

Тенденції застосування додатків до бензинів

Б.М. Ярмолюк, Н.П. Короткова, Л.І. Береза

*Український НДІ нафтопереробної промисловості "МАСМА" (УкрНДІНП "МАСМА"),
Україна, 03680 Київ-142, МСП, просп. Палладіна, 46; тел. (044)422-72-73*

Огляд патентної та науково-технічної літератури щодо стану, перспектив і тенденцій розвитку додатків до бензинів за період 1982–2004 рр. На основі аналізу літературних даних виявлено основні тенденції та напрями розвитку досліджень у сфері функційної дії, оцінювання якості та застосування додатків до палив (антидетонаційних, мийно-диспергувальних, антикорозійних, протіокисних і таких, що поліпшують маслильні властивості). Основну увагу зацентровано на залежності функційної дії додатків від їхньої хімічної структури та умов функціонування.

На основі аналітичного огляду патентів і науково-технічних публікацій за останні 25 років проаналізовано сучасний стан і тенденції одержання та застосування додатків до бензинів. Розглянуто добавки, що поліпшують антидетонаційні, мийні, маслильні, антикорозійні та інші властивості бензинів. З'ясовано оптимальні хімічні структури, що як добавки забезпечують високу ефективність функціонування різних вузлів паливно-розподільної системи бензинового двигуна.

Додатки в бензинах почали використовувати ще у першій половині ХХ ст. Наприкінці 70-х років відбулася якісна концептуальна зміна розвитку цього напрямку нафтохімії. Вона була зумовлена забрудненням довілля автомобільними викидами [1–3]. Саме екологічні мотиви викликали модифікацію рецептури бензинів і конструкційні удосконалення двигунів. У свою чергу, рецептурні та конструкційні зміни спричинили низку технічних проблем: підвищення вимог до октанового числа, закоксування впускного клапана, карбюратора та інжектора, підвищення зношування та корозію деталей двигуна – сідла впускного клапана, бензинових помп тощо. Все це спонукало до нових досліджень у галузі хімії, технології та хімотології додатків до бензинів [4–7].

1. Підвищення октанового числа бензинів

Поліпшення антидетонаційної стійкості бензинів, яку характеризують октановим числом, досягається за певного співвідношення бензинових компонентів або введенням до палива спеціальних додатків – антидетонаторів. Найпоширенішим з них ще з 20-х років ХХ ст. було тетрагідрололиво (ТЕО). Через високу токсичність використання цього антидетонатора в бензинах у 1980–1990-х роках було заборонено у більшості економічно розвинених країн.

1.1. Оксигенати

Одним із шляхів розв'язання проблеми виробництва неетильованих бензинів є використання компонентів на основі кисневих сполук (оксигенатів). На практиці застосовують спирти (етанол, метанол, ізопропа-

нол) [8, 9], їхні етери (метилтретбутиловий тощо) [10–11], суміші спиртів з етерами, наприклад метилтретбутилового з третбутанолом [9–14], а також відходи виробництва етанолу [15–20]. В Україні відомі розробки оксигенатів на основі метанолу [21, 22], етанолу [23–28] та інших спиртів [29–32], продуктів переробки спиртів [32–36], етерів [37, 38] та інших кисневих сполук [39]. З 2000 р. у нашій країні діє галузевий стандарт ГСТУ 320.00149943.015-2000 на виробництво неетильованих бензинів марок А-80Ек, А-92Ек, А-95Ек, А-98Ек, які містять до 6 % високооктанового кисневого компонента.

Застосування оксигенатів дає змогу скоротити витрату нафти на виробництво товарного бензину і знизити вимоги до октанових характеристик традиційних вуглеводневих компонентів. Оксигенати відзначаються високим октановим числом змішування (106–125 од. за дослідницьким методом і 94–110 од. – за моторним) [5], низькою леткістю (тиск насиченої пари 13–105 кПа при 38 °С [5], з низькою фотохімічною активністю. Використання оксигенатів дає змогу знизити викиди СО на 14 %, вуглеводнів на 7 % та уникнути застосування токсичного бензолу [5]. Етанол як оксигенат належить до відновлювальних джерел енергії, тому його використання як компонента, що підвищує октанове число бензину, може бути перспективним.

Попри усі позитиви використання оксигенатів досвід їх застосування в бензинах виявив низку проблем.

По-перше, під час згоряння бензину, що містить оксигенати, через наявність у них зв'язаного кисню у 2–4 рази порівнянно із згорянням вуглеводневого палива зростають викиди NO_x та альдегідів [40, 41]. Експерименти і термодинамічні розрахунки засвідчують, що оптимальна кількість зв'язаного кисню у бензині, яка забезпечувала б зниження вмісту оксиду вуглецю та вуглеводнів у викидних газах, одночасно не підвищуючи емісію NO_x та альдегідів, має становити ~ 2 %. Це означає, що концентрація оксигенатів в бензині обмежується 10–15 %.

По-друге, застосування 100%-х оксигенатів практично неможливе у бензинових двигунах. Збільшення

концентрації етанолу у бензині понад 10 % призводить до збіднення бензино-повітряної суміші й погіршує експлуатаційні характеристики автомобіля [42]. Тому без модернізації двигунів можна використовувати лише бензини з масовою часткою оксигенатів не більше 10 %.

По-третє, суттєвим недоліком сумішей оксигенатів з бензином є їхня фазова нестабільність, спричинена наявністю в оксигенатах води. Унаслідок цього зростає корозійна активність палива, погіршуються його протизношувальні властивості, виявляється негативна дія на гуму і пластмасу [19, 43]. Корозійність бензинів, що містять оксигенати на основі етанолу, ще більше зростає через наявність у ньому кислот, в основному оцтової, яка утворюється під час ферментації природної цукристої сировини. Корозійна дія оксигенатних палив полягає в утворенні у карбюраторі осадів, що містять солі заліза, та в рецесії сідла викидного клапана й кородуванні бензинових помп.

Отже, з метою забезпечення фазової стійкості бензину, що містить оксигенати, конче потрібно включати до його складу стабілізатори і антикорозійні та протизношувальні добавки, що, безумовно, підвищує собівартість такого палива.

Стабілізатори солубілізують воду й утворюють прозорі стійкі мікроемульсії "вода-в-олив" зі середнім розміром диспергованої фази близько 0,1 мкм, запобігаючи розшаруванню палива на водно-спиртову і вуглеводнево-спиртову фази. Як стабілізатори можна використовувати ті ж аліфатичні спирти та етери, лише з довшим вуглеводневим радикалом (C_5-C_{12}), алкілацетат, продукт конденсації поліізобутеніянтарного ангідриду з етиленгліколем, естери борної кислоти, ацилгліцерини, олеат моноетаноламіну [44–55], кетони, альдегіди, ацетали [49, 56], ароматичні вуглеводні [46, 57–60], органічні кислоти, їхні амонійні солі та аміді, четвертинні солі [61, 62], неіоногенні (оксіалкільовані алкілфеноли, полігліколи) [63, 64] та іоногенні (алкілсульфонати металів) [62] поверхнево-активні речовини, (ПАР). Стабілізатори забезпечують зниження температури помутніння бензинів до $-25 \dots -40$ °C за масової частки води в паливі від 0,15 до 5 %. Відомими товарними марками стабілізаторів є Твін, Неон, Плюронік тощо.

Як протизношувальні та протизадирні добавки до бензинів, що містять оксигенати, рекомендують вводити естери фосфорних і фосфонових кислот [65–67], які часто застосовують разом з естерами на основі моночи полікарбонів кислот C_8-C_{90} та багатоатомних спиртів C_2-C_{90} , амінами чи оксіалкільованими неіоногенними ПАР, наприклад полігліколями. Поліпшують мастильні властивості бензинів також первинні нерозгалужені спирти [68, 69, 113, 114].

Інгібітори корозії є невід'ємним компонентом палив, які містять оксигенати, а в комплекс методів кваліфікаційної оцінки таких бензинів обов'язково включене оцінювання корозійної активності (ГОСТ 18597,

ASTM D 665, DIN 5185), а також [70, 71]. Як інгібітори корозії використовують дикарбоніві, фосфорні, сульфонові кислоти та їхні солі й аміді [1, 2, 72–76]: щавлеву, себацінову, алкенілянтарну, суміш останньої з сукцинімідами, імідазолінами чи амінотріазолами, калійові солі алкенілянтарних й діалкілнафталінсульфонових кислот. Серед товарних інгібіторів корозії такого типу можна назвати Керориг ES 3222, В-15/41, В-2, В-2.1 [71]. З метою інгібування корозії і запобігання набряканню та руйнуванню еластомерів, зумовлених спиртовмісними паливами, до них рекомендують додавати також нітровані аміді ароматичних кислот [77–78].

Негативна дія етерних оксигенатів дещо нижча, ніж відповідних спиртів. Проте одержання етерів потребує використання дорогих і дефіцитних C_3-C_5 -фракцій нафтопереробки (каталітичного піролізу й крекінгу), складних технологій і застосуванням каталізаторів. Так, собівартість метилтретбутилових та інших етерів в 2–5 разів перевершує собівартість бензинових компонентів риформінгу, каталітичного крекінгу, ізомеризатів, *n*-бутану, толуолу і майже в 1,5 раза такого високооктанового компонента, як алкілат [79].

Розширення масштабів виробництва і застосування оксигенатних бензинів призвело до відчутного негативного впливу на екологію [80]. Це зумовлено розчинністю оксигенатів у воді й їхньою стійкістю до біологічного розщеплення.

Так, незважаючи на проблеми, спричинені оксигенатами, поки що це єдиний реальний шлях підвищення октанового числа неетильованих бензинів. А з урахуванням різкого подорожчання нафти, він, ймовірно, збережеться ще надовго.

1.2. Металовмісні антидетонатори

Альтернативою вилученого з бензинів ТЕО можуть бути менш токсичні, відомі ще з 50–70-х років ХХ ст. металовмісні антидетонатори на основі похідних мангану та заліза: циклопентадієнілтрикарбоніл мангану (ЦТМ) і його похідні та циклопентадієнільні похідні заліза (фероцени) [81–89]. За хімічною структурою – це металокомплекси, в яких ковалентні донорно-акцепторні зв'язки значною мірою делокалізовані, тому властивості цих продуктів ближчі до металоорганічних сполук. Свого часу ці антидетонатори не набули практичного застосування через різні технічні проблеми: випадання осадів у бензинах, замикання свічок запалювання, підвищене зношування деталей. Сучасні дослідження засвідчили, що ці проблеми були спричинені недостатнім вивченням впливу концентраційних меж антидетонатора та компонентного складу палива [90, 91], зараз вони легко усуваються.

Антидетонатори на основі ЦТМ ще у 60-70 роках минулого століття були розроблені в СРСР (2Ц8, 3Ц8, Ц8), але через вищенаведені причини не запроваджені у виробництво. Зараз манганові антидетонатори випускають і застосовують у США і Канаді. У 1990 р. фірма Етил на основі ЦТМ розробила антидетонатор Нітес

3000, який допущений до застосування в Росії у бензинах за концентрації 18–50 мг/дм³.

Антидетонатори на основі ЦТМ поліпшують октанове число такою ж мірою, як і ТЕО. Найвищий антидетонаційний ефект додатки виявили у парафінових та ізопарафінових паливах, а найменший – у компонентах з високим вмістом ароматики. Вони знижують у викидних газах вміст оксидів вуглецю, азоту та меншою мірою, ніж ТЕО, сприяють зношуванню деталей двигуна. Недоліками цих антидетонаторів є потреба у використанні стабілізаторів, виносів і підвищення вмісту вуглеводнів у викидних газах [92–94].

Фероценові антидетонатори були розроблені та запатентовані в 1952 р. [82]. Антидетонатори на основі похідних фероцену порівняно нетоксичні, дешеві та ефективні. Крім того, вони є каталізаторами горіння і запобігають утворенню сажі й нагарів, знижують у викидних газах вміст оксиду вуглецю, бензпіренів й вуглеводнів і меншою мірою – оксидів азоту [85, 86, 91]. Однак дослідження, здійснені в 1950–1970 рр., не привели до промислового використання фероценів через ті ж причини, що й манганових антидетонаторів. Застосування ефективних концентрацій призводило до відкладення в камері згорання оксидів заліза, зниження ефективності свічок запалювання, підвищення зношування двигуна, необхідності застосування виносів тощо.

Зараз ці проблеми, як правило, вдається розв'язувати. Було з'ясовано [81–83, 87, 89–91], що ступінь негативного впливу залізовмісних антидетонаторів є функцією їхньої концентрації. Зниження концентрації фероценів до 0,01–0,04 % (в перерахунку на залізо – 37 мг/дм³) практично усуває їх негативний вплив. На основі лабораторних і моторних випробувань показано, що фероцени ефективні у низькооктанових паливах, вміст ароматики в них не має перевищувати 50 % [82, 91]. Антидетонаційна ефективність фероценів значно знижується у базовому бензині з високим вмістом олефінових вуглеводнів. Фероцени ефективні також у бензинах, що містять оксигенати.

Антидетонаційні властивості фероценів зростають у синергічних сумішах [95–106] з іншими металовмісними антидетонаторами, а також ароматичними амінами, карбоновими кислотами, етерами, спиртами, кетонами, естерами тощо. Застосування фероценів разом з іншими сполуками дає змогу знизити концентрацію і послабити чи побороти побічні негативні ефекти та зменшити емісію шкідливих речовин.

Фероценові антидетонатори як товарні продукти виробляють, зокрема, в Росії (ФК-4 і "Октан-максимум") [87, 89].

