

# سنتز دی آلکیل دی تیو فسفات روی (ZDDP) و شناسایی

## ناخالصی های همراه

ژیرایر مسیحی شاپرونیان، سهراب تقی پور، مرضیه شکرریز، فروزان حاجی علی اکبری و علیرضا خالقی نسب  
پژوهشکده شیمی و پتروشیمی، پژوهشگاه صنعت نفت

### چکیده

باشد. به کمک روش های جداسازی، نظیر استخراج و کروماتوگرافی لایه نازک و ستونی، این ناخالصیها تا حد ممکن جداسازی شده و به وسیله طیف های FT-IR،  $^{31}\text{P-NMR}$  شناسایی شدند. سپس با تغییر شرایط واکنش نظیر دور همزن، فشار، روش خنثی سازی، نحوه افزودن مواد اولیه، تزریق گاز نیتروژن، استفاده از حلال هپتان و روغن پایه ۱۰ و نیز کنترل کیفیت مواد اولیه، نظیر نوع  $\text{P}_2\text{S}_5$  و  $\text{ZnO}$  و کاهش فعالیت آنها، محصولی با خلوص ۹۰ درصد حاصل شد. از پنج روش کار شده برای سنتز ZDDP روش اول به علت داشتن درصد خلوص بالاتر مناسب تشخیص داده شد.

سنتز دی آلکیل دی تیو فسفات روی (ZDDP) از دو مرحله تشکیل شده است. در مرحله اول الکل با پنتا سولفید فسفر واکنش داده و دی آلکیل دی تیوفسفریک اسید تولید می کند. در مرحله دوم اسید به دست آمده با اکسید روی، خنثی شده و محصول نهایی به دست می آید. در هر کدام از مراحل فوق، علاوه بر محصول، ناخالصی هایی به صورت محصولات جانبی ایجاد می شوند که حضور این مواد می تواند در کیفیت محصول نهایی موثر باشد. با شناخت دقیق ساختار شیمیایی ناخالصی های ایجاد شده، می توان شرایط واکنش را طوری تنظیم کرد تا تولید این مواد به حداقل رسیده و ZDDP حاصل، دارای کیفیت بالاتری

## Synthesis of Zinc Dialkyldithiophosphate (ZDDP) and Identification of Impurities Formed

J. Shabronian, S. Taghipoor, M. Shekarriz, F. Haji Aliakbary and A. Khaleghinasab  
Research Institute of Petroleum Industry  
P.O.Box: 18745-4163, Tehran, Iran

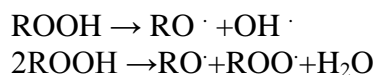
### ABSTRACT

Synthesis of zinc dialkyldithiophosphate (ZDDP) consists of two stages. In the first stage, phosphorus pentasulfide reacts with an alcohol to give dialkyldithiophosphoric acid. In the second stage, the acid is neutralized by zinc oxide. In addition to the product, some impurities are also formed which affect the quality of the final product. If we can determine the chemical structure of these impurities then we may control the reaction conditions to reduce these by products. By separation techniques such as extraction, thin layer chromatography and column

chromatography, limited amounts of these impurities are separated from the major product and are analyzed by FT-IR and  $^{31}\text{P-NMR}$  spectroscopy. Then by changing reaction conditions such as rate of stirring, reaction pressure, neutralizing process, the order of addition of starting materials, and the types of  $\text{P}_2\text{S}_5$  and  $\text{ZnO}$  in order to reduce the activity of formerly, we can raise purity of ZDDP up to 90%. Of the five methods for synthesis of ZDDP, the first method was used, because it yielded a higher purity product.

## مقدمه

روان کننده ها موادی هستند که به منظور کاهش اصطکاک و جلوگیری از سایش سطوح به کار می روند. به منظور بهبود خواص روان کننده ها از یکسری مواد کمک گرفته می شود که به نام مواد افزودنی شناخته شده اند. کنترل اکسایش روان کننده، بالا بردن مقاومت سایشی سطوح و کاهش میزان خوردگی آنها، جلوگیری از تشکیل رسوبات مختلف بر روی سطوح و تمیز کردن آنها، کنترل سیالیت روان کننده و چندین خواص دیگر از جمله مواردی هستند که توسط مواد افزودنی در روان کننده ایجاد و یا تقویت می شوند [۱]. برخی از مواد افزودنی یکی از موارد مذکور و برخی دیگر چندین خاصیت را در روان کننده ایجاد کرده و به مواد چند منظوره معروفند. یکی از این مواد، دی آلکیل دی تیوفسفات روی می باشد که علاوه بر خاصیت ضد اکسایشی، دارای خواص ضد سایشی و ضد خوردگی نیز می باشد و تقریباً در همه روغنهای روان کننده مخصوصاً روغنهای موتور کاربرد دارد و به نسبتهای گوناگون همراه با مواد افزودنی دیگر، نظیر مواد پاک کننده، مواد متفرق کننده و مواد دیگر به روغن موتور افزوده می شود. ZDDP هیدروپراکسیدهای تشکیل شده از واکنشهای زنجیره ای را به محصولاتی که خود می توانند به عنوان آنتی اکسیدانت عمل کنند، تبدیل می کند. این ماده در حقیقت سرعت مرحله آغازین واکنش زنجیره ای تجزیه شدن روغن را کاهش می دهد [۲]. ZDDP معمولاً با سطح فلز وارد واکنش شده و تشکیل یک لایه روی سطح فلزی را می دهد. این امر سبب می شود تا ناخالصی های فلزی نظیر مس و روی را که سبب سهولت اکسیداسیون روغن می شوند از فعالیت باز دارند، بنابراین ملاحظه می شود که ZDDP به عنوان کاهش دهنده فعالیت نیز عمل می کند [۳]. شکسته شدن زنجیر از طریق زیر انجام می شود:



