А.Б. ГРИГОРОВ, О.В. ТРОЦЕНКО, І.В. СІНКЕВИЧ

ВИКОРИСТАННЯ 1,3 - ДИФЕНІЛТРІАЗЕНУ В СКЛАДІ МОТОРНИХ ПАЛИВ

Харків 2026

Міністерство освіти і науки України
Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»

А.Б. Григоров,О.В. Троценко, І.В. Сінкевич

ВИКОРИСТАННЯ 1,3 - ДИФЕНІЛТРІАЗЕНУ В СКЛАДІ МОТОРНИХ ПАЛИВ

Монографія

Рекомендовано Вченою радою
Національного технічного університету
«Харківський політехнічний інститут»

Харків
НТУ «ХПІ»
2026

УДК 665.7.038

Г-83

Рецензенти: Тульський Генадій Георгійович, д.т.н., проф., НТУ «ХПІ»

Чешко Федір Федорович, д.т.н., с.н.с., ДП «УХІН»

Публікується за рішенням Вченої ради НТУ «ХПІ»

протокол №4 від 27 березня 2026 р.

Григоров А.Б.

Г-83 Використання 1,3 - дифенілтріазену в складі моторних палив: монографія / А.Б. Григоров, О.В. Троценко, І.В. Сінкевич. – Харків : НТУ «ХПІ», 2026. – 147 с.

ISBN 978-617-05-0627-6

Викладені основні питання щодо особливостей застосування 1.3 – дифінілтриазену у якості добавки до моторних палив, які за своїми фізико-хімічними властивостями відповідають вимогам стандартів, діючих у країнах Європейського Союзу.

Монографія призначена для інженерно-технічних та наукових співробітників нафтопереробної та нафтохімічної галузі України, що займаються розробкою, дослідженням та застосуванням компаундованих та альтернативних видів палива.

Рекомендовано для студентів спеціальності 161 - «Хімічні технології та інженерія» денної та заочної форм навчання.

Іл. 42 Табл. 16 Бібліогр.: 158 назв.

УДК 665.7.038

ISBN 978-617-05-0627-6

© А.Б. Григоров, О.В. Троценко, І.В. Сінкевич, 2026

© НТУ «ХПІ», 2026

ЗМІСТ

СПИСОК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ…… 7
ВСТУП……. 8
ГЛАВА1 СУЧАСНІ ТЕНДЕНЦІЇ ВИКОРИСТАННЯ ПРИСАДОК У СКЛАДІ МОТОРНИХ ПАЛИВ ……..... 9
1.1 Обґрунтування необхідності використання присадок в складі моторних палив ……..... 9
1.2 Номенклатура присадок до моторних палив……...…. 11
1.3 Використання барвників в складі моторних палив…….. 23
1.4 Поліфункціональні присадки до моторних палив…… 27
1.5 Список джерел інформації до 1 глави…… 34
ГЛАВА 2 ЛАБОРАТОРНИЙ СИНТЕЗ 1,3 – ДИФЕНІЛТРІАЗЕНУ ТА КОНТРОЛЬ ПОКАЗНИКІВ ЯКОСТІ ОТРИМАНИХ ПАЛИВНИХ КОМПОЗИЦІЙ ……..…… 45
2.1 Вихідна сировина та її роль у синтезі добавки …… 45
2.2 Синтез 1,3 – дифенілтріазену …… 50
2.3 Розчинення присадки в фракції або паливі … …… 54
2.4 Дослідження властивостей отриманих паливних композицій ..…. 55
2.5 Список джерел інформації до 2 глави ……...…… 62
ГЛАВА 3 ВПЛИВ 1,3-ДИФЕНІЛТРІАЗЕНУ НА ВЛАСТИВОСТІ МОТОРНИХ ПАЛИВ…….…… 64
3.1. Антидетонаційні властивості 1,3-дифенілтріазену в складі автомобільних бензинів……..…… 64
3.2. Застосування 1,3-дифенілтріазену в якості промотору займання для дизельних палив…….. 77
3.3. Вплив 1,3-дифенілтріазену на зниження токсичності вихлопних газів при згорянні моторних палив…… 78

3.4. Антикорозійні властивості 1,3-дифенілтріазену в складі моторних палив……..…… 79
3.5. Антиокиснювальні властивості 1,3-дифенілтріазену в складі моторних палив……..…… 83
3.6. Загальний алгоритм підбору присадок при виробництві моторних палив……..…….. 89
3.7 Список джерел інформації до 3 глави…… 94
ГЛАВА 4 ЕКСПЕРІМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ 1.3. - ДИФЕНІЛТРИАЗЕНУ НА ВЛАСТИВОСТІ МОТОРНИХ ПАЛИВ……...…. 99
4.1 Дослідження фізичної стабільності композицій паливних фракцій та палив з 1,3-дифенілтріазену ……. 99
4.2 Дослідження основних фізико-хімічних властивостей бензинової фракції та товарного автомобільного бензину з 1,3-дифенілтріазену …….. 103
4.3 Дослідження основних фізико-хімічних властивостей дизельної фракції та товарного дизельного палива з 1,3-дифенілтріазену ……. 110
4.4 Дослідження антиокиснювальних властивостей паливних композицій з вмістом 1,3-дифенілтріазену ……..……. 118
4.5. Дослідження впливу 1,3-дифенілтріазену на екологічні характеристики паливних композицій…….. 124
4.6. Діапазони раціональних концентрації 1,3-дифенілтріазену в складі паливних композицій……...…… 127
4.7 Список джерел інформації до 4 глави…… 128
ГЛАВА 5 ТЕХНОЛОГІЯ ВИРОБНИЦТВА МОТОРНИХ ПАЛИВ З 1,3–ДИФЕНІЛТРІАЗЕНОМ ТА ОЧІКУВАНИЙ ЕКОНОМІЧНИЙ ЕФЕКТ ……..…… 131
5.1 Технологія промислового виробництва 1,3-дифенілтріазену …… 131
5.2 Токсикологічні характеристики 1,3-дифенілтріазену ……...……. 133

5.3 Техніка безпеки при роботі з 1,3-дифенілтріазеном та охорона навколишнього середовища при його виробництві…… 135
5.4 Промислова технологія компаундування паливних фракцій та товарних моторних палив з 1,3-дифенілтріазеном ……..... 136
5.5 Показники техніко-економічної ефективності виробництва моторного палива з 1,3-дифенілтріазеном ……..…… 140
5.6 Список використаних джерел до 5 глави ……..…… 145

СПИСОК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

ASTM – Американське міжнародне товариство з випробувань матеріалів

АЗС – автозаправочна станція

АТП –автотранспортне підприємство

ДВЗ – двигун внутрішнього згоряння

ВВ – виробничі витрати

ВПФ – вузька паливна фракція

ГХ – газова хроматографія

ДП – дизельне паливо

ДСТУ – державний стандарт України

МС – мас-спектрометрія

МТБЕ – метілтретбутиловий ефір

НД – нормативна документація

НПЗ – нафтопереробний завод

ОЧ – октанове число

ПАР – поверхнево активна речовина

ТУ – технічні умови

ЦЧ – цетанове число

ВСТУП

Підвищення якості моторних палив, відноситься до ряду першочергових завдань, на вирішення якого спрямовані зусилля передових нафтопереробних підприємств України.

Певну складність у вирішенні цього завдання вносить відсутність власної якісної вуглеводневої сировини, застарілість технологій виробництва палива, які сьогодні впровадженні на підприємствах нафтопереробної галузі України, а також значна енергоємність цих технологій.

Означені фактори призвели до тієї ситуації, коли відбувається щорічне збільшення долі палива у загальному обігу нафтопродуктів, імпортованого з країн ЄС. Що, в свою чергу, суперечить основним напрямкам (енергетичної незалежності та імпортозаміщенню), прийнятої «Енергетичної стратегії України на період до 2035 року». Отже, роботи що пов’язані з отриманням моторних палив з поліпшеними експлуатаційними властивостями з залученням наявної вуглеводневої сировини в умовах діючих нафтопереробних заводів, відрізняються своєю актуальністю.

Найбільш раціональним та ефективним для умов які склалися в Україні, напрямком щодо поліпшення властивостей моторних палив є використання в їх складі присадок. Використання присадок дозволяє знизити вміст в складі моторних палив компонентів, що отримані риформінгом, каталітичним крекінгом та гідрокрекінгом на більш дешеві прямогонні фракції, без втрати їх властивостей.

Причому, на відміну від тих пакетів, що сьогодні широко використовуються в складі товарних моторних палив та представлені сукупністю певних присадок, дуже перспективним є поліфункціональні присадки, які здатні одночасно поліпшувати декілька властивостей моторних палив. Такий підхід дозволяє значно спростити рецептуру моторних палив, знизити їх собівартість та запобігти дезактивації присадок, що може виникати в наслідок їх хімічної взаємодії.

ГЛАВА 1.

СУЧАСНІ ТЕНДЕНЦІЇ ВИКОРИСТАННЯ ПРИСАДОК У СКЛАДІ МОТОРНИХ ПАЛИВ

1.1 Обґрунтування необхідності використання присадок в складі моторних палив

Поступове вичерпання світових запасів нафтової сировини є одним з основних факторів, який визначає основні шляхи функціювання та перспективи розвитку нафтопереробної промисловості. Разом з цим, в окремих країнах світу, наприклад в Україні, вже багато десятиріч існує дефіцит якісної сировини для виробництва моторних палив [1, 2], який зумовлює використання у технологіях їх виробництва важких нафт та їх залишків [3], або взагалі вторинну сировину [4]. Це, у свою чергу, не може не відібражитися на погіршенні якості отриманих продуктів та створює певне протиріччя, між фактичним рівнем якості моторних палив і вимогами Європейських стандартів екологічної безпеки [5, 6], які в останні роки запроваджені в Україні.

Спираючись на багаторічний світовий практичний досвід виробництва нафтопродуктів, слід зауважити, що підвищити їх рівень якості до рівня, який вимагає нормативна технічна документація, можливо за рахунок використання різних технологічних прийомів, що представлені у вигляді структурної блок-схеми на рис. 1.

На сьогоднішній день, з наведених вище методів підвищення якості моторних палив, найбільш раціональним шляхом у виробництві паливно-мастильних матеріалів, які відповідають європейським стандартам, з наявної в Україні нафтової сировини є застосування у їх складі присадок, різного функціонального призначення. Використання присадок дозволяє отримувати якісну товарну продукцію нівелюючи низьку якість сировини та не досконалість технологічних процесів виробництва [7, 8]. Крім того, вони

сприяють збільшенню обсягів виробництва товарного палива і є зручними у використанні – можуть застосовуватися на виробництві, в умовах зберігання та використання паливно-мастильних матеріалів.

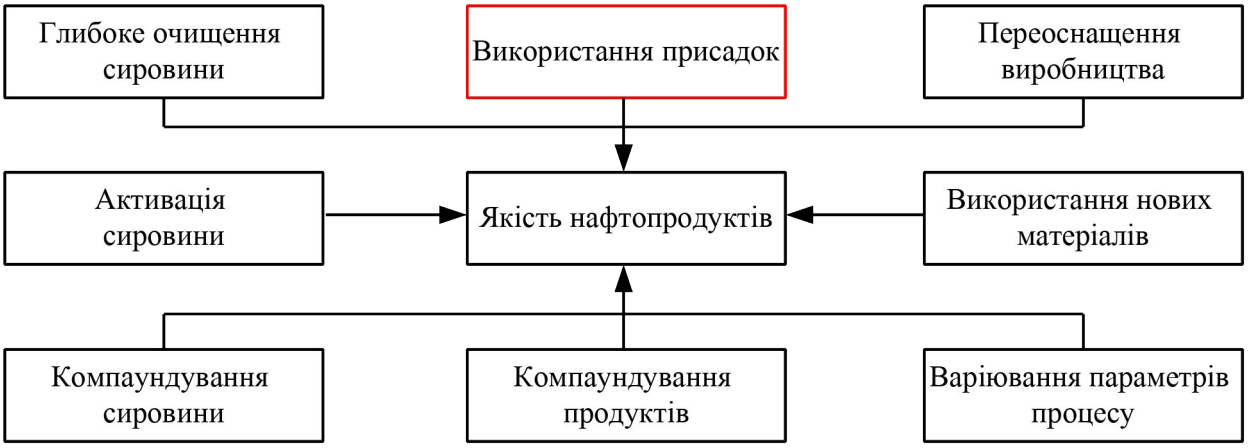


Рисунок 1 – Структурна блок-схема підвищення якості моторних палив

Світова хімічна промисловість виробляє присадки до моторних палив у значній кількості, здатній задовольнити існуючий попит, використання присадок дозволяє корегувати певні властивості нафтопродуктів не впливаючи на інші, витрати на закупівлю та використання присадок є значно нижчими ніж на інші технологічні рішення (наприклад, технічне переоснащення виробництва або очищення сировини).

Означені вище переваги від використання присадок у складі нафтопродуктів сприяють постійному розширенню їх номенклатури (усе більше речовин і їх композицій використовуються в якості присадок) і збільшенню обсягів їх виробництва. При цьому, використання деяких присадок, особливо для палив, в останні роки або потрапило під заборону (наприклад, монометиланілін), або під обмеження у використанні (наприклад, метилтретбутиловий ефір), що пов’язано з їх шкідливою дією на навколишнє середовище та організм людини [9-11]. Зважаючи на це, інформація про використання присадок у нафтопродуктах, яка сьогодні зустрічається у світовій технічній літературі, потребує певної систематизації.

1.2 Номенклатура присадок до моторних палив

В залежності від функціональних властивостей присадки для моторних палив поділяються на:

основні:

1) Антидетонатори – ці присадки використовуються у бензинах та здатні підвищувати їх стійкість до детонації, яка характеризується октановим числом (ОЧ) [12]. При цьому покращується процес згоряння бензину, знижуються його витрати та підвищується надійність двигуна внутрішнього згоряння (ДВЗ). Принцип дії антидетонаторів полягає в запобіганні вибухового розкладанні продуктів окислення палива, що відбувається до початку нормального горіння паливної суміші. При її стисненні в камері згоряння ДВЗ розвивається висока температура, вуглеводні починають окислюватися і утворюють велику кількість пероксидів. Будучи хімічно нестійкими, пероксиди з вибухом розкладаються. Антидетонатори руйнують пероксиди і перешкоджають їх накопиченню [13, 14]. За діючою речовиною антидетонаційні присадки бувають на базі: сполук свинцю (на даний час не виробляються); амінів; з'єднань ферроцена (заліза); з'єднань марганцю; з'єднань лужних металів. Також, розрізняють оксигенати і сумішеві композиції ароматичних вуглеводнів [15].

Оксигенати – кисневмісні з'єднання, що виробляються з метанолу, етанолу, фракції бутиленів, які одержані з вугілля, газу, рослинних продуктів і важких нафтових залишків [16-18]. Бензини, що містять оксигенати, характеризуються поліпшеними миючими властивостями, характеристиками горіння, при згорянні утворюють менше оксиду вуглецю і вуглеводнів. Загальною рисою для всіх оксигенатів є те, що їх теплота згоряння нижче, ніж вуглеводнів, тому їх кількість в паливі обмежена можливістю роботи двигуна без додаткового регулювання. В середньому, рекомендована концентрація в бензинах складає 3,0-15,0 % і вибирається з таким розрахунком, щоб вміст кисню в паливі не перевищував 2,7 % [19].

Оксигенати (див. табл. 1) характеризуються, перш за все, високими октановими числами змішування, тиском насичених парів, теплотворною здатністю, а також гігроскопічністю. Вони здатні покращувати протизносні властивості палив навіть при вмісті в бензині в концентраціях 0,05-0,10 %. На практиці в якості оксигенатів використовують спирти, прості ефіри, їх суміші, відходи харчових та нафтохімічних виробництв.

Таблиця 1

Властивості деяких оксигенатів [20]

Властивості	Оксигенати			
	МТБЕ	Метанол	Трет-бутиловий спирт	Трет - аміловий спирт
Вміст кисню, %	18,2	49,9	21,6	22,4
Молекулярна маса, г/моль	88,5	32,04	74,12	88,15
Густина при 15,5 °С, г/см^3	0,744	0,792	0,788	0,805
Температура спалаху, °С	-25,6	11	14	20,5
Температура кипіння, °С	55	65	82	102
Температура	460	455	490	425
самозаймання, °С	53,8	31,7	5,5	1,6
Тиск насичених парів, кПа				
Октанове число, од:	101	92	100	100
- Моторний метод	116	107	130	130
- Дослідницький метод				

2) Миючі присадки здатні змивати відкладення в камері згоряння ДВЗ і паливної системи загалом [21]. Основними активними компонентами миючих присадок є поверхнево-активні речовини (ПАР). Для того, щоб вивести забруднення з камери згоряння ДВЗ, присадка, що володіє високими поверхнево - активними властивостями, повинна витіснити відкладення з поверхні, роздрібнити частки забруднень, що знаходяться в об’ємі палива, і перевести їх в законсервований стан. Щоб запобігти утворенню нових

відкладень, присадка повинна ефективно протидіяти зародженню нових смолистих частинок. Оскільки одна речовина всі перераховані функції добре виконати не може, миючі присадки являють собою збалансовані композиції декількох з'єднань. Середня концентрація миючих присадок у паливі знаходиться у межах до 0,3 % [22]. В якості миючих присадок виступають високолужні сульфонати, саліцилати, феноляти кальцію і магнію. Основні характеристики мийної, мийної з каталізатором горіння та пакету присадок для бензину, представлені в табл. 2.

Таблиця 2

Характеристика миючих присадок [23, 24]

№ п/п	Найменування показника	Значення для присадок		
		BRAVOS Clean G	BRAVOS Clean G Power	Lawrun W-75
1.	Зовнішній вигляд	Рідина		
2.	Колір	Від світло-жовтого до коричневого		Без кольору
3.	Густина при 20 °С, кг/м^3	840	910	952
4.	Розчинність	Повна		
5.	Вміст води, % мас.	Відсутня		
6.	Температура застигання, °С	-20	-25	-20

3) Дипресори – ці присадки використовуються у дизельних і котельних паливах та призначені для поліпшення використання палива при низьких температурах навколишнього середовища.

Депресорні присадки здатні в момент формування дисперсної фази в парафіновмісних системах поєднуватися з дисперсними частинками твердих вуглеводнів шляхом адсорбції або впровадження в структуру кристалів твердих вуглеводнів [25, 26]. При цьому відбувається зміна розмірів, форми і будови (молекулярної структури) частинок дисперсної фази, а в деяких

випадках й підвищення розчинності твердих вуглеводнів. А це, у свою чергу, сприяє створенню на поверхні частинок твердої фази енергетичного бар'єру за рахунок сил відштовхування тієї чи іншої природи, який перешкоджає в певних умовах тяжінню і коагуляції частинок дисперсної фази.

Взаємодіючи з парафіновими вуглеводнями, депресорні присадки змінюють їх форму (кристали парафінів округлюються) і зменшують розмір. Це відбувається тому, що бічні грані кристалів блокуються адсорбованими присадками, і зростання кристалів відбувається за рахунок дислокацій по їх поверхні [25].

На зменшенні розмірів кристалів парафінів ґрунтується використання депресорних присадок в паливах з метою поліпшення їх фільтрованості за низьких температур [27].

Відомі в даний час депресорні присадки до дизельних палив за їх хімічною природою можна класифікувати наступним чином [28]:

- сополімери етилену з полярними мономерами (сополімери етилен-вінілацетату і їх композиції, потрійні сополімери на основі етилену та вінілацетату, сополімери етилену з іншими полярними мономерами);
- продукти поліолефінового типу (сополімери етилен-пропілену, етилен-пропілен-дієну і продукти їх деструкції, сополімери α-олефінів, модифіковані поліолефіни);
- поліметакрилатні присадки (поліалкіл (мет) акрилати, сополімери алкіл (мет) акрилатів);
- хімічні речовини не полімерного типу (алкілнафталіни; ефіри багатоатомних кислот і спиртів;
- аміди, що містять довгі алкільні радикали).

Депресорні присадки внаслідок взаємного підвищення позитивних властивостей часто поєднують з дисрпергаторами.

Загальна характеристики основних депресорних присадок до дизельних палив, представлено в табл. 3.

Таблиця 3

Загальна характеристика депресорних присадок [28]

№ п/п	Тип присадки	Молекулярна маса	Витрата, % мас.	Максимальна депресія, С
1.	Сополімер етилену з вінілацетатом	2000-3000	0,01-0,10	-30
2.	Полі(мет)акрилатна та її сополімери	26000-35000	0,05	-19÷-24
3.	Поліолефіни на основі сополімерів етилену та пропілену	2000-90000	0,30	-26÷-29
4.	Поліолефінові на основі поліетилену	-	0,05	-19
5.	Конденсаційні (не полімерні)	5000-10000	0,10-0,30	-22÷-35

4) Диспергатори – ці присадки призначені для підтримання забруднень у паливі у дисперсному стані та запобігання утворення агрегатів, здатних пошкоджувати паливну систему ДВЗ.

5) Промотори займання – призначені для поліпшення займистості дизельних палив в камері згоряння ДВЗ, тобто впливають на збільшення цетанового числа (ЦЧ). Добавка промотору займання до дизельного палива дозволяє скоротити тривалість холодного пуску ДВЗ і знизити емісію диму, характерного для пускового періоду. Принцип дії промоторів запалення пояснюється легким розпадом їх молекул (найчастіше нітратів або пероксидів) по зв’язку O-O і O-N з невисокою енергією активації. Утворюються вільні радикали та ініціюють займання палива [29, 30]. Присадки цього типу діють тільки на початкових стадіях процесу горіння, тому і названі промоторами займання. Такий тип присадок виробляться на базі: ізопропілнітрату; циклогексілнітрату; диетилгексілнітрату;

алкілпероксідів. Промоторами згоряння можуть виступати солі лужних і лужноземельних металів карбонових і сульфокислот, а також вуглеводневі полімери (наприклад, поліізобутен). Середня концентрація промоторів згоряння у паливах знаходиться у межах 0,02-0,15 % [31].

Основні характеристики промоторів займання марок Difron H 372, Dodicet 5073 та Kerobrisol EHN представлені в табл. 4.

Таблиця 4

Характеристики промоторів займання [32]

№ п/п	Показник	Значення для присадки		
		Difron H 372	Dodicet 5073	Kerobrisol EHN
1.	Зовнішній вигляд	Рідина		
2.	Колір	Без кольору, світло-жовтого кольору	Без кольору, блідо-жовтого кольору	Без кольору, світло-жовтого кольору
3.	Густина при 20°С, кг/м³	960	975	962
4.	В'язкість при 40 °С, мм²/с	1,5	-	1,78
5.	Температура спалаху, °С	78	70	130
6.	Температура застигання, °С	-40	-45	-50
7.	Вміст води, % мас.	Відсутня	0,07	Відсутня

6) Протизносні присадки – підвищують змащувальні характеристики дизельних палив.

З урахуванням того, що вміст сірки в сучасних дизельних паливах штучно знижено для дотримання встановлених екологічних норм, відбулося зменшення кількості природних змащувальних агентів у складі середніх дистилятів [33]. Протизносні (змащувальні) присадки для дизельного палива

використовуються для захисту поверхонь вузлів паливної системи від передчасного зношування [34-36].

Ця група присадок зазвичай представлена похідними фосфорної, фосфористої чи дитіофосфорної кислот, амідами та амонійними солями карбонових кислот або металоорганічними комплексами. Вміст таких присадок у паливі, в середньому, коливається в межах до 5% [37]. Основні характеристики протизносних присадок до дизельного палива представлені в табл. 5.

Таблиця 5

Характеристики протизносних присадок [32]

№ п/п	Показник	Значення для присадки		
		Difron LT 345	HiTEC 4140A	Kerokorr LA 99C
1.	Зовнішній вигляд	Рідина		
2.	Колір	Жовтого кольору	Світло-жовтого кольору	Янтарного кольору
4.	В’язкість при 40 °С, мм²/с	17		20
5.	Температура спалаху, °С	100		
6.	Температура застигання, не менш, °С	-10	-9	-6
7.	Питома вага при 40 °С, % г/мг.	0,91		-

додаткові:

1) Антиоксидантні присадки – підвищують окисну стабільність палива при його зберіганні, запобігають утворенню смол і осаду внаслідок окиснення вуглеводнів палива киснем повітря [36, 38]. Низькомолекулярні продукти окиснення – пероксиди, спирти, кислоти та інші кисневмісні з’єднання – вступають в реакцію полімеризації і поліконденсації з утворенням високомолекулярних продуктів, які містяться в паливі у вигляді смол або випадають з них в окрему фазу. Чим більше в паливі смол, тим

більше утворюється відкладень в двигуні і паливній системі. В результаті процеси сумішоутворення і горіння стають неоптимальними: погіршуються прокачуваність і фільтрованість палива, відбувається порушення у процесі згоряння палива, знижується коефіцієнт корисної дії ДВЗ, в вихлопних газах збільшується концентрація токсичних продуктів. Чим нижче окислювальна стабільність палив, тим менше допустимі терміни їх зберігання. Пероксиди, що утворюються при окисленні бензинів, знижують їх ОЧ, причому зниження може досягати 5 од. Антиоксиданти пригнічують тільки радикально-ланцюгові реакції: окислення вуглеводнів і частково полімеризацію ненасичених сполук. Однак в паливах, що містять активні сполуки різної природи (дієнові і поліциклічні ароматичні вуглеводні, азотовмісні гетероцикли і т.д.), можливі і інші реакції ущільнення, що призводять до утворення осаду і смол [36, 38]. Це особливо характерно для середніх дистилятних фракцій, отриманих процесами деструктивної переробки нафти. Введення антиоксидантів в такі палива не дає очікуваного ефекту. Тому антиоксиданти використовуються здебільшого для стабілізації бензинів і реактивних палив. Принцип дії антиоксидантів заснований на обриванні ланцюгів окиснення вуглеводнів шляхом взаємодії з радикалами. Антиоксидантами, які використовують у паливах, виступають просторово екрановані феноли (див. табл. 6) та ароматичні аміни, сульфіди, тіофосфати, деякі аміни). Середня концентрація антиоксидантів у бензинах знаходиться у межах 0,05-0,10 % [22].

2) Антидимні присадки – зменшують концентрацію диму в вихлопних газах дизельних ДВЗ. Антидимні присадки зазвичай вводяться в паливо на місцях застосування, але в багатьох країнах світу передбачена можливість виробництва спеціальних марок дизельного палива з антидимними присадками на НПЗ. Антидимні присадки сприяють випалюванню сажі в камері згоряння до закінчення згоряння основної маси палива і початку стадії розширення робочої суміші. Ефективність таких присадок істотно залежить від типу двигуна і режиму його роботи [39, 40].

Таблиця 6

Характеристика антиоксидантних присадок на основі екранованих фенолів [41]

Присадка	Хімічна формула	Молярна маса, г/моль	Температура кипіння, °С	Сфера застосування
АО-29	2,6-ді-трет-бутил-4-метилфенол ($C_{15}H_{24}O$)	220,356	265	Бензини
АО-30	2,4-диметил-6-трет-бутилфенол ($C_{12}H_{18}O$)	170,2	249	Паливо для реактивних двигунів і бензини, в тому числі авіаційні бензини
АО-32	2,4-диметил-6-трет-бутилфенол + 2,6-ді-трет-бутил-4-метилфенол ($C_{15}H_{24}O$)	170,2 220,35	249 265	Паливо для реактивних двигунів і бензини, в тому числі авіаційні бензини
АО-37	2,6-ді-трет-бутилфенол ($C_{14}H_{22}O$)	206,329	253	Реактивне паливо і бензини, авіаційні палива

Робочі концентрації сучасних антидимних присадок складають 0,05-0,20 %. В якості антидимних присадок використовують комплексні сполуки, які містять барій, кальцій або марганець [7, 40].

3) Антинагарні присадки – зменшують нагароутворення в камері згоряння ДВЗ, на клапанах і розпилювачах форсунок. В загальному випадку присадка модифікує структуру нагару, надає каталітичну дію на його вигоряння і змиває частки нагару та продукти його перетворення. У загальному вигляді антинагарні присадки – це композиції молібден- і цинквмісних з'єднань з миючо-диспергуючим компонентом або композиції каталізатора горіння (мідна сіль органічної кислоти), термостабільного диспергуючого компонента, модифікатора нагару (кисневмісних сполук) і високоароматизованого розчинника. Рекомендовані концентрації антинагарних присадок при постійному застосуванні - 0,005-0,02 % [41].

4) Антисажеві присадки – знижують температуру згоряння сажі на поверхні фільтрів та зменшують швидкість забивання сажових фільтрів. Наявність присадки забезпечує поступове випалювання сажі, усуваючи небезпеку перегріву при періодичних регенераціях. Антисажеві присадки виробляються на основі паливорозчинних сполук заліза і міді. Часто до складу присадки входить ПАР та добавка ферроцена. Антисажеві присадки здатні істотно знижувати окислювальну стабільність палив при введенні мідь- і залізовмісних присадок і підвищувати токсичність продуктів їх згоряння. З цієї причини присадки вводять в паливо безпосередньо на місці застосування, а палива з присадками не рекомендується довго зберігати. Рекомендовані концентрації антисажевих присадок у паливах складають 0,01-0,02 % [7].

5) Антистатичні присадки – поліпшують запалення реактивних та дизельних палив, запобігають утворенню зарядів статичної електрики в паливах при їх перекачуванні. Антистатичні присадки підвищують електропровідність палив [42, 43]. За рахунок підвищення електропровідності зменшується накопичення статичної електрики і забезпечується безпека при заправних і перекачувальних операціях з реактивним та дизельним паливом. Ці присадки представлені сумішшю хром- та кобальт- похідних олеїнової кислоти і фенольного антиоксиданту.

Рекомендовані концентрації антистатичних присадок у паливах складають 0,005-0,01 % [44].

6) Стабілізаційні присадки – здатні знижувати випаровування бензинів під час тривалого зберігання. Ці речовини на поверхні бензину створюють структурні об'ємні шари, які перешкоджають інтенсивному випаровуванню. До цих присадок відносяться композиції ПАР: фталатів, спиртів, етерів, амонійних солей, що містять фтор. Оптимальна концентрація добавок у бензинах становить 0,001-0,01 % [22].

7) Біоцидні присадки – запобігають псуванню палива мікроорганізмами. До числа основних вимог до таких присадок відносяться: забезпечення високої ефективності дії за низьких концентрацій та відсутність корозійних і токсичних властивостей. Біоцидні присадки проявляють інгібуючу дію на зростання бактерій, грибів і цвілі в вуглеводневих паливах. Використовуються для захисту від бактеріальної діяльності у всіх рідких вуглеводневих паливах, в тому числі в біопаливах. В якості біоцидних присадок можуть застосовуватися похідні амінів, сульфат міді, перманганат калію та інші сполуки. Робочі концентрації сучасних біоцидних присадок складають до 0,05 % [45].

8) Антикорозійні присадки додають для захисту від корозійного ураження і руйнування деталей, виготовлених зі сплавів кольорових металів.

Корозія металів в моторних паливах може бути різного характеру, залежно від складу металу та середовища.

Так, наприклад, чорні метали при наявності емульговоної вологи в паливі руйнуватимуться від корозії електрохімічного характеру. Стосовно кольорових металів слід зазначити, що вони в цих умовах є більш стійкими в порівнянні з чорними металами [46, 47].

Агресивні домішки, що містяться в паливі, негативно впливають як на чорні, так і на кольорові метали, особливо на мідь і її сплави. До таких домішок відносяться багато сірчистих сполук (елементарна сірка,

сірководень, меркаптани, дисульфіди), кисневі сполуки (кислоти, особливо низькомолекулярні, оксикислоти).

В зоні згоряння паливно-повітряної суміші в двигуні може відбуватися високотемпературна корозія металу, оскільки сірчисті з'єднання палив, незалежно від їх будови, згоряючи до сірчистого і сірчаного ангідридів, в ділянках системи, що охолоджуються, утворюють з конденсатом води дуже агресивні сірчисту і сірчану кислоти [48]. Сірчаний та сірчистий ангідриди через нещільності в зазорах поршневих кілець дизельних двигунів можуть проникати в картер, впливаючи на компоненти моторної оливи. Утворені при цьому сульфокислоти та кислі сірчані ефіри відрізняються своєю високою корозійною активністю [49].

Для зниження корозійної активності моторних палив, що містять в своєму складі сірку, додають нейтралізуючі добавки, наприклад такі, як аміак або водні розчини вуглекислого амонію; вони пов'язують сірчистий і сірчаний ангідрид, що утворюються в зоні згоряння, одночасно гранично обмежуючи утворення останнього. Такі нейтралізуючі добавки до моторного палива, знижують зношування металу системи живлення та власне двигуна, запобігають нагаро- та лакоутворенню, а також пригорянню поршневих кілець [50].

Корозія металів різко інтенсифікується зі збільшенням температури. Чим паливо краще очищене від шкідливих (забруднюючих) домішок та ізольоване від кисню повітря, тим менша його корозійна активність.

В умовах зберігання палива особливо агресивна волога, що відстоюється, в якій розчиняються органічні низькомолекулярні агресивні сполуки; на розділі фаз знаходять живильне середовище та розмножуються корозійно-активні мікроорганізми.

До інгібіторів, що захищають металеву поверхню від корозії, відносяться органічні речовини, що реагують з металом або адсорбуються його поверхні.

Ефективним інгібіторами корозії виступають високомолекулярні аліфатичні аміни. Зазвичай це первинні та вторинні аміни з 16-18 вуглецевими атомами в молекулі. Такий інгібітор з розчину проникає через оксиди в глиб поверхні металу, утворюючи плівку, що запобігає контакту металу з агресивним середовищем. Присадки такого типу є ефективними в концентрації до 0,05 % [51].

Для дизельних палив в якості антикорозійної присадки широко використовують розчинні органічні сульфонати кальцію, які додаються до палива в кількості 0,01% [52].

1.3 Використання барвників в складі моторних палив

Слід зазначити, що існуючу номенклатуру присадок слід доповнити такими компонентами як барвники, які, у свою чергу, можна розглядати як присадки [53, 54]. На сьогоднішній день в технічній літературі, присвяченій використанню присадок у паливах, питання щодо використання присадок цього типу, на нашу думку, висвітлено недостатньо і потребує свого всебічного дослідження. Використання барвників у виробництві нафтопродуктів дозволяє створювати унікальні, брендовані паливно-мастильні матеріали (бензини, авіаційні та дизельні палива, змащувальні оливи і пластичні мастила), маркувати продукцію відповідними відтінками (від червоного до фіолетового). Використовувати барвники можливо як при виробництві нафтопродуктів, так і в місцях їх застосування і зберігання. Отже сфера використання барвників охоплює НПЗ, автотранспортні підприємства (АТП), автозаправні станції (АЗС), склади нафтопродуктів, аеродроми авіакомпаній; залізничні комплекси, порти та ремонтні бази.

Основні напрямки застосування барвників – присадок при виробництві та застосуванні паливно-мастильних матеріалів, наведено на структурній схемі, представленій на рис. 2.

