

модифицированных гуминовыми кислотами.

Рассмотрены практические аспекты использования производных бурых углей в виде гуминовых кислот для модификации биопластиков и полимерных гидрогелей. Доказана высокая перспективность и эффективность использования гуминовых кислот в процессах модификации полимерных материалов разной природы. Отмечается, что гуминовые кислоты оказывают специфическое влияние на процессы образования упорядоченной структуры в полимерах, что обусловлено разной природой и характеристиками гуминовых веществ: степенью метаморфизма исходного угля, выходом летучих веществ и содержанием кислорода. В результате проведенных исследований были получены полимерные гидрогели на основе желатина с повышенной степенью набухания, а также упаковочные биопленки на основе поливинилового спирта и гидроксипропилметилцеллюлозы с антибактериальными свойствами. Установлено, что модификация полимерных гидрогелей на основе желатина гуминовыми кислотами позволяет получить полимерные гидрогели с повышенной степенью набухания и придать им антибактериальные свойства. Это подтверждается данными по показателю «время появления плесени». Показано, что модификация биопленок на основе гидроксипропилметилцеллюлозы гуминовыми кислотами позволяет получить прочные водорастворимые пленки с антибактериальными свойствами для использования в качестве упаковочных материалов для сухих пищевых продуктов с удлиненным сроком хранения. Также в работе представлены разработанные технологические схемы получения упомянутых материалов. Приведена предварительная оценка экономической эффективности разработанных материалов, модифицированных гуминовыми кислотами, которая доказывает достаточную рентабельность.

Ключевые слова: гуминовые кислоты, модификация, полимерные гидрогели, биопленки, экономическая эффективность.

Автор для переписки Д. В. Мирошниченко, e-mail: dvmir79@gmail.com

DOI: 10.31081/1681-309X-2022-0-2-21-28

Спеціальність 102, 161. УДК: 665.733.038.3:54

ЗАСТОСУВАННЯ 1,3-ДИФЕНІЛТРИАЗЕНА ЯК АНТИДЕТОНАЦІЙНОЇ ПРИСАДКИ ДО АВТОМОБІЛЬНИХ БЕНЗИНІВ

© О. В. Троценко¹, А. Б. Григоров²

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», 61002, м. Харків, вул. Кирпичова, 2, Україна

¹ Троценко Олександр Володимирович, аспірант кафедри технології переробки нафти, газу та твердого палива (ТПНГТП), e-mail: trocenko.alexandr@gmail.com

² Григоров Андрій Борисович, докт. техн. наук, проф. кафедри ТПНГТП; e-mail: grigorovandrey@ukr.net

В статті надано аналіз наявних уявлень щодо механізму дії антидетонаційних присадок, котрі на сьогоднішній день широко застосовуються в автомобільних бензинах. Розглянуто найімовірніші реакції, які протікають з вуглеводнями паливно-повітряної суміші при її потраплянні до камери згоряння двигуна внутрішнього згоряння. Означені реакції, головним чином, репрезентовано крекінгом з утворенням активних радикалів, які в свою чергу вступають у реакції окиснення киснем повітря. Утворенні таким чином гідропероксиди приймають участь в ланцюгових реакціях окиснення, що сприяє виникненню ефекту детонаційного згоряння паливно-повітряної суміші.

З огляду на ці реакції, як антидетонаційну присадку до автомобільних бензинів запропоновано використовувати 1,3-дифенілтріазен, який входить до класу діазосполук. Принцип антидетонаційної дії цієї речовини полягає, насамперед, в можливості її термічного розкладання в діапазоні температур 130-160 °С. При цьому будуть утворюватися азот, радикали фенілу і аніліну. Радикал фенілу, який є однією з найнестабільніших частинок, через свою підвищену реакційну здатність миттєво реагує з найбільш активними радикалами палива: атомарним воднем; метильним і гідроксильним радикалами. При цьому велика імовірність утворення серед продуктів подібних взаємодій молекулярного вод-

ню, толуолу та фенолу. Це стабільні сполуки, які не здатні продовжувати та підтримувати ланцюгові реакції окиснення, що виникають при згорянні паливно-повітряної суміші в камері згорання двигуна.

Таким чином, у зоні реакції за безпосередньої участі фенільних радикалів відбувається зниження концентрації радикалів-ініціаторів ланцюгових окисних реакцій, що веде до обриву ланцюга. Також, дуже позитивним моментом від використання 1,3-дифенілтріазену є те, що цю речовину можливо використовувати у композиції зі спиртами або з метил-трет-бутиловим ефіром у прямогінних бензинових фракціях нафти, їх суміші з фракціями каталітичного крекінгу та риформінгу. Використання запропонованої добавки у складі автомобільних бензинів повністю відповідає вимогам стандарту екологічної безпеки Євро-5.

Ключові слова: бензин, детонаційна стійкість, присадки, 1,3-дифенілтріазен, крекінг, окиснення, радикали, двигун внутрішнього згорання.

Автор для листування: А. Б. Григоров, e-mail: grigorovandrey@ukr.net

Сучасні двигуни внутрішнього згорання, що характеризуються високими ступенями стиснення, висувають жорсткі вимоги до детонаційної стійкості палив, що споживаються. Як відомо, детонація – це спонтанне вибухове займання паливно-повітряної суміші, що відбувається у двигуні внутрішнього згорання (ДВЗ) [1, 2].