برای جلوگیری از اکسیداسیون بایستی از واکنش انتشار زنجیر جلوگیری شود. ZDDP در این مورد به عنوان بازدارنده اکسایش عمل کرده و ترکیبات پراکسید تشکیل شده را تجزیه کرده به طوری که هیچگونه رادیکالی تولید نمی شود و بخش اصلی از مرحله آغازین را از کل واکنش جدا می سازد. از آنجایی که ZDDP مانع تشکیل شدن اسید مربوطه می شود لذا مسئولیت تجزیه یونی هیدروپراکسید یا تجزیه از طریق انتقال الکترونی را به عهده دارد [۴].



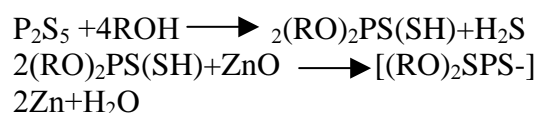
مواد اولیه برای ساخت ZDDP عبارتند از مخلوط الکل ها،  $\text{P}_2\text{S}_5$  و  $\text{ZnO}$  که هر کدام از اهمیت خاصی برخوردارند. الکل های مورد استفاده، بایستی عاری از آب باشند تا از هیدرولیز محصول یا واکنش های جانبی دیگر جلوگیری شود. برخی از ناخالصی ها ممکن است ترکیبات ناپایداری باشند که ایجاد بوی نامطلوب می کنند. واضح است که در راستای سنتز اسید حد واسط در مقیاس نیمه صنعتی، امکان جداسازی ترکیبات ناخواسته وجود ندارد [۵]. پنتا سولفید فسفر دارای ساختمان بلوری تری کلینیک می باشد که در هر واحد مولکولی آن دو مولکول وجود دارد ( $\text{P}_4\text{S}_{10}$ ). سرعت واکنش این ماده با نرمال بوتانول با سطح ویژه آن نسبت مستقیم دارد. در مراحل تهیه، هر قدر سرعت سرد شدن  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  مذاب بیشتر باشد فعالیت آن با الکلها افزایش می یابد. ناخالصیهای موجود در  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  تجارتي، نظیر  $\text{P}_4\text{S}_9$  و پلی سولفیدهای فسفر، سبب افزایش فعالیت این ماده می شود و سرعت واکنش با نرمال بوتانول را افزایش می دهد.

جدول ۱- مقادیر فعالیت شیمیایی P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> مختلف

شماره نمونه P <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	P	F	C	D	E	B
فعالیت °C/min	۰/۸۲	۰/۶۸	۰/۴۷	۰/۴۰	۰/۷۲	۱/۱۴

## بخش تجربی

در ساخت دی آلکیل دی تیو فسفاتهای روی از واکنش P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> با یک یا مخلوطی از چند الکل و تبدیل آن به دی آلکیل دی تیو فسفریک اسید و سپس خنثی کردن آن به کمک اکسید روی (ZnO) استفاده می شود.



واکنش تهیه اسید، معمولاً گرمایزاده و دمای واکنش توسط سرعت افزایش P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> کنترل می شود. در مراحل اولیه، دمای واکنش پایین تر از نقطه جوش الکل ها نگه داشته می شود. مرحله دوم یعنی خنثی سازی اسید نیز گرمایزاده و دمای واکنش معمولاً بالاتر از مرحله اول نگه داشته می شود. محصول به نوع الکل بستگی دارد. معمولاً گروه R در الکل بایستی بیش از پنج اتم کربن داشته باشد تا محصول در روغن قابل حل باشد.

## سنتز اسید حد واسط و ZDDP

پنج روش در سنتز ZDDP در نظر گرفته شد. در روش اول مخلوطی از دو نوع الکل ۵ و ۵ کربنه با مولهای برابر استفاده شد و به آن در حال همزدن آنقدر پودر P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> اضافه شد تا کاملاً در محلول حل شود و کمی هم اضافه باقی بماند. دمای واکنش در ۵۵-۸۰ °C تنظیم و به مدت ۵ ساعت، عمل همزدن ادامه یافت و سپس به مدت یک ساعت گاز نیتروژن به مخلوط واکنش تزریق می شود. در نهایت محلول سبز رنگی حاصل گردید. برای خنثی سازی اسید از ZnO به مقدار مولی برابر با P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> استفاده شد. زمان انجام واکنش خنثی سازی، حدود ۶

