

## Возможные пути снижения последствий термоокислительных каталитических превращений вязкостных присадок в загущенных маслах

А. В. Дементьев, А. С. Меджибовский, А. В. Куцев  
РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина

Загущенные масла, в том числе моторные, в условиях эксплуатации претерпевают различного рода термоокислительные превращения, приводящие к снижению исходной вязкости масел. Полагают, что повышение термоокислительной стабильности загущенных масел возможно, в частности, путем использования более стойких к деструкции полимеров, а также путем применения синтетических продуктов в качестве основ [1]. Вместе с тем считается, что полимеры характеризуются худшей приемистостью в синтетической основе по сравнению с нефтяным маслом [2].

Учитывая некоторую неоднозначность оценки, с одной стороны, а также важность данного показателя как эксплуатационной характеристики загущенных масел — с другой, представилось необходимым проанализировать возможные пути повышения стойкости полимерных присадок к различного рода термоокислительным каталитическим превращениям.

С целью наиболее полного моделирования реальных условий поведения масел, в частности моторных, их термоокислительные превращения изучались в динамических условиях.

В качестве вязкостных присадок были выбраны типичные полимеры, широко используемые для получения современных масел, и в частности моторных (табл. 1).

Для получения наиболее полного представления о поведении полимеров, а также адаптации полученных результатов к современной практике их поведение было изучено одновременно в нефтяной — НМ ( $\nu_{100} \sim 6,4 \text{ мм}^2/\text{с}$ ) и синтетических основах СМ<sub>1</sub> ( $\nu_{100} \sim 4,0 \text{ мм}^2/\text{с}$ ) и СМ<sub>2</sub> ( $\nu_{100} \sim 6,4 \text{ мм}^2/\text{с}$ ). Указанные основы загущались исследуемыми полимерами до вязкости ( $\nu_{100} =$

13,5–14,5 мм<sup>2</sup>/с). Обозначение полученных таким образом образцов представлено в табл. 2.

В процессе эксперимента оценивались как поверхностные, так и объемные свойства масел. При этом первые из указанных определялись процессами, протекающими на границе раздела фаз, а вторые — в объеме. Для загущенных масел определялись электрофизические показатели — электропроводность и потенциал электризации. Данные показатели определялись как для исходных масел, включая основы, так и для тех же масел после их выдержки в контакте с катализатором в течение 10 мин при температуре 240°C [3].

Роль катализаторов выполняли металлы железо (Fe) и алюминий (Al), представляющие собой, как правило, наиболее типичные материалы технических объектов, например ДВС, и в частности их ЦПГ. Выбор высокой температуры определялся необходимостью моделирования рабочего режима масла в двигателе.

В процессе экспериментальных исследований установлено, что воздействие на системы высоких температур даже в течение непродолжительного времени приводит к заметному изменению их состояния. В частности, наблюдается существенная потеря вязкости загущенных масел, в наибольшей степени заметная для тех, которые получены на синтетических основах (табл. 3). При этом последние также по-разному влияют на потерю вязкости масла в целом.

Потенциал электризации ( $E$ ) характеризует развитие процессов, протекающих на границе раздела фаз. К их числу, в частности, относятся адсорбция ПАВ из объема, гетероадагуляция с образованием различного рода адсорбционных слоев, химические реакции жидкой среды с

Табл. 1. Обозначение и характеристика полимеров, используемых в качестве вязкостных присадок к маслам

Обозначение	Строение, состав	Молекулярная масса
A	Этилен-пропиленовый сополимер линейного типа	60 000
B	Этилен-пропиленовый разветвленный сополимер	100 000
C	Звездообразный гидрированный полиизопрен	260 000
D	Этилен-пропиленовый сополимер линейного типа	150 000

Табл. 2. Обозначение исследованных масел

Образец	Состав
1	Нефтяное масло – НМ
2	НМ+А
3	НМ+В
4	НМ+С
5	НМ+D
6	Синтетическое масло – СМ <sub>1</sub>
7	СМ <sub>1</sub> +А
8	СМ <sub>1</sub> +В
9	СМ <sub>1</sub> +С
10	СМ <sub>1</sub> +D
11	Синтетическое масло – СМ <sub>2</sub>
12	СМ <sub>2</sub> +А
13	СМ <sub>2</sub> +В
14	СМ <sub>2</sub> +С
15	СМ <sub>2</sub> +D

металлической поверхностью с образованием химически модифицированных слоев и т. д. (табл. 4).

Для исходных нетермостатированных загущенных нефтяных масел потенциал электризации на обоих металлах существенно отличается от основы, что свидетельствует о протекании межфазных процессов с образованием на твердой поверхности соответствующих адсорбционных слоев. При этом во всех случаях при комнатной температуре величина  $E$  положительна.

После термостатирования нефтяных масел  $E$  заметно меняется. Это характерно как для базового, так и для загущенных масел. Причем на Al он становится преимущественно отрицательным, в то время как на Fe сохраняет положительное значение.

Для базового масла изменение потенциала электризации  $\Delta E$  напрямую связано с появлением продуктов термоокислительных превращений. При этом на СМ<sub>1</sub> и СМ<sub>2</sub>  $\Delta E$  более существенно, чем на НМ, что свидетельствует о

появлении в синтетических основах заметного количества ПАВ.

