

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«Уфимский государственный нефтяной технический университет»



На правах рукописи

ХАМАДАЛИЕВА ГУЛЬНАЗ МУНИРОВНА

**РАЗРАБОТКА БИФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ПРИСАДКИ
К ДИЗЕЛЬНЫМ ТОПЛИВАМ**

2.6.12. – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
кандидат технических наук, доцент
Баулин Олег Александрович

Уфа – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1 ДИЗЕЛЬНЫЕ ТОПЛИВА С УЛУЧШЕННЫМИ ЭКОЛОГИЧЕСКИМИ ПОКАЗАТЕЛЯМИ	11
1.1 Тенденция развития нефтеперерабатывающей промышленности в России	11
1.2 Тенденция развития производства моторного топлива в России и за рубежом	13
1.3 Современные требования к качеству дизельных топлив в России и за рубежом	16
1.4 Модификация свойств дизельных топлив присадками различного функционального назначения	24
1.4.1 Депрессорно-диспергирующие присадки	26
1.4.2 Противоизносные присадки	36
1.4.3 Цетаноповышающие присадки	40
1.4.4 Бифункциональные присадки к дизельным топливам	44
1.4.5 Формирование источников сырья для разработки бифункциональной присадки к дизельным топливам	46
1.4.5.1 Низкомолекулярный полиэтилен как депрессорный компонент в нефтепродуктах	46
1.4.5.2 Кубовый остаток ректификации бутиловых спиртов как источник различных химикатов	47
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 1	50
ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ, МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ	52
2.1 Объекты исследований, вспомогательные вещества и реагенты	52
2.2 Методики получения присадок в лабораторных условиях	59
2.2.1 Получение присадки на основе сополимера этилена с винилацетатом	59
2.2.2 Получение присадки на основе низкомолекулярного полиэтилена	61
2.3 Методики аналитического контроля	62
2.3.1 Определение характерных полос поглощения и степени разветвленности ИК-спектрометрическим методом	62
2.3.2 Определение компонентного состава методом хромато-масс-спектрометрии	62

2.3.3	Определение молекулярной массы и молекулярно-массового распределения методом высокотемпературной гель-проникающей хроматографии.....	62
2.3.4	Определение седиментационной устойчивости дизельного топлива.....	63
2.3.5	Определение эмульгируемости дизельного топлива.....	63
2.3.6	Определение токсичности жидких сред с помощью тест-объекта инфузория-туфелька (<i>Paramecium caudatum</i>).....	64
2.3.7	Определение токсичности жидких сред с помощью тест-объекта цериодафния (<i>Ceriodaphnia affinis Lillijeborg</i>).....	66
2.3.8	Стандартные методы исследований дизельных топлив и кубового остатка ректификации бутиловых спиртов	67
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 2.....		68
ГЛАВА 3 РАЗРАБОТКА РЕЦЕПТУРЫ ПРИСАДОК К ДИЗЕЛЬНЫМ ТОПЛИВАМ.....		69
3.1	Разработка рецептуры депрессорной присадки на основе сополимера этилена с винилацетатом.....	69
3.2	Разработка рецептуры депрессорной присадки на основе низкомолекулярного полиэтилена и различных растворителей.....	72
3.3	Разработка депрессорной присадки на основе низкомолекулярного полиэтилена и кубового остатка ректификации бутиловых спиртов.....	74
3.4	Исследование низкотемпературных свойств дизельных топлив в зависимости от молекулярных характеристик низкомолекулярного полиэтилена в составе присадок.....	81
3.5	Влияние состава дизельных топлив на эффективность депрессорной присадки	86
3.6	Разработка противоизносной присадки к дизельным топливам	88
3.7	Влияние разработанной бифункциональной присадки на показатели качества дизельного топлива производства ООО «Газпром нефтехим Салават»	91
3.8	Влияние разработанной бифункциональной присадки на показатели качества дизельного топлива производства АО «Танеко».....	93
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3.....		96
ГЛАВА 4. СОПОСТАВИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ И ЗАРУБЕЖНЫХ АНАЛОГОВ И ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ ПОЛУЧЕНИЯ БИФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ПРИСАДКИ		98
4.1	Исследование влияния зарубежных и отечественных присадок на эксплуатационные характеристики дизельных топлив	98
4.2	Разработка принципиальной технологической схемы опытно-промышленной	

установки получения бифункциональной присадки к дизельным топливам	102
4.3 Влияние температуры ввода разработанной присадки в состав дизельных топлив на ее эффективность	104
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4	107
ГЛАВА 5 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИСАДОК НА ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ И ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ОТ ПРИМЕНЕНИЯ БИФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ПРИСАДКИ	108
5.1 Исследование влияния присадок на экологические характеристики дизельных топлив	108
5.2 Расчет экономической эффективности от применения бифункциональной присадки	118
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 5	118
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	119
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	121
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	122
Приложение А (справочное) Справка о внедрении результатов диссертационной работы	140
Приложение Б (справочное) Патент на изобретение № 2568263	141

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

В последние годы наблюдается рост мирового спроса на дизельные топлива (ДТ) в России и других промышленно развитых странах, что в свою очередь предопределяет повышение требований к их экологическим и эксплуатационным характеристикам.

Известны различные способы повышения качества дизельного топлива, одним из наиболее эффективных и экономически целесообразных среди которых является применение присадок различного функционального назначения. Наиболее перспективными присадками являются полифункциональные, введение которых в дизельное топливо позволяет улучшить несколько эксплуатационных показателей одновременно, не ухудшая при этом его остальные показатели качества.

В текущих условиях, связанных с введением санкций в различных странах мира в отношении России, становится наиболее актуальным и практически значимым создавать собственные продукты, способные обеспечить потребность внутреннего рынка присадок.

Степень разработанности темы

При работе над диссертацией были изучены коллективные труды и отдельные монографии российских и зарубежных ученых, патенты, посвященные современным дизельным топливам и присадкам к ним. Основоположниками фундаментальных исследований в РФ по разработке присадок различного функционального действия, а также изучению механизма их действия являются Тертерян Р.А., Башкатова С.Т., Капустин В.М., Данилов А.М., Саблина З.А., Митусова Т.Н., Магарил Е.Р. и др.

Сегодня в работах таких ученых как: Агаев С.Г., Глазунов А.М., Гультияев С. В., Яковлев Н.С. и др. представлены результаты применения отходов производства – побочный продукт полиэтилена в качестве депрессорной присадки для дизельных топлив. Однако, следует отметить, что в данных работах недостаточное внимание уделено изучению влияния состава и молекулярных характеристик низкомолекулярного полиэтилена на физико-химические и эксплуатационные характеристики дизельного топлива, а также механизму его действия.

Соответствие паспорту научной специальности

Тема и содержание диссертационной работы соответствуют паспорту специальности 2.6.12. – «Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ», пункты:

п.2 «Технологии и схемы процессов переработки нефтяного, газового и газо-конденсатного сырья, попутного нефтяного газа на компоненты. Конструктивное оформление технологий и основные показатели аппаратуры установок для переработки сырья. Технологии подготовки указанного сырья к переработке. Разработка энергосберегающих технологий. Технологии приготовления товарных нефтепродуктов».

п.11 «Научные основы и закономерности физико-химической технологии и синтеза специальных продуктов. Новые технологии производства специальных продуктов».

Целью работы является разработка рецептуры бифункциональной присадки к дизельным топливам на основе доступного нефтехимического сырья.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

1. Разработать рецептуры бифункциональных присадок, улучшающих низкотемпературные свойства и смазывающую способность дизельных топлив на основе доступного нефтехимического сырья;

2. Выявить закономерность влияния состава и молекулярных характеристик компонента сырья (низкомолекулярный полиэтилен) разработанных присадок на эксплуатационные характеристики (низкотемпературные и противоизносные свойства) дизельных топлив;

3. Исследовать эффективность действия разработанных присадок в зависимости от фракционного и углеводородного составов дизельных топлив и определить оптимальные условия получения товарного дизельного топлива с бифункциональной присадкой;

4. Разработать принципиальную технологическую схему опытно-промышленной установки получения бифункциональной присадки;

5. Провести сопоставительную оценку эффективности разработанной бифункциональной присадки с отечественными и зарубежными аналогами на дизельных топливах с различными показателями качества;

6. Рассчитать показатели экономической эффективности для разработанной бифункциональной присадки к дизельным топливам и оценить ее влияние на окружающую среду.

Научная новизна работы

1. Впервые разработана бифункциональная присадка на основе низкомолекулярного полиэтилена (в количестве от 10 до 30 % масс.) и кубового остатка ректификации бутиловых спиртов, позволяющая при концентрации присадки (2000 мг/кг), обеспечить требуемый уровень по ГОСТ 32511-2013 как низкотемпературных, так противоизносных свойств дизельных топлив.

2. Впервые в качестве смазывающего компонента к бифункциональной присадке предложен кубовый остаток ректификации бутиловых спиртов, а также его остаточная фракция (190°С–КК), которая и проявила наибольший эффект в улучшении противоизносных свойств дизельного топлива до 30 % (с 576 мкм до 403 мкм).

3. Установлена закономерность влияния молекулярных характеристик низкомолекулярного полиэтилена и присадки на его основе на улучшение низкотемпературных свойств дизельных топлив. Показано, что лучшими депрессорными свойствами обладает низкомолекулярный полиэтилен с молекулярными характеристиками: средняя числовая масса (M_n) – 1588 г/моль, средняя масса (M_z) – 109842 г/моль, индекс полидисперсности (M_w/M_n) – 4,86, который позволяет улучшить низкотемпературные свойства дизельных топлив до 18 °С (с -5 °С до - 23 °С).

Теоретическая значимость работы

Установлен механизм действия депрессорной присадки на основе низкомолекулярного полиэтилена и определено, что на улучшение низкотемпературных свойств ДТ оказывает влияние не только абсолютное значение молекулярной массы низкомолекулярного полиэтилена, но также и распределение его фракций в полимерной системе:

– низкомолекулярные фракции (средняя числовая масса (M_n) от 1535 до 2003 г/моль) инициируют нуклеацию парафинов в ДТ;

- среднемолекулярные фракции (среднемассовая масса (M_w) от 7703 до 11191 г/моль и пиковая молекулярная масса (M_p) от 3124 до 3985 г/моль модифицируют кристаллы парафинов ДТ;
- высокомолекулярные фракции (средняя масса (M_z) от 109842 до 197566 г/моль и средняя молекулярная масса (M_{z+1}) от 145420 до 173148 г/моль) формируют пространственный каркас из алифатических цепей ДТ.

Практическая значимость работы

Предложено новое направление рационального применения побочных продуктов производств полиэтилена высокого давления и бутиловых спиртов ООО «Газпром нефтехим Салават» для улучшения эксплуатационных характеристик дизельного топлива. Разработанная композиция бифункциональной присадки после проведения процедур регистрации и сертификации может быть использована при производстве дизельного топлива ЕВРО на ООО «Газпром нефтехим Салават» и других нефтеперерабатывающих заводах России.

Полученные результаты исследований по разработке присадок и рецептура их добавления в дизельное топливо применяются студентами в учебном процессе по дисциплинам «Химические и химико-технологические исследования» и «Техническая химия и товароведение продуктов нефтегазопереработки и нефтегазохимии» для направлений бакалаврской подготовки 18.03.01 Химическая технология и 18.03.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии.

Методология и методы исследования

В качестве методологического базиса диссертационного исследования были использованы результаты исследования по разработке бифункциональных присадок к дизельным топливам на основе продуктов гидроформилирования пропилена и полимеризации этилена. В ходе выполнения диссертационной работы применялись как общенаучные методы, включая теоретические и эмпирические, так и специализированные методики исследования моторных топлив и присадок к ним.

Положения, выносимые на защиту

На защиту выносятся следующие положения:

1. Квалифицированное применение побочных продуктов нефтехимических производств ООО «Газпром нефтехим Салават» в составе присадок к дизельным

топливам.

2. Влияние состава и концентрации разработанной бифункциональной присадки на противоизносные и низкотемпературные свойства дизельных топлив.

3. Влияние показателей качества кубового остатка ректификации бутиловых спиртов и молекулярных характеристик низкомолекулярного полиэтилена, являющихся сырьем для присадок, на низкотемпературные и противоизносные свойства дизельных топлив.

4. Зависимость эффективности действия разработанной бифункциональной присадки от состава дизельных топлив.

5. Практические рекомендации для использования разработанной бифункциональной присадки.

Степень достоверности и апробация результатов

Степень достоверности результатов, полученных в ходе исследований, обеспечена использованием современных физико-химических методов анализа, таких как хромато-масс-спектрометрия (прибор GCMS-QP2010S Shimadzu), ИК-спектроскопия (прибор Nicolet 6700 фирмы «Thermo Electron Corporation»), высокотемпературная гель-проникающая хроматография (хроматограф GPC-IR от Polymer Char), фракционная разгонка (аппарат АРН-ЛАБ-11), определение низкотемпературных свойств (аппарат ПТФ-ЛАБ-12), определение смазывающей способности (система PCS Instruments HFRR), микроскопия (микроскоп МС 50).

Все экспериментальные исследования проводились на оборудовании, которое прошло государственную проверку.

Основные результаты исследований диссертации докладывались и обсуждались на Нефтяном саммите Республики Татарстан (2016 г.), XVI Молодежной научно-практической конференции ПАО «Татнефть», посвященной 70-летию НГДУ «Бавлынефть» (2017 г.), XII Всероссийской научно-технической конференции «Актуальные проблемы нефтегазового комплекса России» в г. Москва (2018 г.), научно-практической конференции, посвященной 70-летию ООО «Газпром нефтехим Салават» «Стратегия развития и инноваций» (2018 г.), Международной научно-практической конференции, посвященной 90-летию башкирской нефти (2022 г.), II Международной молодежной научно-практической конференции «Большая химия» (2024 г.), Всероссийской научно-практической конференции

«Фундаментальные аспекты инновационных технологий и материалов» (2025 г.).

Достижения и награды: материалам диссертационной работы был присужден диплом III степени Конкурса научных работ студентов и аспирантов ведущих нефтяных ВУЗов Российской Федерации, организованного ПАО «Татнефть» (2016 г.), диплом победителя Программы «УМНИК» (2016 г.), диплом Всероссийской молодежной научно-практической конференции «Региональные программы и проекты в области интеллектуальной собственности глазами молодежи» в рамках IX Международного форума «Интеллектуальная собственность глазами молодежи» (2016 г.), диплом о выделении Гранта Республики Башкортостан по итогам конкурса научных работ молодых ученых и молодежных научных коллективов (2018 г.), диплом о выделении Гранта имени С.А. Оруджева ПАО «Газпром» (2018 г.).

Публикации

Основные результаты диссертации изложены в 17 публикациях, из них 2 в базах данных Scopus и Web of Science; 4 статьи в рецензируемых научных журналах, включенных в список ВАК; 10 в материалах научных конференций и в сборниках научных трудов; получен 1 патент на изобретение.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения и приложений, изложена на 141 странице машинописного текста, включает 61 таблицу, 32 рисунка, 2 приложения. Библиографический список содержит 150 источников.

ГЛАВА 1 ДИЗЕЛЬНЫЕ ТОПЛИВА С УЛУЧШЕННЫМИ ЭКОЛОГИЧЕСКИМИ ПОКАЗАТЕЛЯМИ

1.1 Тенденция развития нефтеперерабатывающей промышленности в России

В последние годы во всем мире наблюдается стремительное увеличение количества автомобилей и других транспортных средств несмотря на геополитические вызовы. Так, по данным агентства «Автостат» [1], количество легковых автомобилей в России увеличилось с 44,4 млн. единиц в 2020 году до 47,5 млн. единиц в 2025 году, что соответствует среднегодовому росту 7%.

Качественная структура парка претерпела значительные изменения: на начало 2024 года доля автомобилей стандарта ЕВРО-2 и ниже составила 30,2%, тогда как доля ЕВРО-5 и выше составила 30,1% [2], что в свою очередь требует перераспределения количества и качества вырабатываемых моторных топлив.

Известно, что ассортимент и качество моторных топлив определяются структурой автомобильного парка, техническими возможностями нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, а также экологическими требованиями, которые с каждым годом постоянно ужесточаются. В условиях санкционного давления после 2022 года российская нефтепереработка столкнулась с необходимостью реконфигурации логистических цепочек и ускорения импортозамещения катализаторов и присадок [3]. По состоянию на 2023 год нефтеперерабатывающая отрасль России включает 32 действующих НПЗ суммарной мощностью 298 млн т/год. Несмотря на сокращение количества заводов (-6% с 2019 г.), общая мощность выросла на 2,7% благодаря модернизации ключевых объектов («Роснефть» в Туапсе, «ЛУКОЙЛ» в Волгограде). По показателю перерабатывающих мощностей Россия сохраняет третье место в мире после США (935 млн т/год) и Китая (905 млн т/год), опережая Индию (275 млн т/год) и Японию (190 млн т/год) [4].

На Рисунке 1.1 представлена мощность переработки нефти в России за период с 2000 по 2023 гг.

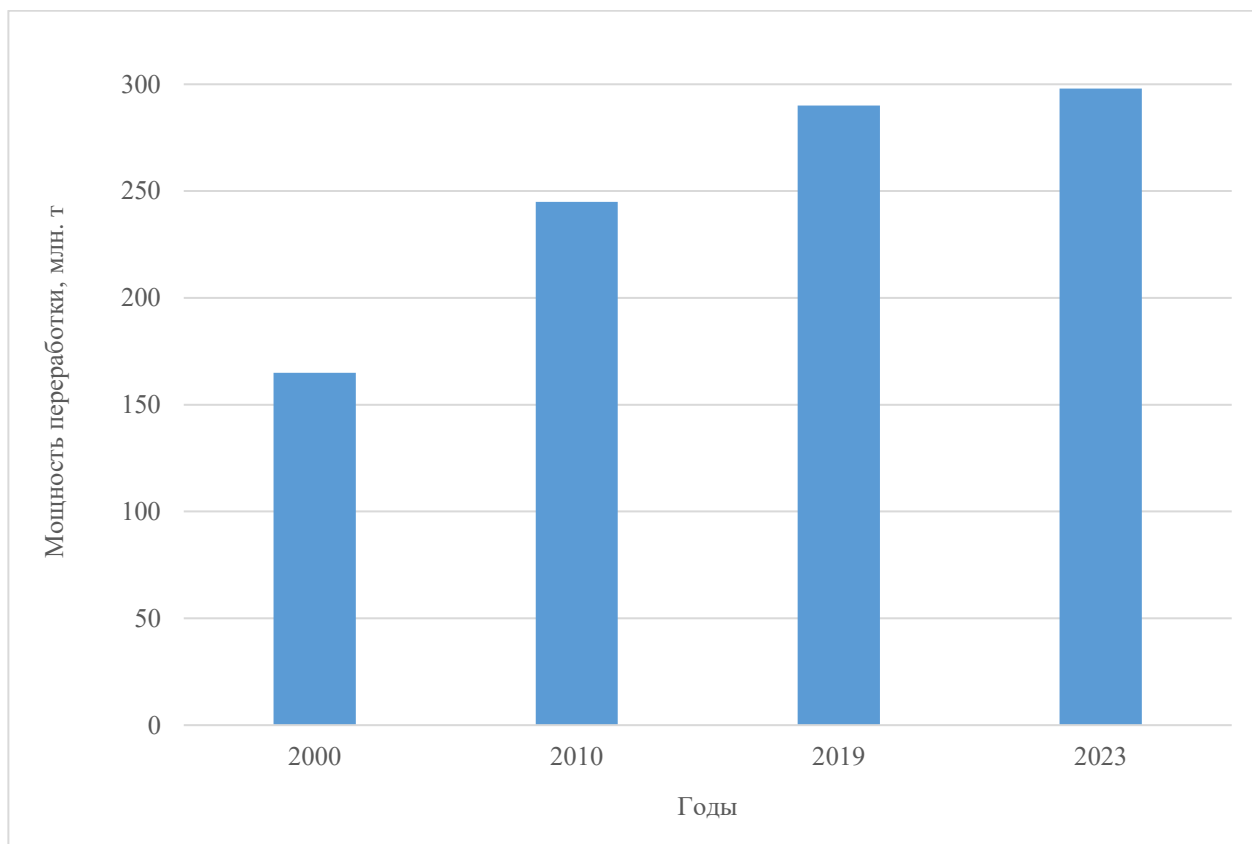


Рисунок 1.1 – Мощность переработки нефти в России

Известно, что уровень эффективности переработки определяется степенью развитости вторичных процессов и оценивается глубиной переработки нефти.

Глубина переработки нефтяного сырья в России по итогам 2024 г. составила 84,5%, а к 2035 г. согласно Энергетической стратегии России, данный показатель должен составить 89,6% [5]. Несмотря на положительную тенденцию увеличения глубины переработки в России в последние годы (Рисунок 1.2), этот показатель до сих пор продолжает отставать от мирового уровня (89-99%).

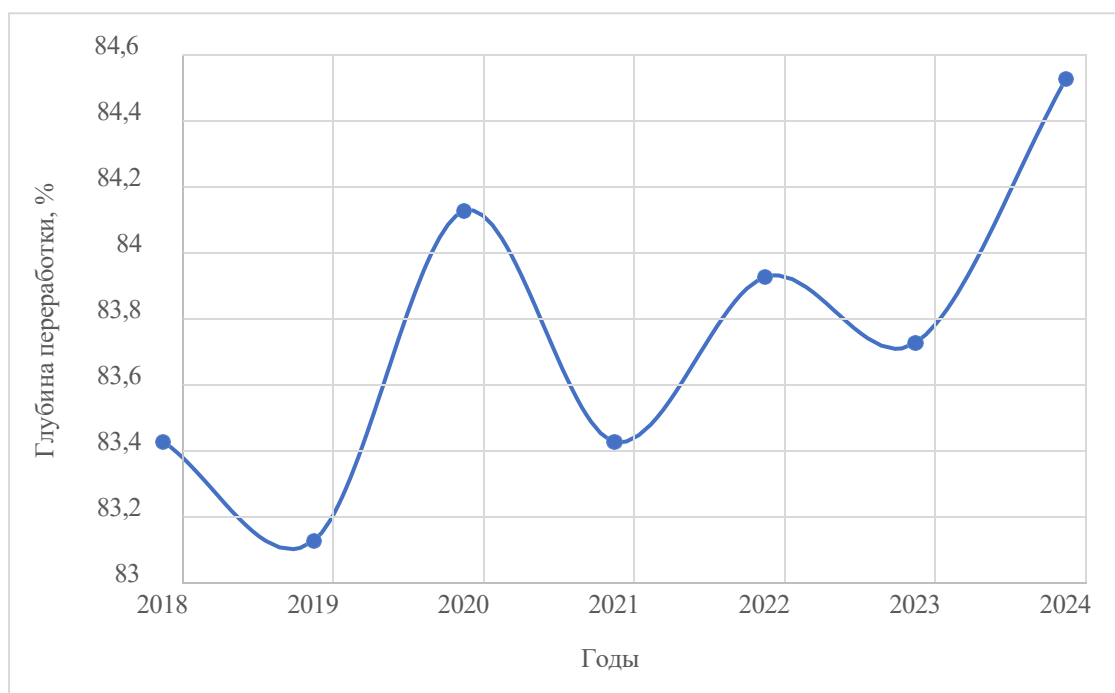


Рисунок 1.2 – Динамика глубины переработки нефти в России

Наблюдаемые на Рисунке 1.2 тенденции объясняются государственной политикой в отрасли – под влиянием создаваемых налоговым маневром стимулов для модернизации российских НПЗ в последние годы повышается глубина переработки нефти с одновременным снижением производства и экспорта мазута. Данные меры свидетельствуют о том, что развитие нефтеперерабатывающей промышленности в России является стратегически приоритетной задачей и будет продолжаться в среднесрочной перспективе.

1.2 Тенденция развития производства моторного топлива в России и за рубежом

Важным аспектом при анализе тенденций развития нефтеперерабатывающей промышленности мира является структура потребления моторных топлив в различных регионах. Так, тенденции мирового потребления нефтепродуктов показывают, что наибольший прирост потребления моторного топлива до 2035 г. будет характерен для рынка дизельного топлива. Мировые же темпы роста на

бензин будут несколько ниже вследствие того, что практически весь его объем потребляется одним сектором – дорожным транспортом [6].

Что же касается России, то согласно данным Министерства энергетики Российской Федерации в период с 2022 по 2023 гг. доля бензина увеличилась на 3,9%, в то время как доля ДТ увеличилась на 4,1%.

Баланс производства моторного топлива в России за период с 2010 по 2024 гг. представлен на Рисунках 1.3 и 1.4 соответственно. Из Рисунков видно, что доля ДТ, вырабатываемого в России, растет быстрее, чем доля бензина, при этом основная часть бензина используется на внутреннем рынке, тогда как основная доля производимого ДТ реализуется на экспорт.

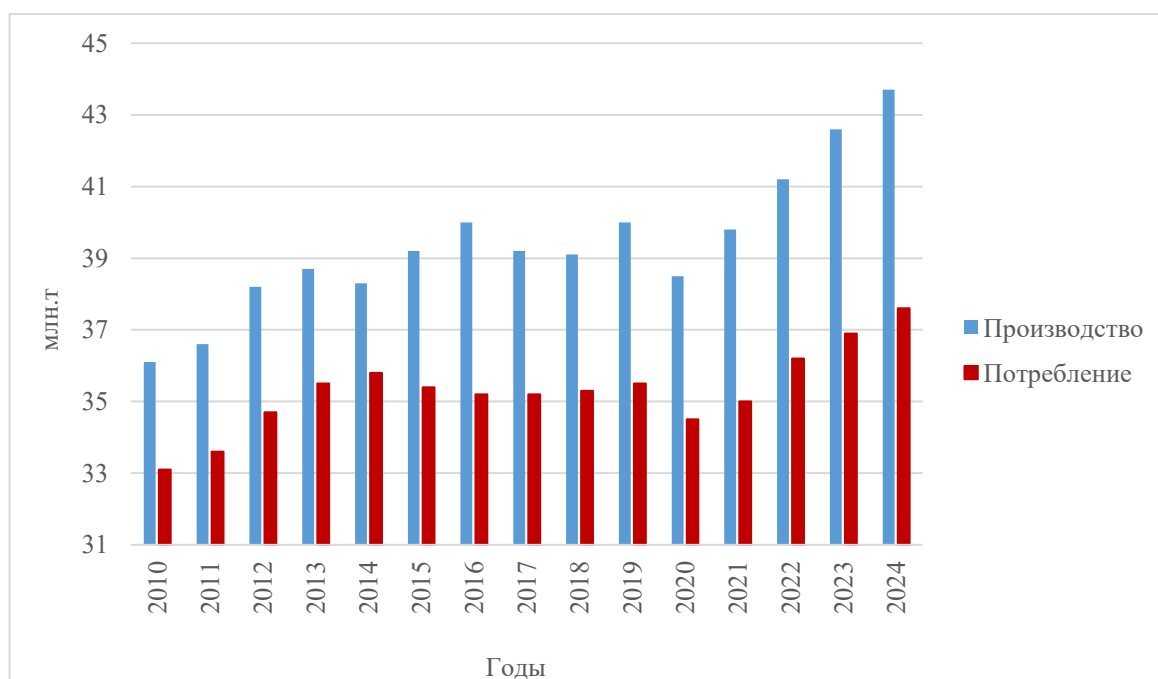


Рисунок 1.3 – Баланс производства и потребления бензина в России

В последние годы рост потребления ДТ в России связан со строительной отраслью, коммерческими перевозками и постепенным переводом легкого коммерческого транспорта с бензина на ДТ. Вероятно, что в ближайшее время спрос на ДТ также повысится вследствие ужесточения экологических требований Международной морской организации ООН (МАРПОЛ), которые предусматривают снижение предельно допустимого содержания серы в топливе для морских судов с 3,5 до 0,5 %.