Альтернативою класичним антидетонаторам з групи металоорганічних сполук можуть бути металокомплекси, як правило, хелатного типу, в яких ковалентні координаційні зв'язки локалізовані. Це комплекси перехідних *d*- і *f*-металів – заліза, церію, молібдену – з електронодонорними органічними сполуками (полі-

амінами, їхніми похідними – сукцинімідами чи основами Манніха, дикетонами, шифовими основами тощо) [107–111]. Такі добавки технологічні та дешевші, ніж металоорганічного типу, більшість з них багатofункційні. Вони поліпшують антиокиснювальні, мастильні та інші функційні властивості нафтопродуктів. Металокомплекси знижують утворення оксидів азоту та сажі, поліпшують згорання палива, зменшують утворення нагарів. Усе це засвідчує перспективність таких антидетонаторів.

Здатність солей лужних і лужно-земельних металів регулювати процес горіння палив у двигунах внутрішнього згорання з примусовим запалюванням виявлена ще в 60-х роках ХХ ст. [112]. За останні 40 років запропоновано багато технічних рішень у цій галузі [113]. Перспективними металовмісними антидетонаторами можуть бути літійові солі карбонових кислот або феноляти літію. Зараз такі продукти розробляють і досліджують у Росії. Як синтони (органічна частина цих солей) досліджено різні промислові карбонові кислоти, алкілфеноли, алкілфенольні основи Манніха тощо. Оптимальними виявилися органічні сполуки з вуглеводневими радикалами $C \geq 6$ ізомерної структури, здатні розчинятися у легких вуглеводнях і достатньо активні, щоб регулювати горіння за концентрації металу ~0,01 %. Вони краще розчиняються у вуглеводнях, ніж солі калію чи натрію, при однаковому протийоні. Порівняння антидетонаційної активності літійових солей з антидетонаторами на основі металів зі змінною валентністю засвідчило близьку їхню ефективність [114, 115]. Сумісність літійових солей з оксигенатами і адитивність антидетонаційної дії таких сумішей за концентрації металу до 30 млн⁻¹ визначена моторними методами.

За наявності літійових солей скорочується тривалість фази займання бензинів, тому потрібне регулювання кута випередження запалювання. Найвища ефективність таких антидетонаторів у збіднених бензиново-повітряних сумішах. У Росії розроблені товарні форми антидетонаторів "Ликор" і "Литон" на основі літійових солей ізокарбонових кислот, одержаних карбоксилуванням ізоолефінів [116].

1.3. Беззольні антидетонатори

Антидетонаційну дію виявляють такі класи органічних сполук, як похідні фенолу й аміни, але їхня ефективність невисока. Додані до бензину в концентрації 1–3 % феноли й аміни підвищують октанове число всього на 2–6 пунктів. Похідні фенолу як антидетонатори не набули практичного застосування або через недостатню ефективність, або високу вартість та нестабільність при зберіганні.

Лише ароматичні аміни (аніліни, толудіни, ксилідини) на практиці використовують як антидетонатори. Практичного застосування вони, здається, найбільше набули в Росії, що може бути пов'язано з конверсією

оборонної промисловості – вилученням значних ресурсів цих амінів як сировинних компонентів ракетних палив та анілінових барвників. Відомі товарні додатки до бензинів на основі ароматичних амінів: екстралин, АДА, ДПКС, АвтоВем, Ферада, БВД [8, 113, 117, 118]. Вони поступаються за ефективністю металовмісним антидетонаторам, але в 10–15 разів перевершують оксигенати [119]. На відміну від металоорганічних і металокомплексних антидетонаторів ароматичні аміни не призводять до відкладання осадів на деталях циліндрово-поршневої групи двигуна та свічках запалювання. Перевага таких додатків – їхня поліфункційність. Поряд з підвищенням антидетонаційних властивостей вони виявляють також антиокиснювальну та антикорозійну дію.

Недоліком антидетонаторів на основі ароматичних амінів є їхня легка окисність на повітрі, що надає бензинам темного кольору. Тому ці продукти, як правило, не застосовують у чистому вигляді, а лише зі стабілізаторами (просторово екранованими фенолами). Як згадувалося вище, ароматичні аміни застосовують у бензинах разом з металовмісними антидетонаторами у вигляді синергічних сумішей.

Основний недолік ароматичних амінів – висока токсичність, тому вони за порівняно високої концентрації в бензинах, на нашу думку, як антидетонатори мало перспективні.

2. Додатки, що забезпечують чистоту паливно-розподільної системи двигуна

Ці додатки, які називають ще мийними, очищувальними, антинагарними, мийно-диспергувальними, з'явилися на ринку в 50-х роках ХХ ст. Однак широкого застосування набули лише наприкінці 60-х років, коли у США автомобілі були обладнані системою примусової вентиляції картера [4, 120]. Це були мийні додатки першого покоління.

Здійснювані в розвинених країнах наприкінці 70-х – на початку 80-х років конструкційні вдосконалення автомобільних бензинових двигунів: рециркуляція та каталітичне і термічне допалювання викидних газів, інжекційне подавання палива, а також зміна компонентного складу бензинів привели до перегляду концепції застосування мийних додатків. Замість єдиних, якими раніше були додатки першого покоління, виникла потреба у розробленні додатків, які б диференційовано забезпечували чистоту карбюратора, впускного клапана, камери згоряння та інжекторів. Отже, з'явилися мийні додатки другого покоління.

2.1. Додатки, що забезпечують чистоту карбюратора

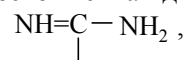
Перші мийні додатки призначалися для забезпечення чистоти карбюратора. Вони функціонували у м'яких умовах: без циркуляції викидних газів, за невисоких температур (практично температура повітря). За цих умов у карбюраторі могли відкладатися малополярні

продукти перетворення нестабільних компонентів палива [121]. Для очищення карбюратора від цих відкладень потрібні були ПАР з високими значеннями гідрофільно-ліофільного балансу, що забезпечує їм мийні функції [122]. Тобто переважаючий внесок полярної групи мав забезпечити адсорбцію ПАР на вже утворених осадах, запобігати новим відкладенням завдяки адсорбції на метали. А радикал мав бути такої довжини, щоб його сольватація забезпечувала розчинення відкладень з адсорбованими ПАР у потоці палива. Отже, механізм мийної дії прямо залежить від активності ПАР, але він набагато складніший і включає ще соллобілізацію та стабілізацію змитих осадів [4, 121, 123, 124].

Як засвідчили результати досліджень та підтвердила практика, оптимальною довжиною вуглеводневого радикала є $C_{14}-C_{30}$. Важливе значення має структура полярної групи таких ПАР. Аналіз патентів засвідчив, що перевага віддається продуктам з полярними групами – акцепторам електронів. Були випробувані амідні, естери, імідазоліни – продукти взаємодії моно- і дикарбонових кислот з аміноспиртом, що містить два атоми азоту [125]. Виявилось, що амінний азот погіршує детергентні властивості додатка, оброблення аміногруп кислотами з утворенням амідів та імідазолінів поліпшує їх. Причому мийні властивості імідазолінів гірші, ніж амідів. Поліпшенню мийних властивостей додатка сприяють також гідроксильні та карбоксильні групи. Детергенти естерного типу слабкіші, ніж амідного. Все це пояснюється різними кислотно-основними властивостями похідних карбонових кислот. Адже відомо, що делокалізація заряду карбонільної групи похідних карбонових кислот, а значить, й їхня кислотність найвища у карбоксилат-іона $C(O)O^-$ і знижується в ряду



Таким же чином погіршуються мийні властивості додатків для очищення карбюратора. Відповідно до електронної будови основність аміднової групи



що міститься у структурі імідазоліну – циклічного амідину, вища, ніж амідну, тому амідні як мийні додатки ефективніші, ніж імідазоліни. Отже, найвища ефективність мийних додатків досягається, коли полярною групою в молекулі ПАР є карбоксилат-іон, амідна чи карбоксильна. Хоч як мийні додатки для очищення карбюратора запатентовані різні класи органічних сполук: амідні, естери, аміни, амонійні, четвертинні солі, солі карбонових та інших кислот тощо [4, 121, 124]. На практиці найбільшого поширення набули амідаміни. Це пояснюється не лише високою ефективністю цих структур, а й економічністю їх виробництва. Амідаміни отримують амідуюванням моно- чи дикарбонових кислот амінами або поліамінами при 130–200 °С (часто за наявності каталізаторів – сильних кислот). Як правило, реакція відбувається за надлишку кислоти. Для

одержання амідомінів можна також поєднувати реакції амідуювання і Міхаеля – взаємодія амінів з ненасиченими карбоновими кислотами (малеїною, акриловою) [126–133].

Прикладами амідоміних товарних додатків є: Ethyl HPA-85, Ethyl HPA 9, Dyomin O, Etoamin S/15, Афен, Автомаг, Автопрем "0011", Аспект, Нелин-1, ОТИК. Усе це мийні добавки першого покоління, виробництво і використання яких у США та Західній Європі практично припинене через непридатність для нових двигунів з рециркуляцією викидних газів. Проте автомобілі з двигунами без рециркуляції викидних газів ще є основними у країнах СНД, тому у вищенаведеному переліку мийних додатків переважають марки російських компаній.

З початку 80-х років ХХ ст. автомобільний транспорт США і Європейського Союзу обладнують системами рециркуляції викидних газів, внаслідок чого в бензині інтенсифікуються окиснювальні процеси. При цьому у карбюраторі замість електронозбагачених низькополярних ароматичних сконденсованих сполук утворюються смолисті продукти, структура яких збагачена електроноакцепторними групами: карбоксильними, кетонними тощо. Детергенти першого покоління тут виявилися неефективними. Краще себе зарекомендували добавки диспергуючої дії, що запобігають відкладанню осадів на металевих поверхнях, утримуючи їх у розчині. Це добавки з низьким рівнем гідрофільно-ліофільного балансу, тобто довгим вуглеводневим радикалом ($M \geq 1000$) та низькополярною групою з основними властивостями (аміни, естери тощо). Це ті ж дисперсанти, які використовують у моторних оливах, – сукциніміди, основи Манніха, модифіковані аміногрупами полімери (полібутенаміни) тощо. На відміну від мийних додатків першого покоління бажано, щоб у структурі цих дисперсантів не містилося карбоксильних груп, усі вони мають бути амідовані чи естерифіковані. Це підтверджується випробуваннями за Carburator detergency test в умовах рециркуляції викидних газів [134]. Як добавки випробували похідні імідазолінів, одержані взаємодією нафтонових кислот (C_5-C_6) з аміноспиртами, що містять два N-атоми. Найефективнішими тут виявилися структури без карбоксильних груп, що протилежне результатам випробувань без рециркуляції викидних газів, про це мовилося вище [125]. Тобто в умовах рециркуляції викидних газів потрібні добавки з диспергуючою, а не мийною дією. Це підтверджується також результатами, наведеними в патенті [135].

Додатки, що забезпечують чистоту карбюратора, вводять до бензину в кількості 0,01–0,3 %.

Методи оцінювання ефективності мийних додатків, що забезпечують чистоту карбюратора, детально викладені в оглядах [4, 121, 123], наукових публікаціях і патентах [125, 126, 134, 136–141]. Поширені лабораторні методи, що ґрунтуються на оцінюванні поверхне-

вого натягу на межі поділу фаз; визначенні детергентних властивостей методом тонкошарової хроматографії або за кількістю утвореного осаду. Стендові методи – на оцінюванні відкладень у карбюраторі.

2.2. Додатки, що забезпечують чистоту впускного клапана

Проблема закоксовування та заклинювання впускного клапана виникла в другій половині 70-х – на початку 80-х років минулого століття. Вона зумовлена використанням бензинів з підвищеним вмістом ароматичних вуглеводнів, застосуванням високомолекулярних диспергуючих додатків, конструкційними вдосконаленнями двигуна, високою температурою (200–250 °C) на впускних клапанах.

Однак високомолекулярні диспергуючі добавки ($M \geq 1000$) типу сукцинімідів [127, 134, 142–151], основи Манніха [128, 130, 131, 139, 152–158] та полімерів, модифікованих амініми, азидними, карбаматними та іншими азотистими групами [159–166], які почали застосовувати для забезпечення чистоти карбюратора за наявності у двигуні системи рециркуляції викидних газів, можуть бути ефективними і щодо запобігання закоксовування клапана, якщо додаток використовувати разом з так званим виносієм. Останній є розчинником з дещо вищою молекулярною масою, ніж бензинові фракції. Зазвичай це нафтові чи синтетичні оливи, ароматичні вуглеводні, оксигетильовані продукти, іноді поліолефіни [126–128, 130, 131, 143, 147, 154, 167]. Роль виносія, на нашу думку, полягає у забезпеченні сольватації вуглеводневого радикала додатка, від чого значною мірою залежить його диспергуюча дія [168].

Типова концентрація дисперсанта в бензині становить 0,01–0,3 %, а виносія – 0,02–0,6 %. Прикладом товарних додатків на основі полімерних поліамінів (полібутенамінів) є F-309 і OGA-472 (фірма "Шеврон").

Коли азотисті добавки не містять первинних аміногруп, зменшується утворення нагарів [169], тому атоми водню біля атомів азоту мають бути заміщені вуглеводневими радикалами або аміногрупи треба перетворювати в амідні чи імідні структури. У зв'язку з цим аміногрупи, наприклад у структурі сукцинімідного додатка, доцільно ацилювати альдегідами, кислотами (бензойною, щавлевою тощо) або алкілювати за реакцією Манніха [142, 170–172]. Важливо при цьому взяти реагенти у такому співвідношенні, яке б сприяло повному перетворенню карбоксильних груп [149].

