалицилатного типа – Детерсол-50 и Детерсол-140, наименьшей – типа ZDDP. Солюбилизирующая способность алкилсалицилатов кальция уменьшается с увеличением их щелочного числа. Методом динамического рассеяния света измерены размеры капель эмульгированной воды (0,02 % об.) в образцах масел с указанными присадками (0,3 % масс.). Наиболее

мелкодисперсную эмульсию с водой образует масло, содержащее среднещелочную алкилсалицилатную присадку.

Диспергирующую способность присадок оценивали по времени поддержания во взвешенном состоянии графена (0,01 % масс.) в объеме масел, содержащих 0,3 % масс. указанных присадок. Выявлено, что среднещелочной алкилсалицилат и высокощелочной сульфонат кальция обеспечивают маслу высокую диспергирующую способность, поддерживая графен во взвешенном состоянии на уровне сукцинимидного дисперсанта.

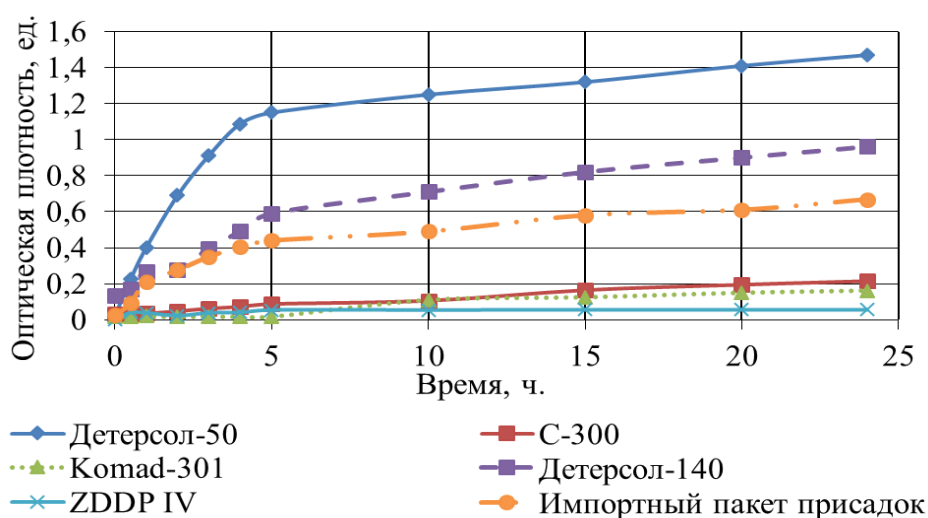


Рисунок 2 – Солюбилизирующие свойства МДП в изооктане

На основании изложенных результатов для пакета присадок в качестве МДП выбран среднещелочной алкилсалицилат кальция Детерсол-140, который обладает нейтрализующей способностью, диспергирующими свойствами, высокой способностью к солюбилизации как нерастворимых твердых частиц, так и воды. Кроме того, образование мицелл небольшого размера обеспечивает маслу высокий уровень моющих свойств и коллоидную стабильность пакету присадок при хранении.

Проведены сравнительные исследования влияния промышленных марок ZDDP различных производителей, включающие алкильные радикалы от 3 до 8 атомов углерода нормального и изостроения, на качество гидравлических масел (таблица 2).

Установлено, что 2-этилгексильные радикалы в присадках V, VI обеспечивают больший запас антиокислительной стабильности маслу (136 и 237 мин), чем изобутильные, изооктильные I, IV (78 и 81 мин), но введение в них бора (присадка II) увеличивает этот запас до 256 мин. Наименьшим временем окисления (66 и 77 мин) обладают масла, имеющие в составе ZDDP с короткими алкильными радикалами III, VII, а также имеющие низкую фильтруемость в присутствии воды (i-C₄, i-C₅). Образец масла, содержащий ZDDP с изопропильными и бутильными радикалами (присадка III), в присутствии воды не фильтруется, забивая фильтр продуктами гидролиза присадки. Масла с присадками I, II, IV-VI имеют коэффициент фильтруемости, соответствующий требованиям Denison (не более 2). После испытания на гидролитическую стабильность образцы масел с ZDDP с короткими алкильными радикалами (присадки I-IV, VII) имеют высокое значение кислотности воды (1,12-66,80 мг КОН / г), что свидетельствует о гидролизе присадок данного типа.