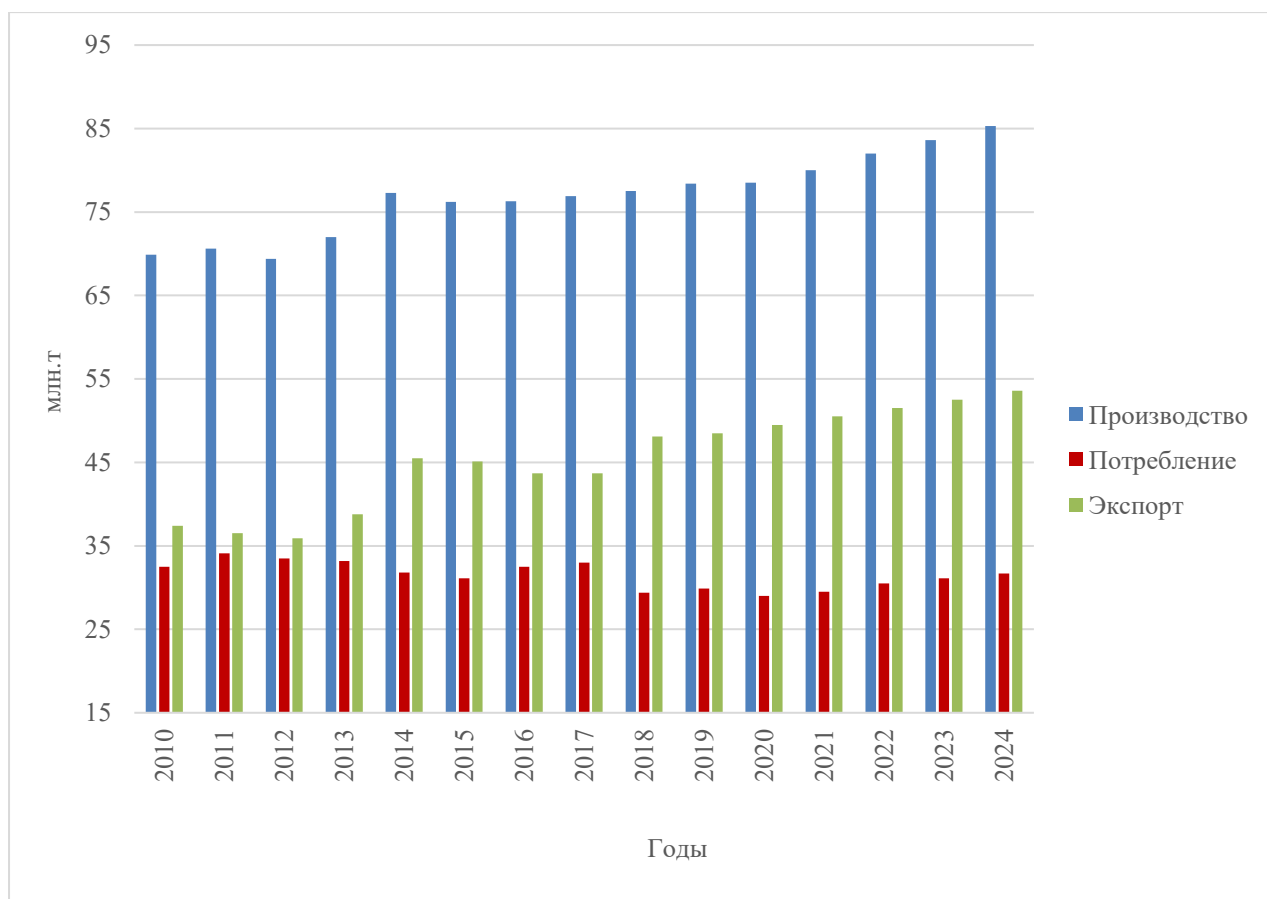


Рисунок 1.4 – Баланс производства и потребления ДТ в России

В долгосрочной перспективе спрос на ДТ будет определяться структурой парка коммерческих автомобилей и топливной эффективностью автомобилей с дизельным двигателем. Согласно прогнозу развития мирового рынка жидких углеводородов, осуществленному компанией ПАО «Нефтяная компания Лукойл», производство бензина в России к 2035 году может вырасти на 13,5%, до 45,4 млн. т, а ДТ на 25,7%, достигнув 105,5 млн. т, что в свою очередь, приведет к профициту ДТ на внутреннем рынке.

Следует отметить, что из всего производимого ДТ в России основная часть продаж приходится на летнее ДТ, которая в 2018 г. составила 75 % [7].

Учитывая особенности климатических условий и географическое положение нашей страны, а также освоение северных регионов в настоящее время становится наиболее актуальным получать ДТ, эффективное для использования в условиях холодного и арктического климата.

1.3 Современные требования к качеству дизельных топлив в России и за рубежом

Быстрый рост количества автомобилей во всем мире является причиной загрязнения воздуха окружающей среды, изменения климатических условий, а также ухудшения здоровья населения. Основными вредными веществами, содержащимися в выхлопных газах двигателей внутреннего сгорания (ДВС), являются оксиды азота, серы, углерода, твердые частицы, а также различные углеводороды (Таблица 1.1).

Таблица 1.1 – Основные компоненты отработавших газов в ДВС [8]

Продукт сгорания	Содержание, % об.	
	Бензиновый двигатель	Дизельный двигатель
N ₂	74-77	76-78
O ₂	0,3-8	2-18
CO ₂	5-12	1-10
CO	0,1-10	0,01-5,0
NO _x	0-0,8	0,0002-0,5
C _x H _y	0,2-3	0,009-0,5
Альдегиды	0-0,2	0,001-0,009
Твердые частицы, г/м ³	0-0,04	0,01-1,1
SO _x	0-0,002	0-0,03
Бенз(а)пирен, мг/м ³	0,01-0,02	0-0,01

Из данных Таблицы 1.1 следует, что в отработавших газах автомобилей с дизельными двигателями содержится существенно меньше углеводородов и альдегидов. В свою очередь, недостатком дизельных двигателей являются выбросы твердых частиц и оксидов серы. Данное различие в составе отработавших газов ДВС объясняется прежде всего большим коэффициентом избытка воздуха в камере сгорания ДВС и лучшим распыливанием топлива в дизельных ДВС.

В Таблице 1.2 приведено влияние основных веществ, содержащихся в выхлопных газах ДВС, на организм человека и окружающую среду.

Таблица 1.2 – Влияние продуктов сгорания дизельных двигателей на человека и окружающую среду [9,10]

Продукт сгорания	Характеристика компонента	Воздействие на человека и окружающую среду
1	2	3
Оксид углерода	Бесцветный газ без запаха и вкуса, очень плохо растворим в воде, горюч, с воздухом образует взрывчатые смеси	Воздействие СО зависит от его концентрации в воздухе: 0,01 % – хроническое отравление при длительном пребывании; 0,05 % – слабое отравление через 1 ч; 1 % – потеря сознания через несколько вдохов.
Оксид серы	В нормальных условиях представляет собой бесцветный газ с характерным резким запахом, в высоких концентрациях токсичен	Образование кислотных дождей; разрушение каталитических нейтрализаторов
Оксид азота	NO (95...98% всего объема) – бесцветный газ, плохо растворяющийся в воде; NO ₂ (2...5 % всего объема) – газ красновато-бурого цвета с характерным запахом	1) Концентрация NO _x в воздухе, равная 0,0001-0,0003 % воспринимается по запаху; 0,0013 % – раздражает слизистую оболочку носа и глаз; 0,004...0,008 % – приводит к отеку легких. Вызывает необратимые изменения в сердечно-сосудистой и нервной системах. 2) Образование кислотных дождей и смога, участие в разрушении озонового экрана
Углеводороды	Ароматические углеводороды, обладают сильными отравляющими свойствами	1) Наибольшую опасность представляют канцерогенные полициклические ароматические углеводороды, включая бенз(а)пирен. Не выводятся из организма человека, а со временем накапливаются в нем, способствуя образованию злокачественных опухолей

Продолжение Таблицы 1.2

1	2	3
Альдегиды	Как правило, бесцветная жидкость или газ с резким неприятным запахом	Вредно действуют на нервную систему и органы дыхания человека. Сильное раздражение слизистых оболочек носа и глаз наступает при концентрации формальдегида 0,18 %.
Твердые частицы и сажа	Твердый продукт, содержащий в основном углерод	1) Частицы сажи засоряют дыхательные пути, вызывают хронические заболевания носоглотки и легких. Токсичные свойства сажи обусловлены присутствием на ней адсорбированных канцерогенных полициклических ароматических углеводородов; 2) Участие в образовании смога и кислотных дождей, снижение прозрачности атмосферы

В этой связи, особое внимание уделяется снижению вредных выбросов с отработавшими газами. Это задача является приоритетной для промышленно развитых стран, которые путем ужесточения требований к качеству моторных топлив добиваются поставленной цели [11-13].

Хронология ужесточений требований к показателям качества ДТ в странах Европейского союза представлена в Таблице 1.3 (перечень приводимых показателей является выборочным). Исходя из данных Таблицы 1.3 видно, что основные показатели качества ДТ на промежуточных этапах претерпевали существенные изменения. Так, повышение цетанового числа с 45 до 54 единиц для улучшения пусковых характеристик ДВС было обеспечено за счет снижения содержания общей ароматики, а также применения цетаноповышающих присадок.

Таблица 1.3 – Требования ЕС к показателям качества ДТ (стандарт EN 590)

Наименование показателя	Значение показателя					
	ЕВРО-1	ЕВРО-2	ЕВРО-3	ЕВРО-4	ЕВРО-5	ЕВРО-6
Уровень нормативов						
Ввод в действие, год	1993	1996	2000	2005	2009	2014
Цетановое число, не менее	45	49	51	51	54	51
Цетановый индекс, не менее	не реглам.	46	46	46	52	46
Содержание серы, ppm, не более	5000	500	350	50	10	10
Содержание общей ароматики, % масс., не более в том числе полициклической	35	20	16	16	10-15	-
	не реглам.	не реглам.	11	11	11	8
Плотность при 15 °С, кг/м ³	820-860	820-860	820-845	825-845	825-840	820-845
Температура отгона 10 % об., °С, не ниже	180	180	180	180	180	180
Температура отгона 95 % об., °С, не выше	370	370	360	360-340	340	360
Скорректированный диаметр пятна износа, мкм, не более	не реглам.	не реглам.	460	460	460	460
Окислительная стабильность, г/м ³ , не более	не реглам.	не реглам.	25	25	25	25

Жесткое ограничение содержания полициклической ароматики наряду со снижением общей ароматики способствовало снижению температуры конца кипения дизельных фракций, что в свою очередь привело к улучшению низкотемпературных свойств ДТ и снижению плотности.

Снижение же содержания сернистых соединений в ДТ явилось решающим фактором сокращения выбросов оксидов серы и азота с отработавшими газами, однако одновременно потребовало улучшения смазывающей способности ДТ путем добавления противоизносных присадок [14].

В Таблице 1.4 представлены основные требования к качеству ДТ в различных странах мира [15].

Таблица 1.4 – Требования к качеству дизельных топлив в различных странах мира

Регион	США			Калифорния (Техас)	Европейский союз			Япо- ния	Категория IV,V Мировая топливная хартия
Характеристика	EPA			CARB (TNRCC)	Евро-4*	Auto oil II	Евро-6	Класс I	
Ввод в действие, год	1998	2006	2014	2006	2005	2008	2014	2007	
Плотность, кг/м ³	-	-	-	830-860	825-845	820-830	820-845	860	820-840
Содержание серы, ppm	50	15	15	15	50	30		10	5-10
Цетановое число, не ниже	-	-	-	48	51	54-58	51	50	≥55
Содержание аренов, не выше, %:									
- общее	-	-	35об.	10 мас.	-	-	-	-	15 об.
- полициклических	-	-		1,4 мас.	1-6 мас.	1-4 мас.	8 мас.	-	2 об.
Фракционный состав: перегоняется при температуре, не выше:									
90%	-	-	288	321	-	-	-	360	320
95%	-	-	-	-	340-360	340-360	360	-	340
конец кипения	-	-	-	348	-	-	-	-	350

Страны Юго-Восточной Азии приводят свои стандарты на топлива в соответствие со стандартами США и Европейского союза. Китай, Япония и Южная Корея уже перешли на производство высококачественных низкосернистых ДТ с содержанием серы до 10 ppm.

В нашей стране также законодательно закреплены обязательные требования к экологической безопасности автомобильных топлив.

В 2013 году для ДТ введен в действие национальный стандарт ГОСТ 32511-2013 «Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия». Основные требования к качеству ДТ, предусмотренные этим стандартом, представлены в Таблицах 1.5- 1.7 [16].

Таблица 1.5 – Основные требования к показателям качества ДТ по ГОСТ 32511-2013

Наименование показателя	Значение показателя
1	2
Цетановое число, не менее	51,0
Цетановый индекс, не менее	46,0
Плотность при 15 °С, кг/м ³	820-845
Полициклические ароматические углеводороды, % масс., не более	8
Содержание серы, мг/кг, не более, для топлива:	
вид I	350,0
вид II	50,0
вид III	10,0
Температура вспышки в закрытом тигле, °С, выше	55
Коксуемость 10 %-ного остатка разгонки, % масс., не более	0,30
Зольность, % масс., не более	0,01
Общее загрязнение, мг/кг, не более	24
Массовая доля воды, мг/кг, не более	200
Коррозия медной пластинки (3 ч при 50 °С), единицы по шкале	Класс 1
Окислительная стабильность: общее количество осадка, г/м ³ , не более	25
Смазывающая способность: скорректированный диаметр пятна износа при 60 °С, мкм, не более	460

Продолжение Таблицы 1.5

1	2
Кинематическая вязкость при 40 °С, мм ² /с	2,00-4,50
Фракционный состав: - при температуре 250 °С перегоняется, % об., менее - при температуре 350 °С перегоняется, % об., не менее 95 % об. перегоняется при температуре, °С, не выше	65 85 360
Содержание метиловых эфиров жирных кислот, % об., не более	7

Таблица 1.6 – Основные требования к показателям качества ДТ для умеренного климата по ГОСТ 32511-2013

Наименование показателя	Значение показателя для сорта					
	A	B	C	D	E	F
Предельная температура фильтруемости, °С, не выше	5	0	-5	-10	-15	-20

Таблица 1.7 – Основные требования к показателям качества ДТ для холодного и арктического климата по ГОСТ 32511-2013

Наименование показателя	Значение показателя для класса				
	0	1	2	3	4
1	2	3	4	5	6
Предельная температура фильтруемости °С, не выше	-20	-26	-32	-38	-44
Температура помутнения, °С, не выше	-10	-16	-22	-28	-34
Плотность при 15 °С, кг/м ³	800- 845	800-845	800-840	800-840	800-840
Кинематическая вязкость при 40 °С, мм ² /с	1,5-4,0	1,5-4,0	1,5-4,0	1,4-4,0	1,2-4,0
Цетановый индекс, не менее	46,0	46,0	46,0	43,0	43,0

Продолжение Таблицы 1.7

1	2	3	4	5	6
Фракционный состав:					
- до температуры 180 °С, % об., не более	10	10	10	10	10
- до температуры 340 °С, % об., не менее	95	95	95	95	95
Температура вспышки в закрытом тигле, °С, не ниже	55	55	40	30	30

Как видно из данных Таблицы 1.7, показатели качества государственного стандарта ГОСТ 32511-2013 полностью соответствуют европейскому стандарту EN 590.

В настоящее время политика российских нефтяных компаний направлена на организацию производства современных ДТ. Основными стимулами для увеличения производства таких топлив является всевозрастающий спрос на ДТ в регионах мира, а также введение в действие Технического регламента Таможенного союза ТР ТС 013 2011 «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту», согласно которому на территории РФ с 01.01.2016 г. не допускается выпуск и потребление ДТ экологического класса К4 стандарта «ЕВРО-4».

Перейти же на выпуск топлива не ниже класса К5 «ЕВРО-5» официально России удалось лишь с 01.07.2016 г. Сроки перехода на «ЕВРО-6» пока строго не определены, однако ряд российских нефтеперерабатывающих компаний уже начал выпускать топливо этого класса.

Таким образом, ужесточение экологических требований, вынуждающее производителей вырабатывать ДТ в соответствии с новыми стандартами, является определяющим в развитии современной нефтепереработки при производстве моторных топлив.

Следовательно, поиск рациональных методов улучшения эксплуатационных и экологических характеристик ДТ является весьма актуальной задачей.

1.4 Модификация свойств дизельных топлив присадками различного функционального назначения

Из литературных источников [17-21] известны различные способы повышения качества ДТ, однако получившим наибольшее распространение, а также экономически целесообразным является использование присадок различного функционального назначения. Рост мирового спроса на ДТ, а также ужесточение требований к качеству выпускаемого топлива, обуславливает в свою очередь высокую потребность в их использовании.

Объем фактического рынка присадок для ДТ в России в 2023 г. составил более 65 тыс. тонн в год. Доля импортных присадок для дизельного топлива составляет до 27% [22]. Однако, производство некоторых типов присадок на отечественных предприятиях также зависят от импортных составляющих их рецептуру, что создает дополнительные трудности, а потому очень важно развивать отечественные разработки, способные вытеснить импорт с внутреннего рынка. Данная задача становится также наиболее актуальной в условиях введения санкций со стороны различных государств в отношении России. Структура импорта присадок для ДТ в России в 2018 году представлена на Рисунке 1.5 [23].

Как видно из Рисунка 1.5, основную долю импортируемых присадок в России составляли депрессорно-диспергирующие присадки, что обусловлено высокой потребностью в ДТ, устойчивом к низким температурам. Начиная с 2014 г. практически весь объем данного типа присадок ввозился в Россию из зарубежных стран. Однако, в 2023 году из-за санкций и переориентации поставок структура импорта присадок для ДТ значительно изменилась (Рисунок 1.6).

За период с 2018 по 2023 гг. российский рынок присадок для ДТ претерпел масштабные изменения, вызванные геополитическими событиями, санкционным давлением и вынужденной переориентацией поставок. Эти преобразования затронули все аспекты рынка – от географической структуры импорта до технологических возможностей отечественного производства.

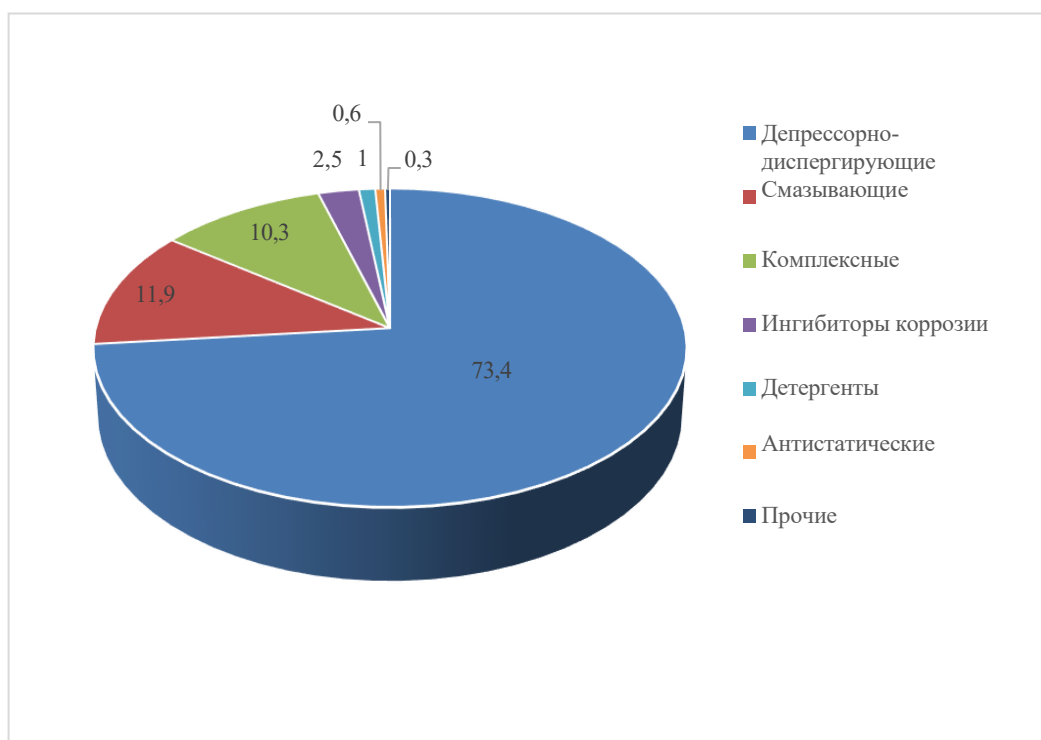


Рисунок 1.5 – Структура импорта присадок для ДТ в России в 2018 г.

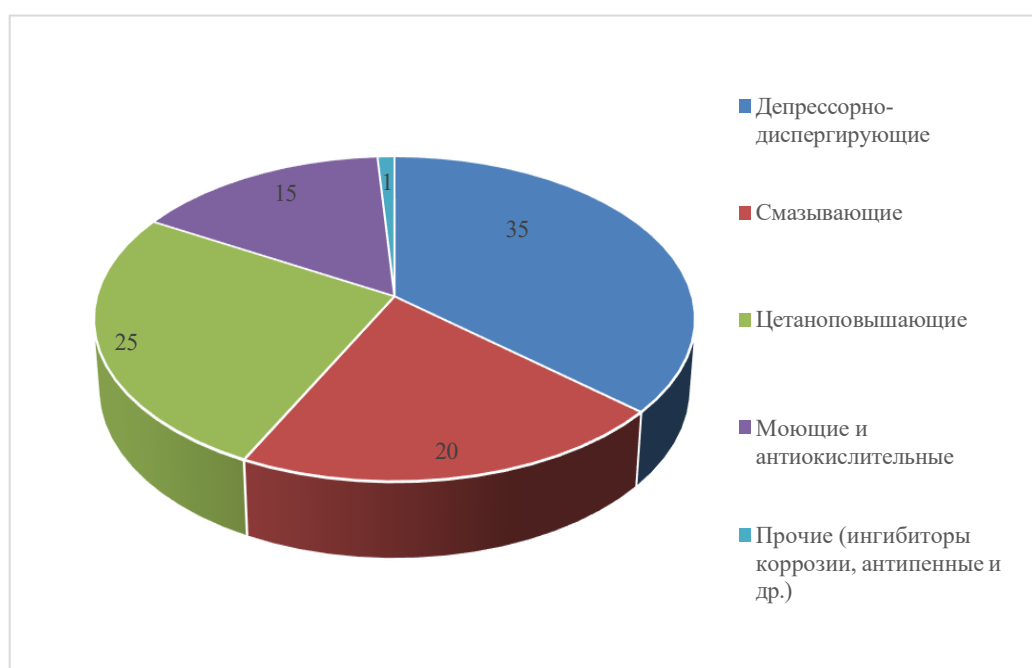


Рисунок 1.6 – Структура импорта присадок для ДТ в России в 2023 г.

Основными поставщиками присадок для ДТ в Россию были страны ЕС (Германия, Италия, Франция) и США, совокупно занимавшие 60-70% рынка, их продукция отличалась высоким качеством, стабильностью поставок и отработанными логистическими цепочками. Однако после введения санкций в 2022 году доля этих стран сократилась до менее 5%, что создало критическую зависимость от новых игроков. К 2023 г. основными поставщиками стали Китай (с долей импорта 40-50%), Индия (20-25%), Турция и ОАЭ (15%).

В ответ на санкции российские компании (Газпромнефть, Лукойл, Роснефть) увеличили инвестиции в разработку и производство присадок. К 2023 году доля отечественной продукции достигла 73%, однако это сопровождалось рядом сложностей ограниченной номенклатурой (российские предприятия пока не могут полностью заменить импортные высокотехнологичные присадки) и качеством (серийные образцы требуют усовершенствования, особенно для современных двигателей ЕВРО 5 и выше).

1.4.1 Депрессорно-диспергирующие присадки

Как отмечалось уже ранее, для России важна проблема производства топлив с улучшенными низкотемпературными характеристиками, так как холодная климатическая зона в нашей стране занимает более 80% территории. Данная проблема усугубляется еще тем, что все большая доля добываемых в РФ нефтей содержит значительное количество алканов нормального или малоразветвленного строения, отличающихся повышенной температурой застывания, что обуславливает ухудшение низкотемпературных свойств как самой нефти, так и продуктов ее переработки. Существуют различные способы улучшения низкотемпературных свойств ДТ, среди которых [24]:

– каталитическая депарафинизация, позволяющая получать ДТ с температурой застывания близкой к $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, низкой температурой фильтруемости и относительно высокой температурой вспышки;

– снижение температуры конца кипения дизельной фракции, уменьшающее содержание высококипящих углеводородов $C_{20}-C_{26}$ в ее тяжелой части и приводящее к неполному использованию потенциала углеводородного сырья по дизельной фракции;

– смешение с керосиновой фракцией, приводящее к снижению низкотемпературных свойств за счет повышения C_6-C_{14} н-алканов.

Наиболее рациональным способом улучшения низкотемпературных свойств ДТ является введение в них депрессорных присадок, которые эффективно снижают температуру застывания, улучшают предельную температуру фильтруемости (ПТФ) и расширяют ресурсы зимних марок топлив.

Следует заметить, что все депрессорные присадки не имеют универсального характера, а потому для каждого отдельного вида топлива необходимо подбирать наиболее подходящую присадку. Тем не менее, в Европе уже сложился достаточно устойчивый рынок присадок, которые в основном представлены фирмами Clariant, BASF, Infenium и поскольку ассортимент их присадок достаточно разнообразен, присадки этих производителей получили широкое распространение и в России. Депрессорно-диспергирующие присадки, прошедшие испытания в АО «ВНИИ НП» и допущенные к применению в составе ДТ «ЕВРО» представлены в Таблице 1.8 [25].

Таблица 1.8 – Депрессорно-диспергирующие присадки, допущенные к применению в ДТ «ЕВРО»

Clariant	BASF	Innospec	Total	Infenium	Lubrizol	WRT B.V.	Afton Chemical	АО «АЗКиОС»
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Dodiflow: 7118, 5968, 5935, 5817, 5747, 5648,	Keroflux 5686, 3730, 3671, 3670, 3501, 6209,	OFI 8863, 7680, 5600, 7660, 7650	CP 10738, 7249, 9020	Infenium R754 Infenium R 442 Infenium R 433	Lubrizol 767A Lubrizol 8170	HFA 4845	Hitec 4141 Hitec 4142	ВЭС-410 Д

1	2	3	4	5	6	7	8	9
5416, 5057, 4971, 4965, 4851, 4273 Dodiwax: 4500 4271	3614, 6180, 3614, 6100, 3538							

Сторонники теории сокристаллизации депрессора с кристаллами нормальных парафинов, развитой еще в работах Черножукова [26], считают, что действие депрессора можно рассматривать происходящим как в объеме, так и на поверхности, причем при поверхностном действии частицы присадки являются центрами кристаллизации, при объемном – депрессор образует с н-парафинами смешанные кристаллы. По его мнению, молекулы присадки способны входить в состав растущих кристаллов парафина из-за наличия углеводородных цепей, длина которых соизмерима с длиной молекул твердых парафинов.

Позже Р.А Тертеряном была сформирована обобщенная концепция механизма действия депрессорных присадок, согласно которой взаимодействие между алкильными группами депрессора и парафинами ДТ происходит при введении их в раствор ДТ. При температуре ниже температуры начала кристаллизации парафинов взаимодействие их с молекулами депрессоров идет по механизму поверхностной сокристаллизации, при этом наиболее эффективное взаимодействие происходит в том случае, когда депрессор выделяется из раствора одновременно с парафином. В зависимости температуры начала кристаллизации и растворимости активный компонент депрессорной присадки играет роль либо собственно депрессора, когда он выделяется при температуре ниже температуры начала кристаллизации парафинов, либо зародышеобразователя, когда он выделяется при температуре выше температуры начала кристаллизации парафинов [27,28]. На Рисунках 1.7 – 1.9 представлены модели взаимодействия депрессора с ДТ согласно вышеописанным теориям [29].



Рисунок 1.7 – Модель взаимодействия депрессора с ДТ по адсорбционной теории

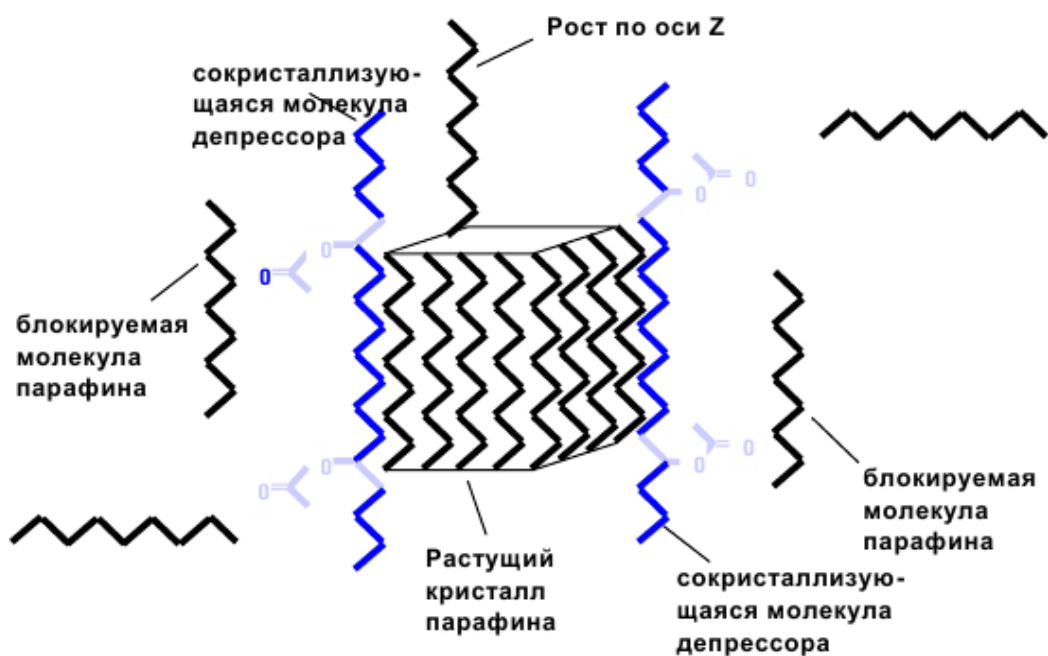


Рисунок 1.8 – Модель взаимодействия депрессора с ДТ по механизму сокристаллизации

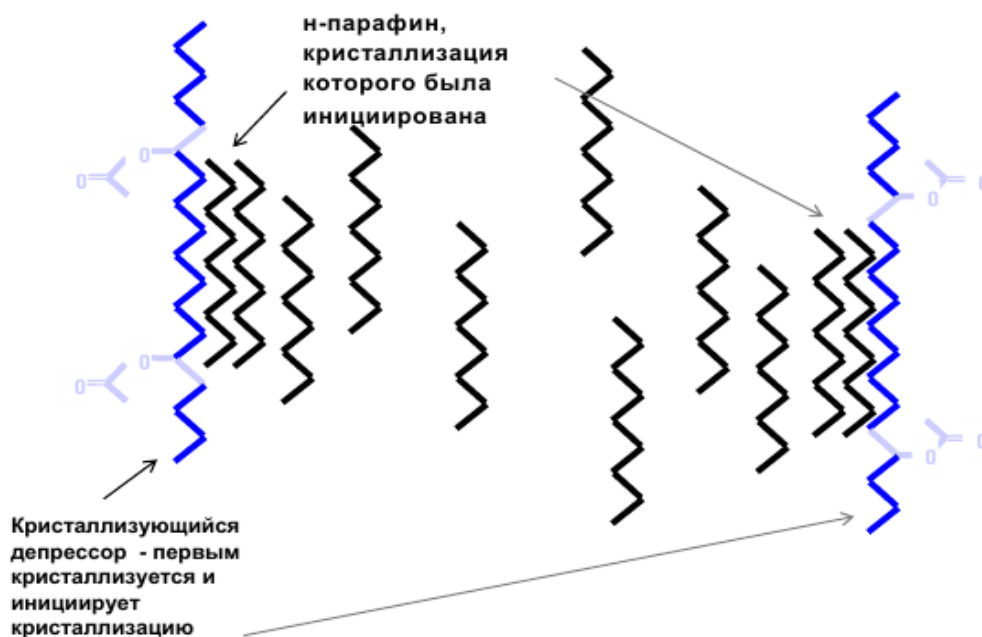


Рисунок 1.9 – Модель взаимодействия депрессора с ДТ
по механизму зародышеобразования

Из анализа литературных и патентных данных [30-54] все известные депрессорные присадки к ДТ по их химической природе в настоящее время можно классифицировать следующим образом:

- сополимеры этилена с полярными мономерами (сополимеры этилен-винилацетата и их композиции, тройные сополимеры на основе этилена и винилацетата, сополимеры этилена с другими полярными мономерами);
- продукты полиолефинового типа (сополимеры этилен-пропилена, этилен-пропилендиена и продукты их деструкции, сополимеры α -олефинов, модифицированные полиолефины);
- полиметакрилатные присадки (полиалкил(мет)акрилаты, сополимеры алкил(мет)акрилатов);
- химические вещества неполимерного типа (алкилнафталины; эфиры многоатомных кислот и спиртов; амиды, содержащие длинные алкилы).