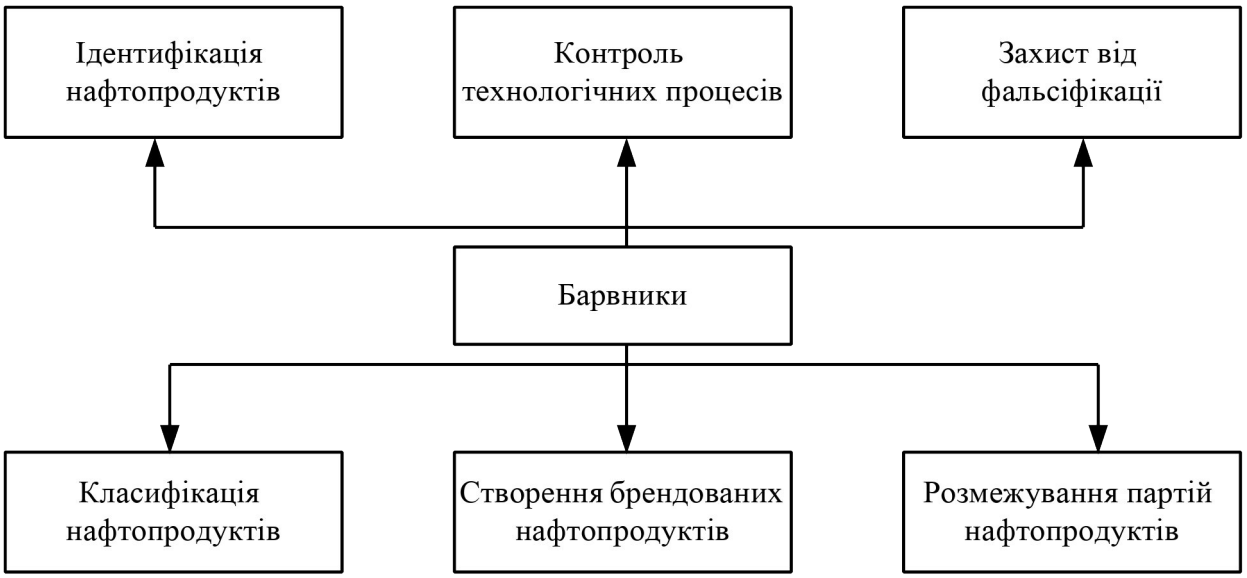


Рисунок 2 – Напрямки застосування барвників

Розглядаючи напрямки застосування барвників, що наведені на мал. 1.2, відмітимо наступне [55, 56]:

1) Ідентифікація нафтопродуктів, з одного боку, є одним з ключових питань впорядкування обігу товарних нафтопродуктів, в тому числі, з метою з’ясування необхідності сплати акцизного збору, з іншого – необхідна при проведенні криміналістичних досліджень в рамках кримінальних впроваджень.

2) Контроль технологічних процесів, які безпосередньо пов'язані з перевезенням нафтопродуктів, відпуском покупцям, зберіганням, розподілом тощо.

3) Захист від фальсифікації полягає у безперервному здійснені контролю за нафтопродуктом протягом усього шляху від виробників до споживачів. Запобігання підробленню нафтопродукту або його змішуванню з іншими компонентами.

4) Класифікація нафтопродуктів є досить актуальною для великих виробників нафтопродуктів з широким спектром продукції, що виробляється. Також, вона буде сприяти упорядкуванню товарно-транспортних операцій та

створенню банку якості нафтопродуктів. Відокремлення військових сортів паливо-мастильних матеріалів від цивільних.

5) Створення брендованих нафтопродуктів, які відносяться до преміум класу і характеризуються високим рівнем експлуатаційних властивостей.

6) Розмежування партій нафтопродуктів є особливо необхідним при товарно-транспортних операціях з нафтопродуктами, які відрізняються за складом, призначенням, властивостями, але входять до однієї партії поставки.

Основні вимоги до барвників, які використовуються у складі нафтопродуктів як присадки, можна представити у вигляді структурної схеми, наведеної на рис. 3.

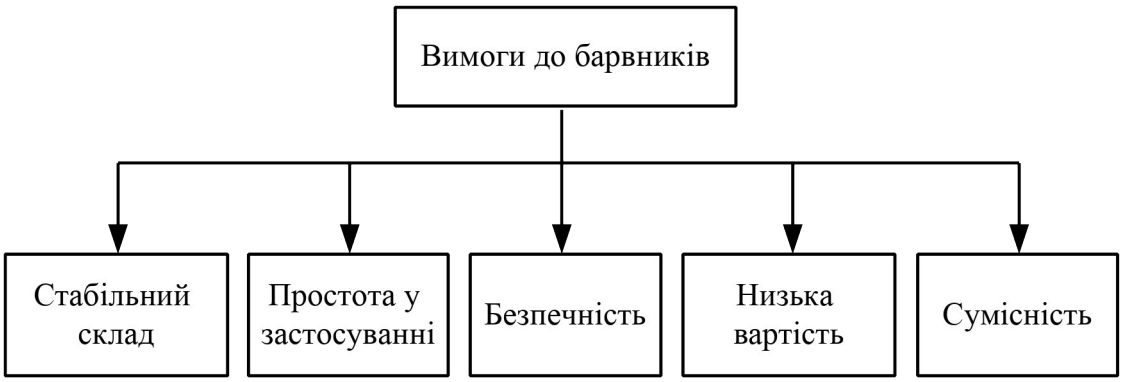


Рисунок 3 – Вимоги до барвників

Під стабільним складом барвників (див. рис. 3) розуміють їх здатність зберігати свої вихідні властивості протягом певного часу, тобто не окислюватися та не розкладатися під дією робочих умов (доступ кисню повітря, температури та тиску), які встановлюються при зберіганні та транспортуванні нафтопродуктів.

Простота у застосуванні барвників у нафтопродуктах передбачає їх змішування з останніми без використання спеціального складного обладнання.

Безпечність застосування передбачає відношення барвників до помірно – або малонебезпечних речовин (III або IV клас небезпеки) і виражається у відсутності шкідливої дії барвника на організм людини та навколишнє середовище при дотриманні необхідних правил техніки безпеки.

Барвник не повинен значно здорожувати собівартість кінцевого товарного продукту.

Барвник повинен бути сумісним з іншими компонентами нафтопродуктів, особливо з присадками, не викликати їх дезактивацію, що може призводити до погіршення якості нафтопродуктів.

Серед ключових гравців, що працюють на світовому ринку барвників для нафти, можна виділити наступних: Innospec, Improchem, Sunbelt Corporation, John Hogg Technical Solutions, The Dow Chemical Company, United Color Manufacturing, Inc. та Authentix, Inc.

Сьогодні для забарвлення нафтопродуктів, зокрема палив, використовуються такі барвники (маркери) як: Solvent Red 19 ($C_{24}H_{21}N_5$); Solvent Red 26 ($C_{25}H_{22}N_4O$); Solvent Blue 35 ($C_{22}H_{26}N_2O_2$); Solvent Yellow 124 ($C_{22}H_{31}N_3O_2$) [57-59]. Зазвичай вміст цих барвників у складі палив не перевищує 0,2-0,5 %.

За своєю природою, барвники можуть бути не тільки синтетичними речовинами, але й мати рослинне походження.

Так, в роботі [60] для забарвлення бензину, дизеля, гасу та воску, у Нігерії запропоновано використовувати барвник рослинного походження, який отримують з Rothmenia hispidia, Pterocarpus osun та Terminalia superba. На базі цих рослин були отримані барвники від жовтого до помаранчевого та червоного кольорів.

Використання барвників у різних видах палива по країнах світу наведено у табл. 7.

Таблиця 7

Використання барвників у паливах по країнах світу [61]

№ п/п	Вид палива	Марка барвника (маркера)	Країна
1.	Паливо з високим вмістом сірки	Solvent Red 26 , Solvent Red 164	Сполучені Штати Америки
2.	Газойль / гас	Solvent Red 24 / Solvent Yellow 124	Велика Британія
3.	Дизельне паливо / судове дизельне паливо	Solvent Red 24 / Solvent Blue 35	Франція
4.	Паливний мазут	Solvent Yellow 124	Австрія
5.	Паливний мазут	Solvent Yellow 124 + Solvent Red 19	Німеччина
6.	Паливний мазут	Solvent Yellow 124	Фінляндія
7.	Паливний мазут /газойль	Solvent Red 161 / Solvent Green 33	Італія
8.	Паливний мазут / сільськогосподарське дизельне паливо	Automate Red NR / Automate Blue 8 GHF	Естонія
9.	Газойль / гас	Solvent Yellow 124 /Solvent Red 19	Ірландія
10.	Паливний мазут	Solvent Blue 35/ Solvent Blue 79/ Solvent Yellow 124	Швеція

1.4 Поліфункціональні присадки до моторних палив

Історія використання присадок у паливно-мастильних матеріалах для поліпшення конкретних експлуатаційних властивостей налічує понад 50 років і висвітлено в роботах А.М. Кулиєва, А.І. Ахмедова, А.А. Гуреєва, Г.П.

Лишко, В.В. Острікова, В.М. Школьникова але до сіх пір питання щодо використання присадок, які характеризуються поліфункціональними властивостями, на нашу думку, вивчено недостатньо.

Класифікацію властивостей будь-якої поліфункціональної присадки можна представити у вигляді структурної блок-схем, що наведена на рис. 4.

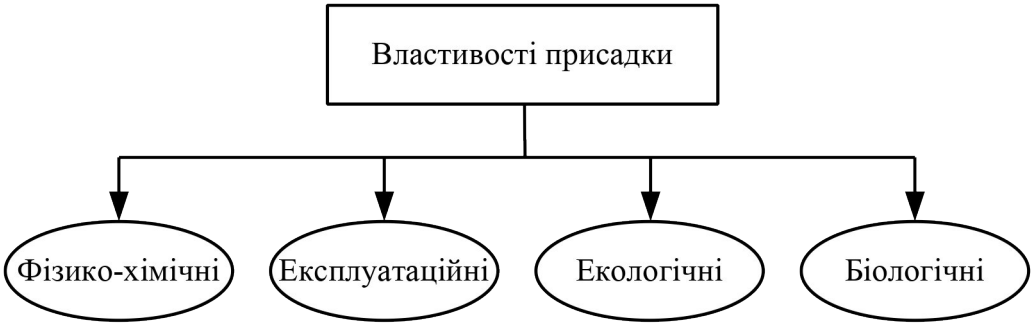


Рисунок 4 – Класифікація властивостей поліфункціональної присадки

Будь-яка поліфункціональна присадка може володіти декількома або усіма властивостями, що представлені на рис. 4 та полягають в наступному [62]:

1) Фізико-хімічні – властивості пов’язані зі стабільністю паливно-матеріалів, що є особливо актуальним при транспортуванні палив та їх тривалому зберіганні. До цих присадок можна віднести ті, що підвищують стабільність до окислення та густину, знижують випаровуваність та температуру застигання паливно-мастильних матеріалів.

2) Експлуатаційні – властивості, що впливають на надійну експлуатацію вузлів/агрегатів техніці в якій застосовуються паливно-мастильні матеріали. До таких присадок можна віднести присадки з антидетонаційними, протизносними, протизадирними, антикорозійними, мийно-диспергувальними властивостями.

3) Екологічні – властивості, що пов’язані з підвищують повноту згоряння палива у двигуні, що сприяє зниженню концентрації вуглецю,

моноксиду вуглецю (СО) та вуглеводнів СхНу, які викидаються в атмосферу з відпрацьованими газами.

4) Біологічні – властивості по запобіганню шкідливій діяльності мікроорганізмів, за рахунок стерилізації водної фази палива – місця розвитку мікроорганізмів, що живуть в вуглеводнях.

Слід розуміти, що усі властивості присадки тісно пов'язані між собою. Так, присадки, які проявляють протизносні властивості разом з цим можуть володіти протизадирними та антикорозійними властивостями. Миюче-диспергуючі присадки здатні підвищувати повноту згоряння палива у двигуні, покращуючи його екологічні характеристика та тепловий коефіцієнт корисної дії. Присадки з біоцидними властивостями підвищують стабільність палив та, як наслідок, сприяють збереженню їх експлуатаційних характеристик.

Так, авторами роботи [63] розроблена комплексна багатофункціональна миюче-диспергуюча присадка до бензину, основу якої складають неіоногенні ПАР, антиоксиданти та допоміжні речовини. Використання цієї присадки у автомобільному бензині А-95 дозволило зменшити питому витрату палива − на 0,1 %; знизити концентрацію моноксиду вуглецю (СО) – на 17,0 % і вуглеводнів C_xH_y - на 5,0 % у відпрацьованих газах за рахунок підвищення повноти згоряння палива.

В роботі [64] запропоновано синтез поліфункціональної присадки на базі соняшникової олії, дистилятної оливи, етиленгліколю та суміші етаноламінів АМИХ-1000 (BASF, Німеччина). Проведені дослідження показали, що додавання до гідроочищеної дизельної фракції 1,5 % присадки дозволило поліпшити змащувальні властивості палива (зменшення плями зносу з 612 мкм до 180 мкм); збільшити густину при 20 °С (з 845 кг/м^3 до 853 кг/м^3) та віскозність при 40 °С (з 2,70 мм^2/с до 2,80 мм^2/с) палива.

Досліджено можливість одночасного поліпшення протизносних, антикорозійних і антиокислювальних властивостей палив і олив при використанні в якості присадок амінопохідних симм-триазину [65].

Запропоновано використовувати у змащувальних оливах полімерну присадку діолігоалкілтіофосфінат цинку на основі соолігомера гексена-1 зі стиролом. Дана присадка характеризується протикорозійними (корозія на свинцю відсутня), детергентно-диспергуючими і загущаючими властивостями (кінематична в'язкість при 100 °С складає 90-125 мм^2/с), додатково має протизношувальна характеристики (діаметр плями зношування при 5% присадки у оливі М-6, складає 0,42-0,45 мм) [66].

В роботі [67] були досліджені біоцидні властивості присадки класу МКФ-18, яка характеризується антифрикційною дією, покращує змащувальні властивості олив, зменшує втрати енергії на тертя та додатково є реметаллізантом. Проведені авторами дослідження свідчать про те, що при додаванні до індустріальної оливи І-12А 1,0 і 2,0 % присадки МКФ-18НТ, діаметри зон затримки росту у культури гриба Aspergillus niger склали: 7 і 10 мм відповідно. Крім того, зафіксована затримка зростання Aspergillus niger з зоною 30 мм в дослідах з напівсинтетичною оливою, яка містила 2 % присадки МКФ-18НТ.

В залежності від хімічного складу, для поліфункціональної присадки можна ввести класифікацію за ступенем її властивостей, яка представлена у вигляді структурної блок-схеми на рис. 5.

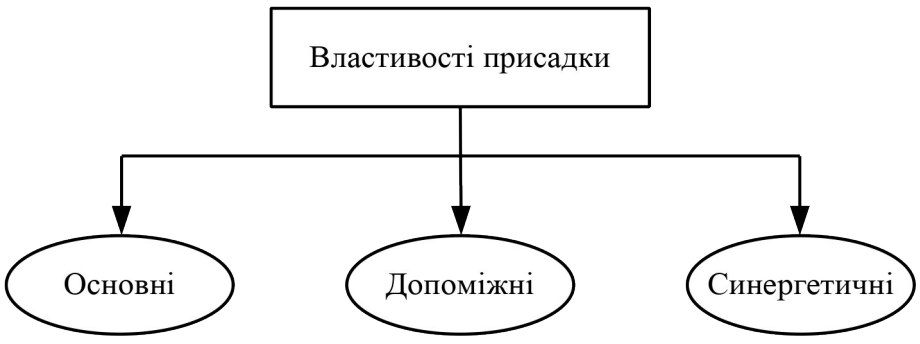


Рисунок 5 – Класифікація за ступенем властивостей
поліфункціональної присадки

Відповідно до наведених класифікацій властивостей (див. рис. 4-5), а також з урахуванням вартості, сумісності з іншими компонентами/присадками та способу застосування (в заводських або польових умовах) слід здійснювати підбір присадок або пакету присадок до паливно-мастильних матеріалів.

Розглядаючи поліфункціональні присадки, вміст яких в паливно-мастильних матеріалах в середньому коливається в межах 8,0 % [68], слід звернути увагу і на барвники використання яких в складі палив було описано вище.

Деякі барвники, в залежності від хімічного складу, який визначає їх властивості, слід розглядати як повноцінні поліфункціональні присадки.

Спираючись на дані, представлені у роботах [69-72], які присвячені застосуванню присадок до паливно-мастильних матеріалів, стає очевидним, що найбільше різноманіття властивостей, у порівнянні з іншими сполуками, проявляють азотовмісні сполуки. Присадки, що містять у своєму складі азот, проявляють депресорні властивості (до цих присадок відносяться амідні присадки); антиокислювальні властивості (аліфатичні, ароматичні та гетероциклічні аміни і їх похідні, що є особо ефективними для стабілізації трансформаторних, турбінних та інших олив при температурних режимах до 140 °С); мають високі миючі властивості (особливо при наявності в складі присадки сірки, фосфору і барію); високі захисні властивості (нейтралізуюча здатність щодо сірчистих газів, сірчаної і сірчистої кислот); протизносні властивості; фунгіцидні та бактерицидні властивості.

З іншого боку, азотовмісні сполуки разом з наведеними вище позитивними властивостями, часто виступають барвниками для хімічних речовин і матеріалів [73-76].

Тобто, спираючись на інформацію, що наведено вище, азобарвники як раз і можуть виступати поліфункціональними присадками до моторних палив, які з одного боку надають їм колір, з іншого – певні фізико-хімічні, експлуатаційні або біологічні властивості.

Значно розширити спектр речовин, які на сьогоднішній день можуть бути використані у якості поліфункціональних присадок до моторних палив можна за рахунок дослідження властивостей речовини, що відносяться до класу діазосполук с загальною формулою [77-81]:

$$R^1R^2C = N^+ = N^-, \qquad (1)$$

де R^1, R^2 = H, будь-який алкільний, ацильний або арильний радикал.

Слід зазначити, що у сучасній технічній літературі практично відсутня інформація щодо використання діазосполук у виробництві паливно-мастильних матеріалів. Але, ці речовини, як правило, мають стійкий колір, який в залежності від структури сполуки, коливається від жовтого до пурпурно-червоного [78]. Також вони проявляють у більшому або меншому ступеню інші корисні властивості, притаманні азосполукам, що у свою чергу, робить їх перспективними, з точки зору використання, у якості поліфункціональних присадок при виробництві моторних палив.

Зважаючи на це, на нашу думку, поліфункціональною присадкою, що дозволить виробляти з наявної в Україні вуглеводневої сировини, моторні палива з високим рівнем якості (брендові палива преміум класу) є сполука 1,3-дифенілтріазен (брутто-формула $C_{12}H_{11}N_3$).

Дана речовина є першим представником гомологічного ряду двозаміщених ароматичних тріазенів. Це недорогий і доступний продукт, гарно розчиняється в вуглеводнях та практично не розчинний в воді, який в даний час виробляється на великих підприємствах хімічної промисловості і досить широко використовується як піноутворювач в процесі виробництва різних пінопластів і губчастих гум [82].

Таким чином, історія використання присадок у виробництві моторних палив налічує більше ніж півсторіччя і до сих пір є одним з

найраціональніших способів виробництва. Він дозволяє отримувати товарні продукти – моторні палива з рівнем якості, що відповідає сучасним вимогам стандартів, прийнятих в Україні і країнах Європейського Союзу з наявної вуглеводневої сировини, без суттєвого переоснащення існуючого виробництва.

На сьогоднішній день на світовому ринку нафтохімічної продукції представлена досить широка гама присадок різного складу та функціонального призначення. Переважна більшість цих присадок (понад 80 %) є продукцією закордонних компаній, що є лідерами в світовій нафтопереробній та нафтохімічній галузі. Основними критеріями при виборі присадок до моторних палив є їх вартість, відсутність взаємодії між собою, в наслідок чого може відбутися їх дезактивація та здатність до взаємного підвищення своїх властивостей.

Барвники, які сьогодні дуже часто використовуються для надання кольору моторних палив слід розглядати як невід'ємний компонент пакету присадок. Використання барвників дозволить спростити процедуру ідентифікації різних партій палива, створити на підприємствах-виробниках їх власну класифікацію, забезпечити високий рівень безпеки при їх використанні, підвищити захист від фальсифікацій, зробити зручнішим транспортування, зберігання та розподіл палива.

Використання поліфункціональних присадок у моторних паливах є більш раціональним підходом у порівнянні з компонуванням пакету за рахунок використання різних присадок, що здатні поліпшувати окремі властивості моторних палив. Такий підхід дозволить значно скоротити тривалість проведення технологічного процесу, знизити кількість технологічного обладнання, яке використовується у виробництві, знизити виробничі витрати та як наслідок собівартість отриманого палива та попередити ефект дезактивації присадок, внаслідок їх взаємодії між собою.

Найбільш перспективними серед поліфункціональних присадок до моторних палив, на нашу думку, є ті, що проявляють разом з іншими

властивостями також властивості барвника – здатні при розчиненні в паливі надавати йому стійкий колір. Такими присадками, з огляду на свої позитивні властивості (вартість, розчинність, стабільність тощо), можуть виступати речовини, що відносяться до класу діазосполук, зокрема 1,3-дифенілтріазен (брутто-формула $C_{12}H_{11}N_3$). Використання цієї речовини дозволить виробляти з наявної в Україні вуглеводневої сировини широкий асортимент брендових моторних палив преміум класу.

1.5 Список джерел інформації до 1 глави

1. Шпілєвський В.В. Оцінка сировинного потенціалу виробництва моторного палива в україні: [Електронний ресурс] / В.В. Шпілєвський, Г.М. Феденко // Ефективна економіка. – 2015. – № 3. Режим доступу: http://www.economy.nayka.com.ua/?op=1&z=3900.

2. Зоркін А.В. Зелена книга. Регулювання ринку моторних палив / А.В. Зоркін, К.В. Кикоть, Ю.Ю. Москаленко. Офіс ефективного регулювання, 2020. – 117 с.

3. Гликин М.А. Деструктивна переробка вуглеводневої сировини в неорганічних расплавах. Технико-экономична оцінка / М.А. Гликин, Е.Ю. Чьорноусов // Вісник Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля. – 2014. – № 10 (217). – С. 38-43.

4. Шевченко К. В. Технологія компонентів моторних та котельних палив з вторинної полімерної сировини [Електронний ресурс] : дис. ... д-ра філософії : спец. 161 : галузь знань 16 / Кирило Володимирович Шевченко ; наук. консультант Григоров А. Б. ; Нац. техн. ун-т "Харків. політехн. ін-т". – Харків, 2021. – 176 с.

5. 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). Official Journal of the European Union. – 16 p.

6. Троценко О.В. Деякі аспекти виробництва автомобільних бензинів Євро 5 / О.В. Троценко, А.Б. Григоров // Сучасні технології переробки пальних копалин: тези доповідей III Міжнародної науково-технічної конференції, 16-17 квітня 2020 р. / укл. Мірошниченко Д.В. – Харків, ТОВ «Планета-Прінт». – 84 с. (С. 50-51).

7. Сіренко Г.О. Фізико-хімія паливно-мастильних матеріалів: [монографічний підручник (спеціальний курс лекцій)] [за ред. Г. О. Сіренка] / Г. О. Сіренко, В. І. Кириченко, І. В. Сулима. – Івано-Франківськ : Супрун В. П., 2017 – 508 с.

8. Присадки. Обґрунтування економічної ефективності переобладнання колісного трактора для роботи на природному газі / Присадки // Наукові нотатки. Міжвузівський збірник за напрямом “Інженерна механіка”. Випуск 46, 2014. – С. 190–194.

9. Про затвердження Технічного регламенту щодо вимог до автомобільних бензинів, дизельного, суднових та котельних палив. Документ 927-2013-п, чинний, поточна редакція – Редакція від 26.01.2024, підстава - 75-2024-п. URL: https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/927-2013-%D0%BF#Text

10. Lalith K. Silva, Michael F. Espenship, Brittany N. Pine, David L. Ashley, Víctor R. De Jesús, Benjamin C. Blount. Methyl Tertiary-Butyl Ether Exposure from Gasoline in the U.S. Population, NHANES 2001–2012. Environ Health Perspect. 2019; 127(12): 127003. Published online 2019 Dec 10. doi: 10.1289/EHP5572.

11. Троценко О.В. Використання ароматичних амінів у високооктанових автомобільних бензинах / О.В. Троценко, А.Б. Григоров // Сучасні технології переробки пальних копалин: тези доповідей IV Міжнародної науково-технічної конференції, 15-16 квітня 2021 р. / укл. Мірошниченко Д.В. – Харків, ТОВ «Планета-Прінт». – 105 с. (С. 86-87).

12. Antiknock properties of gasoline and components: [Electronic resource]. – Access mode: http://additive.spb.ru/antidet-copm.html.

13. Andrew D. Ure, Manik K. Ghosh, Maria Rappo, Roland Dauphin, Stephen Dooley. Rational Design and Testing of Anti-Knock Additives. Energies. 2020; №13: 4923. doi:10.3390/en13184923. https://www.mdpi.com/journal/energies

14. Паливо-мастильні матеріали, технічні рідини та системи їх забезпечення. К / Упор. В.Я.Чабанний. – Кіровоград: Центрально-Українське видавництво, 2008. – 353с.

15. Eiman Ali Eh. Sheet. Preparation of Gasoline Anti-knock Additives by Light Petroleum Products Fractionation. Journal of Applied Engineering Research. 2010; 5(11): 1905-1914.

16. Полункин Е.В. Експлуатаційні властивості альтернативних моторних палив на основі оксигенатів / Е.В. Полункин, Т.М. Каменева, В.С. Пилявский та інш. // Катализ и нефтехимия. – 2012. – № 20. – С. 70-74.

17. Онойченко С.М. Розробка і дослідження композицій неетильованих бензинів, що містять етанол: дис. … канд.. техн. наук .: 05.17.07/ Онойченко Світлана Миколаївна. – М.: 2000. – 168 с.

18. Пилявський В.С. Експлуатаційні властивості альтернативних моторних палив на основі оксигенатів / В.С. Пилявський, О.О. Гайдай, К.О. Кирпач, та ін. // Катализ и нефтехимия. – 2012. – №21. – С. 162-166.

19. ДСТУ 7687:2015 «Бензини автомобільні Евро. Технічні умови». ДЦ «УкрНДНЦ», Київ, 2015. – 15с.

20. Babazadeh Shayan Soheil, Seyedpour Seyed Morteza, Ommi Fathollah. Effect of Oxygenates Blending with Gasoline to Improve Fuel Properties. Chinese journal of mechanical engineering. 2012; 25(4): 792-797.

21. Amanda Pereira, Franco dos Santos, Kissya Kropf da Silva, Luiz Antonio d' Avila, Jo Dweck. Characterization of fuel detergent–dispersant additives by thermogravimetry. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2018; 131: 783-788.

22. Доманцевич Н.І. Характеристика сучасних присадок, добавок та додатків до моторних палив / Н.І. Доманцевич // Вісник Львівського торговельно-економічного університету. Технічні науки. – 2020. – № 24. – С. 14-18.

23. Офіційний сайт компанії ТОВ «Завод присадок і реагентів» : [Електронний ресурс]. Режим доступу: https://zavodpr.ru/katalog/dlya-benzina/moyushchaya-prisadka-bravos-clean-g/bravos-clean-g-detail

24. Офіційний сайт виробничої нафтохімічної компанії «Фьюленд»: [Електронний ресурс]. Режим доступу: https://fueland.ru/catalogcat/mnogofunktsionalnye-moyushhie-prisadki-dlya-benzina

25. Топільницький П.І. Ефективність депресорів та диспергаторів під час застосування в дизельних паливах нафтопереробних заводів України / П.І. Топільницький, В.В. Романчук, І.М. Охота // Вісник НАУ. – 2009. – №1. – С. 113-115.

26. Топільницький П.І. Депресорні присадки до моторних палив / П.І. Топільницький, В.Я. Максимик, С.П. Лейтар, А.М. Денисюк // Матеріали V Міжнар. наук.-техн. конф.“Авіа-2003”. – К., 2003. – Т. 4. − С. 153-157.

27 Sirojiddinov I.L., Vafoyev O.SH., & Nurqo‘lov F.N. Obtaining Effective Depressor Dispersant Additives for Diesel Fuel Based on Pentaerythritol. American Journal Of Applied Science And Technology. 2025; 5(04): 13-19. https://doi.org/10.37547/ajast/Volume05Issue04-03

28. Wen M, Yin Z, Zheng Z, Liu H, Zhang C, Cui Y, Ming Z, Feng L, Yue Z and Yao M. Effects of Different Gasoline Additives on Fuel Consumption and Emissions in a Vehicle Equipped With the GDI Engine. Front. Mech. Eng. 2022; 8:924505. doi: 10.3389/fmech.2022.924505

29. Рібун В.С. Удосконалення технології синтезу та властивості біодизельного палива / В.С. Рібун, С.А. Курта, Т.Ю. Громовий,О.М. Хацевич // Фізика і хімія твердого тіла. – 2018. – Т. 19. – № 3. – С. 258-269.

30. Жалкін Д.С., Жалкін С.Г. Хімотологія дизельних палив. Альтернативні види палива: Конспект лекцій / Д.С. Жалкін, С.Г. Жалкін. – Харків: УкрДУЗТ, 2016. – 58 с.

31. Ярмолюк Б. М. Тенденції застосування додатків до бензинів / Б. М. Ярмолюк, Н. П. Короткова, Л. І. Береза // Каталіз і нафтохімія. – 2006. – № 14. – С. 53-70.

32. Офіційний сайт ТОВ «Компанія Паливний Регіон»: [Електронний ресурс]. Режим доступу: https://www.topreg.ru/prisadki-dlya-dizelnogo-i-pechnogo-topliva/

33. Склабінський В.І. Технологічні основи нафто- та газопереробки: навчальнийпосібник / В.І.Склабінський, О.О.Ляпощенко, А.Є.Артюхов. – Суми: Сумський державний університет, 2011. – 186 с.

34. Vida Jokubynienė, Stasys Slavinskas, Raimondas Kreivaitis.The Effect of Nanoparticle Additives on the Lubricity of Diesel and Biodiesel Fuels. Lubricants. 2023; 11(7): 290. https://doi.org/10.3390/lubricants11070290

35. Soudagar, M.E.M., Nik-Ghazali, N.-N., Abul Kalam, M., Badruddin, I.A., Banapurmath, N.R., Akram, N. The Effect of Nano-Additives in Diesel-Biodiesel Fuel Blends: A Comprehensive Review on Stability, Engine Performance and Emission Characteristics. Energy Convers. Manag. 2018; 178, 146–177.

36. György Pölczmann, Orsolya Tóth, Ádám Beck, Jenő Hancsók. Investigation of storage stability of diesel fuels containing biodiesel produced from waste cooking oil. Journal of Cleaner Production. 2016; 111: 85-92. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.08.035

37. Kegl, T., Kovač Kralj, A., Kegl, B., Kegl, M. Nanomaterials as Fuel Additives in Diesel Engines: A Review of Current State, Opportunities, and Challenges. Prog. Energy Combust. Sci. 2021; 83: 100897.

38. Georgios Karavalakis, Stamos Stournas. Impact of Antioxidant Additives on the Oxidation Stability of Diesel/Biodiesel Blends. Energy Fuels. 2010; 24(6): 3682-3686. https://doi.org/10.1021/ef1004623

39. Kazuhiko Suzuki, Kenichi Yuge, Kei Uchikawa, Kazuo Kakugawa. Effect of Fuel Additives on Reduction of Smoke and Particulate Matter, and Stabilization of Cycle-to-cycle Variation. Journal of the Japan Petroleum Institute. 2005; 48(4): 229-236. DOI:10.1627/jpi.48.229

40. Gurumani V., Senthilvelan S., Ramajayam M., Ramanathan A.R. A Study on Smoke Reduction in Diesel Engines Through Organic Fuel Additives. Asian Journal of Chemistry. 2003; 15(2): 693-699.

41. Fuel antioxidants. Innospec Chemicals. Archived from the original on 15 October 2006. Retrieved 27 February 2007.

42. Z. Lü, Fisher Zhan, Q. Zhang. C. Li. Effects of fuel components on the anti-static performance of poly(olefin sulfone)s in hydrotreated diesel. Shiyou Xuebao, Shiyou Jiagong / Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section). 2011; 27(6): 946-951. DOI:10.3969/j.issn.1001-8719.2011.06.018

43. Sajjad Rezaei, Shahram G. Pakdehi, Manoochehr Fathollahi. Conductivity enhancement and chargeability reduction of tetralin via some nonionic surfactants. Journal of Electrostatics. 2022; 115: 103677. https://doi.org/10.1016/j.elstat.2022.103677

44. Anil Yadav, Maya Chakradhar, Anju Chopra, J. Christopher, G. S. Kapur. Estimation of Static Dissipater Additives in Aviation Turbine Fuels Using ASTM D7524 and ASTM D2624: Observation, Precautions, and Suggestions Thereof. Energy Fuels. 2018; 32(2): 1336-1339.

45. Katarzyna Janda-Milczarek. Microbiological contamination of fuels. Postępy Mikrobiologii - Advancements of Microbiology. 2005; 44(2): 157-169.

46. Стоєв П.І. Хімічна корозія та захист металів : навчальний посібник / П. І. Стоєв, С. В. Литовченко, І. О. Гірка, В. Т. Грицина. – Х. : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2019. – 216 с.

47. Паливно-мастильні та інші експлуатаційні матеріали. Навчальнометодичний комплекс. / І.М. Бендера, В.І. Дуганець, М.І. Кизима, та ін. / За ред І.М. Бендери, В.І. Дуганця. – Кам’янецьПодільський: ФОП Сисин Я.І., 2016.– 420 с.

48. Погорлецький Д.С. Особливості протидії низькотемпературній корозії гільзи циліндрів суднових малообертових двигунів / Д.С. Погорлецький, І.В. Грицук, І.В. Худяков, В.В. Черненко, О.В. Поліщук // Вісник приазовського державного технічного університету. – 2023. – Вип. 46. – С . 122-130.

49. Pobjoy Robert. "Engine Corrosion and Corrosion Prevention." In Vertical Flight Society 70th Annual Forum & Technology Display. The Vertical Flight Society, 2014. http://dx.doi.org/10.4050/f-0070-2014-9614.

50. Pat. WO2016016641A1, PCT/GB2015/052185. Quaternary ammonium compounds and their use as fuel or lubricant additives. Inventors: REID, Jacqueline; c/o Innospec Limited, Inno-spec Manufacturing Park, Oil Sites Road, Ellesmere Port, Cheshire CH65 4EY (GB). COOK, Stephen Leonard; 3 Published: Buckingham Avenue, Vicars Cross, Chester CH3 5JR - with international search report (Art. 21(3)) (GB). International Filing Date: 28 July 2015 (28.07.2015). – 62 p.

51. Вишневський Р.М. Циклічні та ациклічні аміни, як потенційні інгібітори корозії металів / Р.М. Вишневський, Б.Л. Литвин, А.С.Федорів // Фізика і хімія твердого тіла. – 2009. – Т. 10. – № 2. – С. 332-346.

52. Сіренко Г. Фізико-хімія паливно-мастильних матеріалів: [моногр. підруч.] / Г. Сіренко, В. Кириченко, І. Сулима. – Івано-Франківськ : 2017. – 507 с.

53. Троценко О.В. Використання барвників в товарних моторних паливах / О.В. Троценко, А.Б. Григоров // The VII International Science Conference «Modern trends in development science and practice», November 02 – 05, 2021, Varna, Bulgaria. - 619 p. - (C.602).

54. Троценко О.В. Особливості виробництва брендованих моторних палив/ О.В. Троценко, А.Б. Григоров // Майбутній науковець – 2021 : матеріали всеукр. наук.-практ. конф. з міжнар. Участю 3 груд. 2021 р., м. Сєвєродонецьк. / укладач В. Ю. Тарасов – Сєвєродонецьк : Східноукр. нац. ун-т ім. В. Даля, 2021. – 355 с. – (С. 124).