Одним із найефективніших засобів підвищення детонаційної стійкості бензинів є введення різноманітних добавок – антидетонаторів. Принцип дії будь-якого антидетонатора полягає у недопущенні вибухового розкладання продуктів передполум'яного окиснення автомобільних бензинів, що відбувається до початку робочого згорання паливно-повітряної суміші в ДВЗ. Причому в камерах згорання ДВЗ температура досягає більше 2000 °С [3, 4]. Вуглеводні, що є основою будь-якого бензину, у надлишку кисню і за зазначеної температури починають окиснюватися з утворенням великої кількості пероксидів, які, будучи хімічно нестійкими, здатні розкладатися з вибухом.

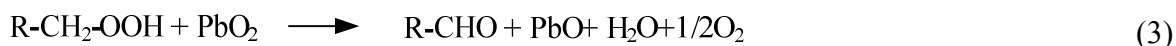
Детонаційний режим згорання палива в ДВЗ зазвичай пов'язують з бурхливим спонтанним розкладанням алкілпероксидів, коли їх концентрація в суміші перевищує деяке гранично допустиме значення. Це призводить до самозаймання та вибуху паливно-повітряної суміші [5, 6].

Механізм дії більшості відомих присадок-антидетонаторів заснований на перериванні ланцюгових реакцій окиснення вуглеводнів бензину шляхом хімічної взаємодії з радикалами та проміжними продуктами, що беруть участь у ланцюгових реакціях.

Мета даного дослідження – визначити механізм дії 1,3-дифенілтріазена як антидетонаційної присадки до автомобільних бензинів.

Наразі існує ряд робіт, присвячених вивченню антидетонаційних властивостей різних присадок, проте механізми реакцій, що протікають у присутності цих антидетонаторів, повністю не встановлено. Наприклад, при використанні тетраетилсвинцю (ТЕС) як антидетонаційної присадки до бензинів вважають, що в камері згорання утворюються ультрадисперсні (15-30 мкм) частинки діоксиду свинцю, які послідовно в кілька стадій реагують з алкілпероксидами, руйнують їх, переводячи в стабільні продукти окиснення.

Таким чином, зменшується концентрація найбільш нестійких гідрпероксидів у паливно-повітряній суміші, що, у свою чергу, сприяє зниженню ймовірності виникнення детонаційного режиму згорання. Нижче представлено загальноприйнятту послідовність хімічних реакцій, що протікають за участю ТЕС [7, 8].



Аналогічні реакції можуть відбуватися з іншими сполуками металів. Однак при цьому не отримує пояснення той факт, що деякі метали (наприклад, германій, хром) часто виступають як продетонатори. З цих позицій важко також пояснити підвищену антидетонаційну дію лужних металів.

Ароматичні аміни, які дозволені в ряді країн і використовуються в даний час як антидетонаційні присадки, на думку ряду авторів [9-11], також руйнують гідрпероксидні радикали. Вважається, що реакція гідрпероксидів з амінами надзвичайно складна і безумовно включає попереднє утворення радикалів [9].

У роботі [10, 11] зроблено спробу пояснити механізм дії ароматичних амінів, який, на думку авторів, полягає у обриві процесу радикального окиснення вуглеводнів палива за допомогою взаємодії з радикалами водню, донором яких є молекули ароматичних амінів.

Були досліджені як високооктанові добавки N-метиланілін та м-толуїдин та встановлено, що додавання останнього до базового палива призводить до більшої стійкості до детонації, яка виражена в пунктах октанового числа (ОЧ) порівняно з N-метиланіліном. На думку авторів роботи, антидетонаційний ефект амінів зумовлює наявність атомів водню, пов'язаних з атомом азоту [11]. Молекули амінів з великою кількістю атомів водню в аміногрупі виявляють більш високі антидетонаційні властивості а молекули, що не містять такі атоми водню, антидетонаційними властивостями практично не володіють



Наведені дані перебувають у суперечності з роботою [14], де йдеться про прискорення процесу окиснення вуглеводнів внаслідок реакцій взаємодії амінів з гідропероксидами.

Досить спірними виглядають уявлення авторів щодо механізму дії амінів, який полягає в тому, що присадки-пастки для радикалів-проторів уповільнюють передполум'яні реакції і, тим самим, переключають режим розвитку ланцюгів з гілки, що веде до детонації, на гілку стаціонарного процесу [15]. При цьому зниження активності радикалів-проторів відбувається шляхом зв'язування їх водневими зв'язками або за допомогою іон-дипольної взаємодії між молекулами аміну та зарядами у структурі радикала-протору.

Таким чином, виявляються великі труднощі у вивченні механізму впливу антидетонаційних присадок до бензинів. Вони обумовлені не тільки складністю і багатокомпонентністю складу бензинів, що мають одне й те саме ОЧ, а й різною антидетонаційною дією однієї і тієї ж присадки в бензинах, що характеризуються різними ОЧ.