برای بررسی تاثیر فعالیت شیمیایی P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> بر روی کیفیت محصول نهایی، ۶ نمونه P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> با فعالیت های مختلف مورد مطالعه قرار گرفت. نمونه های P و F در پایلوت مورد استفاده قرار می گیرند. دو نوع دیگر P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> حاصل از انجام عملیات حرارتی بر روی نمونه P می باشد. با انجام عملیات حرارتی بر روی P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> تجارتي فعالیت آن تغییر می کند. اگر P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> را ذوب کرده (نقطه ذوب آن حدود ۲۹۰-۲۸۶ °C است) و سپس در محدوده دمای انتقالی فاز جامد به آرامی سرد شود فعالیت آن کاهش می یابد (نمونه C). همچنین P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> مذاب، سریع سرد شده نیز تهیه شد. (نمونه D). برای بررسی تاثیر اندازه ذرات P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> بر روی فعالیت آن، نمونه P را با الکل مش ۵۰ به ذرات ریزتر جداسازی کرده و فعالیت آن اندازه گیری شد (نمونه شماره E). نمونه دیگری از P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> تولید شده در کشور (نمونه B) مورد بررسی قرار گرفت و فعالیت آن اندازه گیری شد. درجه خلوص کلیه P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> های استفاده شده بالاتر از ۹۸٪ می باشد. فعالیت P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> به کمک یک الکل ویژه اندازه گیری شد، مقادیر اندازه گیری شده در جدول ۱ نشان داده شده است. این مقادیر بر اساس سرعت افزایش دمای مخلوط واکنش با زمان و رسیدن به درجه حرارت ماکزیمم نسبت به دمای اولیه استوار است.

در واکنش سنتز ZDDP از پنج نوع ZnO که با عناوین EPM، ۹۰۳۲۰۲، ۹۰۳۲۰۱، ۹۰۴۱۰۱ و P مشخص شده اند، استفاده شد که نوع P ساخت کشور انگلستان می باشد که در پایلوت پژوهشگاه، مستقر در پالایشگاه تهران مورد استفاده قرار می گیرد. خلوص هر یک از این ZnO ها بالاتر از ۹۹٪ می باشد.

ساعت و در دمای  $70-80^{\circ}\text{C}$  تنظیم شد. پس از انجام واکنش، مخلوط حاصل را به مدت یک ساعت در معرض گاز نیتروژن قرار داده و در نهایت مخلوطی به رنگ زرد و ویسکوز حاصل گردید.

در روش دوم ساخت ZDDP، ابتدا یک سوم مخلوط الکلها برداشته شد و به آن  $\text{P}_2\text{S}_5$  جامد اضافه شد و بقیه مخلوط الکلها بعد از گذشت ۱۵ دقیقه به تدریج به مخلوط واکنش اضافه شده است. دمای واکنش تا  $70^{\circ}\text{C}$  افزایش یافت. زمان کل واکنش ۶ ساعت می‌باشد و نیم ساعت نیز گاز نیتروژن دمیده شد.

برای خنثی سازی مخلوط واکنش، یک سوم اسید حاصل را به مدت ۱۵ دقیقه با ZnO مخلوط کرده و سپس اسید باقیمانده به مخلوط واکنش اضافه شد. دمای واکنش تا  $80^{\circ}\text{C}$  افزایش یافت. زمان واکنش ۶ ساعت و در انتها نیم ساعت گاز نیتروژن به آن دمیده شد [۹].

در روش سوم ساخت ZDDP مقداری از  $\text{P}_2\text{S}_5$  را به ظرف واکنش ریخته و به آن ۱۵۰ گرم هپتان اضافه شد و مخلوط واکنش تا دمای جوش هپتان گرم شد. به سوسپانسیون حاصل مخلوطی از الکلهای فوق اضافه شد. زمان واکنش ۲ ساعت و مخلوط واکنش به مدت یک ساعت رفلاکس و نیم ساعت نیز گاز نیتروژن به آن دمیده شد.

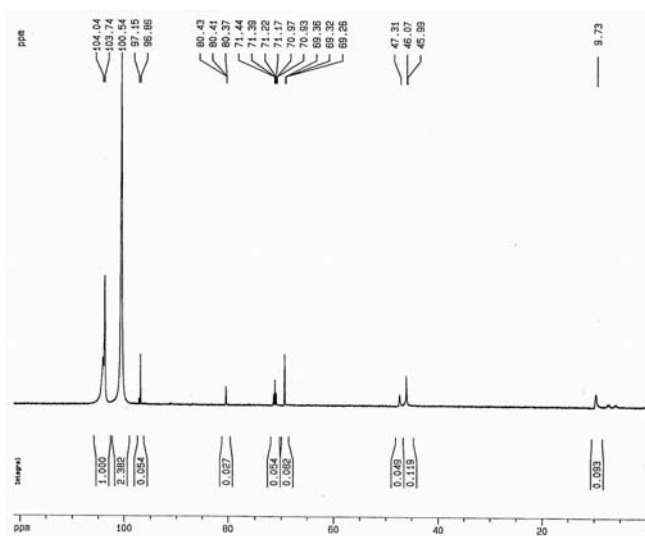
برای انجام مرحله خنثی سازی، اسید حاصل به مدت ۲ ساعت به سوسپانسیونی از ZnO در هپتان، اضافه شد و دما در  $70^{\circ}\text{C}$  ثابت نگهداشته شد و دو ساعت دیگر در همین دما واکنش ادامه یافت و در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  به مدت ۱/۵ ساعت حرارت داده شد و ۱/۵ ساعت دیگر گاز نیتروژن به آن وارد شد [۱۰]. در روش چهارم ساخت ZDDP به مخلوطی از  $\text{P}_2\text{S}_5$  و روغن