55. Oleksandr Trotsenko. Modern trends in the use of additives in fuel and oil materials (overview) / Oleksandr Trotsenko, Andrey Grigorov, Valerii Nazarov, Mikhail Nahliuk // Petroleum & Coal journal. – 2022. - Volume 63. - Issue 4. - pp. 34-40.

56. Троценко О.В. Ідентифікація нафтопродуктів / О.В. Троценко, А.Б. Григоров // International scientific conference «Prospects for Earth exploration: current state and rational use of resources» : conference proceedings, (December 28-29, 2021. Lublin, the Republic of Poland). Riga, Latvia : «Baltija Publishing», 2021. 104 pages. – (P. 51-52).

57. Robert E. Morris, Erna J. Beal, Clark S. Mitchell. The impact of red dye on the stability of marine diesel fuels. Petroleum Science and Technology. 1997; 15(9-10.): 907-919.

58. Russell Timkovich. Analysis of regulatory dye in diesel petroleum. Dyes and Pigments. 2000; 46(2): 69-79.

59. Audrius Markevičius, Audrius Zolumskis1, Audrius Sadaunykas, Birutė Knašienė, Adrian Vicent Claramunt, Simas Šakirzanovas, Evaldas Naujalis. Determination of dyes and marker in diesel using high performance liquid chromatography. CHEMIJA. 2018; 29(2): 121-126.

60. Ezeokonkwo M.A., Okoro U.C. New Dyes for Petroleum Products. Journal of Emerging Trends in Engineering and Applied Sciences (JETEAS). 2012; 3 (1): 8-11.

61. The chemistry information portal : [Electronic resource]. Access mode: https://www.chemeurope.com/en/encyclopedia/Fuel_dyes.html

62. Троценко О.В. Поліфункціональні присадки до паливно-мастильних матеріалів / О.В. Троценко, А.Б. Григоров, В.М. Назаров, О.В. Жарова // УглеХимический журнал. – 2021. – №6. – С.38-44.

63. Роїк І.В. Застосування поліфункціональної миюче-диспергуючої присадки до палива як засіб зменшення негативного впливу на довкілля / І.В. Роїк, О.В. Кофанова, О.І. Василькевич, М.Б. Степанов // Енергетика: економіка, технології, екологія. – 2010. – № 2. – С. 80-85.

64. Jenő Hancsók, Márk Bubálik, Ádám Beck, Jenő Baladincz. Development of multifunctional additives based on vegetable oils for high quality diesel and biodiesel. Chemical Engineering Research and Design 2008; 86(7): 793-799. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2008.03.011

65. Dillip Kumar Mohanty, A. V. Krishna Chaitanya. Impact of multifunctional additive Thermol-D on performance, combustion and emission characteristics of CRDI diesel engines using waste plastic oil. Results in Engineering. 2025; 28: 108048. https://doi.org/10.1016/j.rineng.2025.108048

66. Hamidova J.Sh. Zink-dioligoalkylthiofosphinate on the base of cooligomer of hexene-1 with styrene. International research journal. 2013; 10 (17): 36-38.

67. V. Villena-Denton, A. Stone. China's Shanghai Starry Chemical to open new additive plant in September. Fuels and Lubes International. 2017; 23(3):14-17.

68. Гаєва Л. І. Використання експлуатаційних матеріалів і економія паливно-енергетичних ресурсів: Навчальний посібник / Л. І. Гаєва, Ф. В. Козак, В. М. Мельник. – Івано-Франківськ: ІФНТУНГ, 2014. – 272 с.

69. Colleen E. Rostad. Analysis of solvent dyes in refined petroleum products by electrospray ionization mass spectrometry. Fuel. 2010; 89(5): 997-1005.https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.09.011

70. Kazimzadeh A.K., Nagiyeva E.A., Gadirov A.A., Mammadyarova Kh.N., Aliyeva M.N. Multifunctional additive containing nitrogen and carboxyl to motor oils. Azerbaijan chemical journal. 2016; 2: 47-50.

71. Yang, SL., Huang, LC., Luo, QQ. et al. Novel N-containing heterocyclic borate ester with hydrolytic stability as lubricant additive. Pet. Chem. 2017; 57: 722-727. https://doi.org/10.1134/S0965544117080163

72. Sarbani Daud, Mohd Adnin Bin Hamidi, Rizalman Mamat. A review of fuel additives' effects and predictions on internal combustion engine performance and emissions. AIMS Energy. 2022; 10(1): 1-22. DOI:10.3934/energy.2022001

73. Технологія зв’язаного азоту і хімічних добрив: технологія і алгоритми розрахунків виробництва нітратної кислоти. Навч. посіб. для студ.

291 спец. 161 Хімічні технології та інженерія / Уклад.: А.Л. Концевой. – К.: НТУУ «КПІ», 2016. – 218 с.

74. Органічна хімія [Електронний ресурс] : навч. посіб. / Н. К. Черно, Н. О. Денісюк, С. О. Озоліна, О. О. Антіпіна ; Одес. нац. акад. харч. технологій. – Оде-са : ОНАХТ, 2017. – 155 с.

75. Ibrahim M. A. Awad Synthesis of Some New Azosulphonamides Based on Salicylic Acid and Thiosalicylic Acid, and Having Antibacterial and Antifungal Activity. Dyes and Pigments. 1991; 17(1): 23-139.

76. Хімія барвників: Навчальний посібник / укл.: Ягодинець П. І., Скрипська О. В., Андрійчук Ю. М. – Чернівці, 2019. – 92 с.

77. Янченко В.О. Основи хімії гетероциклічних сполук: навч. посіб. / В.О. Янченко, О.С. Смольський, А.М. Демченко. – Чернігів: Чернігівський національний педагогічний університет імені Т.Г. Шевченка, 2010. – 224 с.

78. Троценко О.В. Підвищення якості дизельних палив / О.В. Троценко, А.Б. Григоров // Scientific Collection «InterConf», (83): with the Proceedings of the 4 th International Scientific and Practical Conference «Experimental and Theoretical Research in Modern Science» (November 4-5, 2021). Kishinev, Moldova: Giperion Editura, 2021. 314 p. (С.262-264).

79. Троценко О.В. Нові барвники для моторних палив / О.В. Троценко, А.Б. Григоров // XV Міжнародна науково-практична конференція магістрантів та аспірантів «Теоретичні та практичні дослідження молодих науковців» (01–03 грудня 2021 року): матеріали конференції / за ред. проф. Є.І. Сокола. – Харків : НТУ «ХПІ», 2021. – 472с. – (С.363).

80. Троценко О.В. Вплив 1,3-дифенілтріазену на антикорозійні властивості моторних палив / О.В. Троценко, А.Б. Григоров, В.М. Назаров // Сучасні технології переробки пальних копалин: тези доповідей V міжнародної науково-технічної конференції, 14–15 квітня 2022 року: [Електронний ресурс] / укл. Мірошниченко Д.В. – Харків-Тернопіль: НТУ «ХПІ», Видавництво «Крок», 2022. – 110 с. (С. 88).

81. Trotsenko A.V. Promoter of ignition of diesel fuels / A.V. Trotsenko, A.B. Grigorov // Технологія-2022 : XXV матеріали міжнар.наук.-техн. конф., 27 травня 2022 р., м. Сєвєродонецьк. / [укл. : Тарасов В.Ю., Зубцов Є.І.]. – Сєвєродонецьк : [Східноукр. нац. ун-т ім. В. Даля], 2022. –153с. (С. 9).

82. Bhatia S.C. Rubber Technology: Two Volume Set / S.C. Bhatia. Woodhead Publishing India, 2019. – 688 p.

ГЛАВА 2.

ЛАБОРАТОРНИЙ СИНТЕЗ 1,3 – ДИФЕНІЛТРІАЗЕНУ ТА КОНТРОЛЬ ПОКАЗНИКІВ ЯКОСТІ ОТРИМАНИХ ПАЛИВНИХ КОМПОЗИЦІЙ

2.1 Вихідна сировина та її роль у синтезі добавки

Вихідною сировиною для синтезу 1,3 – дифенілтріазену виступали:

1. Анілін ($C_6H_5NH_2$). Ароматичний первинний амін (донор електронів, слабка основа). Анілін є базовою сировиною для багатьох азобарвників та азосполук, зокрема 1,3-дифенілтріазену, завдяки здатності утворювати діазонієві солі та реагувати як ароматичний азотний нуклеофіл.

Для стабільного діазотування потрібен анілін з чистотою $\geq$ 99 %, в якому відсутні альдегіди; феноли; діаміни та окиснені продукти. Наявність домішок може пригнічувати діазотування або давати смолисті побічні продукти. Концентрація аніліну в розчині зазвичай знаходиться в межах 0.05–0.2 М (більш розбавлені розчини дають кращу стабільність діазонію).

2. Кислота соляна (HCl). Концентрація кислоти повинна бути в межах 36–38 % з низьким вмістом домішок: важкі метали (Fe, Cu, Pb, Ni та ін.) – мінімум, бажано <1–10 ppm (для лабораторного синтезу: <1 ppm, для промислового – <10 ppm), оскільки іони металів каталізують розклад арилдіазонієвих іонів; відсутність окиснювачів і нітрозних домішок (NO_x) – не допускаються; органічні домішки – мінімальні (не фарбована, без смол). Типова концентрація HCl у середовищі діазотування: рекомендується приблизно 1.0–2.0 М HCl в реакційній суміші. Для цього, HCl з концентрацією 36–38 %, розводять водою до бажаної молярності.

Стехіометрія (на 1 молекулу аніліну) приходиться HCl у кількості 1,0–2,0 екв. (задля повного протонування аніліну з метою забезпечення кислотного середовища для утворення діазонію). Часто використовують надлишок кислотності (≈1.5–2.0 екв.), але надлишок ускладнює подальше зв’язування з нуклеофілом.

3. Нітрит натрію ($NaNO_2$) є джерелом нітрозильного іону (NO^+), який у кислому середовищі утворюється прямо в реакційній суміші.

$$NaNO_2 + HCl \rightarrow HNO_2 + NaCl \quad (1)$$

$$HNO_2 + HCl \rightarrow NO^+ + Cl^- + H_2O \quad (2)$$

Саме NO^+ нітрозує протонований анілін ($C_6H_5–NH_3^+$) до арилдиазонієвої солі ($C_6H_5–N_2^+Cl^-$).

Далі арилдиазоній реагує з вільним аніліном (з другої порції) під час чого формується тріазен:

$$C_6H_5–N_2^+ + C_6H_5\text{-}NH_2 \rightarrow C_6H_5–N=N–NH–C_6H_5 \quad (3)$$

Основні технічні вимоги до $NaNO_2$: рекомендована чистота: ≥ 98–99 %.

Критично важливо мати низький рівень домішок: нітрату ($NaNO_3$) – бажано < 0.5–1% (надлишковий NO_3^- інгібує діазотування); хлоридів, карбонатів, сульфатів – мінімальні; важких металів (Fe, Cu, Ni, Pb) – < 5–10 ppm (каталізують розклад діазонію).

Зберігати $NaNO_2$ необхідно в щільно закритій тарі, уникаючи контакту з кислотами до моменту реакції (виділення NO_x) та зволоження, що може сприяти розкладанню та зниженню активності.

Стехіометрія (на 1 молекулу аніліну) приходиться 1.05–1.10 екв. $NaNO_2$, щоб забезпечити повне перетворення NH_2 на N_2^+. При чому, невиликий надлишок забеспечує повне діазотування.

4. Ацетат натрію (CH_3COONa) – це слабка основа / буферний компонент, який у водному розчині утворює:

$$CH_3COONa \rightarrow CH_3COO^- + Na^+ \quad (4)$$

Він пом’якшує кислотність середовища, але не робить його лужним.

Отже, його типове застосування – це утворення ацетатного буфера (pH 3,5–5,5).

Ацетат натрію при синтезі 1,3-дифенілтріазену використовують не на стадії діазотування, а на стадії з’єднання діазонію з другою порцією аніліну. Під час з’єднання діазонієвої солі з аніліном середовище повинно бути не сильно кислим (щоб анілін не перетворювався повністю на аніліній Cl^-), і не нейтральним/лужним (діазоній розкладається). Оптимальний pH: ≈ 4–5.

Саме ацетат натрію створює цей м’який буферний режим:

$$CH_3COONa + HCl \rightarrow CH_3COOH + NaCl \quad (5)$$

Анілін реагує з діазонієм тільки у вигляді вільної основи або частково протонованої форми. Сильно кисле середовище (pH < 2) переводить його в повністю інактивовану форму:

$$C_6H_5NH_2 + HCl \rightarrow [C_6H_5NH_3] + Cl^- \quad (6)$$

Отримана форма не реагує з діазонієм. Тому ацетат натрію: частково нейтралізує HCl, переводить частину анілінію назад у реакційну форму NH_2, підвищує вихід тріазену.

Ацетат також, зменшує гідроліз діазонію до фенолу, утворення азоксиду і азобензену, розклад діазонієвих солей при надлишку кислоти. Тобто виступає стабілізатором діазоній-катіону в помірно кислому середовищі.

Суміш CH_3COO^- / CH_3COOH змінює іонну силу середовища, отже забезпечується краща розчинність органічних амінів.

При необхідності, ацетат може сприяти нейтралізації надлишку $NaNO_2$, зменшуючи нітрозування другої порції аніліну.

5. Гідрохлорид аніліну (C_6H_8ClN) – це протонована форма аніліну, яка утворюється при дії концентрованої HCl:

$$C_6H_5NH_2 + HCl \rightarrow C_6H_5NH_3^+Cl^- \quad (7)$$

Форма NH_3^+ – стабільна в кислому середовищі, добре розчинна у воді, і саме вона є вихідною для діазотування.

Переведення аніліну у протоновану форму, що може діазотуватися, коли амін знаходиться у формі:

$$C_6H_5NH_3^+ \quad (8)$$

Тільки ця форма реагує з NO^+ (з $NaNO_2$ + HCl).

Гідрохлорид аніліну взаємодіє з нітритом натрію (через HNO_2 в суміші), утворюючи солі діазонію:

$$C_6H_5NH_3^+ + NO^+ \rightarrow C_6H_5N_2^+ + 2H^+ \quad (9)$$

Утворена сіль діазонію потім буде реагувати з другою порцією аніліну з утворенням тріазену.

Гідрохлорид аніліну сам задає потрібний pH ≈ 1–2, тому що містить надлишок HCl.

Сильнокисле середовище потрібне для:

- стабілізації діазоній-катіону;

- утворення нітрозил-катіону (NO^+);

- запобігання утворенню фенолу (гідролізу).

Також слід враховувати, що чистий анілін у воді погано розчиняється, а гідрохлорид аніліну – дуже добре. При цьому, виникає можливість готувати рівномірний водний розчин, уникати локальних зон надмірної концентрації, проводити діазотування рівномірно.

Також, надлишок кислоти блокує аміногрупу та не дозволяє діазонію одразу реагувати з аніліном, що запобігає утворенню азобензену або азоксиду.

Діазонієві солі є нестабільними, а гідрохлорид створює середовище, де вони розпадаються набагато повільніше.

6. Петролейний ефір – розчинник, отриманий при фракціюванні нафти, який має межи википання 70-100 °С. У синтезі 1,3-дифенілтриазену петролейний ефір виконує допоміжну роль під час очищення та виділення продукту, а саме:

- Осадження (преципітація) продукту. 1,3-дифенілтріазен добре розчиняється в етанолі, етилацетаті, бензолі, але майже не розчиняється в петролейному ефірі. Тому додавання петролейного ефіру до реакційної суміші знижує розчинність продукту, сприяє його кристалізації або випадінню в осад.

- Промивання від домішок. Петролейний ефір змиває залишки незареагованого аніліну, залишки діазонієвих солей, органічні домішки, розчинні в неполярних середовищах.

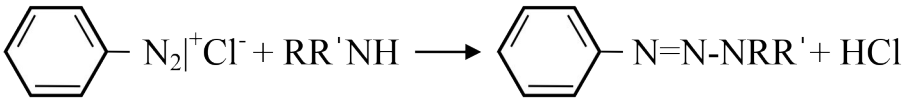
- Використання як «анти-розчинника» при перекристалізації. При очищенні продукту часто ропроводять розчинення сирого триазену в мінімуму гарячого етанолу, додавання петролейного ефіру, що викликає контрольоване випадіння очищеного продукту.

- Зневоднення кристалів. Петролейний ефір легко випаровується і витісняє залишки води з поверхні кристалів, що сприяє швидкому висиханню продукту.

- Безпечніша альтернатива бензину / діетилового ефіру внаслідок меншьої леткості та меншьої вибухонебезпечності.

2.2 Синтез 1,3 – дифенілтріазену

Приєднання солей діазонію до первинних або вторинних амінів проходить за наступною схемою:



(10)

Реакція (10) протікає досить легко з вторинними амінами жирного ряду та здійснюється додаванням нейтрального розчину солі діазонію до водного розчину аміну при 0 °С. Первинні аліфатичні аміни, за винятком бензіламіну, вступають в реакції утворення бісдіазоаміносполук типу $RN(N_2C_2H_5)_2$. Лише в декількох випадках при певних умовах можливо отримати продукт, який містить значну кількість монодіазоаміносполук.

Реакції з первинними ароматичними амінами можуть протікати в обох напрямках, але частіше за все супроводжуються утворенням монодіазоаміносполуки. Операція полягає в змішуванні концентрованого розчину солі діазонію з водним розчином солянокислої солі відповідного аміну та в подальшому додаванні оцетокислого натрію. Аналогічний процес може бути реалізовано додаванням розчину солі діазонію до спиртового або оцетокислого розчину аміну з подальшим додаванням оцетокислого натрію.

Дотримуючись описаних умов синтезу, слід мати на увазі, що з деяких первинних ароматичних амінів може утворюватися сумісне з основним продуктом значна кількість ізомерному йому аміноазосполуки, що буде потребувати їх подальшого розділення. Цей процес особливо часто

спостерігається у випадку використання в якості сировини амінопохідних нафталіну, з яких утворюються виключно аміноазосполуки. З алкіларіламінів, в яких атоми водню в n-положенні є не заміщеними, також легше утворюються азоаміносполуки, ніж діазоаміносполуки.

Утворення бісдіазоаміносполук з ароматичних амінів відбувається при дії солей діазонію на монодіазоаміносполуки, що розчинені в спирті, який містить алкоголят натрію або при поєднанні первинних амінів з солями діазонію в спиртовому розчині, що містить алкоголят натрію.

Безпосередньо методика отримання 1,3-дифенілтріазену в лабораторних умовах полягає в наступному: в колбу, об'ємом 5 $дм^3$ з механічною мішалкою і крапельною воронкою поміщають 1 кг подрібненого льду, 1,5 $дм^3$ води, 279 г (3 моль) аніліну (технічного ґатунку) і 458 г (388 $дм^3$, 4,5 моль) концентрованої соляної кислоти.

Запускають мішалку, і розчиняють 109 г (1,5 моль) 95 % нітриту натрію в 250 $см^3$ води протягом 15 хв. Далі, в реакційну суміш додають 422 г (3,1 моль) кристалічного натрію ацетату, розчиненого в 800 $см^3$ води. Цю операцію здійснюють при постійному перемішування. протягом 5 хв. При цьому, відразу починає утворюватися 1,3-дифенілтріазен, який випадає на дно колби у вигляді осаду жовтого кольору.

Перемішування продовжують протягом 45 хв., витримуючи температура біля 20 °С (але, слід мати на увазі, що зазначена температура не є максимальною температурою, при якій може відбуватися реакція). Жовтий 1,3-дифенілтріазен фільтрують на воронці Бюхнера, діаметром 19 см (можна також використовувати центрифугу відповідного розміру), промивають 5 $дм^3$ холодної води, а потім фільтрують і викладають на лист папіра для сушіння (поверх воронки Бюхнера можна встановлювати фільтр, який утримується гумовими стрічками, щоб видалити якомога більше води).

Отриманий таким чином продукт розчиняють в 4 $дм^3$ киплячого петролейного ефіру (70-100 °С). Зазначимо, що тривале нагрівання 1,3-дифенілтріазену з петролейним ефіром викликає розкладання. З цієї причини

не варто нагріти петролейний ефір до кипіння перед додаванням до продукту, який підлягає кристалізації. Розчинення необхідно здійснювати якомога швидше. Якщо неочищений 1,3-дифенілтріазен містить вологу, то її шар сразу відокремиться та осідає на дно колби. Тому перед фільтруванням гарячого петролейного ефіру, необхідно видалити усю зовнішню вологу. Далі, отриманий розчин фільтрують і залишають охолонути до кімнатної температури і залишають на ніч для протікання процесу кристалізації.

По завершенні жовті кристали фільтрують на воронці Бюхнера, діаметром 19 см, промивають 500 $см^3$ холодного петролейного ефіру і висушують при кімнатній температурі. Вихід жовтих кристалів, що плавляться при 92–94 °С складає 242–251 г (82–85 % від теоретичного виходу).

Додатковий вихід кристалів масою 20–25 г і температурою плавлення 79–83 °С можна отримати шляхом випарювання маткових розчинів, об'ємом до 1 $дм^3$, з подальшим охолодженням в крижаній ванні.

Якщо потрібен продукт більшої чистоти, 1,3-дифенілтріазен розчиняють у 4 $дм^3$ киплячого петролейного ефіру і кристалізують, як і раніше.

Перекристалізований 1,3-дифенілтріазен важить 204–218 г (69–73 % від теоретичного виходу) і має вже температуру плавлення 94–96 °С.

Вихід продуктів реакції може бути збільшено вдвічі, що дає змогу отримати 125 г продукту. Чистий 1,3-дифенілтріазен має характеристики, що представлені в табл. 8.

Таблиця 8

Характеристики 1,3-дифенілтріазену [1]

№ п/п	Найменування показника	Одиниця вимірювання	Значення для показника
1.	Вихід продукту (від теоретичного)	%	82-85
2.	Фазовий стан	-	Кристал

3.	Колір	-	Золотисто-жовтий
4.	Температура плавлення	°С	96
5.	Температура розкладання	°С	160
6.	Розчинність: - в воді при 20 °С - в бензині при 60 °С	г/дм^3	 0,5 8
7.	Густина при 20 °С	кг/м^3	1290
8.	Молярна маса	г/моль	197,24

Нижче наведено основні реакції синтезу поліфункціональної присадки – 1,3-дифенілтріазену:

$$C_6H_5NH_3Cl + NaNO_2 \longrightarrow C_6H_5N_2Cl + 2H_2O + NaCl \quad (11)$$

$$C_6H_5NH_3Cl + CH_3COONa \longrightarrow C_6H_5NH_2 + CH_3COOH + NaCl \quad (12)$$

$$C_6H_5NH_2 + C_6H_5N_2Cl + CH_3COONa \longrightarrow C_6H_5N{=}NNHC_6H_5 + CH_3COOH + NaCl \quad (13)$$

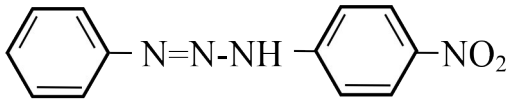
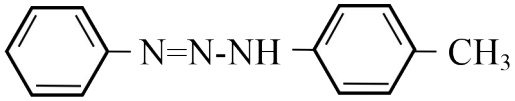
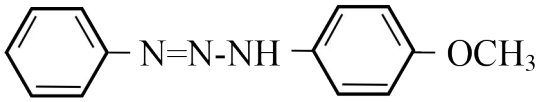
Цей загальний спосіб може бути застосований для отримання інших діазоаміносполук ароматичного ряду, які також можуть бути використані як поліфункціональні присадки до моторних палив. В лабораторних умовах за описаною вище методикою, було отримано ще три сполуки цього ряду.

Назви, структурні формули отриманих сполук та деякі їх характеристики, наведено в табл. 9.

Таблиця 9

Характеристики отриманих діазоаміносполук ароматичного ряду

№ п/п	Назва за раціональною	Структурна формула	Вихід, %	Температура плавлення, °С

	номенклатурою			
1.	1-феніл-3-(4'-нітро-феніл)-тріазен-1		88	167
2.	1-феніл-3-n-толіл-тріазен-1		85	132
3.	1-феніл-3-n-метоксіфеніл-тріазен-1		81	148

2.3 Розчинення присадки в фракції або паливі

Розчинення присадки в фракції або паливі відбувалося при постійному нагріванні до 50-60 °С та перемішуванні фракції/палива механічним пристроєм лопатевого типу з приводом від електричного двигуна (див. рис. 6).

Рисунок 6 – Схема установки для розчинення присадки в фракції/паливі:1 – штатив; 2 – кришка стакана; 3 – перемішуючий пристрій з електричним приводом; 4 – електрична пічка з термопарою; 5– скляний стакан; 6 – блок керування перемішуючим пристроєм

Швидкість обертання механічного перемішуючого пристрою дорівнювалася 500-600 об/хв., а тривалість перемішування складала 120-240 хв. Температура нагріву контролюється завдяки термопарі, що поєднана з блоком керування перемішуючим пристроєм. Концентрація поліфункціональної присадки (1,3-дифенілтріазену) в фракції/паливі варіювалася від 0,1 до 1,5 % мас.

2.4 Дослідження властивостей отриманих паливних композицій

Дослідження властивостей отриманих паливних композицій проводилося з використанням стандартизованих методів (ДСТУ, ISO, ASTM, DIN) та методами які сьогодні докладно описані в технічній літературі і дуже часто використовуються при визначенні якості моторних палив але не відносяться до числа стандартизованих методів.

Стандартизовані методи, які використовувались в дисертаційному досліджені для дослідження властивостей отриманих моторних палив згідно [2, 3] представлені:

1. Детонаційна стійкість за моторним методом (ДСТУ ISO 5163).
2. Тиск насиченої пари (ДСТУ 4160).
3. Густини при 15°С (ASTM D1298).
4. Фракційний склад (ASTM D86).
5. Стабільність до окиснення (ДСТУ 7684, ДСТУ 7685).
6. Визначення фактичних смол (ДСТУ ГОСТ 1567).
7. Корозія на мідній пластинці (ASTM D130).
8. Цетанове число (ДСТУ ISO 5165).
9. Коксованість 10 % залишку (ASTM D189).
10. Масова частка води (ASTM D95).
11. Масова частка домішок (ASTM D473).
12. Окиснювальна стабільність (ДСТУ 7684).
13. Кінематична в’язкість за температури 40 °С (ASTM D445).

До числа не стандартизованих методів дослідження можна віднести наступні методи:

1. Визначення фізичної стабільності.
2. Визначення антикорозійних властивостей.
3. Визначення депресорних властивостей.
4. Визначення антиокиснювальних властивостей.

1. Фізична стабільність. Фізична стабільність палива відноситься до основних його властивостей, яка разом з хімічною стабільністю характеризує термін і умови його зберігання [3].

Фізична стабільність отриманих моторних палив визначалася за допомогою приладу, схему якого наведено на рис. 7.

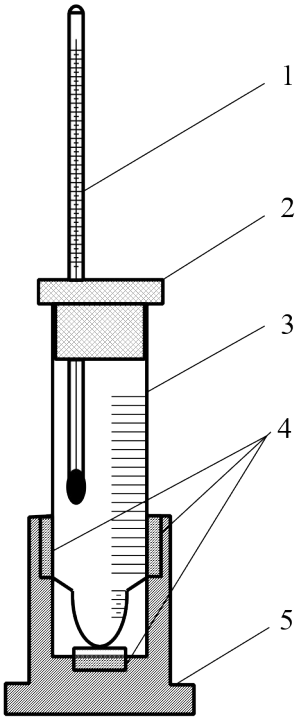


Рисунок 7 – Прилад для визначення фізичної стабільності палива:
1 – термометр; 2 – кришка; 3 – колба;
4 – прокладки; 5 – підставка

Методика дослідження фізичної стабільності палива полягала в заповненні колби приладу (3) досліджуваною пробою палива у кількості 50 $см^3$ (див. рис. 7). Далі колба (3) закупорювалася кришкою (2) з розташованому у ній термометром (1) та встановлювалася на металеву підставку (5).

Для дослідження фізичної стабільності палива в умовах підвищених температур прилад встановлювався в сушильну шафу, нагріту до температури плюс 50 °С. Там він витримувався протягом 24 годин. Після

цього, його виймали з сушильної шафи та візуально проводили оцінку фізичної стабільності палива.

Для дослідження фізичної стабільності моторного палива в умовах низьких температур прилад встановлювався в холодильну камеру з температурою мінус 25 °С. Там він витримувався також протягом 24 годин, а далі відбувалася оцінка фізичної стабільності палива.

Вважалося, що паливо витримало дослідження якщо в означеному діапазоні температур, в складі досліджуваного моторного палива не відбувалося розшарування та утворення осаду, а значить, воно повністю зберігало свою фізичну стабільність.

2. Визначення антикорозійного впливу. Визначення антикорозійного впливу, що чинять поліфункціональна присадка, розчинена в моторному паливі на метали здійснювалося у лабораторній установці, конструкція якої, представлено на рис. 8.

Дана установка дозволяє визначити корозійний вплив на метали моторних палив, враховуючі як одиночну, так і сумісну дію декількох факторів, що істотно впливають на інтенсифікацію корозійних процесів. До числа цих факторів можна віднести наступні [4-6]: температура палива; наявність в паливі корозійно-агресивних агентів (домішок); аерація палива, що виникає підчас його перекачування або транспортування.

Методика дослідження корозійного впливу на метали (мідь або сталь, марки 3) полягала в тому, що спеціально підготовлена (суха та знежирена) металева пластина (5), яка закріплена на кришці (3), розташовувалась в термостійкому скляному стакані (7), заповненому 1,0 дм^3 вихідним або з вмістом поліфункціональної присадки (1,3-дифенілтріазен) паливом. Скляний стакан (7), розташовувався у середині термостату (9). Далі у паливо, згідно роботи [7] вводили 0,1 % водного розчину 97 % CH_3COOH або 10 % водний розчин NaCl, в кількості 0,5 % мас.

При цьому, здійснювалося безперервне перемішування досліджуваної проби за допомогою механічного перемішуючого пристрою (6), лопатевого

типу. Привід цього пристрою здійснювався від електричного двигуна (2), закріпленого на штативі (1) а швидкість перемішування, регулювалася за допомогою блоку керування (10).

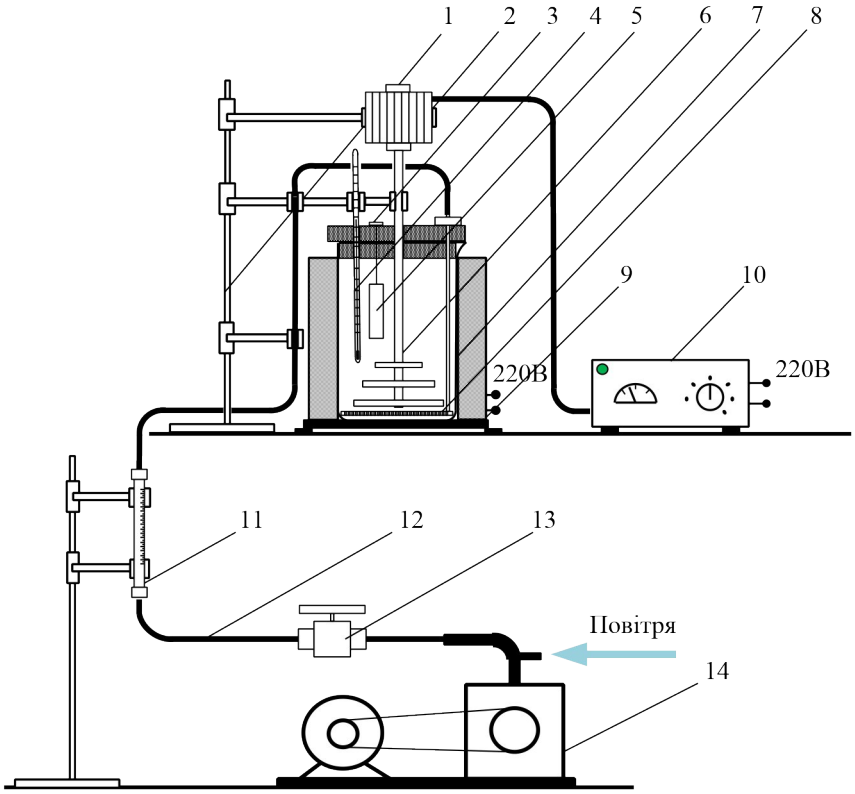


Рисунок 8 – Лабораторна установка для визначення антикорозійного впливу палива: 1-штатив; 2 – електричний двигун; 3 – кришка; 4 – термометр; 5 – металева пластинка; 6 – перемішуючий пристрій; 7 – стакан; 8 – маточник; 9 – термостат; 10 – блок керування перемішуючим пристроєм; 11 – ротаметр;12 – патрубок; 13 – регулювальний вентиль; 14 – компресор

Постійну температури досліджуваного зразка палива підтримують за допомогою термостату (9) а реєстрація температури здійснювалася за допомогою термометру (4), закріпленого на штативі (1).

Після термостації відбувалася витримка металевої пластини у досліджуваному паливі при заданій температурі дослідження протягом встановленого часу. Цей час складав 180 хв. при жорстких умовах дослідження (нагрівання в межах 40-50 °С та аерація (подача повітря) від

1 дм^3/хв. до 1,5 дм^3/хв., швидкість перемішування 500-600 об/хв.) та 90 діб при дослідженнях в м'яких умовах, лише під впливом атмосферних чинників.

Далі пластину виймали з стакану, промивали розчинником (петролейним ефіром або толуолом), протирали знезоленим фільтром, за необхідністю зчищали з поверхні пластини, продукти корозії. Оцінка корозійного впливу на метали здійснювалася або візуально, за наявністю на пластині потм'яніння, осередків корозії, або гравіметричним методом [8].

3. Визначення депресорних властивостей. Визначення депресорних властивостей зводилося до визначення температури застигання дизельних фракцій, товарних та отриманих дизельних палив. Це пов'язано з тим, що додавання присадки до дизельної фракції викликає її забарвлення, яке в залежності від концентрації присадки змінюється від світло-жовтого до яскраво-червоного кольору. При цьому, визначення такого показника як температура помутніння є досить проблематичним. Тому він був замінений на інший стандартизований показник (ASTM D97), який характеризує депресорні властивості палива – температура застигання [9, 10]. Зважаючи на те, що цей показник не входить до переліку показників, визначення яких регламентовано в [12] його можна розглядати як не стандартизований для даного виду палива.

4. Визначення антиокиснювальних властивостей. Антиокиснювальні властивості моторного палива характеризують його здатність до тривалого зберігання [11]. Окиснення моторних палив як правило відбувається при сумісній дії двох факторів: дії на паливо кисню та температури [12]. Зважаючи на це, були проведені лабораторні дослідження в статичних та динамічних умовах.

Визначення антиокиснювальних властивостей моторного палива в статичних умовах відбувається лише під дією факторів навколишнього середовища: температури (t, °C), кисню повітря (O_2), вологості (H_2O), світла (hν). Температура навколишнього середовища коливалася в межах 22-25 °C при відносної вологості повітря біля 70-75 %. Для цього, використовувалися

прозорі скляні стакани з кришкою об’ємом 150 $см^3$ в які заливали по 100 $см^3$ досліджуваного палива.

