

Научно-исследовательский журнал «Chemical Bulletin»

<https://cb-journal.ru>

2025, Том 8, № 1 / 2025, Vol. 8, Iss. 1 <https://cb-journal.ru/archives/category/publications>

Научная статья / Original article

УДК 662.75

DOI: 10.58224/2619-0575-2025-8-1-4

Атомная рефракция по кислороду как способ оценки активности оксигенатов для ДВС

¹ Мирошников А.М.,

² Цыганков Д.В. *,

² Полозова А.В.,

¹ ООО «Химпром», г. Кемерово,

² Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева,

* Ответственный автор E-mail: cygankov.d@inbox.ru

Аннотация: **актуальность:** предлагается оценивать эффективность или активность оксигенатных соединений по значению атомной рефракции кислорода. Это позволит разработать новые компоненты и присадки для производства моторных топлив на базе доступного отечественного сырья.

Цель: сопоставление по эффективности оксигенатных присадок и добавок простыми расчетными методами.

Методы: использовался расчётный метод определения молекулярной и атомной дифракции оксигенатов.

Результаты и выводы: Все оксигенатные соединения содержат в своем составе кислород и чем ниже атомная рефракция, тем активнее происходят колебания атомов и электронов в молекулах оксигенатных соединений. Таким образом, чем ниже атомная рефракция кислорода, тем выше активность оксигената. Определены как молекулярные, так и атомные рефракции основных оксигенатов, что позволило сравнить применяемые и перспективные оксигенаты. Важным моментом является удельная рефракция на 1 грамм вещества. По ней очевидно также можно сравнивать активность оксигенатов, только в обратной последовательности: чем удельная рефракция выше, тем эффективнее соединение для двигателя с искровым зажиганием. Для дизелей желательно иметь атомную рефракцию выше, а удельную на 1 грамм вещества ниже, то есть в обратной последовательности.

Ключевые слова: оксигенаты, рефракция, алифатические спирты и эфиры, метилтретбутиловый эфир, амиловый спирт

Для цитирования: Мирошников А.М., Цыганков Д.В., Полозова А.В. Атомная рефракция по кислороду как способ оценки активности оксигенатов для ДВС // Chemical Bulletin. 2025. Том 8. № 1. 1. DOI: 10.58224/2619-0575-2025-8-1-4

Поступила в редакцию: 30 декабря 2024 г.; Одобрена после рецензирования: 28 апреля 2025 г.; Принята к публикации: 30 марта 2025 г.

Atomic refraction by oxygen as a method for assessing the activity of oxygenates for internal combustion engines

¹ Miroshnikov A.M.,

² Tsygankov D.V. *,

² Polozova A.V.,

¹ LLC «Khimprom», Kemerovo,

² T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University

* Corresponding author E-mail: cygankov.d@inbox.ru

Abstract: relevance: it is proposed to evaluate the efficiency or activity of oxygenate compounds by the value of oxygen atomic refraction. This will allow developing new components and additives for the production of motor fuels based on available domestic raw materials.

Objective. Comparison of the efficiency of oxygenate additives and supplements using simple calculation methods.

Methods: a calculation method for determining the molecular and atomic diffraction of oxygenates was used.

Results and conclusions: all oxygenate compounds contain oxygen and the lower the atomic refraction, the more active the vibrations of atoms and electrons in the molecules of oxygenate compounds. Thus, the lower the atomic refraction of oxygen, the higher the activity of the oxygenate. Both molecular and atomic refractions of the main oxygenates have been determined, which made it possible to compare the oxygenates in use and those with potential. An important point is the specific refraction per 1 gram of substance. It is also possible to compare the activity of oxygenates, but in the reverse order: the higher the specific refraction, the more effective the compound is for a spark-ignition engine. For diesel engines, it is desirable to have higher atomic refraction and lower specific refraction per 1 gram of substance, i.e. in the reverse order.

Keywords: oxygenates, refraction, aliphatic alcohols and ethers, methyl tert-butyl ether, amyl alcohol

For citation: Miroshnikov A.M., Tsygankov D.V., Polozova A.V. Atomic refraction by oxygen as a method for assessing the activity of oxygenates for internal combustion engines. Chemical Bulletin. 2025. 8 (1). 1. DOI: 10.58224/2619-0575-2025-8-1-4

The article was submitted: December 30, 2024; Approved after reviewing: February 28, 2025; Accepted for publication: March 30, 2025.