پایه ۱۰، مخلوطی از  $43/8$  گرم الکل چهار کربنه و  $52/0$  گرم الکل پنج کربنه به مدت ۲ ساعت اضافه شد و سپس در دمای  $66^{\circ}\text{C}$  به مدت چندین ساعت مخلوط واکنش را همزده و نیم ساعت نیز گاز نیتروژن به اسید تولید شده اضافه شد.

برای خنثی سازی اسید به دست آمده به مخلوطی از روغن پایه ۱۰ و ZnO مخلوطی از اسید حاصله و روغن پایه ۱۰ به مدت ۲ ساعت اضافه شد. در حالیکه دمای واکنش  $68^{\circ}\text{C}$  ثابت نگه داشته شده ۲ ساعت دیگر عمل همزدن ادامه یافت. سپس دما را تا  $80^{\circ}\text{C}$  بالا برده و حدود ۱/۵ ساعت حرارت داده شد و در همین دما گاز نیتروژن تزریق می‌شد.

در روش پنجم ساخت ZDDP که به روش سرد معروف است به  $0/25$  مول  $\text{P}_2\text{S}_5$  مخلوطی از  $0/5$  مول الکل چهار کربنه و  $0/5$  مول الکل پنج کربنه اضافه شد. دمای واکنش در حدود  $5-10^{\circ}\text{C}$  ثابت نگه داشته شد و ۱/۵ ساعت در همین دما همزده شد، سپس مخلوط واکنش را تا  $75^{\circ}\text{C}$  گرم کرده و عمل همزدن  $3/5$  ساعت دیگر ادامه یافت. در این آزمایش از ابتدای واکنش تا انتها، گاز نیتروژن اضافه شد و در نهایت محلول سبز رنگی حاصل شد که نشان دهنده تشکیل شدن اسید بود [۱۱]. مرحله خنثی سازی، شبیه روش اول می‌باشد. دلیل افزایش گاز نیتروژن به مخلوط واکنش آن است که هوای حل شده در مخلوط خارج شده و مانع از ورود آن به سیستم شود. درصد خلوص محصولات از طریق اسپکتروسکوپی  $^{31}\text{P-NMR}$  و اندازه گیری سطح زیر منحنی محاسبه شده است.

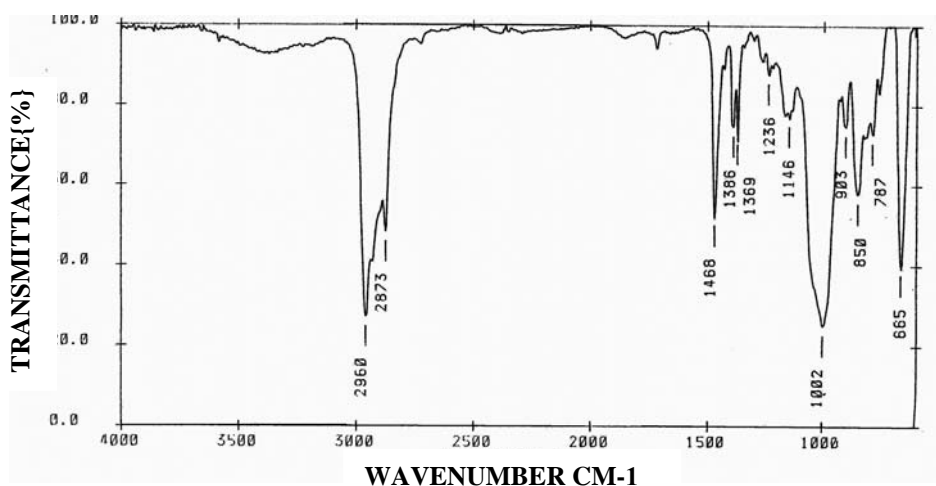
از نمونه های ZDDP به دست آمده و نمونه تولیدی شرکت لوبریزول طیف های FT-IR,  $^{31}\text{P-NMR}$  تهیه شد که نمونه هایی از آن در نمودار های ۱ تا ۴ نشان داده شده است.