Стакани закривалися герметичними кришками для запобіганню випаровуванню фракцій та палив. Але періодично, раз в 30 діб, ці кришки відкривалися для відбирання зразків на випробування. Прицьому, між поверхнею фракції/палива та навколишнім середовищем, створювалося загальний газовий простір, який сприяв контакту кисню повітря з фракцією/паливом, що є необхідним для процесу окиснення.

Для визначення антиокиснювальних властивостей моторного палива в динамічних умовах (температура 50-60 °С, швидкість обертання перемішуючого пристрою 600 об./хв., подача повітря 7-10 $дм^3$/хв.), яке містить поліфункціональну присадку 1,3-дифенілтріазен була використана лабораторна установка, схему якої наведено на рис. 9.

Зазначимо, що для дослідження антиокиснювальних властивостей бензинових композицій, представлена вище лабораторна установка була укомплектована зворотнім водяним холодільником, який монтувався на кришці стакана та підтримувався штативом. Це було зроблено з метою охолодження, конденсації та повернення до реакційного об’єму парів бензину, які випаровувались при нагріванні під час проведення випробування.

Сумарна тривалість випробування в статичних умовах складала 180 діб, в динамічних – 24 години.

Сутність методу визначення антиокиснювальних властивостей як в статичних, так і динамічних умовах полягала в визначенні властивостей палива (зовнішній вигляд, кінематична в’язкість, вміст фактичних смол) до та після випробування з подальшим їх порівнянням між собою.

Також, представлені вище фізико-хімічні показники якості моторних палив, задля всебічної оцінки антиокиснювальних властивостей, були доповнені кислотним числом (ASTM D3242) та методом визначення хімічного складу палив з використанням газової хроматографії і мас-

спектрометрії (ГХ/МС) з використанням капілярного газового хроматографу марки GC 2010 Plus виробництва компанії SHIMADZU (Японія) [13].

На сьогоднішній день методу ГХ/МС відноситься до числа передових методів визначення групового та індивідуального хімічного складу нафтопродуктів, зокрема моторних палив, та досить широко застосовується в лабораторній практиці [14, 15].

5. Експлуатаційні дослідження щодо визначення впливу 1,3-дифенілтріазен на екологічні властивості паливних композицій (вміст в вихлопних газах CO, CH) проводилися на модельних середовищах – паливних композиціях з використанням стандартних двигунах 1,8 TSI (індекс CJSA) та 1,9 TDI (індекс ASV) автомобілів Skoda. Наявність в вихлопних газах означених компонентів визначалася за допомогою газоаналізатору типу ETT фірми Бош (Німеччина) [16].

Для збору сажі (C), що утворюються при спалюванні паливних композицій використовувався водяний фільтр вихлопних газів. Осаджена сажа збиралася, просушувалася в сушильній шафі СНОЛ-24/200 при температурі 100 °C протягом 4 годин, з подальшим визначенням її маси, шляхом зважування на аналітичних вагах.

2.5 Список джерел інформації до 2 глави

1. Офіційний сайт компанії «CHEMWHAT LIMITED» : [Електронний ресурс]. Режим доступу: https://www.chemwhat.info.tr/13-difeniltriazen-kasas%C4%B1-136-35-6/

2. ДСТУ 7687:2015 «БЕНЗИНИ АВТОМОБІЛЬНІ ЄВРО. Технічні умови». – К.: «ДП УкрНДНЦ», 2015. – 15 с.

3. ДСТУ 7688:2015 «ПАЛИВО ДИЗЕЛЬНЕ ЄВРО. Технічні умови». – К.: «ДП УкрНДНЦ», 2015. – 16 с.

4. Саранчук В.І. Хімія і фізика горючих копалин / В.І. Саранчук, М.О. Ільяшов, В.В. Ошовський, В.С. Білецький. – Донецьк: Східний видавничий дім, 2008. – 600с.

5. Yuan W., Zhou B., Tang Y. et al. Effects of environmental factors on corrosion behaviors of metal-fiber porous components in a simulated direct methanol fuel cell environment. Int J Miner Metall Mater. 2014; 21: 913-918.

6. Groysman A. Corrosion problems and solutions in oil, gas, refining and petrochemical industry. Koroze a ochrana materiálu. 2017; 61(3): 100-117.

7. Aquino I.P., Hernandez R.P.B., Chicoma D.L., Pintoa H.P.F., Aoki I.V. Influence of light, temperature and metallic ions on biodiesel degradation and corrosiveness to copper and brass. Fuel. 2012; 102: 795-807.

8. Xiaoyuan Lou, Preet M. Singh. Role of water, acetic acid and chloride on corrosion and pitting behaviour of carbon steel in fuel-grade ethanol. Corrosion Science. 2010; 52(7): 2303-2315.

9. Сахненко М.Д. Основи теорії корозії та захисту металів: Навчальний посібник / М.Д. Сахненко, М.В. Ведь, Т.П. Ярошок. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2005. – 240 с.

10. Шльончак І.А. Покращення економічних та екологічних показників транспортних засобів з дизелем шляхом використання сумішевих палив : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : 05.22.20 «Експлуатація та ремонт засобів транспорту». Нац. трансп. ун-т. – К., 2013. – 20 с.

11. Роїк І.В. Покращення експлуатаційно-екологічних характеристик автомобільних бензинів за допомогою поверхнево-активних присадок / І.В. Роїк, О.І. Василькевич, М.Б. Степанов // Екологічна безпека. – 2012. – № 2 (14). – С. 85-89.

12. Хіммотологія: Навч.-метод. посібник / С. В. Бойченко, Н. М. Кучма, В. В. Єфименко, О. С. Тітова, Л. М. Черняк. – К.: Книжкове вид-во НАУ, 2006. – 156 с.

13. Офіціальний сайт компанії Shimadzu: [Електронний ресурс]. Режим доступу: http://www.shimadzu.com.

14. Руднєв В.А. Визначення кількісного вмісту вихідних нафтопродуктів у бінарній суміші бензину й дизельного палива/ В.А. Руднєв, А. Ф. Клімчук, О. Д. Буй, Л. В. Нардід, В. В. Коваль // Теорія та практика судової експертизи і криміналістики. – 2020. – № 22. – С. 358-372.

15. Крайнюков О. Вплив нафтового забруднення на перебіг змін властивостей чорнозему та його фітотоксичність / О. Крайнюков, І. Мірошниченко, О. Сябрук, Є. Гладкіх // Вісник Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна. Серія «Геологія. Географія. Екологія». – 2022. – Випуск 57. – С. 296-306.

16. Приміський І.В. Нормування викидів відпрацьованих газів автомобілів та перехід до стандартів ЄВРО / І.В. Приміський // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2014. – №4/11 (70). – С. 43-49.

ГЛАВА 3.

ВПЛИВ 1,3-ДИФЕНІЛТРІАЗЕНУ НА ВЛАСТИВОСТІ МОТОРНИХ ПАЛИВ

Дослідження щодо можливості використання 1,3-дифенілтріазену в якості поліфункціональної присадки до моторних палив базуються на теоретичному обґрунтуванні висунутих положень про його позитивні

властивості (антидетонатор, промоутер займання, антиоксидант, антикорозійний агент, барвник), які можуть бути використані при виробництві брендових сортів палив, що відповідають вимогам стандарту екологічної безпеки Євро-5.

3.1 Антидетонаційні властивості 1,3-дифенілтріазену в складі автомобільних бензинів

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

Одним із найефективніших засобів підвищення детонаційної стійкості бензинів є введення різних добавок – антидетонаторів. Принцип дії будь-якого антидетонатора полягає у недопущенні вибухового розкладання продуктів передполум'яного окиснення автомобільних бензинів, що відбувається до початку робочого згоряння паливно-повітряної суміші в ДВЗ. Причому в камерах згоряння 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 згоряння 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.

На сьогоднішній день існує ряд робіт, присвячених вивченню антидетонаційних властивостей різних присадок, проте механізм реакцій, що протікають у присутності цих антидетонаторів, повністю не встановлено. Наприклад, при використанні тетраетилсвинцю (ТЕС) як антидетонаційної присадки до бензинів вважають, що в камері згоряння 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 гідропероксидів у паливно-повітряній суміші, що, у свою чергу, сприяє зниженню ймовірності виникнення детонаційного режиму згоряння. Нижче представлено загальноприйняту послідовність хімічних реакцій, що протікають за участю ТЕС [7, 8].

$$Pb(C_2H_5)_4 \longrightarrow Pb + 4C_2H_5^{\cdot} \qquad (14)$$

$$Pb + O_2 \longrightarrow PbO_2 \qquad (15)$$

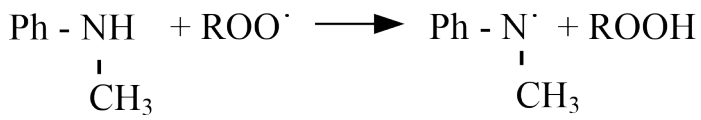
$$R\text{-}CH_2\text{-}OOH + PbO_2 \longrightarrow R\text{-}CHO + PbO + H_2O + 1/2O_2 \qquad (16)$$

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 гідропероксидні радикали. Вважається, що реакція гідропероксидів 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 [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].



(17)

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-промоторів 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-промоторів відбувається шляхом зв'язування їх водневими зв'язками або за допомогою іон-дипольної взаємодії між молекулами аміну та зарядами у структурі радикала-промотору.

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, було прийнято і сформульовано деякі вихідні 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 окислення 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 $C_{12}H_{11}N_3$), нещодавно запропонованого як багатофункціональної присадки до моторних палив.

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

$$Ph\text{-}N{=}N\text{-}NH\text{-}Ph \longrightarrow N_2 + Ph^{\cdot} + PhNH^{\cdot} \qquad (18)$$

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 метил-трет-бутиловим ефіром (МТБЕ) у прямогінних бензинових 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].

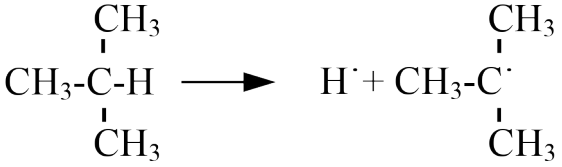
Нижче наведено значення енергії дисоціації зв'язків атомів водню з вуглецевим скелетом молекул різної будови для реакцій, що йдуть з утворенням вільних радикалів (КДж/моль) [22].

$$CH_3 - H \longrightarrow H^{\cdot} + CH_3^{\cdot} \qquad 431 \qquad (19)$$

$$CH_3CH_2 - H \longrightarrow H^{\cdot} + CH_3CH_2^{\cdot} \qquad 406 \qquad (20)$$

$$CH_3CH_2CH_2 - H \longrightarrow H^{\cdot} + CH_3CH_2CH_2^{\cdot} \qquad 406 \qquad (21)$$

$$CH_3\text{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}} \longrightarrow H^{\cdot} + CH_3\text{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}H^{\cdot} \qquad 394 \qquad (22)$$



381 (23)

Наведені значення енергії дисоціації зв'язків підтверджують той факт, що найбільшою стійкістю відрізняється третинний радикал. Йому поступаються вторинний та первинний радикали. Найнестабільнішим є мітильний радикал (-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 ланцюгів 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 нафтенових та ароматичних.

Термічні перетворення нафтенових вуглеводнів є реакції деалкілування (укорочення бічних аліфатичних ланцюгів) і дегідрування циклів з

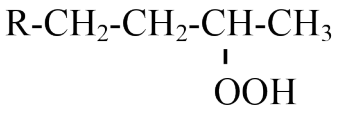
подальшим розпадом їх на олефін і парафін. Реакція деалкілування аналогічна розпаду алканів нормальної будови. Вона також відбувається за ланцюговим механізмом. Термічна стійкість бічних аліфатичних ланцюгів значно нижча за стійкість циклів. Тому розщеплення ланцюгів є основним напрямом первинного розпаду 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.

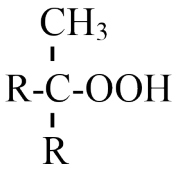
Першою стадією окиснення вуглеводневих радикалів палива є приєднання молекулярного (триплетного) кисню. З більшістю радикалів молекулярний кисень реагує із високою швидкістю. В результаті такого акту утворюються алкілпероксидні радикали - надзвичайно реакційноздатні частинки, які легко відривають атоми водню від навколишніх субстратів і переходять у набагато стійкіші гідропероксиди. 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 входження атомів кисню в С-Н –зв'язок відбувається в α-положення 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 гідроперекисів у метилзаміщених ароматичних вуглеводнів. У всіх цих випадках продуктами окиснення є найбільш стійкі структури гідропероксидів, що повністю корелюється зі стабільністю відповідних проміжних частинок.

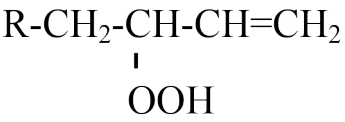
У роботі [22] наведено структурні формули різних гідропероксидів та схеми реакцій їх одержання з основних класів вуглеводнів. Нижче наведено приклади структур найбільш імовірних гідропероксидів, що утворюються з основних класів вуглеводнів палива.



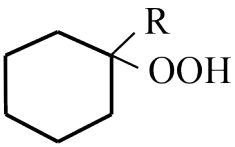
(24)



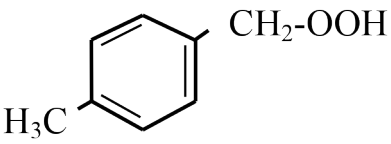
(25)



(26)



(27)



(28)

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 н-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 появі 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.

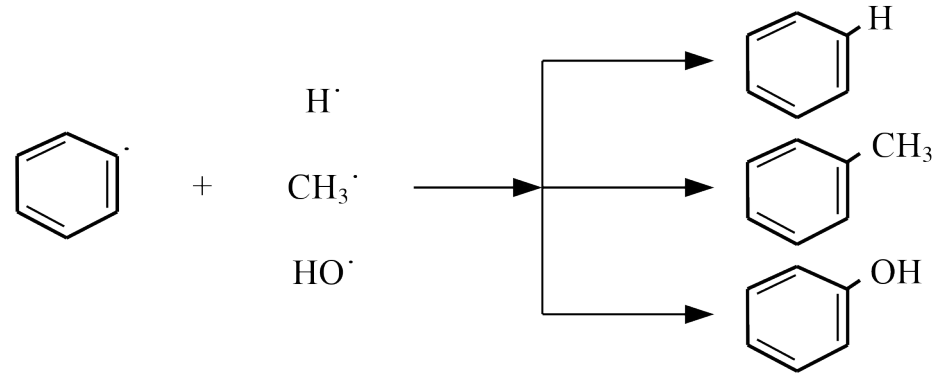
Функція іншого виду антидетонаційної присадки полягає у взаємодії з потенційними ініціаторами небажаних ланцюгових реакцій окиснення. Уповільнення таких реакцій призводить до зниження концентрації нестабільних продуктів окиснення.

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

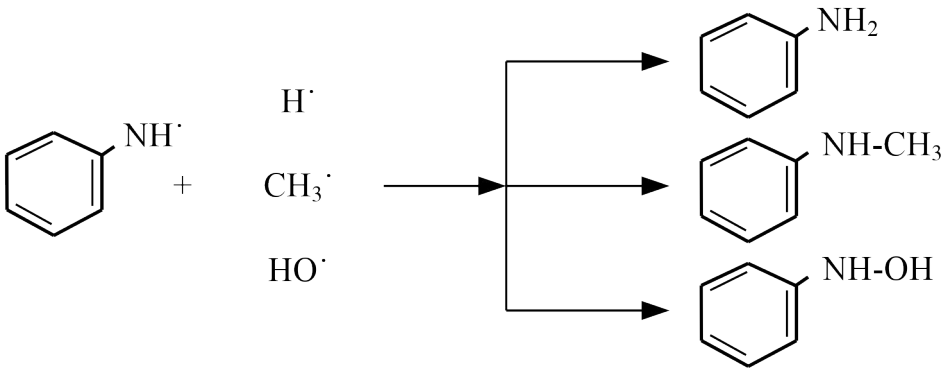
піддаються димеризації або переходять у хінони, що призводить до обриву ланцюга [21].

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-дифенілтріазена 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-дифенілтріазена 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-дифенілтріазена 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:



(29)

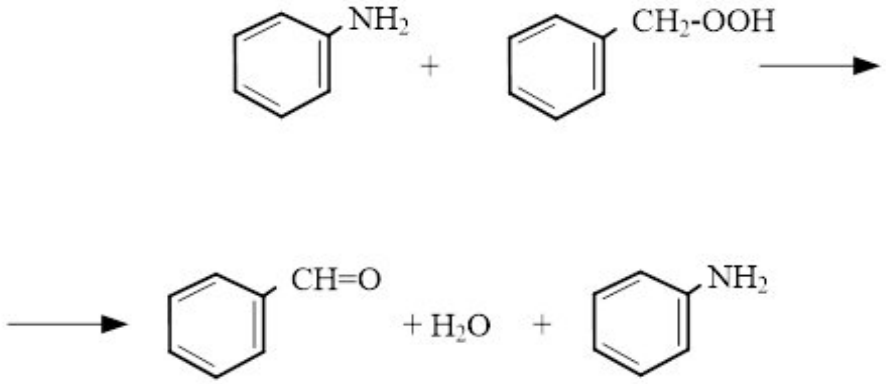


(30)

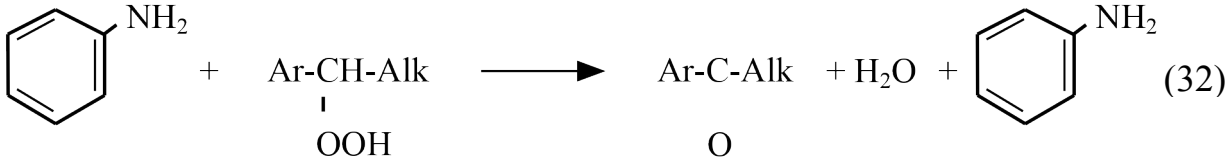
Дещо по-іншому реагує з продуктами крекінгу бензину радикал аніліну. Це досить стабільна частка. Її стійкість обумовлюється наявністю делокалізації неспареного електрона атома азоту на вуглецевих атомах бензольного кільця.

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 фенілгідроксиламін 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 багатостадійних реакцій:



(31)



(32)

Слід зазначити, що у цих реакціях молекули аніліну, N-метиланіліну та фенілгідроксиламіну поводяться 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.

3.2 Застосування 1,3-дифенілтріазену в якості промотора займання для дизельних палив

Відомо, що важливе значення в стабільній роботі дизельного двигуна відіграє, експлуатаційні характеристики палива, зокрема його займистість,

яка визначається в одиницях цетанового числа (ЦЧ). Відповідно до сучасних вимог до якості дизельних палив їх ЦЧ повинне знаходитися в межах 51-55 одиниць [23]. В той самий час, нафтопереробна промисловість, враховуючи брак якісної вуглеводневої сировини, виробляє дизельні фракції з ЦЧ, що рідко перевищує 45 одиниць. З метою компенсації цієї різниці, при компаундуванні товарних дизельних палив в їх склад вводять цетаноповишаючі присадки – промотори займання [24]. Дія цих присадок спрямована на економію палива та покращення його екологічних характеристик (зниження токсичності димових газів та димності палива), через підвищення повноти його згоряння в дизельному двигуні.

Механізм дії будь-якого промотору займання полягає в легкому термічному розкладанні його молекул за зв'язками O-O, O-N або N-N та утворенні реакційно здатних радикалів. Енергія, яка на це витрачається зазвичай не перевищує 150 кДж/моль. Утворені радикали прискорюють процес окиснення вуглеводнів дизельного палива, що ініціює їх займання. При цьому, також поліпшуються пускові властивості дизельного палива особливо в зимовий період експлуатації.

Запропонований 1,3-дифенілтріазен, характеризується високою розчинністю в дизельних паливах, що дає змогу використовувати його в якості поліфункціональної присадки, зокрема промотору займання.

Розпад молекули 1,3-дифенілтріазену починається при температурі 130 °С за наступною схемою

(33)

Зі схеми (33) видно, що при розкладанні 1,3-дифенілтріазену утворюються азот, а також радикали фенілу і аніліну. Радикал фенілу відноситься до не стабільних частинок, тому що його неспарений електрон не є делокалізованим. Він характеризується підвищеною реакційною здатністю та прискорює окиснювальні

реакції вуглеводів дизельного палива тобто поводить себе як типовий промотор займання.

3.3 Вплив 1,3-дифенілтріазену на зниження токсичності вихлопних газів при згорянні моторних палив

Вихлопні гази, що утворюються при використанні моторного палива в автомобільному транспорті в межах великих міст, чинять значний негативний вплив як на здоров'я людини, так і навколишнє середовище в цілому. Зважаючи на це, зниження цього негативного впливу, в тому числі за рахунок підвищення екологічності моторних палив є одним з основних завдань сучасності.

Підвищення екологічності моторних палив, на думку багатьох вчених [25, 26] полягає в наступному:

- знизити вміст в паливах (бензинах) розчинених вуглеводневих газів (C_4H_{10} та ізо-C_4H_{10});

- знизити використання в складі палив таких сполук як Pb, Fe, Mn;

- полегшити фракційний склад палив;

- зменшити в паливах вмісту сірки;

- знизити в складі бензинів ароматичних вуглеводнів та олефінів;

- збільшити повноту згоряння палива в камері згоряння двигуна за рахунок введення спеціальних присадок.

Використання ізо-C_4H_{10}, Pb, Fe, Mn, ароматичних та олефінових вуглеводнів, які є небажаними компонентами з екологічної точки зору, продиктовано їх позитивним впливом на стійкість до детонації бензинів [27, 28]. Саме використання 1,3-дифенілтріазену в складі моторних палив, на нашу думку, дозволить знизити використання інших, небажаних з екологічної точки зору, компонентів сучасних моторних палив.

Також, зважаючи на те, що 1,3-дифенілтріазен сприяє інтенсифікації процесів окиснення вуглеводнів моторних палив тобто підвищує повноту їх

згоряння в двигуні. При цьому, в утворених вихлопних газах буде спостерігатися збільшення вмісту азоту з одночасним зниженням вмісту таких компонентів як: твердий вуглець (сажа), вуглеводні, оксид вуглецю.

3.4 Антикорозійні властивості 1,3-дифенілтріазену в складі моторних палив

Велику кількість сполук, які на сьогодні використовуються в якості інгібіторів корозії металів, за механізмом захисної дії можна поділити на контактні та леткі. Багаторічна практика використання тих та інших сполук дала змогу сформулювати деякі загальні вимоги, такого роду сполук або їх сумішей.

До переліку цих загальних вимог можуть входити наступні:

- низька токсичність сполук;

- пожежо- та вибухобезпечність;

- стабільність при зберіганні в широкому діапазоні робочих температур;

- тривалий термін служби в різних кліматичних умовах;

- універсальність (здатність захищати чорні і кольорові метали);

- підвищені гідрофобні властивості (мати високі значення константи гідрофобності);

- бути доступним та мати низьку вартість.

На думку багатьох вчених [29-31] антикорозійна дія хімічних речовин (інгібіторів корозії) пояснюється наступним:

- адсорбція органічного інгібітору на поверхні металу, що захищається від корозії, є головною і обов’язковою умовою першої стадії його захисної дії. При цьому, чим більша адсорбція інгібітору, то більшою мірою проявляються його захисні властивості;

- основним фактором, що визначає ефективність дії органічної сполуки як інгібітору корозії, є його електронна структура, що характеризує

можливість електронного обміну між молекулою інгібітору та металу, тобто існування хемосорбційної взаємодії, що веде до виникнення хімічного зв'язку інгібітору з металом;

- ефективність акту адсорбції інгібітору на металі та подальшого утворення хімічних зв'язків з його поверхнею значною мірою залежить від розміру та форми (геометрії) молекули інгібітору, розподілу заряду в ній, просторової орієнтації щодо поверхні металу, що захищається;

- найбільш високу захищаючу здатністю зазвичай мають інгібітори, що утворюють комплексні з'єднання з металом, причому ці комплекси повинні включати переважно найбільш стабільні п'яти - і шестичленні цикли. Більша кількість циклів сприяє збільшенню міцності комплексу.

- міцність комплексних утворень залежить від кількості та складу гетероатомів молекули інгібітору які одночасно беруть участь в утворенні координаційних зв'язків, а також від величини їхньої електронної щільності.

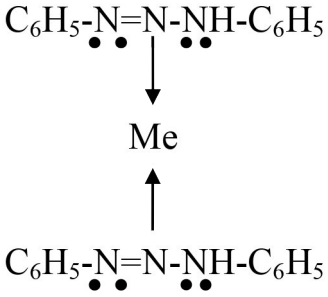
Загальноприйнятий механізм взаємодії інгібіторів з металом, що розділяється в даний час більшістю дослідників, включає кілька стадій: контакт молекул інгібітору з поверхнею металу, розчинення інгібітору в плівці вологи на металі, адсорбцію інгібітору з водної плівки на межі розділу з металом, акт хемосорбції з утворенням на металі одного або декількох нанорозмірних шарів, гальмування корозії [32].

Розглянемо властивості та будову молекул 1,3-дифенілтріазена з точки зору придатності його як інгібітор корозії металів.

Специфічність структури молекули 1,3-дифенілтріазена полягає в тому, що всі три атоми азоту його молекули мають основність і можуть виступати як реакційні центри в міжмолекулярних взаємодіях. Будь-який з атомів азоту молекули 1,3-дифенілтріазена за рахунок своєї неподіленої пари електронів може вступати в хемосорбційну взаємодію з кристалічною структурою металу, яка захищається. Це призводить до виникнення не тільки фізичних, але і набагато більш міцних хімічних зв'язків молекул інгібітору з металом.

Це дозволяє інгібітору міцніше сорбуватися на поверхні металу і утримуватися протягом тривалого часу.

Таким чином, є всі підстави вважати, що взаємодія 1,3-дифенілтріазена з металами не обмежується лише фізичною адсорбцією його на поверхні металів. Припустимо, що разом з адсорбцією відбувається утворення координаційних комплексів різного складу. Наприклад, будова найпростішого комплексу за участю 1,3-дифенілтріазена та металів змінної валентності може бути зображена таким чином:



(34)

Утворення подібних структур на поверхні металів призводить до того, що вся поверхня покривається найтоншою плівкою з інертного гідрофобного матеріалу, яка перешкоджає проникненню та контакту кисню, води та корозійних агентів з металом. Це суттєво уповільнює процеси корозії обладнання з металів та подовжує термін служби інгібітору.

Ще міцніші комплексні з'єднання з металами можуть формуватися за участю 1,3-дифеніл-3-окситріазена, який може накопичуватися в розчинах при тривалій експлуатації 1,3-дифенілтріазена. У цьому випадку багато металів змінної валентності утворюватимуть з молекулами 1,3-дифеніл-3-окситріазена комплексні сполуки хеллатного типу, структура яких включає два найбільш стійкі п'ятичленні цикли, кожен з яких утворений трьома атомами азоту, атомом кисню і міді.

Таким чином, структура комплексних сполук за участю атома міді має наступний вигляд:

Подібні комплексні сполуки отримані нині для цинку, свинцю, (35)
двовалентного заліза, нікелю, кобальту та багатьох інших металів. Однозначно доведено їхню структуру, при цьому зазначається, що багато комплексів характеризуються підвищеною термостійкістю, тоді як інші виявляють стійкість до дії кислот [32].

Утворення металевих комплексів оксітріазену хеллатного типу сприятиме формуванню більш міцних хімічних зв'язків металів з інгібітором, що позначиться на подовженні терміну служби інгібітору та значно знизить швидкість окисних корозійних процесів.

Таким чином, молекула 1,3-дифенілтріазена за своєю будовою та властивостями відповідає всім вимогам, що висуваються до традиційних інгібіторів корозії металів і може успішно використовуватися в складі моторних палив.

3.5 Антиокиснювальні властивості 1,3-дифенілтріазену в складі моторних палив

Використання антиокиснювальних присадок відноситься до найменш затратних способів тривалого збереження хімічної стабільності вуглеводнів моторних палив. Основне призначення таких присадок полягає в гальмуванні багатьох реакцій окиснення вуглеводнів моторних палив, що безперервно протікають під час тривалого зберігання під дією кисню повітря. Введення до складу палив спеціально підібраних антиокиснювальних присадок в кількості до 0,05 %, дозволяє в декілька разів збільшити термін зберігання без втрати їх якісних характеристик, що має велике практичне значення.

Номенклатура антиокиснювальних присадок які сьогодні досить широко застосовуються в моторних паливах складається з органічних сполук

різних класів. Найбільш ефективними серед них виявилися сполуки, які відносяться до класу фенолів та ароматичних амінів [33, 34]. Типовими сполуками цих класів, які гарно зарекомендували себе в якості антиокиснювальних присадок до товарних моторних палив є 2,6-ди-трет-бутил-4-метил-фенол та n-гідроксі-дифеніламін [34].

Механізм дії будь-якої антиокиснювальної присадки в загальному вигляді зводиться до хімічної взаємодії молекул присадки з радикалами та проміжними продуктами окиснення вуглеводів палива (алкілпероксидами та гідропероксидами). При цьому, досягається обрив ланцюгових реакцій окиснення, що призводить до швидкого закінчення небажаних окиснювальних процесів, які відбуваються з вуглеводнями палива.

Механізм аутокиснення вуглеводнів палива можна представити в вигляді трьох стадійної вільно радикальної ланцюгової реакції, яка протікає за наступними схемами [35-37]:

Ініціювання:

$$\text{джерело вільних радикалів} \xrightarrow{h\nu \text{ або } \Delta} X^{\cdot} \qquad (36)$$

$$RH + X^{\cdot} \longrightarrow R^{\cdot} + XH \qquad (37)$$

Зростання ланцюга

(38)

$$R^{\cdot} + O_2 \longrightarrow RO_2^{\cdot}$$

(39)

Обрив ланцюга:

$$2RO_2^{\cdot} \longrightarrow O_2 + RO_2R \qquad (40)$$

$$2R^{\cdot} \longrightarrow RR \qquad (41)$$

$$RO_2^{\cdot} + R^{\cdot} \longrightarrow RO_2R \qquad (42)$$

Процес окиснення зазвичай починається з появи в реакційному середовище перших вільних радикалів. Їх зародження як правило, починається мимовільно, під дією нагрівання, ультрафіолетового випромінювання, хімічних реагентів тощо. Результатом такого збудження молекул вуглеводнів є їх розпадання на радикали. Далі процес проходить самостійно, кількість вільних радикалів в системі стрімко збільшується. В процес окиснення залучається все більший об'єм кисню. Відбувається приєднання кисню до радикалів та утворення реакційноздатних перекісних радикалів. Ці радикали взаємодіють з новими молекулами вуглеводнів утворюючи гідро- перекиси та нові нестабільні радикали. Ланцюговий вільно радикальний механізм повторюється.

Аналізуючи структуру молекул та характер дії існуючих антиокиснювальних присадок до моторних палив, зауважимо, що всіх їх поєднує здатність до зниження швидкості окиснювальних процесів, зниження концентрації найбільш небезпечних сполук – гідропероксидів, переривання ланцюгових реакцій, що призводять до їх накопичення.

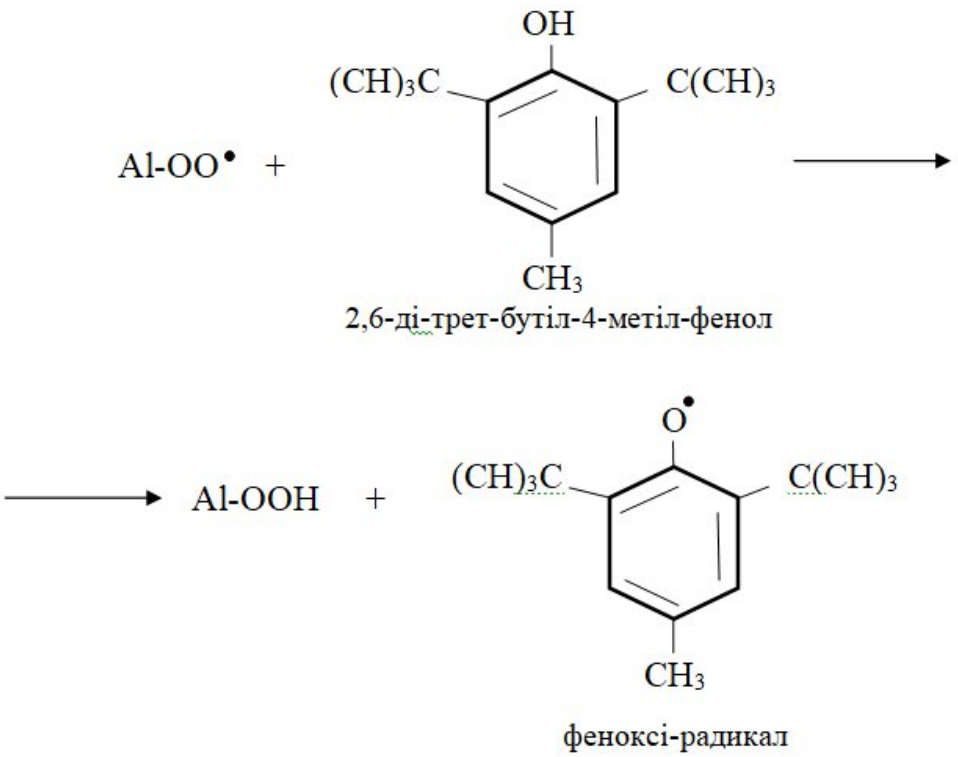
Наведені вище 2,6-ди-трет-бутил-4-метил-фенол та n-гідроксі-дифеніламін виконують функцію переноснику атомів атому водню до алкілпероксидів. При цьому, утворені феноксі-радикали є достатньо стійкими та не сприяють подальшому розвиненню ланцюгового процесу.

Частіше за все подібні радикали фенолів та ароматичних амінів легко піддаються дімеризації, диспропорціюванню або переходять до стійких хінонів, що і призводить до обриву ланцюгової реакції.

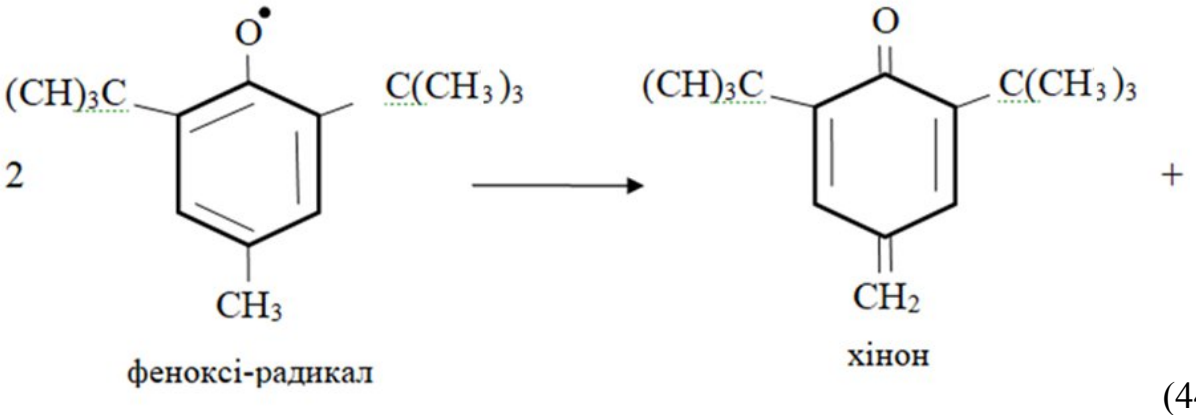
Гідропероксиди в подальшому розкладаються з утворенням спиртів або карбонільних сполук, що залежить від будови алкільний радикалів гідропероксидів.