Наиболее эффективны в качестве депрессоров полимерные присадки. Среди них предпочтение отдается сополимерам этилена с винилацетатом (реже – с винилпропионатом) и их модификациям, которые являются объектом многих исследований и патентов [38-40]. Сополимеры этилена и винилацетата (СЭВ) характеризуются статистическим распределением мономерных звеньев в макромолекуле. Они могут обладать разной молекулярной массой (от 10^3 до 10^5) и любым соотношением мономеров, благодаря чему обеспечивается широкое варьирование их физико-химических и эксплуатационных свойств. СЭВ, как депрессоры, должны удовлетворять ряду требований: характеризоваться определенной молекулярной массой и молекулярно-массовым распределением, иметь в молекуле определенный процент винилацетатных групп и участки нормальной углеводородной цепи определенной длины. На основе обзора исследований и разработок в области СЭВ в качестве депрессорно-активных веществ для топлив рекомендуемое содержание звеньев винилацетата составляет 15-45 % масс., более предпочтительно – 25-37 % масс. [41].

Для увеличения депрессорной эффективности сополимеров их модифицируют, вводя в молекулу различные функциональные группы. Для этого в сополимеризацию вовлекают третий мономер: малеиновый ангидрид, акрилаты, олефины. Другим способом модификации является гидролиз и переэтерификация винилацетатных групп СЭВ. Например, в работах [42,43] предлагается состав присадки, улучшающей низкотемпературные свойства топлива, которая содержит смесь переэтерифицированного СЭВ и гребнеобразных сополимеров малеинового ангидрида или фумаровой кислоты или другого этилен- ненасыщенного мономера (α -олефина или ненасыщенного эфира). Фактически, все зарубежные депрессоры для ДТ представляют собой модифицированные СЭВ.

Основой большинства присадок полиолефинового типа являются сополимеры этилена с пропиленом. Наибольшее практическое значение приобрели продукты термодеструкции этилен-пропиленовых (СКЭП-Р) и тройных этилен-пропилендиеновых сополимеров (СКЭПТ-Р) [44,45]. Например, в качестве депрессорной присадки к ДТ предложена композиция на

основе низкомолекулярных деструктатов этилен-пропиленового каучука СКЭПТ-Р с молекулярной массой 600-3500 с добавкой СЭВ с молекулярной массой 1200- 2600 в качестве диспергатора, которая в концентрациях 0,01-0,05 % масс. обеспечивает снижение ПТФ топлива на 15-24 °С [46].

Высок интерес и к полиметакрилатным депрессорным присадкам для топлив. В [47] для снижения температуры застывания высокопарафинистых нефтепродуктов рекомендуется присадка на основе сополимера бутилакрилата, бутилметакрилата и метакриловой кислоты в концентрации 0,1-0,3 % масс. (для судовых, моторных, дизельных, флотских и топочных мазутов).

Современные тенденции в области присадок для ДТ основаны на получении сополимеров высших алкил(мет)акрилатов и виниловых мономеров типа винилацетата. Присадки на основе соединений этого класса способны понижать температуру помутнения зимних сортов ДТ, однако, не позволяют эффективно улучшить более важный низкотемпературный показатель последних – предельную температуру фильтруемости [41].

Наибольшее распространение среди неполимерных депрессорных присадок получили сложноэфирные (кислородсодержащие) и амидные (азотсодержащие) присадки, получаемые по реакциям этерификации и амидирования. В качестве депрессоров к ДТ предлагаются: сложный эфир, получаемый этерификацией пентаэритрита оксистеариновой кислотой [48], полисахариды с молекулярной массой 12000–15000 [49]. Однако, подобные вещества более эффективны при их использовании в композициях с депрессорными присадками другого типа.

В Таблице 1.9 приведен сравнительный анализ некоторых видов депрессорных присадок [50].

Анализ данных Таблицы 1.9 показывает, что по удельному расходу полимерные и сополимерные депрессорные присадки превосходят присадки других типов. По депрессии температуры застывания все присадки находятся примерно на одинаковом уровне. Эффект депрессии ПТФ, за исключением полиолефиновых присадок, также приблизительно одинаков для всех присадок.

При понижении температуры помутнения особенно эффективны полиметакрилатные и поликонденсационные присадки. С точки зрения технологических параметров несомненные преимущества остаются за

полиметакрилатными и конденсационными присадками.

Следует также заметить, что депрессоры при достаточно своей высокой эффективности по снижению ПТФ и температуре застывания практически не влияют на температуру помутнения (исключением являются полиметакрилатные и поликонденсационные присадки). Поэтому топлива с такими присадками при длительном холодном хранении разделяются на два слоя: нижний, обогащенный кристаллами парафинов и верхний светлый. Оба слоя сохраняют подвижность, но различаются составом и, следовательно, теплофизическими характеристиками. Прокачиваемость нижнего слоя невысока. Этот недостаток устраняется путем введения в ДТ различных диспергаторов, принцип действия которых заключается в образовании на поверхности кристалла парафина одноименно заряженного электростатического слоя, обеспечивающего их взаимное отталкивание. Наиболее эффективными соединениями среди присадок данного типа являются четвертичные аммонийные соли, которые, с одной стороны, весьма полярны, а с другой стороны, содержат четыре алкильных фрагмента в своем составе, обеспечивая высокое сродство к парафинам [51,52]. Было также установлено, что в присутствии диспергатора происходит изменение формы кристаллов с ромбической на гексагональную. Действие депрессора совместно с диспергатором показано на Рисунке 1.10. Таким образом, потребность в депрессорно-диспергирующих присадках для нашей страны очень велика, а их ассортимент на российском рынке в основном представлен присадками зарубежных производителей, поставляемых в настоящее время параллельным импортом. Тем не менее, разработки в данной области не прекращаются. Так, ОАО «АЗКиС» по технологии ОАО «ВНИИ НП» освоено производство присадки ВЭС-410 Д, по эффективности сравнимой с зарубежными аналогами. Депрессорную присадку Миксент 2020 с диспергатором парафинов Миксент 2040 предлагает также ООО «Алтайский центр прикладной химии».

Таблица 1.9 – Сравнительные данные эффективности различных групп депрессорных присадок

Тип присадки	Молекулярная масса	Рабочая концентрация присадок, % масс.	Максимальная (оптимальная) депрессия, °C			Основные параметры технологического процесса, лежащего в основе получения присадок
			T _з	ПТФ	T _п	
Сополимеры этилена и винилацетата	2000-3000	0,01-0,10	30 и более	15	отс.	В растворителе (циклогексан): давление – 27-30 МПа; температура – 130-150 °C в присутствии инициатора
						В расплаве: давление до 200 МПа; температура около 150 °C в присутствии регулятора молекулярной массы
Полиолефиновые (сополимеры этилена и пропилена)	от 2000 до 90000	0,30	26-29	-	-	Давление, близкое к атмосферному
Поли(мет)акрилатные и их сополимеры	26000-35000	0,05	19-24	8-19	от 0 до 10	Давление атмосферное; температура не более 100 °C; недостаток - многостадийный синтез и неполная степень превращения исходных реагентов
Конденсационные (неполимерные)	от 1000 до 5000-10000	0,10-0,30	22-35	12-18	до 7	Давление – атмосферное, температура от 169 до 216 °C, суммарное время реакции по двум стадиям от 6 до 36 ч. Производство безотходное. Более мягкие условия при использовании растворителя (время синтеза до 6 ч)



Рисунок 1.10 – Действие депрессора совместно с диспергатором

В Таблице 1.10 представлены основные отечественные изготовители депрессорно-диспергирующих присадок [53,54].

Таблица 1.10 – Ассортимент отечественных депрессорно-диспергирующих присадок

Присадка	Разработчик (изготовитель)
ВЭС-410 Д	ОАО «ВНИИ НП» (ОАО «АЗКиОС»)
Дакс-Д	ТОО «ЭМИ»
Миксент 2010, 2020	ООО «Русская инженерно-химическая компания»
АддиТОП ДДП-2	НТЦ «Салаватнефтеоргсинтез»
Chimtec 97, 77, 4220, 9320	НПО «ХимТЭК»
Deprolux EF, PRO, STD	ООО «Беренберг»
DDP 1000	ООО «Юхим»

Таким образом, ассортимент отечественных депрессорно-диспергирующих присадок в последние годы заметно расширился, однако с учетом потребности в присадках данного типа, остается актуальной задача по разработке и организации собственных производств.

1.4.2 Противоизносные присадки

Ужесточение требований по содержанию серы в ДТ привело к потере ими некоторых ценных потребительских качеств, таких как противоизносные и антиокислительные, что, как следствие, может способствовать выходу из строя насосов высокого давления. Существуют следующие способы улучшения смазывающих свойств ДТ:

- смешение с продуктами, характеризующимися высоким содержанием компонентов, обеспечивающих улучшенные смазывающие свойства;
- использование противоизносных присадок.

В последние годы во всем мире проводятся активные исследования в области разработок противоизносных присадок. Так, если в 2000 году доля патентуемых противоизносных присадок составляла 5%, то в настоящее время она составляет около 20% от общего количества патентов по присадкам [55].

На НПЗ РФ используются как зарубежные присадки, так и присадки отечественных разработок. Далее (Таблица 1.11) представлены сведения о присадках, допущенных к применению в ДТ категории «ЕВРО».

Таблица 1.11 – Противоизносные присадки, допущенные к применению в ДТ «ЕВРО»

Присадка	Изготовитель	Количество НПЗ, использующих присадки
Dodilube 4940	Clariant	18
Kerokorr LA 99C Kerokorr 50 K	BASF	9
LZ 539 M, 5390, 5390W, 5600	Lubrizol	5
Infenium R 690, Infenium F 7561, Infenium F 7565	Zenteum	1
Hitec 4140 Hitec 4149	Afton	2
OLI-5500	Innospec	1
PC-32	Total	2
Каскад-5	ООО «Пластнефтехим»	3
Байкат	ОАО «АЗКиОС»	5
Комплексал-Эко-Д	ООО «Новокуйбышевский завод масел и присадок»	4

Механизм действия противоизносных присадок сводится к образованию модифицированного слоя металла, обеспечивающего равномерное распределение нагрузки и снижающего износ в результате химического взаимодействия поверхностно-активных веществ (ПАВ) присадки с тонкими пленками оксидов на трущихся поверхностях. Смазывающее действие противоизносных присадок обусловлено двумя факторами: адсорбцией присадок на металле и химической активностью присадки по отношению к материалам пары трения. Степень адсорбции соединений, входящих в состав присадки напрямую зависит от их полярности, которая определяется стационарным смещением электронов отдельных атомов молекулы, а также групп атомов, приводящим к появлению электрического дипольного момента. Чем большей полярностью обладает соединение, тем быстрее происходит модифицирование ювенильных поверхностей пары трения, и образующаяся при этом хемосорбционная пленка эффективнее защищает металл от износа и истирания. Эффективность действия противоизносных присадок зависит от многих физических и химических факторов, среди которых: стерическое строение молекул ПАВ и конкурентная способность взаимодействовать с металлом по сравнению с другими гетероатомными соединениями, присутствующими в топливе, физические свойства образованных при адсорбции пленок и скорость образования таких пленок.

В зависимости от химического состава противоизносной присадки и физико-химических свойств ДТ её смазывающее действие будет проявляться по-разному.

Установлено, что хорошей смазывающей способностью обладают кислородсодержащие соединения, несколько уступают им – азотсодержащие [56]. В частности, хорошими адсорбционными и адгезионными свойствами обладают высшие карбоновые кислоты и их производные.

Современные присадки, повышающие смазывающую способность, по химическому составу делятся на 4 основных вида [57-62]:

- длинноцепочные монокарбоновые кислоты;
- димерные кислоты;
- амиды длинноцепочных монокарбоновых кислот;
- длинноцепочные алкиловые эфиры

На данный момент группа монокарбоновых кислот наиболее широко используется во всем мире. Наиболее дешевыми и доступными явились жирные кислоты талловых масел (ЖКТМ) – побочного продукта целлюлозной промышленности. Хотя этими кислотами сырьевой ассортимент, разумеется, не ограничивается. Некоторые фирмы пошли по пути создания присадок на основе эфиров и амидов жирных кислот. Интерес к производным кислот – эфирам и амидам обусловлен их меньшей коррозионной агрессивностью и меньшим нагаро- и лакообразованием в двигателе и системе сгорания топлива по сравнению с кислотами. Примером может быть присадка R 655 (Infineum), основой которой является моноолеат глицерина.

Известна противоизносная присадка, представляющая собой смесь продуктов конденсации монокарбоновой кислоты и алкилоламина: сложный эфир (80-99 % масс.), эфирамид (0,5-19,5 % масс.) и амид (0,5-2 % масс.). Добавление такой присадки в концентрации 0,01-0,02 % позволяет снизить скорректированный диаметр пятна износа (СДПИ) топлива с 576 мкм до 376-438 мкм [63].

Заявлены составы присадки на основе эфира ненасыщенной монокарбоновой кислоты и многоатомного спирта [64,65], на основе смеси эфиров ненасыщенных и насыщенных карбоновых кислот и многоатомных спиртов. Например, состав на основе сложного эфира олеиновой кислоты и триметилпропана в концентрации 0,02 % масс. снижает СДПИ топлива с содержанием серы 50 ppm с 526 мкм до 364 мкм.

Известны противоизносные присадки, содержащие в качестве активных компонентов амиды и имидазолины, полученные на основе насыщенных и ненасыщенных кислот и алканоламинов и полиаминов [66,67]. Среди прочих присадок этого назначения можно отметить довольно оригинальные варианты, например, в топливо предлагается вводить мицеллы Fe_3O_4 , обладающие свойствами твердой пластичной смазки, с окружающими их молекулами олеиновой кислоты, при их концентрации в топливе соответственно 0,00001 и 0,0001 % масс. [68].

Изобретения противоизносных присадок, патентованные в РФ, в основном базируются на немодифицированных ЖКТМ [69-74] с добавлением соединений, имеющих вспомогательную функцию: полиалкилбензолы [72], алифатические амины [73], пентамеры пропилена [74].

Помимо активного вещества, обязательными компонентами противоизносных присадок являются растворитель и деэмульгатор. Благодаря растворителю достигаются заданная вязкость, деэмульгатор обеспечивает совместимость топлива, содержащего присадку, с водой. Впрочем, совместимость с водой может быть обеспечена подбором соответствующего растворителя. В этом случае использование деэмульгатора не требуется. В качестве растворителя чаще всего используются алифатические или ароматические углеводороды.

Принципиальный состав противоизносных присадок может быть представлен следующим образом: активное вещество – 65-95 %, деэмульгатор – до 1 %, растворитель – остальное.

Отечественные разработки противоизносных присадок начались в 2003 г. Первая присадка (Альта) была разработана в ОАО «ВНИИ НП» по заданию ОАО «Татнефть» и испытана в составе малосернистого топлива Нижнекамского НПЗ. Позже были разработаны более эффективные составы, вследствие чего присадку «Альта» можно считать морально устаревшей. Разработанная присадка «Каскад-5» (ООО «Пластнефтехим», Москва) получила допуск к применению в составе топлив ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез», а Миксент-2030 (ООО «Алтайский центр прикладной химии», Бийск) – Московского НПЗ. В 2008-2009 гг. ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза» (АЗКиОС) с помощью специалистов ОАО «ВНИИ НП» разработал и освоил производство присадки «Байкат», которую начали использовать при производстве ДТ в ОАО «Ангарская нефтехимическая компания» и на других предприятиях.

В 2011 г. ООО «НТЦ Салаватнефтеоргсинтез» разработал присадку «АддиТОП См», которая была внедрена в промышленное производство на ООО «Газпром нефтехим Салават».

Введение санкций и геополитическая нестабильность 2014 г. обострили риски зависимости от иностранных поставщиков химмотологии (Lubrizol, Infineum, Afton).

В 2019-2023 гг. базовое импортозамещение было в целом достигнуто за счет активных разработок отечественными учеными. Однако, после обострения санкционного давления в 2022 г. фокус был взят на устойчивое развитие и технологический суверенитет.

Таблица 1.12 – Ассортимент отечественных противоизносных присадок

Присадка	Нормативный документ	Разработчик (изготовитель)
Байкат	ТУ 0257-027-46693103-2006	ОАО «ВНИИ НП» (ОАО «АЗКиОС»)
Альта	ТУ 38.401-58-349-2004	ОАО «ВНИИ НП»
Каскад-5	ТУ 0257-021-56491903-2004	ООО «Пластнефтехим» (ОАО «ИвХимПром» ОАО «НЗМП»)
Миксент-2030	СТО 78557809-003-2006	ООО «Алтайский центр прикладной химии»
АддиТОП См	СТО 67177647-01-2011	«НТЦ Салаватнефтеоргсинтез»

Таким образом, в последние несколько лет отечественными разработчиками заложена основа ассортимента противоизносных присадок (Таблица 1.12), позволяющего в ближайшее время сократить зависимость от импортных производителей.

1.4.3 Цетаноповышающие присадки

В силу введения жестких требований к цетановым числам ДТ цетаноповышающие присадки (ЦПП) становятся также востребованными. Несмотря на то, что в настоящее время производители предлагают различные марки ЦПП, основным компонентом большинства из них является 2-этилгексилнитрат (2-ЭГН), а потому эффективность действия и свойства данного типа присадок должны быть аналогичными. В Таблице 1.13 обобщены сведения о цетаноповышающих присадках, допущенных к применению в ДТ категории «ЕВРО».

Механизм действия цетаноповышающих присадок заключается в ускорении предпламенных реакций, способствовании разветвлению окислительных цепей и образовании новых реакционных центров за счет легкого распада молекул (связь RO-NO_2 в нитратах имеет прочность ~ 160 кДж/моль, что примерно в два раза меньше прочности связи C-C).

Таблица 1.13 – Промоторы воспламенения, допущенные к применению в ДТ «ЕВРО»

Присадка	Фирма	Количество НПЗ, использующих присадки
Dobicet 5073	Clariant	18
Kerobrisol EHN	BASF	8
ADX 743	Lubrizol	3
Zenteum R 668	Infenium	3
Hitec 4103 W	Afton	2
CI-0801	Innospec	1
Миксент 2000	ООО «Русская инженерно-химическая компания»	4
Экоцетол	ФКП «Бийский олеумный завод»	6
PROCETAN C451	ООО «Прогрессивные решения»	-
Экоцетан	ФКП «Завод им. Я.М. Свердлова»	-

В последние годы все алкилнитраты получают нитрованием соответствующих спиртов. С целью расширения и удешевления сырьевой базы рассматриваются варианты нитрования спиртосодержащего сырья. Например, нитрованием фракции 166-190°C кубовых остатков производства бутиловых спиртов, получена присадка, которая, судя по сообщениям [75] даже несколько превосходит широко используемый 2-эилгексилнитрат. Также описано нитрование побочного продукта гидроформилирования пропилена. Добавление 0,4 % такой присадки в ДТ повышает его цетановое число с 45 до 51 единицы [76].

Алкилнитраты при достаточно высокой эффективности характеризуются рядом серьезных недостатков. Они токсичны, коррозионно-агрессивны и ухудшают цвет топлив при хранении. Кроме того, при хранении топлив их эффективность постепенно снижается. Поэтому попытки создания промоторов воспламенения на основе других соединений не прекращаются. Наибольшее внимание уделяют органическим пероксидам. Так, Калифорнийская комиссия по воздушным ресурсам в связи с ограничением содержания азота в ДТ предусматривает постепенный переход на выпуск ДТ с пероксидами. Из органических пероксидов практический интерес представляют симметричные диалкил- и диарилпероксиды.

Они наиболее устойчивы при хранении и нагревании и не разлагаются в контакте с водой, олефинами и другими соединениями, которые могут присутствовать в товарных топливах. За рубежом наиболее интенсивно исследуют сравнительно недорогой и наиболее удобный в обращении ди-трет-бутилпероксид (ДТБП). Важным преимуществом пероксидов является их хорошая совместимость с противоизносными присадками. Алкилнитраты, представляя собой сильные ПАВ, вытесняют с поверхности активное вещество противоизносной присадки, снижая ее эффективность в 3-5 раз (во столько раз приходится увеличивать концентрацию присадки). Пероксиды же остаются в объеме топлива и не конкурируют с противоизносными присадками за поверхность [77,78]. В Таблице 1.14 приведен сравнительный анализ свойств промоторов воспламенения.

Таблица 1.14 – Сравнительный анализ свойств промоторов воспламенения

Свойство	Алкилнитраты	Алкилпероксиды
1	2	3
Способность повышать цетановое число	При концентрации присадки 0,3 %, цетановое число повышается на 2-6 единиц	Эффективность пероксидов составляет около 85 % от эффективности алкилнитратов
Рабочая концентрация	0,05-0,3 %	0,05-0,5 %
Взрывоопасность	Взрывоопасны	В основном устойчивы к удару и трению
Стабильность при хранении	Могут разлагаться со взрывом	Устойчивы при хранении в обычных условиях
Влияние на окислительную стабильность топлив	Ускоряют окисление топлива, увеличивают смолообразование	Слабо влияют на окисление топлива
Влияние на противоизносные свойства топлив	Ухудшают	Не влияют
Влияние на повышение концентрации азота в топливе	При концентрации 2-ЭГН – 0,1 %, концентрация азота в топливе увеличивается на 80 мг/л топлива	Не содержат азота

1	2	3
Совместимость с противоизносными присадками	Плохая	Хорошая
Совместимость с конструкционными материалами	Коррозионно-агрессивны по отношению к металлам	Совместимы с металлами и плохо совместимы с герметиками
Токсичность	Токсичны (DL ₅₀ циклогексилнитрата – 425 мг/кг)	Малотоксичны (DL ₅₀ дикумилпероксида – 5000 мг/кг)
Относительная стоимость (стоимость алкилнитратов принята за единицу)	1	1,5-2

Как следует из Таблицы 1.14 алкилпероксиды при достаточно высокой эффективности повышения цетанового числа, а также ряда других преимуществах по сравнению с алкилнитратами имеют единственный недостаток – их стоимость выше последних, вследствие этого алкилнитраты получили более широкое распространение.

В Таблице 1.15 представлены предприятия, которые уже вырабатывают или подготавливают производство алкилнитратов в России, включая бывшие или ныне действующие оборонные заводы, имеющие опыт в обращении с азотной кислотой и высокоэнергетическими соединениями.

Таблица 1.15 – Отечественные изготовители промоторов воспламенения

Предприятие, город	Присадка, ТУ	Активное соединение
1	2	3
ОАО «Пигмент», Тамбов ООО «Оксохимнефть», Санкт-Петербург	ЦГН, ТУ 7508906.115-92	ЦГН
ООО «Алтайский центр прикладной химии», Бийск	Миксент-2000 СТО 78557809-001- 2006	2-ЭГН

1	2	3
ФКП «З-д им. Свердлова», Дзержинск	ЦГН, ТУ 2435-013- 53306348-2008	ЦГН
ООО «Пластнефтехим», ООО фирма «ПРИС», Москва	-	ДТБП
ООО «Алтайский центр прикладной химии», Бийск	Миксент-2000 СТО 78557809-001- 2006	2-ЭГН

Таким образом, анализ состояния рынка производства и потребления основных типов присадок для ДТ в России показал, что одной из основных причин низкой доли вовлечения отечественных присадок на НПЗ является недостаточно развитое направление химии присадок в нашей стране. В текущих условиях, связанных с введением санкций в различных странах мира в отношении России, а также постоянным ростом потребления ДТ, становится наиболее актуальным и практически значимым создавать собственные продукты, способные покрыть потребность внутреннего рынка присадок, вытесняя при этом импортные аналоги.

1.4.4 Бифункциональные присадки к дизельным топливам

Бифункциональные присадки, решающие одновременно несколько проблем, являются эффективным решением как с экономической, так и технологической точек зрения, которые позволяют упростить композицию дизельного топлива и снизить риски несовместимости компонентов.

Известен патент ЕР 0 899 323 А1 [79], суть которого заключается в использовании маслорастворимого полярного азотсодержащего соединения, например, продукта реакции полимерного или олигомерного янтарного ангидрида с полиамином для низкосернистых дизельных топлив. Преимуществом данного решения является высокая эффективность в улучшении противоизносных свойств дизельных топлив (СДПИ ниже до 380 мкм), а также низкотемпературных свойств без ухудшения других эксплуатационных характеристик.

В патенте RU 2684412 C1 [80] топливная композиция содержит полимерное соединение, полученное реакцией радикальной сополимеризации малеинового ангидрида и фракции 1-олефинов C8-C24 с участием инициатора радикальной полимеризации с соотношением исходных реагентов от 1:0,92 до 1:3,7. Технический результат заключается в улучшении низкотемпературных характеристик и седиментационной устойчивости топлива при холодном хранении и повышении выхода целевых продуктов до 95 масс %.

В патенте RU 2817991 C1 [81] представлена композиция, содержащая талловое масло и эпоксидированные жирные кислоты и отличающаяся тем, что дополнительно применяются 50%-ный концентрат алкенилсукцинимидов в индустриальном масле и непрореагировавшем полиизобутене, 2-этилгексилнитрат или бутилнитрат и деароматизированная фракция углеводородов, выкипающая в пределах 190-240°C. Показано, что добавление 500 мг/кг такой присадки улучшает смазывающую способность и повышает цетановое число дизельного топлива.

Инновационной является разработка нового поколения противоизносных присадок компании Infineum International Limited [82], которая основана на реакции нейтрализации специальной жирной кислоты. Полученный продукт реакции затем повторно смешивают с жирной кислотой в таких соотношениях, которые обеспечивают как отличные показатели по смазывающим, так и низкотемпературным свойствам.

Исследования [83] подтверждают, что комбинации полимерных депрессоров (сополимеры этилен с винилацетом, полиметакрилаты) и сложных эфиров жирных кислот дают синергетический эффект, превосходящий сумму эффектов отдельных компонентов. Эфиры пластифицируют полимерные цепи и улучшают их взаимодействие с парафинами.

Работа в [84] показывает, что разветвленные сложные эфиры и сополимеры с графт-структурой значительно эффективнее линейных аналогов, так как они не интегрируются в кристаллическую решетку парафина, а создают объемные стерические препятствия. Обзор [85] выделяет амиды на основе жирных кислот (олеамид, эрукамид) как одни из самых эффективных смазывающих присадок, которые одновременно могут работать как модификаторы кристаллов парафина.

1.4.5 Формирование источников сырья для разработки бифункциональной присадки к дизельным топливам

1.4.5.1 Низкомолекулярный полиэтилен как депрессорный компонент в нефтепродуктах

Низкомолекулярный полиэтилен (НМПЭ) представляет собой синтетический полимер с молекулярной массой от 1000 до 20000 г/моль, получаемый методом полимеризации этилена в присутствии катализаторов Циглера-Натта или металлоценовых систем. В нефтехимической промышленности НМПЭ широко применяется в качестве депрессорной присадки к смазочным маслам и топливам.

Традиционно НМПЭ получают радикальной полимеризацией при высоких давлениях, однако более современные подходы включают каталитическую полимеризацию с использованием металлоценовых катализаторов, позволяющую точно регулировать молекулярную массу и архитектуру макромолекул. Например, в исследовании [86] описан синтез НМПЭ с разветвленной структурой, который обеспечивает лучшую растворимость в углеводородных средах и более эффективное взаимодействие с парафинами.

Важным направлением является химическая модификация НМПЭ для улучшения его депрессорных свойств. Функционализация путем окисления, сульфирования или введения полярных мономеров увеличивает адсорбционную способность полимера на поверхности растущих кристаллов парафина. В статье [87] показано, что окисленный НМПЭ проявляет повышенную активность в высокопарафинистых нефтяных фракциях, а также обладает диспергирующими свойствами, препятствуя агломерации кристаллов.