نمودار ۱- طیف FT-<sup>31</sup>P-NMR نمونه ZDDP-P-15 ساخته شده با روش اول

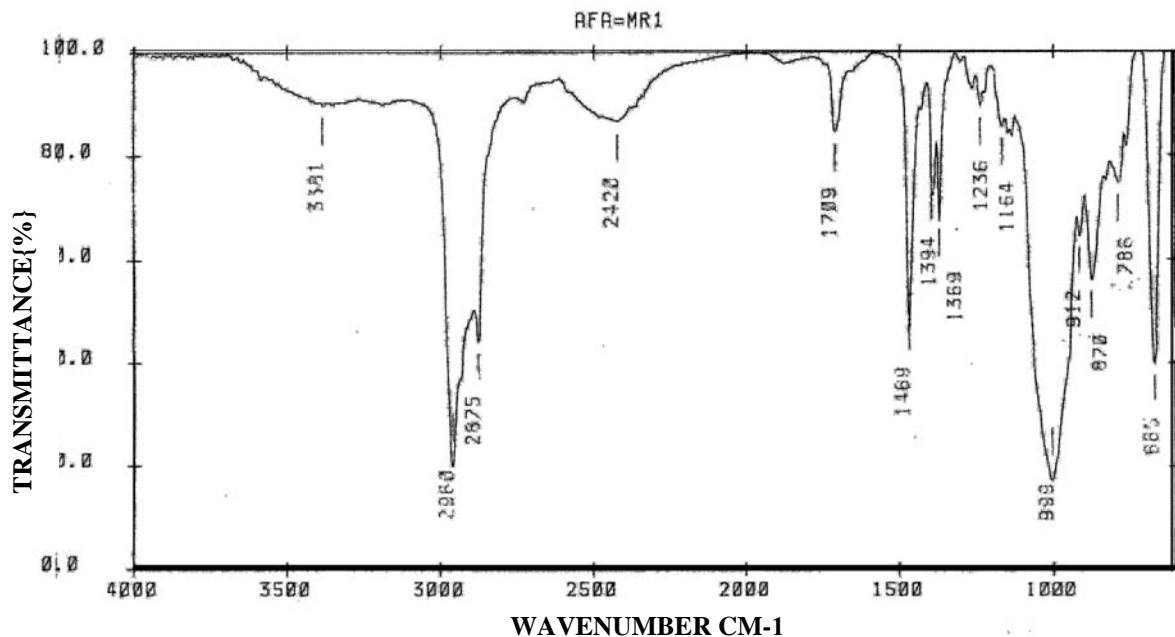
پایین تر متعلق به فسفاتهای معدنی می باشند. پیک ظاهر شده در ناحیه 69.26-80.43 ppm احتمالاً از محصول غیر عادی نمک ZDDP به وجود آمده و می تواند ترکیبی از نوع (RO)<sub>3</sub>P=S باشد. سایر پیکها قابل بررسی نمی باشند.

پیک های ظاهر شده در ناحیه 103.74 و 100.54 ppm مربوط به ترکیب ZDDP می باشند. پیک های مربوط به ناحیه 96.86-97.15 ppm مربوط به ترکیبات اکسید شده ZDDP نظیر (RO)<sub>2</sub>-P(S)SR می باشند که معمولاً با کاهش شیف شیمیایی همراه هستند و پیک مربوط به ناحیه 9.73 و

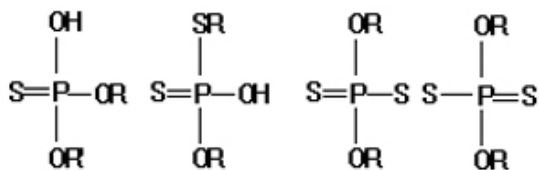


نمودار ۲- طیف FT-IR نمونه ZDDP-P-15-N<sub>2</sub> سنتز شده در آزمایشگاه





نمودار ۵- طیف FT-IR دی آلکیل دی تیو فسفریک اسید حاصل از کروماتوگرافی لایه نازک

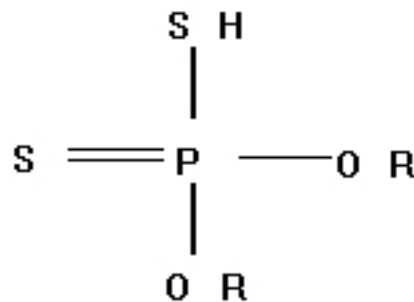


در این مرحله به منظور جداسازی ناخالصیهای ایجاد شده از روش های کروماتوگرافی لایه نازک و ستونی و همچنین استخراج استفاده شد. برای شناسایی این اجزاء از طیف سنجی FT-IR، FT-1HNMR و  $^{31}\text{P}$ -NMR استفاده شد.

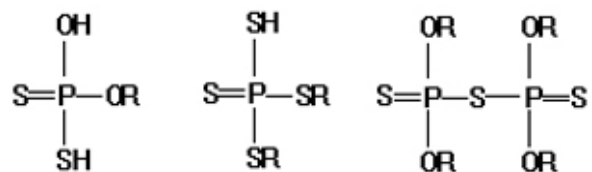
دی آلکیل دی تیو فسفریک اسید، در حلالهای هگزان، هپتان، استن، کلروفرم و اتانول محلول بوده و در آب نامحلول می باشد. از حلال کلروفرم به منظور کروماتوگرافی لایه نازک استفاده شد [۱۲]. در این شرایط ۴ لکه بر روی صفحه TLC ظاهر شد. لکه ۴ (بالاترین لکه) بدون لامپ UV قابل مشاهده و لکه ۱ و ۲ زیر نور UV قابل مشاهده بوده و لکه شماره ۳ که از نظر اندازه از سایر لکه ها بزرگتر می باشد در زیر نور UV قابل مشاهده نبوده و در مجاورت ید، قابل رویت شد. این لکه ها با کمک کروماتوگرافی ستونی جداسازی شده و از تک تک آنها طیف FT-IR گرفته شد. از بررسیهای این طیف

