การเตรียมสารประกอบโลหะไดไธโอฟอสเฟตจากไอโซเอมิลแอลกอฮอล์ เพื่อเป็นสารต้านออกซิเดชันในน้ำมันหล่อลื่น

นางสาว สุภาวดี รักจิตต์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2540

ISBN 974-638-943-2

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

PREPARATION OF METAL DITHIOPHOSPHATES FROM ISOAMYL ALCOHOL AS LUBRICANT ANTIOXIDANTS

Miss Supawadee Rakchitt

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
Program of Petrochemistry and Polymer Science
Graduate School
Chulalongkorn University
Academic Year 1997

ISBN 974-638-943-2

Thesis Title	PREPARATION OF METAL DITHIOPHOSPHATES FROM ISOAMYL ALCOHOL AS LUBRICANT ANTIOXIDANTS
By	Miss Supawadee Rakchitt
Department	Petrochemistry and Polymer Science
Thesis Advisor	Associate Professor Sophon Roengsumran, Ph.D.

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree.

..... Dean of Graduate School

(Professor Supawat Chutivongse, M.D.)

Thesis committee

..... Chairman

(Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D.)

..... Thesis Advisor

(Associate Professor Sophon Roengsumran, Ph.D.)

..... Member

(Assistant Professor Amorn Petsom, Ph.D.)

..... Member

(Assistant Professor Wimonrat Trakarnpruk, Ph.D.)

..... Member

(Tirayut Vilaivan, Ph.D.)

สุภาวดี รักจิตต์ : การเตรียมสารประกอบโลหะไดไธโอฟอสเฟตจากไอโซเอมิลแอลกอฮอล์เพื่อเป็นสารต้านการออกซิเดชันในน้ำมันหล่อลื่น (PREPARATION OF METAL DITHIOPHOSPHATES FROM ISOAMYL ALCOHOL AS LUBRICANT ANTIOXIDANTS) อ.ที่ปรึกษา : รศ. ดร. โสภณ เริงสำราญ, 75 หน้า. ISBN 974-638-943-2.

งานวิจัยนี้ได้สังเคราะห์โลหะไดไธโอฟอสเฟต (MDDP) ชนิดใหม่ที่มีสมบัติเป็นสารต้านออกซิเดชัน ซึ่งการสังเคราะห์นั้นทำได้โดยใช้ปฏิกริยาสองขั้นตอน ขั้นแรกสังเคราะห์กรดไดอัลคิลฟอสฟอโรไดไธโออิก (DPDA) จากปฏิกริยาระหว่าง P_2S_5 กับแอลกอฮอล์ชนิดต่างๆ ได้แก่ บิวทานอล, 2-เอธิลเฮกซานอล, ออกทานอล และ ไอโซเอมิลแอลกอฮอล์ ในขั้นที่สองได้นำ DPDA ที่สังเคราะห์ได้ในขั้นแรกไปทำปฏิกริยากับโลหะออกไซด์ ได้แก่ ซิงค์ออกไซด์, คอปเปอร์(II)ออกไซด์, แคลเซียมออกไซด์และ แมกนีเซียมออกไซด์ แล้วได้ผลิตภัณฑ์เป็น MDDP โดยในการสังเคราะห์ MDDP ด้วยวิธีนี้ เฉพาะการสังเคราะห์ซิงค์ไดไธโอฟอสเฟต (ZDDP) และ คอปเปอร์ไดไธโอฟอสเฟต (CuDDP) จะให้ผลผลิตสูง ส่วน MDDP จากโลหะออกไซด์ชนิดอื่น จะให้ผลผลิตต่ำ ผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้นำมาทดสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิค FT-IR, ^{13}C-NMR, EA และ XRF ส่วนการทดสอบสมบัติการต้านออกซิเดชันของผลิตภัณฑ์ในน้ำมันหล่อลื่นนั้น ได้ทำการทดสอบโดยใช้เทคนิค TGA ซึ่งพบว่า CuDDP ที่สังเคราะห์ได้ชนิดใหม่นี้ มีสมบัติต้านการออกซิเดชันในน้ำมันหล่อลื่นได้ดีกว่า ZDDP ที่มีขายในเชิงพาณิชย์.

ภาควิชา .....
สาขาวิชา .....นิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์.....
ปีการศึกษา .....2540.....