Введение

До 1990х гг. СССР полностью обеспечивал потребности в присадках к топливам. Появление новой техники и принятие Россией европейских требований к экологическим характеристикам топлив привело к вытеснению отечественных реагентов зарубежными и сокращению сырьевой базы для производства присадок [1]. В последние годы в связи с необходимостью скорейшего импортозамещения во всех отраслях промышленности нашей страны, одной из актуальных проблем становится расширение нефтехимической сырьевой базы для производства отечественных присадок с целью улучшения эксплуатационных характеристик отечественных дизельных топлив (ДТ) [2, 3].

Предлагается оценивать эффективность или активность оксигенатных соединений по значению атомной рефракции кислорода. Это позволит разработать новые компоненты и присадки для производства моторных топлив на базе доступного отечественного сырья.

Материалы и методы исследований

Общая поляризация молекул (Π) складывается из трех составляющих: поляризация ориентационная (ориентация полярных молекул вдоль электромагнитных силовых линий поля), атомная и электронная (смещение ядер и электронов под действием электромагнитного поля). Последние два вида поляризации называются деформационными.

$$\Pi = \Pi_{\text{ор}} + \Pi_{\text{ат}} + \Pi_{\text{эл}} = \Pi_{\text{ор}} + \Pi_{\text{деф}} \quad (1)$$

В переменном электрическом поле поляризация зависит от частоты изменения поля. С увеличением частоты полярные молекулы не успевают в силу своей инерции ориентироваться вдоль поля, в результате чего в диапазоне ультракоротких волн уменьшается ориентационная поляризация. При дальнейшем увеличении частоты уменьшается и атомная поляризация также в силу инерции атомов и атомных групп. При частоте поля выше 10^{13} Гц в основном проявляется только электронная поляризация [4]. Способность молекул и атомов колебаться в электромагнитном поле определяется со-

ответственно молекулярной и атомной рефракцией.

Молекулярная рефракция является величиной аддитивной и может быть определена как сумма атомных рефракций всех атомов в молекуле:

$$P_{\text{эл}} = MR = \sum_i n_i \cdot MR_i \quad (2)$$

где n_i – число атомов или связей; MR_i – рефракция

отдельных атомов или связей.

Свойство аддитивности можно объяснить тем, что смещение электронов в молекуле под действием излучения мало зависит от того, в какие молекулы входят данные атомы и группы атомов. Значение рефракций отдельных атомов и связей приведены в табл. 1 [5, 6].

Таблица 1

Атомные рефракции по кислороду в различных структурных группировках.

Table 1

Atomic refractions of oxygen in different structural groups.

Элемент	Атомная рефракция
Водород (H)	1,100
Углерод (C)	2,418
Кислород (O) эфирный	1,643
Кислород (O) гидроксильный	1,525
Кислород (O) карбонильный	1,345
Кислород (O) окисный	1,308
Хлор (Cl)	5,967
Бром (Br)	8,865
Азот(N) в первичных аминах	2,328
Азот(N) во вторичных аминах	2,502
Азот(N) в третичных аминах	2,840
Азот(N) в нитрильной группе	3,118

Молекулярная рефракция может быть определена согласно уравнения Лоренц-Лорентца [4, 7]:

$$MR = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}, \quad (3)$$

где n – показатель преломления вещества; M – молярная масса вещества; d – плотность вещества.

Рефракция 1г вещества называется удельной рефракцией (R) и определяется по формуле:

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d} \quad (4)$$

Пример расчета молекулярной рефракции и атомной рефракции по кислороду для метанола:

$$MR = (1,328^2 - 1)/(1,328^2 + 2) \cdot 32/0,7918 = 8,199$$

$$R = (1,328^2 - 1)/(1,328^2 + 2) \cdot 1/0,7918 = 0,256$$

$$ARo = 8,199 - (2,651 + 4 \cdot 1,1) = 1,148$$

Таким образом, атомная рефракция по кислороду у метанола составляет 1,148. Чем меньше будет эта величина, тем активнее колеблется атом кислорода и тем выше его химическая активность. Был произведен расчет молекулярных и атомных рефракций по кислороду известных оксигенатных соединений, использующихся для модифицирования моторных топлив. Результаты представлены в табл. 2, где определены величины удельных молекулярных рефракций на 1 грамм массы вещества. Здесь результат обратный: чем выше значение, тем активнее вещество.

Таблица 2

Молекулярные и атомные рефракции по кислороду наиболее известных оксигенатов.

Table 2

Molecular and atomic refractions of oxygen of the most well-known oxygenates.