Описаний вище, механізм дії 2,6-ди-трет-бутил-4-метил-фенолу та n-гідроксі-дифеніламіну представлено у наступних схемах:

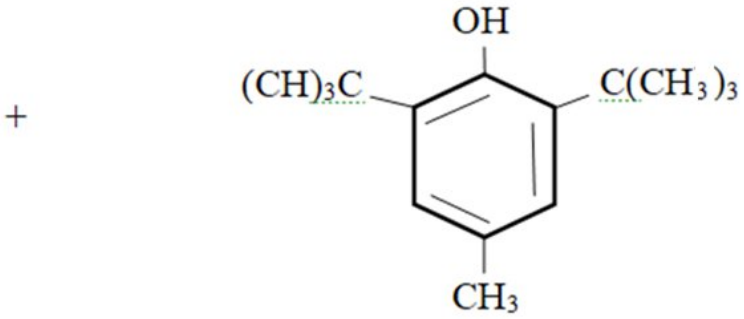
Як видно зі схем (43-45) генеровані в результаті диспропорніювання нові молекули 2,6-ди-трет-бутил-4-метил-фенолу та n-гідроксі-дифеніламіну здатні до подальших реакцій взаємодії з алкілпероксидами. Цей процес може повторюватися багатократно. Ця обставина пояснює застосування такої малої кількості присадки в складі моторних палив, яка поводить себе скоріше як каталізатор, ніж реагент.

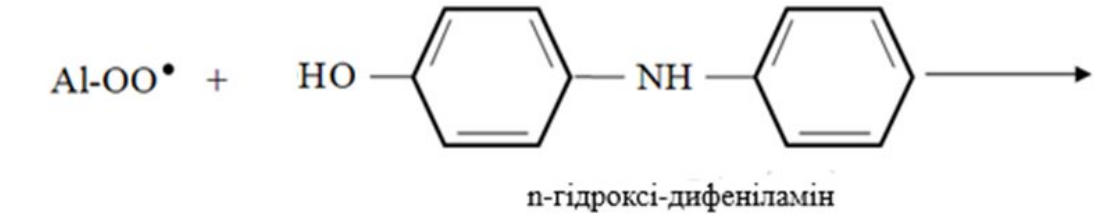


(43)

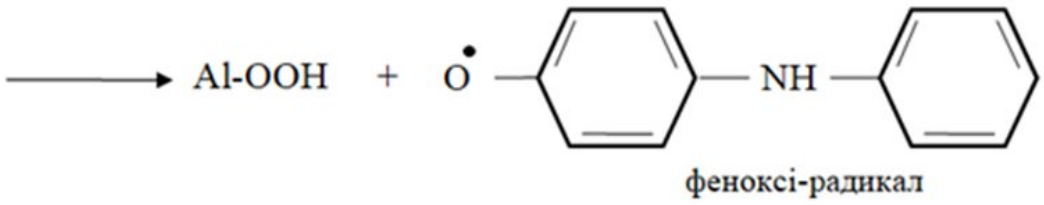

2
(CH)3C
C(CH3)3
CH3
феноксі-радикал
O
(CH)3C
C(CH3)3
CH2
хінон
+

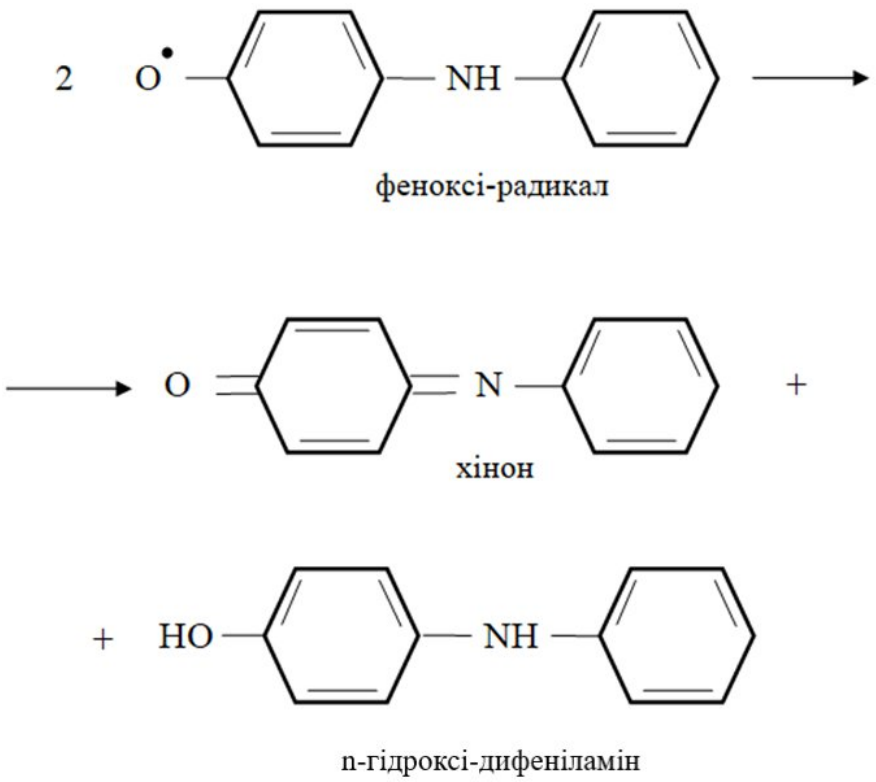
(44)


+
OH
(CH)3C
C(CH3)3
CH3
2,6-ди-трет-бутил-4-метил-фенол


Al-OO•
+
HO
NH
n-гідроксі-дифеніламін

(45)


Al-OOH
+
O•
NH
феноксі-радикал

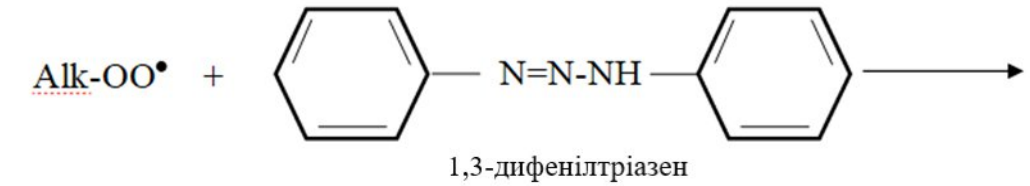


(46)

Аналіз будови молекули 1,3-дифенілтріазену свідчить про наявність в структурі молекули слабко пов’язаний (рухливий) атом водню, який може легко дисоціювати за зв’язком N-H, відщеплюється в вигляді атомарного водню та миттєво реагує з кисеньвмісними радикалами вуглеводнів палива. Поводження 1,3-дифенілтріазену на цій стадії аналогічно дії типових антиокиснювальних присадок на основі фенолів та ароматичних амінів. При цьому, утворені при елімінуванні атомів водню радикали, подібно феноксі-радикалам здатні до диспропорціювання або до зворотного утворення димерів хіноїдної структури.

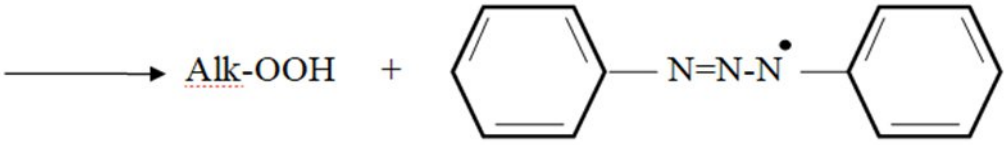
Таким чином, висунуто припущення про те, що 1,3-дифенілтріазен в складі моторних палив буде проявляти властивості, притаманні типовим промисловим антиокиснювальним присадкам, що синтезовані на базі фенолів та ароматичних амінів.

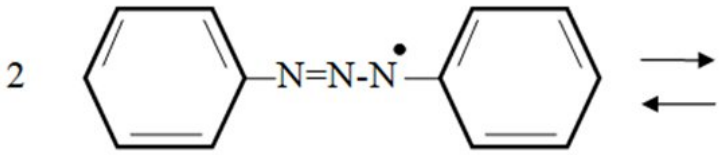
Нижче представлені схеми реакцій, що демонструють механізм антиокиснювальної дії 1,3-дифенілтріазену в складі моторних палив:



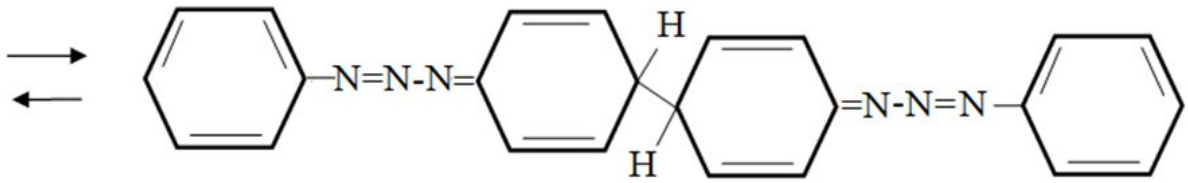
1,3-дифенілтріазен

(47)





(48)



3.6 Загальний алгоритм підбору присадок при виробництві моторних палив

Як вже відмічалося раніше, присадки у складі моторного палива, відіграють дуже важливу роль, яка полягає в поліпшенні його властивостей. Окрім цього, присадки складають значну частину вартості моторних палив. Зважаючи на це, розробка збалансованого пакету присадок до моторних палив виглядає досить актуальним завданням, не лише з огляду на його властивості, а також і з економічної точки зору.

Сучасний пакет присадок до моторних палив складається з 2-6 різних присадок, які вводяться в паливо в певній послідовності та пропорціях, при

постійному перемішуванні палива при певній температурі. Сам по собі, цей процес є складним та затратним. В данному випадку, виробничі витрати (ВВ) будуть складаються з витрат часу, заробітної плати співробітникам, матеріалів і реактивів, затрат на енергетичні ресурси.

Також, дуже часто, виникають складності, що пов’язані з взаємодією присадок між собою та виникненням явища їх дезактивації. Досить часто до складу моторних палив додають спирти, які можна розглядати як комплексну присадку [38, 39]. Така присадка підвищує стійкість до детонації та мийні властивості автомобільних бензинів. Також, при додаванні спиртів до моторних палив підвищується їх повнота згоряння та екологічність. Але отримані таким чином палива є фізично не стабільними, особливо в присутності води.

Також, відомі пакети прсадок (комплексні присадки) до моторних палив [40]. Але вони мають досить високу вартість, в наслідок чого, не отримали свого широкого застосуванні при промисловому виробництві моторних палив. Уникнути означених вище складностей можливо за рахунок використання у складі моторних палив присадки, яка характеризується поліфункціональними властивостями, наприклад, 1,3-дифенілтріазен.

На базі проведених досліджень, було розроблено алгоритми підбору присадок до товарних моторних палив (автомобільних бензинів та дизельних палив), який враховує ВВ, які з цим пов’язані (див. рис. 9-11). В представлених алгоритмах враховані всі типи присадок, які на нашу думку, здатна замінити поліфункціональна присадка – 1,3-дифенілтріазен.

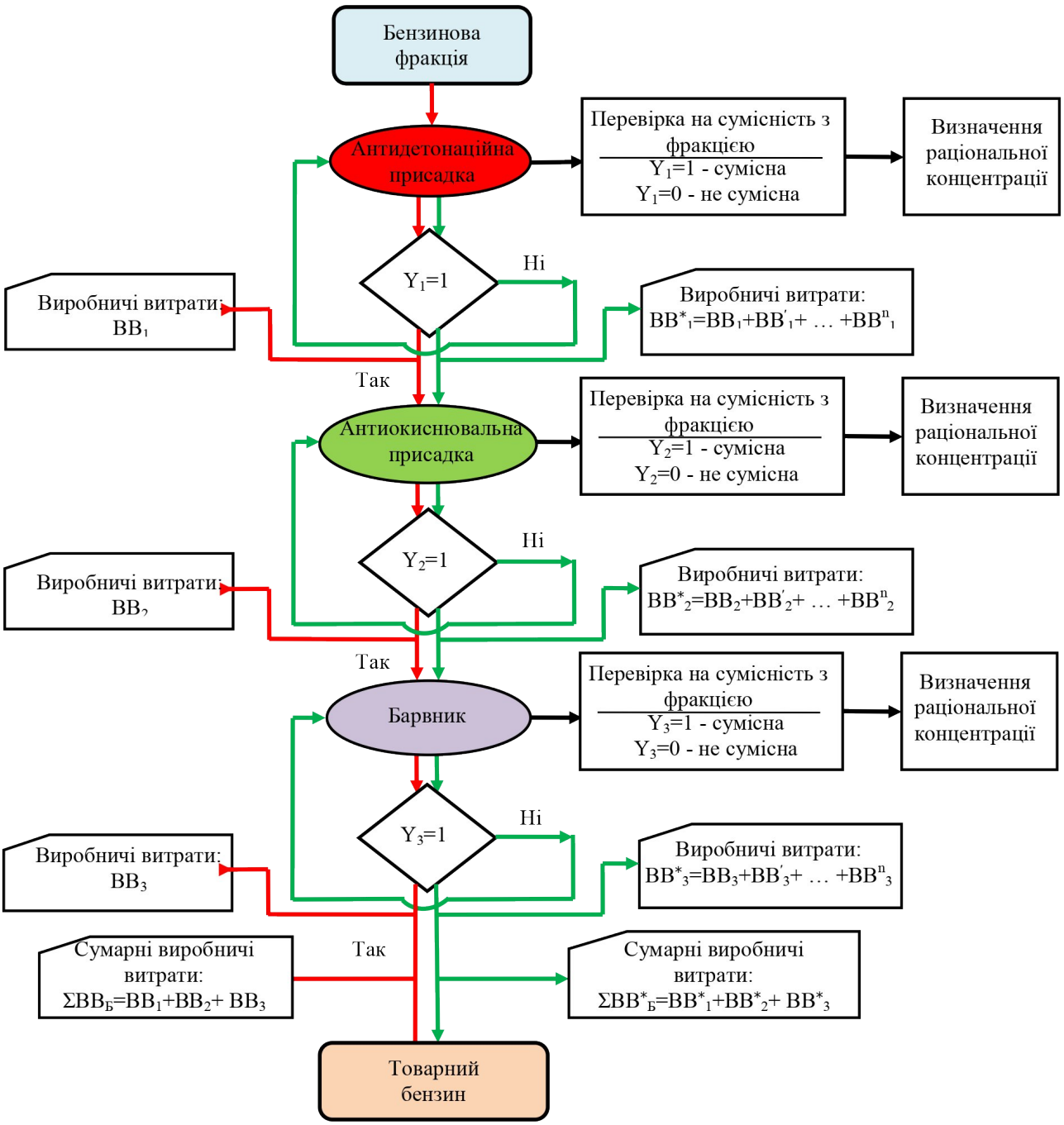


Рисунок 9 – Алгоритм підбору присадок до товарного автомобільного бензину

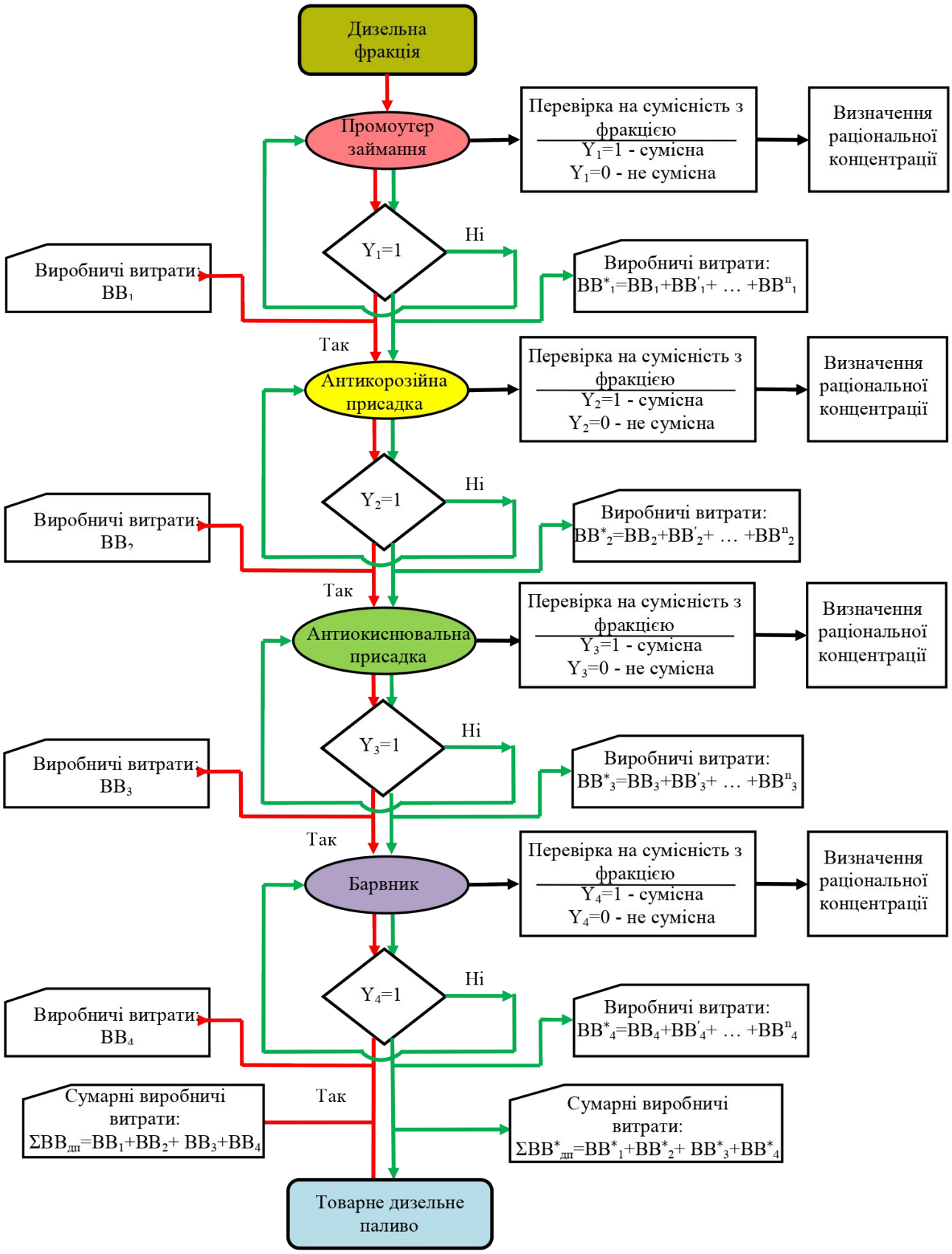


Рисунок 10 – Алгоритм підбору присадок до товарного дизельного палива

Алгоритм, представлений на рис. 9, враховує необхідність використання для отримання з бензинової фракції (п.к.-160(180) °С) товарного автомобільного бензину марки А-95, антидетонаційної присадки.

Це пов'язано з тим, що стійкість до детонації будь-якої бензинової фракції, отриманої з вуглеводневої сировини газоконденсатних або нафтових родовищ України, зазвичай не перевищує 65 пунктів.

Використання в складі товарних автомобільних бензинів антиокиснювальної присадки є особливо актуальним при використані в складі бензину компонентів, отриманих за технологією термічного або каталітичного крекінгу, які в свою чергу містять значну кількість (до 50 %) ненасичених вуглеводнів. Саме ці вуглеводні, під дією температури та кисню мають схильність до окиснення, що суттєво знижує тривалість зберігання такого бензину.

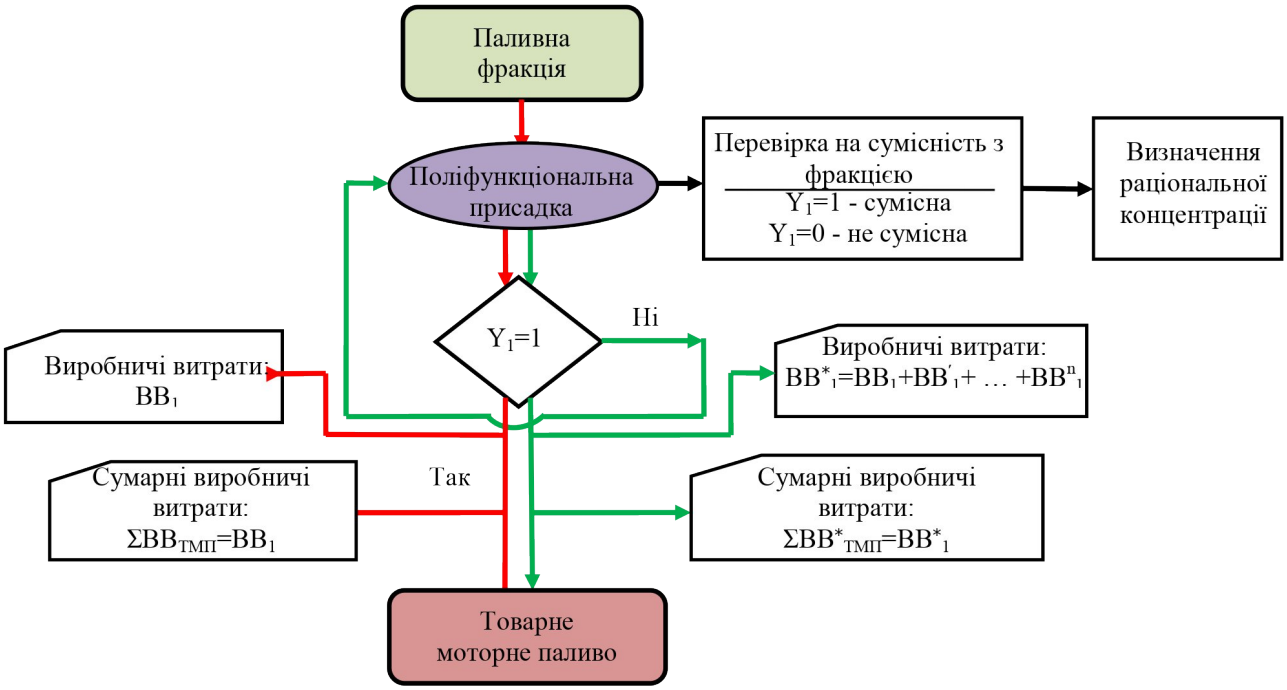


Рисунок 11 – Алгоритм використання поліфункціональної присадки в товарних моторних паливах

Розглядаючи алгоритм, який представлено на рис. 10 відмітимо, що при виробництві товарних дизельних палив дуже часто використовуються промоутери займання, антиокиснювальні та антикорозійні присадки.

Використання в складі товарних моторних палив барвників актуально лише при виробництві брендованих сортів палива або при боротьбі з фальсифікацією продукції.

Порівнюючи сумарні ВВ, які формуються при виробництві моторних палив з використанням пакету присадок різного функціонального призначення (див. рис. 9-10) та сумарні ВВ, пов'язані з виробництвом моторних палив з поліфункціональною присадкою (див. рис. 11) отримаємо наступні вирази:

$$\Sigma ВВ_{ДП} < \Sigma ВВ_{Б} < \Sigma ВВ_{ТМП} \quad (49)$$

$$\Sigma ВВ^{*}_{ДП} < \Sigma ВВ^{*}_{Б} < \Sigma ВВ^{*}_{ТМП} \quad (50)$$

де $\Sigma ВВ_{ДП}; \Sigma ВВ_{Б}; \Sigma ВВ_{ТМП}$ – сумарні витрати за спрощеною програмою при підборі присадок для виробництва бензину, дизельного палива та моторного палива з поліфункціональною присадкою, відповідно;

$\Sigma ВВ^{*}_{ДП}; \Sigma ВВ^{*}_{Б}; \Sigma ВВ^{*}_{ТМП}$ – сумарні витрати за складною програмою при підборі присадок для виробництва бензину, дизельного палива та моторного палива з поліфункціональною присадкою, відповідно.

Згідно виразів (49-50) очевидно, що використання будь-якої пуліфункціональної присадки для виробництва товарного моторного палива є економічно доцільнішим ніж використання пакету, що складається з присадок різного функціонального призначення. Окрім цього, при такому підході відбувається запобігання ефекту дезактивації присадок в складі моторних палив.

3.7 Список джерел інформації до 3 глави

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: 1-13. 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; 61: 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; 31: 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: ConferenceSeries. 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; 33(2): 159-192. DOI: 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; 55(6): 708-717. DOI: https://doi.org/10.1134/S0010508219060121

7. Chhandasi Guharoy Sarkar. Tetraethyllead (TEL) in Gasolineas a Case of Contentious Science and Delayed Regulation: A Short Review. Oriental Journal of Chemistry. 2020; 36(1): 86-92. DOI: https://doi.org/10.13005/ojc/360111

8. Dietmar Seyferth. The Rise and Fall of Tetraethyllead. Organometallics. 2003; 22(25): 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; 47(10): 2141-2146. DOI: https://doi.org/10.1021/ie50550a034

10. Antonio Viayna, Ouldouz Ghashghaei, David Vílchez, 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; 305: 121518. DOI: https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121518

11. Ярмолюк Б.М. Тенденції застосування додатків до бензинів / Б.М. Ярмолюк, Н.П. Короткова, Л.І. Береза // Катализ и нефтехимия. – 2006. – №14. – С. 53-70.

12. Фурс Т.В. Способи підвищення детонаційної стійкості бензинів у контексті технічних вимог сьогодення / Т.В. Фурс, О.І. Гулай, В.Я. Шемет // Proceedings of the 1st International Scientific and Practical Conference THEORY AND PRACTICE OF SCIENCE: KEY ASPECTS ROME, ITALY 19-20.02.2021 Scientific collection «Interconf». – 2021. – № 42. – С. 979-986. DOI 10.51582/interconf.19-20.02.2021.098

13. Стороженко В.Ф. Загальні відомості про нафтопродукти та методи їх дослідження : навч. посіб. / В.Ф. Стороженко, Г.О. Пономаренко ; МВС України, Харк. нац. ун-т внутр. справ, Навч.-наук. ін-т права, економіки та соціології, Каф. економічної теорії. – Х. : ХНУВС, 2010. – 100 с.

14. Іващенко О.Органічна хімія : навч. посіб. [для здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти ОПП «Фармація»] / Іващенко О., Копанцева Л. – Полтава : ПДМУ, 2023. – 192 с.

15. Antonio Viayna, Ouldouz Ghashghaei, David Vílchez, 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; 305: 121518. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121518

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; 10(3): 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; 114(50): 13102-13107. DOI: https://doi.org/10.1073/pnas.1707564114

18. Wang Z., Ehn M., Rissanen M. P., Garmash O., Quéléver 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; 4: 1-8. DOI: https://doi.org/10.1038/s42004-020-00445-3

19. Triazenes: 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 Preflame Reactionunder Knockingin SparkIgnition Engine Using Light Emission Measurement. The Proceedings of Conference of Kanto Branch. 2004; 10: 539-540. DOI: 10.1299/jsmekanto.2004.10.539

23. G.K. Lilik and A. L. Boehman, Advanced diesel combustion of a high cetane number fuel with low hydrocarbon and carbon monoxide emissions. Energy & Fuels. 2011; 25(4): 1444-1456.

24. Fayyazbakhsh, A. and Pirouzfar, V. Investigating the influence of additives-fuel on diesel engine performance and emissions: Analytical modeling and experimental validation. Fuel. 2016; 171: 167-177.

25. Роїк І.В. Покращення експлуатаційно-екологічних характеристик автомобільних бензинів за допомогою поверхнево-активних присадок / І.В. Роїк, О.І. Василькевич, М. Б. Степанов // Екологічна безпека. – 2012. – №2 (14). С. 85-89.

26. Кофанова О.В. Заходи з поліпшення екологічних характеристик моторного палива / О.В. Кофанова, О.Є. Кофанов // Енергетика: економіка, технології, екологія. – 2014. –№3. – С. 53-58.

27. D. Seyferth. The rise and fall of tetraethylead. Organometallics. 2003; 22: 5154-5178.

28. Bruno T.J., Baibourine E. Analysis of organometallic gasoline additives with the composition-explicit distillation curve method. Energy Fuels. 2010; 24 (10): 5508-5513.

29. Yuan W., Zhou B., Tang Y. et al. Effects of environmental factors on corrosion behaviors of metal-fiber porous components in a simulated direct methanol fuel cell environment. Int J Miner Metall Mater. 2014; 21: 913-918.

30. Groysman A. Corrosion problems and solutions in oil, gas, refining and petrochemical industry. Koroze a ochrana materiálu. 2017; 61(3): 100-117.

31. Aquino I.P., Hernandez R.P.B., Chicoma D.L., Pintoa H.P.F., Aoki I.V. Influence of light, temperature and metallic ions on biodiesel degradation and corrosiveness to copper and brass. Fuel. 2012; 102: 795-807.

32. Стоєв П.І. Хімічна корозія та захист металів : навчальний посібник / П.І. Стоєв, С.В. Литовченко, І.О. Гірка, В.Т. Грицина. – Х. : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2019. – 216 с.

33. Мішина О.Ю. Інгібітори окиснення компонентів нафти і нафтопродуктів / О.Ю. Мішина, О.Є. Кофанов, О.І. Василькевич // Тези доповіді IV Всеукраїнської науково-практичної конференції студентів,

аспірантів та молодих вчених «перспективи розвитку гірничої справи та раціонального використання природних ресурсів». – Житомир : ЖДТУ, 2017 – С. 60-63.

34. Курта С.А. Хімія органічних сполук. Підручник для вищих навчальних закладів / С.А. Курта, Є.Р. Лучкевич, М.П. Матківський. – Івано-Франківськ: Прикарпат.нац.ун-т ім. В.Стефаника, 2013. – 599 с.

35. Ластухін Ю.О. Органічна хімія. Підручник для вищих навчальних закладів. – Львів: Центр Європи, 2006. – 864 с.

36. Бойченко С.В. Вступ до хіммотології палив та олив: навчальний посібник: у 2-х ч. / С.В. Бойченко, В.Г. Спіркін. – Одеса: Астропринт, 2009. –Ч. 1.– 236 с.

37. Вовк Ю. Зміна якості дизельного палива в умовах довготривалого зберігання / Ю. Вовк, О. Матвєєва // Вісник Хмельницького національного університету. Серія: Технічні науки. – 2024. – 337(3(2). – С. 40-45. https://doi.org/10.31891/2307-5732-2024-337-3-5

38. Koç M., Sekmen Y., Topgül, T., Yücesu H.S. The Effects of Ethanol-Unleaded Gasoline Blends on Engine Performance and Exhaust Emissions in a Sparkignition Engine. Renewable Energy. 2009; 34: 2101-2106.

39. Li D.G., Zhen H., Lŭ X.C., Zhang W. G., Yang, J. G. Physico-Chemical Properties of Ethanol-Diesel Blend Fuel and Its Effect on Performance and Emissions of Diesel Engines. Renewable Energy. 2005; 30: 967-976.

40. Офіційний сайт кормрорації «LIQUI MOLY» : [Електроний ресурс]. Режим доступу: https://liquimoly.ua/

ГЛАВА 4.

ЕКСПЕРІМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ 1.3. - ДИФЕНІЛТРИАЗЕНУ НА ВЛАСТИВОСТІ МОТОРНИХ ПАЛИВ

4.1 Дослідження фізичної стабільності композицій паливних фракцій та палив з 1,3-дифенілтріазеном

Першим етапом в проведенні експеріментальних досліджень, було визначено фізичну стабільність композицій ($X_{ст}$, %) паливних фракції та товарних моторних палив з 1,3-дифенілтріазеном. При цьому, концентрація 1,3-дифенілтріазену (w, %) в досліджених композиціях складала від 0 до 1,5 % мас (див. рис. 12).

Рисунок 12 – Залежність $X_{ст}$ від w для паливних композицій, з вмістом 1,3-дифенілтріазену: 1 – бензинова фракція; 2 – дизельна фракція

Результати проведених досліджень, що проілюстровані на рис. 12-13, свідчать про високу (100 %) фізичну стабільність паливних композицій при вмісті в них 1 % мас. 1,3-дифенілтріазеном не залежно від обраної вуглеводневої основи (фракції або палива).

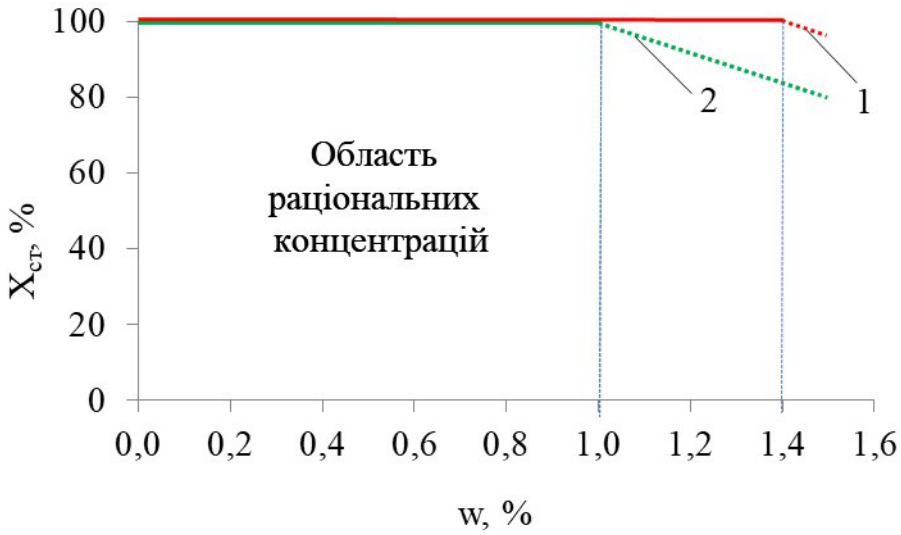
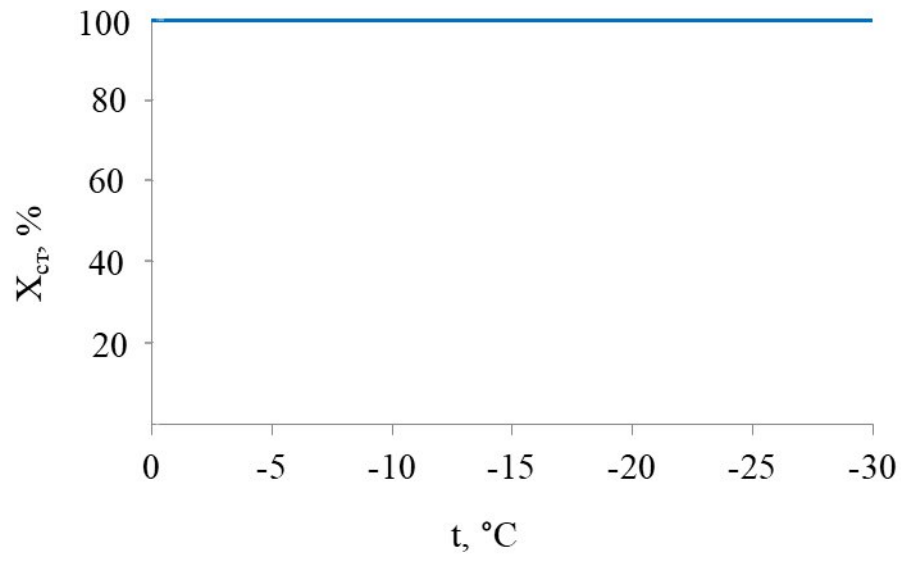


Рисунок 13 – Залежність $X_{ст}$ від w для паливних композицій, з вмістом 1,3-дифенілтріазену: 1 – бензин А-95 Євро5; 2 – дизельне паливо ДП-Л-Євро5-В0

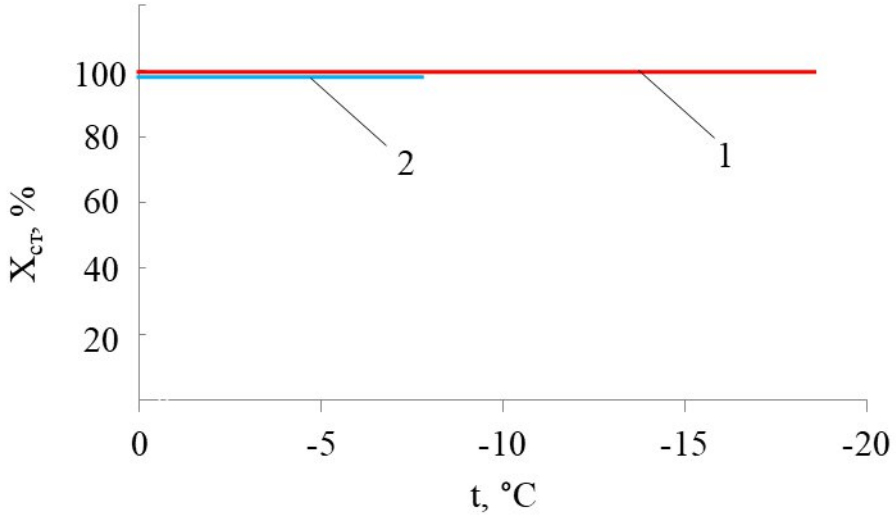
Зазначимо, що паливні композиції на базі товарного бензину А-95 Євро5 є більш стабільними ніж композиції на базі бензинової фракції. Це пов'язано з дещо більшою розчинністю 1,3-дифенілтріазену в бензині А-95 Євро5, яка зумовлена досить високим вмістом в ньому ароматичних речовин (понад 26 %). Далі, при збільшенні концентрації понад 1 % масю, спостерігалося суттєве зниження фізичної стабільності. Так, при w=1,5 % мас., для бензинової фракції $X_{ст}$=90 %; для А-95 Євро5 $X_{ст}$=96 %; для дизельної фракції та ДП-Л-Євро5-В0 $X_{ст}$=78 %. При цьому, також спостерігалося забарвлення ємкостей де зберігалися паливні композиції, що є дуже негативним моментом, який в сукупності з випадінням осаду може призвести до виходу зі строю паливної системи двигуна.