Незважаючи на високу ефективність високомолекулярних азотистих додатків (імідів, амідів, полімерних амінів), застосування їх разом з виносіями спричинює проблеми у камері згоряння [171]. Ці високомолекулярні, переважно вуглеводневі продукти не повністю згоряють, утворюють сажисті відкладення на стінках камери згоряння. Через це зі збільшенням тривалості роботи двигуна виникає потреба у підвищенні октано-

вого числа бензинів.

Бажано, щоб такі добавки містили у своїй структурі певну кількість зв'язаного кисню, що сприятиме кращому їх згорянню. З цією метою як сировину використовують високомолекулярні ($M \sim 1500$) оксіетильовані аміни – етероаміни або інші оксіетильовані продукти – спирти, феноли, карбонові кислоти [173–176, 177–180]. Їх можна використовувати і як компоненти сумішей додатків [131, 134, 137, 142, 143, 155, 168, 181–205]. Тут доводиться поступатися диспергувальними властивостями додатка, важливими для запобігання утворенню осадів на впускному клапані, заради забезпечення чистоти камери згоряння. Крім цього, використання таких кисневих додатків усуває потребу у виносіях.

Високомолекулярні етероаміни (джефаміни, сурфонаміни) одержують взаємодією продуктів реакції епіхлоргідрину, спиртів, алкілфенолатів і оксиранів (оксидів алкенів) чи алкіленкарбонатів з амінами [171, 174, 181] або з ненасиченими в альфа-положенні нітрилами (реакція Міхаеля) і наступним гідруванням нітрильної групи [171]. Такі продукти з молекулярною масою 600–6000 випускає фірма "Тексако" під маркою ED. Фірма БАСФ пропонує оксіетильовані спирти молекулярною масою 950–4000 – Pluronic L. Прикладом використання оксіетильованого аміну як компонента додатка, що забезпечує чистоту впускного клапана, може бути сполука, що містить вуглеводнезаміщені гетероцикли, в яких азот безпосередньо приєднаний до карбонільної групи [148]: сукциніміди, фталіміди, піперидиндіони, піперазинони, ізоціанурова та барбітурова кислоти, циклічні карбаміди, лактами. Для одержання додатка відповідні гетероциклічні сполуки обробляють формаліном і оксіетильованими амінами. Іншим прикладом такого типу додатка є поліоксіетильовані карбамати ($M \sim 600$ –10000), які одержують взаємодією оксіетильованих продуктів з аміном і фосгеном [153].

Крім оксіетильованих продуктів як добавки відомі такі кисневмісні ПАР, як високомолекулярні естери [166], особливо ароматичні [130, 132, 145, 146, 152], полібутенфеноли та їхні етери [153, 206]. Хоч диспергувальна здатність таких продуктів нижча, ніж азотистих дисперсантів, та досить стабільна за високих температур [207]. Однак краще у структурі додатка чи суміші додатків поєднувати естерні групи з амінними, в тому числі оксіетильованими [130, 208–214]. Наприклад, досить ефективним виявився додаток типу основи Манніха, одержаний з використанням алкілфенолу з естерною групою [130]. Естерні добавки, як і азотисті, при застосуванні потребують виносія. Приклад комп'юндного використання естерних додатків наведено у патенті [132]. Додаток включає ароматичні високомолекулярні естери (АЕ) на основі поліалкілфеноксіалканолу, етероаміни (ЕА) та естери ароматичних полікарбонових кислот (АПК), наприклад фталевої, тримелітової тощо. АЕ одержують реакцією полібутенфенолу

з алкіленкарбонатом або алкіленоксидами та наступною взаємодією одержаного продукту з бензойною кислотою. Функціональна активність такої композиції істотно залежить від співвідношення компонентів. Виявилося, що для забезпечення чистоти клапана сума концентрацій АЕ і ЕА має бути не меншою ніж 0,007 %. Щоб знизити утворення осаду в камері згоряння співвідношення АПК/(АЕ+ЕА) не має перевищувати 0,25.

Ефективність додатків, що забезпечують чистоту впускної системи двигуна (клапана), як правило, оцінюють моторними методами на одноциліндрових або повнолітражних двигунах [126–128, 130, 132, 134, 137, 159, 181, 215]. У Росії розроблені методики випробувань НАМИ-1М і УИТ-65 [216], що включені до комплексу методів кваліфікаційної оцінки.

2.3. Додатки, що забезпечують чистоту камери згоряння і знижують вимоги до октанового числа бензинів

Наприкінці 70-х – на початку 80-х років ХХ ст. виникла проблема підвищення вимог до октанового числа бензинів (в англійській літературі – Octane number increase requirement, ORI). Вона безпосередньо пов'язана з відкладанням осадів на стінках камери згоряння, яке зумовлювалося вилученням ТЕО з бензинів і зміною через це їхнього вуглеводневого складу, особливо збільшенням у них вмісту ароматичних вуглеводнів [150, 151, 156–158, 162–165, 167, 173–180, 203–205, 211, 212, 214, 216–221]. Запровадження у двигунах системи рециркуляції викидних газів, інжекційного подавання бензину, каталітичного і термічного допалювання (доокиснення) викидних газів змусило легувати бензини диспергувальними добавками – високомолекулярними ПАР – полімерними амінами тощо. Неповне згоряння ароматичних і полімерних амінів призводило до накопичення на стінках камери згоряння вуглецевих осадів. Закоксовування камери згоряння, змінюючи її об'єм і ступінь стиснення, спричиняло детонацію. Через кожні 5–30 тис. км пробігу автомобіля необхідно було використовувати бензин з вищим октановим числом.

Отже, виникла потреба у добавках, які забезпечують чистоту камери згоряння і таким чином знижують вимоги до октанового числа бензину. Вони мають виявляти хоч одну з таких функцій: розчиняти утворені осаді фізично, запобігати осіданню утворених осадів на стінках камери через диспергування, виявляти мийну дію, адсорбуючись на стінках і видаляючи вже утворені осаді. Крім того, такі добавки мають легко розкладатися і згоряти в камері без утворення осадів та отруйних викидів.

Як добавки, що здатні фізично розчиняти вуглецеві відкладання, запатентовані відносно низькополярні та розчинні в бензинах апротонні розчинники – аміді мурашиної кислоти [222], суміші таких амідів з кетонами (бензофенон, метилциклогексанон) [223, 224],

похідні сечовини чи тіосечовини, що містять у своїй структурі гетероциклічні ароматичні або аліциклічні кільця з N- і O-атомами (піперазинові, морфолінові, піперидинові), бензолні та інші групи [225–227].

Знижують вимоги до октанового числа також добавки на основі поліядерних ароматичних вуглеводнів – 3–5-циклічні сконденсовані ароматичні сполуки без гетероатома – антрацени, фенантрени, коронени, нафталіни [228, 229]. Їхня функціональна дія, мабуть, також полягає у фізичному розчиненні вже утворених осадів. Додатки-розчинники треба використовувати у досить високих концентраціях – до 1 %. Вони погано суміщаються з іншими мийно-диспергувальними добавками, знижують ефективність останніх.

Продукти з функцією додатків диспергувальної дії, мабуть, малоефективні для забезпечення чистоти камери згоряння через те, що паливо перебуває там практично у паровій фазі. Навіть навпаки, добавки з такою функцією посилюють проблему підвищення вимог до октанового числа (див. розд. 2.2). Хоч зрештою використання диспергувальних додатків, наприклад полімерних амінів ($M > 1000$), разом з високомолекулярним поліолефіном ($M > 1000$), як виносієм дещо знижує вимоги до октанового числа за концентрації аміну $0,2\text{--}1,5 \text{ млн}^{-1}$ (за масовою часткою азоту) і поліолефіну $0,04\text{--}0,1 \text{ млн}^{-1}$ [222, 230, 231].

Проте найширшого застосування набули добавки з мийними властивостями, наприклад відомі низькомолекулярні четвертинні амонійні гідроксиди – тетрабутиламоній чи трикаприлметиламоній [232]. Їх використовують у концентрації $0,003\text{--}0,03 \%$. З таких додатків на практиці найкраще себе зарекомендували високомолекулярні оксіетильовані продукти, в основному етероаміни або продукти їх взаємодії з різними сполуками – малеїновим чи алкенілянтарним ангїдрідами, алкілфенолами тощо. Тобто на основі оксіетильованих амінів одержують сукциніміди, основи Манніха, карбамати, естери, продукти реакції Міхаеля (з малеїновим ангїдрідом) тощо [4, 5, 140, 141, 145, 177–180, 182–193, 203–205, 214, 232–237]. Оксіетильовані продукти можна також використовувати разом з іншими добавками, наприклад, з тими, що забезпечують чистоту впускного клапана [4, 5, 143, 193–197, 203, 209, 210, 238, 239].

Ефективність високомолекулярних оксіетильованих додатків пов'язана не лише з їхньою мийною функцією, а й з низькою термостабільністю і наявністю у структурі зв'язаного кисню, що сприяє поліпшенню згоряння вуглеводнів. Однак для досягнення результату концентрація додатка має становити $0,1\text{--}1 \%$. Прикладом товарних додатків типу оксіетильованих амінокарбаматів є Techon чи OGA-480 (фірма Шеврон). Суттєвим недоліком цих продуктів через їхню несумісність з оливою є здатність у разі потраплення попадати до картера утворювати осад [240].

Щоб уникнути цієї проблеми як мийні добавки, що

забезпечують чистоту камери згоряння і знижують вимоги до октанового числа, були запропоновані високомолекулярні вуглеводнезаміщені поліамінні ПАР, в яких високомолекулярний вуглеводневий радикал, як правило, полібутен з молекулярною масою ≥ 1000 , з'єднаний з поліамінним фрагментом через оксикарбонільну групу, яка може міститися в карбаматах, оксалатах, малонатах, сукцинатах, естерах, карбонатах [241]. Найчастіше як з'єднувальна використовується карбаматна група. Для одержання карбаматів полібутен з кінцевим подвійним зв'язком у макромолекулі гідратують з одержанням полібутеноспірту. Останній обробляють фосгеном або фенілкарбонатом до відповідних хлорформіатів чи карбонатів. Під час взаємодії цих продуктів з поліамінами утворюються відповідні карбамати [242]. Додаток використовують у дещо вищій концентрації ($0,2\text{--}0,5 \%$), ніж для забезпечення чистоти клапана. Багато такі продукти вводять до бензинів разом з деемульгаторами. Ймовірно, додаток поєднає високотемпературну диспергувальну та детергентну дію. Крім того, порівняно з полібутенами він має нижчу термостабільність [242, 243].

Ефективність дії додатків, що знижують вимоги до октанового числа, оцінюють лабораторними і моторними методами. Перші ґрунтуються на термогравіметрії [232, 237, 242–244] та оцінюванні кількості утвореного осаду [140, 232, 237, 242, 245]. Моторні методи включають випробування на одноциліндрових або повнолітражних двигунах [129, 222–225, 227, 229, 230, 240, 246–250]. Результати лабораторних і моторних випробувань корелюють.

2.4. Добавки, що забезпечують чистоту інжекційної системи подавання бензину

У 80-х роках минулого століття у розвинених країнах автомобілі з іскровим запалюванням почали обладнувати інжекційною системою подавання бензину. Це спричинило потребу в добавках, які б запобігали забиванню сопла форсунок (низькомолекулярні мийні добавки першого покоління та високомолекулярні другого, які застосовували з метою забезпечення чистоти карбюратора і впускного клапана, тут виявилися неефективними), а також висиханню сопла інжектора і знижували б опір подаванню палива через сопло. Особливо це важливо при електронному керуванні інжекційною системою.

З'ясувалося, що ефективними структурами для очищення інжекційної системи бензинового двигуна є низькомолекулярні $C_8\text{--}C_{34}$ високополярні органічні сполуки з мийною функцією, наприклад N-оксиди [251] або продукти конденсації за Манніхом нітроалканів з альдегідами і амінами [139]. Важливою є мінімальна кількість атомів водню біля N-атома, бо сполуки з первинними аміногрупами у соплі форсунок можуть утворювати тверді осад, які знижують пропускну здатність інжекційної системи і погіршують горіння бензино-повітряної суміші. Добавки типу N-оксидів або

нітросполук можуть емульгувати воду, тому їх використовують разом з деемульгаторами – амідами жирних кислот, полігліколями чи оксіетильованими продуктами. Концентрація таких додатків, як правило, не перевищує 0,01 %, а деемульгатора беруть до 0,05 %.

Досить ефективними виявилися також додатки на основі високомолекулярних оксіетильованих поліамінів, наприклад сукциніміди, які застосовують з метою зниження вимог до октанового числа [247]. Ці продукти не потребують деемульгатора, бо самі виявляють такі функції.

Запобігати забиванню інжектора та зниженню його пропускної здатності також допомагають вуглеводневі полімери – поліізобутен, інші поліальфаолефіни [252]. Взагалі такі полімери відомі як додатки, що знижують тертя, пооліпшують пропускну здатність рідин крізь форсунку, через що поліпшують горіння палива і зменшують утворення нагарів. Їх додають до бензину в невеликій кількості (до 0,01 %).

Ефективність додатків, які забезпечують чистоту інжекційної системи, оцінюють, вимірюючи пропускну здатність інжекторів (за втратою тиску) після випробування на одноциліндрових або повнолітражних двигунах [247, 251].