Таблица 2– Свойства масел, содержащих ZDDP с алкильными радикалами различного строения

№ образца присадки ZDDP	Строение алкильных радикалов присадки	Время фильтруемости (Denison) без воды / с водой, с, К _ф	Гидролитическая стабильность		Диаметр пятна износа, 1 ч, 20 кгс, мм	Окислительная стабильность (RPVOT), мин
			Изменение веса меди, мг/см ²	Общая кислотность воды, мг КОН		
	Базовое масло	75,9 / 105,4 1,40	0	0,67	0,59	37
I	i-C ₄ , i-C ₈	70,0 / 101,0 1,44	- 0,03	5,02	0,31	78
II	i-C ₄ , i-C ₈	100,0 / 160,0 1,60	0	3,21	0,31	256
III	i-C ₃ , n-C ₄	91,0 / > 600 н/ф	- 3,11	66,80	0,30	66
IV	n-C ₄ , n-C ₈	87,0 / 148,0 1,50	- 0,04	1,12	0,36	81
V	i-C ₈ , i-C ₈	54,2 / 55,2 1,02	- 0,92	0,56	0,32	237
VI	i-C ₈ , i-C ₈	83,0 / 132,0 1,59	- 0,50	0,23	0,34	136
VII	i-C ₄ , i-C ₅	77,0 / 292,0 3,79	- 0,02	4,01	0,29	77

Наименьшее значение общей кислотности воды (0,23 - 0,56 мг КОН / г) имеют образцы с вовлечением присадок ZDDP с 2-этилгексильными радикалами. С увеличением длины и разветвленности алкильного радикала снижается общая кислотность воды после испытания, но в то же время происходит уменьшение веса стандартного образца - свидетеля из меди (далее медь) вследствие коррозии (-0,50 и - 0,92 мг/см²).

Выявлено, что противоизносные свойства масел снижаются с увеличением длины алкильного радикала в присадках ZDDP, но увеличиваются с применением ZDDP с радикалами изостроения. Фильтруемость масла с образцом V (1,02) существенно выше, чем с образцом VI (1,59), а также выше окислительная стабильность и противоизносные свойства. ИК-спектры присадок различных производителей с одинаковым строением радикалов идентичны, но соотношение цинка к фосфору в образце V - 1,066 - лишь на 1 % выше стехиометрического (1,055), а в образце VI - 1,149, почти на 10 % выше, что свидетельствует о наличии большого количества примесей, вызывающих закупорку пор фильтров.

Установлено, что для повышения антиокислительной стабильности масел целесообразно использовать присадки с длиной алкильного радикала не менее 8 атомов углерода, а для высокого уровня фильтруемости в условиях обводнения - не менее 5. Высокий уровень противоизносных свойств масла достигается применением присадок с радикалами изостроения. Отмечено, что на качество масел оказывает влияние наличие нецелевых компонентов в товарных присадках.

Исследовано влияние среднещелочного алкилсалицилата кальция совместно с противоизносными присадками на эксплуатационные свойства гидравлических масел. Показан высокий уровень фильтруемости масла ($K_{\phi} = 1,0$) с присадкой ВНИИНП-715, но при этом наблюдается значительное отставание в противоизносных свойствах ($d_{и} = 0,43$ мм) как автономно, так и в смеси с алкилсалицилатом кальция ($d_{и} = 0,48$ мм). Кроме того, оценка гидролитической стабильности масел выявила значительное увеличение кислотности воды после испытания масла с присадкой ВНИИНП-715. Уровень фильтруемости масел при

введении алкилсалицилата кальция в сочетании со всеми исследованными противоизносными присадками значительно снижается.

Введение алкилсалицилата кальция совместно с диалкилдитиофосфатом цинка с 2-этилгексильными радикалами (ZDDP V) обеспечивает снижение скорости коррозии меди, что выразилось в уменьшении изменения веса образца-свидетеля (0,98 против 0,31 мг/см²). При этом вода после испытаний имеет незначительную кислотность. Вероятно, избыточное количество карбоната / гидроксида кальция, присутствующее в алкилсалицилатной присадке, нейтрализует кислоты, образование которых катализируют вода, цветные металлы и повышенная температура, что в итоге замедляет коррозию меди.

