

ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ АНТИОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРИСАДОК ДЛЯ ТОПЛИВ И МАСЕЛ

К.Г. Алексанян, О.А. Стоколос, Е.В. Солодова, Ю.Н. Зайцева, С.Ю. Салманов, Н.Р. Яруллин,
А.В. Налетова, Э.Р. Михайлов

Карина Григорьевна Алексанян, Ольга Анатольевна Стоколос, Екатерина Владимировна Солодова,
Юлия Николаевна Зайцева, Самир Юсиф оглы Салманов, Анна Викторовна Налетова,
Эдуард Русланович Михайлов

Российский государственный университет (Национальный исследовательский университет) нефти и
газа имени И.М. Губкина, Ленинский проспект д.65, стр.1., Москва, Российская Федерация 119991

E-mail: alkarine@mail.ru, olga_ctokolos@mail.ru, evsolod@yandex.ru, julnz@mail.ru, salmanov.sy@gmail.com,
naletovaann96@gmail.com, mihailov_er1999@mail.ru

Яруллин Никита Раилевич

Автономный университет Барселоны, Кампус ЮАБ, Плаца Цивика, Беллатерра, Барселона, Испания, 08193

E-mail: YarullinNikita@mail.ru

История развития и усовершенствования антиокислительных присадок развивается и меняется по мере развития как машиностроительной отрасли, так и нефтехимической. В данной статье говорится о важности применения антиокислительных присадок к топливам и маслам. Требования к качеству топлива стали сильно ужесточаться в связи как с экологическими, так и с требованиями к эксплуатации автомобиля. Как правило, новые присадки разрабатывались по мере усовершенствования и развития техники и вследствие ужесточения экологических норм. В статье приведен предполагаемый механизм действия присадок в топливе. Сегодня наблюдается тенденция производства двигателей, которые работают при более высоких температурах, и следует ожидать, что содержание антиокислительных присадок будет расти, причем будут применяться те, которые смогут выдерживать высокие температуры. Анализ мировой литературы за последние 30 лет показал, что в процессе создания эффективных присадок к топливам и маслам исследовалась возможность использования для этих целей многочисленных органических соединений. Без преувеличения можно сказать, что в качестве присадок исследованы практически все классы органических соединений, содержащих различные функциональные группы. В качестве эффективной антиокислительной присадки к топливам и маслам используются присадки фенольного типа и изомеры алкилфенолов. В зависимости от положения алкильного радикала в бензольном кольце существенно улучшаются показатели, так как механизм действия антиоксидантов радикального типа заключается в переносе свободного радикала от активной молекулы пероксида на молекулу фенола с образованием малоактивного, сильно экранированного радикала на атоме кислорода фенола.

Ключевые слова: антиокислительные присадки, пространственно-замещенные фенолы, фенолы, горюче-смазочные материалы, история

HISTORY OF DEVELOPMENT AND APPLYING OF ANTIOXIDANT ADDITIVES FOR FUEL AND OIL

K.G. Alexanyan, O.A. Stokolos, E.V. Solodova, Y.N. Zaytseva, S.Yu. Salmanov, N.R. Yarullin, A.V. Naletova, E.R. Mikhailov

Karina G. Alexanyan *, Olga A. Stokolos, Ekaterina V. Solodova, Yulia N. Zaitseva, Samir Yu. Salmanov, Anna V. Naletova, Eduard R. Mikhailov

Gubkin Russian State University (National Research University) of Oil and Gas, Moscow, Leninsky Prospekt 65, b.1., Moscow, 119991, Russia

E-mail: alkarine@mail.ru*, olga_ctokolos@mail.ru, evsolod@yandex.ru, julnz@mail.ru, salmanov.sy@gmail.com, naletovaann96@gmail.com, mihailov_er1999@mail.ru

Nikita R. Yarullin

Autonomous University of Barcelona (UAB), Campus de la UAB, Plaça Cívica, Bellaterra, Barcelona, Spain 08193