3. Додатки, що поліпшують горіння бензину і зменшують емісію отруйних викидів

Неповне згорання палива в двигуні призводить до утворення оксидів азоту, чадного газу, твердих часточок, а також до викидів вуглеводнів, особливо ароматичних, у тому числі з конденсованими ядрами (бензпирен). Під час згорання спиртових палив або компонентів оксигенатного типу утворюються ще й альдегіди та мурашина кислота [4, 5, 218–221, 253–258]. Через високу токсичність цих викидів і створювану ними екологічну загрозу вимоги до обмеження їхньої емісії постійно зростають і контролюються відповідними національними законами і міжнародними угодами [259, 260].

Емісію отруйних автомобільних викидів зменшують удосконаленням конструкції двигуна, складу палива та введенням до його складу спеціальних додатків. Зокрема, впливають конструкція камери згорання, ступінь стиснення, співвідношення паливо : повітря, тип індукційної системи (карбюрація чи пряме упорскування), електронний контроль інжекції, системи нагнітання і турбонагнітання повітря, рециркуляції викидних газів, їх допалювання, мийно-диспергувальні додатки, антидетонатори, вуглеводневий склад бензину, оксигенатні компоненти тощо.

З конструкційних пристроїв, якими обладнують сучасні автомобільні двигуни з метою зниження отруйних викидів, найвідоміші системи рециркуляції (Exhaust Gas Recirculation – TGR) та термічного і каталітичного допалювання викидних газів. Рециркуляція викидних газів збагачує паливну суміш діоксидом вуг-

лецю і водою. Висока теплоємність цих сполук сприяє зниженню пікових температур займання паливно-повітряної суміші, внаслідок чого зменшуються викиди NO_x . Однак рециркуляція сприяє утворенню сажі, це погіршує роботу систем двигуна і прискорює зношення моторної оливи. Тому рециркуляційний газ перед подаванням у камеру згорання очищають за допомогою фільтрів – уловлювачів термічного допалювання сажі. Газ, що виходить з двигуна з температурою 500–550 °С, потрапляє на фільтр-уловлювач при 190–200 °С. Внаслідок накопичення на ньому сажі зростає перепад тиску, що потребує збільшення обертів двигуна й обертового моменту вала. Температура на фільтрі підвищується і при ≥ 300 °С сажа займається. Цикли повторюються.

Відомі також каталітичні допалювачі викидних газів. Викидний газ проходить через патрон з каталізатором на основі рідкісноземельних металів [261, 262], на якому відбувається допалювання CO та вуглеводнів. Проте ефективність каталізаторів залежить від складу палива. Іноді каталізатор (солі платини, родію, ренію, церію тощо) вводять безпосередньо до бензину (концентрація до 100 мг/дм³). Ці солі внаслідок рециркуляції викидних газів адсорбуються на поверхні каталітичного пристрою і сприяють зниженню NO_x , окисненню CO і вуглеводнів [264–269]. Дія перехідних металів щодо зменшення викидів NO_x і поліпшення повноти згорання палива може також ґрунтуватися на іонізації металу в камері згорання [270].

Сірко- і фосфорвмісні речовини дезактивують каталізатор, а сажа, блокуючи активні центри, також виводить його з ладу. Тому періодично каталізатор треба регенерувати за температури ≥ 250 °С. Отже, використання термічного та каталітичного допалювання викидних газів потребує значних додаткових коштів. До того ж такі пристрої знижують потужність двигуна.

Тому вигідніше використовувати спеціальні додатки, що поліпшують горіння палива, завдяки чому знижується емісія отруйних речовин. До речі, застосування антидетонаторів прямо, а мийних додатків – опосередковано сприяє зменшенню вмісту отруйних речовин у викидних газах.

Як додатки, що поліпшують горіння бензину, відомі солі лужних і лужноземельних металів карбонових і сульфокислот, а також феноляти і комплекси цих металів з електронодонорними сполуками: поліамінами, азолами, тіазолінами, етерами, амідами тощо. Розчинність цих речовин у бензині має забезпечуватися відповідною довжиною вуглеводневого радикала. Найпоширенішими є солі алкенілянтарних кислот ($M \sim 1000$). Вважають, що ці додатки підвищують швидкість поширення полум'я і цим знижують температуру згорання в системі допалювання [176, 271–274]. Так, введення до бензину 10–20 млн⁻¹ суміші натрійових і стронційових солей алкенілянтарної кислоти знижує температуру згорання на фільтрі-уловлювачі з

>300 до <200 °С. Ці добавки також знижують утворення нагарів у двигуні та захищають сідло випускного клапана від рецесії. Іноді застосовують саму алкенилянтарну кислоту в суміші з мийними добавками [169].

Одним із способів зниження емісії отруйних викидів є обладнання бензинового двигуна інжекційною системою впорскування палива, а також нагнітання чи турбонагнітання циліндрів повітрям, навіть киснем, тобто для нормального згоряння палива має бути достатня кількість кисню. Частина його вводять у зв'язаному вигляді у складі додатків. З цією метою можна використовувати пероксиди, хоч відомо, що такі сполуки можуть спричинити детонацію. Тому їх вводять разом із стабілізатором. Рекомендують, наприклад, використовувати пероксид *трет*-бутилу, який застосовують разом зі стабілізатором – *трет*-бутанолом. Тут важливе значення має концентрація пероксиду. За його надлишку можлива перевитрата палива. Ди-*трет*-бутилпероксид можна використовувати також у спиртових паливах чи їхніх сумішах з бензином. Для зменшення детонації додатково вводять ще воду та ізопропанол. Однак спирти з водою зазвичай створюють проблеми, наприклад підвищують корозію. Щоб уникнути цього рекомендують застосовувати ди-*трет*-бутилпероксид разом з амінами, імідазолінами тощо. До амінів додають 2–4 % карбонової кислоти (C₁₃), що надає додаткам мийної функції [275]. Концентрація пероксиду становить 1–10 %, амінного детергента – 2–10 %.

Під час випробування бензину на двигуні Тойота Коррела (1986) без амінного детергента за наявності пероксиду спостерігали навіть підвищення емісії СО на 74 %. Додаткове уведення детергента до бензину знижувало емісію вуглеводнів майже вдвічі, а СО – на 35 %. При цьому економія палива становила 1,5 %, потужність двигуна, особливо на високих обертах, зростала на 10–20 %. Такий позитивний вплив амінного детергента, ймовірно, пов'язаний з індукційним розкладанням пероксидів за наявності амінів.

Антиемісійними добавками є також відомі антидетонатори – металоорганічні сполуки або металокомплекси заліза – фероцени та циклопентадієнілі мангану [257]. Антиемісійна ефективність цих сполук підвищується за наявності деяких органічних речовин: естерів, етерів, тетраетоксисиланів тощо [241, 256, 257]. При цьому метали слугують каталізаторами горіння і сприяють бездимному згорянню палива, а органічні добавки є синергістами цієї дії. Відомо, що окремо циклопентадієнілтрикарбоніл мангану та етери підвищують детонаційну стійкість бензину [256], а їх сумісне використання ще й сприяє зниженню емісії отруйних викидів і запобігає утворенню осадів у камері згоряння. При цьому етером слугував тетрагідрофуран. За концентрації метилциклопентадієнілтрикарбоніл мангану 0,125 г/дм³ бензину, який випробовували на одноциліндровому двигуні Олдсмобіл, загальна емісія отруйних ви-

кидів знизилася на 32 %, осад у камері зменшився на 13 %. Підкреслюється ефективність розроблених у Росії додатків, наприклад КМ [276–279].

Знижують викиди отруйних газів та зменшують витрати бензину також естери, наприклад оцтово-етилловий [280, 281] або етери ортомурашиної кислоти – продукти взаємодії гліюксалоно з спиртами [282].

Досить ефективною виявилася композиція ацетил-ацетонату заліза ($5 \cdot 10^{-6}$ – $2 \cdot 10^{-4}$ %) і тетраетоксисилану (0,005–0,02 %). За таких концентрацій ці сполуки знижують емісію СО на 80 %, вуглеводнів – на 73 %, NO_x – на 85 %, бензпірену – на 15–38 % [97, 241].

Поліпшувати горіння палив здатні також вуглеводневі полімери, наприклад поліізобутен [136]. Дія полімерних додатків полягає в наданні паливу характеру неньютонівської рідини під впливом короткотривалої (мілісекунди) температурної експозиції. Особливо це важливо там, де відбувається швидка зміна в часі процесів упорскування, випаровування та горіння.

Вважають, що полімер запобігає утворенню крапель палива, більших за 50 і менших за 10 мкм, підвищує тимчасову його в'язкість, впливає на поверхневий натяг і відносну твердість крапель, робить їх одноріднішими, через що забезпечує контрольоване випаровування. Відомо, що краплі, менші за 10 мкм, горять як пара, більші за 40 мкм – дифузійно, від краплі до краплі. Найкраще, коли розмір крапель становить 10–40 мкм. Тоді паливо більшою мірою згоряє до H₂O і CO₂. Введення до бензину полібутену (~ 0,01 %) знижує викиди СО, NO_x і вуглеводнів, підвищує потужність двигуна на 10 % та збільшує пробіг автомобіля на 20 % [283].

4. Антифрикційні, протизношувальні та антикорозійні добавки

Однією з найважливіших екологічних проблем, що спричинена техногенними чинниками, є викиди в атмосферу вуглекислого газу і пов'язаний із цим "парниковий ефект" – підвищення глобальної температури. Автомобільні викиди CO₂ можна обмежити лише через скорочення витрати палива, знижуючи втрату енергії на тертя та підвищуючи його теплову ефективність. Це досягається вдосконаленням конструкції двигуна, поліпшенням якості палива та мастильних матеріалів. Важливе місце тут посідають добавки до бензинів та інших палив, які забезпечують їм високі мастильні властивості, тобто мають антифрикційну, антикорозійну та протизношувальну дію.

Необхідність використання таких додатків посилюється тенденцією зменшення в паливах вмісту сірки. Європейська комісія планує з 2009 р. реалізувати на європейському ринку бензини і дизпалива з вмістом сірки, що не перевищує 0,001 %. А вилучення з палива сірки погіршує якраз його мастильні властивості. Тому глибоке очищення паливних нафтових фракцій від сірки потребує введення до них додатків, здатних поліп-

шувати антифрикційні, протизношувальні та антикорозійні властивості [236, 253, 284, 285]. Потреба в таких додатках впливає і з постійної необхідності підвищення ККД двигуна. На механічну роботу не перетворюється 60 % енергії бензину, а 20–25 % енергії, генерованої двигуном, втрачається через внутрішнє тертя [286]. Широке використання в бензинах оксигенатів призводить до посилення корозійних процесів [287], що стимулює застосування антикорозійних додатків.

В індустріальних країнах поряд з антидетонаторами та мийними додатками інтенсивно розробляють і досліджують додатки, що поліпшують мастильні властивості палив. Це засвідчує патентування в США та Європейському Союзі. У країнах пострадянського простору ці додатки застосовують в основному в реактивних паливах і рідше – в дизпаливах. Розробляють їх, зокрема, в Росії і Україні [288]. Додатки такого типу до автомобільних палив описані у поодиноких публікаціях [289–291]. Цим розробкам ще не надають великого значення [5, 6].

Як додатки, що поліпшують мастильні властивості палив, найчастіше рекомендують відомі для використання в мастильних оливах продукти поверхневої дії, що на металі здатні утворювати стійку адсорбційну плівку. Це ПАР з вуглеводневим радикалом C_4 – C_{60} полярними групами, що містять S, N, P, O, деякі метали:

- N і S-гетероцикли – похідні ді- та триазолів та їхніх сірчистих аналогів [292–304];
- похідні фосфорної, фосфористої чи дитіофосфорної кислот (фосфати, дитіофосфати) [305–313];
- органічні сульфідів та полісульфідів [43, 154, 288, 302, 311, 314–337];
- амідні (іміди) та амонійні солі карбонових кислот – сукциніміди, основи Манніха, амідні олеїнової кислоти;
- різні сполуки, що містять групи – OH, CO_2^- , CO_2H , SO_3H , OR, SR – естери жирних кислот і гліколів або гліцерину, карбамати, дитіокарбамати, солі алкенільнтарних кислот, оксіетильовані продукти [1, 174, 288, 296, 301, 304, 311, 324, 325, 338, 339–359];
- полімерні ароматичні сполуки, часто з полярними групами, наприклад заміщені C_1 – C_4 нафталіни, амінонафталіни, аміноіндоли, амінохіноліни тощо [360];
- фторорганічні сполуки, так звані фтортензиди, – солі металів (Na, K, Zn) 1,1-дигідроперфторполіалкілокса- β -кетосульфокислоти [361];
- сполуки, що містять *d*- та *f*-метали (Mo, Cu, V, Cr, Co, Ni, Se) – металоорганічні комплекси, солі чи оксиди металів [362–366] та боровані продукти, що містять амінні, гідроксильні групи [297, 367–369]. Ці додатки застосовують у вигляді розчинів, колоїдних дисперсій, суспензій, емульсій.

Як правило, частка додатків, що поліпшує мастильні властивості палив і не містять металів, становить 0,1–10 %, а комплексів або дисперсій металів – 10^{-3} – 10^{-4} %.