Химическое соединение	Молекулярная рефракция	Удельная рефракция на 1г	Атомная рефракция по кислороду
Метанол	8,199	0,256	1,148
Этанол	12,92	0,281	1,02
Пропанол 1	17,576	0,293	0,823
Амиловый спирт	26,746	0,304	0,291
Окись этилена	11,01	0,25	1,308
Окись пропилена	15,647	0,27	1,094
Окись бутилена	20,13	0,279	0,75
Метилтретбутиловый эфир	26,86	0,305	0,415
Диэтиловый эфир	13,96	0,1886	2,06

Продолжение таблицы 2
Continuation of Table 2

Этилоцетат	22,22	0,2525	1,41
Бутилоцетат	31,6	0,2724	1,248
Пропиленгликоль	19,09	0,251	1,17
Дипропиленгликоль	34,667	0,2584	1,12
Глицерин	20,48	0,223	1,475
Вода	3,7025	0,2057	1,502

В таблице наиболее активными по атому кислорода являются те соединения, у которых минимальное значение атомной рефракции. У этих соединений атомная рефракция меньше единицы. С этих позиций становится понятной высокая эффективность метилтретбутилового эфира, как присадки для автомобильного бензина. Удельная рефракция самая высокая у метилтретбутилового эфира – 0,305, тогда как у амилового спирта эта величина составляет 0,304, что подтверждает выводы, сделанные по атомной рефракции кислорода. Атомная рефракция по кислороду у диэтилового эфира самая высокая – 2,06, а удельная рефракция на 1 г самая низкая – 0,1886, что говорит о том, что активность этого оксигената для бензинового двигателя самая низкая из всех рассмотренных соединений, но эффективность его использования в дизеле высока.

Результаты и обсуждения

В работах [8, 9] представлены рассуждения о том, что высокая эффективность оксигенатных композиций с использованием оксида пропилена достигается усиливающим эффектом со стороны амилового спирта, либо метилтретбутилового эфира, таким образом, данные расчеты это вполне подтверждают. У амилового спирта атомная рефракция составляет всего 0,291, у метилтретбутилового эфира немного больше и составляет 0,415. С таких позиций, можно объяснить тот факт, что с использованием амилового спирта в сочетании с окисью пропилена удается значительно снизить токсичность по СО. Подобный эффект достигается также при совместном использовании метилтретбутилового эфира и окиси пропилена.

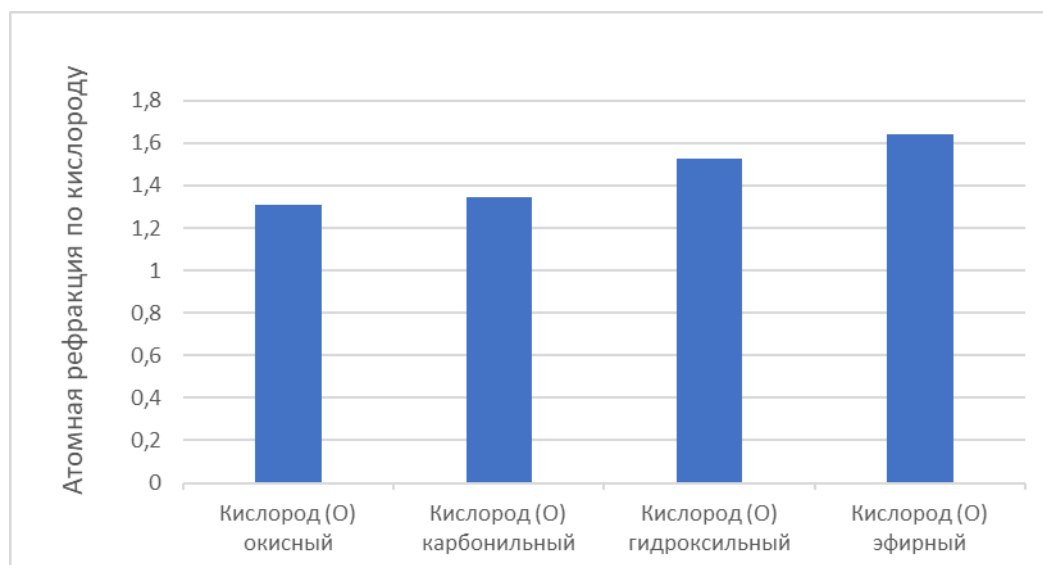


Рис. 1. Атомные рефракции по кислороду в различных структурных группировках.

Fig. 1. Atomic refractions of oxygen in different structural groups.