У зв'язку з цим, враховуючи складність досліджуваного питання, нами було прийнято і сформульовано деякі вихідні



Важливим моментом є те, що реакція розкладання 1,3-дифенілтріазена відбувається з однаковою швидкістю у широкому діапазоні температур [19].

Застосування зазначеної добавки дозволяє підвищити ОЧ палив до 95 і вище, знизити токсичність продуктів згоряння, одночасно покращити антикорозійні та деякі інші властивості палив, що робить цю добавку універсальною. Цю добавку можна використовувати у композиції зі спиртами або з метилтрет-бутиловим ефіром (МТБЕ) у прямогінних бензинових

[12, 13]. Були також спроби встановити кореляцію між енергією дисоціації зв'язку N-H у молекулах амінів з їх антидетонаційними властивостями. Так, різниця в антидетонаційній ефективності аналізованих амінів (м-толуїдину і N-метиланіліну) полягає в наявності двох атомів водню в молекулі м-толуїдину, пов'язаних з атомом азоту. Молекула N-метиланіліну містить один такий атом. При високих ступенях стиснення та підвищеній температурі в циліндрах ДВЗ створюються сприятливі умови для дисоціації обох зв'язків N-H в молекулі м-толуїдину, отже, для досягнення значно більшої концентрації радикалів водню (H•), здатних зупинити детонаційний розвиток процесу. Для прикладу наводимо схему спрощеного механізму дії N-метиланіліну паливно-повітряної суміші, який дають автори в роботі [13].

уявлення, які були багаторазово доведені попередніми дослідниками. Ми виходили з наступних позицій:

1. При стисканні паливно-повітряної суміші в циліндрах ДВЗ первинними є реакції крекінгу вуглеводнів палива з утворенням радикалів, вторинними (наступними) – реакції окиснення радикалів [16-18].

2. Всі реакції окиснення вуглеводнів протікають по ланцюговому вільнорадикальному механізму з урахуванням реакційної здатності та стабільності вихідних сполук та всього ланцюга проміжних продуктів [17, 18].

У цій роботі ми спробували пояснити механізм дії 1,3-дифенілтріазена (брутто-формула C₁₂H₁₁N₃), нещодавно запропонованого нами як багатофункціональної присадки до моторних палив.

Антидетонаційні властивості 1,3-дифенілтріазена засновані на реакції розкладання його при нагріванні до 130-160 °C виділенням азоту та утворенням реакційноздатних радикалів [19], які забезпечують процес рівномірного згоряння вуглеводнів палива і запобігають передчасному самозайманню горючої суміші. Механізм процесу розглянуто нижче. Реакція розкладання 1,3-дифенілтріазена протікає за схемою:

фракціях нафти, їх суміші з фракції каталітичного крекінгу та риформінгу.

Використання запропонованої добавки у складі автомобільних бензинів не повинне призводити до збільшення фактичних смол та повністю відповідає вимогам стандарту екологічної безпеки Євро-5 [20].

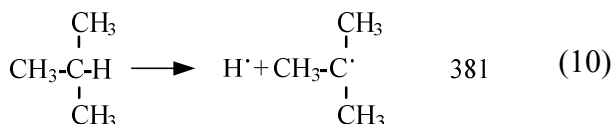
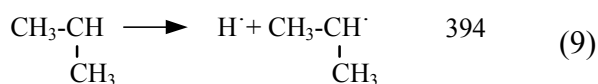
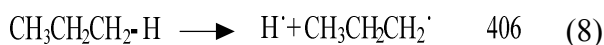
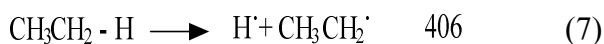
Приступаючи до розгляду механізму реакцій, що протікають за безпосередньою участю 1,3-дифенілтріазена, ми виходили з того, що, потрапляючи до ДВЗ, вуглеводні палива всіх

класів майже миттєво піддаються крекінгу. Первинними продуктами крекінгу компонентів бензину є радикали.

Органічні радикали, як відомо, мають незаповнену електронну оболонку, а їх висока реакційна здатність пояснюється прагненням придбання електрона, який буде необхідний створення стійкого октету. У радикалах може відбуватися делокалізація електронної дефіцитності, що пояснюється взаємодією неспареного електрона з електронами кратних зв'язків. Це призводить до підвищення їхньої стабільності [21].

Реакційна здатність радикалів тісно пов'язана з їх стійкістю: що стабільніше радикал, то більш специфічні його реакції. У надлишку кисню повітря вуглеводневі радикали починають окиснюватися. Швидкість окиснення радикалів і склад одержуваних продуктів значною мірою залежить від структури радикалів та їх стабільності. Відомо, що чим стійкішим є вільний радикал, тим менше енергії активації необхідно для його формування і тим швидше він утворюється [21].

Нижче наведено значення енергії дисоціації зв'язків атомів водню з вуглецевим скелетом молекул різної будови для реакцій, що йдуть з утворенням вільних радикалів (КДж/моль) [22].



Наведені значення енергії дисоціації зв'язків підтверджують той факт, що найбільшою стійкістю відрізняється третинний радикал. Йому поступаються вторинний та первинний радикали. Найнестабільнішим є метильний радикал ($-\text{CH}_3$).