В общем случае введение полимерной присадки в основу отражается на величине  $E$ , что связано с достаточно высокой поверхностной активностью вязкостных присадок. Это, в частности, особенно заметно для НМ и при использовании Fe в качестве адсорбента. На Al данный эффект менее заметен.

На синтетических основах как для Fe, так и для Al граничный эффект в загущенных маслах проявляется в меньшей степени.

Термостатирование изменяет соотношение ПАВ в объеме, что, следовательно, приводит к появлению интенсивного развития гетерогенных процессов и изменению, таким образом, потенциала электризации.

Добавление полимера в масло приводит к изменению электропроводности основы; величина этого изменения зависит от химического состава и строения загущающей присадки. Так, например, после термостатирования загущенных НМ за исключением образца, содержащего в своем составе полимер С, электропроводность снижается. Причем этот эффект проявляется после контактирования образца как с Fe, так и с Al.

После термостатирования загущенных масел на СМ<sub>1</sub> электропроводность также снижается за исключением масла, приготовленного с использованием полимера С (табл. 5).

Полученные результаты в целом свидетельствуют о том, что полимер С проявляет активное действие преимущественно в объеме, в то время как полимер А — на границе раздела фаз.

В общем случае электропроводность зависит от величины заряда носителя, а также числа и подвижности последних. При адаптации этого условия к масляным растворам вязкостных присадок следует отметить, что на величину электропроводности влияет строение полимеров, их молекулярная масса, индекс полидисперсности, а также химический состав основы. Величина электропроводности исходных (нетермостатированных) масел не зависит от типа используемого

Табл. 3. Изменения вязкости базовых и загущенных на их основе масел после каталитического термостатирования (240°С : 10 мин) в присутствии разных катализаторов

Основа	Изменение вязкости масел ( $\Delta v_{40}$ , %) в присутствии полимеров									
	–		А		В		С		D	
	Fe	Al	Fe	Al	Fe	Al	Fe	Al	Fe	Al
НМ	7,2	7,4	-11,1	-8,9	-8,0	-4,5	-6,5	3,7	-11,6	-14,2
СМ <sub>1</sub>	0,4	-0,8	-53,6	-52,3	-43,2	-43,1	-47,0	-43,1	-45,6	-44,9
СМ <sub>2</sub>	-4,7	-3,8	-40,0	-40,9	-41,4	-33,0	-46,2	-46,4	-40,4	-38,2

**Табл. 4. Потенциал электризации базовых и загущенных на их основе масел при различных температурах в присутствии различных катализаторов (Fe; Al)**

Образец	Потенциал электризации E, В			
	20°C		240°C	
	Fe	Al	Fe	Al
1	4,5	2,0	5,4	-0,1
2	11,7	5,8	-3,3	8,5
3	16,5	3,9	6,1	-1,8
4	23,2	4,3	9,2	-9,5
5	11,0	6,8	13,5	-2,4
6	0,5	-0,9	6,2	-7,4
7	1,7	-0,2	-3,9	-4,0
8	1,0	0,6	5,3	3,7
9	5,4	2,0	9,6	2,6
10	9,2	1,9	-0,9	4,7
11	0,3	-0,8	3,2	13,5
12	0,7	-0,7	3,1	-1,3
13	1,5	-0,1	1,3	0,5
14	0,6	-0,7	2,6	1,6
15	0,9	-3,7	1,5	-0,6

катализатора (Fe, Al) и является исключительно объемной характеристикой системы, снижающей свое значение в случае использования более очищенной масляной основы. Иными словами, для однотипных по строению полимеров переход на менее очищенную основу способствует росту электропроводности загущенного масла, по-видимому, вследствие увеличения числа носителей заряда.

**Табл. 5. Электропроводность базовых и загущенных масел при различных температурах в присутствии разных катализаторов (Fe, Al)**

Образец	Электропроводность $\chi \cdot 10^{10}$ , C <sub>им</sub>			
	20°C		240°C	
	Fe	Al	Fe	Al
1	15,6	15,6	6,7	2,8
2	1,8	1,8	4,6	0,5
3	5,7	5,7	1,9	0,8
4	1,0	1,0	8,1	3,3
5	4,3	4,3	2,5	2,3
6	0,1	0,1	0,4	3,2
7	0,1	0,1	0,3	0,5
8	0,2	0,2	1,9	0,9
9	1,3	1,0	3,6	2,8
10	0,9	0,9	0,6	1,4

Одновременно необходимо отметить, что при прочих равных условиях индекс полидисперсности вносит больший вклад в значение электропроводности по сравнению с молекулярной массой. В свою очередь, при одинаковом значении индекса полидисперсности величина электропроводности загущенного масла возрастает по мере снижения молекулярной массы используемого полимера.

Следует отметить, что, с одной стороны, при кажущейся близости состава и строения некоторых полимеров различия в их поведении может быть связано с наличием возможных технологических примесей и отличиям в молекулярно-массовом распределении. С другой стороны, электрофизические показатели могут служить в том числе индикатором или характеристикой чистоты полимеров и степени соответствия фактического состава заявленному.