### شناسایی ناخالصی ها

محصول واکنش  $\text{P}_2\text{S}_5$  با مخلوط الکلها، ترکیب دی آلکیل دی تیو فسفریک اسید می باشد که دارای ساختمان شیمیایی زیر می باشد.



با بررسی های به عمل آمده مهمترین ترکیباتی که به عنوان محصول جانبی در این فرایند ایجاد می شوند به شرح زیر می باشند:



همین روش اندازه گیری شده است. pH مخلوط واکنش مرحله اول سنتر ZDDP برای نمونه های مختلف اسید حد واسط معادل ۲/۵-۱/۵ و برای محصول معادل ۶-۴ می باشد. طبق مطالعات به عمل آمده بهترین روشی که برای اندازه گیری آب موجود در نمونه ZDDP مورد تایید نیز قرار گرفته است، استفاده از روش استخراج آزو ترو پیک [۱۷] می باشد که از حلال بنزن، تولوئن یا زایلن استفاده می شود. در این پروژه میزان آب با همین روش اندازه گیری شده است. با این حال الکل های واکنش نداده ایجاد مزاحمت می کنند. روش کارل فیشر اصلاً مناسب نمی باشد چون مرکباتهای تولید شده در مراحل سنتر ZDDP به وسیله ید و معرف کارل فیشر به وسیله ZnO واکنش نداده در مرحله خنثی سازی مصرف می شوند و مقدار اندازه گیری شده آب بیش از میزان واقعی خواهد بود.

### نتایج و بحث

با انجام این پروژه عواملی نظیر میزان فعالیت  $P_2S_5$  مختلف، انواع مختلف ZnO، سرعت همزن، pH، فشار، ترتیب افزایش مواد به یکدیگر و حلالهایی نظیر هپتان و روغن پایه ۱۰ به عنوان رقیق کننده مرحله خنثی سازی، مورد ارزیابی قرار گرفتند که نتایج به دست آمده از این آزمایش ها به شرح زیر می باشد.

۱- با کاهش فعالیت  $P_2S_5$  درصد خلوص ZDDP افزایش می یابد. با استفاده از نمونه ۱- ZnO خلوص ZDDP از ۷۵/۱ به ۸۴/۰ درصد و برای ۳- ZnO و ZnO-P به ترتیب از ۷۳/۹ به ۷۸/۲ و ۷۵/۹ به ۸۰/۰ درصد افزایش می یابد.

۲- درصد خلوص ZDDP در حالتی که از نمونه  $P_2S_5$ -P (فعالیت معادل ۰/۸۲) و نمونه های مختلف ZnO استفاده شود، تغییر چندانی نمی کند در حالیکه وقتی از  $P_2S_5$  با فعالیت کمتر (معادل ۰/۴۷) استفاده شود، تفاوت نسبتاً چشمگیرتر شده و درصد خلوص ZDDP افزایش می یابد. همچنین ZnO-P فعال شده در شرایط یکسان نسبت به ZnO-P عادی، ZDDP با خلوص بالاتری، تولید می کند.

مشخص شد که لکه شماره ۲ نسبتاً خالص بوده و همان دی آلکیل دی تیوفسفیک اسید می باشد. طیف FT-IR لکه شماره ۲ در نمودار ۵ آمده است. پیک کوچک ظاهر شده در فرکانس  $1109\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوند کربونیل می شود که از استخراج جزئی ناخالصیهای موجود در سیلیکاژل با حلال، حاصل شده است. در طیف FT-IR مربوط به لکه های ۱ و ۳، پیک های ارتعاشی مربوط به پیوندهای C-H، P-O، P=S، P-S و تا حدودی S-H حضور داشتند و این طیفها در موقعیت مکانی پیکهای اصلی مشترک بودند. با توجه به اینکه نمونه های استاندارد این ناخالصیها در دسترس نبودند، بنابراین اظهار نظر در مورد حضور یا عدم حضور این ناخالصی ها نیاز به آزمایش های بیشتر و در اختیار داشتن این ناخالصی ها خواهد بود.

روش دیگر جداسازی این ناخالصیها، افزودن ۱۵۰ گرم محلول ۲۵٪ از سدیم بی کربنات به ۵۰ گرم اسید در دمای  $10^\circ\text{C}$  می باشد که به مدت ۲/۵ ساعت هم زده می شود. پس از تشکیل دو لایه، فاز آلی را که حاوی ناخالصی است جدا کرده و آنرا توسط سولفات منیزیم بدون آب خشک کرده و حلال آن را تبخیر می کنیم [۱۳]. باقیمانده به دست آمده، یک محلول ویسکوز و به رنگ زرد می باشد. با انجام کروماتوگرافی لایه نازک بر روی این محلول لکه ۲ کاملاً ناپدید شد [۱۴].