Установлено, что при смешивании присадок ZDDP V и Детерсол-140 распределение мицелл по размерам носит монодисперсный характер, и происходит неаддитивное уменьшение среднего диаметра мицелл, что косвенно указывает на проявление синергизма.

С целью отбора антиокислительной присадки в разрабатываемый состав пакета были наработаны 10 образцов, состоящих из 2, 3 и 4 присадок, а также масла с введенными присадками на базовой основе I группы в соответствии с классификацией API-SN-150 (США). Показано, что антиокислительное действие присадки ZDDP V эффективнее ZDDP IV, а фенольные присадки активнее замедляют рост кислотного числа, чем антиокислитель аминного типа ДФА. Фенольный антиоксидант Агидол-0 в смеси с МДП и ZDDP замедляет рост кислотного числа масла в процессе окисления эффективнее того же сочетания с присадкой Агидол-1. Пакеты присадок, в которых в значительном количестве содержится Агидол-1, нестабильны при хранении.

Таким образом, установлено, что фенольная присадка Агидол 0 обеспечивает гидравлическому маслу высокий уровень антиокислительных свойств, а также стабильность пакету присадок при хранении.

В состав с отобранными присадками были введены ингибиторы коррозии IV и V, пассиватор меди (VI) и деэмульгатор (таблицы 1, 3). Для оценки эксплуатационных свойств масел образцы пакетов введены в количестве

0,8 % масс. в базовое масло I группы по классификации API. Изменение веса медных образцов-свидетелей после испытаний масел с пакетами № II-IV составило в среднем - 0,2 мг/см², в то же время у образцов I, V-VII это значение было существенно превышено.

Таблица 3 – Рецептuru пакетов присадок

№	Состав присадок в пакете	Номер пакета и содержание присадок в нем, % масс						
		I	II	III	IV	V	VI	VII
I	Диэтилгексилдитиофосфат цинка	45,05	39,70	40,86	42,00	41,32	43,51	45,8
II	2,6-дитретбутилфенол	45,05	45,80	43,91	42,00	41,32	45,80	45,8
III	Среднещелочной алкилсалицилат кальция	-	11,44	12,03	12,61	8,26	7,63	4,26
IV	Производное имидазолина	4,55	-	-	-	4,13	-	-
V	N-метил-N-(1-оксо-9-октадеценил) глицин	4,55	1,53	1,60	1,64	2,48	1,53	2,23
VI	N-алкилированный бензотриазол	-	1,53	0,80	0,85	1,65	0,76	1,15
VII	Дезэмульгатор (Полиолы в о-ксилоле)	0,90	-	0,80	0,90	0,83	0,76	0,76
Всего		100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Коррозия меди значительно уменьшилась (в баллах - 4 а против 1 а) благодаря введению N-алкилированного бензотриазола. Производное имидазолина (составы пакетов I и V) не проявляет достаточного ингибирующего действия в составе пакета присадок.

Все образцы пакетов по диаметру пятна износа обеспечивают соответствие масел свойствам импортных аналогов и требованиям OEM. Высокие противоизносные свойства показали № I, VI - VII, которые содержат в своем составе максимальное количество диалкилдитиофосфата цинка и уменьшенное содержание алкилсалицилата кальция.

Наилучшими антиокислительными свойствами обладают масла с образцами VI, VII, I - III, что обусловлено максимальным содержанием в них фенольного антиокислителя, а также диалкилдитиофосфата цинка.

Максимальное содержание деэмульгатора в образцах I и IV снижает время расслоения эмульсии до 5 мин, при этом отмечено уменьшение фильтруемости масла с образцом IV до нижней границы норм требований DIN 51524-2.

Установлено, что с увеличением содержания алкилсалицилата кальция в составе пакета снижается потеря веса меди вследствие коррозии, но в то же время ухудшается фильтруемость масла в условиях обводнения (рисунок 3).