Повышение стабильности загущенных масел оценивалось путем изменения их состава, выраженного в корректировке основы и в сочетании вязкостных присадок с определенными ПАВ. С этой целью, в частности, было изучено действие детергентов. Выбор этих присадок определялся тем обстоятельством, что они представляют наиболее распространенный класс функциональных присадок к моторным маслам и являются обязательным компонентом последних.

Изменение химического (компонентного) состава основы оказывает положительное влияние на стойкость загущенных масел к термоокислительным превращениям, о чем, в частности, свидетельствует переход с СМ<sub>1</sub> на СМ<sub>2</sub> (см. табл. 3). Наиболее отчетливо, однако, это проявляется на

**Табл. 6. Значение показателей смеси масел обр. 2+обр. 7 (1:1) до и после ее термостатирования в присутствии разных катализаторов**

Показатели	Значение показателей	
	Fe	Al
Электропроводность $\chi \cdot 10^{-10}$ , C <sub>им</sub>		
при 20°C	0,82	0,82
после термостатирования при 240°C	8,1	2,84
Потенциал электризации E, В		
при 20°C	4,5	-0,5
после термостатирования при 240°C	2,5	6,9
D <sub>c</sub>	0,24	0,24
D <sub>x</sub>	0,04	0,035
Изменение вязкости $\Delta v_{40}$ , %	-13,9	-5,5

Табл. 7. Эффективность действия присадок по стабилизации вязкости загущенных масел при термоокислительном каталитическом воздействии (катализатор AI)

Масло	Эффективность действия по стабилизации вязкости, %
АФБ	0
АСфК	0
АСфК+ДТФЦ	0
АСлК	97

примере полимера при смешении синтетической и нефтяной основы обр. 2 и обр. 7 в соотношении 1:1 (табл. 6).

Как следует из таблицы, добавление к синтетической основе нефтяного масла повышает стойкость загущающей присадки к термоокислительным каталитическим воздействиям. При этом значения контролируемых показателей смеси не аддитивны значениям составляющих ее масел. В большей степени на поведение смеси оказывает влияние нефтяное масло.

При оценке влияния детергентов на примере обр. 7 было изучено влияние алкилфенольной бариевой (АФБ), алкилсульфонатной кальциевой (АСфК), алкилсалицилатной кальциевой (АСлК) присадок, а также сочетания АСфК с дитиофосфатом цинка (ДТФЦ). Детергенты вводились в масло в количестве 3%, а ДТФЦ — 2%. Результаты анализов приведены в табл. 7, из которой следует, что АСлК эффективно стабилизирует вязкость загущенного масла, в то время как другие детергенты в чистом виде или в смеси с ДТФЦ достаточно инертны.

Исходя из изложенного выше повышение стабильности загущенных масел к термоокислительным каталитическим воздействиям достигается как регулированием компонентного состава основы, так и добавлением к маслу соответствующих ПАВ, к числу которых, в частности, относятся типичные функциональные присадки. При этом присадки объемного действия проявляют большую эффективность, чем присадки, фокусирующие свое действие на границе раздела фаз.

Из двух исследованных способов повышения термоокислительной стабильности загущенных масел использование присадок следует считать наиболее предпочтительным, поскольку сочетание синтетической и нефтяной основ приводит к ухудшению вязкостно-температурных характеристик конечного продукта.

Следует иметь в виду, что применительно к маслам ранее корректировка тех или иных показателей достигалась, как правило, использованием соответствующих функциональных присадок. Это приводило к увеличению в масле общего содержания ПАВ и необходимости оценки их совместимости. Поэтому с практической точки зрения в целях унифицированного подхода важно определить полнофункциональность типичных присадок к маслам, в частности, возможность их использования в качестве стабилизаторов термолиза загущенных масел. В перспективе при изучении данного вопроса следует первоначально проверить преимущественно известные функциональные присадки к маслам.

#### Литература

1. Каплан С. З., Радзевенчук И. В. Вязкостные присадки и загущенные масла. — Л.: Химия, 1982. — 136 с.
2. Лашхи В. Л., Фукс И. Г. Коллоидная стабильность композиций присадок в смазочных маслах. — М: ЦНИИТЭНефтехим, 1988. — 73 с.
3. Шор Г. И. Механизм действия и экспресс оценка качества масел с присадками. — М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1996. — 110 с.

## Вниманию специалистов!

**Б. П. Туманян**

### ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ ПО ТЕХНОЛОГИИ НЕФТИ. МАЛЫЙ ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

В книге рассматриваются основные методики, приборы и установки, применяемые для испытания нефтей и нефтепродуктов в научно-исследовательских, учебных и заводских лабораториях, а также при изучении процессов нефтепереработки. Представлены схемы лабораторных установок, приборов, узлов и деталей.

Книга предназначена для студентов высших учебных заведений, изучающих курсы, связанные с переработкой нефтяного сырья и применением нефтепродуктов, может быть полезна специалистам отраслей нефтегазового комплекса

**М.: Издательство «Техника», 2006. — 160 с.**