Додатки на основі похідних ді- та триазолів забезпечують паливам протизношувальні та антикорозійні властивості, особливо щодо кольорових металів (Ni). Фосфати та фосфіти й їхні тіоаналоги надають паливу крім протизношувальних ще й антиокиснювальних властивостей. Похідні органічних сульфідів і полісульфідів використовують в основному як протизношувальні та антизадирині додатки. Однак сірчисті та фосфористі сполуки термічно нестабільні, утворюють шкідливі викиди, отруюють каталізатор допалювання викидних газів, тому з екологічних міркувань вони не дуже перспективні. Кисневмісні сполуки – спирти, естери, етери (оксіетильовані продукти) – виявляють антикорозійні щодо чорних металів, протиемульгуювальні властивості, в тому числі й в оксигенатних паливах. Вони знижують тертя і тим самим запобігають зношуванню деталей, зокрема сідла викидного клапана (калійові солі карбонових кислот). Їх додають до палив з низьким вмістом сірки ($\leq 0,2$ %). Як товарні додатки для поліпшення протизношувальних властивостей реактивних палив у Росії застосовують дистильовані нафтеніві кислоти (ГОСТ 13302-77). Фірма "Етил" випускає додатки Hitec-580, Hitec-515, фірма "Сіба" – Irgalube F10, це естери карбонових кислот і гліцерину. Основи Манніха, амідні олеїнової кислоти – добрі протизношувальні та антифрикційні додатки, що зменшують витрати палива, знижують зношування паливних pomp. Ці додатки набули широкого застосування. Полярні ароматичні сполуки рекомендують як протизношувальні додатки до палив з дуже низьким вмістом сірки ($\leq 0,005$ %).

Особливістю фтортензидів є висока стійкість в екстремальних умовах. Це дає змогу використовувати їх як протизношувальні додатки у дуже низьких концентраціях ($\sim 0,005$ %). Комплекси та дисперсії *d*- та *f*-металів і боровані органічні сполуки (спирти, аміни) надають паливам достатніх антифрикційних і протизношувальних властивостей за невисокої концентрації. Солі церію(IV) опріч цього виявляють ще антиокиснювальну та антикорозійну дію.

Часто використовують суміші різних додатків, але їхні синергічні чи антагоністичні властивості ще недостатньо вивчені. Тому дослідження сумісності додатків у паливах досить актуальні [304, 370].

Останнім часом як мастильні додатки крім сполук поверхневої дії рекомендують продукти, що змінюють фізико-хімічні властивості палива. Це високомолекулярні олефінові полімери чи кополімери та їхні функціоналізовані похідні [187, 291, 321, 358, 372–381]. Відомо, що високомолекулярні полімери, зокрема поліізобутилен, знижують турбулентну плинність і можуть бути використані як додатки, які знижують тертя і підвищують пропускну здатність легової ними рідини [371]. Крім того, такі полімери підвищують октанове число бензинів, поліпшують горіння, запобігають утворенню туману палива і зменшують ймовірність

його самозаймання.

Методи оцінювання протизношувальних властивостей палив описані в працях [288, 290, 382], антикорозійні властивості бензинів – в ГОСТ 18597, ASTM D 665 (A, B), DIN 51585 та в праці [70].

5. Антиоксиданти і стабілізатори бензинів

Антиокиснювальні добавки до бензинів застосовують під час виготовлення та зберігання палива з метою запобігання утворенню смол й для стабілізації антидетонаторів аміної природи [5, 383]. Смоли утворюються внаслідок окиснення нестабільних компонентів палива – продуктів термічної переробки нафти: крекінгу, піролізу тощо.

За останні роки не відбулося якісних змін стосовно хімічної структури використовуваних антиоксидантів. Виходячи з класичної схеми механізму окиснювальних процесів у вуглеводнях, розробленої Н. Емануелем, Д. Кнорре, Є. Денисовим, застосовують антиокиснювальні добавки, дія яких детально описана в монографії А. Данилова [5]. В основному це інгібітори радикально-ланцюгового окиснення (просторово екрановані феноли та ароматичні аміни) і продукти, що молекулярно розщеплюють гідроперокси (сульфіди, тіофосфати, деякі аміни). Крім того, щоб запобігти каталітичному впливу металів на окиснення бензинів використовують дезактиватори металів (азометини – шифові основи, тобто продукти взаємодії альдегідів з амінами [384], а також похідні три- й тетрацинів і оксихінолінів).

Як промислові антиоксиданти типу просторово екранованих фенолів найбільш відомі продукти на основі 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенолу та його похідних: Агідол-1, Агідол-9, Агідол-12, ОМИ, Інгізан, Борін, а також суміш моно- і поліфенолів – ФЧ-16, ДСА. Із аміних антиоксидантів найпоширеніші параоксидифеніламін – ПОДФА та N,N-діалкіл-*n*-фенілендіамін [5, 384, 385]. Просторово екрановані феноли й ароматичні аміни стабільні до 150 °С, що відповідає умовам виробництва і зберігання бензину. У баках літаків температура може досягати 200 °С. Тому до реактивних палив потрібні термостабільніші інгібітори [1]. З метою підвищення термостабільності до структури фенольних антиоксидантів вводять триазинові, карбамідні та інші групи [5, 384, 385].

Серед інгібіторів, що молекулярно розщеплюють гідроперокси, зараз найчастіше застосовують фентіазин та його похідні [386] і сполуки аліфатичного нітроксида [387]. Як правило, їх додають разом з антиоксидантами фенольного чи аміного типу. Наприклад, фентіазин рекомендують використовувати разом з трибутилпірокатехіном у співвідношенні від 5 : 95 до 80 : 20.

Дезактиватори металів на основі азометинів найчастіше одержують взаємодією 4-гідрокси-3,5-ди-*трет*-бутилбензальдегіду з відповідними амінами, наприклад етилендіаміном [384].

Оптимальна концентрація антиоксиданта у бензинах становить 0,05–0,1%.

Стандартні методи оцінювання ефективності ґрунтуються на двох підходах: оцінюванні поглинання кисню та визначенні кількості продуктів окиснення [5].

6. Добавки, що знижують випаровування бензинів під час зберігання

У стаціонарних резервуарах відбуваються значні втрати бензину під час його зберігання внаслідок випаровування. Через завдану шкоду довкіллю і постійне зростання цін на нафту ця проблема поступово набуває глобального значення. Це засвідчує те, що поряд з відомими технічними і організаційними заходами: використанням спеціальної "дихальної" арматури, плавучих дахів і понтонів, гелюватих захисних покриттів, газовирівнювальних систем обв'язування резервуарів, зберіганням палива під тиском, зрошуванням резервуарів тощо, в останні роки з метою зменшення втрат бензину від випаровування почали застосовувати фізико-хімічні методи – використання добавок [388, 389]. Так, у військових відомствах Росії розроблені композиції ПАР: фталатів, спиртів, етерів на основі оксидів алкіленів, амонійних солей, що містять фтор. Оптимальна концентрація добавок у бензині становить 0,001–0,01 %. Вважають, що ці добавки на поверхні бензину утворюють структурні об'ємні шари, які перешкоджають інтенсивному випаровуванню. Наведені в працях екологічні розрахунки засвідчують доцільність застосування таких методів зниження втрат бензину.

1. Knapp G.G., *Pat.* 4549882 USA, *Publ.* 29.10. 85.
2. Sung R.L., *Pat.* 4282008 USA, *Publ.* 04.08.81.
3. Sung R.L., *Pat.* 4282007 USA, *Publ.* 04.08.81.
4. Лыков О.П., Вишнякова Т.П., Цыган Л.В., *Моющие присадки к автомобильным топливам*, Москва, ЦНИИТЭнефтехим, 1984.
5. Данилов А.М., *Присадки и добавки. Улучшение экологических характеристик нефтяных топлив*, Москва, Химия, 1996.
6. Башкатова С.Т., *Присадки к дизельным топливам*, Москва, Химия, 1994.
7. Лебедев С.В., Мартинюк М.А., *Нафтопереработка и нефтохимия*, 1998, **1**, 48.
8. Колесников С.И. и др., *Нефтепереработка и нефтехимия*, 1998, **5**, 21–22.
9. Онойченко С.Н., Емельянов В.Е. и др., *Там же*, 2003, **2**, 32.
10. Бочкарь В.Ф., Дубров Ю.В., *Заявка 94028251 RU, Оубл.* 10.05.96.
11. Пантух Б.И., Егоричева С.А., Павлов А.И. и др., *Заявка 94035238 RU, Оубл.* 27.10.98.
12. Шапиро А.Л., Заяшников Е.Н., Мартц Д. и др., *Заявка 95116344 RU, Оубл.* 27.08.97.
13. Капустин В.М., Шапиро А.Л., Емельянов В.Е. и

- др., Заявка 96113312 RU, *Оубл.* 10.11.97.
14. Шапиро А.Л., Сайфуллин Н.Р., Капустин В.М. и др., *Pat.* 2092527 RU, *Оубл.* 10.10.97.
15. Капустин В.М., Ходырев А.А., Емельянов В.Е. и др., Заявка 96113314 RU, *Оубл.* 27.12.97.
16. Beltzer M., Craig R.C., *Pat.* 0257149 EP, *Оубл.* 23.03.88.
17. Судовников А.Д., Никитина Е.Д., Каракуц В.Н. и др., Заявка 93053372 RU, *Оубл.* 27.12.97.
18. Кузнецова Л.С., Аленкин А.В., Миргородская А.В. и др., *Pat.* 2106391 RU, *Оубл.* 10.03.98.
19. Винокуров В.А., Аванесов П.С., Снегоцкий А.Л. и др., *Pat.* 2117690 RU, *Оубл.* 20.08.98.
20. Осман Бурхан., *Дис. ... канд. тех. наук*, Москва, 2001.
21. Трубніков М.М., Заявка 94043153 UA, *Оубл.* 27.04.94.
22. Хальдор Т., *Pat.* 51644 UA, *Оубл.* 16.12.02.
23. Худолій М.М., Заявка 93005566 UA, *Оубл.* 21.07.93.
24. Кузнецова Л.С., Альонкін А.В., Миргородська А.В. та ін., *Pat.* 26011 UA, *Оубл.* 26.02.99.
25. Гафнер В.В., Глинчак С.І., Чахеев В.П. та ін., *Pat.* 56114 UA, *Оубл.* 15.04.03.
26. Худик Б.І., Шуляковський Г.Ф., *Pat.* 35301 UA, *Оубл.* 15.03.01.
27. Шаповалова Т.В., Кравчук В.П., Баженов В.П. та ін., *Pat.* 55879 UA, *Оубл.* 15.04.03.
28. Леонов В.С., Павлій Л.В., Зубілін І.Г. та ін., *Pat.* 4647 UA, *Оубл.* 28.12.94.
29. Єгоров В.В., Кочірко Б.Ф., Лютий С.М. та ін., *Pat.* 53589 UA, *Оубл.* 15.01.03.
30. Озернянський А.Н., *Pat.* 2482 UA, *Оубл.* 15.02.94.
31. Хоценко В.В., Бойко В.В., Приходько О.М., *Pat.* 7276 UA, *Оубл.* 15.09.94.
32. Жихарев Ю.В., Жолнер І.Д., Бойко П.М. та ін., *Pat.* 50465 UA, *Оубл.* 15.10.02.
33. Томін Є.Ф., Мельник В.П., Середа Є.І. та ін., *Pat.* 47349 UA, *Оубл.* 17.06.02.
34. Щєбликін І.І., *Pat.* 22675 UA, *Оубл.* 07.04.98.
35. Войтенко Б.І., Рубчевський В.М., Чернишов Ю.О. та ін., *Pat.* 22627 UA, *Оубл.* 30.04.99.
36. Іллічов А.О., Іллічов Д.А., Іллічов О.А. та ін., *Pat.* 94011709 UA, *Оубл.* 03.01.94.
37. Гафнер В.В., Глинчак С.І., Чахеев В.П. та ін., *Pat.* 57527 UA, *Оубл.* 16.06.03.
38. Рудь О.С., Бутерлей Л.І., Борисенко О.Л. та ін., *Pat.* 32265 UA, *Оубл.* 15.12.00.
39. Бойко П.М., Жолнер І.Д., Калетнік Г.М. та ін., *Pat.* 29365 UA, *Оубл.* 15.05.03.
40. Терентьев Г.А., Тюков В.М., Смаль Ф.В., *Моторные топлива из альтернативных сырьевых ресурсов*, Москва, Химия, 1989.
41. Емельянов В.Е., Макаров О.К., Квардаков С.С., *Материалы VIII Междунар. симп. по спирт. топливам*, Токио, 1988.
42. Данилов А.М., Каминский Э.Ф., Хавкин В.А., *Рос. хим. журн.*, 2003, **47** (6), 4.
43. Krull M.Dr., Reimann W.Dr., *Pat.* 1134274 EP, *Publ.* 19.09.01.
44. Davis M.E., *Pat.* 4599088 USA, *Publ.* 04.07.86.
45. Davis M.E., *Pat.* 4565548 USA, *Publ.* 21.01.86.
46. Davis M.E., Sung R.I., *Pat.* 4608057 USA, *Publ.* 26.08.86.
47. Davis M.E., Sung R.I et al., *Pat.* 4568354 USA, *Publ.* 04.02.86.
48. Globus A.R., *Pat.* 4328004 USA, *Publ.* 04.07.86.
49. Sweeney W.M., *Pat.* 4395267 USA, *Publ.* 26.07.83.
50. Smith H.A., *Pat.* 4394133 USA, *Publ.* 19.07.83.
51. Baker A.S., *Pat.* 4509950 USA, *Publ.* 09.04.85.
52. Bove F.S., Herbstman S., *Pat.* 4207076 USA, *Publ.* 10.06.86.
53. А.с. СССР № 1225849 (1986). *БИ*, 1992. № 15.
54. Moncrieff I.D., *Pat.* 83/00344 WO, *Publ.* 03.02.83.
55. Маврин В.Ю., Коваленко А.П., Климентова Г.Ю. и др., *Pat.* 2203927 RU, *Оубл.* 10.05.03.
56. Dom G.K., Gilbert H.A., *Pat.* 4806129 USA, *Publ.* 21.02.89.
57. Neves A.M., *Pat.* 4333739 USA, *Publ.* 08.06.82.
58. Montgomery F.E., Short J.E., Weaver W.J., *Pat.* 4333737 USA, *Publ.* 08.06.82.
59. Mekonen K., *Pat.* 4877414 USA, *Publ.* 31.10.89.
60. Forbrs A.D., *Pat.* 2114596 GB, *Publ.* 24.08.83.
61. Baker A.S., *Pat.* 4504276 USA, *Publ.* 12.03.85.
62. Онойченко С.Н., Емельянов В.Е. и др., *Труды междунар. науч.-практ. конф. "Новые топлива с присадками"* С-Петербург, 2002, 273–275.
63. Feuerman A.I., *Pat.* 4158551 USA, *Publ.* 19.06.79.
64. Davis M.E., Sung R.L., *Pat.* 4568355 USA, *Publ.* 04.02.86.
65. Schieler L., *Pat.* 3509407 DE, *Publ.* 27.03.86.
66. Sung R.L., Kaufman B.J., Sweeney W.M., *Pat.* 4435186 USA, *Publ.* 06.03.84.
67. Kaufman B.J., Sung R.L., Sweeney W.M., *Pat.* 4416667 USA, *Publ.* 22.11.83.
68. Berlowitz P.J., Wittenbrink R.J., Cook B.R., *Pat.* 6017372 USA, *Publ.* 25.01.00.
69. Berlowitz P.J., Wittenbrink R. J., *Pat.* 9835000 WO, *Publ.* 13.08.98.
70. Клокова И.В., Климова Т.А., Выдриган О.В., *Труды междунар. науч.-практ. конф. "Новые топлива с присадками"*, С-Петербург, 2002, 269–272.
71. Клокова И.В., Емельянов В.Е., *Нефтепереработка и нефтехимия*, 2001, **8**, 17–20.
72. Perilstein W.L., *Pat.* 4426208 USA, *Publ.* 17.01.84.
73. Davis M.E., Dille K.L., *Pat.* 4305730 USA, *Publ.* 15.12.81.
74. Weidig C.F., *Pat.* 4440545 USA, *Publ.* 03.04.84. .
75. Crawford C.L., *Pat.* 4431430 USA, *Publ.* 27.07.82.
76. Knapp G.G., *Pat.* 4531948 USA, *Publ.* 30.07.85.
77. Schieler L., *Pat.* 4668245 USA, *Publ.* 26.05.87.