До утворення вільних радикалів призводить також гомолітичний розрив С-С зв'язків молекул вуглеводнів, що каталізується дією високої температури.

Розглянемо головні напрямки реакцій крекінгу за участю основних вуглеводневих компонентів будь-якого бензину: алканів, циклоалканів (нафтенів) та ароматичних вуглеводнів.

При термічному розпаді алканів палива спостерігається закономірне падіння температури деструкції, а отже, зменшення термічної стабільності граничних вуглеводнів, що існує в ряді C_5 – C_{10} . При цьому всі алкани з розгалуженим вуглецевим скелетом мають більшу стабільність у порівнянні з ізомерами нормальної будови. Розрив розгалужених вуглецевих ланцю-

гів алканів іде переважно з утворенням перш за все третинних, а потім вже вторинних радикалів.

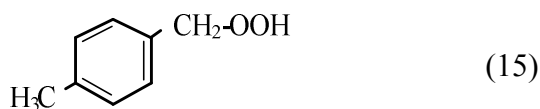
Ненасичені вуглеводні (алкени) можуть бути присутніми в паливах для ДВЗ у незначних кількостях, проте вони завжди утворюються в жорстких умовах при розпаді вуглеводнів інших класів. Механізм розпаду алкенів, як і алканів, має ланцюгової характер. Крекінг алкенів відбувається у напрямку утворення найбільш стійких радикалів алільного типу або стабільних молекулярних сполук. Інші вуглеводні, що входять до складу бензинових фракцій, відносяться до класу нафтоених та ароматичних.

Термічні перетворення нафтоених вуглеводнів є реакції деалкілування (укорочення бічних аліфатичних ланцюгів) і дегідрування циклів з подальшим розпадом їх на олефін і парафін. Реакція деалкілування аналогічна розпаду алканів нормальної будови. Вона також відбувається за ланцюговим механізмом. Термічна стійкість бічних аліфатичних ланцюгів значно нижча за стійкість циклів. Тому розщеплення ланцюгів є основним напрямом первинного розпаду алкілнафтенів різної будови. При досить довгому вуглецевому ланцюзі бічного заступника розщеплення відбувається переважно посередині ланцюга.

Ароматичне бензольне кільце є дуже стабільним утворенням. Ароматичні вуглеводні з довгими бічними вуглецевими ланцюгами також зазнають термічне деалкілування з проміжним утворенням найбільш стабільних радикалів, тому в результаті такого типу реакцій утворюються, головним чином, монометиловані ароматичні вуглеводні – найстійкіші сполуки цього ряду.

Першою стадією окиснення вуглеводневих радикалів палива є приєднання молекулярного (триплетного) кисню. З більшістю радикалів молекулярний кисень реагує із високою швидкістю. В результаті такого акту утворюються алкілпероксидні радикали – надзвичайно реакційноздатні частинки, які легко відривають атоми водню від навколишніх субстратів і переходять у набагато стійкіші гідроперокси. Зазначений відрив атомів водню відбувається із високою селективністю. Атаці пероксидів піддаються в першу чергу субстрати багаті на електрони або ті, що здатні до утворення особливо стійких радикалів. Найбільш чутливими до окиснення є вуглеводні, що містять у своїй структурі бензильний фрагмент, алільне угруповання або третинний атом вуглецю незалежно від того, до якого класу органічних сполук відноситься даний вуглеводень. За відсутності зазначених угруповань у молекулі вуглеводню атака алкілпероксиду відбувається за вторинним атомом вуглецю. У молекулах нормальних алканів використання атомів кисню в С-Н зв'язок відбувається в α -положенні щодо метильної групи. І лише у разі відсутності в молекулах вуглеводнів третинних та вторинних атомів вуглецю відбувається взаємодія з первинними вуглецевими атомами, що має місце, наприклад, при утворенні гідроперексидів у метилзаміщених ароматичних вуглеводнів. У всіх цих випадках продуктами окиснення є найбільш стійкі структури гідропероксидів, що повністю корелюється зі стабільністю відповідних проміжних частинок.

У роботі [22] наведено структурні формули різних гідропероксидів та схеми реакцій їх одержання з основних класів вуглеводнів. Нижче наведено приклади структур найбільш імовірних гідропероксидів, що утворюються з основних класів вуглеводнів палива.



Таке вільнорадикальне ланцюгове окиснення органічних молекул за допомогою молекулярного кисню часто називають аутоокисненням. Відносні швидкості аутоокиснення, як було зазначено, залежать від енергії розщеплення зв'язку С-Н і від стійкості радикалів, що утворюються. Для вуглеводнів швидкості аутоокиснення зростають серед n -алкани < розгалужені алкани < арилалкани ~ алкени < алкіни [21].

Аналізуючи структуру молекул і характер дії існуючих антидетонаційних присадок до автомобільних бензинів можна дійти висновку, що їх об'єднує здатність знижувати швидкість окисних процесів, зменшувати концентрацію найбільш небезпечних сполук – гідропероксидів або переривати ланцюгові хімічні реакції, що ведуть до їх появи та накопиченню. Найчастіше антидетонаційні добавки виконують функції інгібіторів процесів окиснення. За механізмом інгібуючої дії всі ці присадки можуть бути розділені на чотири типи.