В дизельных топливах зимнего и арктического классов депрессорные присадки на основе НМПЭ являются обязательным компонентом. Современные композиции часто включают НМПЭ в комбинации с сополимерами этилена и стирола, что позволяет достичь температуры застывания до -40°C . Исследование [88] посвящено влиянию НМПЭ на низкотемпературные свойства биодизельных смесей, где показана эффективность присадки в концентрациях 0,01-0,1% масс.

В моторных и трансмиссионных маслах НМПЭ применяется не только как депрессор, но и как модификатор вязкости. Благодаря способности улучшать индекс вязкости и снижать температуру застывания, НМПЭ входит в состав всесезонных масел. В работе [89] изучено поведение НМПЭ в синтетических базовых маслах, где отмечено, что присадка на основе НМПЭ с молекулярной массой около 8000 г/моль обеспечивает снижение температуры застывания на 15°C без ухудшения других эксплуатационных характеристик.

Для тяжелых нефтяных фракций, таких как гудроны и битумы, НМПЭ используется как компонент, улучшающий реологические свойства при низких температурах. Это особенно актуально для дорожных битумов, эксплуатируемых в холодном климате. В исследовании [90] приведены данные о синергизме НМПЭ и эластомеров в модифицированных битумах, что позволяет сохранять эластичность покрытия при отрицательных температурах.

В связи с ужесточением экологических норм повысились требования к биоразлагаемости и нетоксичности присадок. НМПЭ, будучи полимером на основе углеводородов, рассматривается как относительно безопасный, однако его стойкость в окружающей среде стимулирует разработку аналогов на основе возобновляемого сырья.

1.4.5.2 Кубовый остаток ректификации бутиловых спиртов как источник различных химикатов

Крупнотоннажный кубовый остаток производства бутиловых спиртов (КОБС) образуется как биохимическим (ацетон-бутанол-этанольная ферментация), так и химико-каталитическим методами (гидроформилирование пропилена) и представляет собой многокомпонентную смесь. В его состав входят вода, остаточные спирты, высшие спирты (пропанол, амиловые спирты), органические кислоты, сложные эфиры, продукты дегидратации и полимеризации. Долгое время КОБС рассматривался как отход, требующий утилизации, однако в последние годы значительно активизировались исследования, направленные на его комплексную переработку и использование в качестве ценного сырья.

КОБС является отличным субстратом для анаэробных метаногенных бактерий

благодаря высокому содержанию легкоразлагаемых органических веществ. Это направление стало коммерчески выгодным на многих биобутаноловых заводах. Анаэробное сбраживание решает проблему утилизации отхода и генерирует биометан как дополнительный источник энергии [91].

Богатый органический и минеральный состав позволяет использовать КОБС после соответствующей обработки как субстрат для выращивания микробной биомассы, дрожжей или грибов.

КОБС может рассматриваться как источник специфических химикатов.

- органические кислоты (уксусная, масляная, 2-этилгексановая) могут быть выделены экстракцией или электродиализом [92];
- высшие спирты – фракция, содержащая амиловые спирты, может быть выделена ректификацией и использована как растворитель или сырье в химическом синтезе [93];
- лигно-гуминовые вещества: при использовании лигноцеллюлозного сырья КОБС содержит лигнинные соединения, которые после кислотного осаждения и обработки могут применяться как адсорбенты, добавки в компосты или диспергаторы;
- фракция НК-170 °С (содержание в КОБС до 20 % масс.) может являться компонентом растворителей асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО), образующихся при добыче и хранении нефти (исходный КОБС имеет низкую эффективность растворения АСПО, при этом его легкая фракция при добавлении в композицию растворителя в количестве 5-10 % масс. на 3-10 % увеличивает его растворяющую и моющую способность) [94];
- фракция 160-190 °С может быть использована для улучшения эксплуатационных характеристик топливных материалов [95]. В частности, его можно применять в качестве сырья для получения цетаноповышающей присадки [96]. Наличие спиртов C7-C9 позволяет применять КОБС в качестве добавки для повышения октанового числа моторных топлив [97];
- фракция 170-190 °С (содержание в КОБС до 30 % масс.) может являться сырьём для получения присадки к смазочным маслам (диалкилдитиофосфаты цинка). Технология производства присадки состоит из стадии фосфоросернения смеси спиртов, входящих в состав фракции 170-190 °С КОБС, и стадии нейтрализации диалкилдитиофосфорной кислоты оксидом цинка [98];

– из фракции 190°С-КК (содержание в КОБС до 50 % масс.) после нитрования смесью серной и азотной кислот получена присадка комплексного действия к дизельному топливу, обеспечивающая повышение цетанового числа и улучшение смазывающих свойств ДТ [99].

За счет наличия в своем составе полярной ОН-группы и неполярного длинного углеводородного радикала спирты С7-С9 проявляют поверхностно-активные свойства, что при введении их в состав моторного топлива способствует его дополнительной стабилизации [95]. Это же свойство спиртов С7-С9 позволяет использовать их в качестве поверхностно-активных веществ при производстве бетонных смесей и строительных растворов [100] или в качестве флотореагентов.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 1

По результатам рассмотрения литературного обзора можно сделать следующие краткие выводы:

1. Рост автопарка и ужесточение экологических стандартов являются ключевыми драйверами развития рынка моторных топлив в России. Доля автомобилей стандарта ЕВРО-5 и выше к 2024 году составила 30,1%, что требует соответствующего качества топлив.

2. Мощности НПЗ в России сохраняются на стабильном уровне (298 млн т/год), при этом идет процесс модернизации и увеличения глубины переработки нефти (84,5% в 2024 г.), хотя этот показатель все еще отстает от мирового уровня (89-99%).

3. Структура потребления смещается в сторону дизельного топлива. Прогнозируется, что к 2035 году производство ДТ в России вырастет на 25,7%, что приведет к его профициту на внутреннем рынке.

4. Ключевой тенденцией является производство ДТ для холодного и арктического климата, учитывая географическое положение России и освоение северных регионов.

5. Ужесточение экологических требований (снижение содержания серы, полициклических ароматических углеводородов) является общемировым трендом, определяющим развитие нефтепереработки.

6. Санкционное давление с 2022 года кардинально изменило структуру импорта присадок: произошла переориентация с поставщиков из ЕС и США на Китай, Индию, Турцию и ОАЭ. Доля отечественных присадок возросла до 73%, однако сохраняются проблемы, связанные с ограниченной номенклатурой и необходимостью совершенствования качества для современных двигателей.

7. НМПЭ является перспективной основой для современных депрессорных компонентов. Его эффективность может быть существенно повышена за счет современных методов синтеза и химической модификации, позволяющих контролировать архитектуру макромолекул.

8. КОБС представляет собой комплексное и экономически выгодное сырьё для получения функциональных компонентов топлив и присадок. Путем фракционирования из КОБС могут быть выделены целевые фракции, пригодные для синтеза цетаноповышающих, противоизносных присадок и поверхностно-активных

добавок.

9. Современные тенденции направлены на создание многофункциональных присадок.

Таким образом, ключевой задачей диссертационной работы является разработка отечественных присадок к дизельным топливам на основе доступного нефтехимического сырья.

ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ, МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ

2.1 Объекты исследований, вспомогательные вещества и реагенты

Объектами исследований стали побочные продукты нефтехимических производств, топливные композиции (ТК) на основе базовых ДТ производств ООО «Газпром нефтехим Салават» (ДТ 1-11) и АО «Танеко» (ДТ-12), а также товарные присадки различного функционального назначения. Фракционный состав базовых ДТ представлен в Таблице 2.1, а их показатели качества представлены в Таблице 2.2.

Таблица 2.1 – Фракционный состав базовых дизельных топлив

Фракционный состав, %	Температура выкипания фракции, °С											
	ДТ-1	ДТ-2	ДТ-3	ДТ-4	ДТ-5	ДТ-6	ДТ-7	ДТ-8	ДТ-9	ДТ-10	ДТ-11	ДТ-12
Температура начала кипения, °С	157	173	175	164	171	182	180	180	172	186	166	174
10 %	190	203	209	196	194	205	208	208	213	225	214	220
20 %	209	219	225	213	210	225	227	225	234	245	223	232
30 %	228	235	243	229	227	240	242	241	251	259	248	248
40 %	247	250	260	245	245	250	245	250	268	270	265	257
50 %	266	265	277	261	263	255	273	270	282	284	279	277
60 %	285	280	294	279	281	260	280	285	295	296	292	303
70 %	304	294	310	297	297	300	305	300	310	308	305	311
80 %	323	310	325	316	314	315	320	315	323	326	319	336
90 %	347	328	341	339	333	320	337	334	341	345	333	351
95 %	360	343	351	356	346	340	349	341	351	350	349	360
Температура конца кипения, °С	371	357	362	367	362	343	352	354	355	359	358	365

Таблица 2.2 – Показатели качества базовых дизельных топлив

Наименование показателя	Норма по ГОСТ 32511-2013	Значение показателя качества											
		ДТ-1	ДТ-2	ДТ-3	ДТ-4	ДТ-5	ДТ-6	ДТ-7	ДТ-8	ДТ-9	ДТ-10	ДТ-11	ДТ-12
Цетановое число, ед.	не менее 51	51	46	49	53	53	50	51	50	48	50	51	61
Кинематическая вязкость при 20°C, мм ² /с	2,0-4,5	2,41	2,77	2,91	2,52	3,43	3,91	3,48	3,32	3,17	3,31	3,08	2,98
Плотность при 15 °С, кг/м ³	820-845	841	846	849	835	842	831	828	826	845	837	841	822
Предельная температура фильтруемости, °С	не выше 5	-2	-7	-3	-4	-2	-14	-5	-5	-4	-3	-1	-5
- для сорта А	5												
- для сорта В	0												
- для сорта С	-5												
- для сорта D	-10												
- для сорта Е	-15												
- для сорта F	-20												
Температура вспышки, определяемая в закрытом тигле, °С	не менее 55	71	71	65	60	63	67	71	75	80	77	65	66
Смазывающая способность: скорректированный диаметр пятна износа при 60 °С, мкм	не более 460	564	589	528	611	576	579	616	589	551	545	519	563

Как следует из Таблицы 2.2, скорректированный диаметр пятна износа не соответствует требованиям ГОСТ 32511-2013 для всех исследуемых образцов дизельных топлив, а цетановое число ниже нормируемого показателя для ДТ-2,3,9.

В качестве исходных компонентов для разработки состава присадок нами использовались продукты, вырабатываемые на ООО «Газпром нефтехим Салават»: кубовый остаток производства бутиловых спиртов и побочный продукт производства полиэтилена высокого давления – низкомолекулярный полиэтилен (НМПЭ-1,2), товарный продукт производства ООО «Русский воск» марки ПВ-300

(НМПЭ-3), а также сополимер этилена и винилацетата производства ООО «Руспласт-М» марки ЭВА Evathene UE653-04, товарный диспергатор OFI 5725 производства Innospec.

Показатели качества НМПЭ-1,2,3, СЭВ согласно техническим спецификациям представлены в Таблицах 2.3-2.5 соответственно.

Таблица 2.3 – Показатели качества НМПЭ-1,2 производства ООО «Газпром нефтехим Салават» [101]

Наименование показателя	Значение показателя
Вязкость расплава динамическая при 140 °С, МПа·с	20-400
Температура каплепадения, °С	55-90

Таблица 2.4 – Показатели качества НМПЭ-3 марки ПВ-300 ООО «Русский воск» [102]

Наименование показателя	Значение показателя
Вязкость расплава динамическая при 140 °С, МПа·с	300-450
Температура каплепадения, °С, не менее	104
Пенетрация, 10 ⁻¹ мм, не более	5

Таблица 2.5 – Показатели качества СЭВ марки ЭВА Evathene UE653-04 [103]

Наименование показателя	Значение показателя
Массовая доля винилацетата (ВА), %	28
Показатель текучести расплава, г/10 мин	400
Плотность, г/см ³	0,942
Точка расплава, °С	65
Температура хрупкости, °С	<-30
Относительное удлинение, %	500
Предел прочности при разрыве, кг/см ²	29
Температура размягчения по Вика, °С	37
Температура размягчения (Метод Кольца и Шара), °С	80

КОБС представляет собой смесь алифатических спиртов с числом атомов углерода равным и большим восьми, простых и сложных эфиров. Физико-химические свойства КОБС согласно паспорту продукта представлены в Таблице 2.6.

Таблица 2.6 – Физико-химические свойства КОБС [104]

Наименование показателя	Метод испытания	Нормируемое значение	Фактическое значение
Плотность при 20 °С, кг/м ³	ГОСТ 18995.1	840-880	848
Фракционный состав, °С: - температура начала кипения - температура конца кипения	ГОСТ 2177	не ниже 120 не выше 330	149 275
Массовая доля воды, %	ГОСТ 14870	не более 0,3	0,0
Массовая доля спиртов C8, % - в т.ч массовая доля 2-этилгексанола, %	ГОСТ 26624	не нормируется	51 27

В качестве товарных присадок были использованы присадки различного функционального назначения. Физико-химические свойства исследуемых присадок по данным технических условий, товарных спецификаций и паспортов безопасности представлены в Таблицах 2.7-2.9 [105-118].

Таблица 2.7 – Физико-химические свойства цетаноповышающих присадок

Показатель	Значение показателя				
Наименование присадки	Kerobrisol EHN	Hitec 4103 W	RV 100	Dodicet 5073	АддиТОП Ц
Производитель	BASF	Afton Chemical	Total	Clariant	«ООО НТЦ СНОС»
Основное вещество	2-этилгексилнитрат				
Внешний вид	бесцветная или светло- желтая жидкость	водянисто-белая и светло-желтая жидкость	прозрачная жидкость	от бесцветного до бледно-желтого	прозрачная жидкость
Содержание основного вещества, % масс.	-	>99,0	>99,0	-	>99,0
Содержание азотной кислоты, % масс.	-	-	-	0,005	не более 0,003
Плотность, кг/м ³	962 при 20 °С	962 при 20 °С	-	960 при 15 °С	не более 970 при 15 °С
Кинематическая вязкость, мм ² /с	1,78 при 20 °С	1,5 при 40 °С	-	-	не менее 1,2 при 20 °С
Температура вспышки в закрытом тигле, °С	81	78	-	74	не ниже 62
Температура самовоспламенения, °С	130	130	-	-	130
Температура застывания, °С	минус 50	минус 40	-	минус 50	ниже минус 50
Растворимость в воде	12,6 мг/л при 20 °С	не растворима в холодной воде	12,6 мг/л при 20 °С	не растворима в холодной воде	12,6 мг/л при 20 °С

Таблица 2.8 – Физико-химические свойства противоизносных присадок

Показатель	Значение показателя				
Наименование присадки	Dodilube 4940	Kerokorr LA 99	Каскад-5	РС 32	АддиТОП СМ
Производитель	Clariant	BASF	ООО«Пластнефтехим»	Total	«ООО НТЦ СНОС»
Природа присадки	талловое масло (смесь углеводородов и жирных кислот)	талловое масло (смесь жирных кислот)	смесь карбоновых производных и растворителя	талловое масло (смесь жирных кислот)	смесь карбоновых кислот в углеводородном растворителе
Внешний вид	жидкость бледно-желтого цвета	жидкость янтарного цвета	жидкость от желтого до темно-коричневого цвета	янтарная жидкость со слабым запахом жирных кислот	прозрачная однородная жидкость от желтого до темно-коричневого цвета
Кинематическая вязкость при 20°C, мм ² /с	около 40	меньше 40	-	20-50	70
Плотность при 15 °С, кг/м ³	910	-	916-930	890-930	-
Температура вспышки в закрытом тигле, °С	выше 200	выше 100	не ниже 62	выше 100	не ниже 100
Растворимость в воде	не растворима	не растворима	не растворима	не растворима	не растворима

Таблица 2.9 – Физико-химические свойства депрессорно-диспергирующих присадок

Показатель	Значение показателя			
Наименование присадки	Dodiflow 5416	OFI 8863	АддиТОП ДДП 2	OFI 5725
Производитель	Clariant	Innospec	«ООО НТЦ СНОС»	Innospec
Состав	смесь полимеров в высококипящих углеводородах	смесь органических полимеров в ароматическом растворителе	смесь сополимеров и углеводородного растворителя	смесь ароматического растворителя, 2-этилгексановой кислоты и нафталина
Внешний вид	вязкая жидкость от прозрачной до мутной	жидкость от белого до желтоватого цвета	жидкость от светло-желтого до темно-коричневого цвета	жидкость от светло-желтого до темно-коричневого цвета
Температура вспышки в закрытом тигле, °С	56	> 61	51	62
Плотность, кг/м ³	895 при 40 °С	905-945 при 40°С	887,5 при 20°С	891,7 при 20°С
Вязкость кинематическая, мм ² /с	около 200 при 40 °С	211 при 40 °С	3,19 при 40 °С	< 7 при 40 °С
Температура застывания, °С	минус 21	минус 12	минус 19	минус 17
Растворимость в воде	не растворима	не растворима	не растворима	не растворима

Из данных, представленных в Таблицах 2.7-2,9 следует, что основным компонентом цетаноповышающих присадок является 2-этилгексилнитрат, противоизносных присадок – талловое масло, депрессорно-диспергирующих – смесь полимеров в растворителях.

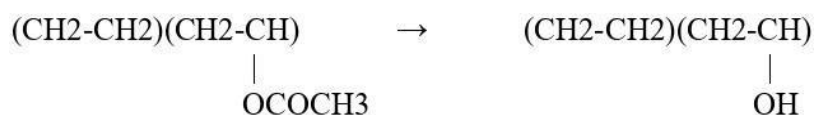
2.2 Методики получения присадок в лабораторных условиях

2.2.1 Получение присадки на основе сополимера этилена

с винилацетатом

Известно, что в качестве депрессоров для среднестиллятных топлив наиболее часто применяются химически модифицированные низкомолекулярные СЭВ. На первой стадии осуществляли модификацию СЭВ путем гидролиза по сложноэфирным связям по следующей методике.

Гидролиз сложноэфирных групп СЭВ осуществляли путем щелочного алкоголиза (омыления) в среде смешанного растворителя (спирта и ароматического углеводорода) при нагревании и перемешивании. Осаждающийся из реакционной массы продукт далее отфильтровывали и промывали спиртом. Полученный сополимер высушивали и анализировали: определяли содержание гидроксильных групп и рассчитывали степень гидролиза. Схема реакции, по которой осуществляли гидролиз, представлена ниже.



В колбу помещали 10 г. образца СЭВ марки ЭВА Evathene UE653-04 и добавляли 100 мл ксилола в качестве растворителя, присоединив обратный холодильник. После растворения сополимера в колбу добавляли 80 мл 0,5 н спиртового раствора КОН и 120 мл этилового спирта. Реакционную смесь доводили до кипения и продолжали реакцию в течение 10 мин. После охлаждения содержимое колбы фильтровали на воронке Бюхнера. Полученный продукт сушили в сушильном шкафу при 50-60 °С в течение 2 ч.

Степень гидролиза оценивали по снижению интенсивности полос поглощения 1737 см⁻¹ и 1240 см⁻¹ (характеристичные сигналы сложноэфирной группы), обусловленному замещением ацильного радикала на гидроксильную группу, а также по появлению полос поглощения в области 3400-3200 см⁻¹, (характерных

для гидроксильной группы) с помощью ИК-спектроскопии на приборе Nicolet 6700 фирмы «Thermo Electron Corporation» с помощью приставки Smart Orbit в области 400-4000 см⁻¹.

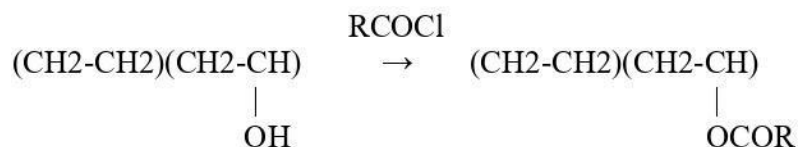
Метод определения степени гидролиза выполняли следующим образом. Регистрировали ИК-спектр в области 1300-1800 см⁻¹ и рассчитывали оптическую плотность полос 1737 см⁻¹ (D₁₇₃₅) и 1240 см⁻¹ (D₁₂₄₀) с помощью программного обеспечения. Далее вычисляли отношение D₁₇₃₅/D₁₂₄₀ и среднее арифметическое (D₁₇₃₅/ D₁₂₄₀)_{ср}. Определяли остаточное содержание звеньев винилацетата [BA] в сополимере по уравнению:

$$[BA]_{\text{ост}} = 2,43 + 8,39 (D_{1735}/ D_{1240})_{\text{ср}} / [1,0243 + 0,0839(D_{1735}/ D_{1240})_{\text{ср}}] \quad (2.1)$$

Далее рассчитывали степень гидролиза (X, %) по снижению содержания винилацетата в гидролизованном сополимере относительно исходного сополимера ([BA]):

$$X = ([BA] - [BA]_{\text{ост}}) / [BA] \cdot 100 \% \quad (2.2)$$

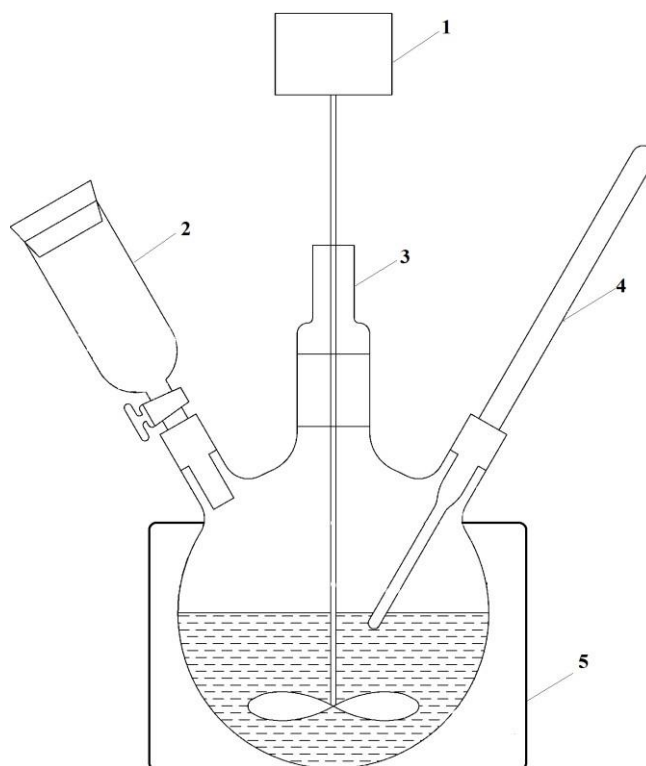
На второй стадии гидролизованную форму СЭВ подвергли переэтерификации по следующей схеме реакции.



В колбу помещали 5 г. образца СЭВ и добавляли смесь 25 мл толуола и 2 мл пиридина при постоянном перемешивании. После растворения сополимера в колбу добавляли по каплям раствор 3,88 г. октаноилхлорида в 13 мл толуола. Перемешивали в течение 1 ч. при комнатной температуре. После охлаждения содержимое колбы фильтровали на воронке Бюхнера. Полученный продукт сушили в сушильном шкафу при 50-60°C в течение 2 ч. и анализировали с помощью ИК-спектроскопии на приборе Nicolet 6700 фирмы «Thermo Electron Corporation» с помощью приставки Smart Orbit.

2.2.2 Получение присадки на основе низкомолекулярного полиэтилена

Бифункциональную присадку получали на лабораторной установке периодического действия (Рисунок 2.1). В трехгорлую круглодонную колбу с перемешивающим устройством последовательно добавляли предварительно нагретый НМПЭ (до 100-140 °С) и КОБС (до 90-130 °С) при варьировании соотношения компонентов. Смешение компонентов в течение 20-30 мин. проводили при постоянном нагреве с помощью колбонагревателя до 100-130 °С, контроль температуры осуществляли с помощью ртутного термометра.



1 – автоматическая мешалка, 2 – бюретка для подачи компонентов, 3 – трехгорлая круглодонная колба, 4 – ртутный термометр, 5 – колбонагреватель

Рисунок 2.1 – Лабораторная установка получения бифункциональной присадки

2.3 Методики аналитического контроля

2.3.1 Определение характерных полос поглощения и степени разветвленности ИК-спектрометрическим методом

ИК-спектры регистрировали на приборе Nicolet 6700 фирмы «Thermo Electron Corporation» (США) с помощью приставки Smart Orbit в области 400-4000 см⁻¹. Отнесение полос в ИК-спектрах проводили согласно [119,120].

Условия снятия ИК-спектров:

- число сканов пробы: 64
- число сканов сравнения: 64
- разрешение: 4,0
- усиление: 8,0
- скорость зеркала: 0,6329
- диафрагма: 100,0
- детектор: DTGS KBr
- светоделитель: KBr

2.3.2 Определение компонентного состава методом хромато-масс-спектрометрии

Анализ проводили на приборе GCMS-QP2010S Shimadzu при начальной температуре термостата колонки 40-50 °С с подъемом на 10-15 °С/мин до 150 °С, на 5-7 °С до 280-300 °С с последующей выдержкой в течение 10-15 мин.

2.3.3 Определение молекулярной массы и молекулярно-массового распределения методом высокотемпературной гель-проникающей хроматографии

Анализ проводили на высокотемпературном гель-проникающем хроматографе GPC-IR от Polymer Char при 160 °С в 1,2,4 -трихлорбензоле. Обсчет производили по универсальной калибровке, полученной по полистирольным

стандартам.

2.3.4 Определение седиментационной устойчивости дизельного топлива

Критерий «седиментационная устойчивость» отсутствует в требованиях ГОСТ 32511-2013, предъявляемых к ДТ. Действующий ГОСТ 32511-2013 контролирует температуру помутнения и предельную температуру фильтруемости и не учитывает изменение дизельного топлива при незначительном охлаждении, в результате чего происходит расслоение топлива с образованием осадка из зарождающихся кристалликов парафина. В России отсутствуют утверждённые методики определения седиментационной устойчивости дизельных топлив. Для анализа ДТ использовалась методика определения седиментационной устойчивости топлива при отрицательных температурах по СТО 11605031-041-2010 АО «ВНИИ НП» [121].

Сущность метода АО «ВНИИ НП» заключается в выдерживании образца ДТ в течение 16 часов при температуре на 5 °С ниже его температуры помутнения. После 16-ти часового выдерживания при заданной температуре отбирают верхние 20 % и нижние 20 % топлива. Топливо выдерживает испытание, если ПТФ и температуры помутнения отобранных проб отличаются от показателей исходного топлива не более, чем на 2 °С.

2.3.5 Определение эмульгируемости дизельного топлива

Тест на взаимодействие ДТ, содержащего противоизносную присадку, с водой проводили по методу DGMK 531 [122]. Суть данного метода заключается в следующем: в 100 мл цилиндре смешивают 10 мл буферного раствора (рН=7) (на основе водного раствора фосфатов натрия и калия) и 90 мл испытуемого топлива с присадкой. Концентрация противоизносной присадки в топливе увеличивается в 3 раза. Цилиндр закрывают пробкой и интенсивно встряхивают в течение 5 мин. После отстаивания в течение 24 ч. при комнатной температуре оценивают в соответствии с Таблицей 2.10.

При образовании незначительной эмульсии или ее отсутствии (оценка 0-2), топливную фазу осторожно откачивают, не задевая промежуточного слоя. Затем цилиндр снова доливают исходным топливом до 100 мл и встряхивают. Действия повторяют 4 раза, если оценка топлива не более 2. Если после 5-го цикла оценка (2 или менее) не повышается, то топливо признается выдержавшим испытание на взаимодействие с водой.

Таблица 2.10 – Оценочная таблица границы раздела фаз

Оценка в баллах	Описание
0	Отсутствует
1	Пленка рваная (частичная)
2	Замкнутая пленка
3	Начинающаяся эмульсия, 1/8 водного слоя
4	Эмульсия , 1/4 водного слоя
5	Эмульсия , 3/8 водного слоя
6	Эмульсия , 1/2 водного слоя
7	Эмульсия , 2/3 водного слоя
8	Эмульсия , 3/4 водного слоя
9	Эмульсия , 7/8 водного слоя
10	Эмульсия в полном объеме

2.3.6 Определение токсичности жидких сред с помощью тест-объекта инфузория-туфелька (*Paramecium caudatum*)

Метод определения токсичности жидких сред с помощью тест-объекта инфузория-туфелька [123] основан на ее способности реагировать на появление в водной среде веществ, представляющих опасность для их жизнедеятельности и направленно перемещаться по градиенту концентраций этих веществ (хемотаксическая реакция), избегая их вредного воздействия.

Восприятие химических веществ у инфузорий происходит на рецепторном уровне, чем и объясняется высокая чувствительность и быстрота ответа на воздействие экотоксиканта.

При проведении анализа в вертикальной кювете на взвесь инфузорий в загустителе наслаивается испытуемая водная проба. В случае, если исследуемая проба не содержит токсических веществ в кювете будет наблюдаться концентрирование клеток инфузорий в верхней зоне кюветы. Наличие же в исследуемой пробе токсических веществ приводит к иному характеру перераспределения инфузорий в кювете.

Критерием токсического действия является индекс токсичности (T) – значимое различие в числе клеток инфузорий, наблюдаемых в верхней зоне кюветы, в пробе не содержащей токсических веществ (контроль), по сравнению с этим показателем, наблюдаемым в исследуемой пробе:

$$T = \frac{I_{\text{ср.контр}} - I_{\text{ср.опыт}}}{I_{\text{ср.контр}}} \quad (2.3)$$

где $I_{\text{ср.контр}}$, $I_{\text{ср.опыт}}$ – среднее показание прибора для контрольных и анализируемых проб соответственно.