78. Schieler L., Pat. 3515567 DE, *Publ.* 07.11.85.
79. Танатаров М.А., Ахметов А.Ф. и др., *Производство неэтилированных бензинов*, Темат. обзор, Москва, ЦНИИТЭнефтехим, 1981.
80. По материалам журн. Oil & Gas, *Мир нефтепродуктов*, 2000, **3**, 19.
81. Лернер М.О., *Химические регуляторы горения моторных топлив*, Москва, Химия, 1979.
82. Твердохлебов В.П., Сачивко А.В. и др., *Труды междунар. науч.-практ. конф. "Новые топлива с присадками"*, С-Петербург, 2002, 66–75.
83. Емельянов В.Е., Симоненко Л.С., Скворцов В.Н., *Нефтепереработка и нефтехимия*, 2001, **12**, 8.
84. Shag K.P., Guttman H.J., Preuss A.W. et al., *SAE Techn. Pap. Ser.*, 1990, № 900154.
85. Lorke H., Ulm K., Dr., *Pat.* 050289 EP, *Publ.* 28.04.82.
86. Somasundaram G., Sunavala P.D., *Fuel*, 1989, **68**, 931–927.
87. Барсуков А.В., Бражников В.А., Зиновьев О.И. и др., *Заявка* 93029596 RU, *Publ.* 27.01.96.
88. Барсуков А.В., Лебедев С.Р., Никитина Е.А. и др., *Pat.* 2099395 RU, *Оубл.* 20.12.97.
89. Никитина Е.А., Емельянов В.Е. и др., *Труды междунар. науч.-практ. конф. "Новые топлива с присадками"*, С-Петербург, 2002, 94–96.
90. Демьяненко Е.А., Сачивко А.В., Твердохлебов В.П. и др., *Химия и технология топлив и масел*, 1993, **6**, 3–5.
91. Shug K.P., Guttman H.J., ReUSAs A.W., *SAE Techn. Pap. Ser.*, 1990, N 900154.
92. Hurley R.G., Watkins W.L.H., Griffiths R.C., *SAE Techn. Pap. Ser.*, 1989, N 898582, 1–11.
93. Hammeri R.N., Korniski T.J., Weir E. et al., *SAE Techn. Pap. Ser.*, 1991, N 912436, 1–13.
94. Lenane D.L., *SAE Techn. Pap. Ser.*, 1990, № 902097, 196.
95. Утробин А.Н., Митин Н.А., Емельянов В.Е. и др., *Pat.* 2132359 RU, *Оубл.* 27.06.99.
96. Croudace M.C., *Pat.* 4444565 USA, *Publ.* 24.04.84
97. Niebylski L.M., *Pat.* 4191536 USA, *Publ.* 04.03.80.
98. Graiff L.B., Laity J.L., *Pat.* 4437436 USA, *Publ.* 20.03.84.
99. Демьяненко Е.А., Твердохлебов В.П., Карибов А.К. и др., *Pat.* 2061736 RU, *Оубл.* 10.06.96.
100. Ходырев А.А., Баженов В.П., Морошкин Ю.Г. и др., *Pat.* 2137814 RU, *Оубл.* 23.02.99.
101. Croudace M.C., *Pat.* 4525174 USA, *Publ.* 25.06.85.
102. Brass S., Croudace M.C., Wusz T., *Pat.* 4612880 USA, *Publ.* 23.09.86.
103. Niebylski L.M., *Pat.* 4266946 USA, *Publ.* 12.05.81.
104. Valdespino J.M., *Pat.* 4750453 USA, *Publ.* 14.06.88.
105. Lavens T.R., Corrigan F.R., Shott R.L. et al., *Pat.* 4673414 USA, *Publ.* 16.06.87.
106. Скачков А.Н., Лебедев С.Р., Сыркин В.Г. и др., *Pat.* 2138540 RU, *Оубл.* 27.09.99.
107. Ковтун Г.А. и др., *Нефтепереработка и нефтехимия*, 1983, **6**, 15–18.
108. Ковтун Г.А., Талисман Е.А., Горбунов М.В., *Там же*, 1990, **39**, 66–68; 1991, **40**, 16–20.
109. Nelson Jr.O.L., Nelson M.L., *Pat.* 4673411 USA, *Publ.* 16.11.87.
110. Cahill P.J., Satek L.C., *Pat.* 279090 EP, *Publ.* 24.08.88.
111. Cahill P.J., Satek L.C., *Pat.* 4647293 USA, *Publ.* 03.03.87.
112. Коган Б.И., *Литий, области освоенного и возможного применения*, Москва, ВИНТИ, 1960.
113. Маврин В.Ю., Гаврилов В.И. и др., *Научные исследования высшей школы в области химии и химических продуктов: Менделеевский сб. науч. тр.*, Москва, РХТУ, 2001, **179**, 95.
114. Маврин В.Ю., Красноперов В.А. и др., *Химия и технология топлив и масел*, 2001, **6**, 27.
115. Маврин В.Ю., Красноперов В.А. и др., *Нефтепереработка и нефтехимия*, 2001, **11**, 15.
116. Коваленко А.П., Маврин В.Ю. и др., *Труды междунар. науч.-практ. конф. "Новые топлива с присадками"*, С-Петербург, 2002, 180.
117. Захарова Э.Л. и др., *Химия и технология топлив и масел*, 1994, **2**, 35–38.
118. Каминский Э.Ф., Чернакова Г.Н., *Там же*, 1997, **1**, 14.
119. Батрин Ю.Д., Рудакова Т.В. и др., *Нефтепереработка и нефтехимия*, 1999, **9**, 23.
120. Forde R.M., Ahmadi M.R., Cherpeck R.E., *Pat.* 6136051 USA, *Publ.* 24.10.00.
121. Григорьев А.А., Киселев В.П., Киселев Ю.В., *Химия и технология топлив и масел*, 2003, **1/2**, 68.
122. Шехтер Ю.Н., Крейн С.Э., Тетерина Л.Н., *Маслорастворимые поверхностно-активные вещества*, Москва, Химия, 1978.
123. Симоненко Л.С., Певзнер Н.С., Корсакова И.С. и др., *Химия и технология топлив и масел*, 1992, **7**, 30–31.
124. Лыков О.П., *Там же*, 1992, **1**, 16.
125. Bonazza B.R., Schiff S., *Pat.* 4230588 USA, *Publ.* 28.10.80.
126. Gutierrez A., Lundberg R.D., *Pat.* 5034018 USA, *Publ.* 23.07.91.
127. Hilbrans H., Rao C., *Pat.* 4447261 USA, *Publ.* 08.05.84.
128. Cummings W.M., *Pat.* 4144034 USA, *Publ.* 13.03.79.
129. Sung R.L., *Pat.* 4659337 USA, *Publ.* 21.04.87.
130. Herbstman S., Dorn P., *Pat.* 4290778 USA, *Publ.* 22.09.81.
131. Herbstman S., Dorn P., *Pat.* 4207079 USA, *Publ.* 10.06.80.

132. Duelli Heinz, *Pat.* 4919105 USA, *Publ.* 24.04.90.
133. Herbstman S., Dorn P., *Pat.* 4321062 USA, *Publ.* 23.03.82.
134. Piotrowski A.B., *Pat.* 4292046 USA, *Publ.* 27.09.81.
135. Small V.R., Le Coent J-L., Polhaar G. J. et al., *Pat.* 6235688 USA, *Publ.* 22.05.01.
136. Schlicht R.C., Levin M.D., Herbstman S. et al., *Pat.* 4729769 USA, *Publ.* 08.03.88.
137. Machleder W.H., Bollinger J.M., *Pat.* 4147641 USA, *Publ.* 03.04.79.
138. Vartanian P.F., Ippolito A.L., *Pat.* 4179271 USA, *Publ.* 18.12.79.
139. Kaufman B.J., *Pat.* 4490155 USA, *Publ.* 25.12.84.
140. *Мир нефтенпродуктов*, 2003, **1**, 55.
141. Croudace M.C., Wusz T., Brass S., *Pat.* 4844717 USA, *Publ.* 04.07.89.
142. Abramo G.P., Trewella J.C., *Pat.* 376578 EP, *Publ.* 04.07.90.
143. *Pat.* 1486144 GB, *Publ.* 21.09.77.
144. Chloupek F.J., Chao T.S., *Pat.* 4039300 USA, *Publ.* 02.08.77.
145. Cherpeck R.E., *Pat.* 5393309 USA, *Publ.* 28.02.95.
146. Blackborow J.R., Clarke M.J., *Pat.* 565285 EP, *Publ.* 13.10.93.
147. Sung R., Lu-Dai Dr, *Pat.* 0208978 EP, *Publ.* 21.01.87.
148. Мухортов И.В., Лаврик А.А., *Pat.* 2155212 RU, *Опубли.* 27.08.00.
149. Daly D.T., *Pat.* 5873917 USA, *Publ.* 23.02.99.
150. Daly D.T., *Pat.* 6136052 USA, *Publ.* 24.10.00.
151. Childs M.E., *Pat.* 4295860 USA, *Publ.* 20.10.81.
152. Udelhofen J.H., Watson R.W., *Pat.* 4231759 USA, *Publ.* 04.11.80.
153. Henly T.J., *Pat.* 6270539 USA, *Publ.* 07.08.01.
154. McLean G., *Pat.* 6277158 USA, *Publ.* 21.08.01.
155. *Pat.* 1587949 GB, *Publ.* 15.04.81.
156. Cherpeck R.E., *Pat.* 6165236 USA, *Publ.* 26.12.00.
157. Томас Ю., Шрайер П., Оппенлэндер К. и др., *Pat.* 2112014 RU, *Опубли.* 27.05.98.
158. Farmer R.F., Franklin R., Kanakia M. et al., *Pat.* 5964907 USA, *Publ.* 12.10.99.
159. Cohen C., Sillion B., *Pat.* 4159898 USA, *Publ.* 03.07.79.
160. Jolley S., *Pat.* 9002782 WO, *Publ.* 22.03.90.
161. Schilowitz A.M., More I., *Pat.* 9507960 WO, *Publ.* 23.03.95.
162. Cherpeck R.E., *Pat.* 5865861 USA, *Publ.* 02.02.99.
163. Lin J-J., Wang P.C., Weaver S.L., *Pat.* 5507843 USA, *Publ.* 16.04.96.
164. Thomas J., Schreyer P., Oppenlaender K. et al., *Pat.* 6267791 USA, *Publ.* 31.07.01.
165. Jones E.T., *Pat.* 6183525 USA, *Publ.* 06.02.01.
166. Lemaire J., Petta D., Touret O., *Pat.* 6093223 USA, *Publ.* 25.07.00.
167. Morris J.E., Ahmadi M.R., *Pat.* 6071319 USA, *Publ.* 06.06.00.
168. Ярмолюк Б.М., Береза Л.И., *Нафт. и газ. пром-сть*, 2000, **2**, 50–53.
169. Vardi J., Zimmermann A. A., *Pat.* 0234753 EP, *Publ.* 02.09.87.
170. Machleder W.H., Bollinger J.M., *Pat.* 4134846 USA, *Publ.* 16.01.79.
171. Lilburn J.E., *Pat.* 4274837 USA, *Publ.* 23. 06.81.
172. Wilson D.A., Wilson W.W., *Pat.* 4459241 USA, *Publ.* 10.07.84.
173. Su W.-Y., *Pat.* 952204 EP, *Publ.* 27.10.99.
174. Ahmed I., *Pat.* 6183524 USA, *Publ.* 06.02.01.
175. Ahmed I., *Pat.* 6074445 USA, *Publ.* 13.06.00.
176. Su W-Y., Herbstman S., Russo J.M., *Pat.* 5203879 USA, *Publ.* 20.04.93.
177. Childs M.E., *Pat.* 4353711 USA, *Publ.* 12.10.82.
178. Machleder W.H., Bollinger J.M., *Pat.* 4259086 USA, *Publ.* 31.03.81.
179. Mohr J., Dr., Oppenlaender K., Dr., *Pat.* 0464489 EP, *Publ.* 08.01.92.
180. Mohr J., Dr., Oppenlaender K., Dr., *Pat.* 4020664 DE, *Publ.* 02.01.92.
181. Oppenlaender K., Dr., Wegner B., Dr., *Pat.* 4000539 DE, *Publ.* 11.07.91.
182. Abramo G.P., Trewella J.C., *Pat.* 376563 EP, *Publ.* 04.07.90.
183. Houser K.R., *Pat.* 6117197 USA, *Publ.* 12.09.00.
184. Wolak T.J., Lange R.M., *Pat.* 5912189 USA, *Publ.* 15.06.99.
185. Cherpeck R.E., *Pat.* 5916825 USA, *Publ.* 29.06.99.
186. Campbell C.B., *Pat.* 4604103 USA, *Publ.* 05.08.86.
187. Trippe J.C., Hadermann A.F., Cole J.A., *Pat.* 5906665 USA, *Publ.* 25.05.99.
188. Malfer D.J., Colucci W.J., *Pat.* 6048373 USA, *Publ.* 11.04.00.
189. Lu-Dai S.R., *Pat.* 0327097 EP, *Publ.* 09.08.89.
190. Cardis A.B., Goyal A.K., Shanholtz C.E. et al., *Pat.* 5264004 USA, *Publ.* 23.11.93.
191. Karol A., *Pat.* 4501597 USA, *Publ.* 26.02.85.
192. Herbstman S., Virk K.S., Nalesnik T. E. et al., *Pat.* 5039307 USA, *Publ.* 13.08.91.
193. Hansen J.D., Hansen M.F., *Pat.* 5039249 USA, *Publ.* 13.08.91.
194. Lewis R.A., Honnen L.R., *Pat.* 4191537 USA, *Publ.* 04.03.80.
195. Cherpeck R.E., *Pat.* 5618320 USA, *Publ.* 08.04.97.
196. Cherpeck R.E., Morris J.E., Ahmadi M.R., *Pat.* 5749929 USA, *Publ.* 12.05.98.
197. Cherpeck R.E., Morris J. E., *Pat.* 9743357 WO, *Publ.* 20.11.97.
198. Guenther W., Oppenlaender K., *Pat.* 19830818