E-mail: YarullinNikita@mail.ru

The history of development and improvement of antioxidant additives develops and changes as the development of the engineering industry and in petrochemistry. This article describes the importance of additives for fuels and oils. The requirements for the quality of fuel have become much stricter, in connection with both environmental requirements and the requirements for the operation of the car. As a rule, new additives are developed because the technology is improved and developed and because of environmental standards become more stringent. The article presents the proposed mechanism of action of additives in the fuel. Today, there is a trend in the production of engines that operate at higher temperatures and it expects that the content of antioxidant additives will grow, and it will be use in the systems with higher temperatures. Analysis of world literature over the past 30 years has shown that in the process of creating effective additives for fuels and oils, the possibility of using numerous organic compounds for this purpose was a investigated. The possibility of using for this purpose numerous organic compounds was used. Without exaggeration, we can say that all classes of organic compounds containing various functional groups are used like additives. As an effective antioxidant additive for fuels and oils is phenol-type additives and alkylphenol isomers. It's effect depends on the position of the alkyl radical in the benzene ring, significantly improve the performance, since the mechanism of action (radical-type antioxidants) is to transfer the free radical from the active peroxide molecule to the phenol molecule to form a low-active, highly shielded radical on the oxygen atom of phenol.

Key words: antioxidant additives, spatially substituted phenols, phenols, fuels and lubricants, history

Для цитирования:

Алексанян К.Г., Стоколос О.А., Солодова Е.В., Зайцева Ю.Н., Салманов С.Ю., Яруллин Н.Р., Налетова А.В., Михайлов Э.Р. История развития и применения антиокислительных присадок для топлив и масел. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 9-10. С. 120–125

For citation:

Alexanyan K.G., Stokolos O.A., Solodova E.V., Zaytseva Y.N., Salmanov S.Yu., Yarullin N.R., Naletova A.V., Mikhailov E.R. History of development and applying of antioxidant additives for fuel and oil. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 9-10. P. 120–125

В настоящее время присадки являются необходимым элементом при производстве и применении топлив. Присадка – вещество, которое добавляется к топливу, смазочным материалам и другим веществам в необходимых количествах для улучшения их эксплуатационных свойств [1-3].

Присадки появились как решение проблем, возникших по мере развития техники и вследствие ужесточения экологических требований к ее работе. На рис. 1 представлена краткая классификация присадок к горюче-смазочным материалам (ГСМ).

Как правило, новые присадки разрабатывались по мере усовершенствования и развития техники и вследствие ужесточения каких-либо экологических норм. Логично предположить, что

подобные разработки появлялись практически сразу вместе с нововведениями в технике, в противном случае открытия, которые совершал человек, долго внедрялись бы в жизнь [4, 5].



Рис. 1. Краткая классификация присадок к ГСМ
Fig. 1. A brief classification of additives to fuels and lubricants

По мере развития нефтехимической промышленности внедрялись все новые и новые процессы переработки нефти, такие как крекинг, гидроочистка, риформинг и т.д. Таким образом, на начальных этапах развития машин топлива к данной технике не имели жестких требований. Например, в начале XX столетия компания «Ситроен» использовала в качестве топлива простой отогнанный из нефти бензин.

По мере совершенствования конструкции машин требовалось высокооктановое топливо. В 1877 г. русский химик-технолог А.А. Летний обнаружил образование ароматических углеводородов путем пирогенетического разложения кавказской нефти. В промышленности этот процесс был впервые осуществлён в 1913 г. в США (так называемый куб Бартона, в котором получались так называемые «керосины разложения»). Этот процесс, который при ужесточении условий фактически представлял собой термический риформинг, в довоенные годы был основным источником высокооктановых бензиновых фракций. Как известно, процесс риформинга является источником высокооктанового бензина, а в те времена он вовсе был и основным. Следует напомнить, что в тот период был высокий спрос на высокооктановый бензин, таким образом, данный процесс очень заинтересовал химиков-технологов.

При использовании этого бензина, который содержал много нестабильных продуктов, легко подвергаемых окислению, детали двигателя осмолялись. Процесс окисления углеводородов был открыт немецким химиком М. Боденштейном, также было известно, что окисление успешно замедлялось веществами, участвующими в самом начале процесса [6]. Первой присадкой, получившей широкое применение, был экстралин (или М-метиланилин), который с 1919 г. добавляли в авиационный бензин для повышения его октанового числа. В 1929 г. компания GeneralMotors начала использование тетраэтилсвинца в качестве антидетонационной присадки, который применялся для этой цели более 70 лет. Проблема низкой химической стабильности бензинов была решена в 1937 г. компанией StandartOil, запатентовавшей вещество под названием ионол, представляющий собой 2,6-дитретбутил-4-метилфенол (рис. 2) [7].