Зважаючи на отримані результати, було прийнято рішення, в подальших дослідженнях використовувати паливні композиції, які в своєму складі містили 1 % мас. 1,3-дифенілтріазену.

Після цього, визначалася фізична стабільність в разних діапазонах температур (див. рис. 14-15). Негативний діапазон, який для бензинової фракції і бензину А-95 Євро5 знаходився в межах -30÷0 °С а для дизельної фракції та ДП-Л-Євро5-В0 – в межах -15(-5)÷0 °С. Позитивний діапазон досліджень для всіх фракцій та палив знаходився в межах 0÷30 °С.



а)



б)

Рисунок 14 – Залежність $X_{ст}$ від t для паливних композиції з вмістом 1,3-дифенілтріазену в негативному діапазоні температур : а) для бензинової фракції та бензину А-95 Євро 5; б) для дизельної фракції (1) та палива ДП-Л-Євро5-В0 (2)

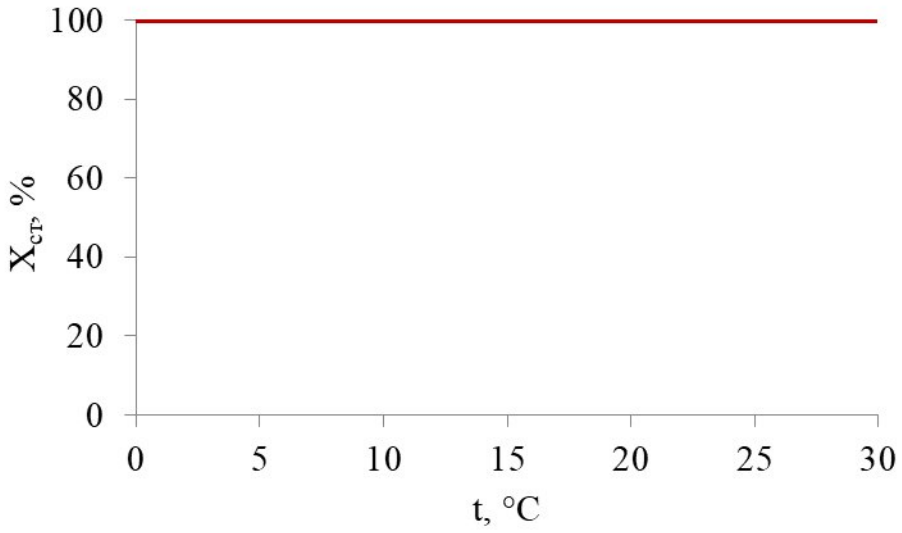


Рисунок 15 – Залежність $X_{ст}$ від t для паливних композиції з вмістом 1,3 – дифенілтріазену в позитивному діапазоні температур

Аналізуючі данні, що представлені на рис. 14-15 зазначимо, що при концентрацію в паливних композиціях 1 % мас. 1,3-дифенілтріазену, в

означених інтервалах температур, не відбувалося розшарування та утворення осаду, що свідчило про їх високу фізичну стабільність.

Також, було проведено довготривалі дослідження щодо визначення фізичної стабільності паливних композицій, які містили 1,0 % 1,3-дифенілтріазену (див. рис. 16).

Дещо гіршими є результати, що представлені на мал. 4.5 де фізична стабільність при зберіганні 180 діб знизилася з 100 % до 92%.

Умови проведення дослідження були наступними: температура 20 °С, відносна вологість 70-75 %.

Але в цілому, представлені результи свідчать про високу фізичну стабільність отриманих паливних композицій навіть при довготривалому зберіганні.

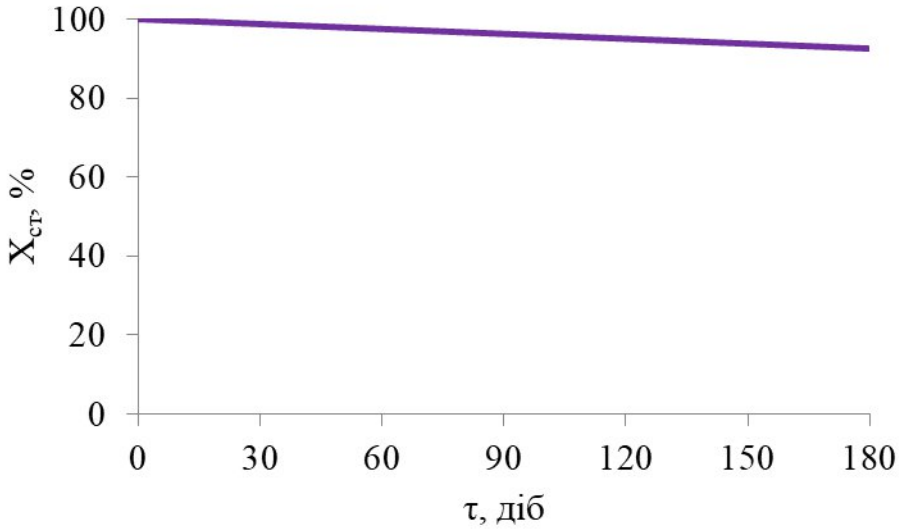


Рисунок 16 – Залежність $X_{ст}$ від τ для паливних композиції з вмістом 1,0 % мас. 1,3 – дифенілтріазену

4.2 Дослідження основних фізико-хімічних властивостей бензинової фракції та товарного автомобільного бензину з 1,3-дифенілтріазеном

На початковому етапі досліджень, було визначено вплив концентрації 1,3-дифенілтріазену на такий фізикохімічний показник як густина бензинової фракції (див. рис. 17).

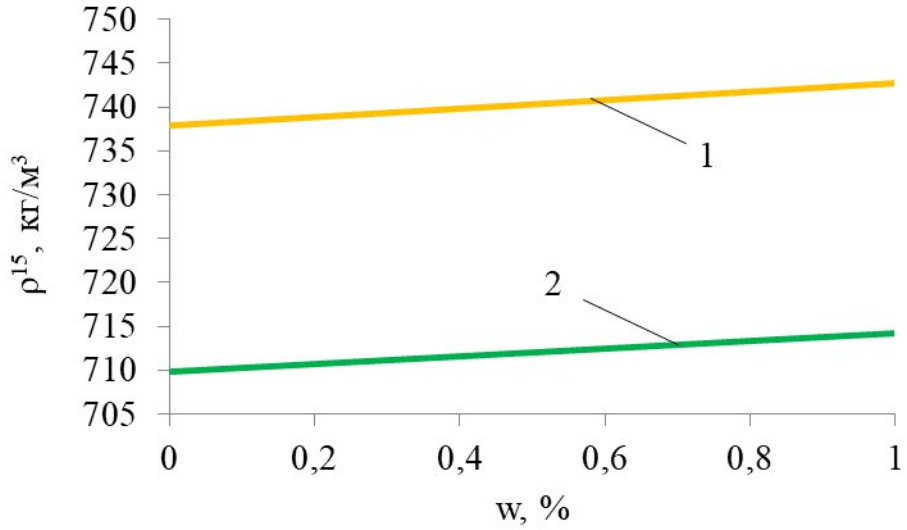


Рисунок 17 – Залежність ρ^{15} від w для паливної композиції з вмістом 1,0 % мас. 1,3 – дифенілтріазену: 1 – товарний бензин А-95-Євро 5; 2 – бензинова фракція

Даний показник часто враховується при технологічних розрахунках обладнання, що входить до технологічних схем виробництва товарних моторних палив, а також впливає на такий експлуатаційний показник як витрата палива при експлуатації автомобільного транспорту [1].

Згідно залежності, що представлена на рис. 17, при збільшенні концентрації 1,3-дифенілтріазену як в складі бензинової фракції, так і в товарному бензині, призводить до збільшення його густини (в середньому на 4 кг/м^3), шо, у свою чергу, буде сприятиме незначному зниженню витрати такого палива при його застосуванні на автомобільному транспорті.

Враховуючи вимоги стандарту Євро-5, в складі автомобільних бензинів А-92, А-95 та А-98 для підвищення їх стійкості до детонації широко використовують метил-трет-бутиловий ефір (МТБЕ), а також метиловий і етиловий спирти, які від-носяться до класу оксигенатів [2]. При цьому, слід зауважити, що згідно [3] в бензинах введене обмежено за вмістом об’ємної

частки кисеньвмісних сполук, яка повинна не перевищувати 15 % для МТБЕ, 3 % для метанолу та 5-10 % для (біо)етанолу в залежності від виду бензину.

Використання МТБЕ в складі автомобільних бензинів, враховуючи його температуру кипіння (52-54 °С) зумовлює змінення випаровуваності бензину, що контролюється за показником тиску насичених парів ($Р_{н.п.}$, кПа) та фракційного складу, зокрема об'ємної частки (V70, %), що випаровується при температурі 70 °С [4].

Негативні моменти при використанні спиртів в складі автомобільних бензинів пов'язані як з їх токсичністю (при використанні метанолу), так і гігроскопічністю, яка призводить до розшарування палива [5], що в свою чергу, зумовлює використання ста-білізуючих речовин [6].

Вплив концентрації (w, %) 1,3-дифенілтріазену, а також МТБЄ і етанолу на показник ОЧ прямогонної бензинової фракції, представлено на рис. 18.

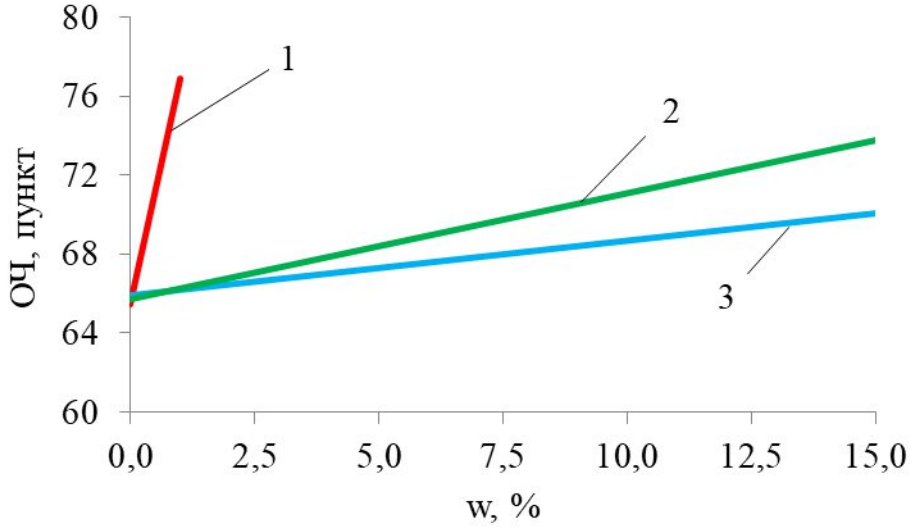


Рисунок 18 – Залежність ОЧ від w для паливної композиції на базі бензинової фракції: 1 – 1,3–дифенілтріазену: 2 – МТБЕ; 3 – Етанол

Розглядаючи залежності, які представлені на рис. 18, очевидно, що присадка 1,3-дифенілтріазен при концентрації на рівні 1 % мас. збільшує

величину ОЧ бензинової фракції на 12 пунктів. При цьому, МТБЕ при своїй максимально-допустимій концентрації на рівні 15 % об. збільшує ОЧ бензинової фракції, лише на 7 пунктів. А при вмісті 15 % етанолу в бензиновій фракції, спостерігається збільшення її ОЧ, лише на 4 пункти. Отже, теоретичні припущення, висунуті в ГЛАВА 3 підтвердилися, а присадку 1,3-дифенілтріазен можна вважати більш ефективним антидетонатором, в порівняння з досліджуваними оксигенатами.

Далі досліджувалвся вплив 1,3-дифенілтріазен на ОЧ композицій які містили по 15 % МТБЕ та етанолу (див. рис. 19).

Результати проведених досліджень (див. рис. 19) свідчать про те, що при додаванні 1,3-дифенілтріазену до бензинової фракції, яка містить 15 % МТБЕ, спостерігається певний сенергитизм в підвищенні її стійкості до детонації. Так, експериментально встановлено, що при додаванні 1 % мас. 1,3-дифенілтріазену, збільшення ОЧ композиції становить 23 пункти, що на 3 пункти вище ніж розрахункове значення – 19 пунктів. Також, незначне підвищення ОЧ (1 пункт) у порівнянні з розрахунковим значенням, відбувається при додаванні 1 % мас. 1,3-дифенілтріазену в композицію, яка містить 15 % об. етанолу [7]. Однак, ця вличина знаходиться в межах похибки визначення ОЧ за стандартною методикою.

Зважаючи на отримані результати можна зробити висновок про повну сумісність 1,3-дифенілтріазену з основними оксегенатами (МТБЕ та етанолом), які сьогодні досить широко використовуються при виробництві автомобільних бензинів, що відповідають стандарту Євро-5.

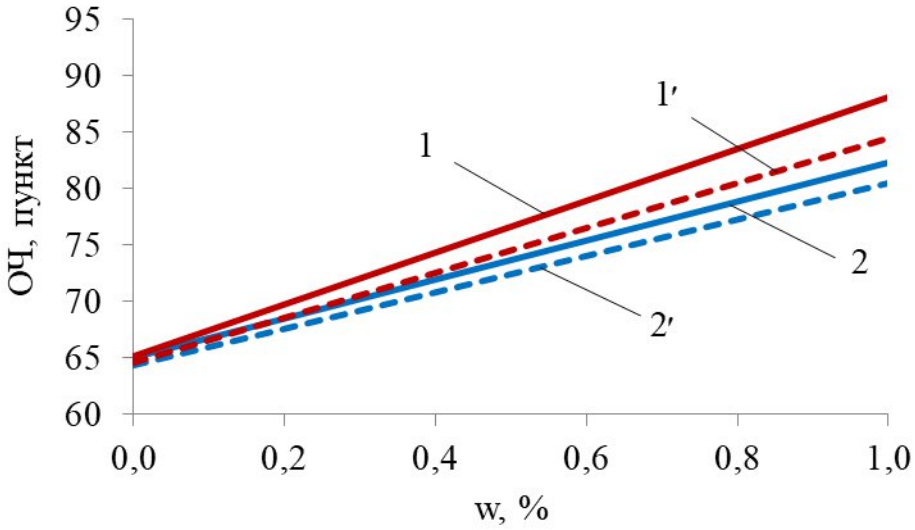


Рисунок 19 – Залежність ОЧ від w для паливної композиції на базі бензинової фракції: 1 – експеремінтальні данні для 1 % (1,3 – дифенілтріазену) + 15 % (МТБЕ); 1′ – розрахункові данні для 1 % (1,3 – дифенілтріазену) + 15 % (МТБЕ); 2 – експеремінтальні данні для 1 % (1,3 – дифенілтріазену) + 15 % (Етанол); 2′ – розрахункові данні для 1 % (1,3 – дифенілтріазену) + 15 % (Етанол)

Далі, досліджувався вплив концентрації 1,3-дифенілтріазену і МТБЕ на показник тиску насичених парів, який характеризує випаровуваність автомобільного бензину (див. рис. 20). Показник тиску насичених парів, як основний показник, що характеризує відмінності в рецептурах приготування літніх та зимових сортів автомобільних бензинів.

Зважаючи на це, в дослідженні використовувалися паливні композиції на базі бензинової фракції, шо за досліджуваним показником відповідали товарним бензинам А-95-Євро5 двох груп: група №1 – бензини, що використовуються на території України в літній період; група №2 – бензини, що використовуються на території України в зимовий період.

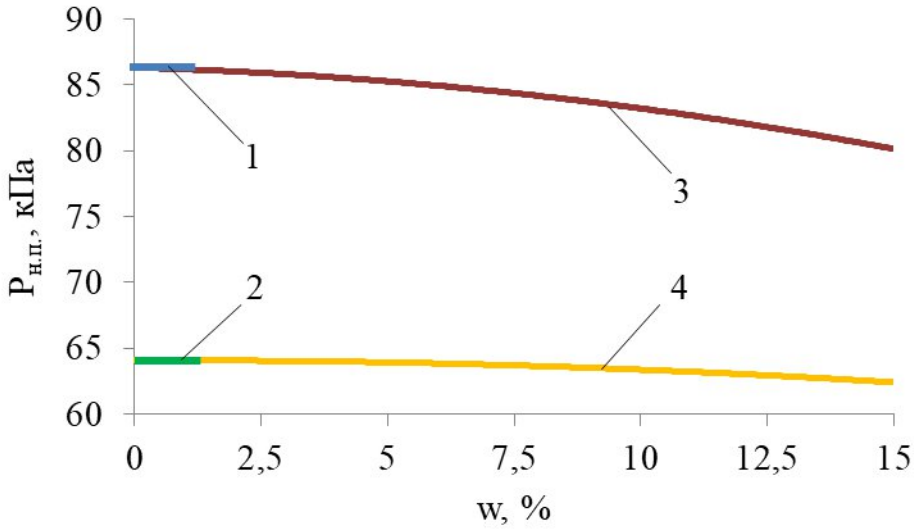


Рисунок 20 – Залежність параметру $P_{н.п.}$ від w:
1 – 1,3-дифенілтріазен (група №1); 2 – 1,3-дифенілтріазен (група №2);
3 – МТБЕ (група №1); 4 – МТБЕ (група №2)

Встановлено, що в розглянутому діапазоні концентрацій (див. рис. 20) 1,3-дифенілтріазен на відміну від МТБЕ, ніяк не впливає на показник тиску насиченої пари паливних композицій, не залежно від їх групи. В той самий час, збільшення концентрації МТБЕ призводить до зменшення на 5,5 кПа бензину, що використовується в літній період (група №1) та на 1,5 кПа бензину, що використовується в зимовий період (група №2).

Зміна фракційного складу, що виражена величиною показника (V_{70}, %) в залежності від концентрації (w, %) присадок 1,3-дифенілтріазен і МТБЕ, представлено на рис. 21.

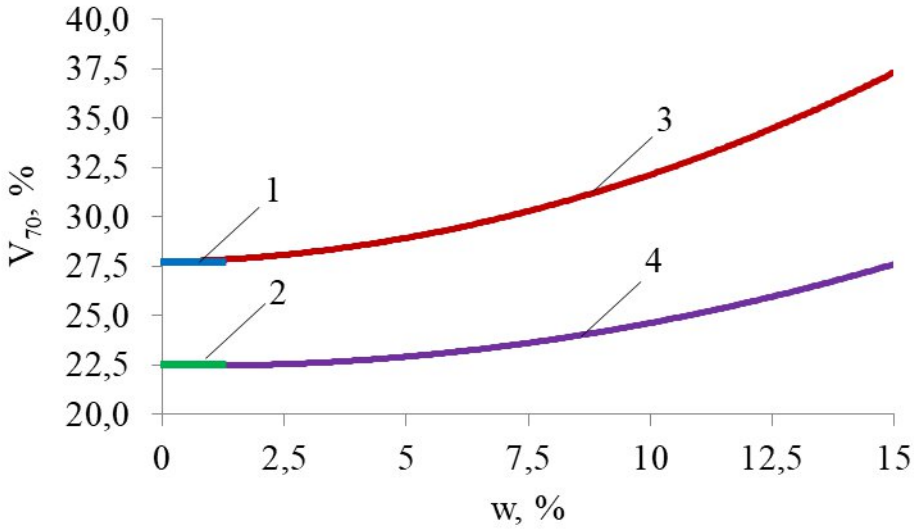


Рисунок 21 – Залежність параметру V_{70} від w:
1 – 1,3-дифенілтріазен (група №1); 2 – 1,3-дифенілтріазен (група №2);
3 – МТБЕ (група №1); 4 – МТБЕ (група №2)

Присадка 1,3-дифенілтріазен не чинить ніякого впливу на показник випаровуваності V_{70} паливної композиції. І, навпаки випаровуваність V_{70} паливної композиції, незалежно від його групи, зростає зі збільшенням вмісту МТБЕ (див. рис. 21). Це просто пояснюється різними температурами кипіння присадок – 150 °С і 54 °С. Введення МТБЕ, який має низьку температуру кипіння (55 °С), призводить до збільшення випаровуваності бензи-нів при 70 °С [7].

Схильність бензину до утворення парових пробок в системі подачі палива, на практиці прийнято визначати за величиною індексу парової пробки (ІПП), який розраховується за формулою наступного вигляду [8]:

$$ІПП = 10 \cdot P_{н.п.} + 7 \cdot V_{70} \qquad (51)$$

Так, проведені розрахунки за формулою (4.1) показали, що при 15 % МТБЕ в складі літнього бензину (група №1) спостерігалося зростання індексу парової пробки (з 787,4 до 835,1 кПа), для зимового класу – це збільшення є менш суттєвим (з 1054 до 1060,7 кПа).

Далі були проведені дослідження по визначенню впливу води на фізичну стабільність ($X_{ст}$, %) паливної композиції з вмістом 10 % етанолу (див. рис. 22). Для дослідження було використано зневоднений 100 % етанол.

Рисунок 22 – Залежність параметру $X_{ст}$ від w води:
1 – бензинова фракція + 1,3-дифенілтріазен; 2 – бензинова фракція + 10% етанолу при 0 °С; 3 – бензинова фракція + 10% етанолу при 20 °С;
4 – бензинова фракція+ 10% етанолу при 40 °С

Етанол, вільний від води, змішується з паливними композиціями у будь-яких співвідношеннях, але через різну густини бензину і спирту, а також через високу розчинність етанолу в воді ці суміші втрачають фізичну стабільність – розшаровуються з утворенням осаду. Як показано на рис. 22, зі зниженням температури суміші та підвищенням концентрації води відбувається погіршення фізичної стабільності суміші.

Так, при вмісті води в суміші 0,20 % втрата фізичної стабільності спостерігається при 0° С, при вмісті води в суміші 0,38 % – при 20° С, при вмісті води в суміші 0,75 % – при 40° С. Отримані залежності можна пояснити з огляду на незначне підвищення розчинності води в бензині при підвищенні температури суміші. Фізична стабільність паливних композицій, які складаються з бензинової фракції + 1 % мас. 1,3-дифенілтріазен, від вмісту води не залежить.

4.3 Дослідження основних фізико-хімічних властивостей дизельної фракції та товарного дизельного палива з 1,3-дифенілтріазеном

Результати проведених досліджень, в вигляді густини (ρ^{15}, кг/м^3), віскозності (ν^{40}, мм^2/с), температури застигання ($t_{заст.}$, °С) та цетанового числа (ЦЧ, од.) паливних композицій, отриманих на базі дизельної фракції та

товарного дизельного палива, від концентрації (w, %) 1,3-дифенілтріазену представлено на рис. 23-26.

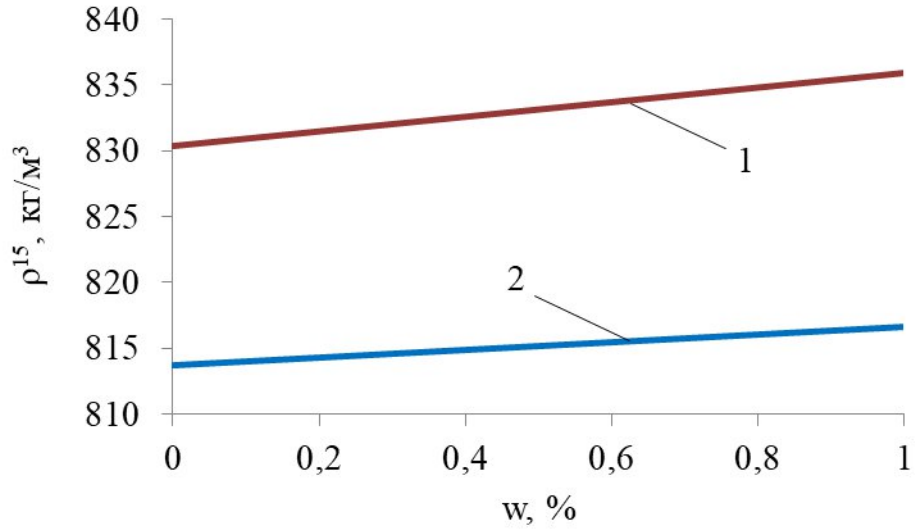


Рисунок 23 – Залежність ρ^{15} від w: 1 – дизельне паливо ДП-Л-Євро5-В0; 2 – дизельна фракція

Згідно інформації, що представлена на рис. 23-25, збільшення концентрації поліфункціональної присадки у дизельній фракції до 1,0 %, впливає на збільшення її ρ^{20} (на 4 кг/м^3), ν^{40} (на 0,16 мм^2/с) та зменшення $t_{заст}$ (на -10 °С). Очевидно, що при подальшому збільшенні концентрації присадки буде спостерігатися більш суттєве поліпшення властивостей дизельної фракції. При цьому, припустимо, що максимально-припустима концентрація присадки у дизельній фракції буде обмежуватися розчинністю присадки у фракції та фізичною стабільністю отриманої суміші.

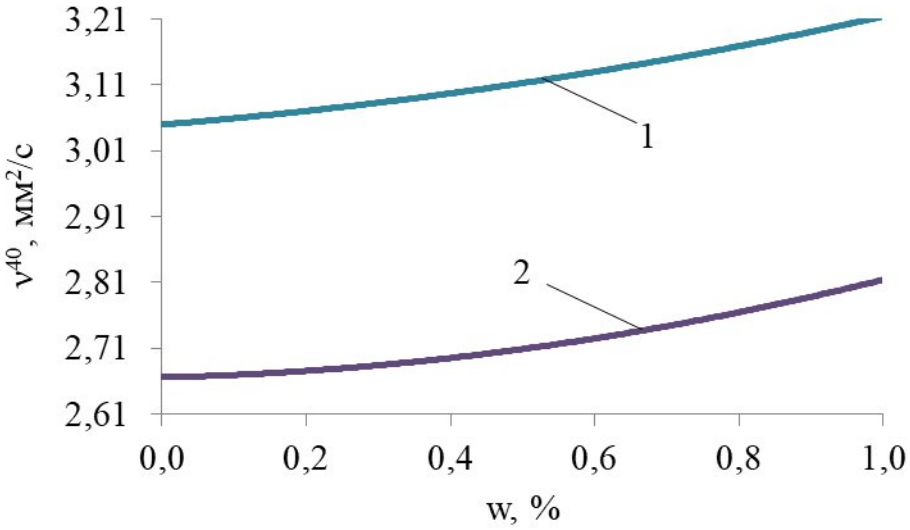


Рисунок 24 – Залежність ν^{40} від w: 1 – дизельне паливо ДП-Л-Євро5-В0; 2 – дизельна фракція

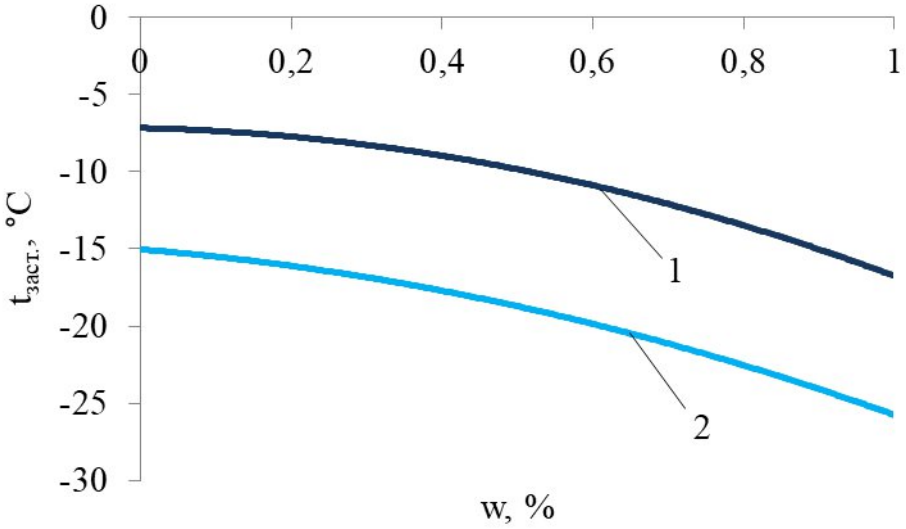


Рисунок 25 – Залежність $t_{заст.}$ від w: 1 – дизельне паливо ДП-Л-Євро5-В0; 2 – дизельна фракція

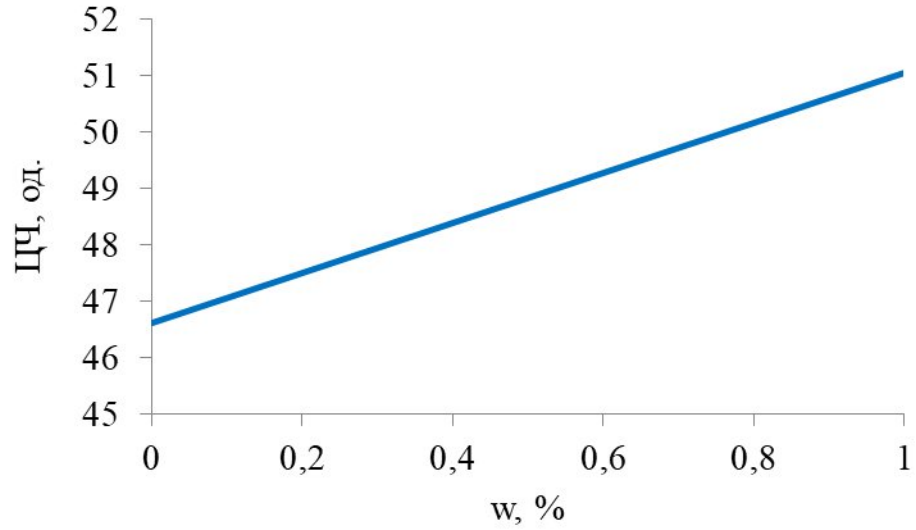


Рисунок 26 – Залежність ЦЧ від w для дизельної фракції

Збільшення величини густини та віскозності дизельного палива, якщо вона не перевищує значень встановлених [9], є позитивним моментом, який впливає на зменшення витрати палива у наслідок протічок і підтикань, зменшує нагароутворення біля форсунки, поліпшує процес згоряння палива [10, 11].

Зменшення температури застигання свідчить про поліпшення депресорних властивостей від яких, залежить температурний діапазон застосування дизельного палива [12].

Інформація, яка наведена на рис. 26 свідчить про позитивний вплив 1,3-діфенілтриазену на підвищення цетанового числа прямогонної дизельної фракції, яке склало 6 од., відносно вихідних значень.

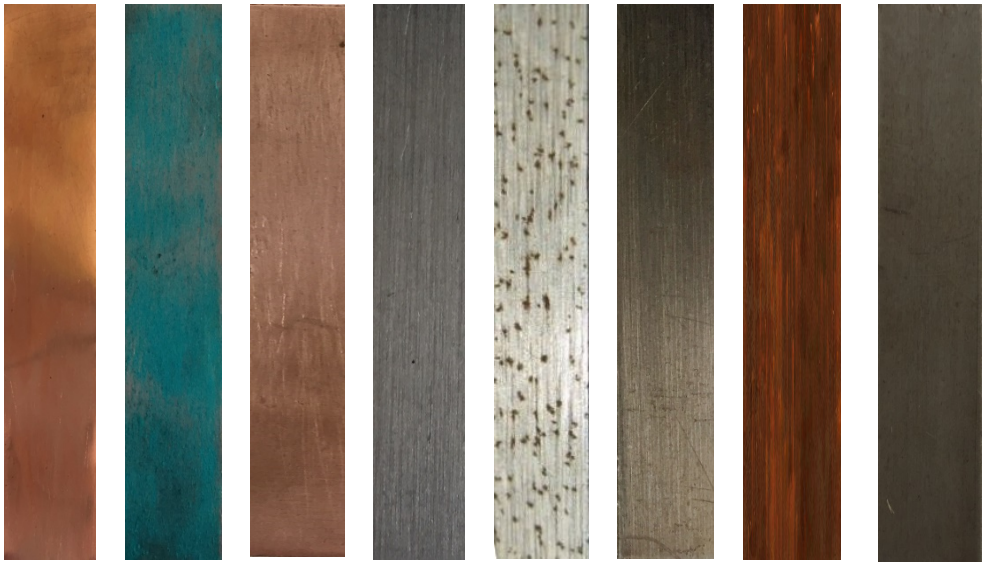
Для дослідження антикорозійних властивостей дизельної фракції з розчиненому в ній 1 % мас. 1,3-дифенілтріазену, на нашу думку, необхідно створити найжорсткіші умови, при яких буде проявлятися комплексна дія факторів, які можуть зустрічатися при реальному зберіганні, транспортуванні та застосуванні дизельного палива на автомобільному транспорті.

Спираючись на роботу [13] в якій обґрунтовано використання води, оцтової кислоти (CH_3COOH), хлориду (MeCl) та кисню (O_2) для дослідження корозії вуглецевої сталі в модельному паливі (SFGE), було

запропоновано дослідити можливість застосування 1,3-дифенілтріазену в якості протикорозійної присадки до моторних палив, використовуючи саме ці корозійноактивні агенти.

Дослідження корозійного впливу, що чинять моторні палива на метали здійснювалося з використанням методики та лабораторного обладнання, які наведені в ГЛАВА 2.