В зависимости от принимаемого значения индекс токсичности T характеризует степень токсичности образца, которая классифицируется на 3 группы:

- допустимая степень токсичности (Д) – ($0 \leq T \leq 0,4$);
- умеренная степень токсичности (У) – ($0,4 \leq T \leq 0,7$);
- высокая степень токсичности (В) – ($T \geq 0,7$).

Определение параметров хемотаксической реакции инфузорий осуществляется с помощью прибора «Биотестер-2», принцип работы которого заключается в следующем: через верхнюю часть кюветы, помещенной в кюветный модуль, пропускается монохроматический световой поток. За кюветой поток света преобразуется фотодиодами и фотометрическим преобразователем в электрический выходной сигнал, который

пройдя через аналого-цифровой преобразователь, высвечивается в виде значений на информационном табло прибора. Эти значения характеризуют среднюю концентрацию движущихся инфузорий в верхней зоне кюветы, поскольку при наличии движущихся клеток изменяется коэффициент пропускания жидкой среды (инфузории отражают часть световых лучей и чем выше их концентрация, тем меньше световых лучей достигнет фотодиодов).

2.3.7 Определение токсичности жидких сред с помощью тест-объекта цериодафния (*Ceriodaphnia affinis* Lillijeborg)

Методика [124] основана на определении смертности и изменений в плодовитости цериодафний при воздействии токсических веществ, присутствующих в исследуемой водной среде, по сравнению с контрольной культурой в пробах, не содержащих токсических веществ (контроль).

Критерием острой токсичности служит гибель 50 % и более цериодафний за 48 часов в исследуемой воде при условии, что в контроле гибель не превышает 10%. Гибель 20% и более тест-организмов за период 7 дней является критерием хронической токсичности.

Для определения острой и хронической токсичности пользуются следующей формулой:

$$A = \frac{X_k - X_m}{X_k} \cdot 100\%, \quad (2.4)$$

где X_k – количество выживших цериодафний в контроле,

X_m – количество выживших цериодафний в тестируемой пробе.

2.3.8 Стандартные методы исследований дизельных топлив и кубового остатка ректификации бутиловых спиртов

В ходе выполнения диссертационной работы нами также проводились стандартные методы исследований по определению показателей качества ДТ и КОБС. Перечень проведенных стандартных методов исследований приведен в Таблице 2.11.

Таблица 2.11 – Методы исследований показателей качества ДТ и КОБС

Наименование испытания	Метод испытания
Определение смазывающей способности	ГОСТ Р ИСО 12156-1-2006
Определение цетанового числа	ГОСТ 3122-67, ISO 5165
Определение кинематической вязкости	ГОСТ 33-82, EN ISO 3104
Определение плотности нефтепродуктов	ГОСТ Р 51069, EN ISO 3675
Определение температуры застывания	ГОСТ 20207-74
Определение предельной температуры фильтруемости	ГОСТ 22254-92
Определение температуры помутнения	ГОСТ 5066-91
Определение температуры вспышки нефтепродуктов в закрытом тигле	ГОСТ 6356, EN ISO 2719
Определение фракционного состава	ГОСТ 2177-82, ISO 3405
Определение углеводородного состава	ГОСТ 12329
Определение содержания серы в нефтепродуктах	ГОСТ 19121-73, EN ISO 20884
Определение коррозионности топлива на медной пластинке	ГОСТ 6321-79, EN ISO 2160
Определение содержания механических примесей в нефтепродуктах	ГОСТ 6370-83, EN 12662
Определение коэффициента фильтруемости дизельного топлива	ГОСТ 19006-73
Определение фактических смол в нефтепродуктах	ГОСТ 8489-85
Определение йодного числа	ГОСТ 2070-82
Определение кислотности	ГОСТ 5985-79
Определение коксуемости 10%-ного остатка	ГОСТ 19932-99, ISO 6615-93
Определение зольности	ГОСТ 1461-75
Определение содержания воды	ГОСТ 2477-2014

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 2

Для разработки присадок, оценки компонентов, входящих в их состав, а также влияния на показатели качества ДТ следует использовать стандартные методы исследования, а также методы ИК-спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии, гель-проникающей хроматографии. Рассмотрены методики разработки присадок на основе сополимера этилена с винилацетатом и низкомолекулярного полиэтилена и растворителей. Приведены методики по определению седиментационной устойчивости дизельного топлива по СТО 11605031-041-2010 АО «ВНИИ НП», эмульгируемости дизельного топлива по методу DGMK 531 В, а также определения токсичности жидких сред с помощью различных тест-объектов.

ГЛАВА 3 РАЗРАБОТКА РЕЦЕПТУРЫ ПРИСАДОК К ДИЗЕЛЬНЫМ ТОПЛИВАМ

3.1 Разработка рецептуры депрессорной присадки на основе сополимера этилена с винилацетатом

На основе проведенной ранее патентной и литературной проработки было выяснено, что наиболее эффективными компонентами депрессорных присадок являются сополимеры этилена с винилацетатом. Рекомендуемая доля винилацетата для депрессоров исходя из обзора исследований и разработок составляет 15-45% масс., более предпочтительно 25-37% масс. В этой связи, нами в качестве активной составляющей депрессорной присадки был выбран СЭВ марки ЭВА Evathene UE653-04 производства «Руспласт-М» с содержанием винилацетата 28% масс.

В качестве растворителей нами были выбраны следующие продукты: толуол, ксилол, диэтилбензол, петролейный эфир. Эффективность полученных образцов депрессоров была исследована на ДТ-1 и ДТ-2 в интервале концентраций от 700 до 2000 мг/кг с содержанием активного компонента в образцах присадки от 10 до 30% масс. Результаты проведенных исследований представлены в Таблицах 3.1, 3.2 соответственно.

Таблица 3.1 – Результаты испытаний ПТФ пробы ДТ-1 с депрессорными присадками

Наименование растворителя	Значение ПТФ пробы, °С, при концентрации присадки, мг/кг									
	0	700			1000			2000		
	-	Содержание СЭВ			Содержание СЭВ			Содержание СЭВ		
		в присадке, %			в присадке, %			в присадке, %		
		10	20	30	10	20	30	10	20	30
Ксилол	- 2	-5	-7	-9	-8	-9	-11	-9	-10	-11
Толуол		-5	-8	-10	-9	-10	-11	-10	-10	-12
Диэтилбензол		-6	-8	-9	-9	-10	-9	-10	-10	-11
Петролейный эфир		-5	-7	-9	-8	-9	-10	-9	-10	-11

Таблица 3.2 – Результаты испытаний ПТФ пробы ДТ-2 с депрессорными присадками

Наименование растворителя	Значение ПТФ пробы, °С, при концентрации присадки, мг/кг									
	0	700			1000			2000		
	-	Содержание СЭВ в присадке, %			Содержание СЭВ в присадке, %			Содержание СЭВ в присадке, %		
		10	20	30	10	20	30	10	20	30
Ксилол	-7	-9	-11	-12	-12	-11	-15	-11	-13	-15
Толуол		-9	-11	-12	-11	-11	-12	-11	-12	-13
Диэтилбензол		-8	-10	-11	-10	-12	-15	-11	-13	-13
Петролейный эфир		-8	-10	-10	-12	-12	-13	-12	-12	-14

Как видно из данных Таблиц 3.1, 3.2 образцы депрессорных присадок показали относительно невысокую депрессорную эффективность [125].

На основании литературной и патентной проработки было выявлено, что в настоящее время в качестве депрессоров для среднестиллятных топлив наиболее часто применяются химически модифицированные низкомолекулярные СЭВ. Таким образом, следующим этапом стало получение более низкомолекулярной формы СЭВ, которое возможно по двум направлениям:

- путем термоокислительной деструкции;
- модификацией СЭВ по сложноэфирным связям – гидролиз и дальнейшая переэтерификация.

Модификацию СЭВ по сложноэфирным связям осуществляли по вышеуказанной методике. Степень гидролиза для модифицированного образца составила 57 %.

ИК-спектр СЭВ после проведения гидролиза представлен на Рисунке 3.1., переэтерифицированного СЭВ на Рисунке 3.2 соответственно.

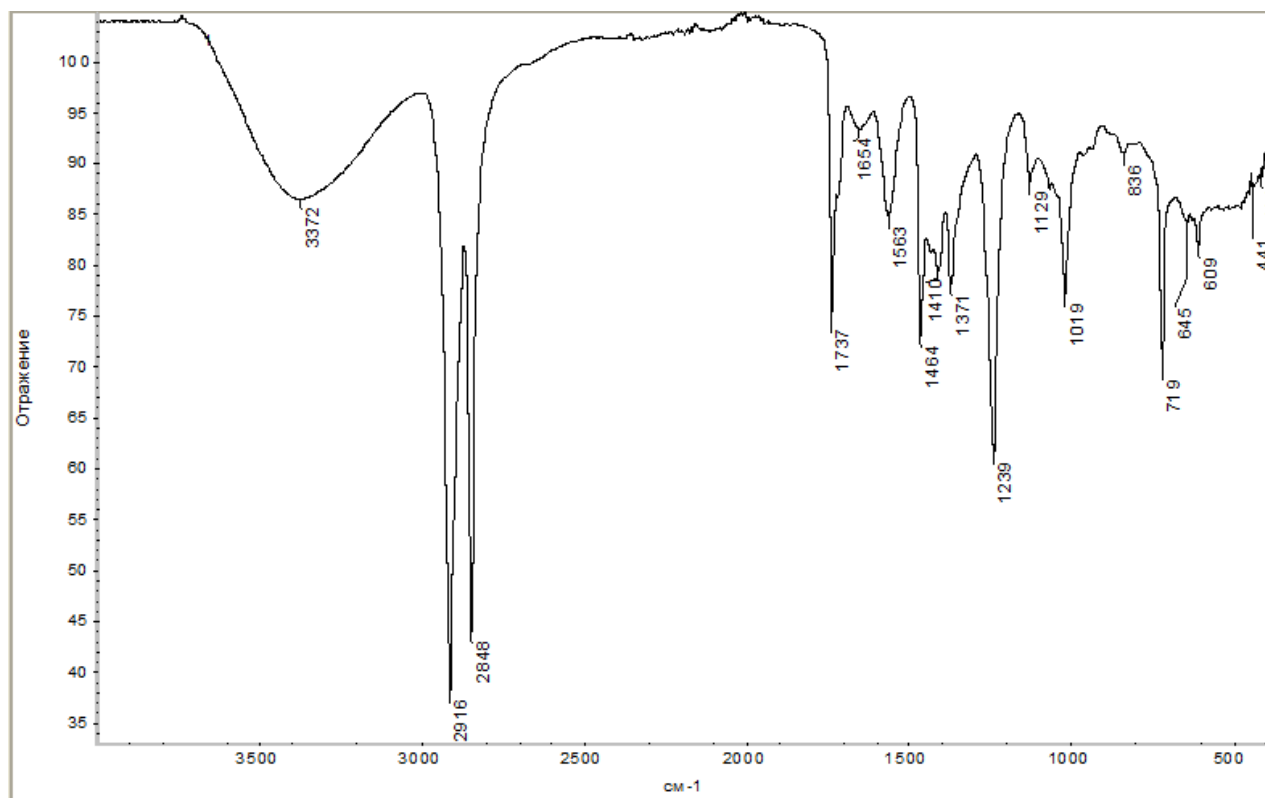


Рисунок 3.1 – ИК-спектр гидролизованного СЭВ

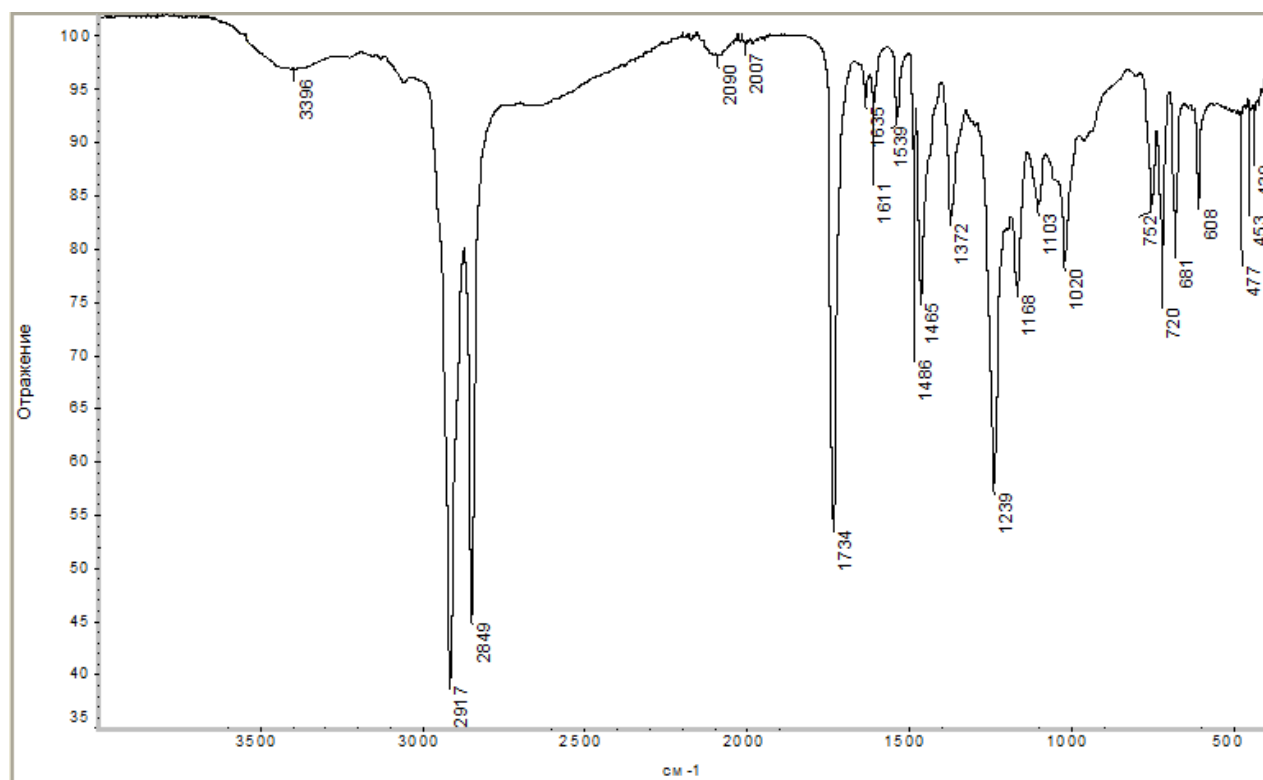


Рисунок 3.2 – ИК-спектр переэтерифицированного СЭВ

Эффективность депрессорной присадки на основе модифицированного СЭВ и растворителя с соотношением 1:4, в качестве которого нами был выбран диэтилбензол, была исследована на ДТ-2. Результаты проведенных исследований представлены в Таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Результаты испытаний ПТФ пробы ДТ-2 с депрессорной присадкой

Наименование растворителя	Значение ПТФ пробы, °С, при концентрации присадки, мг/кг			
	0	700	1000	2000
Диэтилбензол	-7	-10	-10	-11

Таким образом, с помощью модифицированного СЭВ не удалось повысить эффективность образцов депрессорной присадки: модифицированная форма СЭВ обладает сравнительной, но более низкой эффективностью, чем немодифицированный образец. Тем не менее, данные образцы депрессоров могут быть использованы в рамках одного предприятия, но с большим удельным расходом [126].

3.2 Разработка рецептуры депрессорной присадки на основе низкомолекулярного полиэтилена и различных растворителей

НМПЭ является побочным продуктом производства полиэтилена высокого давления ООО «Газпром нефтехим Салават», который в основном складировается, не находя дальнейшего применения.

ИК-спектры образцов НМПЭ-1,2, полученные на приборе Nicolet 6700 фирмы «Thermo Electron Corporation» с помощью приставки Smart Orbit в области 400-4000 см⁻¹ представлены на Рисунках 3.3, 3.4.

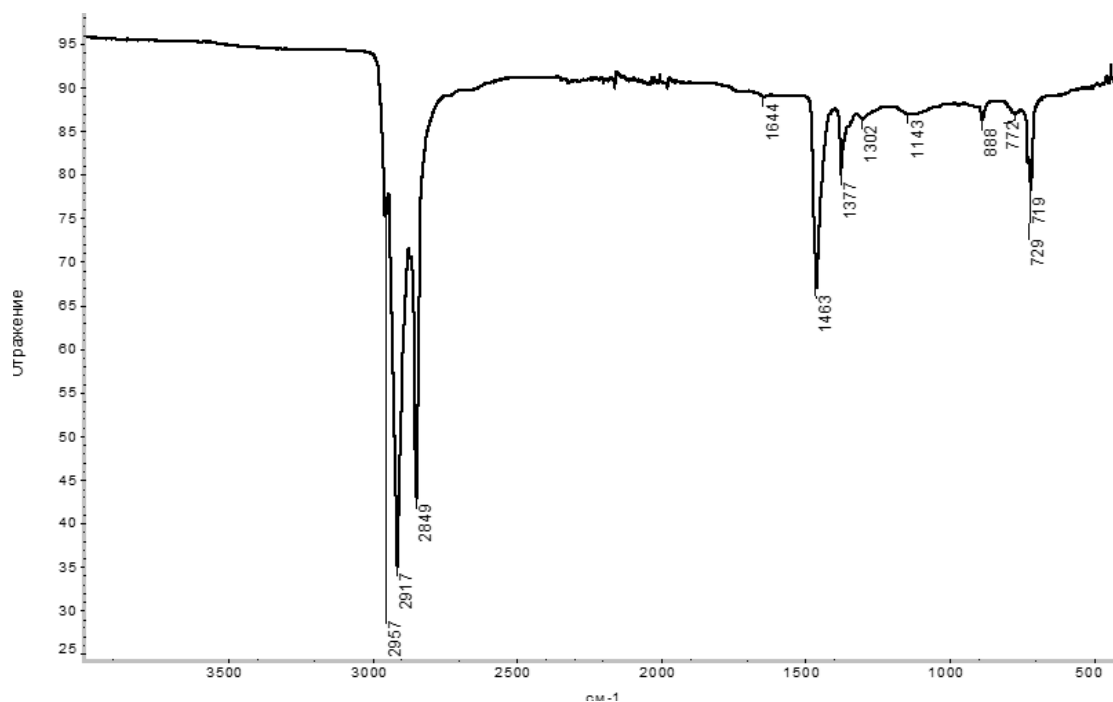


Рисунок 3.3 – ИК-спектр НМПЭ-1

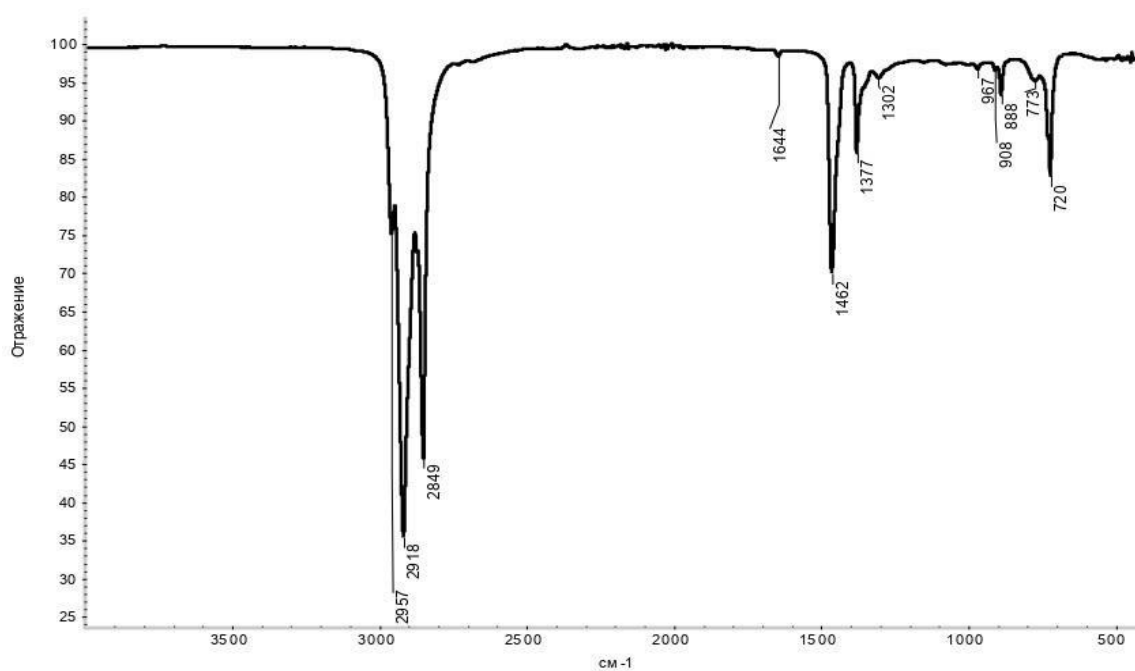


Рисунок 3.4 – ИК-спектр НМПЭ-2

Как следует из Рисунков 3.3, 3.4, ИК-спектр образца НМПЭ-1 характеризуется наличием а- и симметрических валентных и деформационных колебаний – CH_3 и $-\text{CH}_2$ ($2957, 2917, 2849, 1463, 1377, 719 \text{ см}^{-1}$). Частота 1644 см^{-1} отвечает валентным колебаниям связи $-\text{C}=\text{C}-$ в $\text{RHC}=\text{CH}_2$. Частоты поглощений 1302 (вверные колебания CH_2) и 1143 см^{-1} (маятниковые колебания метильной группы – CH_3) указывают на неразветвленные углеводородные цепи.

Также можно отметить, что на ИК-спектре данного образца имеются неплоские деформационные колебания группы С–Н в $-\text{C}=\text{C}-\text{H}$ ($888, 772, 729 \text{ см}^{-1}$), что является характерным для непредельных углеводородов [127].

Образец НМПЭ-2 на ИК-спектре проявляет те же самые частоты колебаний. На образце ДТ-2 была исследована эффективность депрессорной присадки на основе НМПЭ-1 и аналогичных растворителей, используемых на предыдущем этапе, при максимально допустимой с точки зрения расхода концентрации равной 2000 мг/кг (Таблица 3.4).

Таблица 3.4 – Результаты испытаний ПТФ пробы ДТ-2 с депрессорными присадками

Наименование растворителя	Значение ПТФ пробы, °С, при концентрации присадки, мг/кг			
	0	2000		
	-	Содержание НМПЭ-1 в присадке, %		
		10	20	30
Ксилол	-7	-12	-15	-16
Толуол		-11	-14	-16
Диэтилбензол		-12	-15	-17
Петролейный эфир		-13	-14	-15

Как видно из данных Таблицы 3.4 образцы депрессорных присадок на основе НМПЭ-1 показали несколько большую депрессорную эффективность, чем с использованием СЭВ и дальнейшие исследования по разработке присадки были продолжены на его основе.

3.3 Разработка депрессорной присадки на основе низкомолекулярного полиэтилена и кубового остатка ректификации бутиловых спиртов

С целью рационального использования побочных продуктов нефтехимических производств, а также создания рецептуры присадки с низкой себестоимостью нами рассматривалась возможность применения

в качестве вспомогательного компонента присадки крупнотоннажного побочного продукта производства бутиловых спиртов ООО «Газпром нефтехим Салават», который не находит дальнейшего квалифицированного применения и в основном используется в качестве реагента при флотации углей, а также как растворитель для получения ТК [128-130].

Показатели качества КОБС, а также его компонентный состав, определенный с использованием метода хромато-масс-спектрометрии на приборе GCMS-QP2010S Shimadzu представлены в Таблицах 3.5 и 3.6.

Таблица 3.5 – Показатели качества КОБС

Наименование показателя	Значение показателя
Фракционный состав, °С: - температура начала кипения; - температура конца кипения	147 238
Кинематическая вязкость при 20 °С, мм ² /с	4,93
Плотность при 20 °С, кг/м ³	858
Температура застывания, °С	ниже -70
Температура помутнения, °С	-69
Температура вспышки, определяемая в закрытом тигле, °С	64
Содержание меркаптановой серы, % масс.	отсутствует
Испытание на медной пластинке	выдерживает
Концентрация фактических смол, мг/100 см ³	73
Кислотность, мг КОН на 100 см ³ продукта	45,5
Йодное число, г йода /100 г продукта	23,2
Коэффициент фильтруемости	3,8

Таблица 3.6 – Компонентный состав КОБС

Наименование компонента	Содержание компонента, % масс.
2-этил-4-метилпентанол	4,77
2-метил-3-гексанол	5,41
4-гептанол	2,86
2-этил-3-гексенол-1	11,69
2-этил-2-гексенол-1	11,44
2-этилгексанол	32,24
i-бутилдиизобутилацеталь	10,88
n-бутилизобутилацеталь	12,86
n-бутилизобутират	7,75

С учетом ресурсов, а также с целью концентрирования компонентов, которые проявляют наибольший смазывающий эффект нами были выделены 2 фракции КОБС: головная (НК–190 °С) и остаточная (190 °С–КК). Фракции и сам КОБС совместно с НМПЭ-1 были исследованы для определения наиболее оптимального продукта с точки зрения улучшения низкотемпературных свойств ДТ. Полученные композиции депрессоров были испытаны в отношении снижения ПТФ трех образцов ДТ производства ООО «Газпром нефтехим Салават»: ДТ-2, ДТ-4, ДТ-5 в интервале концентраций от 500 до 3000 мг/кг. Полученные результаты представлены в Таблицах 3.7-3.9.

В результате проведенных исследований установлено, что полученные образцы депрессоров улучшают низкотемпературные свойства ДТ: на двух образцах топлива ДТ-2 и ДТ-4 максимальный депрессорный эффект составил 12 и 13 °С соответственно, несколько меньшая эффективность депрессора проявляется на ДТ-5 – 7 °С, что связано, на наш взгляд, с более высоким содержанием n-парафиновых углеводородов в пробе ДТ-5 относительно других проб. Показано, что выделенные фракции КОБС, а также сам КОБС проявляют примерно одинаковую эффективность в качестве вспомогательного компонента депрессорной присадки, однако, с точки зрения технико-экономических затрат, связанных с выделением отдельных фракций, наиболее перспективным является использование КОБС

непосредственно.

Также из данных Таблиц 3.7-3.9 следует, что увеличение содержания НМПЭ-1 в присадке приводит к большему депрессорному эффекту [131-133]. Влияние содержания НМПЭ-1 (в присадке с растворителем КОБС) на ПТФ пробы ДТ-4 нами исследовалось в более широком интервале при концентрации присадки в пробе ДТ-4 равной 1000 мг/кг. Результаты проведенных исследований представлены на Рисунке 3.5. Содержание активного компонента в присадке ограничивалось повышением вязкости системы, что делает ее нетехнологичной и неприменимой для дальнейшего использования.

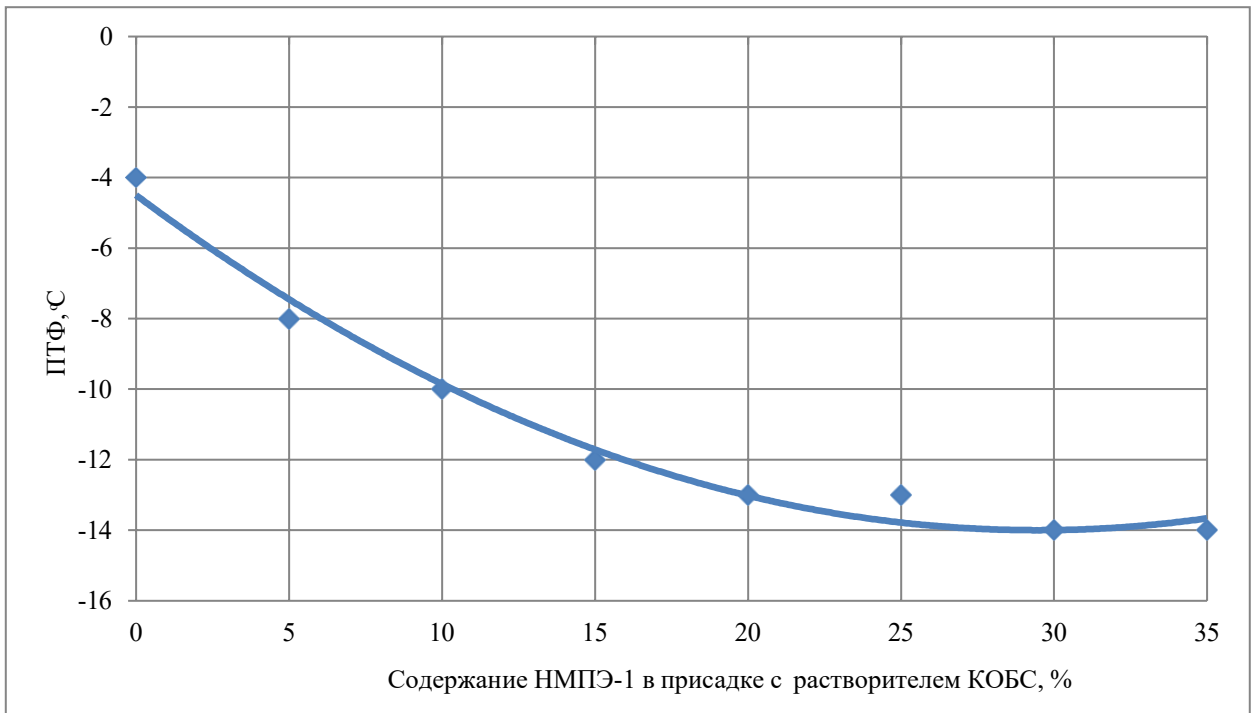


Рисунок 3.5 – Зависимость ПТФ ДТ-4 от содержания НМПЭ-1 в присадке

Как видно из Рисунка 3.5 содержание НМПЭ-1 в присадке свыше 30 % масс. не приводит к увеличению дальнейшего депрессорного эффекта.