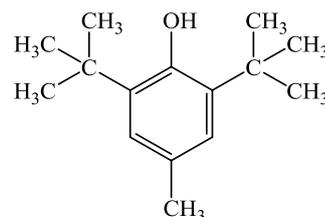
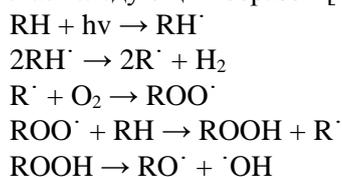
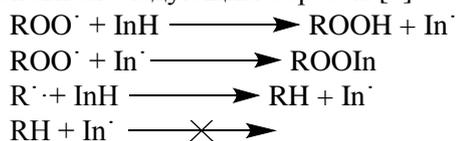


Рис. 2. Ионол
Fig. 2. Ionol

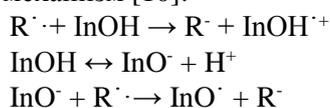
На сегодняшний день принято, что механизм окисления протекает следующим образом [1, 8]:



Механизм действия антиокислителя представляется в основном следующим образом [9]:



Антиокислитель может также работать и по следующему механизму, но превалирует вышеописанный механизм [10]:



Спустя некоторое время было предположено, что процесс окисления катализируется действием таких металлов, как железо и медь, из которых состоит поверхность резервуаров [11]. В результате, внутреннюю поверхность резервуаров начали покрывать пленкой путем добавления определенных веществ. Но в хранящееся в резервуаре топливо могли попасть и ионы металлов. Тогда было решено связывать эти ионы в прочные хелатные комплексы. Основания Шиффа (то есть содержат в своем составе -НС=N-иминогруппу) являются отличными хелатообразующими соединениями. Таким образом, широкое распространение получило соединение бис-салицилиденпропилендиамин (рис. 3), который хорошо растворяется в топливах. Следует отметить, что ис-

точниками ионов металлов в топливе для техники служат стенки двигателя [12].

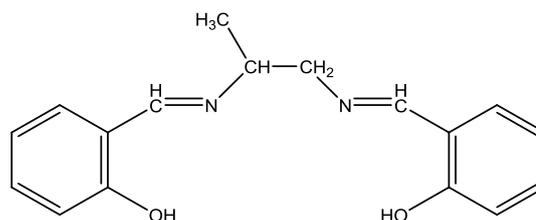
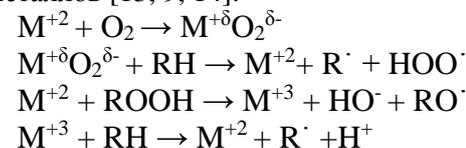


Рис. 3. Бис-салицилиденпропилендиамин
Fig. 3. Bis-salicylideneaniline

На сегодняшний день принят следующий механизм окисления углеводородов при участии ионов металлов [13, 9, 14]:



Затем началось внедрение в процесса переработки нефти процесса гидроочистки. В результате гидроочистки с топлива удалялись сера, азот, кислород и другие ненужные элементы. В литературе [15] указано, что соединения серы действуют как антиоксиданты. Было предположено, что эти соединения катализировали процесс разложения пероксидов, либо способствовали образованию фенолов как антиоксидантов. Таким образом, в результате внедрения гидроочистки топлива лишались естественных антиоксидантов, что способствовало внедрению антиокислительных присадок.

На рис. 4 представлены некоторые структуры присадок, которые выпускаются промышленно [16].