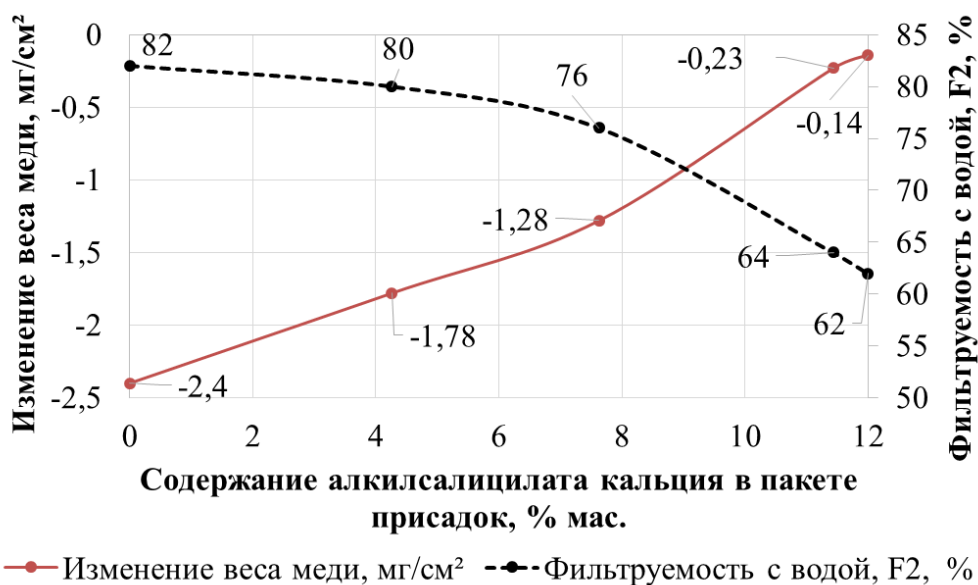


Рисунок 3 - Влияние алкилсалицилата кальция в пакете присадок на потерю веса меди и фильтруемость гидравлического масла

Образец I, в котором отсутствует зольная присадка, введенная в базовое масло, имеет наилучшую фильтруемость в сравнении с остальными образцами, несмотря на максимальные дозы деэмульгатора. Высокая фильтруемость отмечается также у образцов VI и VII, где содержание алкилсалицилата и деэмульгатора снижено.

Методом динамического рассеяния света были измерены размеры диспергированной воды в маслах (согласно процедуре обводнения по стандарту ISO 13357-1). Установлено, что антикоррозионная присадка N-метил-N-(1-оксо-9-октадеценил) глицин является также и эффективным ПАВ, увеличивающим скорость фильтрования масла в условиях обводнения в результате сдвига в сторону

уменьшения распределения по размерам капель воды, эмульгированной в масле. Выявлена корреляция между размерами капель воды и результатами фильтруемости при обводнении (рисунок 4).

Таким образом, отобран оптимальный состав пакета присадок III, который обеспечивает гидравлическому маслу соответствие эксплуатационных свойств требованиям DIN 51524-2 и OEM.