На рис. 27 представлено знімки металевих пласти до та після їх перебування (при постійному перемішування при 500-600 об/хв. та аерації 1,5 дм^3/хв.) протягом 180 хв. при температурі 50 °С в дизельній фракції (240-350 °С), яка містила агресивні агенти (0,1% водний розчин 97 % CH_3COOH або 0,5 % водний розчин 10% NaCl) та 1 % мас. 1,3-дифенілтріазену.



а) б) в) г) д) е) є) ж)

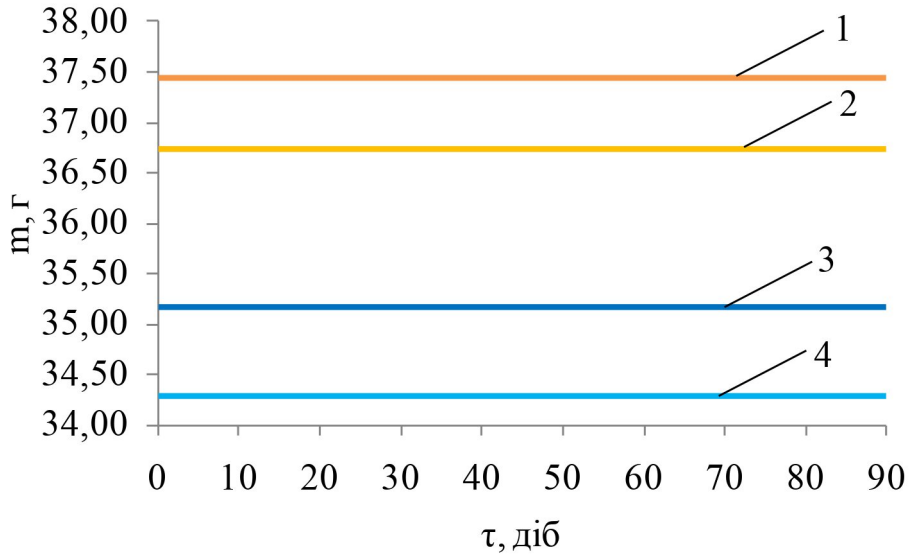
Рисунок 27 – Знімки металевих пластин: а) вихідна мідна пластинка; б) мідна пластинка після перебуванні в дизельній фракції + 0,1% водного 97% CH_3COOH; в) мідна пластинка після перебуванні в дизельній фракції + 0,1% водного 97% CH_3COOH +1% 1,3-дифенілтріазен; г) вихідна сталева пластинка; д) сталева пластинка після перебуванні в дизельній фракції + 0,1% водного 97% CH_3COOH; е) сталева пластинка після перебуванні в дизельній фракції + 0,1% водного 97 % CH_3COOH +1% 1,3-дифенілтріазен; є) сталева пластинка після перебуванні в дизельній фракції + 0,5% водного 10% NaCl; ж) сталева пластинка після перебуванні в дизельній фракції 0,5% водного 10% NaCl +1% 1,3-дифенілтріазен

Аналізуючи представлені знімки очевидно, що як на мідній, так і на сталевій пластині відбувається адсорбування 1,3-дифенілтріазену, що у свою чергу, створює захисну плівку на металевих поверхнях, яка за своїм кольором відрізняється від вихідних металевих пластин (див. рис. 27 в, е, ж). Ця плівка запобігає їх корозійному руйнуванню навіть у таких жорстких умовах, що були створенні при дослідженні. Поверхні металевих пластин, що знаходились середовищах без додавання 1,3-дифенілтріазену (див. рис. 27, б, д, є) характеризуються наявністю корозійного ураження.

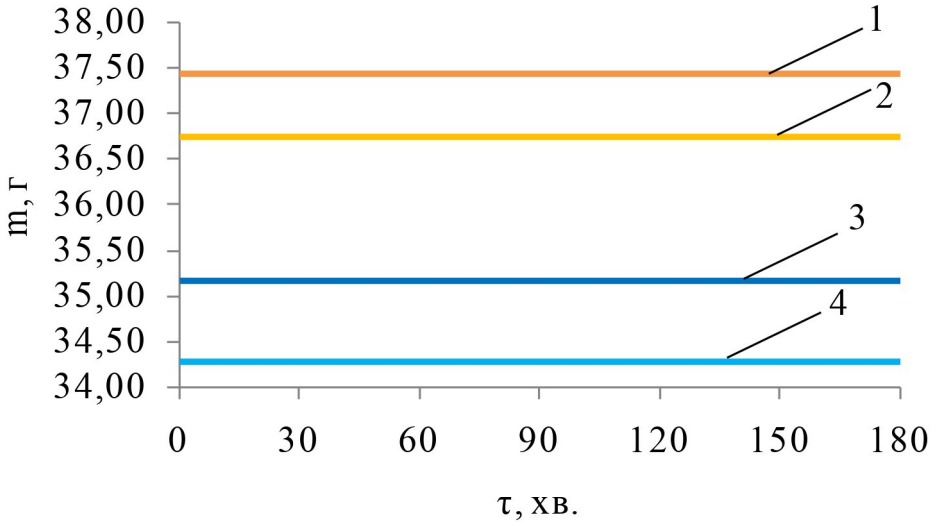
Далі, корозійні дослідження проводили за допомогою гравіметричного методу, який полягає у визначенні втрати маси металевих зразків за час їх перебування у випробуваному середовищі [15], були отримані залежності**,** що представлені на рис. 28-29.

Представлені залежності, не зважаючи на умови досліджень, свідчать про втрату маси металевих пластин в тих пробах де до прямогонної дизельної фракції додавався лише агресивний агент і навпаки, в тих пробах, де містився 1 % мас. 1,3-дифенілтріазену спостерігалося незначне підвищення маси металевих пластин (на рівні чутливості вагів, в межах 0,0002÷0,0003 г), за рахунок створення захисної плівки на їх поверхні.

Характер змінення маси пластини в залежності від часу досліджень як в м’яких, так і в жорстких умовах є ідентичним, але в жорстких умовах відбувається більш значна втрата маси пластини за значно менший термін дослідження, що свідчить про суттєві корозійні процеси, що відбуваються на поверхні металевих пластин. Також, при використанні в якості агресивного агенту водний розчин 10 % NaCl на дні скляного стакану установки (див. ГЛАВА 2) образовувався осад бурого кольору, характерний для корозійних процесів сталі.



а)



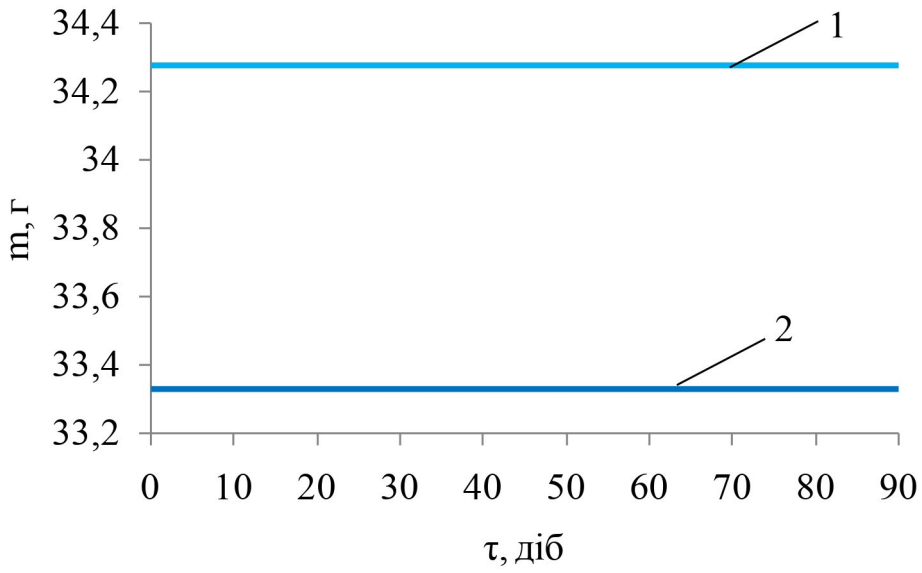
б)

Рисунок 28 – Залежність m від τ для м’яких (а) та жорстких (б) умов:

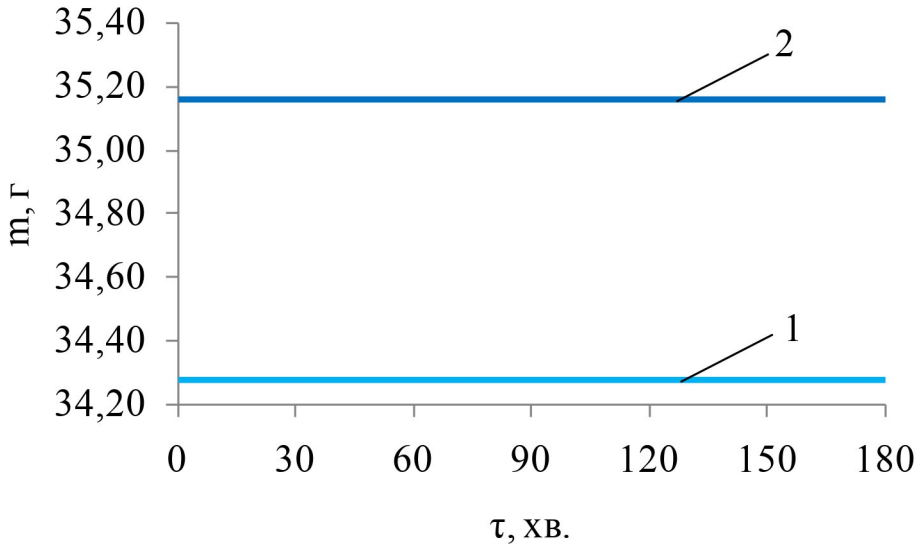
1 - для ДФ+0,1% CH3COOH +1% 1,3-дифенілтріазен;

2 – для ДФ+0,1% CH3COOH; 3- для ДФ+0,5% NaCl;

4 - для ДФ+0,5% NaCl +1% 1,3-дифенілтріазен



а)



б)

Рисунок 29 – Залежність m від τ для м’яких (а) та жорстких (б) умов:
1 - для ДФ+0,5% NaCl +1% 1,3-дифенілтріазен;
2 - для ДФ+0,5% NaCl

Отримані результати повністю підтверджують положення, наведені у ГЛАВА 3) щодо антикорозійних властивостей, які проявляє 1,3-дифенілтріазен в складі паливних композицій.

Швидкість корозії, що розраховується за масовим показником ($К_m$, г/(м^2×год)) для залежностей, отриманих при дослідженнях в м'яких (статичних) умовах та в жорстких (динамічних) умовах, представлено в табл. 10-11.

Таблиця 10

Швидкість корозії в статичних умовах

Модельне середовище	Рівняння регресії при p=0,95	R^2	$К_m$, г/(м^2×год)
Мідна пластинка			
ДФ+0,1% CH_3COOH	m = -1E-05×τ + +37,442	0,9675	$5,16\times10^{-4}$
ДФ+0,1% CH_3COOH +1% 1,3-дифенілтріазен	m =2E-06×τ + +36,736	0,9000	-
Сталева пластинка			
ДФ+0,1% CH_3COOH	m = -3E-06×τ + +34,278	0,8000	$0,94\times10^{-4}$
ДФ+0,1% CH_3COOH +1% 1,3-дифенілтріазен	m = 3E-06×τ + 35,162	0,8526	-
ДФ+0,5% NaCl	m = -8E-06×τ + +34,279	0,8727	$3,28\times10^{-4}$
ДФ+0,5% NaCl +1% 1,3-дифенілтріазен	m = 1E-06×τ + +33,332	0,8000	-

Таблиця 11

Швидкість корозії,в динамічних умовах

Середовище	Рівняння регресії при p=0,95	R^2	$К_m$, г/(м^2×год)
Мідна пластинка			
ДФ+0,1% CH_3COOH	m = -1E-05×τ + +37,44	0,9811	$1,07\times10^{-2}$
ДФ+0,1% CH_3COOH +1% 1,3-дифенілтріазен	m = 2E-06×τ + 36,736	0,8963	-
Сталева пластинка			

ДФ+0,1% CH_3COOH	m = -5E-06×τ + +34,278	0,8762	$0,56\times10^{-2}$
ДФ+0,1% CH_3COOH +1% 1,3-дифенілтріазен	m = 1E-06×τ + +35,162	0,8600	-
ДФ+0,5% NaCl	m = -1E-05×τ + +34,278	0,9894	$0,96\times10^{-2}$
ДФ+0,5% NaCl +1% 1,3-дифенілтріазен	m = 1E-06×τ + +35,162	0,8000	-

4.4 Дослідження антиокиснювальних властивостей паливних композицій з вмістом 1,3-дифенілтріазену

Дослідження антиокиснювальних властивостей паливних композицій з вмістом 1,3-дифенилтриазену здійснювалося у відповідності до методики та з використанням обладння, що наведено у ГЛАВА 2.

Відомо, що серед числа вуглеводнів, які входять до складу моторних палив, олефіни (C_nH_{2n}) найбільш активно вступають до реакцій окиснення киснем повітря. Саме через це, для лабораторного дослідження антиокиснювальних властивостей паливних композицій було обрано бензинову та дизельну фракції, які є продуктами термічного крекінгу мазуту марки 100 (див. ГЛАВА 2). Вміст олефінів в цих фракціях доходить до 40-45 %, що є дуже показово буде ілюструвати роботу 1% мас. 1,3-дифенілтріазену, як антиокиснювальної присадки в паливних композиціях, отриманих на базі цих фракцій.

Критерієм оцінки антиокиснювальних властивостей паливних композицій методом (ГХ / МС) буде виступати показник, що характеризуватиме сумарне зменшення в їх складі олефінов за рахунок окиснення та утворення іншого класу сполук:

$$П = \left(1 - \frac{X_з}{X_в}\right) 100\% \qquad (52)$$

де $X_з$ – сумарна концентрація олефінів в паливній композиції після окиснення, %;

$X_в$ – сумарна концентрація олефінів в паливній композиції до окиснення, %.

Олефіни досліджуваних бензинової та дизельної фракцій, визначені за допомогою капілярного газового хроматографу GC 2010 Plus, представлені в основному наступними вуглеводнями:

- *для бензинової фракції (п.к.-180 °С):*аліфатичної будови (молярна маса 70-140 г/моль) – C_5H_{10}, C_6H_{12}, C_9H_{18}, $C_{10}H_{20}$; циклічної будови (молярна маса 70-115 г/моль) – C_5H_{10}; C_6H_{10}; C_8H_{16}; діенові вуглеводні (молярна маса 110-138 г/моль) – C_7H_{12}; C_9H_{16} ; $C_{10}H_{18}$.

- для дизельної фракції (240-350 °С): аліфатичної будови (молярна маса 140-295 г/моль) – $C_{10}H_{20}$, $C_{12}H_{24}$, $C_{13}H_{26}$, $C_{15}H_{30}$, $C_{17}H_{34}$, $C_{18}H_{36}$, $C_{19}H_{38}$, $C_{21}H_{42}$; циклічної будови (молярна маса 134-264 г/моль)- $C_{12}H_{22}$, $C_{18}H_{36}$, $C_{19}H_{36}$, C_8H_6S, $C_{12}H_8S$.

При окиснені означених олефінових вуглеводнів, утворюються відповідні кисеньвмісні сполуки, що в свою чергу, свідчить про протікання процессу окиснення паливних композицій.

Результати визначення антиокиснювальних властивостей методом (ГХ / МС) для різних умов дослідження та паливних композицій, представлені на рис. 30-31.

Порівнюючи отримані результати зазначимо, що паливні композиції з вмістом 1 % мас. 1,3-дифенілтріазену характеризуються значно більшою антиокиснювальною стабільністю ніж вихідні фракції: для бензинової фракції, в залежності від умов випродування, ΔП= 6-9 %; для дизельної фракції – ΔП= 4-6 %. А дизельна фракція володіє більшою стабільністю ніж бензинова, що пояснюється більшою молекулярною масою олефінових вуглеводнів в наслідок чого, може відбуватися ефект екранування подвійного зв’язку від контакта з киснем повітря.

Рисунок 30 – Значення величини П для паливних копмозицій на базі бензинової фракції: Ф – фракція; Ф+П – фракція +1% мас. 1,3-дифенілтріазену

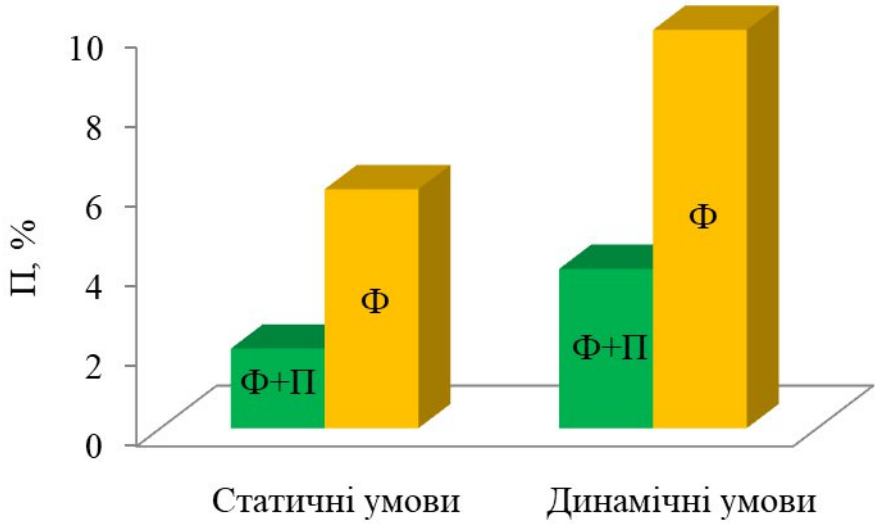


Рисунок 31 – Значення величини П для паливних копмозицій на базі дизельної фракції: Ф – фракція; Ф+П – фракція +1% мас. 1,3-дифенілтріазену

Також, дизельна фракція характеризується, в порівнянні з бензиновою, меншим вмістом олефінів циклічної будови та дієнових вуглеводнів, які здатні приймати активну участь в процесах окиснення.

Результати визначення окислювальної стабільності за стандартними методами (ДСТУ 7685, ДСТУ 7684) отриманих паливних композицій, представлено в табл. 12.

Таблиця 12

Результати визначення окислювальної стабільності

Найменування показника	Одиниці вимірюванняя	Фракція	Фракція +1 % присадки
Композиція з бензиновою фракцією			

Окислювальна стабільніість	Хв.	189	964
Композиція з дизельною фракцією			
Окислювальна стабільніість	г/см^3	38	7

Результати, представлені в табл. 12 свідчать про високу, в порівнянні з фракціями, окиснювальну стабільність паливних композицій, що містять 1% мас. 1,3-дифенілтріазену.

Далі, антиокиснювальна здатність 1,3-дифенілтріазену в паливних композиціях (див. рис. 32-33) визначалася за показником вмісту фактичних смол ($X_{ф.см.}$, мг/100 см^3 палива), який зумовлює здатність палив до високотемпературних відкладень на металевих поверхнях двигуна внутрішнього згоряння [16].

Встановлено, що зі збільшенням тривалості окиснення як в статичних, так і динамічних умовах в композиціях без присадки відбувається істотне зростання показника вмісту фактичних смол, що вмістить про протікання процесів окиснення олефінових вуглеводнів.

Так, при випробуванні в статичних умовах, $X_{ф.см.}$ для бензинової фракції виросла на 23 мг/100 см^3 та на 4 мг/100 см^3 для фракції з 1 % мас. 1,3-дифенілтріазеном. Анологічна картина спостерігається і у випадку з дизельною фракцією: $X_{ф.см.}$ для дизельної фракції виросла на 20 мг/100 см^3 та на 2 мг/100 см^3 для фракції з 1% мас. 1,3-дифенілтріазеном.

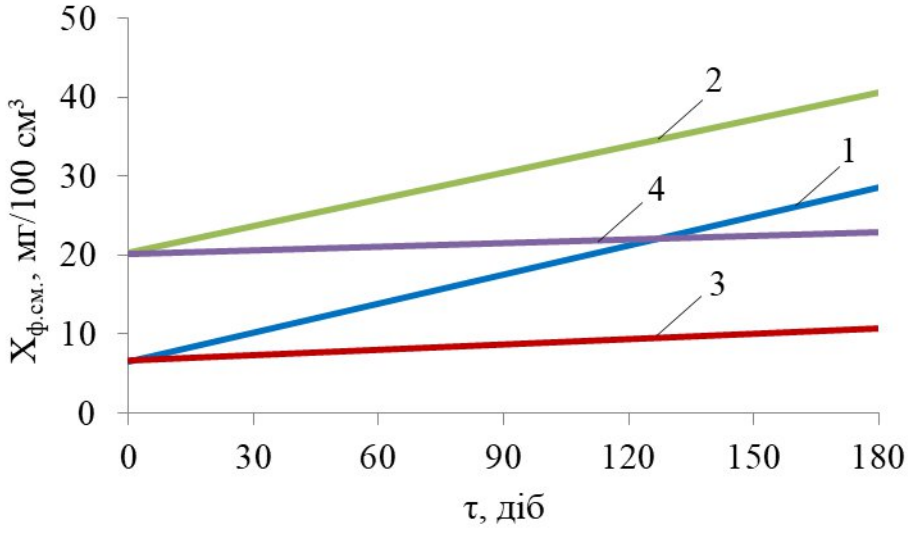


Рисунок 32 – Залежність $X_{ф.см.}$ від тривалості τ дослідження в статичних умовах: 1 – бензинова фракція; 2 – дизельна фракція; 3 – бензинова фракція + 1% присадки; 4 – дизельна фракція + 1% присадки

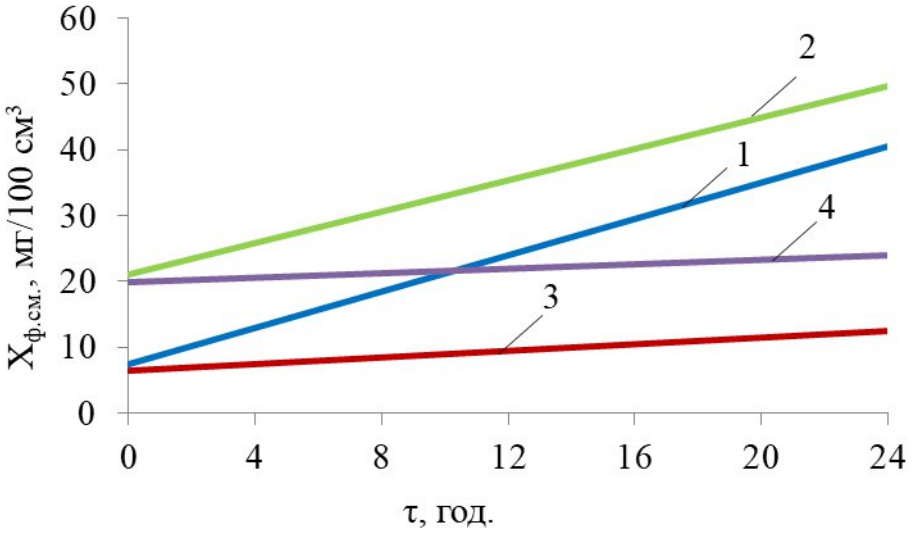


Рисунок 33 – Залежність $X_{см.}$ від тривалості τ дослідження в динамічних умовах: 1 – бензинова фракція; 2 – дизельна фракція;3 – бензинова фракція + 1% присадки; 4 – дизельна фракція + 1% присадки

При випробуванні в динамічних умовах (див. рис. 33), $X_{ф.см.}$ для бензинової фракції виросла на 32 мг/100 см^3 та на 7 мг/100 см^3 для фракції з 1 % мас. 1,3-дифенілтріазеном. В випадку дизельної фракції $X_{ф.см.}$ виросла на 27 мг/100 см^3 та на 4 мг/100 см^3 для фракції з 1% мас. 1,3-дифенілтріазеном.

Для паливних композицій на базі дизельної фракції разом з визначеними вище показниками якості, досліджувалась і зміна такого показника як коксівність 10 % залишку ($X_{к.}$, %), що косвено характеризує наявність в паливі високомолекулярних сполук – продуктів окиснення вуглеводнів палива [17].

Результати дослідження представлено на рис. 34-35.

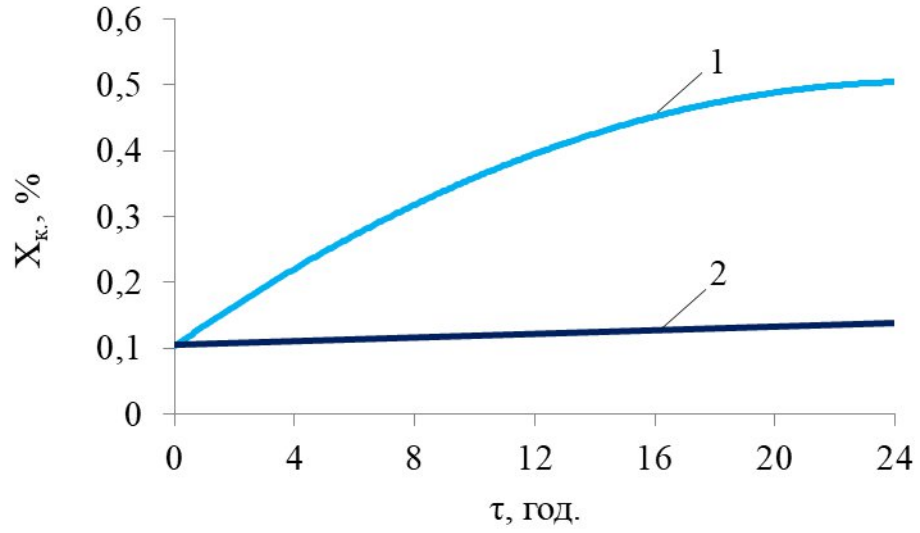


Рисунок 34 – Залежність $X_{к.}$ від тривалості τ дослідження в динамічних умовах: 1 – дизельна фракція; 2 – дизельна фракція + 1% присадки

Очевидно, що наявність в композиції 1 % мас. 1,3-дифенілтріазену сприяє зниженню показника $X_{к.}$ паливної композиції при її окисненню в статичних або динамічнних умовах.

Так, для фракції без присадки, при окисненні 24 год. та 180 діб. коксівність складає 0,51% та 0,44%, відповідно. При додаванні до цієї фракції 1 % мас. 1,3-дифенілтріазену $X_{к.}$ знаходиться на рівні 0,14 % та 0,12 %. Це свідчить про антиокиснювальний вплив 1,3-дифенілтріазену на вуглеводні дизельної фракції.

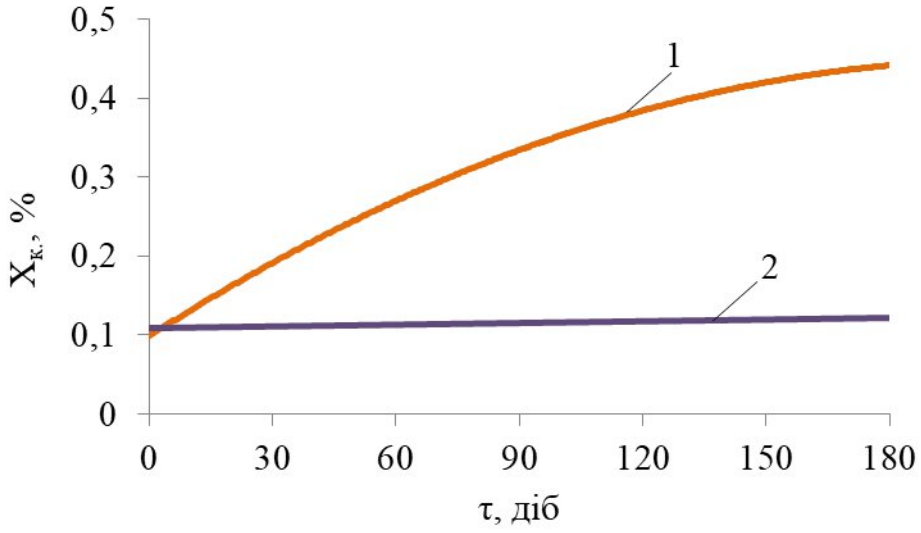


Рисунок 35 – Залежність $X_к$ від тривалості τ дослідження в статичних умовах: 1 – дизельна фракція; 2 – дизельна фракція + 1% присадки

Окрім представлених вище показників якості про окиснювальні процеси, що відбувалися в фракціях при випробуваннях, свідчила і зміна їх кольору від світло жовтого до темно-жовтого або коричневого. Зовнішній вигляд фракцій в яких знаходився 1 % мас. 1,3-дифенілтріазену під час проведення випробувань залишався без змін.

Підсумовуючі отримані результати відмітимо, що добавка до паливних фракцій, отриманих при термічному крекінгу мазуту марки 100, 1 % мас. 1,3-дифенілтріазену проявляє високи антиокиснювальні властивості, та може використовуватися при виробництві товарних моторних палив в якості присадки. А це, у свою чергу, повністю відповідає припущенням, висунутим в ГЛАВА 3.

4.5 Дослідження впливу 1,3-дифенілтріазену на екологічні характеристики паливних композицій

Вплив 1,3-дифенілтріазену на повноту згоряння палива, досліджувався за вмістом в складі вихлопних газів сажі (С, %), оксиду вуглецю (СО, %) та

вуглеводнів (СН, %) на паливних композиціях та двигунах, характеристика яких представлена в ГЛАВА 2.

Результати проведених досліджень представлені на рис. 36-4.28.

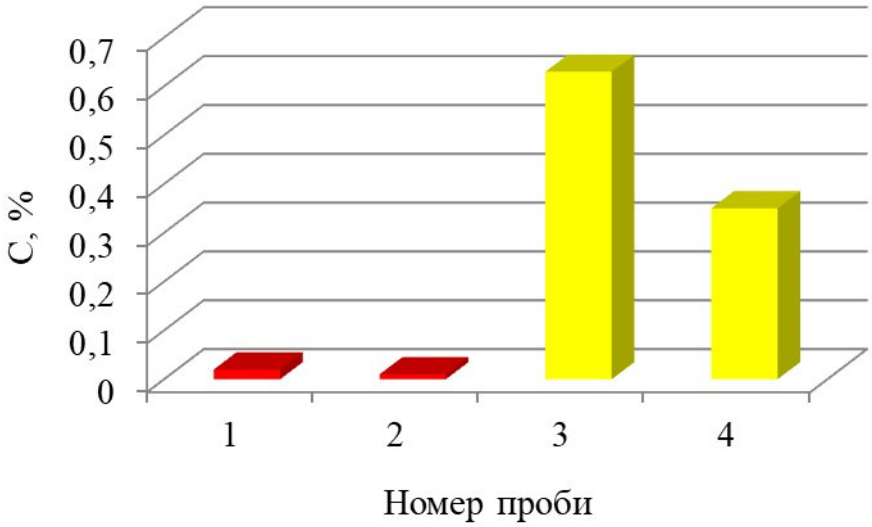


Рисунок 36 – Вміст С в вихлопних газах досліджуваних проб палива: 1 – бензинова паливна композиція; 2 – бензинова паливна композиція + 1% присадки; 3 – дизельна паливна композиція; 4 – дизельна паливна композиція + 1% присадки

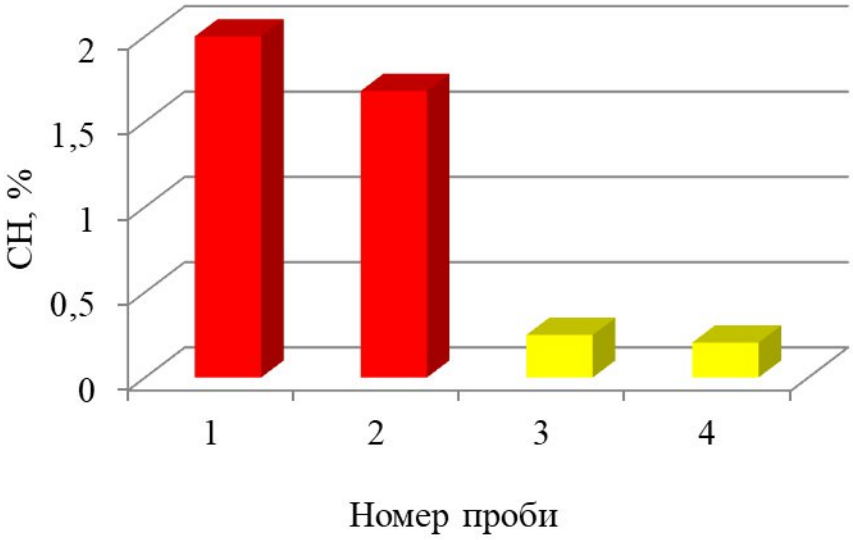


Рисунок 37 – Вміст СН в вихлопних газах досліджуваних проб палива: 1 – бензинова паливна композиція; 2 – бензинова паливна композиція + 1% присадки; 3 – дизельна паливна композиція; 4 – дизельна паливна композиція + 1% присадки

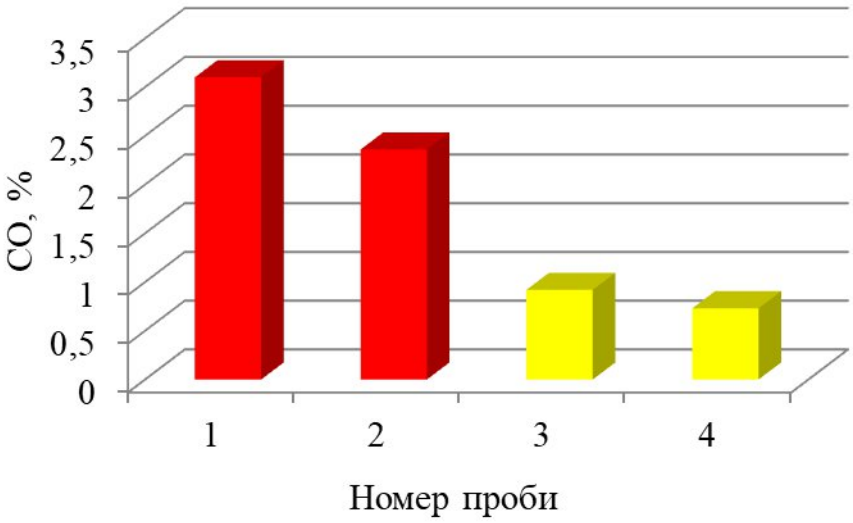


Рисунок 38 – Вміст CO в вихлопних газах досліджуваних проб палива: 1 – бензинова паливна композиція; 2 – бензинова паливна композиція + 1% присадки; 3 – дизельна паливна композиція; 4 – дизельна паливна композиція + 1% присадки

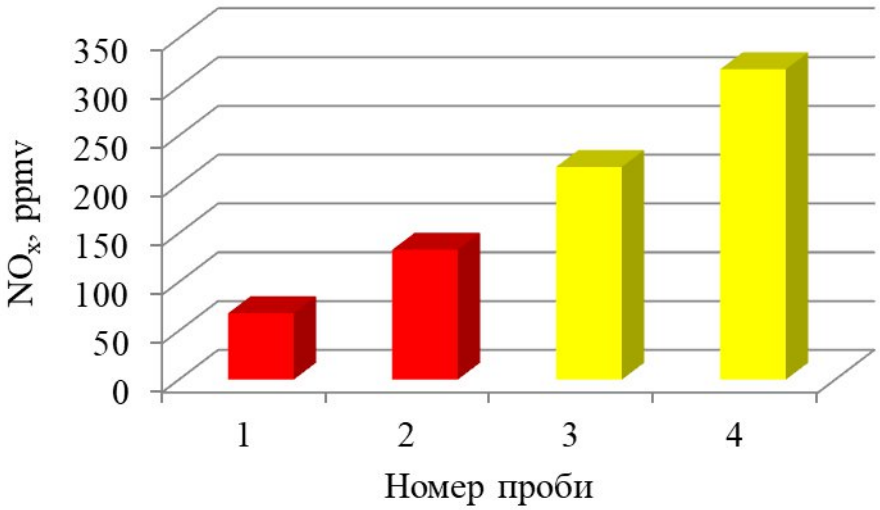


Рисунок 39 – Вміст NO_x в вихлопних газах досліджуваних проб палива: 1 – бензинова паливна композиція; 2 – бензинова паливна композиція + 1% присадки; 3 – дизельна паливна композиція; 4 – дизельна паливна композиція + 1% присадки

Наявність в складі паливних композицій 1 % мас. 1,3-дифенілтріазену завдяки реакції його розкладання при 160 °С з виділенням азоту та

утворенням реакційноздатних радикалів [18], забезпечує рівномірність та глибину процесу згоряння автомобільного бензину та дизельного палива.