До першого типу можуть бути віднесені сполуки з високою реакційною здатністю по відношенню до радикалів, що беруть участь у ланцюговому процесі. В результаті взаємодії з молекулами інгібітору радикали ефективно видаляються із

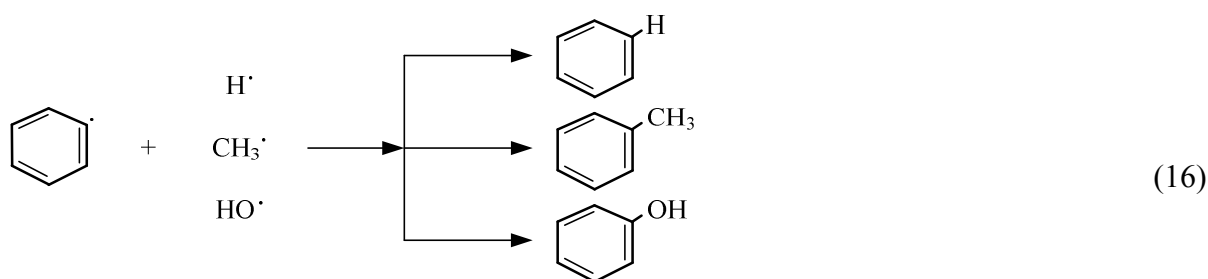
зони реакції. Таким чином, може статися обрив ланцюга. Вдало підібраний інгібітор окиснення здатний повністю зупинити вільнорадикальну ланцюгову реакцію. Роль інгібітору окиснення (антиоксиданту) часто зводиться до взаємодії безпосередньо з перокси-радикалами, і в цьому випадку він виконує роль «пастки» небезпечних радикалів.

Функція іншого виду антидетонаційної присадки полягає у взаємодії з потенційними ініціаторами небажаних ланцюгових реакцій окиснення. Уповільнення таких реакцій призводить до зниження концентрації нестабільних продуктів окиснення.

До третього типу інгібіторів окиснення зазвичай відносять ароматичні аміни та феноли, які також широко використовують як антидетонаційні присадки. Вважається, що органічні сполуки цих класів зазвичай виконують функцію переносників водневого атома до алкілперокси-радикалів. При цьому нові радикали на їх основі є досить стійкими і не сприяють розвитку ланцюгового процесу. Найчастіше радикали ароматичних амінів і фенолів піддаються димеризації або переходять у хінони, що призводить до обриву ланцюга [21].

Відомо, що окремі вільнорадикальні ланцюгові процеси можуть пригнічуватися в присутності інших особливо стійких вільних радикалів. Оскільки інгібітор-радикал, що вводиться в зону реакції, вже містить у своїй структурі неспарений електрон, то дуже швидко відбувається рекомбінація з іншими радикалами та їх нейтралізація. З енергетичної точки зору така взаємодія є кращою порівняно з процесами відриву або приєднання атомів – типовими реакціями більшості радикальних ланцюгових процесів. Такий механізм дії може бути приписаний інгібіторам окисних процесів четвертого типу.

Антидетонаційний ефект від введення присадки 1,3-дифенілтриазена в автомобільний бензин досягається за рахунок різкого зниження концентрації вибухонебезпечних гідропероксидів у зоні передполум'яного горіння палива. Це відбувається за рахунок хімічної взаємодії продуктів розпаду 1,3-дифенілтриазена з радикалами вуглеводнів палива. Як було встановлено, останні удосталь утворюються в результаті крекінгу компонентів палива під впливом високої температури. Ще легше відбувається розкладання 1,3-дифенілтриазена з утворенням азоту, і навіть радикалів фенілу і аніліну. Стабільність останніх неоднакова. Радикал фенілу є однією з найнестабільніших частинок, тому що його неспарений електрон не делокалізовано. Через підвищену реакційну здатність він миттєво реагує з найбільш активними радикалами палива, насамперед з атомарним воднем, метильним і гідроксильним радикалами. Продуктами таких взаємодій швидше за все будуть молекулярний водень, толуол та фенол відповідно. Це стабільні сполуки, які не здатні продовжувати та підтримувати ланцюгові реакції окиснення. Таким чином, у зоні реакції за безпосередньої участі фенільних радикалів відбувається зниження концентрації радикалів-ініціаторів ланцюгових окисних реакцій, що веде до обриву ланцюга. Нижче наведені схеми згаданих хімічних реакцій:

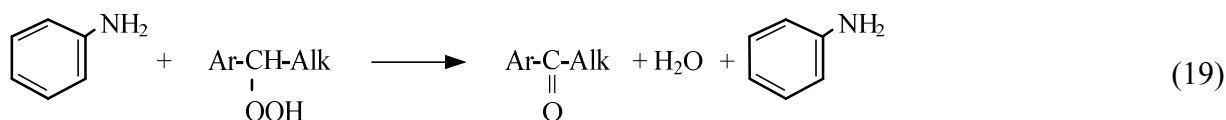
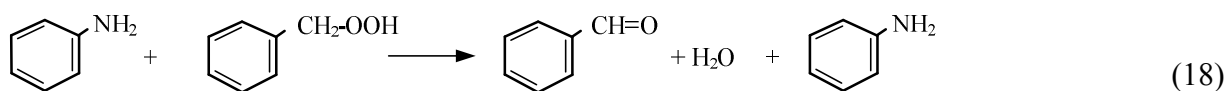
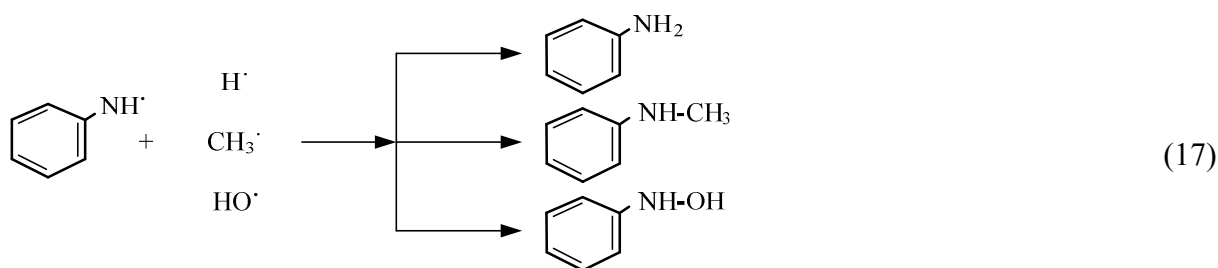


Децю по-іншому реагує з продуктами крекінгу бензину радикал аніліну. Це досить стабільна частка. Її стійкість обумовлюється наявністю делакалізації неспареного електрона атома азоту на вуглецевих атомах бензольного кільця.

Радикали аніліну також легко реагують із зазначеними вище частинками на першому етапі, але на відміну від фенільних радикалів їхня участь в інгібуванні окисних реакцій на цьому не закінчується. Продукти взаємодії з радикалом аніліну: молекулярний анілін, N-метиланілін та фенілгідроксиамін

у свою чергу активно вступають у реакцію з гідропероксидами, трансформуючи їх у стійкі безпечні сполуки. До таких продуктів реакції відносяться альдегіди, якщо в реакції з субстратом виступали первинні гідропероксиди або кетони або в реакції брали участь гідропероксиди вторинної структури.

Результатом таких взаємодій є істотне зниження концентрації найбільш нестабільних гідропероксидів реакційної суміші. Нижче на прикладі аніліну наведено схеми описаних реакцій:



Слід зазначити, що у цих реакціях молекули аніліну, N-метиланіліну та фенілгідроксиаміну поведуться як каталізатори. Вони беруть участь у реакціях, але не витрачаються в ході синтезу, і на останній стадії виділяються у своєму первозданному вигляді. Вони взаємодіють з великим числом молекул гідропероксидів, руйнують їх і знову регенеруються. У реакцію з ними вступають переважно первинні та вторинні гідропероксиди, але не найбільш стабільні третинні.

Висновки

Критичний аналіз існуючих літературних даних, присвячених використанню антидетонаційних присадок у складі автомобільних бензинів, дозволив виявити загальні закономірності механізму їхнього впливу на окиснення вуглеводневих радикалів, що утворюються на початку процесу згоряння паливно-повітряної суміші в ДВЗ.

Представлені механізми найімовірніших реакцій утворення цих вуглеводневих радикалів, що протікають при крекінгу паливно-повітряної суміші під дією високих температур (більше 2000 °С), при її попаданні в ДВЗ.

Запропоновано механізм дії антидетонаційної присадки 1,3-дифенілтріазена заснований на реакціях взаємодії продуктів розпаду внесеної присадки – радикалами фенілу та аніліну з найменш стійкими гідропероксидами, що утворюються з паливно-повітряної суміші. Ці радикали по-різному взаємодіють з вуглеводнями автомобільних бензинів, але виконують одне поставлене завдання – знижують швидкість небажаних окисних процесів, що ведуть до утворення та накопичення нестійких гідропероксидів.