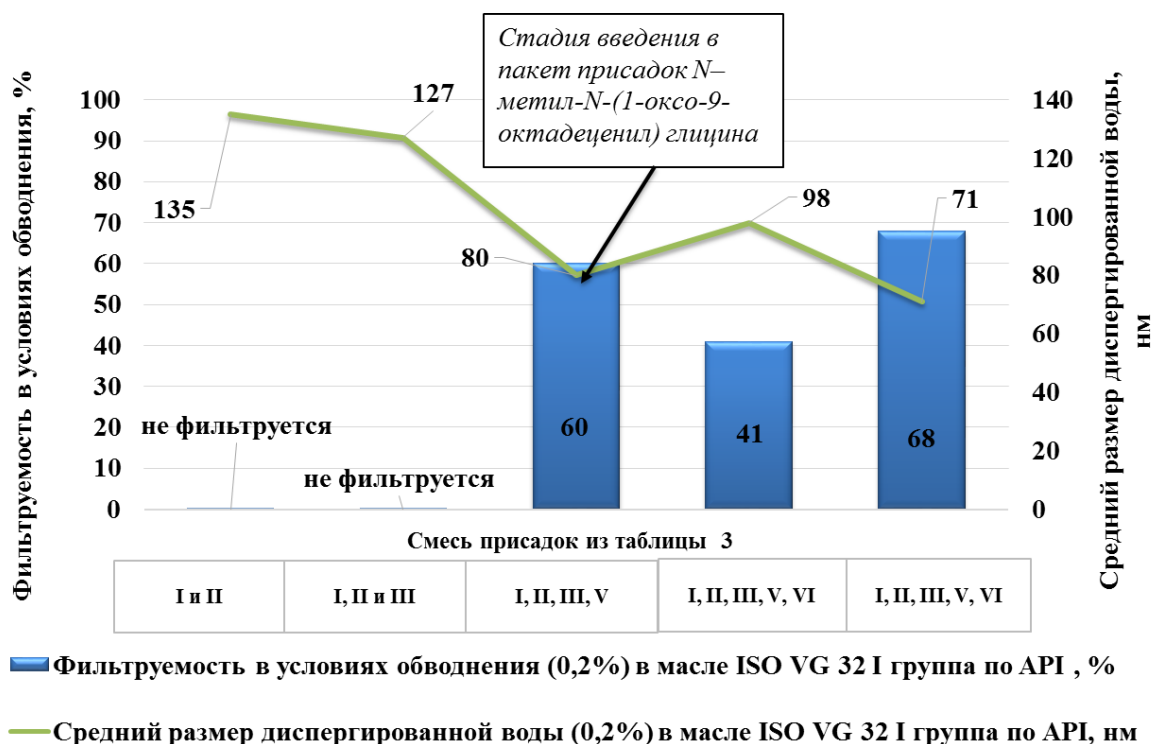


Рисунок 4 - Корреляция средних размеров капель эмульгированной в маслах воды с результатами фильтруемости при обводнении

Исследована возможность применения сложных эфиров 3,5-бис(карбоксиметил) -1-адамантанкарбоновой кислоты в качестве антифрикционной присадки к смазочным маслам и бустера к разработанному составу пакета присадок. Установлено, что введение в базовое масло сложных эфиров I - III в количестве 0,5 % масс. уменьшает диаметр пятна износа при испытании на ЧШМ до 0,45-0,46 мм, превосходя товарные безольные присадки (0,50 - 0,52 мм), но уступая диалкилдитиофосфатам цинка (0,33 мм). Бутил-3,5-бис(2-бутокси-2-оксоэтил) -адамантил-1-карбоксилат в составе гидравлического

масла с разработанным пакетом присадок уменьшает диаметр пятна износа до 0,44 - 0,45 мм, незначительно изменяя другие показатели. По-видимому, вследствие повышенной электронной плотности на кислороде карбонильных групп молекулы адамантансодержащих эфиров адсорбируются на поверхности металла. Следовательно, бутил-3,5-бис(2-бутокси-2-оксоэтил)-адамантил-1-карбоксилат может быть использован в качестве бесцинкового бустера к разработанному пакету присадок при использовании в составах масел для гидравлических систем повышенного давления.

В четвертой главе описано влияние технологических параметров производства пакета присадок на его коллоидную стабильность и эксплуатационные свойства масла.

При одновременном введении и перемешивании всех присадок дисперсность пакета снижается с 91,34 до 85,13 %, но при этом полученные значения дисперсности находятся на уровне одного из импортных аналогов или превосходят его. Наблюдается полидисперсное распределение мицелл по размерам в пакете, где диалкилдитиофосфат цинка введен совместно с антикоррозионными присадками. При совместном введении всех присадок в пакет, а также при введении диалкилдитиофосфата совместно с антикоррозионными присадками отмечено снижение уровня фильтруемости. Наибольшее изменение веса меди после испытаний на гидролитическую стабильность ($-0,31 \text{ мг/см}^2$) вызывает масло с образцом V, где диалкилдитиофосфат введен совместно с антикоррозионными присадками.

Установлена оптимальная последовательность введения присадок: фенольный антиокислитель → диэтилгексилдитиофосфат цинка → среднещелочной алкилсалицилат кальция → производное глицина → N-алкилированный бензотриазол → деэмульгатор. При этом снижение веса меди не превышает $0,2 \text{ мг/см}^2$, что соответствует требованиям OEM.

Исследования влияния температуры смешивания присадок показали, что наиболее стабильное коллоидное состояние системы достигается при температурах

не ниже 80 °С. Наибольшее значение дисперсности пакета присадок (91,6 %) достигается при 80 °С, наименьшее - при 60 °С.