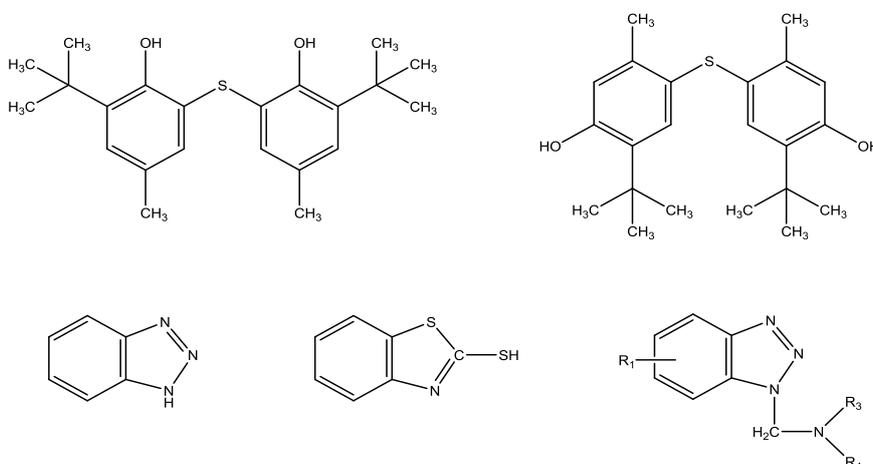


Рис. 4. Промышленно выпускаемые антиокислительные присадки
Fig. 4. Commercially available antioxidant additives

В 1975 г. в России была запатентована новая антиокислительная присадка цимантрен (циклопентадиенилтрикарбонилмарганец). Она представляет собой карбонильный комплекс состава $Mn(C_5H_5)(CO)_3$ (рис. 5).

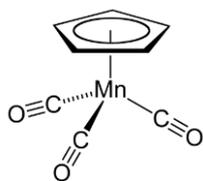


Рис. 5. Цимантрен
Fig. 5. Nimantran

При его использовании повышается октановое число бензина и отмечается большая полнота сгорания топлива и снижение токсичности отработанных газов [17].

Анализ мировой литературы за последние 30 лет показал, что в процессе создания эффективных присадок к топливам и маслам исследовалась возможность использования для этих целей многочисленных органических соединений. Без преувеличения можно сказать, что в качестве присадок исследованы практически все классы органических соединений, содержащих различные функциональные группы.

Помимо развития структурных формул антиокислительных присадок также развиваются представления о механизме действия этих присадок. В литературе [18] указано, что антиокислительные присадки могут действовать в некоторой степени как поверхностно-активные вещества, стабилизируя образующиеся мицеллы. Образование данных мицелл и их природа описаны в литературе [5]. Также в литературе указан способ по-

лучения подобных присадок [10, 19]. В литературе также указано, что процесс окисления может протекать не только по радикальному механизму, но и с участием ионов. Кроме того, те же авторы указывают, что с помощью квантово-химических расчетов можно спрогнозировать эффективность действия антиокислительных присадок [20].

Таким образом можно сделать вывод, что на сегодняшний день в качестве эффективной антиокислительной присадки к топливам и маслам используются присадки фенольного типа и изомеры алкилфенолов. В зависимости от положения алкильного радикала в бензольном кольце происходит существенное улучшение показателей, так как механизм действия антиоксидантов радикального типа заключается в переносе свободного радикала от активной молекулы пероксида на молекулу фенола с образованием малоактивного, сильно экранированного радикала на атоме кислорода фенола.

ВЫВОДЫ

Сегодня наблюдается тенденция производства двигателей, которые работают в более высоких температурах. Установлено, что скорость окисления масла удваивается при увеличении температуры на 10 °С. Таким образом следует ожидать, что содержание антиокислительных присадок будет расти, причем будут применяться те, которые смогут выдерживать высокие температуры. Кроме того, из-за стремления использования растительных масел потребление антиокислительных присадок будет расти, так как растительные масла менее устойчивы к окислению, нежели минеральные масла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Данилов А.М. Применение присадок в топливах. СПб.: Химиздат. 2010. 368 с.
2. Данилов А.М., Энглин Б.А., Селягина А.А. Оптимизация качества нефтяных топлив присадками и добавками. Серия: "Переработка нефти". Вып. 3. М.: ЦНИИТЭнефтехим. 1988. 63 с.
3. Кулиев А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам. Л.: Химия. 1985. 312 с.
4. Биглова Р.З., Сырлыбаева Р.Р., Талипов Р.Ф. Исследование антиокислительной активности функционализированных фенолами и серой олигомеров олефинов и диенов. *Башкир. хим. журн.* 2010. Т. 17. № 4. С. 84-89.
5. Митусова Т.Н., Полина Е.В., Калинина М.В. Современные дизельные топлива и присадки к ним. М.: Техника. 2002. 64 с.
6. Тухватуллин Р.Ф., Колчина Г.Ю., Мовсумзаде Э.М., Мамедова П.Ш., Бабаев Э.Р. Синтез и исследование геометрии и электронной плотности пространственно-затрудненных фенолов, используемых в качестве антиокислительных присадок к смазочным маслам. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61. Вып. 4-5. С. 84-92.