### روش اندازه گیری pH و آب در نمونه ساخته شده ZDDP

روشی که هم اکنون برای اندازه گیری pH نمونه ZDDP مورد استفاده قرار می گیرد و در مقالات به آن اشاره شده است [۱۵] به شرح زیر می باشد:

مقداری از نمونه ZDDP را داخل ظرفی ریخته و سپس محلولی از مخلوط ایزوپروپانول، تولوئن و آب به آن اضافه می شود. مخلوط حاصل را آنقدر بهم می زنند تا نمونه کاملاً حل شود. سپس pH مخلوط با استفاده از pH متر استاندارد اندازه گیری می شود [۱۶]. در این پروژه pH محلول ZDDP با



شده بالاتر می رود. با افزایش نسبت Zn/P از ۰/۹۳ به میزان ۱/۰۵ خلوص ZDDP افزایش می یابد به طوری که در مقادیر حدود ۱/۰۸ بالاترین خلوص حاصل می شود. با افزایش این نسبت به میزان ۱/۱۵، این درصد حفظ می شود. هنگامی که نسبت Zn/P از ۱/۱۵ بیشتر می شود، درصد خلوص ZDDP کاهش می یابد. این امر نشان می دهد که در حدود نسبت ۱/۰۵ خلوص ZDDP ماکزیمم شده در حالیکه در مقادیر پایین تر (۱ و کمتر از ۱) درصد خلوص ZDDP کاهش می یابد.

۷- چنانچه هر دو مرحله واکنش سنتز ZDDP در محیط هپتان انجام شود، حداکثر خلوص برای محصول حاصل می شود. درصد خلوص ZDDP در مرحله خنثی سازی که از روغن پایه به عنوان حلال استفاده می شود بیشتر از حالتی است که از این حلال در هر دو مرحله استفاده می شود. در مواقعی که از روغن پایه در مرحله اول استفاده می شود، به علت ویسکوز شدن محیط واکنش و تاثیر پذیری کمتر بین واکنش گر ها، شرایط نامناسب تری برای انجام واکنش مهیا می شود. درصد خلوص ZDDP با استفاده از هپتان در هر دو مرحله، کاهش می یابد.

### نتیجه گیری نهایی

از تعداد زیادی آزمایش های به انجام شده برای سنتز ZDDP، تعداد ۵ نمونه ساخته شده دارای بیشترین درصد خلوص برای ZDDP بود که عبارتند از ۸۷/۸، ۸۹/۸، ۸۸/۳، ۸۷/۱ و ۸۸/۸ درصد که شرایط واکنشهای مربوطه در جدول ۲ آمده است. با ارزیابی شرایط واکنش سنتز ZDDP مشخص شد که با به کار بردن روش اول برای ساخت ZDDP و استفاده از  $P_2S_5$  ساخت داخل (نمونه B) درصد خلوص ZDDP به میزان ۸۸/۳ و ۸۹/۸ درصد می رسد که در اولی گاز نیتروژن از ابتدای واکنش و در دومی بعد از پایان واکنش به مدت یک ساعت تزریق شده است. ملاحظه می شود که وقتی گاز نیتروژن از ابتدا تزریق می شود، خلوص کمی کاهش می یابد که علت آن می تواند خروج الکلها از سیستم واکنش باشد.

۳- یکی دیگر از عواملی که می تواند در راندمان و خلوص ZDDP موثر باشد دور همزن است. به همین دلیل واکنشهایی در سرعت های ۳۰۰، ۴۰۰، ۶۰۰، ۸۰۰ و ۹۰۰ دور در دقیقه انجام شد که خلوص اسید حاصله با بالا رفتن سرعت همزن افزایش یافت که علت آن افزایش تعداد برخوردهای ذرات جامد  $P_2S_5$  و ZnO با واکنش گر ها و همچنین دفع سریع حرارت موضعی حاصل شده بر اثر انجام واکنش می باشد که منجر به پخش حرارت تولید شده در کل سیستم گشته و مانع از تجزیه ZDDP و ایجاد ناخالصی های دیگر می شود.

۴- با افزایش pH به میزان ۶ خلوص ZDDP نیز بایستی افزایش یابد. در آزمایش های به عمل آمده این ارتباط در همه موارد به طور موازی پیش نمی رود. با اینحال با افزایش pH از ۳/۶ به بالا خلوص ZDDP به طور مرتب افزایش می یابد، به طوریکه در pH های بالاتر این افزایش ادامه می یابد. افزایش pH نشان دهنده انجام کاملتر واکنش خنثی سازی می باشد. لازم به توضیح است که ارزیابی خلوص نمونه های اسید حد واسط و ZDDP بر اساس مقدار pH، هنگامی می تواند قابل اطمینان باشد که تمامی ناخالصی ها نظیر  $H_2S$  و ترکیبات دیگر سولفور و فسفر که تاثیر زیادی بر روی pH می گذارند از نمونه جدا شوند.