Показано, что кислотное число и оптическая плотность пакета (длина волны 490 нм) растут с повышением температуры смешивания, максимальное изменение получено при 90 °С. Средний диаметр мицелл в образцах, приготовленных при 70 - 80 °С, составляет 4,3 - 4,6 нм, ниже 70 °С распределение мицелл носит полидисперсный характер.

Скорость и время смешивания присадок оказывают влияние на дисперсность и размер образующихся мицелл. Оптимальными параметрами являются перемешивание со скоростью 500 об/мин не менее 1 ч после введения последней присадки. Температура, скорость и длительность смешивания присадок не оказывают влияния на эксплуатационные свойства масла.

На основании результатов проведенных исследований разработана НТД (ТУ 38.4011210-2014 и ТР 551-46-14) на опытное производство пакета присадок с товарным названием РН-П-ИГС.

В пятой главе приведены результаты сравнительных испытаний разработанного пакета присадок и импортного аналога.

Показано, что содержание пакета присадок ниже 0,7 % масс. в базовых основах вызывает ухудшение противоизносных свойств масел, а выше 0,9 % масс. не обеспечивает существенного улучшения эксплуатационных свойств масел. Установлено оптимальное содержание пакета присадок в базовых основах как II, так и I группы по классификации API - 0,85 % масс., которое обеспечивает соответствие международным требованиям DIN 51524-2.

Разработана нормативно-техническая документация (НТД) на опытное производство линейки гидравлических масел с товарным названием РН-И-Г-С (п) с предлагаемым пакетом присадок (ТУ 38.4011209-2014 и ТР 552-46-14).

На основании квалификационных испытаний в независимой аккредитованной организации (Австрийский трибологический центр, г. Вена) подтверждено соответствие гидравлических масел с пакетом присадок РН-П-ИГС требованиям международного стандарта DIN 51524-2 и уровню свойств импортного аналога.

Успешные тестовые испытания в насосе позволили получить одобрение на применение масел с пакетом присадок РН-П-ИГС итальянского производителя оборудования (Danieli).

Разработана НТД на промышленное производство пакета присадок и линейки гидравлических масел с ним (СТО 00151911-019-2015, ТР 46-558-15, СТО 00151911-020-2015, ТР 46-559-15). Производство внедрено в ПАО «СвНИИ НП», наработана первая промышленная партия - 10 тонн. Экономический эффект от внедрения за счет замещения импортного аналога в одной из нефтяных компаний составит за четыре года (2016 – 2019 гг.) более 96,5 млн руб., а чистый денежный поток - более 77 млн руб.

ВЫВОДЫ

1 Проведены исследования солюбилизующих и диспергирующих свойств товарных моюще-диспергирующих присадок. Показана возможность использования динамического рассеяния света для определения размера мицелл индивидуальных присадок и их смесей, оценки степени синергизма смеси и коллоидной стабильности смазочных материалов.

2 Изучено влияние промышленных марок ZDDP различных производителей на качество гидравлических масел. Показано существенное влияние строения алкильного радикала в промышленных присадках типа диалкилдитиофосфатов цинка на эксплуатационные свойства гидравлических масел.

3 Выявлено, что алкилсалицилат кальция, введённый совместно с 2-этилгексилдитиофосфатом цинка, обеспечивает значительное снижение потери веса стандартного образца - свидетеля из меди при испытании масла на гидролитическую устойчивость. Установлено, что N-метил-N-(1-оксо-9-октадеценил) глицин увеличивает скорость фильтрования масла в условиях обводнения, а сложные эфиры 3,5-бис(карбоксиметил)-1 адамантанкарбоновой кислоты улучшают противоизносные свойства масел.

4 Отобраны присадки, смешиванием которых в определенной пропорции получен коллоидно-стабильный пакет, обеспечивающий гидравлическому маслу

требуемые эксплуатационные свойства. Полученные при этом аналитические зависимости можно использовать при разработке пакетов присадок к минеральным маслам другого функционального назначения.

5 При разработке технологии производства пакета присадок показано, что последовательность ввода компонентов в пакет оказывает существенное влияние на размер мицелл, дисперсность продукта и гидролитическую стабильность масла. Выявлено также, что условия производства (температура, скорость и время смешивания) оказывают влияние на дисперсность и средний размер образующихся мицелл пакета присадок.