Бібліографічний список

1. **Bellenoue M., Boust B., Vidal P., Zitoun R., Gaillard T., et al.** New Combustion Concepts to Enhance the Thermodynamic Efficiency of Propulsion Engines // *Aerospace Lab, Alain Appriou*, 2016: 1; 13 p. DOI: <https://doi.org/10.12762/2016.AL11-12>
2. **Wang Zhi, Liu Hui, Rolf D. Reitz.** Knocking combustion in spark-ignition engines // *Progress in Energy and Combustion Science*, 2017. Vol. 61. P. 78–112. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2017.03.004>
3. **Trujillo E. C., Jiménez-Espadafor F. J., Villanueva J. A. B., García M. T.** Methodology for the estimation of head inner surface temperature in an air-cooled engine // *Applied Thermal Engineering*, 2011. Vol. 31. P. 1474–1481. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2011.01.025>
4. **Razuvaev A. V., Slobodina E.N.** The operating conditions of the internal combustion engine with high temperature cooling // *Journal of Physics: Conference Series*, 2020. 1441: 012026. DOI: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1441/1/012026>
5. **Moen I. O.** Transition to detonation in fuel-air explosive clouds // *Journal of Hazardous Materials*, 1993. Vol. 33(2). P. 159–192. DOI: [https://doi.org/10.1016/0304-3894\(93\)85052-G](https://doi.org/10.1016/0304-3894(93)85052-G)
6. **Alam N., Sharma K. K., Pandey K. M.** Effects of Various Compositions of the Fuel-Air Mixture on the Pulse Detonation Engine Performance. *Combustion Explosion and Shock Waves*, 2019. Vol. 55(6). P. 708–717. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0010508219060121>
7. **Chhandasi Guharoy Sarkar.** Tetraethyllead (TEL) in Gasoline as a Case of Contentious Science and Delayed Regulation: A Short Review // *Oriental Journal of Chemistry*, 2020. Vol. 36(1). P. 86–92. DOI: <https://doi.org/10.13005/ojc/360111>
8. **Dietmar Seyferth.** The Rise and Fall of Tetraethyllead // *Organometallics*, 2003. Vol. 22(25). P. 5154–5178. DOI: <https://doi.org/10.1021/om030621b>
9. **Jerome E. Brown, Francis X. Markley, Hymin Shapiro.** Mechanism of Aromatic Amine Antiknock Action. *Ind. Eng. Chem*, 1955. Vol. 47(10). P. 2141–2146. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie50550a034>
10. **Antonio Viaña, Ouldouz Ghashghaei, David Vilchez, Carolina Estarellas, Manuel López, Jesús Gómez-Catalán, Rodolfo Lavilla, Jesús Delgado, F. Javier Luque.** Holistic approach to anti-knock agents: A high-throughput screening of aniline-like compounds // *Fuel*, 2021. Vol. 305: 121518. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121518>
11. **Скобелев В.Н., Яблоков В.М., Сердюк В.В., Ашкинази Л.А.** Амины как антидетонаторы. Феноменологический подход // *Химическая промышленность*, 2007, т. 84, N 2, с. 79–91.

12. **V. A. Vinokurov, I.I. Vorob'ev.** The Mechanism of Action of Antiknock Compounds in Gasolines // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2001. Vol. 37(2). P. 101–102. DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1014091723706>

13. **Поконова Ю. В.** Нефть и нефтепродукты. СПб.: Профессионал; СПб.: Мир и семья, 2003. 901 с.

14. **Кери Ф., Сандберг Р.** Углубленный курс органической химии. Москва: Химия, 1981. т. 1. 520 с.

15. **Скобелев В. Н., Беляков А. В., Хотунцова С. В.** К механизму действия аминов как присадок, увеличивающих детонационную стойкость моторных топлив // *Известия Санкт-Петербургского государственного технологического ин-та (технического ун-та)*, 2013. № 19. С. 71–74.

16. **Sugeng Hadi Susilo, Asrori, Agus Dani, Umi Anis Roisatin, Gumono** The role of the hydrocarbon cracking system on gas emissions of gasoline vehicle // *International Journal of Mechanical and Production*, 2020. Vol. 10(3). P. 16405–16412.

17. **Zhandong Wang, Denisia M. Popolan-Vaida, Bingjie Chen, Kai Moshammer, Samah Y. Mohamed, Heng Wang, Salim Sioud, Misjudeen A. Raji, Katharina Kohse-Hoinghaus, Nils Hansen, Philippe Dagaut, Stephen R. Leone, and S. Mani Sarathy** Unraveling the structure and chemical mechanisms of highly oxygenated intermediates in oxidation of organic compounds // *Proc. Natl Acad. Sci. USA*, 2017. Vol. 114(50). P. 13102–13107. DOI: <https://doi.org/10.1073/pnas.1707564114>

18. **Wang Z., Ehn M., Rissanen M. P., Garmash O., Qué-léver L., Xing L., Monge-Palacios M., Rantala P., Donahue N. M., Berndt T., and Sarathy S. M.** Efficient alkane oxidation under combustion engine and atmospheric conditions // *Communications Chemistry*, 2021. Vol. 4: P. 1–8. DOI: <https://doi.org/10.1038/s42004-020-00445-3>

19. *Triazines: Chemical, Biological, and Clinical Aspects / edited by Tullio Giraldi, Thomas Connors, Giuseppe Cartei.* Springer Science & Business Media, 2012, 227 p.

20. Regulation (EC) No 715/2007 of the European Parliament and of the Council of 20 June 2007 on type approval of motor vehicles with respect to emissions from light passenger and commercial vehicles (Euro 5 and Euro 6) and on access to vehicle repair and maintenance information (Text with EEA relevance). URL: <http://data.europa.eu/eli/reg/2007/715/oj>

21. **Robert Ouellette, J. David Rawn.** *Organic Chemistry: Structure, Mechanism, Synthesis.* Elsevier; 1st edition, 2014. 1240 p.