Це, в свою чергу, підтверджується проведеними дослідженнями (див. рис. 36-39), які ілюструють зниження С (на 25 % та 28,5 %), СО (на 24 % та 21 %), СН (на 17 % та 19 %) та збільшення NO_x (на 65 ppmv та 90 ppmv) в складі вихлопних газів, отриманих при застосуванні 1 % мас. 1,3-дифенілтріазену, відносно вихідного палива [19, 20].

Слід зазначити, що хоча і відбувається збільшення NO_x у складі вихлопних газів при згорянні палив з вмістом 1 % 1,3-дифенілтріазену до 133 ppmv (для бензину) та 318 ppmv (для дизельного палива), але отримані значення у перерахунку на ppmv не перевищують норми (для бензиновиг двигунів – до 135 ppmv; для дизельних двигунів – до 450 ppmv), регламентовані стандартом Euro-3.

4.6 Діапазони раціональних концентрації 1,3-дифенілтріазену в складі паливних композицій

Практичне застосування 1,3-дифенілтріазену в складі паливних композицій (товарних палив), в якості поліфункціональної присадки передбачає визначення середнього діапазону його раціональних концентрацій. Так, проведені експериментальні дослідження показали, що означені діапазони суттєвим образом залежать від властивостей вуглеводневої бази та відповідають даним, представленим в табл. 13.

Таблиця 13

Середній діапазони раціональних концентрацій 1,3-дифенілтріазену

Найменування показника	Вуглеводнева база композиції		
	Фракції	Товарні палива	Неконденційні палива
Концентрація присадки, % мас.	0,10-0,75	0,1-0,5	0,5-1,0

4.7 Список джерел інформації до 4 глави

1. Якушенко С.О. Вплив температури палива на техніко – економічні показники двигуна / С.О Якушенко, А.М. Будяцький, Р.Р. Кузьмяк // Інформаційні технології в освіті, науці та виробництві. – 2014. – № 5(10). – С. 56-62.

2. Ioana G. Petrisor. Use of Oxygenates to Date a Gasoline Release /Ioana G. Petrisor // Environmental Forensics. 2006; 7(2): 103-104.

3. ДСТУ 7687:2015. Бензини автомобільні Євро. Технічні умови. – К.: Київ, ДП «Укр НДНЦ», 2015. – 15с.

4. İsmet Sezer, Atilla Bilgin. Effects of Methyl tert-Butyl Ether Addition to Base Gasoline on the Performance and CO Emissions of a Spark Ignition Engine. Energy & Fuels. 2008; 22(2): 1341-1348. DOI:10.1021/ef700592n

5. Priya Priyadarshini, Sofianopoulos A., Mamalis S., Lawler B., Lopez-Pintor D., Dec J.E. Understanding partial fuel stratification for low temperature gasoline combustion using large eddy simulations. International Journal of Engine Research. 2021; 22(6): 1872-1887.

6. Mohd Fairusham Ghazali, S.M. Rosdi, Erdiwansyah, Rizalman Mamat. Effect of the ethanol-fusel oil mixture on combustion stability, efficiency, and engine performance. Results in Engineering. 2025; 25: 104273.

https://doi.org/10.1016/j.rineng.2025.104273

7. Троценко О.В. Застосування 1,3-дифенілтріазена як антидетонаційної присадки до автомобільних бензинів /О.В. Троценко, А.Б. Григоров // ВуглеХімічний журнал. – 2022. – №2. – С. 21-27.

8. Zvirin Y., Gutman M., Tartakovsky, L. Fuel Effects on Emissions. In E. Sher (Ed.), Handbook of Air Pollution From Internal Combustion Engines. 1998: 547-651. https://doi.org/10.1016/B978-012639855-7/50055-7

9. ДСТУ 7688:2015 «ПАЛИВО ДИЗЕЛЬНЕ ЄВРО. Технічні умови». ДЦ «УкрНДНЦ», Київ, 2015. – 16с.

10. Гусачук Д.А. Оцінювання якості дизельного палива за густиною і в’язкістю/ Д.А. Гусачук, Ю.П. Фещук, Т.В. Фурс // Вісник Херсонського національного технічного університету. – 2024. – № 1(88). – С. 27-31. https://doi.org/10.35546/kntu2078-4481.2024.1.3

11. Бойченко С.В. Моторні палива: властивості та якість : підручник / за заг. ред. проф. С. В. Бойченка. Київ: Центр учбової літератури, 2020. – 324 с.

12. Мисюра М.І. Поліпшення експлуатаційних властивостей дизельного палива в умовах низьких температур / М. І. Мисюра // Технічний сервіс агропромислового, лісового та транспортного комплексів. – 2018. – № 13. – С. 276-280.

13 Xiaoyuan Lou, Preet M. Singh. Role of water, acetic acid and chloride on corrosion and pitting behaviour of carbon steel in fuel-grade ethanol. Corrosion Science. 2010; 52(7): 2303-2315.

14. Троценко О.В. Дослідження антикорозійних властивостей дизельної фракції, що містить 1,3-дифенілтріазен / О.В. Троценко, А.Б. Григоров // Вісник НТУ «ХПІ», 2022. - №1(7). – С. 41-46.

15. Ziad T. Khodair, A. A. Khadom, H. A. Jasim. Corrosion protection of mild steel in different aqueous media via epoxy/nanomaterial coating: preparation, characterization and mathematical views. Journal of Materials Research and Technology. 2019; 8(1): 424-435.

16. L. A. Berdnikov, M. E. Fedosova, M. G. Korchazhkin, A. A. Pikulkin. Problems of sediment formation in internal combustion engines. IOP Conf. Series: Journal of Physics. 2019; 1177: 012009. doi:10.1088/1742-6596/1177/1/012009

17. Моторні палива: властивості та якість [текст] підручник / Сергій Бойченко, Андрій Пушак, Петро Топільницький, Казимир Лейда; за заг. ред. проф. С. Бойченка. – К. : «Центр учбової літератури», 2017. – 324 с.

18. Шабаров Ю.С. Органическая химия: Часть 2. Циклические соединения / Ю.С. Шабаров – М.: Химия, 1994. – 848 с.

19. Троценко О.В. Підвищення екологічності автомобільних бензинів / О.В. Троценко, А.Б. Григоров // Інтегровані технології та енергозбереження. – 2022. - № 1. - С. 12-21.

20. Andrii Grigorov, Alexander Trotsenko. Use of Polyfunctional Additives as a Part of Motor Fuels and Lubricants. Modern trends in development of chemmotology, energy, ecologistics and aviations infrastructure. Advances in Electric Aviation. ISEAS 2021. Sustainable Aviation. Springer, Cham. 2023: 283–289. https://doi.org/10.1007/978-3-031-32639-4_36

ГЛАВА 5.

ТЕХНОЛОГІЯ ВИРОБНИЦТВА МОТОРНИХ ПАЛИВ З 1,3–ДИФЕНІЛТРІАЗЕНОМ ТА ОЧІКУВАНИЙ ЕКОНОМІЧНИЙ ЕФЕКТ.

5.1 Технологія промислового виробництва 1,3-дифенілтріазену

Технологія промислового виробництва 1,3-дифенілтріазену (див. рис. 40) полягає в наступному: в реактор деазотування (1) подається анілін технічного ґатунку (потік I), концентрована (32-36 %) соляна кислота (потік II) та попередньо приготовлений водний розчин нітриту натрію (потік III) в еквівалентних кількостях.

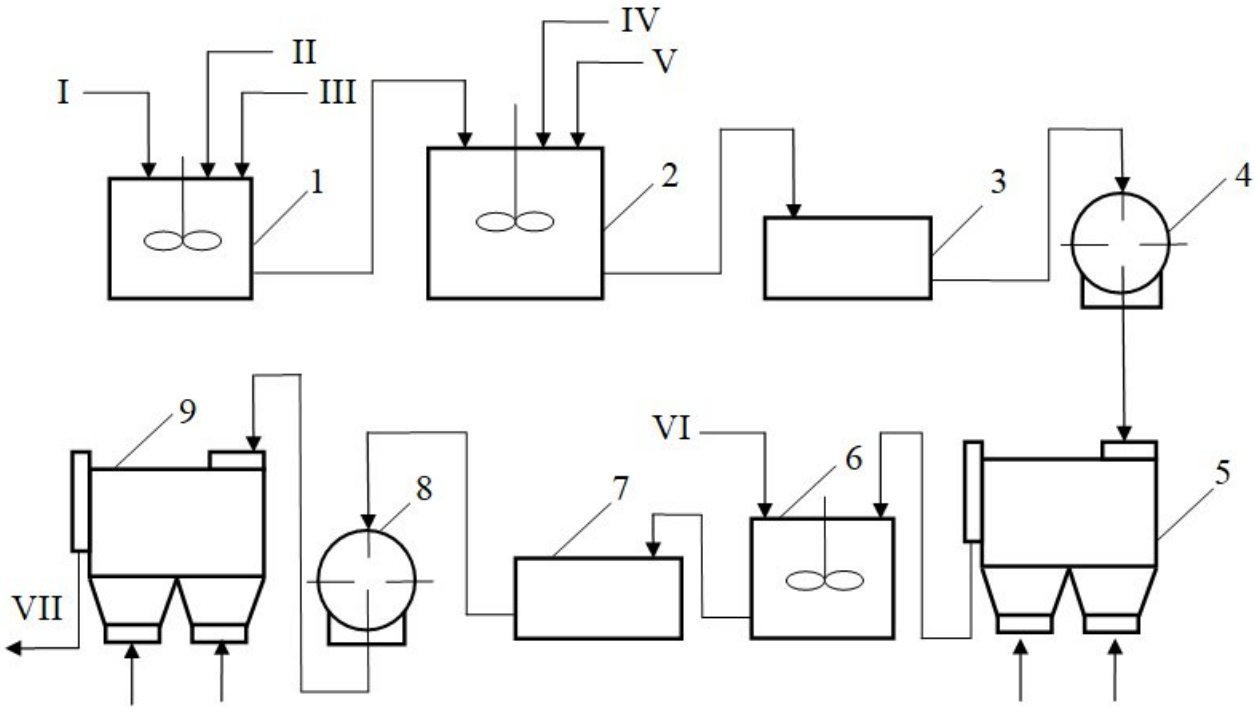


Рисунок 40 – Принципова схема виробництва 1, 3- дифенілтріазену: 1, 2 – реактори, 3, 7 – кристалізатори, 4, 8 – центрифуги, 5, 9 – сушилки з киплячим шаром, 6 – змішувач;
I – анілін, II – соляна кислота, III – нітрит натрію, IV – ацетат натрію,
V – гідрохлорид аніліну, VI – петролейний ефір,
VII – продукт (1, 3- дифенілтріазен)

При інтенсивному перемішуванні вказаних реагентів в реакторі (1) з подальшим охолодженням відбувається реакція діазотування аніліну. Продуктом цієї реакції є сіль – фенілдіазоній хлорид, який в вигляді водного розчину поступає до основного реактору (2) де відбувається реакція її поєднання з аніліном. Для цього, в реактор (2) загружають концентрований розчин ацетату натрію (потік IV) та гідрохлорид аніліну (потік V). Ацетат натрію використовується для підтримання певної pH середовища, яка повинна бути в межах від 7 до 9.

Продукт, який при цьому утворюється – 1,3-дифенілтріазен практично не розчиняється у воді та випадає в осад. Далі, він подається до кристалізатору (3) звідки пульпа подається насосом до центрифуги (4) для відділення кристалів від маточного розчину.

Вологі кристали продукту в подальшому направляються до сушилки (5) де під дією гарячого повітря відбувається повне видалення вологи з 1,3-дифенілтріазену.

Очистку продукту від забруднюючих домішок здійснюють з використанням методу перекристалізації з петролейного ефіру (потік VI). Для цього, здійснюється розчинення продукту в петролейному ефірі. Для інтенсифікації цього процесу використовують перемішування та нагрівання реакційної суміші. Ця процедура здійснюється в змішувачі (6). Після цього, реакційна суміш подається до кристалізатору (7), де власне відбувається охолодження та кристалізація очищеного 1,3-дифенілтріазену.

Після кристалізації продукт направляють до центрифуги (8) де відбувається відділення маточного розчину петролейного ефіру від кристалів 1,3-дифенілтріазену.

Видалення залишків розчинника (петролейного ефіру) з 1,3-дифенілтріазену відбувається у сушилці з киплячим шаром (9), звідки відчищений кристалічний 1,3-дифенілтріазен (потік VI) відправляється на склад готової продукції, а далі на виробництво моторних палив. Для

перекачування рідких реагентів та продуктів реакцій в межах установки, здійснюється за допомогою насосного обладнання, яке не вказано на мал. 5.1.

Загальна характеристика установки з промислового виробництва 1,3-дифенілтріазену, представлено в табл. 14.

Таблиця 14

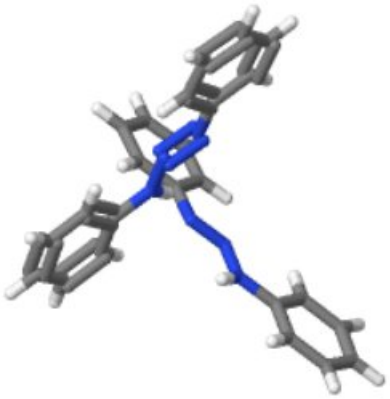
Загальна характеристика установки

№ п/п	Найменування показника	Одиниці вимірювання	Значення показника
1.	Потужність виробництва	кг/год.	12-15
2	Вихід кінцевого продукту	%	82-85
3.	Швидкість перемішуючих пристроїв: - в реакторах (1, 2) - в змішувачі (6)	Об/хв.	300-400 500-600
4.	Тривалість процесу	год.	18-20
5.	Температура: - в реакторі (1) - в реакторі (2) - в сушилах (5, 9)	°С	 0-5 0-5 80, 50
6.	Густина соляної кислоти	кг/м^3	1180
7.	Габаритні розміри, L×B×H	м	8,0×4,0×6,0
8.	Маса (в залежності від комплектації)	кг	7000-9000

5.2 Токсикологічні характеристики 1,3-дифенілтріазену

Речовина 1,3-дифенілтріазен, за принципом дії на організм людини відноситься до токсичних речовин. ЇЇ зовнішній вигляд та 3 D зображення кристалічної структури [1], представлено на рис. 41.

а)



б)

Рисунок 41 – Зовнішній вигляд (а) та зображення кристалічної структури 1,3-дифенілтріазену

Речовина 1,3-дифенілтріазен не містить компонентів, які характеризуються стійким та дуже високим токсичним (PBT) і біоакумулятивним (vPvB) ефектом при концентрації на рівні 0,1 % або вище. Деякі токсикологічні характеристики 1,3-дифенілтріазену, представлені в табл. 15.

Таблиця 15

Токсикологічні характеристики 1,3-дифенілтріазену [2]

№ п/п	Спосіб потрапляння до організму людини	Дія на організм людини	Категорія	Показник небезпеки
1.	Вдихання	Викликає подразнення органів дихання	4	H332, H335
2.	Оральний	Викликає отруєння		H302, H312, H332
3.	Крізь шкіру	Викликає подразнення шкіри		H312, H315
4.	Крізь слизисту оболонку	Викликає серйозне подразнення очей	2	H319

5.3 Техніка безпеки при роботі з 1,3-дифенілтріазеном та охорона навколишнього середовища при його виробництві

Безпечне поводження з хімічними речовинами та ліквідація можливих наслідків їх негативного впливу на організм людини та навколишнє середовище, є одним з основних моментів при розробці та проектуванні нових технологій або застосуванні на виробництві нових матеріалів та реагентів. Заходи з мінімізації цього негативного впливу обов'язково знаходять своє відображення в технічному регламенті промислового виробництва моторних палив.

Під час роботи з 1,3-дифенілтріазеном потрібно уникати створення пилу та аерозолю в повітрі робочої зони та безпосереднього контакту з шкірою та очами робочого персоналу. В приміщеннях де відбуваються роботи з 1,3-дифенілтріазеном необхідно забезпечити достатню вентиляцію повітря. Також, в тих ділянках де відбуваються роботи з 1,3-дифенілтріазеном необхідно запобігати спалаху парів, викликаному електростатичним розрядом.

Нижче розглянемо основні засоби та заходи з техніки безпеки при роботі персоналу установки з 1,3-дифенілтріазеном.

Захист очей/обличчя. Для захист очей та обличчя використовують захисні окуляри з бічними щитками відповідно до EN166 (ЄС).

Захист шкіри. Всі види робіт з 1,3-дифенілтріазеном повинні проходити так, щоб уникнути прямого контакту зі шкірою тобто в захисних рукавицях. Вибрані захисні рукавички повинні відповідати вимогам Регламенту (ЄС) 2016/425 та стандарту EN 374. Утилізація забруднених рукавичок після використання відбувається відповідно до чинного законодавства та прийнятої лабораторної практики.

Захист тіла. Для захисту тіла можна використовувати спеціальний одяг, що захищає від дії хімічних речовин. Тип захисного спорядження

повинен підбиратися відповідно до концентрації та кількості небезпечної речовини на конкретному робочому місці.

Захист органів дихання. З метою негативного впливу часточок 1,3-дифенілтріазену, які можуть знаходитися в повітрі робочої зони, необхідно використовувати респіратор типу P95 (США) або P1 (EU EN 143).

Основні заходи по мінімізації шкідливої дії 1,3-дифенілтріазену на навколишнього середовище зводиться до запобігання його потрапляння до каналізації та викидів (аварійних) до довкілля. Речовина повинна зберігатися в спеціальних контейнерах з герметичною кришкою, що знаходяться в сухому місці (при температурі 20-25 °С та відносної вологості 60-85 %) з гарною вентиляцією.

Утилізація 1,3-дифенілтріазену та паливних композицій після випробування або в наслідок аварійного потрапляння до навколишнього середовища повинне відбуватися у відповідності до норм та правил чинного законодавства України [3].

5.4 Промислова технологія компаундування паливних фракцій та товарних моторних палив з 1,3-дифенілтріазеном

Компаундування відноситься до числа основних процесів, якій широко використовується в технологічному ланцюгу виробництва моторних палив в умовах НПЗ. Цей процес є заключною стадією виробництва будь-якого товарного палива, зокрема моторного. Компаундування дозволяє виробляти паливо, що відповідає усім вимогам стандартів ЄС з наявної в Україні вуглеводневої сировини, також підвищувати якість (експлуатаційні властивості) некондиційного палива. Компаундування відноситься до універсальних процесів нафтопереробки та може здійснюватися з використанням компонентів, які знаходяться в різному фазовому стані (твердому або рідкому) [4, 5].

В умовах сучасних НПЗ при виробництві моторних палив, використовуються схеми автоматичного компаундування (САК), які автоматично здійснюють забір з ємностей та змішування компонентів в визначених співвідношеннях, що забезпечує отримання товарного палива при мінімальному контакті персоналу з шкідливими компонентами.

Схема отримання компаундованого бензину марок А-92 та А-95, що представлена на рис. 42, розміщується на технологічному майданчику НПЗ, поблизу складу готової продукції, компонентів та присадок.

Дана схема складається з блоку керування, який знаходиться в приміщенні операторної та технологічного майданчика. Власне технологічний майданчик включає в себе: сировинний резервуарний парк де розташована група сталевих горизонтальних резервуарів Р-1÷Р-4; чотирьохканальний дозуючий насос ДН-1; диспергатор-гомогенизатор ДП-1; продуктовий резервуарний парк (резервуари Р-5÷Р-6) та дільниця видачі готових продуктів в автомобільний транспорт.

Виробництво високооктанових компаундованих бензинів марок А-92 та А-95, здійснюється у наступний спосіб: спочатку присадка – 1,3-дифенілтріазен додається до резервуару Р-1 куди закачується прямогонна бензинова фракція, яка надходить з установки первинної переробки вуглеводневої сировини (АВТ). При постійному перекачуванні крізь фільтр Ф-1, насосом Н-1 утвореної суміші, відбувається поступове розчинення присадки в фракції. При цьому, утворюється концентрат. Далі, в залежності від властивостей інших компонентів та марки кінцевого продукту, певна частина цього концентрату чотирьохканальним дозуючим насосом ДН-1 подається до диспергатору-гомогенизатору ДП-1. Аналогічно до цього, інші компоненти (наприклад, бензини кат крекінгу та риформінгу) та присадки (спирти, МТБЕ тощо) з резервуарів Р-2÷Р-4, крізь фільтри Ф-2÷Ф-4 за допомогою чотирьохканального дозуючого насосу ДН-1, також подаються до диспергатору-гомогенизатору ДП-1.

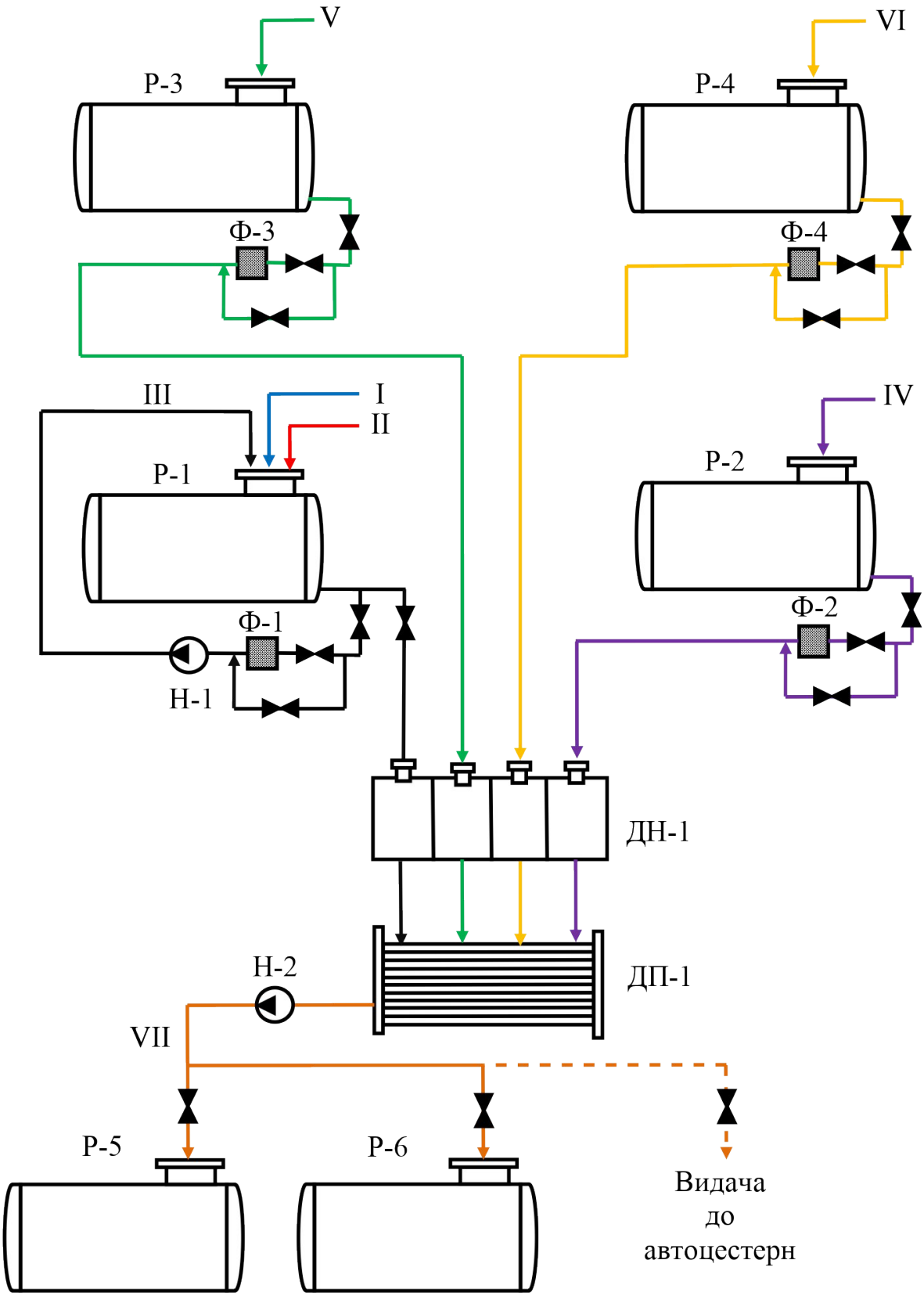


Рисунок 42 – Схема отримання компаундованого бензину марок А-92 та А-95

В ДП-1 відбувається гомогенизація компонентів, під час якої, утворюється товарний продукт – автомобільний бензин марки А-92 або А-95, який за допомогою насосу Н-2, надходить до резервуарів Р-5 та Р-6, відповідно. Схема передбачає видачу товарного бензину з ДП-1 минаючи Р-5 та Р-6 до автомобільного транспорту (автоцистерн), а керування матеріальними потоками здійснюється з використанням вентилів та засувок.

Загальна характеристика установки отримання компаундованого бензину марок А-92 та А-95, представлені в табл. 16.

Таблиця 16

Загальна характеристика установки

№ п/п	Найменування показника	Одиниці вимірювання	Значення показника
1.	Потужність виробництва	кг/год.	35000
2	Кількість персоналу	Особ	2
3.	Точність дозування присадок /компонентів	%	0,3-0,5
4.	Температурний діапазон роботи	°С	-25 ÷ +35
5.	Тривалість процесу	год.	2-3
6.	Режим роботи	-	автоматичний
7.	Кількість компонентів, що змішуються	Од.	4
8.	Габаритні розміри, L×B×H	м	35,0×16,0×5,0
9.	Маса (в залежності від комплектації)	кг	40000

Аналогічну схеми, лише з меншою кількістю матеріальних потоків та технологічного обладнання, можна запропонувати для виробництва компаундованого дизельного палива в умовах НПЗ.

5.5 Показники техніко-економічної ефективності виробництва моторного палива з 1,3-дифенілтріазеном

Розрахунок показників техніко-економічної ефективності виробництва моторного палива з 1,3-дифенілтріазеном ґрунтується на порівнянні сумарної кількості витрат на підбір пакету присадок до товарних бензину та дизельного палива (базовий варіант) та витрат, що виникають при застосуванні в складі товарних палив, замість пакету присадок, єдиної поліфункціональної присадки – 1,3-дифенілтріазену (проектний варіант).

1. Заробітна плата робітників центральної заводської лабораторії (ЦЗЛ):

$$ЗП = n \times C_{с.г.с.} \times T \qquad (52)$$

де n – кількість задіяних робітників, чол.,

$C_{с.г.с.}$ – тарифна ставка задіяних робітників, грн. / год.,

Т – фонд робочого часу, що витрачається на проведення досліджень, год.

Базовий варіант:

Автомобільний бензин:

$$ЗП = 2 \times 18 \times 240 = 0{,}0086 \text{ млн. грн.}$$

Дизельне паливо:

$$ЗП = 3 \times 18 \times 360 = 0{,}0130 \text{ млн. грн.}$$

Проектний варіант:

Спираючись на алгоритм підбору присадок до товарного автомобільного бензину (див. РОЗДІЛ 3) приймаємо, що фонд робочого часу при застосуванні замість 3-4 різних типів присадок, однієї поліфункціональної присадки, становить лише 1/3 (для бензину) та 1/4 (для дизельного палива) від того, що враховується в базовому варіанті.

Автомобільний бензин:

$$ЗП = 2 \times 18 \times 80 = 0{,}0029 \text{ млн. грн.}$$

Дизельне паливо:

$$ЗП = 3 \times 18 \times 90 = 0{,}0049 \text{ млн. грн.}$$

2. Страхові внески:

$$СВ = ЗП \times П \qquad (53)$$

де П – обов'язкові страхові внески, приймаються на рівні 22,0 %.

Базовий варіант:

Автомобільний бензин:

$$СВ = 0{,}0086 \times 0{,}22 = 0{,}0019 \text{ млн. грн.}$$

Дизельне паливо:

$$СВ = 0{,}0130 \times 0{,}22 = 0{,}0029 \text{ млн. грн.}$$

Проектний варіант:

Автомобільний бензин:

$$СВ = 0{,}0029 \times 0{,}22 = 0{,}0006 \text{ млн. грн.}$$

Дизельне паливо:

$$СВ = 0{,}0049 \times 0{,}22 = 0{,}0011 \text{ млн. грн.}$$

3. Амортизація основних виробничих фондів:

$$А_{ОПФ} = (В_{о.о} \times Н_{ам})/100 \qquad (54)$$

де $В_{о.о}$ – вартість основного лабораторного обладнання та реактивів, що витрачені на випробування, грн.

$Н_{ам}$ – норма амортизаційних відрахувань по лабораторному обладнанню,приймаємо на рівні 15 %.

Базовий та проектний варіант:

Автомобільний бензин:

$$А_{ОПФ} = (950\,000 \times 15)/100 = 0{,}1425 \text{ млн. грн.}$$

Дизельне паливо:

$$А_{ОПФ} = (1050\,000 \times 15)/100 = 0{,}1575 \text{ млн. грн.}$$

4. Витрати пов’язані з використанням енергоносіїв.

$$В_{е.н.} = n \times k \times \Sigma Н_{в} \qquad (55)$$

n – кількість випробувань, виконаних за одну серію, од.;

k – кількість серій повторних випробувань, пов’язаних зі зміною сировини, од.;

$Н_в$ – середня витрата енергоносіїв, що необхідна для здійснення одного випробування, грн.

Базовий варіант:

Автомобільний бензин:

$$В_{е.н.} = 3 \times 18 \times (1000) = 0{,}054 \text{ млн. грн. /рік}$$

Дизельне паливо:

$$В_{е.н.} = 4 \times 18 \times (1200) = 0{,}086 \text{ млн. грн. /рік}$$

Проектний варіант:

Автомобільний бензин:

$$В_{е.н.} = 1 \times 18 \times (1000) = 0{,}018 \text{ млн. грн. /рік}$$

Дизельне паливо:

$$В_{е.н.} = 1 \times 18 \times (1200) = 0{,}022 \text{ млн. грн. /рік}$$

5. Логістичні витрати, пов'язані з пошуком та транспортировкою необхідних компонентів.

Логістичні витрати (ЛВ) приймаємо на рівні: для бензину по базовому варіанту 6000 грн., по проектному – 2000 грн.; для дизельного палива по базовому варіанту 8000 грн., по проектному – 2000 грн.

6. Сумарні витрати, визначаємо за формулою:

$$СВ = ЗП + СВ + А_{ОПФ} + В_{е.н} + ЛВ \qquad (56)$$

Базовий варіант:

Автомобільний бензин:

$$СВ_{б.ф.}= 0,0086+0,0019+0,1425+0,054+0,006=0,213 \text{ млн. грн./рік}$$

Дизельне паливо:

$$СВ_{д.ф.}= 0,0130+0,029+0,1575+0,086+0,008=0,294 \text{ млн. грн./рік}$$

Проектний варіант:

Автомобільний бензин:

$$СВ_{б.ф.}= 0,0029+0,0006+0,1425+0,018+0,002=0,166 \text{ млн. грн./рік}$$

Дизельне паливо:

$$СВ_{д.ф.}= 0,0049+0,0011+0,1575+0,022+0,002=0,188 \text{ млн. грн./рік}$$

7. Очікуваний економічний ефект від застосування замість пакету присадок, лише 1,3-дифенілтріазену:

$$Е_Е = СВ_{б.в.} - СВ_{п.в.} \quad (57)$$

Автомобільний бензин:

$$Е_Е = 0,213 - 0,166 = 0,047 \text{ млн. грн./рік}$$

Дизельне паливо:

$$Е_Е = 0,294 - 0,188 = 0,106 \text{ млн. грн./рік}$$

Розглядаючи безпосередньо промислове виробництво товарних бензинів, марок А-92 та А-95 зазаначимо, що використання додаткових присадок (МТБЕ, спиртів тощо) призведе до зростання виробничих витрат, у порівнянні з бензинами, отриманими за запропанованою схемою (див. рис. 5.1). Ці витрати будуть пов'язані з закупівлею, логістичними дослідженнями, зберіганням та подачею присадок до гомогенизатору. Відповідно до теперішньої ситуації в Україні, використання додаткових присадок у складі автомобільних бензинів марок А-92 та А-95, призведе до зростання їх собівартості, в середньом на 15-20 %.

Проведений за спрощеною методикою (без врахування вартості окремих присадок та 1,3-дифенілтріазену) розрахунок очікуваного економічного ефекту показав, що використання в паливних композиціях 1,3-дифенілтріазену замість пакету окремих присадок є економічно доцільним.

5.6 Список використаних джерел до 5 глави

1. Офіційний сайт National Center for Biotechnology Information (USA). Diazoaminobenzene: [Електронний ресурс]. Режим доступу: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Diazoaminobenzene

2. SAFETY DATA SHEET. 1,3-Diphenyltriazene. According to Regulation (EC) No. 1907/2006. Sigma-Aldrich-109665, 2006: 1-9.

3. Закон України «Про Загальнодержавну програму поводження з токсичними відходами» № 1947-III від 14.09.2000. Відомості Верховної Ради України (ВВР), Київ. – 2000. – 20с.

4. Набіль Абдель Сатер. Діелькометричний контроль роботи установки компаундування автомобільних бензинів / Набіль Абдель Сатер, А.Б. Григоров // Сучасні технології переробки пальних копалин: тези доповідей V міжнародної науково-технічної конференції, 14–15 квітня 2022 року:

[Електронний ресурс]. – Харків-Тернопіль: НТУ «ХПІ», Видавництво «Крок», 2022. – 110 с. – (С. 72-75).

5. Шевченко К.В. Властивості котельного палива, компаундованого вузькими паливними фракціями / К.В. Шевченко, А.Б. Григоров, І.В. Сінкевич // Інтегровані технології та енергозбереження. – 2021. – № 2. – С. 22-29. doi: 10.20998/2078-5364.2021.2.03

Навчальне видання

ГРИГОРОВ Андрій Борисович
ТРОЦЕНКО Олександр Володимирович
СІНКЕВИЧ Ірина Валеріївна

ВИКОРИСТАННЯ 1,3 - ДИФЕНІЛТРІАЗЕНУ В СКЛАДІ МОТОРНИХ ПАЛИВ

Відповідальний за випуск проф. Сінкевич І.В.
В авторській редакції

Видавничий центр НТУ «ХПІ» 61002, Харків, вул. Кирпичова, 2
Свідотствво про державну реєстрацію ДК №5478 від 21.08.2017 р.

Електронне видання