ลายมือชื่อนิสิต .....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

C827681 : MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE
KEY WORD: DITHIOPHOSPHATE / LUBRICATING ADDITIVE / LUBRICANT ANTIOXIDANT
SUPAWADEE RAKCHITT : PREPARATION OF METAL DITHIOPHOSPHATES FROM ISOAMYL ALCOHOL AS LUBRICANT ANTIOXIDANTS. THESIS ADVISOR : ASSOC. PROF. SOPHON ROENGSUMRAN, Ph.D. 75 pp. ISBN 974-638-943-2.

The purpose of this study was to synthesize the novel metal dithiophosphate (MDDP) which had anti-oxidation property. The MDDP was synthesized by two-step reaction. First, dialkyl phosphorodithioic acid (DPDA) was prepared by reacting P_2S_5 with various alcohol; n-butanol, 2-ethyl hexanol, n-octanol and isoamyl alcohol. Second, the synthesized DPDA in the first step was reacted with metal oxides; ZnO, CuO, CaO and MgO, to produce MDDP. In this method, zinc dithiophosphates (ZDDP) and copper dithiophosphates (CuDDP) were produced with high yields but MDDP from other metal oxides were produced with low yields. The products were characterized by FT-IR, ^{13}C-NMR, EA and XRF. Anti-oxidation property of products in lubricating oil were studied by TGA. The results suggest that the novel CuDDP had better anti-oxidation property than the commercial ZDDP.

ภาควิชา..... ลายมือชื่อนิสิต.....

สาขาวิชา สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....

ปีการศึกษา 2540 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

ACKNOWLEDGEMENTS

The author wishes to express deepest gratitude to her advisor, Associate Professor Sophon Roengsumran, Ph.D., for being generous, understanding and encouraging throughout the course of this research. Special thanks are also offered to Assistant Professor Amorn Petsom, Ph.D. for his generous guidance and helpfulness.

In addition, she is grateful to Associate Professor Supawan Tantayanon, Ph.D. , and Assistant Professor Wimonrat Trakarnpruk, Ph.D., serving as chairman and members of his thesis committee, respectively, for their valuable comments.

She appreciates the help with NMR and FT-IR experiments from the Chemistry Department, Chulalongkorn University.

The author would like to express her gratitude to her family for their support throughout her entire education. And thanks also are due to everyone who has contributed suggestions and support during this research.

CONTENTS

	Page
ABSTRACT IN THAI	iv
ABSTRACT IN ENGLISH	v
ACKNOWLEDGMENTS	vi
CONTENTS	vii
LIST OF TABLES	ix
LIST OF FIGURES	x
ABBREVIATIONS	xi
CHAPTER I : INTRODUCTION	1
Objective and Scope of the Research	2
CHAPTER II : THEORETICAL CONSIDERATIONS	3
2.1 Oxidation of based lubricants	3
2.1.1 Auto-oxidation of hydrocarbons	3
2.1.1.1 Oxidation of hydrocarbons at low temperature	3
2.1.1.2 Oxidation of hydrocarbons at high temperature	11
2.1.1.3 Metal catalyzed auto-oxidation of hydrocarbons	15
2.2 Antioxidant of lubricating oil	18
2.2.1 Radical scavengers	18
2.2.2 Hydroperoxide decomposers	18
2.2.3 Multifunctional additives	19
2.2.3.1 Zinc dithiophosphates (ZDDP)	19
2.2.3.2 Organomolybdenum compounds	19
2.2.3.3 Overbased phenates and salicylate	19