Результаты исследований улучшения низкотемпературных свойств ДТ- 2,4,5 при максимальном содержании НМПЭ-1 в количестве 30 % масс. в присадке представлены на Рисунках 3.6-3.8 соответственно.

Таблица 3.7 – Результаты испытаний ПТФ пробы ДТ-2 с депрессорными присадками

Наименование растворителя	Значение ПТФ пробы, °С, при концентрации присадки, мг/кг												
	0	500			1000			2000			3000		
	-	Содержание НМПЭ-1 в присадке, %			Содержание НМПЭ-1 в присадке, %			Содержание НМПЭ-1 в присадке, %			Содержание НМПЭ-1 в присадке, %		
		10	20	30	10	20	30	10	20	30	10	20	30
Головная фракция КОБС	-7	-12	-13	-13	-13	-15	-16	-15	-16	-18	-15	-16	-18
Остаточная фракция КОБС		-12	-13	-14	-13	-14	-14	-14	-16	-19	-14	-16	-19
КОБС		-12	-13	-13	-13	-14	-15	-14	-15	-19	-14	-16	-19

Таблица 3.8 – Результаты испытаний ПТФ пробы ДТ-4 с депрессорными присадками

Наименование растворителя	Значение ПТФ пробы, °С, при концентрации присадки, мг/кг												
	0	500			1000			2000			3000		
	-	Содержание НМПЭ-1 в присадке, %			Содержание НМПЭ-1 в присадке, %			Содержание НМПЭ-1 в присадке, %			Содержание НМПЭ-1 в присадке, %		
		10	20	30	10	20	30	10	20	30	10	20	30
Головная фракция КОБС	-4	-9	-10	-11	-10	-11	-12	-11	-12	-14	-11	-13	-14
Остаточная фракция КОБС		-9	-10	-11	-11	-11	-12	-11	-13	-15	-12	-13	-15
КОБС		-10	-12	-12	-12	-13	-14	-13	-15	-17	-13	-15	-17

Таблица 3.9 – Результаты испытаний ПТФ пробы ДТ-5 с депрессорными присадками

Наименование растворителя	Значение ПТФ пробы, °С, при концентрации присадки, мг/кг												
	0	500			1000			2000			3000		
	-	Содержание НМПЭ-1 в присадке, %			Содержание НМПЭ-1 в присадке, %			Содержание НМПЭ-1 в присадке, %			Содержание НМПЭ-1 в присадке, %		
		10	20	30	10	20	30	10	20	30	10	20	30
		Головная фракция КОБС	-2	-5	-5	-6	-7	-6	-7	-8	-8	-8	-8
Остаточная фракция КОБС	-5	-6		-7	-7	-7	-8	-8	-8	-9	-8	-8	-9
КОБС	-5	-6		-6	-6	-7	-7	-7	-9	-9	-7	-9	-9

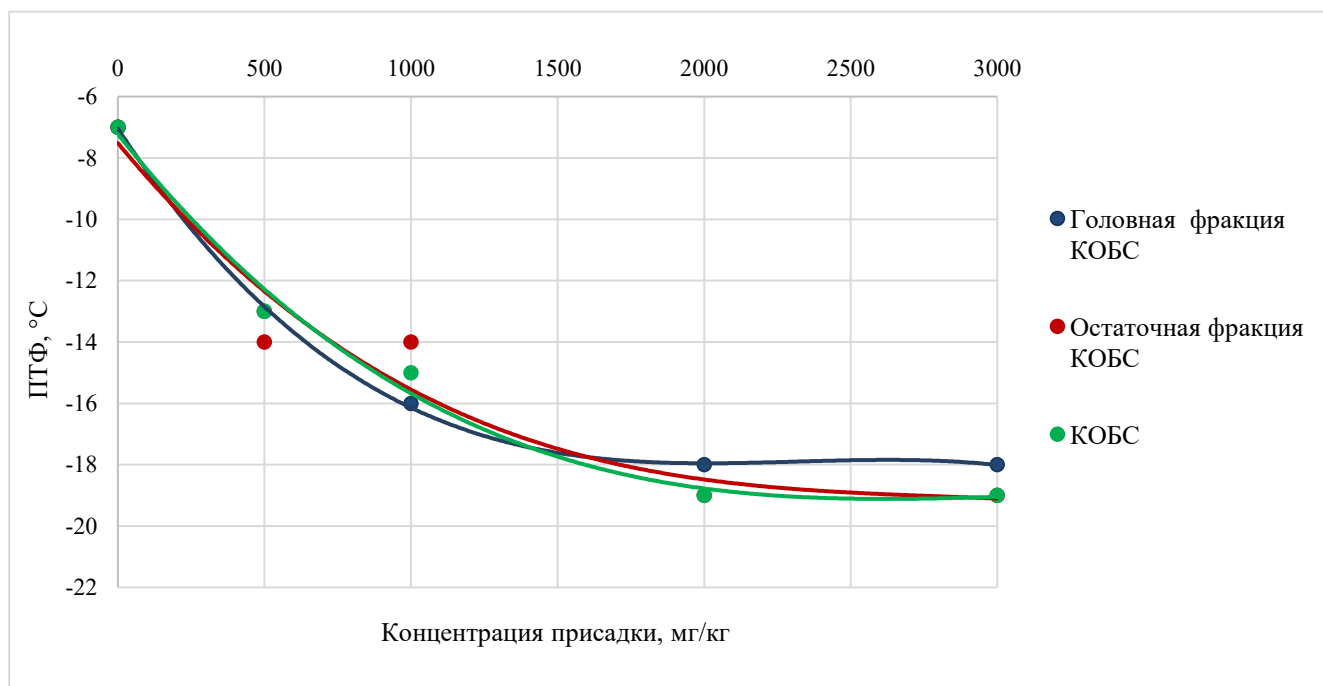


Рисунок 3.6 – Результаты испытаний ПТФ пробы ДТ-2 с депрессорными присадками на основе НМПЭ-1 в количестве 30 % масс.

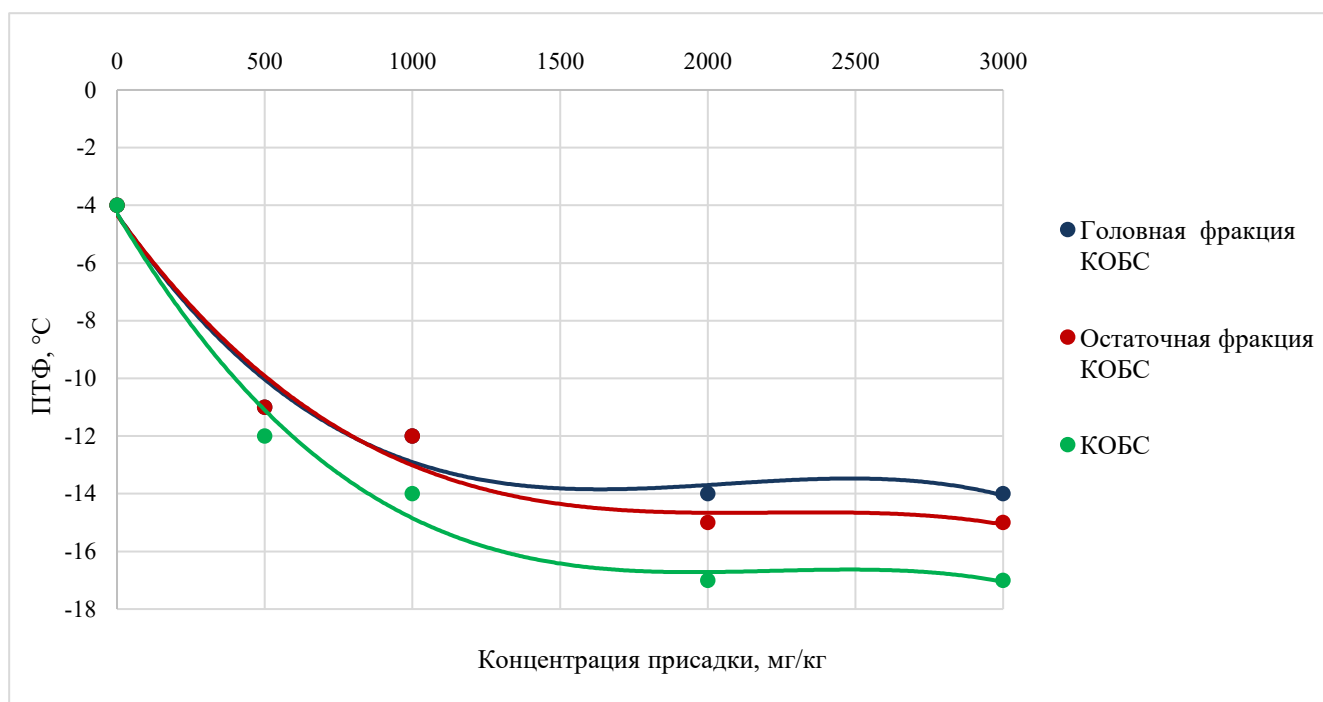


Рисунок 3.7 – Результаты испытаний ПТФ пробы ДТ-4 с депрессорными присадками на основе НМПЭ-1 в количестве 30 % масс.

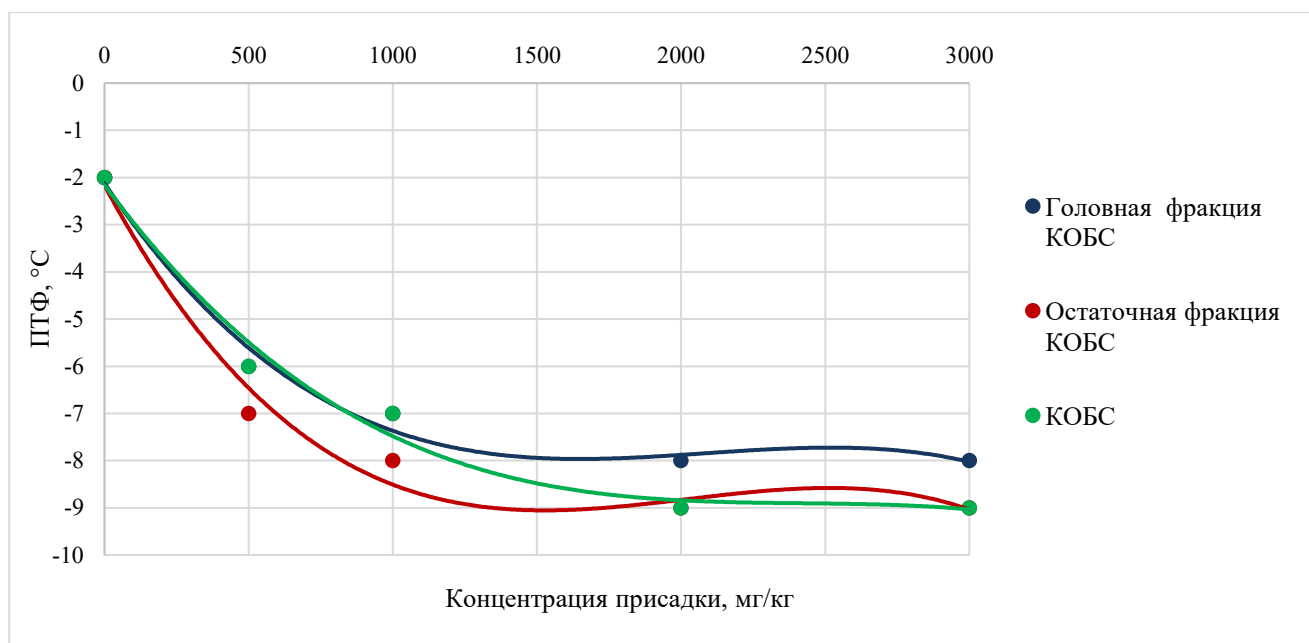


Рисунок 3.8 – Результаты испытаний ПТФ пробы ДТ-5 с депрессорными присадками на основе НМПЭ-1 в количестве 30 % масс.

Таким образом, из Рисунков 3.6-3.8 видно, что 2000 мг/кг является максимально эффективной концентрацией присадок с точки зрения улучшения низкотемпературных свойств ДТ, дальнейшее увеличение концентрации не приводит к заметному эффекту.

Нами также были проведены исследования взаимодействия полученных совместно образцов депрессорной присадки с коммерческим диспергатором OFI 5725 производства Innospec. В качестве объекта исследований был выбран образец топлива ДТ-5, на котором депрессоры показали более низкую эффективность. Был приготовлен образец депрессорно-диспергирующей присадки с соотношением депрессора к диспергатору равным 2:1. Результаты испытаний полученной комплексной депрессорно-диспергирующей присадки представлены в Таблице 3.10.

В результате проведенных испытаний установлено, что ввод диспергатора в состав присадки позволяет повысить ее депрессорный эффект на 15 °C.

С помощью полученной депрессорно-диспергирующей присадки удалось улучшить низкотемпературные свойства ДТ-5 до требований ГОСТ 32511-2013 к сорту Е.

Таблица 3.10 – Результаты испытаний депрессорно-диспергирующей присадки

Показатель	Значение показателя, °С			
	Образец ДТ-5, содержащий 2000 мг/кг присадки			
	Растворитель к депрессору			
	0	КОБС	Головная фракция КОБС	Остаточная фракция КОБС
ПТФ	-2	-16	-16	-17

Была исследована стабильность при холодном хранении топлива ДТ-5, содержащего 2000 мг/кг депрессорно-диспергирующей присадки, полученной с применением КОБС в качестве растворителя. Результаты проведенных исследований приведены в Таблице 3.11.

Таблица 3.11 – Результаты испытаний стабильности топлива ДТ-5 с депрессорно-диспергирующей присадкой при холодном хранении

Образец ДТ-5		Нижний слой		Верхний слой	
Температура помутнения, °С	ПТФ, °С	Температура помутнения, °С	ПТФ, °С	Температура помутнения, °С	ПТФ, °С
-2	-16	-1	-15	-2	-15

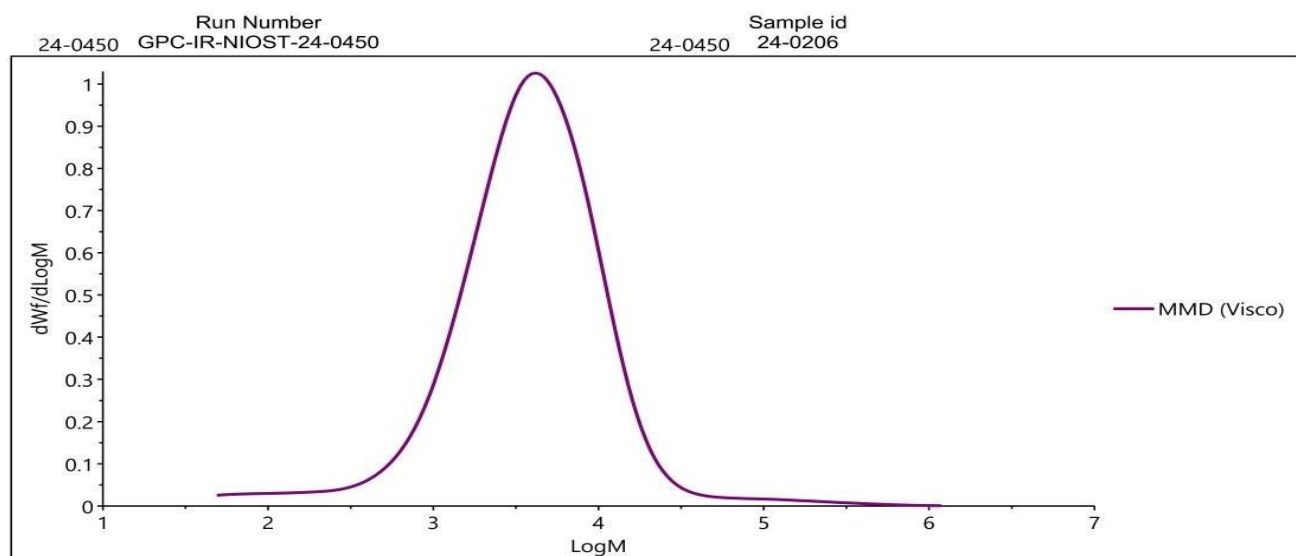
Как видно из данных Таблицы 3.11, топливо с депрессорно-диспергирующей присадкой стабильно при холодном хранении, изменение значения ПТФ и температуры помутнения ДТ находятся в пределах допустимого расхождения (не более 2 °С).

3.4 Исследование низкотемпературных свойств дизельных топлив в зависимости от молекулярных характеристик низкомолекулярного полиэтилена в составе присадок

Для сравнительного анализа нами были проанализированы образцы НМПЭ (НМПЭ-1, НМПЭ-2) производства ООО «Газпром нефтехим» различных дат отбора, а также товарный продукт производства марки ПВ 300 ООО «Русский воск» (НМПЭ-3).

Молекулярно-массовое распределение и молекулярная масса полученных

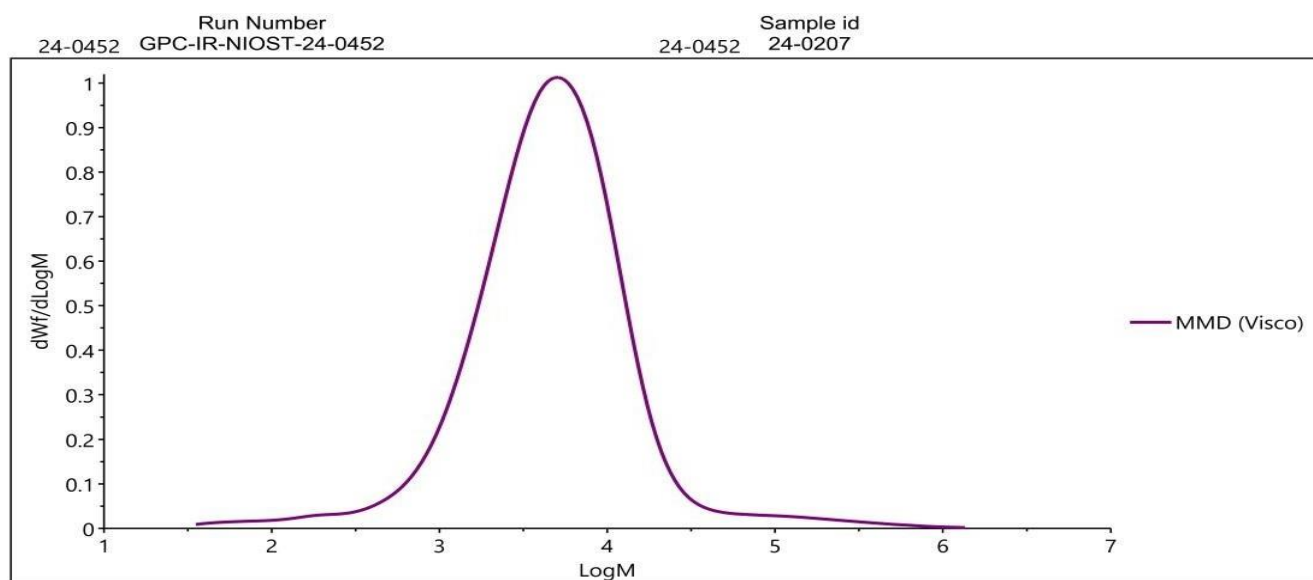
образцов были проанализированы на высокотемпературном гель-проникающем хроматографе GPC-IR от Polymer Char при 160 °C в 1,2,4-трихлорбензоле (Рисунки 3.9-3.11).



Results

	Mp (g/mol)	IV Bulk (dL/g)	Mw UC (g/mol)	Mn UC (g/mol)	Mz UC (g/mol)	Mw / Mn	Name	Mz +1 (g/mol)
24-0450	3124	0.1284	7809	1682	117257	4.64	LMPE 1	150242
24-0449	3124	0.1291	7597	1494	102426	5.08	LMPE 1	140597

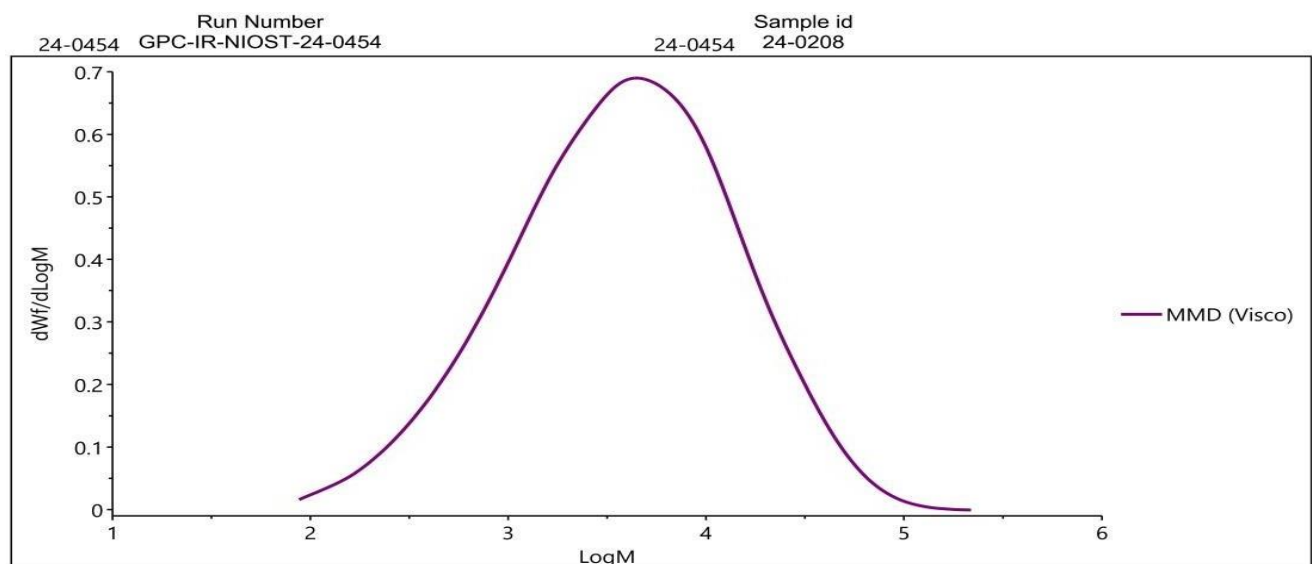
Рисунок 3.9 – Результаты исследования образца НМПЭ-1
методом гель-проникающей хроматографии



Results

	Mp (g/mol)	IV Bulk (dL/g)	Mw UC (g/mol)	Mn UC (g/mol)	Mz UC (g/mol)	Mw / Mn	Name	Mz +1 (g/mol)
24-0452	3694	0.1576	11300	1961	203881	5.76	LMPE 2	171114
24-0451	3678	0.1510	11081	2044	191250	5.42	LMPE 2	175182

Рисунок 3.10 – Результаты исследования образца НМПЭ-2
методом гель-проникающей хроматографии



Results

	Mp (g/mol)	IV Bulk (dL/g)	Mw UC (g/mol)	Mn UC (g/mol)	Mz UC (g/mol)	Mw / Mn	Name	Mz +1 (g/mol)
24-0454	3986	0.1460	7939	1570	24605	5.06	LMPE 3	22010
24-0453	3983	0.1493	7847	1499	24606	5.24	LMPE 3	21804

Рисунок 3.11 – Результаты исследования образца НМПЭ-3
методом гель-проникающей хроматографии

Как видно из Рисунков 3.9-3.11 образцы НМПЭ-1,2 имеют мультимодальные пики, есть массы в области $Log\ 1,5-2,5$ и $Log\ 5-6$, помимо основного пика.

Молекулярные характеристики образцов низкомолекулярного полиэтилена представлены в Таблице 3.12.

Таблица 3.12 – Молекулярные характеристики образцов НМПЭ

Наименование показателя	НМПЭ-1	НМПЭ-2	НМПЭ-3
1	2	3	4
Mp (пиковая ММ), г/моль	3124	3686	3985
Mn (числовая средняя), г/моль	1588	2003	1535

Продолжение Таблицы 3.12

1	2	3	4
M _w (среднемассовая), г/моль	7703	11191	7893
M _z (Z-средняя), г/моль	109842	197566	24606
M _w /M _n (индекс полидисперсности)	4,86	5,59	5,15
M _z +1 (средняя молекулярная масса), г/моль	145420	173148	21907

Исследования по улучшению низкотемпературных свойств проводились на ДТ–9–11.

Результаты влияния депрессорных присадок (на основе НМПЭ-1 и КОБС с соотношением 1:4) при концентрации 2000 мг/кг на ПТФ дизельных топлив представлены в Таблице 3.13.

Таблица 3.13 – Эффективность образцов НМПЭ в составе депрессорных присадок на улучшение низкотемпературных свойств ДТ

Образец ДТ	Предельная температура фильтруемости, °С			
	Без присадки	С депрессорной присадкой на основе		
		НМПЭ-1	НМПЭ-2	НМПЭ-3
ДТ-9	-4	-7	-6	-4
ДТ-10	-3	-7	-7	-5
ДТ-11	-1	-10	-6	-5

Таким образом, образец НМПЭ-1 в присадке показал наиболее высокую эффективность по сравнению с остальными анализируемыми образцами в отношении улучшения низкотемпературных свойств дизельных топлив производства ООО «Газпром нефтехим Салават».

Максимальный депрессорный эффект составил 9 °С. Проведенные исследования показывают, что на улучшение низкотемпературных свойств ДТ оказывает влияние не только абсолютное значение молекулярной массы НМПЭ, но также и распределение его фракций в полимерной системе:

- низкомолекулярные фракции (средняя числовая масса (M_n) от 1535 до 2003 г/моль) инициируют нуклеацию парафинов в ДТ;
- среднемолекулярные фракции (среднемассовая масса (M_w) от 7703 до 11191 г/моль и пиковая молекулярная масса (M_p) от 3124 до 3985 г/моль модифицируют кристаллы парафинов ДТ;
- высокомолекулярные фракции (средняя масса (M_z) от 109842 до 197566 г/моль и средняя молекулярная масса (M_{z+1}) от 145420 до 173148 г/моль) формируют пространственный каркас из алифатических цепей ДТ.

Оптимальные значения M_n в диапазоне 1500-2000 г/моль обеспечивают нуклеацию для самых легкоплавких, коротких парафинов. Однако один лишь низкий M_n недостаточен для высокой эффективности, что было показано для образца НМПЭ-3 (M_n – 1535 г/моль).

Значения M_w в диапазоне 7700-11200 г/моль и M_p в диапазоне 3100-4000 г/моль указывают на фракции, модифицирующие форму кристаллов. Значения для всех образцов НМПЭ достаточно близки по данной фракции.

Значения $M_z > 100000$ г/моль критичны для формирования трехмерной сетки, ограничивающей агломерацию кристаллов парафинов. Длинные цепи обволакивают микрокристаллы, создавая энергетический барьер. В этой связи, образец НМПЭ-3 с M_z – 24606 г/моль не способен формировать структурный каркас, что объясняет его низкую эффективность на ДТ-11. Однако, несмотря на более высокое содержание данной фракции у НМПЭ-2 по сравнению с НМПЭ-1, эффективность депрессорной присадки на основе НМПЭ-2 оказалась ниже по результатам исследований, что вероятно связано с худшей растворимостью присадки или хрупкостью сформированного пространственного каркаса при чрезмерной длине парафинов.

Различная эффективность НМПЭ на образцах дизельных топлив также может обуславливаться различной приемистостью депрессорных присадок к дизельным топливам различного происхождения [127].

Таким образом, полученные результаты могут создавать научную базу для направленного синтеза депрессорных присадок на основе НМПЭ с прогнозируемыми свойствами.

3.5 Влияние состава дизельных топлив на эффективность депрессорной присадки

Важной проблемой применения депрессорных присадок является эффективность их действия, поскольку депрессоры очень чувствительны к составу топлив.

Среди характеристик дизельного топлива, влияющих на эффективность депрессорных присадок, можно выделить следующие [134,135]:

- фракционный состав топлива, а именно: разность температуры выкипания (90 % - 20 %);
- широта «хвостовой» фракции, разность температуры конца кипения - 90 % и конец кипения топлива (КК);
- содержание углеводородов различных классов.

В этой связи целью исследований было определить влияние фракционного и группового углеводородного составов ДТ-9-11 на эффективность действия разработанной депрессорной присадки [136,137].

Углеводородный состав исследуемых образцов дизельного топлива представлен в Таблице 3.14.

Таблица 3.14 – Углеводородный состав исследуемых ДТ

Содержание углеводородов, %	Метод	ДТ-9	ДТ-10	ДТ-11
- парафиновых	ГОСТ 12329	54,1	61,3	52,7
- нафтеновых		13,8	10,4	13,2
- ароматических		32,1	28,3	32,7

Известно, что хорошую восприимчивость к депрессорной присадке обычно оказывают топлива с нормальным и широким диапазоном выкипания, у которых разброс разности температур выкипания (90%-20%) составляет 100°C и более. В топливах узкого фракционного состава (90%-20% менее 100°C) эффективность депрессорных присадок снижается.

Согласно классическим представлениям количеством самых тяжелых и имеющихся высокоплавких парафинов в значительной степени определяется конец кипения топлива, тогда как на скорость выпадения н-парафинов из раствора оказывает влияние «хвост», определённый как разброс «конец кипения – 90%». Оптимальным для эффективной работы присадки считается «хвост», составляющий 25 – 30 °С, конец кипения около 360 °С. При таких значениях этих показателей происходит постепенное выделение кристаллов н-парафинов, поэтому депрессорная присадка успевает прореагировать с топливом полностью [138].