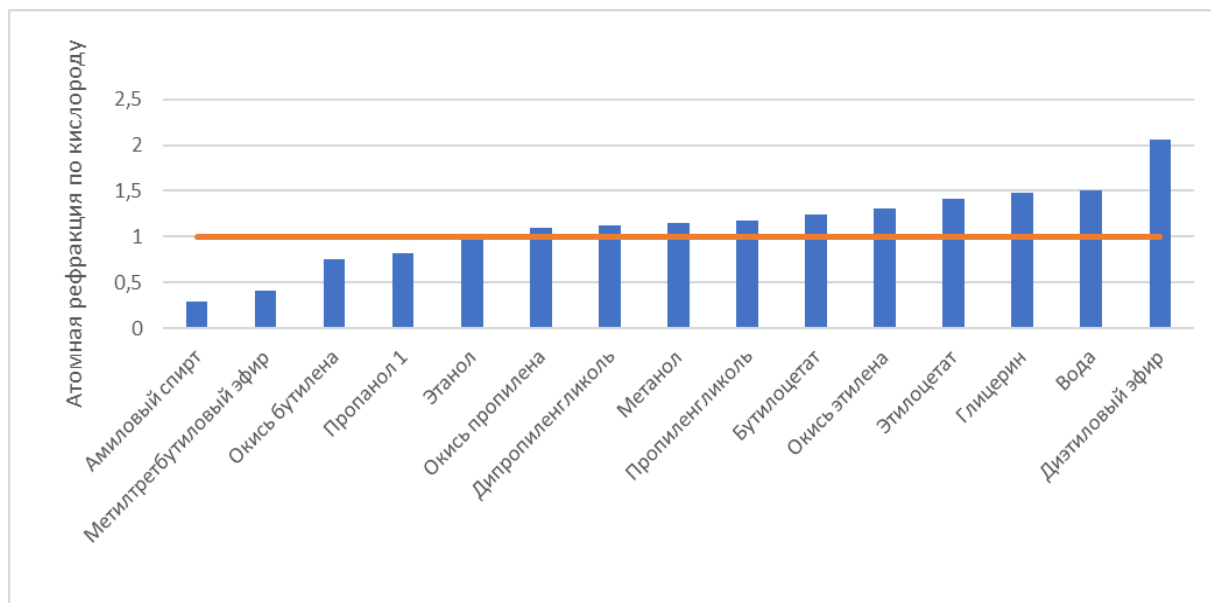


Рис. 2. Атомные рефракции по кислороду для основных оксигенатных соединений.
Fig. 2. Atomic refractions of oxygen for the main oxygenate compounds.

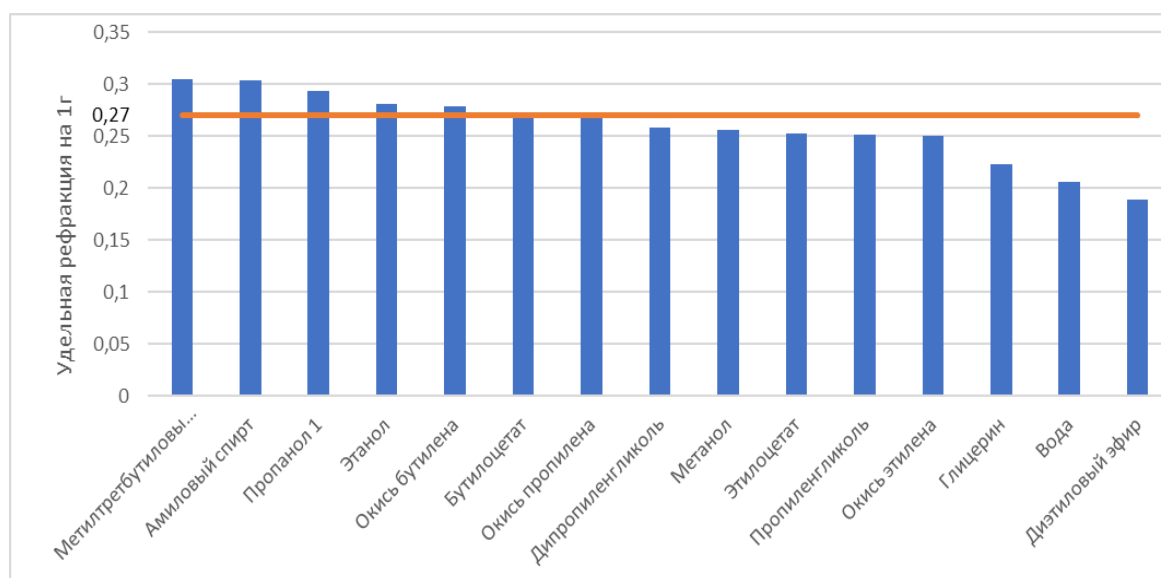


Рис. 3. Удельная рефракция на 1 г. для основных оксигенатных соединений.
Fig. 3. Specific refraction per 1 g for the main oxygenate compounds.