Page

2.2.3.4 Sulfur/nitrogen and sulfur/phosphorus compounds 19

2.3 Zinc dithiophosphates and metal dithiophosphates 20

2.3.1 Reaction mechanism 20

2.3.2 Synthesis 23

2.4 Isoamyl alcohol 24

2.4.1 Physical properties 24

2.4.2 Chemical properties 25

2.4.3 Uses 25

2.4.4 Storage and transportation 25

2.5 Previous works..... 26

CHAPTER III : EXPERIMENT..... 28

3.1 Chemicals..... 28

3.2 Apparatus and Instruments..... 29

3.3 Procedures..... 31

3.4 Characterization..... 33

CHAPTER IV : RESULTS AND DISCUSSIONS..... 35

4.1 DPDA Synthesis from isoamyl alcohol 35

4.2 Synthesis of metal dithiophosphates (MDDP)..... 39

4.3 Synthesis of MDDP with various alcohol..... 41

4.4 Product Characterization 43

4.5 Performance evaluation of products 46

CHAPTER V : CONCLUSION..... 48

REFERENCES..... 49

APPENDICES..... 53

VITA 75

LIST OF TABLES

Table *Page*

2.1 Structure activity dependency of ZDDP 21

3.1 Various conditions for preparation DPDA 32

4.1 Percent Yield of DPDA with various molar ratios of isoamyl alcohol and P_2S_5 36

4.2 Percent Yield of DPDA from reaction with various temperatures..... 37

4.3 Percent Yield of DPDA from reaction with various reaction time..... 38

4.4 Percent Conversion of MDDP with various metal oxides..... 39

4.5 Percent Conversion of MDDP with various molar ratios of metal oxide and DPDA 40

4.6 Percent Yield of DPDA with various alcohols..... 42

4.7 Percent Conversion of MDDP with various alcohols..... 42

4.8 Characteristic of MDDP..... 43

4.9 IR characterization of various MDDP..... 44

4.10 TAN of products in mg KOH/g of MDDP..... 45

A3 Percent Composition of products 62

LIST OF FIGURES

Figure *Page*

2.1 Influence of hydroperoxide concentration on the rate of oxygen uptake over time 9

2.2 Model of lubricant degradation under high temperature condition..... 14

2.3 Increase of hydroperoxide concentration under the influence of $Fe(OOCC_7H_{15})_3$ 16

2.4 Influence of copper stearate on the oxidation rate of the iron strearate (0.5 %) catalyzed oxidation of tetralin 17

3.1 A Dean-Stark trap 30

4.1 The synthesis of DPDA 35

4.2 The effect of molar ratio of isoamyl alcohol and P_2S_5 36

4.3 Percent Yield of DPDA vs molar ratio of alcohol : P_2S_5 37

4.4 Percent Yield of DPDA in reaction with various reaction time 38

4.5 The synthesis of MDDP 39

4.6 Percent Conversion vs molar ratio of metal oxide and DPDA..... 41

4.7 Antioxidant performance of MDDP 47

A1-1 FT-IR Spectrum of ZDDP from isoamyl alcohol 54

A1-2 FT-IR Spectrum of ZDDP from n-butanol..... 54

A1-3 FT-IR Spectrum of ZDDP from 2-ethyl hexanol..... 55

A1-4 FT-IR Spectrum of CuDDP from n-octanol..... 55

A1-5 FT-IR Spectrum of CuDDP from isoamyl alcohol 56

A1-6 FT-IR Spectrum of CuDDP from n-butanol..... 56

A1-7 FT-IR Spectrum of CuDDP from 2-ethyl hexanol..... 57

A1-8 FT-IR Spectrum of CuDDP from n-octanol..... 57

A2-1 ^{13}C-NMR Spectrum of ZDDP from isoamyl alcohol..... 58

A2-2 ^{13}C-NMR Spectrum of ZDDP from n-butanol..... 58

A2-3 ^{13}C-NMR Spectrum of ZDDP from 2-ethyl hexanol..... 59

LIST OF FIGURES (Continued)

Figure *Page*

A2-4 ^{13}C-NMR Spectrum of ZDDP from n-octanol..... 59
A2-5 ^{13}C-NMR Spectrum of CuDDP from isoamyl alcohol..... 60
A2-6 ^{13}C-NMR Spectrum of CuDDP from n-butanol.....60
A2-7 ^{13}C-NMR Spectrum of CuDDP from 2-ethyl hexanol..... 61
A2-8 ^{13}C-NMR Spectrum of CuDDP from n-octanol.....61
A4-1 Thermogram of pure lubricating based oil 64
A4-2 Thermogram of lubricating based oil with 0.5% ZDDP..... 65
A4-3 Thermogram of lubricating based oil with 1% ZDDP..... 66
A4-4 Thermogram of lubricating based oil with 1.5% ZDDP..... 67
A4-5 Thermogram of lubricating based oil with 2% ZDDP 68
A4-6 Thermogram of lubricating based oil with 0.5% CuDDP..... 69
A4-7 Thermogram of lubricating based oil with 1% CuDDP 70
A4-8 Thermogram of lubricating based oil with 1.5% CuDDP..... 71
A4-9 Thermogram of lubricating based oil with 2% ZDDP..... 72
A4-10 Thermogram of lubricating based oil with 7.7% commercial ZDDP.. 73

ABBREVIATION

ZnDTP or ZDDP	=	Zinc dialkyldithiophosphate
CuDDP	=	Copper dialkyldithiophosphate
DPDA or DPTA	=	Dialkyl dithiophosphoric acid
MDDP	=	Metal dialkyldithiophosphates
EP	=	Extreme pressure
dtp	=	Dialkyldithiophosphoryl
EA	=	Elemental analysis
XRF	=	X-ray Fluorescence
IR	=	Infrared spectrophotometer
TGA	=	Thermogravimetric analysis