Результаты фракционного состава исследуемых образцов ДТ–9-11 и разности температур выкипания, влияющих на эффективность разработанной присадки на основе НМПЭ-1 и КОБС с соотношением 1:4, а также полученный депрессорный эффект от ее введения в количестве 2000 мг/кг представлены в Таблице 3.15.

Таблица 3.15 – Влияние диапазонов выкипания ДТ на депрессорный эффект

Наименование показателя	ДТ-9	ДТ-10	ДТ-11
Температура начала кипения, °С	172	186	166
10 %	213	225	214
20 %	234	245	223
30 %	251	259	248
40 %	268	270	265
50 %	282	284	279
60 %	295	296	292
70 %	310	308	305
80 %	323	326	319
90 %	341	345	333
95 %	351	350	349
Температура конца кипения, °С	355	359	358
Разность температуры выкипания (90% - 20%), °С	107	100	110
Разность температуры (КК - 90%), °С	14	14	25
Депрессорный эффект, °С	3	4	9

Как видно из результатов, представленных в Таблице 3.15, наибольшая эффективность депрессорной присадки наблюдается на образце ДТ-11, что вероятно, обусловлено меньшим содержанием парафиновых углеводородов в его составе, а также наиболее оптимальными характеристиками по диапазонам выкипания.

Депрессорный эффект разработанной присадки на образцах ДТ-9,10 составил 3-4 °С, что свидетельствует о плохой ее приемистости к топливам исследуемых составов вследствие их более узких диапазонов выкипания, а также более высокого содержания парафиновых углеводородов.

Таким образом, при производстве дизельных топлив необходимо обладать широким ассортиментом депрессорных присадок, наилучшим образом подходящих к топливам различного фракционного и углеводородного составов.

3.6 Разработка противоизносной присадки к дизельным топливам

На основе проведенного литературного и патентного обзора было установлено, что наилучшей смазывающей способностью обладают кислородсодержащие соединения. В этой связи, разработанная присадка была исследована также и на предмет улучшения смазывающих свойств ДТ. Исследования влияния противоизносной присадки на скорректированный диаметр пятна износа проводились на пробах ДТ-2 ДТ-4, ДТ-5 при максимальной допустимой (с точки зрения расхода и эффективности) концентрации присадки в ДТ равной 2000 мг/кг. Результаты проведенных исследований представлены на Рисунках 3.12-3.14 соответственно. Проведенными исследованиями установлено положительное влияние полученной присадки на смазывающую способность ДТ, при этом наибольший эффект достигается при использовании НМПЭ-1 совместно с остаточной фракцией КОБС, что объясняется концентрированием наиболее полярных соединений в данной фракции. Снижение СДПИ по результатам испытаний образцов присадок на образцах ДТ составило от 25 до 30 % [131,139-141].

Показано, что с увеличением содержания НМПЭ-1 в такой присадке, значение СДПИ снижается, что объясняется положительным влиянием линейных алканов на смазывающую способность [142].

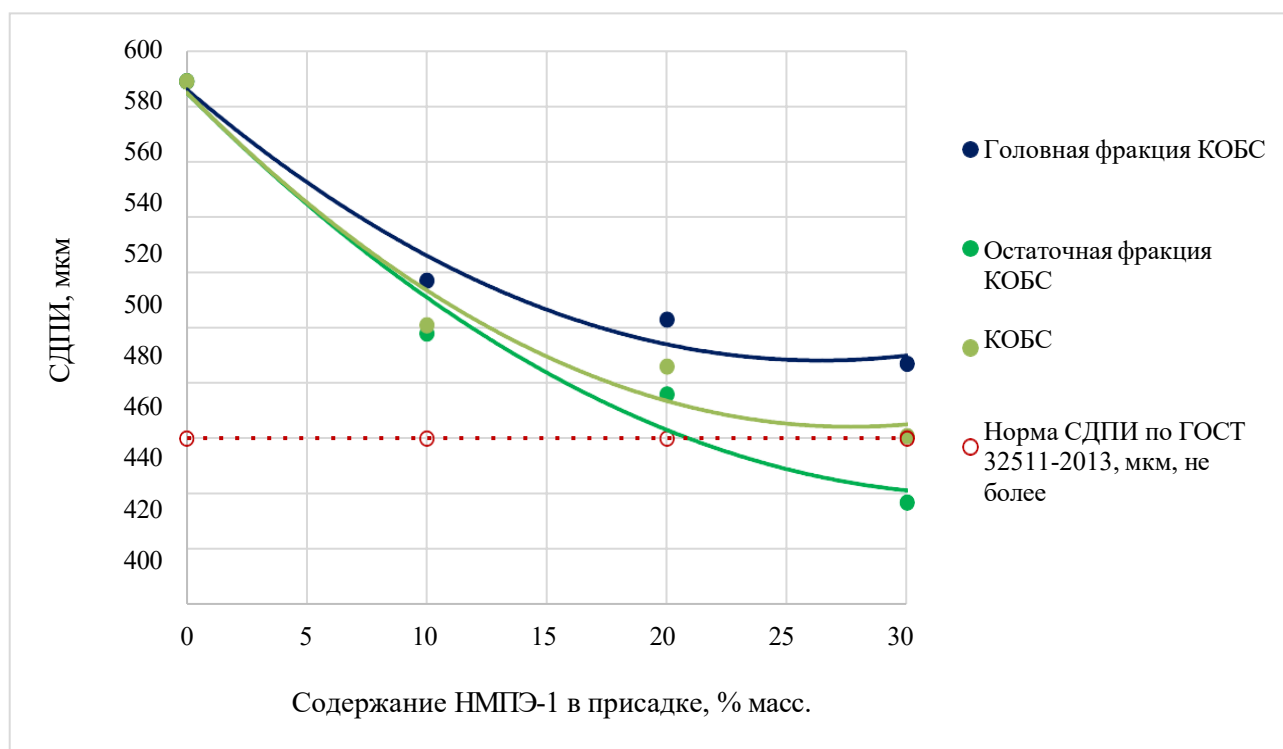


Рисунок 3.12 – Зависимость значений СДПИ ДТ-2 от содержания НМПЭ-1 в противоизносных присадках

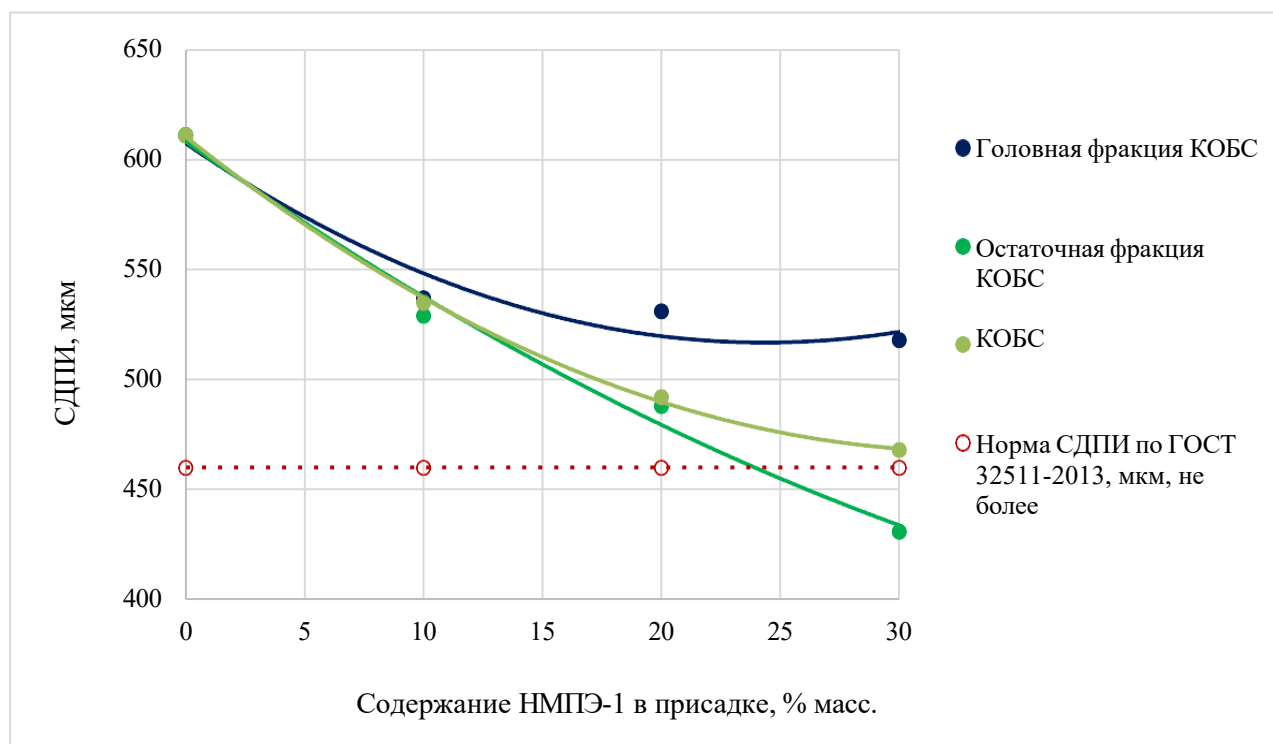


Рисунок 3.13 – Зависимость значений СДПИ ДТ-4 от содержания НМПЭ-1 в противоизносных присадках

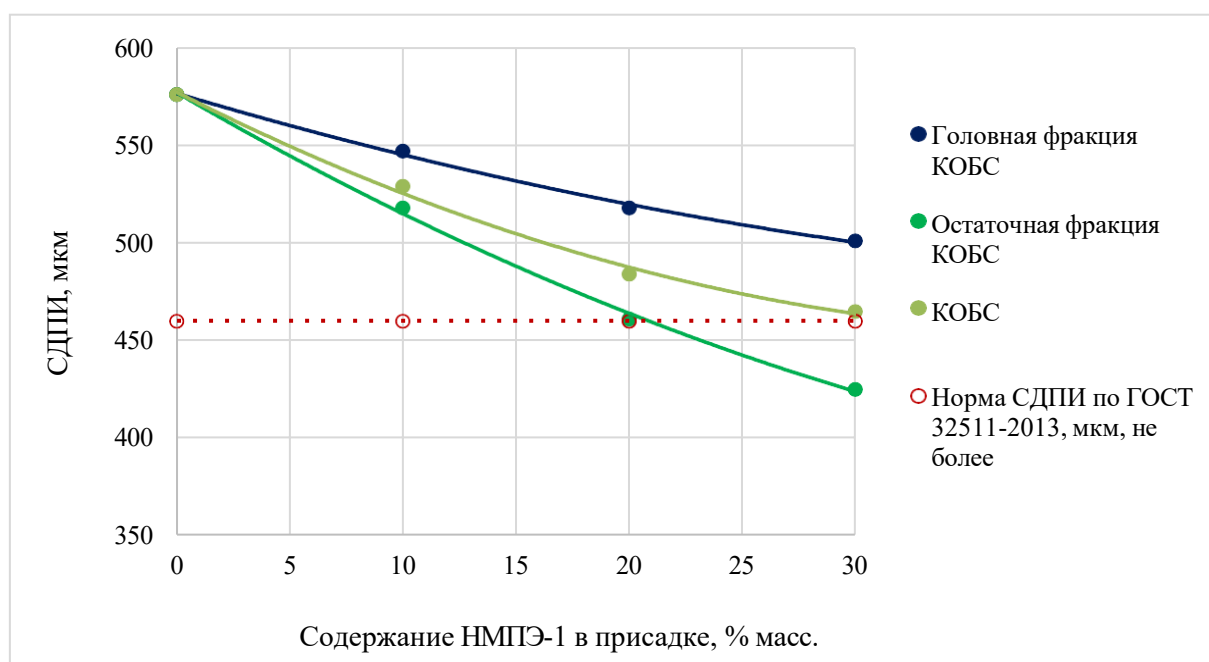


Рисунок 3.14 – Зависимость значений СДПИ ДТ-5 от содержания НМПЭ-1 в противоизносных присадках

Исследования эффективности противоизносной присадки, содержащей в качестве вспомогательного компонента остаточную фракцию КОБС, нами также проводились на пробе ДТ-4 в более широком интервале концентраций: 500-3000 мг/кг. Содержание НМПЭ-1 составляло 20%. Результаты исследований представлены на Рисунке 3.15.

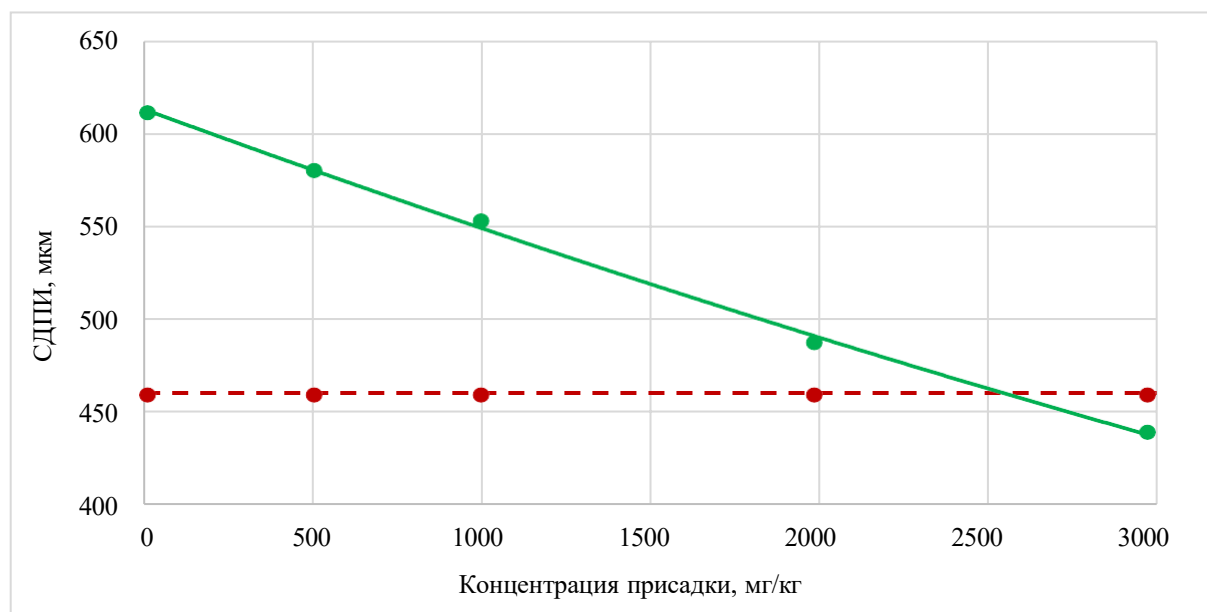


Рисунок 3.15 – Зависимость СДПИ ДТ-4 от концентрации присадки на основе НМПЭ-1 и остаточной фракции КОБС

Таким образом, с помощью полученных образцов присадок можно одновременно улучшить важнейшие показатели качества ДТ, при этом с увеличением содержания активной составляющей происходит улучшение как низкотемпературных, так и противоизносных свойств ДТ.

Поскольку ДТ, содержащие противоизносные присадки, при некоторых условиях могут проявлять склонность к образованию стабильных эмульсий «топливо-вода» с последующим забиванием фильтров или усложнением работы двигателя, нами был проведен эксперимент на взаимодействие ДТ-4, содержащего полученную бифункциональную присадку в количестве 3000 мг/кг, с водой по методу DGMK 531 В. Результаты проведенных испытаний представлены в Таблице 3.16.

Таблица 3.16 – Результаты испытаний образца ДТ-4 с присадкой по взаимодействию с водой

№ цикла	Значение показателя при проведении испытания
1	0
2	0
3	1
4	1
5	1
Итоговая эмульсионная характеристика	1

Из данных Таблицы 3.16 видно, что ни на одном из этапов не определяется оценка выше 1, следовательно, разработанная присадка соответствует требованиям DGMK к эмульгирующим свойствам.

3.7 Влияние разработанной бифункциональной присадки на показатели качества дизельного топлива производства ООО «Газпром нефтехим Салават»

Влияние разработанной присадки на показатели качества ДТ производства ООО «Газпром нефтехим Салават» на примере ДТ-4 представлено в Таблице 3.17 [131].

Таблица 3.17 – Показатели качества ДТ-4, содержащего разработанную присадку

Наименование показателя	Значение показателя		
	Норма по ГОСТ 32511-2013	ДТ-4	ДТ-4, содержащее 2000 мг/кг присадки
Цетановое число, ед.	не менее 51,0	53,0	54,0
Плотность при 15 °С, кг/м ³	820-845	834,9	835,0
Полициклические ароматические углеводороды, % масс.	не более 8,0	4,7	4,7
Температура вспышки в закрытом тигле, °С	выше 55	60	60
Коксуемость 10%-ного остатка, % масс.	не более 0,3	0,01	0,02
Зольность, % масс.	не более 0,01	0,00	0,00
Содержание воды, мг/кг	не более 200	26	26
Общее загрязнение, мг/кг	не более 24	3,6	3,6
Коррозия медной пластинки (3 ч. при 50 °С), единицы по шкале	Класс 1	Класс 2	Класс 2
Окислительная стабильность: общее количество осадка, г/м ³	не более 25	17	20
Кинематическая вязкость при 40 °С, мм ² /с	2,00-4,50	2,52	2,48
Фракционный состав: при температуре 250 °С, % об. при температуре 350 °С, % об. 95 % об. перегоняется при температуре	менее 65 не менее 85 не выше 360	42 93 356	42 93 356

Как видно из данных Таблицы 3.17 при содержании 2000 мг/кг разработанной присадки в ДТ-4, изменение его показателей качества сверх норм, предусмотренных ГОСТ 32511-2013 не происходит.

3.8 Влияние разработанной бифункциональной присадки на показатели качества дизельного топлива производства АО «Танеко»

Влияние разработанной присадки нами также исследовалось на эксплуатационные характеристики и физико-химические свойства ДТ-12 производства АО «Танеко». На Рисунках 3.16, 3.17, а также в Таблице 3.18 представлены результаты проведенных исследований.

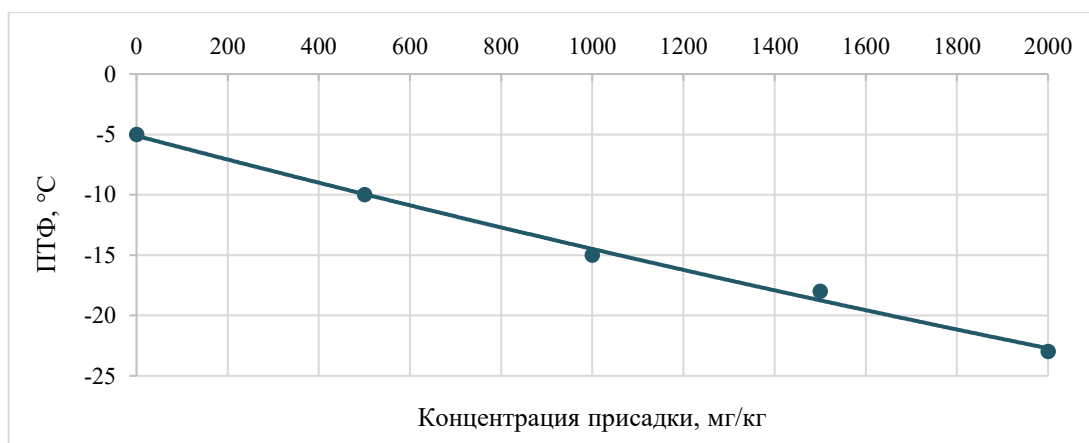


Рисунок 3.16 – Результаты влияния разработанной присадки на низкотемпературные свойства ДТ-12 производства АО «Танеко»

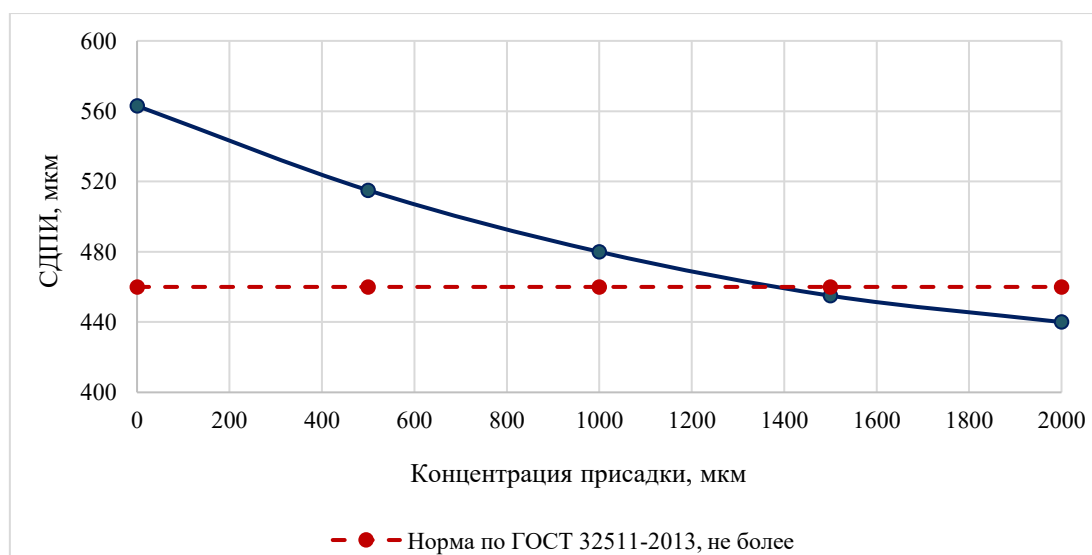


Рисунок 3.17 – Результаты влияния разработанной присадки на противоизносные свойства ДТ-12 производства АО «Танеко»

Таблица 3.18 – Показатели качества ДТ-12 производства АО «Танеко» с разработанной присадкой

Наименование показателя	Значение показателя		
	Норма по ГОСТ 32511-2013	ДТ-12	ДТ-12, содержащее 2000 мг/кг присадки
Цетановое число, ед.	не менее 51	60,8	60,8
Плотность при 15 °С, кг/м ³	820,0-845,0	822,0	822,30
Полициклические ароматические углеводороды, % масс.	не более 8,0	0,35	0,38
Температура вспышки, определяемая в закрытом тигле, °С	выше 55	66	63
Коксуемость 10%-ного остатка, % масс.	не более 0,3	0,017	0,014
Зольность, % масс.	не более 0,01	0,0004	0,001
Содержание воды, мг/кг	не более 200	4,8	9,2
Коррозия на медной пластинке (3 ч при 50 °С), единицы по шкале	Класс 1	Класс 1a	Класс 1a
Окислительная стабильность: общее количество осадка, г/м ³	не более 25	10,6	24,3
Кинематическая вязкость при 40 °С, мм ² /с	2,00 – 4,50	2,98	2,76
Фракционный состав, °С при температуре 250 °С, % об. при температуре 350 °С, % об. 95 % об. перегоняется при температуре	менее 65 не менее 85 не выше 360	32 90 360	32 90 360

Как видно из данных Таблицы 3.18 при содержании 2000 мг/кг разработанной присадки в ДТ-12, изменение его показателей качества сверх норм, предусмотренных ГОСТ 32511-2013 не происходит.

Влияние разработанной присадки на основе НМПЭ-1 и КОБС с соотношением 1:4 на эксплуатационные характеристики ДТ производства ООО «Газпром нефтехим Салават» и АО «Танеко» при максимально допустимой концентрации равной 2000 мг/кг представлено в Таблице 3.19 [143].

Таблица 3.19 – Влияние разработанной присадки на низкотемпературные и противоизносные свойства ДТ

Наименование показателя	ДТ-1	ДТ-2	ДТ-3	ДТ-4	ДТ-5	ДТ-6	ДТ-7	ДТ-8	ДТ-9	ДТ-10	ДТ-11	ДТ-12
Депрессорный эффект, °С	8	8	12	11	7	16	0	3	3	4	10	18
Снижение СДПИ, %	20,2	17,5	20,8	19,5	16,0	21,5	21,2	14,1	6,5	9,3	11,2	21,8
Δ 90%-20% $\geq 100^{\circ}\text{C}$	138	109	116	126	123	95	110	109	107	100	110	119
Δ КК- 90% $\geq 25^{\circ}\text{C}$	24	29	21	28	29	23	15	20	14	14	25	14

Из данных Таблицы 3.19 следует, что наибольший депрессорный эффект характерен для ДТ-12 производства АО «Танеко» с нестандартным фракционным составом, полученного из тяжелых нефтей Республики Татарстан, в отличие от ДТ (1-11) производства ООО «Газпром нефтехим Салават», полученных преимущественно из смесей газовых конденсатов.

Таким образом, разработанный состав бифункциональной присадки на основе побочных продуктов производств полиэтилена высокого давления и бутиловых спиртов ООО «Газпром нефтехим Салават» позволяет заметно улучшить эксплуатационные характеристики ДТ, такие как низкотемпературные и противоизносные свойства.

ДТ, содержащее разработанную присадку стабильно при холодном хранении, и проходит испытания взаимодействия с водой. Показатели качества ДТ совместно с разработанной присадкой находятся в пределах норм, установленных ГОСТ 32511-2013.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3

1. Исходный сополимер этилена с винилацетатом показал относительно невысокую депрессорную эффективность. Максимальное снижение ПТФ на образце ДТ-2 составило 6 °С.
2. Химическая модификация СЭВ (гидролиз с последующей переэтерификацией) не привела к повышению депрессорной эффективности. Модифицированный образец показал сравнительно более низкую эффективность по сравнению с исходным СЭВ.
3. Низкомолекулярный полиэтилен продемонстрировал более высокую депрессорную эффективность по сравнению с СЭВ. Наилучший результат на ДТ-2 по снижению ПТФ составил 10 °С.
4. Эффективность разработанной присадки зависит от молекулярных характеристик НМПЭ. Наилучшие результаты показал образец НМПЭ-1 с числовой средней молекулярной массой (M_n) 1588 г/моль и высоким значением Z-средней молекулярной массы (M_z) 109842 г/моль. Установлено, что низкомолекулярные фракции (1535-2003 г/моль) инициируют нуклеацию парафинов, среднемолекулярные фракции (7703-11191 г/моль) модифицируют кристаллы парафинов ДТ, высокомолекулярные (от 109846 до 197566 г/моль) формируют пространственный каркас, препятствующий агломерации кристаллов.
5. Эффективность разработанной присадки зависит от состава дизельного топлива. Наибольший депрессорный эффект достигнут на ДТ-12 производства АО «Танеко», полученном из тяжелых нефтей Республики Татарстан. Наименьшая эффективность наблюдалась на дизельных топливах узкого фракционного производства ООО «Газпром нефтехим Салават», преимущественно полученных из смесей газовых конденсатов.
6. Разработанная присадка проявляет бифункциональные свойства, улучшая не только низкотемпературные, но и противоизносные свойства ДТ. Максимальное снижение предельной температуры фильтруемости составило 18 °С, снижение скорректированного пятна износа – 21,8 % для образца ДТ-12.
7. Введение присадки в концентрации до 2000 мг/кг не ухудшает показатели качества ДТ, которые остаются в пределах норм ГОСТ 32511-2013.

8. Разработанная бифункциональная присадка на основе побочных продуктов нефтехимических производств имеет важное практическое значение для импортозамещения и рационального использования ресурсов.

ГЛАВА 4 СОПОСТАВИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ И ЗАРУБЕЖНЫХ АНАЛОГОВ И ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ ПОЛУЧЕНИЯ БИФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ПРИСАДКИ

4.1 Исследование влияния зарубежных и отечественных присадок на эксплуатационные характеристики дизельных топлив

Цетановое число ДТ, вырабатываемых на большинстве НПЗ России, составляет в среднем 48-50 единиц, тем не менее в связи с постоянным ужесточением требований к качеству ДТ, в том числе и по данному показателю, целесообразно применение цетаноповышающих присадок. В этой связи, нами было проведено нитрование разработанного образца присадки с головной фракцией КОБС в качестве растворителя по разработанной технологии УГНТУ [144]. Цетановое число базовых топлив и топлив с ЦПП определялось по ГОСТ 3122-67.

В результате проведенных исследований прирост цетанового числа ДТ составил 2 единицы.

Нами также были проведены исследования совместимости отечественных и зарубежных аналогов ЦПП с одним из образцов разработанной присадки на пробе ДТ-2. Результаты исследований представлены в Таблице 4.1.

Проведенными исследованиями показано, что при одновременном введении ЦПП и полученных образцов присадки, ухудшение низкотемпературных свойств ДТ не наблюдается, однако происходит ухудшение смазывающих свойств, которое можно компенсировать за счет увеличения концентрации такой присадки в ДТ.

Нами также были проведены исследования эффективности ЦПП на трех образцах ДТ производства ООО «Газпром нефтехим Салават»: ДТ-1, ДТ-3, ДТ-5.

Результаты испытаний цетаноповышающих присадок представлены в Таблице 4.2. Каждый результат испытаний представляет собой среднее из двух параллельных определений с отклонением от среднего не более 5%. Известно, что рабочая концентрация ЦПП в ДТ, которая чаще всего используется на НПЗ России, составляет 200-2000 мг/кг.