Занимаемые места основных оксигенатов с точки зрения их активности для ДВС с искровым зажиганием.

Таблица 3

Table 3

The positions of the main oxygenates in terms of their activity for spark-ignition internal combustion engines.

Химическое соединение	Атомная рефракция по кислороду	Занимаемое место по Атомной рефракции по кислороду	Удельная рефракция на 1 г	Занимаемое место по удельной рефракции на 1 г
Амиловый спирт	0,291	1	0,304	2
Метилтретбутиловый эфир	0,415	2	0,305	1
Окись бутилена	0,75	3	0,279	5
Пропанол 1	0,823	4	0,293	3
Этанол	1,02	5	0,281	4
Окись пропилена	1,094	6	0,27	7
Дипропиленгликоль	1,12	7	0,2584	8

Продолжение таблицы 3
Continuation of Table 3

Метанол	1,148	8	0,256	9
Пропиленгликоль	1,17	9	0,251	11
Бутилоцетат	1,248	10	0,2724	6
Окись этилена	1,308	11	0,25	12
Этилоцетат	1,41	12	0,2525	10
Глицерин	1,475	13	0,223	13
Вода	1,502	14	0,2057	14
Диэтиловый эфир	2,06	15	0,1886	15

Распределение оксигенатов по активности согласно атомной рефракции по кислороду представлены на рис. 2 и в табл. 3. Наилучшей эффект имеют амиловый спирт, метилтретбутиловый эфир, окись бутелена, пропанол 1 и этанол. Их атомная рефракция по кислороду располагается ниже единицы. Для облегчения расчетов были найдены удельные рефракции на 1 грамм соединения, предполагалось, что эти методы анализа должны совпасть, однако это оказалось не совсем так. Удельная рефракция позволяет лишь примерно оценить занимаемое место. Так первые пять наиболее эффективные соединения оказались такими же, но между собой они значительно отличаются (см. таблицу 3). Такие же отклонения есть и во второй группе (с 6 по 10 место) и в третьей группе (с 11 по 15 место). Таким образом, при определении активности соединений лучше полагаться на атомную рефракцию по кислороду, а не на удельную на 1 грамм вещества.

Среди рассмотренных соединений присутствует окись бутилена [10], у нее атомная рефракция составляет 0,75, следовательно, данный эфир должен работать сопоставимо с метилтретбутиловым эфиром, хотя в настоящее время это соединение не используется в качестве топливной присадки. Чтобы сделать окончательные выводы по окиси бутилена требуется экспериментальная проверка.

Выводы

По результатам расчетов установлено, что метод молекулярной и атомной рефракции позволяет достаточно точно прогнозировать эффективность работы оксигенатных соединений в составе моторных топлив, что позволяет заранее расчетным методом определить наиболее эффективные оксигенатные соединения как уже существующие, так и новые перспективные. Такой подход позволяет разглядеть наиболее перспективные оксигенаты еще на стадии разработки.

Список источников

1. Данилов А.М. Новый взгляд на присадки к топливам // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 2. С. 163 – 171.
2. Михайлова Н.Н., Гасанзаде Э.И., Шавшукова С.Ю., Злотский С.С. Прогрессивные методы улучшения эксплуатационных характеристик дизельного топлива // Башкирский химический журнал. 2023. Т. 30. № 1. С. 111 – 115.
3. Савеленко В.Д., Ершов М.А., Махова У.А., Махмудова А.Э., Подлеснова Е.В., Низовцев А.В., Тимофеева Т.В., Овчинников К.А., Никулин М.В., Решетов М.С. Анализ рынка топливных присадок в России и перспективы импортозамещения // НефтеГазоХимия. 2023. № 2. С. 12 – 19.
4. Николаев В.Ф. Экспресс-методы тестирования композиционных продуктов нефтепромысловой химии и моторных топлив: монография. Казань: Изд-во Казан. нац. исслед. технол. ун-та, 2012. 25 с.
5. Рыбалкина Н.А., Хрисониди В.А. Рефрактометрический метод установления строения молекул и определение количественного состава смеси // Современные наукоемкие технологии. 2014. № 7. С. 111 – 112.
6. Зимаков П.В., Дымента О.Н., Богословский Н.А. и др. Окись этилена: монография / под ред. П.В. Зимакова. Москва: «Химия», 1967. 320 с.
7. Иоффе Б.В. Рефрактометрические методы химии. Л.: Химия, 1983. С. 84 – 86.
8. Мирошников А.М., Цыганков Д.В., Полозова А.В. О действии оксида пропилена в составе оксигенатных композиций // Нефтепереработка и нефтехимия. 2023. № 5. С. 39 – 43.