REFERENCES

1. Danilov A.M. Use of additives in fuels. SPb.: Khimizdat. 2010. 368 p. (in Russian).
2. Danilov A.M., Englin B.A., Seljagina A.A. Optimization of quality of petroleum fuels and additives. Ser. "Oil Processing". Iss. 3. M.: Tsniiteneftkhim. 1988. 63 p. (in Russian).
3. Kuliev A.M. Chemistry and technology of additives to oils and fuels. L.: Khimiya. 1985. 312 p. (in Russian).
4. Biglova R.Z., Syrlybaeva R.R., Talipov R.F. Investigation of antioxidant activity of functionalized phenols and gray oligomers of olefins and dienes. *Bashk. Khim. Zhurn.* 2010. V. 17. N 4. P. 84-89 (in Russian).
5. Mitusova T.N., Polina E.V., Kalinina M.V. Modern diesel fuels and additives to them. M.: Technique. 2002. 64 p. (in Russian).
6. Tukhvatullin R.F., Kolchin G.Yu., Movsumzade E.M., Mamedova P.Sh., Babaev E.R. Synthesis and study of geometry and electronic density of sterically hindered phenols used as antioxidant additives to lubricating oils. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 4-5. P. 84-92 (in Russian).

7. **Виппер А.Б., Виленкин А.В., Гайснер Д.А.** Зарубежные масла и присадки. М.: Химия. 1981. 188 с.
8. **Артемьев А.В.** Новые высокоэффективные катализаторы жидкофазных окислительных процессов. *Катализ и пром-ть*. 2000. № 2. С. 18 – 23.
9. **Гришина И.Н.** Физико-химические основы и закономерности синтеза, производства и применения присадок, улучшающих качество дизельных топлив. М.: Нефть и газ. 2007. 230 с.
10. **Lespade L., Bercion S.** Theoretical investigation of the effect of sugar substitution on the antioxidant properties of flavonoids. *Free radical research*. 2012. V. 46. N 3. P. 346-358.
11. **Гусейнова С.Н., Сырлыбаева Р.Р., Мовсум-заде Н.Ч., Мовсум-заде Э.М.** Термодинамика реакций синтеза циклодиметилсилоксанов из диметилсилоксанов. *Нефтепереработка и нефтехимия*. 2014. № 11 С. 31-33.
12. **Колчина Г.Ю., Тухватулина Р.Ф., Бабаев Э.Р., Мовсумзаде Э.М.** Пространственно-затрудненные фенолы как антиокислительные, антикоррозионные и антимикробные присадки к минеральным смазочным маслам. *НефтеГазоХимия*. 2017. №. 1. С. 10-13
13. **Shilov A.E., Shul'pin G.B.** Activation and catalytic reactions of saturated hydrocarbons in the presence of metal complexes. SpringerScience&BusinessMedia. 2001. V. 21. N 1. P.131-132.
14. **Митусова Т.Н., Сафонова Е.Е., Брагина Г.А., Бармина Л.В.** Дизельные топлива и присадки, допущенные к применению. *Нефтепереработка и нефтехимия*. 2006. № 1. С. 13.
15. **Фарзалев В.М., Бабаев Э.Р., Алиева К.И.** Биоповреждение смазочных масел в условиях хранения. *Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья*. 2016. № 3. С. 24-28.
16. **Рудник Л.Р.** Присадки к смазочным материалам. Свойства и применение. СПб.: Профессия. 2013. 928 с.
17. **Мамедова П.Ш., Фарзалев В.М., Валиев Ф.М., Бабаев Э.Р.** Оптимизация процесса ортоалкилирование фенола стиролом. *Нефтехимия*. 2016. Т. 46. №5. С.1-6.
18. **Бакунин В.Н., Попова З.В., Оганесова Э.Ю., Кузьмина Г.Н., Харитонов В.В., Паренаго О.П.** Изменения структуры углеводородной среды в процессе жидкофазного окисления. *Нефтехимия*. 2001. Т. 41. № 1. С. 41-46.