- DE, *Publ.* 13.01.00.
199. Rath H.P., Mach H., Oppenlaender K. et al., *Pat.* 5112364 USA, *Publ.* 12.05.92.
200. Cherpeck R.E., *Pat.* 5709720 USA, *Publ.* 20.01.98.
201. Buckley III., Thomas F., *Pat.* 4975096 USA, *Publ.* 04.12.90.
202. Cherpeck R.E., *Pat.* 5709719 USA, *Publ.* 20.01.98
203. Russo J.M., DeRosa T.F., Kaufman B. J., *Pat.* 5527364 USA, *Publ.* 18.06.96.
204. Cherpeck R.E., *Pat.* 5462567 USA, *Publ.* 31.10.95.
205. Cherpeck R.E., *Pat.* 5516342 USA, *Publ.* 14.05.96.
206. Moreton D.J., *Pat.* 9932585 WO, *Publ.* 01.07.97.
207. Andress Jr.H.J., *Pat.* 4240803 USA, *Publ.* 23.12.80.
208. Franz D., Kummer R., Mach H. et al., *Pat.* 4859210 USA, *Publ.* 22.08.89.
209. Ansarie M.H., Cherpeck R.E., Chevalier R., *Pat.* 5405418 USA, *Publ.* 11.04.95.
210. Montagne X., Touet R., *Pat.* 2633637 FR, *Publ.* 05.01.90.
211. Cherpeck R.E., *Pat.* 6258133 USA, *Publ.* 10.07.01.
212. Lin J-J., Su I-F., Lin K-H. et al., *Pat.* 6270540 USA, *Publ.* 07.08.01.
213. Lin J-J., Weaver S.L., *Pat.* 5507844 USA, *Publ.* 16.04.96.
214. Cherpeck R.E., *Pat.* 6221116 USA, *Publ.* 24.04.01.
215. Kief H., Hoelderich W., *Pat.* 19920270 DE, *Publ.* 09.11.00.
216. Malfer D.J., Cunningham L.J., *Pat.* 5697988 USA, *Publ.* 16.12.97.
217. Nelson K.D., *Pat.* 5942014 USA, *Publ.* 24.08.99.
218. Lin J.J., Macias J.R., *Pat.* 9816599 WO, *Publ.* 23.04.98.
219. Arters D., Daly D.T., Jackson M.M., *Pat.* 6193767 USA, *Publ.* 27.02.01.
220. Malfer D.J., Cunningham L.J., *Pat.* 647700 EP, *Publ.* 12.04.95.
221. Sakakibara T., Hasegava Y., *Pat.* 654524 EP, *Publ.* 24.05.95.
222. Эдуардс Ч.Л., *Pat.* 2158751 RU, *Оубл.* 10.11.96.
223. Edwards C.L., *Pat.* 726380 AU, *Publ.* 02.11.00.
224. Johnson T.H., *Pat.* 5196035 USA, *Publ.* 23.03.93.
225. Delfords B., Joly S., *Pat.* 1076086 EP, *Publ.* 14.02.01.
226. Emert J., Schlosberg R.H., Gindelberger D.E. et al., *Pat.* 6066605 USA, *Publ.* 23.05.00.
227. Cherpeck R.E., Kramer J.D., *Pat.* 6033446 USA, *Publ.* 07.03.00.
228. Radley P.M., Sneddon A., *Pat.* 2353803 GB, *Publ.* 07.03.01.
229. Germanaud L., Raoult G., Eber D., *Pat.* 6083287 USA, *Publ.* 04.07.00.
230. Cherpeck R.E., *Pat.* 6039773 USA, *Publ.* 21.03.00.
231. Su W-Y., *Pat.* 6210452 USA, *Publ.* 03.04.01.
232. Lin J.J., Macias J.R., *Pat.* 721686 AU, *Publ.* 13.07.00.
233. Moreton D.J., *Pat.* 6117198 USA, *Publ.* 12.09.00.
234. Thielebeule W.Dr., Finnman P.Dr., *Pat.* 4234032 DE, *Publ.* 14.04.94.
235. Cherpeck R.E., *Pat.* 5399178 USA, *Publ.* 21.03.95.
236. Lin J.J., Macias J.R., *Pat.* 6312481 USA, *Publ.* 06.11.01.
237. Yun H-ki, Kim J-j., Yeom Y-h. , Kim Il-s. et al., *Pat.* 6090170 USA, *Publ.* 18.07.00.
238. Tack R.D., More I., *Pat.* 0343981 EP, *Publ.* 29.11.89.
239. Cherpeck R.E., *Pat.* 5954843 USA, *Publ.* 21.09.99.
240. Топільницький П.І., Гайванович В.І., Шищак О.В., *Проблеми виробництва реформуваного бензину*, Львів, 1998.
241. Croudace M.C., Wusz T., Brass S.G., *Pat.* 4699629 USA, *Publ.* 13.10.87.
242. Pudelski J.K., *Pat.* 6030929 USA, *Publ.* 29.02.00.
243. Nahazato M., Hirano S., *Pat.* 1019466 EP, *Publ.* 19.07.00.
244. Vrahopoulov E.P., Johnston J.E., *Pat.* 948586 EP, *Publ.* 13.10.99.
245. Croudace M.C., Wusz T., Brass S., *Pat.* 4743273 USA, *Publ.* 10.05.88.
246. Kanaki M.D., Franklin R., Steichen D. et al., *Pat.* 6013115 USA, *Publ.* 11.02.00
247. McAttee R.J., *Pat.* 6179885 USA, *Publ.* 30.01.01.
248. Vrahopoulov E.P., Schlosberg R.H., *Pat.* 946682 EP, *Publ.* 06.10.99.
249. Ukai K., Harada T., *Pat.* 9904818 WO, *Publ.* 04.02.99.
250. Wilkes M.F., *Міжн. наук.-техн. конф. "Розробка, виробництво та застосування мастильних матеріалів"*, Бердянськ, 2000, 35.
251. Kaneko S., Yamaoka S., Mizuno M. et al., *Pat.* 4401499 USA, *Publ.* 30.08.83.
252. Schlicht R.C., Levin M.D., Herbstman S. et al., *Pat.* 4729769 USA, *Publ.* 08.03.88.
253. Тенденции 2002. Infineum, Москва, 26.11.02.
254. Graiff L.B., *Pat.* 0062940 EP, *Publ.* 20.10.82.
255. Graiff L.B., *Pat.* 4357148 USA, *Publ.* 02.11.82.
256. Frost, Jr.K.A., *Pat.* 4217111 USA, *Publ.* 12.08.80.
257. Buckley T., *Pat.* 9002785 WO, *Publ.* 33.03.90.
258. Barr D., Cook S.L., Richards P.J., *Pat.* 5912190 USA, *Publ.* 15.06.99.
259. Cunningham L.J., Brennan T., *Pat.* 5279626 USA, *Publ.* 18.01.94.
260. Данилов А.М., *Нефтепереработка. и нефтехимия*, 2002, 8, 32.