6 Разработан, успешно испытан и выработан в промышленном масштабе первый российский пакет присадок к минеральным гидравлическим маслам, не уступающий по технологическим характеристикам лучшим зарубежным аналогам, но имеющий значительно меньшую стоимость. Применение данного пакета взамен зарубежных аналогов позволит с меньшими затратами производить гидравлические масла премиального качества.

Основные результаты работы опубликованы в следующих научных трудах:

Ведущие рецензируемые научные журналы

1 **Бескова, А.В.** Влияние различных факторов на размер мицелл алкилсалицилатных присадок в углеводородных средах / **А.В. Бескова**, М.А. Жумлякова, Л.А. Радченко, А.И. Барсукова // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2013. - № 6. - С. 29.

2 Радченко, Л.А. Влияние качества базовой основы на фильтруемость гидравлических масел / Л.А. Радченко, А.И. Барсукова, **А.В. Бескова** // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2013. - № 6. - С. 25 -29.

3 **Бескова, А.В.** Влияние длины и строения алкильного радикала в составе промышленных диалкилдитиофосфатных присадок (ZDDP) на свойства гидравлических масел / **А.В. Бескова**, Л.А. Радченко, В.А. Тыщенко, С.В. Котов // Мир нефтепродуктов. - 2017.- № 8.- С. 4.

4 **Бескова, А.В.** Исследование размера мицелл зольных моюще-диспергирующих присадок в лиофильных средах / **А.В. Бескова**, В.А. Тыщенко, С.В. Котов // Нефтепереработка и нефтехимия. - 2017. - № 3. - С. 40.

5 Ивлева, Е.А. Синтез, физико-химические свойства и термоокислительная стабильность сложных эфиров трикарбоновой кислоты адамантанового ряда / Е.А. Ивлева, М.Р. Баймуратов,

И.М. Ткаченко, Ю.А. Малиновская, Ю.Н. Климочкин, В.В. Поздняков, **А.В. Бескова**, В.А. Тыщенко, К.Б. Рудяк, К.А. Овчинников // Нефтехимия. - 2017. - Т. 57. - № 6. - С. 708 - 712.

6 **Бескова, А.В.** Исследование влияния базовой основы на стабильность против окисления гидравлических масел с новым отечественным пакетом присадок / **А.В. Бескова**, Л.А. Радченко, М.А. Жумлякова // Нефтегазопереработка-2015: матер. междунар. науч.-практ. конф. – Уфа, 2015, С. 92.

7 Пат. 2575171 Российская Федерация МПК C10M157/00 Радченко Л.А., **Бескова А.В.**, Жумлякова М.А., Лейметер Т.Д. / Состав и способ получения пакета присадок к гидравлическим маслам и гидравлическое масло, его содержащее. № 2015103772. Заявл. 05.02.2015. Оpubл. 20.01.2016.

8 **Бескова, А.В.** Изучение влияния состава пакетов присадок на процесс термоокисления гидравлических масел / **А.В. Бескова**, В.А. Тыщенко, С.В. Котов // Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения (Левинтерские чтения): матер. науч. конф.. – Самара, 2016. - С. 46.

9 **Бескова, А.В.** Воздействие диалкилдитиофосфатных присадок с различными алкильными радикалами на свойства гидравлических масел / **А.В. Бескова**, В.А. Тыщенко, С.В. Котов // Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения (Левинтерские чтения): матер. науч. конф. – Самара, 2016. - С. 44.

10 **Бескова, А.В.** Изучение влияния различных факторов на размер мицелл зольных моюще-диспергирующих присадок методом динамического рассеяния света / **А.В. Бескова**, В.А. Тыщенко, С.В. Котов // Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения (Левинтерские чтения): матер. науч. конф.. – Самара, 2016. - С. 42.

Выражаю благодарность моему наставнику Радченко Л.А., д.х.н. Котову С.В., а также к.т.н. Жумляковой М.А. за внимательное отношение к работе, ценные советы и полезные замечания. Сердечно благодарю коллектив Средневолжского НИИ по нефтепереработке за поддержку в период выполнения работы.