19. **Селезнева И.Е., Левин А.Я., Трофимова Г.Л., Иванова О.В., Будановская Г.А.** Новая сверхщелочная алкилфенольная присадка к моторным маслам. *Химия и технология топлив и масел*. 2009. № 4. С. 10-13
20. **Новикова А.А., Соловьев М.Е.** Квантово-химическое исследование реакций окисления в ненасыщенных углеводородах. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2017. Т. 60. Вып. 7. С. 14-20.
7. **Vipper A.B., Vilenkin A.V., Gaiysner D.A.** Foreign oil and additives. M.: Khimiya. 1981. 188 p. (in Russian).
8. **Artemov A.V.** New high-performance catalysts of liquid-phase oxidizing process. *Katalyz v Promysh. Catalysis and industry*. 2000. N 2. P. 18 – 23 (in Russian).
9. **Grishina I.N.** Physical and chemical bases and regularities of synthesis, production and application of additives improving the quality of diesel fuels. M.: Neft I Gas. 2007. 230 p. (in Russian)
10. **Lespade L., Bercion S.** Theoretical investigation of the effect of sugar substitution on the antioxidant properties of flavonoids. *Free radical research*. 2012. V. 46. N 3. P. 346-358.
11. **Guseynova S.N., Syrlybaeva R.R., Movsum-zade N.Ch., Movsumzade E.M.** Thermodynamics of reactions of synthesis of cyclodimerization from dimetilsiloksana. *Neftepererabotka I Neftekhimiya*. 2014. N 11. P. 31-33 (in Russian).
12. **Kolchina G.Yu., Tukhvatullina R.F., Babaev E.R., Movsumzade E.M.** Spatial-obstructed phenols as anti-oxidation, anti-corrosion and anti-microbial additives to mineral lubricating oils. *Neftegazokhimiya*. 2017. N 1. P. 10-13 (in Russian).
13. **Shilov A.E., Shul'pin G.B.** Activation and catalytic reactions of saturated hydrocarbons in the presence of metal complexes. SpringerScience&BusinessMedia. 2001. V. 21. N 1. P.131-132.
14. **Mitusova T.N., Safonova E.E., Bragina G.A., Barmina L.V.** Diesel fuels and additives approved for use. *Neftepererabotka I Neftekhimiya*. 2006. N 1. P. 13 (in Russian).
15. **Farzaliev V.M., Babaev E.R., Alieva K.J.** Biodamage of lubricating oils under storage conditions. *Transport i khranenie nefteproduktov i uglevodородного syr'a*. 2016. N 3. P. 24-28 (in Russian).
16. **Rudnik L.R.** Additives to lubricants. Properties and application. SPb.: Professiya. 2013. 928 p. (in Russian).
17. **Mamedova P.Sh., Farzaliyev V.M., Valiev F.M., Babayev E.R.** Process optimization ortho alkylation of phenol with styrene. *Neftekhimiya*. 2016. V. 46. N 5. P. 1-6 (in Russian).
18. **Bakunin V.N., Popova Z.V., Oganeseva E.Yu., Kuzmina G.N., Kharitonov V.V., Parenago O.P.** Changes in the structure of the hydrocarbon medium in the process of liquid-phase oxidation. *Neftekhimiya*. 2001. 41. N 1. P. 41-46 (in Russian).
19. **Seleznev E.I., Levin A.Ya., Trofimova G.L., Ivanov O.V., Budanov G.A.** New Sverdlova alkylphenolate additive for motor oils. *Khimiya I Tekhnol. Topliv I Masel*. 2009. N 4. P. 10-13 ()
20. **Novikova A.A., Soloviev M.E.** Quantum chemical study of oxidation reactions in unsaturated hydrocarbons. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 7. P. 14-20 (in Russian).

Поступила в редакцию 22.05.2018
Принята к опубликованию 24.08.2018

Received 22.05.2018
Accepted 24.08.2018