261. Гордон А., Форд Р., *Спутник химика*, Москва, Мир, 1976.
262. Feldman N., *Pat.* 0266193 EP, *Publ.* 04.05.88.
263. Караулов А.К., Худолий Н.Н., *Автомобильные топлива – бензины и дизельные. Справочник*, Киев, Радуга, 1999.
264. Croudace M.C., Wusz T., Brass S.G., *Pat.* 4773916 USA, *Publ.* 27.09.88.
265. Powers W.J., Powers I., Matthews L.-A., *Pat.* 0411811 EP, *Publ.* 01.02.91.
266. Croudace M.C., Wusz T., Brass S.G., *Pat.* 5211721 USA, *Publ.* 27.09.88.
267. Lu-Dai S.R., Daly D.T., *Pat.* 444770 EP, *Publ.* 04.09.91.
268. Sung R.L., Davis M.E., *Pat.* 4548616 USA, *Publ.* 22.10.85.
269. Sabourin E.T., Buckley T.F., Campbell C.B. et al., *Pat.* 6368370 USA, *Publ.* 09.04.02.
270. Marr W.D., *Pat.* 6102975 USA, *Publ.* 15.08.00.
271. Cherpeck R.E., *Pat.* 6352566 USA, *Publ.* 05.03.02.
272. Караулов А.К., Худолий Н.Н., *Автомобильные масла – моторные и трансмиссионные. Справочник*. Киев, Радуга, 2000.
273. Серковская Г.С., *Химия и технология топлив и масел*, 1996, **10**, 39–45.
274. Коніло П.Н., Шело В.В., *Хім. пром-сть України*, 1999, **5**, 58–60.
275. Graiff L. B., Kiovisky, *Pat.* 4435187 USA, *Publ.* 06.03.84.
276. Ашкинази Л.А., Перекалов В.С., Седов В.М. и др., *Pat.* 2158289 RU, *Опубл.* 27.10.00.
277. *Pat.* 19918764 DE, *Publ.* 22.03.01.
278. Williamson I., Hazel C.J., *Pat.* 2361932 GB, *Publ.* 07.11.01.
279. Jakob C.P., Bahr C., Schwahn H. et al., *Pat.* 6312480 USA, *Publ.* 06.11.01.
280. Sung R.L.-D., *Pat.* 4981493 USA, *Publ.* 01.01.91.
281. Su W.-Y., *Pat.* 1268714 EP, *Publ.* 02.01.03.
282. Емельянов Е.В., Кюрегян С.К., Рудяк К.Б., *Химия и технология топлив и масел*, 1981, **8**, 40–42.
283. Berlin A.J., Wright R.H., *Pat.* 6306185 USA, *Publ.* 23.10.01.
284. *Ужесточение стандартов качества моторных топлив в мире и пути решения возникающих проблем (Информационно-аналитический материал)*, Москва, ОАО ЦНИИТЭнефтехим, 2001.
285. Евдокимов А.Ю., Фукс И.Г., Шабалина Т.Н. и др., *Смазочные материалы и проблемы экологии*, Москва, Нефть и газ, РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2000.
286. Wilk M.A., Abraham W.D., Dohner B.R., *SAE Paper*, 961914, 1996.
287. Клокова И.В., Климова Т.А., *Труды междунар. науч.-практ. конф. "Новые топлива с присадками"*, С-Петербург, 2002, 269–271.
288. Спиркин В.Г., Мурашов С.В., *Химия и технология топлив и масел*, 1999, **3**, 29–30.
289. Vrahopoulov E.P., Schlosberg R.H., *Pat.* 9811178 WO, *Publ.* 19.03.98.
290. Bovington C., Caprotti R., Meger K., Spiker H.A., *Tribotest*, 1995, **2**, 2–6.
291. Krull M., Kupetz M., *Pat.* 1200539 EP, *Publ.* 02.05.02.
292. Poirier M.A., *Pat.* 5888255 USA, *Publ.* 30.03.99.
293. Farnig L.O., Goyal A. K., *Pat.* 9606903 WO, *Publ.* 07.03.96.
294. Farnig L.O., Horodysky A.G. et al., *Pat.* 5529706 USA, *Publ.* 25.06.96.
295. Wolf J.P., *Pat.* 5714442 USA, *Publ.* 03.02.98.
296. Farnig L.O., Horodysky A.G., Poole R.J., *Pat.* 5578556 USA, *Publ.* 26.11.96.
297. Farnig L.O., Horodysky A.G., Olszewski W.F., *Pat.* 5137649 USA, *Publ.* 11.08.92.
298. Cardis A.B., Shanholtz C.E., *Pat.* 9409093 WO, *Publ.* 28.04.94.
299. Hsu S.Y., Horodysky A.G., *Pat.* 5217502 USA, *Publ.* 08.06.93.
300. Karol T.J., *Pat.* 4795479 USA, *Publ.* 03.01.89.
301. Cardis A.B., Shanholtz C.E., *Pat.* 5183475 USA, *Publ.* 02.02.93.
302. Colclough T., *Pat.* 4104179 USA, *Publ.* 01.08.78.
303. Blain D.A., Horodysky A.G., Poole R.J., *Pat.* 5496382 USA, *Publ.* 05.03.96.
304. Данилов А.М., *Химия и технология топлив и масел*, 1998, **5**, 14–15.
305. Placek D.G., *Pat.* 9616143 WO, *Publ.* 30.05.96.
306. Мальшова Т.Г., Гонор А.А., Большакова В.Ф. и др., *Авт. св. СССР* 973595, *Опубл.* 15.11.82.
307. Placek D.G., *Pat.* 5630852 USA, *Publ.* 20.05.97.
308. Mulqueen S.C., *Pat.* 116257 WO, *Publ.* 08.03.01.
309. Mulqueen S.C., Vinsent M., *Pat.* 2347433 GB, *Publ.* 06.09.00.
310. Vinsent M., Mulqueen S., *Pat.* 2361011 GB, *Publ.* 10.10.01.
311. Horodysky A.G., Kremer R.A., *Pat.* 5955404 USA, *Publ.* 21.09.99.
312. Sung R.L., Sweeney W.M., *Pat.* 4365972 USA, *Publ.* 28.12.82.
313. Addagarla S., Callis G.E., *Pat.* 6040279 USA, *Publ.* 21.03.00.
314. Rockenfeller U., *Pat.* 5529709 USA, *Publ.* 25.06.96.
315. Davis B.T., Retzloff J.B., *Pat.* 4236898 USA, *Publ.* 02.12.80.
316. Cardis A.B., *Pat.* 4929253 USA, *Publ.* 29.05.90.
317. Johnson D.E., Horodysky A.G., *Pat.* 9200367 WO, *Publ.* 09.01.92.
318. Quigley R., Jeffrey G.C., *Pat.* 6086645 USA, *Publ.* 11.07.00.
319. Caprotti R., Le Deore C., *Pat.* 6293976 USA, *Publ.* 25.09.01.

320. Caprotti R., Le Deore C., *Pat.* 6284008 USA, *Publ.* 04.09.01.
321. Krull M., *Pat.* 19816797 DE, *Publ.* 21.10.99.
322. Mclean G., *Pat.* 829527 EP, *Publ.* 18.03.98.
323. Braid M., Horodysky A., *Pat.* 4867752 USA, *Publ.* 19.09.89.
324. Stoldt S.H., Jolley S.T., Walsh R.H., *Pat.* 4781730 USA, *Publ.* 01.11.88.
325. Malec R.E., *Pat.* 4204481 USA, *Publ.* 27.05.80.
326. Shubkin R.L., *Pat.* 4243538 USA, *Publ.* 06.01.81.
327. Kaufman R.Y. et al., *Pat.* 4459132 USA, *Publ.* 10.07.84.
328. Horodysky A.G., *Pat.* 4808196 USA, *Publ.* 28.02.89.
329. Papay A.G., O'Brien J.P., *Pat.* 4325827 USA, *Publ.* 20.04.82.
330. Papay A.G., O'Brien J.P., *Pat.* 4237020 USA, *Publ.* 02.12.80.
331. Oumar-Mahamat H., Carey J.T., *Pat.* 5858029 USA, *Publ.* 12.01.99.
332. Loper J.T., Quigley R., Henly T.J., *Pat.* 6176886 USA, *Publ.* 23.01.01.
333. Gamblin A., Cezarino V., Hewett R.H. et al., *Pat.* 5962370 USA, *Publ.* 05.10.99.
334. Quigley R., *Pat.* 6001141 USA, *Publ.* 14.12.99.
335. Cunningham L.J., Zahalka T.L., *Pat.* 5514190 USA, *Publ.* 07.05.96.
336. Horodysky A.G., *Pat.* 4566879 USA, *Publ.* 28.01.86.
337. Farnig L.O., Horodysky A.G., Nipe R.N., *Pat.* 5514189 USA, *Publ.* 07.05.96.
338. Dillworth B., Caprotti R., *Pat.* 6280488 USA, *Publ.* 28.08.01.
339. Phillips T.A., *Pat.* 0167358 EP, *Publ.* 08.01.86.
340. Weidig C.F., *Pat.* 4448586 USA, *Publ.* 15.05.84.
341. Horodysky A.G. et al., *Pat.* 4816037 USA, *Publ.* 28.03.89.
342. Craig R.C., Panzer J., Wisotsky M.J. et al., *Pat.* 4609376 USA, *Publ.* 02.09.86.
343. Sung R.L., Crawford W.C., *Pat.* 4609377 USA, *Publ.* 02.09.86.
344. Horodysky A.G., *Pat.* 4581039 USA, *Publ.* 08.04.86.
345. Hsu S-Y, Horodysky A.G., *Pat.* 5215549 USA, *Publ.* 01.06.93.
346. Davis B.T., *Pat.* 4177768 USA, *Publ.* 11.12.79.
347. Hillion G., Marchand P., *Pat.* 2752850 Fr, *Publ.* 06.03.98.
348. Sung R.L., *Pat.* 4551152 USA, *Publ.* 05.11.85.
349. Malec R.E., *Pat.* 4208190 USA, *Publ.* 17.06.80.
350. Karol T.J., Sung R.L., *Pat.* 4566878 USA, *Publ.* 28.01.86.
351. Perilstein W.L., *Pat.* 4185594 USA, *Publ.* 29.01.80.
352. Peter-Hoblyn J.D., Valentine J.M., Dubin L., *Pat.* 5743922 USA, *Publ.* 28.04.98.
353. Davies B.W., Carpotti R., *Pat.* 9618708 WO, *Publ.* 20.06.96.
354. Davies B.W., Carpotti R., *Pat.* 9618707 WO, *Publ.* 20.06.96.
355. Carey J.T., Oumar-Mahamat H., *Pat.* 5863302 USA, *Publ.* 26.01.99.
356. Winans E.D., Ryer J., Gutierrez A., Shaub H., *Pat.* 4209411 USA, *Publ.* 24.06.80.
357. Ball K.F., Bostick J.G., Brennan T.J., *Pat.* 58912031 USA, *Publ.* 06.04.99.
358. Weers J.J., Cappel Jr.W.J., Gentry D.R. et al., *Pat.* 6129772 USA, *Publ.* 10.10.00.
359. Krull M.Dr., Reimann W.Dr., *Pat.* 1209216 EP, *Publ.* 29.05.02
360. Caprott R., Le Deore C., *Pat.* 6277159 USA, *Publ.* 21.08.01.
361. Елеев А.Ф., Ермакова И.Ю., Здоров Ю.П. и др., *Pat.* 2206605 RU, *Опубли.* 18.03.2002.
362. Coupland K., Smith C., Salva J.M., *Pat.* 4248720 USA, *Publ.* 03.02.81.
363. Brewster P.W., *Pat.* 4192757 USA, *Publ.* 11.03.80.
364. Shpenkov G., *Pat.* 94/04638 WO, *Publ.* 03.03.94.
365. Lemaire J., *Pat.* 2731009 FR, *Publ.* 30.08.96.
366. Chpenkov G., *Pat.* 2283757 GB, *Publ.* 17.05.95.
367. Horodysky A.G., *Pat.* 4524004 USA, *Publ.* 18.06.85.
368. Horodysky A.G., Gemmill Jr.R.M., *Pat.* 4541941 USA, *Publ.* 17.09.85.
369. Horodysky A.G., Andress H.J., *Pat.* 0036708 EP, *Publ.* 30.09.81.
370. Лебедев С.Р., Чечкенов Я.Д., *Труды междунар. науч.-практ. конф. "Новые топлива с присадками"*, С-Петербург, 2002, 157–158.
371. Krull M., Reinmann W., *Pat.* 10000649 DE, *Publ.* 19.07.01.
372. Dounis P., *Pat.* 6254650 USA, *Publ.* 03.07.01.
373. Emert J., Rossi A., Gindelberger D.E. et al., *Pat.* 6172015 USA, *Publ.* 09.01.01.
374. Rossi A., Emert J., Gindelberger D.E. et al., *Pat.* 6017859 USA, *Publ.* 25.01.00.
375. Kaneshige R., Hirano H., Tanaka M. et al., *Pat.* 6214779 USA, *Publ.* 10.04.01.
376. Trippe J.C., Hadermann A.F., *Pat.* 9712014 WO, *Publ.* 03.04.97.
377. Rhodes R.B., *Pat.* 1064347 EP, *Publ.* 03.01.01.
378. Rossi A., Emert J., Gindelberger D.E. et al., *Pat.* 5811379 USA, *Publ.* 22.09.98.
379. Wei Dan-ping, Shiyou xuebao, Shiyou yiyong, *Acta Petrol. Sin. Petrol. Process. Sec.*, 2000, **16** (2) 7–12.
380. Келарев В.И., Силин М.А., Кошелев В.Н. и др., *12-я междунар. конф. "Реактивы, реагенты и процессы малотон. химии"*, Тез. докл., Уфа, 1999, 38.
381. Шарапов Д.О., *Київський інститут сухопутних військ. "Наука, техніка, виробництво"*, 1997, **13/14** (7), 23.

382. Борисов А., *Химия и технология топлив и масел*, 1997, **5**, 56.
383. Никитина Е.А., Коротков И.В., Дейнеко П.С. и др., *Заявка 94027002 RU, Оpubл.* 10.05.96.
384. Голубева И.А., Клипаева Е.В., Кошелев В.Н. и др., *Химия и технология топлив и масел*, 1997, **1**, 30–31.
385. Голубева И.А., Клипаева Е.В., Келарев В.И. и др., *Там же*, 1997, **5**, 38–40.
386. Zanotti A., Buccolini M., *Pat.* 1144553 EP, *Publ.* 17.10.01.
387. Ганде М.Э., Одорисио П.А., Венкатадри Р. и др., *Pat.* 2174998 RU, *Оpubл.* 20.10.01.
388. Волгин С.Н., Середа В.А., *Труды междунар. науч.-практ. конф. "Новые топлива с присадками"*, С-Петербург, 2002, 210.
389. Пименов Ю.М., Кабанов В.И., Волгин С.Н. и др., *Pat.* 2208040 RU, *Оpubл.* 10.07.03.

Надійшла до редакції 01.06.2005 р.

Тенденции применения добавок к бензинам

Б.М. Ярмолюк, Н.П. Короткова, Л.И. Береза

*Украинский НИИ нефтеперерабатывающей промышленности "МАСМА"
(УкрНИИИИП "МАСМА"),
Украина, 03680 Киев-142, МСП, просп. Палладина, 46; тел. (044) 422-72-73*

Обзор патентной и научно-технической литературы относительно перспектив и тенденций развития присадок к бензинам за период 1982–2004 гг. На основании анализа литературных данных выявлены основные тенденции и направления развития исследований в области функционального действия, оценки качества и применения присадок к топливам (антидетонационных, моюще-диспергирующих, антикоррозионных, противокислительных и улучшающих смазочные свойства). Основное внимание акцентируется на зависимости функционального действия присадок от их химической структуры и условий функционирования.

Trends in Application of Gasoline Additives

B.M. Jarmoluk, N.P. Korotkova, L.I. Bereza

*Ukrainian Scientific and Research Institute for Oil Refining Industry, "MASMA",
03680, 46, Acad. Palladina Avn., Kyiv-142, MSP, Ukraine, tel. (044) 422-72-73*

The review of patent and scientific and technical literature concerning contemporary situation, development prospects and trends for additives to gasolines from 1982 till 2004. Based on the analysis mainstream tendencies and realms in evolution of researches are revealed in terms of functional action, quality assessment and application of additives to fuels (antiknock, detergent-dispersant, anticorrosive, antioxidant ones and those improving lubricating properties). Focal attention is devoted to dependence of functional action of additives on their chemical structure and functioning conditions.