22. **Takashi Sasagawa, Akihiro Kakishima, Tsuyoshi Suzuki, Koji Yoshida.** An Analysis of Pre-flame Reaction under Knocking in Spark Ignition Engine Using Light Emission Measurement // *The Proceedings of Conference of Kanto Branch*, 2004. Vol. 10. P. 539–540. DOI: [10.1299/jismekanto.2004.10.539](https://doi.org/10.1299/jismekanto.2004.10.539)

Рукопис надійшов до редакції 28.02.2022

APPLICATION OF 1,3-DIPHENYLTRIAZENE AS AN ANTI-DETONATION ADDITIVE TO MOTOR GASOLINE'S

© A. V. Trotsenko, A. B. Grigorov, Doctor of Technical Sciences (National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", 61002, Kharkiv, Kirpicheva st., 2, Ukraine)

The article presents an overview of the chemical principle of anti-detonation additives, which are now widely used in gasolines. The most probable reactions that occur with hydrocarbons in the fuel-air mixture when it enters the combustion chamber of an internal combustion engine are considered. These reactions are mainly represented by cracking with the formation of active radicals, which in turn enter into the oxidation reaction with oxygen. Formed in this way, hydroperoxides take part in chain oxidation reactions, which contributes to the effect of detonation combustion of the fuel-air mixture.

In view of this reaction, it is proposed to use 1,3-diphenyltriazene, which belongs to the class of diazocompounds, as an anti-detonation additive for motor gasolines. The principle of anti-detonation effect of this substance is, first of all, the possibility of its thermal decomposition in the temperature range 130-160 °C. In this case, nitrogen, phenyl and aniline radicals will be formed. The phenyl radical, which is one of the most unstable particles, due to its increased reactivity reacts instantly with the most active fuel radicals: atomic hydrogen; methyl and hydroxyl radicals. At the same time, there is a high probability of formation of molecular hydrogen, toluene and phenol among the products of such interactions. These are stable compounds that are not able to continue and maintain the chain oxidation reactions that occur during the combustion of the fuel-air mixture in the combustion chamber of the engine.

Thus, in the reaction zone with the direct participation of phenyl radicals there is a decrease in the concentration of radicals initiating chain oxidative reactions, which leads to chain breakage. Also, a very positive aspect of the use of 1,3-diphenyltriazene is that it can be used in compositions with alcohols or with methyl tert-butyl ether in straight-run gasoline fractions of oil, their mixtures with the fractions of the catalytic cracking and of the reforming. The using of the proposed additive in the composition of gasoline fully meets the requirements of the environmental safety standard Euro-5.

Key words: gasoline, detonation resistance, additives, 1,3-diphenyltriazene, cracking, oxidation, radicals, internal combustion engine

Corresponding author A. B. Grigorov, e-mail: grigorovandrey@ukr.net

ПРИМЕНЕНИЕ 1,3-ДИФЕНИЛТРИАЗЕНА В КАЧЕСТВЕ АНТИДЕТОНАЦИОННОЙ ПРИСАДКИ К АВТОМОБИЛЬНЫМ БЕНЗИНАМ

© А. В. Троценко, А. Б. Григоров, докт. техн. наук (Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», 61002, г. Харьков, ул. Кирпичёва, 2, Украина)

В статье представлен анализ имеющихся представлений о механизме действия антидетонационных присадок, которые на сегодняшний день широко применяются в автомобильных бензинах. Рассмотрены наиболее вероятные реакции, протекающие с углеводородами топливно-воздушной смеси при их попадании в камеру сгорания двигателя внутреннего сгорания. Указанные реакции, главным образом, представлены крекингом с образованием активных радикалов, которые в свою очередь вступают в реакции окисления кислородом воздуха. Образующиеся таким образом гидропероксиды принимают участие в ценных реакциях окисления, что способствует возникновению эффекта детонационного сгорания топливно-воздушной смеси.

Учитывая эти реакции, в качестве антидетонационной присадки к автомобильным бензинам предложено использовать 1,3-дифенилтриазен, входящий в класс диазосоединений. Принцип антидетонационного действия этого вещества заключается, прежде всего, в возможности его термического разложения в диапазоне температур 130-160 °C. При этом будут образовываться азот, радикалы фенила и анилина. Радикал фенила в силу своей повышенной реакционной способности мгновенно реагирует с наиболее активными радикалами топлива: атомарным водородом; метильным и гидроксильным радикалами. При этом велика вероятность образования среди продуктов таких взаимодействий молекулярного водорода, толуола и фенола. Это стабильные соединения, которые не способны продолжать и поддерживать ценные реакции окисления, возникающие при сгорании топливно-воздушной смеси в камере сгорания двигателя.

Таким образом, в зоне реакции при непосредственном участии фенильных радикалов происходит снижение концентрации радикалов-инициаторов окисных реакций, что ведет к обрыву цепи. Также положительным моментом от использования 1,3-дифенилтриазена является то, что ее можно использовать в композиции со спиртами или с метил-трет-бутиловым эфиром в прямогонных бензиновых фракциях нефти, их смеси с фракциями каталитического крекинга и риформинга. Использование предлагаемой добавки в составе автомобильных бензинов полностью отвечает требованиям стандарта экологической безопасности Евро-5.

Ключевые слова: бензин, детонационная стойкость, присадки, 1,3-дифенилтриазен, крекинг, окисление, радикалы, двигатель внутреннего сгорания.

Автор для переписки А. Б. Григоров, e-mail: grigorovandrey@ukr.net