۵- یکی دیگر از عامل های ارزیابی شده، فشار است. با اعمال فشاری معادل ۱/۸ psi علاوه بر فشار اتمسفریک، درصد خلوص ZDDP کاهش می یابد. از آنجایی که در مرحله اول واکنش ساخت اسید حدواسط گاز  $H_2S$  متصاعد می شود، بنابراین هر عاملی که خروج این گاز را کند کند، واکنش را به سمت تشکیل مواد اولیه هدایت خواهد کرد. در مجموع افزایش فشار، سبب کاهش در راندمان و خلوص ZDDP می شود.

۶- نسبت مقدار Zn/P در مرحله خنثی سازی، ملاکی از پیشرفت واکنش است، بنابراین هر قدر این نسبت به میزان تئوری یعنی ۱/۰۵ نزدیکتر شود، نشان دهنده کامل شدن واکنش خنثی سازی بوده و در نتیجه خلوص ZDDP تشکیل

روش سوم درصد خلوص ZDDP به ۸۸/۸ درصد می رسد. لازم به توضیح است که درصد ناخالصی ها برای هر یک از واکنش ها معادل اختلاف عدد ۱۰۰ و درصد خلوص محصول می باشد.

اگر چنانچه کاهش الکل در نظر گرفته شود و مقدار کم شده به سیستم برگردانیده شود، راندمان واکنش افزایش یافته و خلوص ZDDP بالاتر می رود. در مواقعی که الکلها در دو نوبت و به میزان  $\frac{1}{3}$  و  $\frac{2}{3}$  مقدار کل، استفاده می شوند درصد خلوص ZDDP به ترتیب ۸۷/۸ و ۸۷/۱ درصد می شود. در

جدول ۲- شرایط واکنش برای سنتز ZDDP با بهترین درجه خلوص

ردیف	۱	۲	۳	۴	۵
شماره نمونه	ZDDP4-1/3	ZDDP-P-15	ZDDP-P-15-N <sub>2</sub>	ZDDP-P-15-1/3	ZDDP11-2
روش آزمایش	۲	۱	۱	۲	۳
سرعت همزن (دور در دقیقه)	۶۰۰	۶۰۰	۶۰۰	۶۰۰	۶۰۰
نوع	P	B	B	B	P
P <sub>2</sub> S <sub>5</sub> فعالیت (°C/min.)	۰/۸۲	۱/۱۴	۱/۱۴	۱/۱۴	۰/۸۲
نوع ZnO	P	P	P	P	P
هیپتان wt%					۸۲
در سوسپانسیونی از P <sub>2</sub> S <sub>5</sub> -P					
در سوسپانسیونی از ZnO-P					۷۵
ZDDP محلول pH	۳/۸۴	۳/۸	۴/۰۱	۴/۳۵	۳/۷۸
اندازه گیری عناصر wt%					
S	۱۸/۱	۱۹/۴			۱۹/۰
P	۹/۴	۹/۵			۹/۹
Zn	۱۰/۲	۱۱/۰			۱۰/۷
نسبت Zn/P	۱/۰۸	۱/۱۵			۱/۰۸
خلوص ZDDP (wt%)	۸۷/۸	۸۹/۸	۸۸/۳	۸۷/۱	۸۸/۸

## منابع

- [1] Ulmann, Vol.15, 235.
- [2] Grant E. Russel, Organic phosphorus compounds, Stanford Research Institute, California, report No. 113, P73-98, April 1977.
- [۳] مجله تحقیق کاربردی شماره ۱۲ و ۲۶ پاییز ۱۳۷۶.
- [4] R. M. Mortier, Blackie, chemistry and technology of lubricants Academic and professional, first ed. 131-132, 1995.
- [5] US patent office. 3,361,668, Jan. 2, 1968.
- [6] M. C. Demarcy, Ind. Eng. Chem., Res., 30, 1906, 1991.
- [7] S. Robota, U.S. patent 3,023,086, Feb. 27, 1962.
- [8] J. H. Brown, M.W. Mead, Ger. Patent, 1,171,883, Jun., 11, 1964.
- [9] Colclough, process for the preparation of dithiophosphoric acids, US patent 5,739,089, April 14, 1998.
- [۱۰] امیر ناصر احمدی، فلورا شایق و همکاران، بهینه سازی انتخاب منعقد کننده مناسب جهت فیلتراسیون ZDDP و سنتز ZDDP، پژوهشگاه صنعت نفت، ۱۳۷۶.
- [11] Ashford, J. appl. Chem., 15, April, 1965, P,170.
- [12] Journal of the Society of Tribologists and Lubrication Engineers, P.23-25, April, 1999.
- [13] Ashford et al, J. appl. Chem., 15, April, 1965, P.170.
- [14] Marshall, G.L, Petro. Analysis, 1981, P.409-21.
- [15] Sabol, Albert R., Petrollis, Ammonia catalyzed preparation of zinc dihydrocarbyl dithiophosphates, US patent, 4,377,527, March 22, 1983.
- [16] American standard test method, ASTM-D664.
- [17] Determination of water content of petroleum products distillation method, ASTM-D 95-9.