9. Цыганков Д.В. Повышение экологической безопасности автомобильного транспорта за счет использования оксида пропилена в качестве многофункциональной присадки к жидкому моторному топливу : монография. Кемерово: КузГТУ, 2024. С. 61 – 64.

10. Мирошников А.М. Усовершенствование технологии переработки низших олефинов в дихлориды и окиси методом жидкофазного присоединительного хлорирования: дис. ... канд. технич. наук. Кемерово-Томск, Госниихлорпроект. ДСП, 1970. 187 с.

References

1. Danilov A.M. A new look at fuel additives. *Petrochemistry*. 2020. T. 60. No. 2. P. 163 – 171.
2. Mikhailova N.N., Gasanzade E.I., Shavshukova S.Yu., Zloty S.S. Progressive methods for improving the performance characteristics of diesel fuel. *Bashkir Chemical Journal*. 2023. T. 30. No. 1. P. 111 – 115.
3. Savelenko V.D., Ershov M.A., Makhova U.A., Makhmudova A.E., Podlesnova E.V., Nizovtsev A.V., Timofeeva T.V., Ovchinnikov K.A., Nikulin M.V., Reshetov M.S. Analysis of the fuel additives market in Russia and import substitution prospects. *Oil and Gas Chemistry*. 2023. No. 2. P. 12 – 19.
4. Nikolaev V.F. Rapid methods for testing composite products of oilfield chemistry and motor fuels: monograph. Kazan: Publishing house of Kazan. national research technological University, 2012. 25 p.
5. Rybalkina N.A., Khrisonidi V.A. Refractometric method for establishing the structure of molecules and determining the quantitative composition of a mixture. *Modern science-intensive technologies*. 2014. No. 7. P. 111 – 112.
6. Zimakov P.V., Dymenta O.N., Bogoslovsky N.A. et al. Ethylene oxide: monograph. edited by P.V. Zimakov. Moscow: "Chemistry", 1967. 320 p.
7. Ioffe B.V. Refractometric methods of chemistry. L.: Chemistry, 1983. P. 84 – 86.
8. Miroshnikov A.M., Tsygankov D.V., Polozova A.V. On the action of propylene oxide in the composition of oxygenate compositions. *Oil refining and petrochemistry*. 2023. No. 5. P. 39 – 43.
9. Tsygankov D.V. Improving the environmental safety of motor transport through the use of propylene oxide as a multifunctional additive to liquid motor fuel: monograph. Кемерово: КузГТУ, 2024. P. 61 – 64.
10. Miroshnikov A.M. Improvement of the technology of processing lower olefins into dichlorides and oxides by the method of liquid-phase addition chlorination: dis. ... Cand. tech. sciences. Кемерово-Томск, Gosniikhlorproekt. DSP, 1970. 187 p.

Информация об авторах

Мирошников А.М., доктор технических наук, профессор, научный консультант общества с ограниченной ответственностью «Химпром», г. Кемерово e-mail: alexandr_mirosh@mail.ru

Цыганков Д.В., кандидат химических наук, доцент, Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, cygankov.d@inbox.ru

Полозова А.В., аспирант, Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, avbashtanova96@mail.ru

© Мирошников А.М., Цыганков Д.В., Полозова А.В., 2025

About the authors

Miroshnikov A.M., Doctor of Technical Sciences, Professor, Scientific Consultant of the Limited Liability Company "Khimprom", Кемерово e-mail: alexandr_mirosh@mail.ru

Tsygankov D.V., Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Kuzbass State Technical University named after T.F. Gorbachev, cygankov.d@inbox.ru

Polozova A.V., Postgraduate Student, Kuzbass State Technical University named after T.F. Gorbachev, avbashtanova96@mail.ru

© Miroshnikov A.M., Tsygankov D.V., Polozova A.V., 2025