Таблица 4.1 – Результаты исследований совместимости цетаноповышающих присадок с разработанной присадкой на ДТ-2

Наименование показателя	Значение показателя									
	Образец, содержащий 1000 мг/кг ЦПП и 1000 мг/кг разработанной бифункциональной присадки									
	ДТ базовое	Dodicet 5073			АддиТОП Ц			ЦПП, разработанная в УГНТУ [144]		
Содержание НМПЭ-1 в присадке, %	0	10	20	30	10	20	30	10	20	30
ПТФ, °С	-7	-13	-15	-15	-13	-14	-15	-13	-14	-14
СДПИ, мкм	589	635	610	544	592	561	530	602	586	541

Нами для сравнительного анализа эффективности отечественных и зарубежных присадок была выбрана концентрация 500 мг/кг в связи с высоким значением цетанового числа для базовых ДТ.

Таблица 4.2 – Результаты испытаний цетаноповышающих присадок

Наименование образца	Значение цетанового числа, ед.						
	ДТ базовое	ДТ, содержащее 500 мг/кг присадки					
		Kerobrisol EHN	Hitec 4103 W	RV 100	Dodicet 5073	АддиТОП Ц	Разработанная присадка
ДТ-1	51,0	51,4	51,4	51,8	51,6	51,6	51,2
ДТ-3	49,0	52,4	52,2	52,6	52,0	52,6	49,5
ДТ-5	52,6	53,0	53,6	53,8	54,0	53,8	52,8

По результатам испытаний на трех образцах ДТ увеличение цетанового числа составило от 1,4 до 1,9 единиц. Наибольший прирост наблюдается при использовании присадки RV 100, минимальный – при использовании присадок Kerobrisol EHN и Hitec 4103 W. Разработанная присадка показала незначительный прирост цетанового числа, что допустимо в пределах погрешности.

Проведенными исследованиями показана примерно одинаковая эффективность действия зарубежных и отечественных присадок. На наш взгляд, это объясняется тем, что основным действующим веществом всех исследуемых присадок является 2-этилгексилнитрат, за исключением разработанной присадки.

Нами были проведены исследования влияния противоизносных присадок на смазывающую способность ДТ. В качестве объекта исследования был выбран образец ДТ-5. Рекомендованная дозировка противоизносных присадок в ДТ составляет 25-300 мг/кг в зависимости от показателей качества ДТ.

Нами для сравнения эффективности присадок была взята концентрация 100 мг/кг, поскольку данная концентрация является наиболее характерной для данного вида присадок. В Таблице 4.3 представлены результаты испытаний эффективности противоизносных присадок. Из данных Таблицы 4.3 видно, что все исследуемые присадки оказали положительное влияние на смазывающую способность ДТ, однако эффективность зарубежных аналогов оказалась несколько выше: снижение СДПИ ДТ с их использованием составило от 29 до 37 %, снижение же СДПИ с использованием разработанной нами присадки составило 8,3 %. Это объясняется, на наш взгляд, тем, что в качестве основного компонента большинства исследуемых присадок используется талловое масло, состав которого зависит от природы перерабатываемой древесины и может резко различаться по содержанию смоляных и жирных кислот.

Пониженная эффективность разработанной нами присадки объясняется сниженной концентрацией, не характерной для ее эффективного применения.

Таблица 4.3 – Результаты испытаний эффективности противоизносных присадок [145]

Наименование показателя	Значение показателя						
	ДТ базовое	ДТ-5, содержащее 100 мг/кг присадки					
		Dodilube 4940	Kerokorr LA 99 C	Каскад-5	РС-32	Адди ТОП См	Разработанная присадка
СДПИ, мкм	576	362	375	357	369	410	528

Эффективность депрессорно-диспергирующих присадок нами исследовалась в интервале концентраций от 0 до 1000 мг/кг на двух образцах ДТ производства ООО «Газпром нефтехим Салават»: ДТ-2 и ДТ-3.

Графическая зависимость ПТФ от содержания присадок в образцах ДТ представлена на Рисунках 4.1 и 4.2.

В результате испытаний пробы ДТ-3, содержащей образец разработанной присадки, показана близкая эффективность (депрессорный эффект 11 °С) с одним из зарубежных аналогов Dodiflow 5416 (депрессорный эффект 13 °С), однако данный образец проявил несколько меньшую эффективность в отличие от зарубежных присадок на ДТ-2 (депрессорный эффект 8 °С по сравнению с аналогами – от 13 до 23 °С), что связано, на наш взгляд, различной приемистостью присадок к топливам разного состава и происхождения.

На основании приведенных исследований, можно сделать вывод, что отечественные присадки, разработанные в ООО «НТЦ Салаватнефтеоргсинтез», а также разработанная нами присадка по эффективности не уступают зарубежным аналогам. Тем не менее, окончательный выбор присадок нужно проводить для каждой конкретной пробы ДТ, учитывая их влияние на физико-химические и эксплуатационные показатели качества ДТ, а также необходимо учитывать экономический и экологический аспекты использования присадок [146-149].

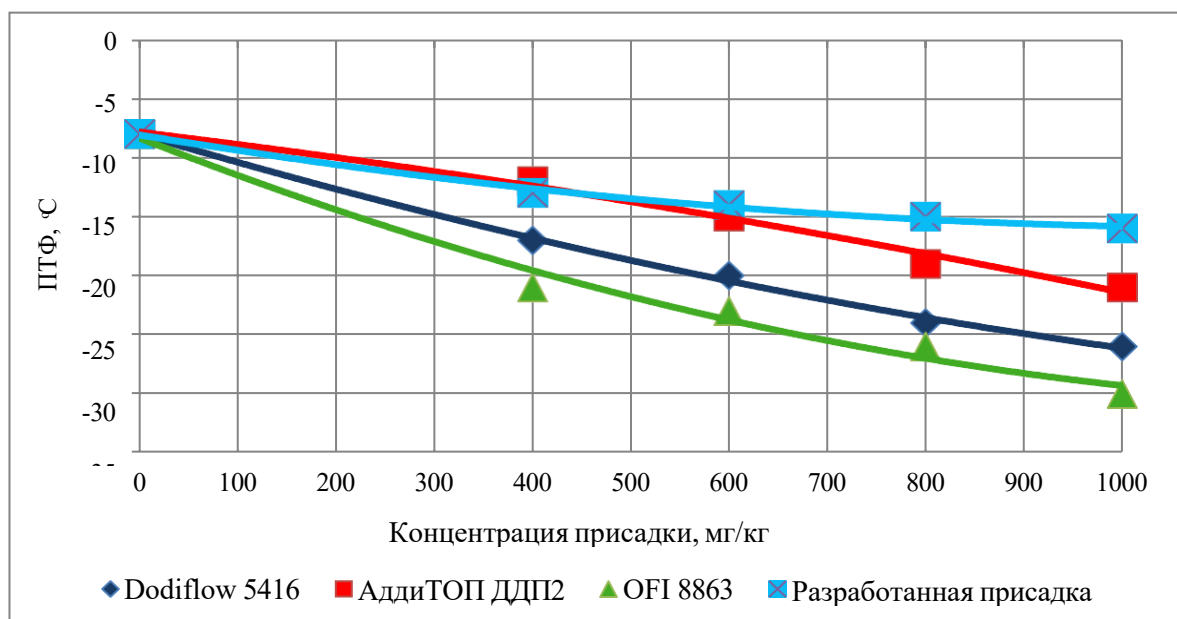


Рисунок 4.1 – Зависимость ПТФ ДТ-2 от содержания депрессорных присадок

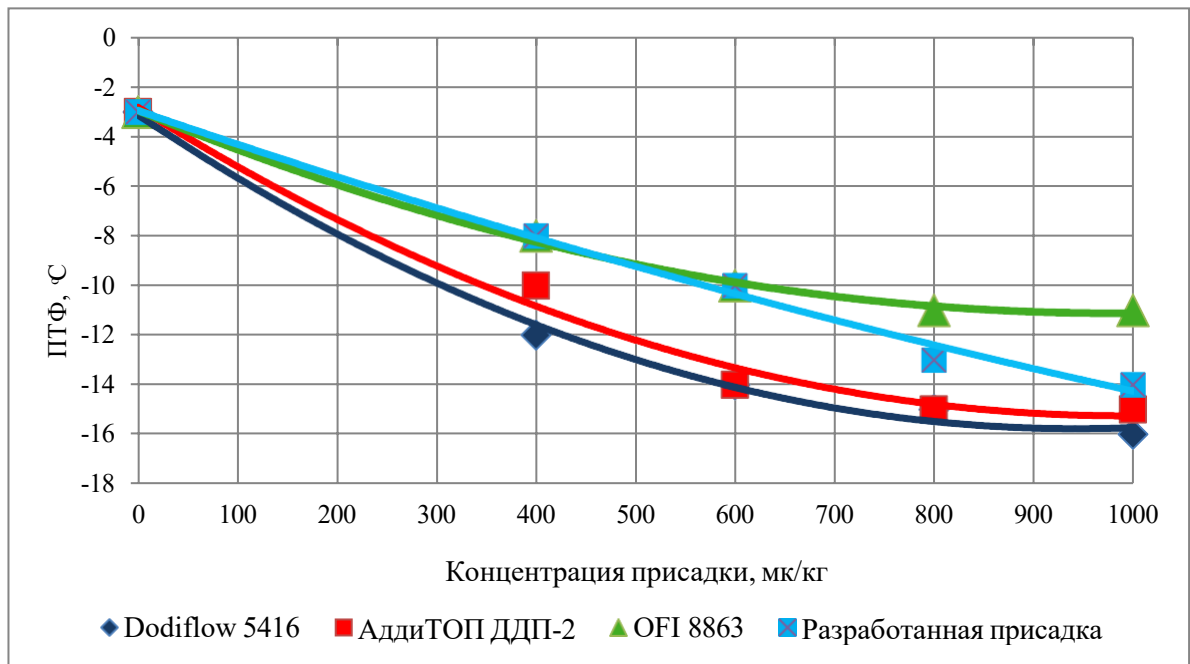


Рисунок 4.2 – Зависимость ПТФ ДТ-3 от содержания депрессорных присадок

4.2 Разработка принципиальной технологической схемы опытно-промышленной установки получения бифункциональной присадки к дизельным топливам

Для наработки опытно-промышленной партии бифункциональной присадки была разработана периодическая принципиальная технологическая схема (Рисунок 4.3). Выбор периодической схемы обусловлен в универсальности оборудования, позволяющего производить широкий ассортимент присадок и реагентов для топлив без переоборудования.

Установка состоит из комплекса аппаратов, обеспечивающих ведение технологического процесса:

- емкости для приёма сырья и хранения готовой продукции;
- насосы для перекачки жидкостей;
- запорную арматуру для регулировки потоков;
- химический реактор для смешения компонентов и осуществления химических реакций;
- трубопроводы, предназначенные для подачи компонентов и отвода продукции;

– приборы измерения и контроля технологических параметров, включая датчики температуры, расходомеры и уровнемеры.

Перечень основного технологического оборудования и его характеристики представлены в Таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Перечень основного технологического оборудования и его характеристики

Номер позиции на схеме	Наименование оборудования	Материал, способ защиты	Техническая характеристика
Р-1	Реактор	Сталь, эмалированный	Номинальный объем 3 м ³
Е-1	Емкость	Сталь	Номинальный объем 20 м ³
Е-2			
Е-3			
Н-1	Насос НМШ 12-25	Нержавеющая сталь	Производительность до 10 м ³ /час
Н-2	Насос центробежный Марка Х 80-50-160 К	Нержавеющая сталь	Производительность до 50 м ³ /час
Н-3	Насос НМШ 12-25	Нержавеющая сталь	Производительность до 50 м ³ /час

Материальный баланс опытно-промышленной установки из расчета на фактический объем реактора 3 м³ приведен в Таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Материальный баланс опытно-промышленной установки получения бифункциональной присадки

Компонент	% масс.	кг/реактор
<i>Взято:</i>		
НМПЭ	20	600
Коммерческий диспергатор	10	300
КОБС	70	2100
<i>Получено:</i>		
Бифункциональная присадка	100	3000

Для получения бифункциональной присадки из емкости Е-1 насосом Н-1 предварительно нагретый КОБС до 90-130 °С закачивается в реактор Р-1. Реактор устанавливается на тензометрических датчиках. Включается масляный контур обогрева реактора Р-1 с термопарой для контроля температуры. После чего реактор Р-1 нагревается до температуры 100-130 °С и через люк аппарата Р-1 осуществляется подача НМПЭ, предварительно нагретого до 100-140 °С и коммерческого диспергатора. Подача НМПЭ осуществляется с выключенным перемешивающим устройством, которое включается только после полного растворения НМПЭ. Бифункциональную присадку к дизельным топливам получают смешиванием компонентов в течение не менее 2 часов при температуре 100-130 °С в реакторе Р-1. Полученная присадка анализируется на соответствие техническим условиям по внешнему виду, плотности, вязкости при 40 °С, температуре застывания.

Принципиальная технологическая схема опытно-промышленной установки получения бифункциональной присадки представлена на Рисунке 4.3.

4.3 Влияние температуры ввода разработанной присадки в состав дизельных топлив на ее эффективность

Нами были проведены исследования по влиянию температуры ввода разработанной присадки в состав ДТ-4 (при содержании 2000 мг/кг) на ее эффективность. Полученные результаты представлены в Таблице 4.6.

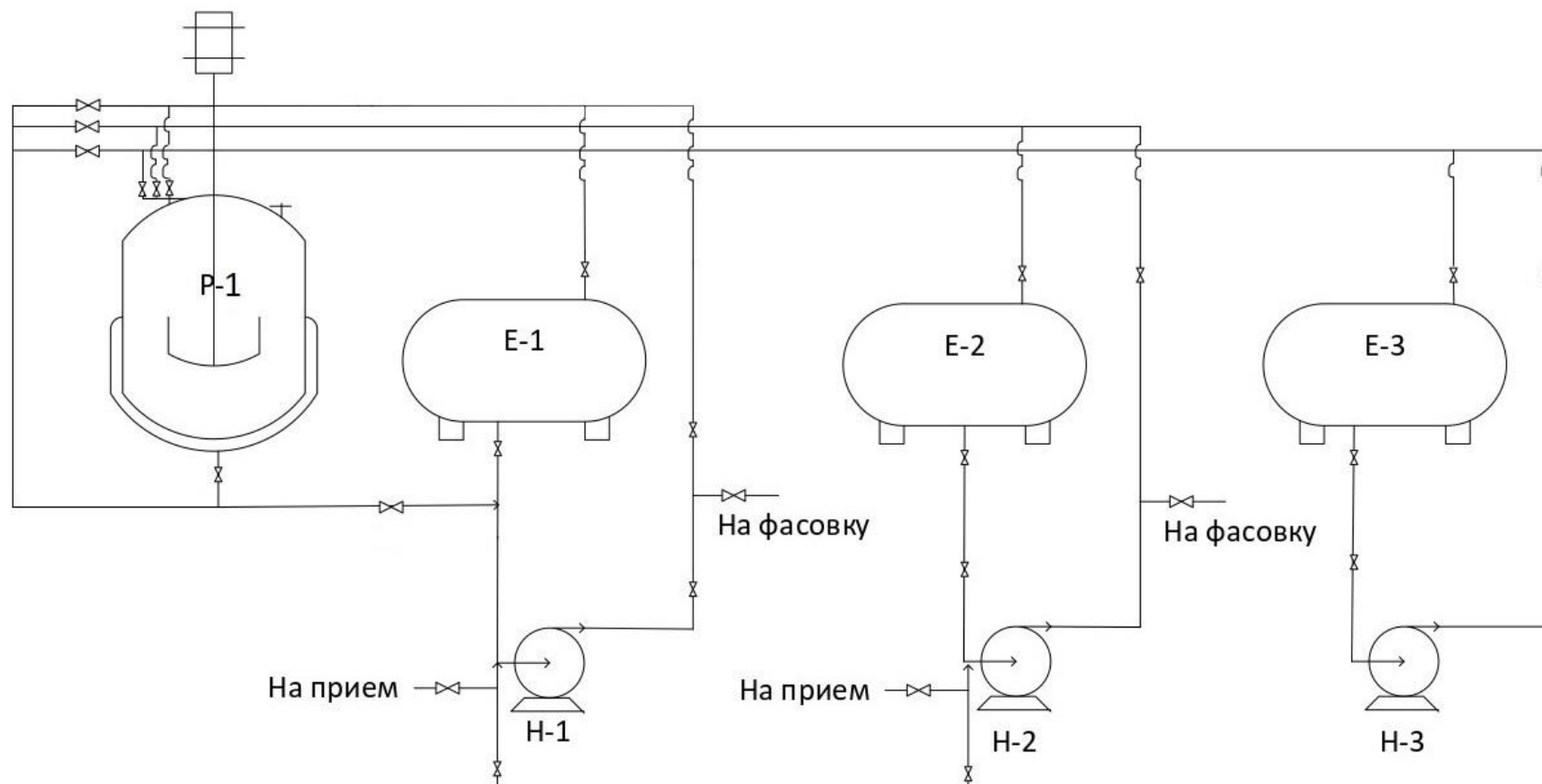
Таблица 4.6 – Влияние температуры ввода разработанной присадки в ДТ-4 на ее эффективность

Показатель	Температура ввода присадки в ДТ-4, °С							
	-5	0	10	20	30	40	50	60
ПТФ, °С	-8	-9	-12	-13	-14	-15	-15	-15

Из данных Таблицы 4.6 следует, что максимальный депрессорный эффект достигается при температуре ввода присадки в состав ДТ от 40 до 60 °С в исследуемом интервале температур.

Таким образом, рекомендуется хранить разработанную присадку в обогреваемой

емкости, однако температура присадки не должна превышать 150 °С во избежание распада компонентов присадки. Для повышения эффективности присадки рекомендуется вводить присадку в разогретое до 40-60 °С ДТ.



Е-1 – емкость горизонтальная с обогревом для хранения КОБС; Е-2 – емкость горизонтальная с обогревом для хранения НМПЭ; Е-3 – емкость горизонтальная для хранения коммерческого диспергатора; Р-1 – реактор с перемешивающим устройством и обогревом; Н-1,3 – насосы шестеренчатые; Н-2 – насос центробежный

Рисунок 4.3 – Принципиальная технологическая схема производства бифункциональной присадки

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4

1. При одновременном использовании разработанной присадки с другими цетаноповышающими присадками не наблюдается ухудшения низкотемпературных свойств ДТ, однако происходит ухудшение смазывающих свойств, которое можно компенсировать за счет увеличения концентрации присадки.
2. Испытания противоизносных присадок показали, что разработанная бифункциональная присадка значительно уступает зарубежным и отечественным аналогам по эффективности улучшения смазывающей способности (снижение СДПИ составило 8,3 % против 29-37 %), что связано недостаточно примененной в испытаниях концентрацией, характерной для эффективной работы большинства коммерческих аналогов.
3. Эффективность разработанной присадки по улучшению низкотемпературных свойств ДТ-3 (депрессорный эффект 11 °С) сопоставима с зарубежным аналогом Dodiflow 5416 (депрессорный эффект 13 °С), однако на ДТ-2 проявлена меньшая эффективность (депрессорный эффект 8 °С по сравнению с аналогами – от 13 до 23 °С), что обусловлено различной приемистостью присадки, характерной для данного типа присадок к топливам различного состава и происхождения.
4. Разработана принципиальная технологическая схема опытно-промышленной установки получения бифункциональной присадки к ДТ, приведены перечень основного технологического оборудования и материальный баланс установки.
5. Для повышения эффективности разработанной присадки рекомендуется вводить присадку в разогретое до 40-60 °С ДТ.

ГЛАВА 5 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИСАДОК НА ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ И ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ОТ ПРИМЕНЕНИЯ БИФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ПРИСАДКИ

5.1 Исследование влияния присадок на экологические характеристики дизельных топлив

Важным аспектом использования присадок является влияние на окружающую среду, как основных компонентов самих присадок, так и продуктов их сгорания, поскольку в состав многих присадок входят вещества, свойства которых недостаточно изучены.

В этой связи нами была продолжена работа по исследованию экотоксичности компонентов присадок методом биотестирования. Эксперимент по определению острой и хронической токсичности трех образцов присадок, разработанных в ООО «НТЦ Салаватнефтеоргсинтез», проводился согласно методике [124]. Процедура биотестирования по определению степени токсичности проводилась с помощью прибора «Биотестер-2» по методике [123].

В качестве тест-объектов использованы: цериодафния (*Ceriodaphnia affinis Lillijeborg*) в эксперименте по определению острой и хронической токсичности и инфузория-туфелька (*Paramecium caudatum Ehrenberg*) для установления степени токсичности.

В Таблицах 5.1-5.2 приведены результаты биотестирования по определению степени токсичности всех рассматриваемых присадок.

Наиболее токсичной оказалась цетаноповышающая присадка «АддиТОП Ц» (основное вещество – 2-ЭГН с массовой долей 99,8%). Допустимая степень токсичности для данного образца присадки наблюдается при концентрациях от 0,01 мг/л и ниже.

Таблица 5.1 – Результаты биотестирования по определению степени токсичности цетаноповышающих присадок

Наименование образца	Наименование показателя	Концентрация присадки в воде, мг/л			
		10	1	10 ⁻¹	10 ⁻²
Kerobrisol EHN	Т	0,726	0,595	0,224	0,214
	СТ	В	У	Д	Д
Hitec 4103W	Т	0,429	0,386	0,352	0,113
	СТ	У	Д	Д	Д
RV 100	Т	0,579	0,455	0,282	0,143
	СТ	У	У	Д	Д
Dodicet 5073	Т	0,452	0,229	0,142	0,187
	СТ	У	Д	Д	Д
АддиТОП Ц	Т	0,843	0,771	0,660	0,381
	СТ	В	В	У	Д

Таблица 5.2 – Результаты биотестирования по определению степени токсичности противоизносных присадок

Наименование образца	Наименование показателя	Концентрация присадки в воде, мг/л			
		10	1	10 ⁻¹	10 ⁻²
1	2	3	4	5	6
Dodilube 4940	Т	0,652	0,332	0,238	0,131
	СТ	У	Д	Д	Д

1	2	3	4	5	6
Kerokorr LA 99C	T	0,484	0,349	0,277	
	CT	У	Д	Д	
Каскад -5	T	0,460	0,347	0,400	0,208
	CT	У	Д	Д	Д
РС 32	T	0,408	0,361	0,101	-
	CT	У	Д	Д	
АддиТОП См	T	0,320	0,113	0,100	-
	CT	Д	Д	Д	

Таблица 5.3 – Результаты биотестирования по определению степени токсичности депрессорно-диспергирующих присадок

Наименование образца	Наименование показателя	Концентрация присадки в воде, мг/л			
		10	1	10 ⁻¹	10 ⁻²
Dodiflow 5416	T	0,342	0,316	0,115	-
	CT	Д	Д	Д	
АддиТОП ДДП-2	T	0,380	0,088	-	-
	CT	Д	Д		
OFI 8863	T	0,608	0,444	0,334	0,207
	CT	У	У	Д	Д
Разработанная присадка	T	0,698	0,592	0,236	0,134
	CT	У	У	Д	Д
Д – Допустимая степень токсичности $0,00 < T \leq 0,40$ У – Умеренная степень токсичности $0,40 < T \leq 0,70$ В – Высокая степень токсичности $T > 0,70$					

Наименее токсичными оказались депрессорно-диспергирующие присадки «АддиТОП ДДП-2», основными компонентами, определяющими токсикологическую характеристику вещества, являются сольвент нафта, керосин и нафталин, и

«Dodiflow 5416» (смесь полимеров в высококипящих углеводородах), а также противоизносная присадка «АддиТОП См» (смесь карбоновых кислот и углеводородного растворителя), допустимая степень токсичности которых достигается при концентрации присадки в воде равной 10 мг/л. Все остальные образцы присадок показали промежуточные значения с допустимой степенью токсичности равной 1 мг/л и ниже.

Следует заметить, что несмотря на близкую природу присадок в пределах каждой группы, индексы токсичности при соответствующих концентрациях присадок в воде могут резко отличаться друг от друга. Это можно объяснить тем, что большинство рассматриваемых присадок являются практически не растворимыми в воде, однако попадание даже самой малой их концентрации в водный объект может вызывать негативное влияние, поэтому важно оценить их ориентировочную степень воздействия.

Для более достоверного эксперимента по определению экотоксичности исследуемых присадок были проведены хронические и острые эксперименты по смертности тест-объекта *Ceriodaphnia affinis*. Результаты проведенных исследований представлены в Таблице 5.4.

Таблица 5.4 – Результаты острой и хронической токсичности в модельных образцах исследованных присадок

Наименование образца	Исходная концентрация, мг/л	Смертность цериодафний, %	
		Острая токсичность	Хроническая токсичность
АддиТОП Ц	0,1	10	На 6 сут. 50
АддиТОП См	0,1	0	На 6 сут. 40
АддиТОП ДДП-2	0,1	10	На 5 сут. 30

На Рисунке 5.1 приведена графическая зависимость количества погибших цериодафний от времени.

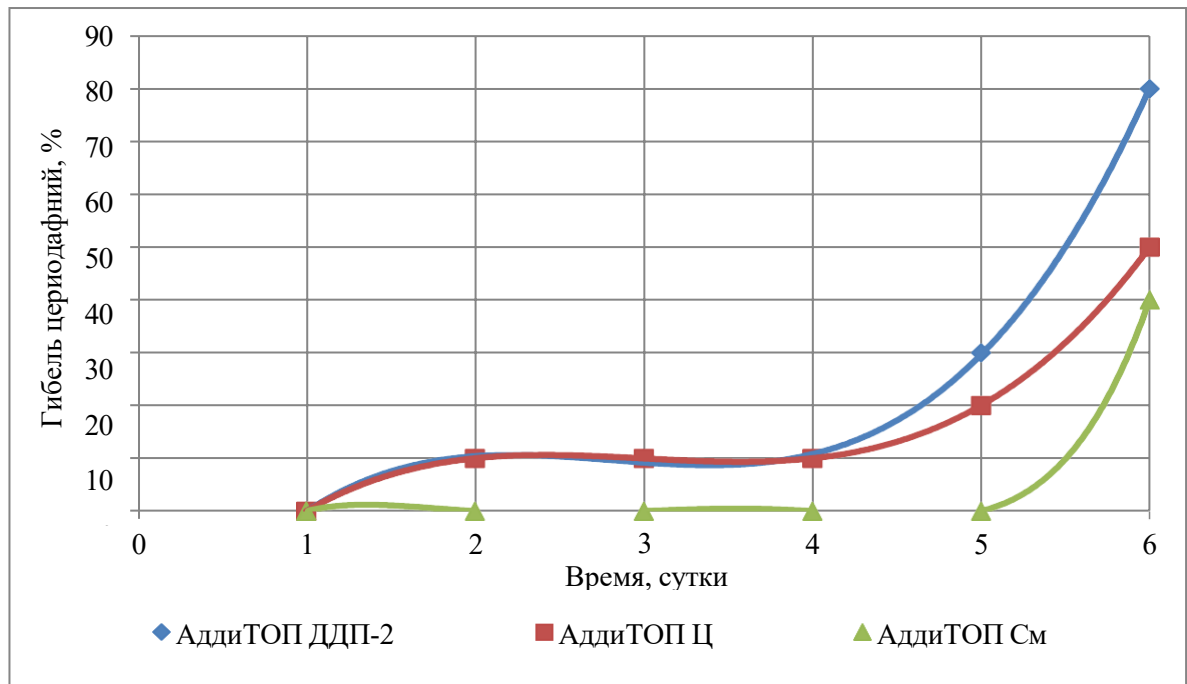


Рисунок 5.1 – Зависимость погибших цериодафний от времени

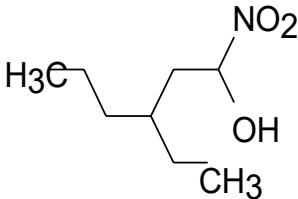
Исходя из полученных результатов можно сделать вывод, что концентрация (0,1 мг/л) присадок в воде водных объектов не оказывает острого токсического действия на гидробионты, однако по смертности тест-объекта цериодафния наблюдается хроническая токсичность. Сопоставив результаты, полученные при биотестировании, с тест-объектом инфузория-туфелька, данная концентрация присадки в воде для всех образцов относится к умеренно-допустимой ($T < 0,7$). Однако, депрессорно-диспергирующая присадка «АддиТОП ДДП-2», характеризующаяся как наименее токсичная по результатам биотестирования с тест-объектом *Paramecium caudatum*, показала наибольшую гибель *Ceriodaphnia affinis*, достигшую 80 % на 6 сутки, по сравнению с остальными образцами, а цетаноповышающая присадка «АддиТОП Ц», оказавшаяся наиболее токсичной при проведении эксперимента на инфузории-туфельке, в случае биотестирования с тест-объектом *Ceriodaphnia affinis*,

показала промежуточную смертность цериодафний. Это можно объяснить тем, что тест-объекты, представляющие организмы различных таксонометрических групп способны по-разному реагировать на вещества одинаковой химической природы.

Достоверность полученных результатов, на примере основного компонента ЦПП – 2-ЭГН, удалось также сопоставить с уже имеющимися данными.

Ранее авторами в работе [150] с помощью комплекса моделей интервальной оценки ориентировочных безопасных уровней воздействия (ОБУВ), сформированных на основе теории распознавания образов с применением компьютерной системы SARD-21 (Structure Activity Relationship & Design) был осуществлен прогноз свойств компонента на основе связи «структура-токсичность» и спрогнозирован интервал, в который входит безопасная концентрация компонента 2-ЭГН. Результаты этих исследований представлены в Таблице 5.5. При корреляции результатов численного эксперимента и биотестирования видно, что допустимая концентрация основного компонента ЦПП попадает в интервал, спрогнозированный по моделям для присадки «АддиТОП Ц».

Таблица 5.5 – Результаты прогнозирования класса опасности 2-ЭГН

Название компонента	Структурная формула вещества	Прогнозный интервал ОБУВ	Класс опасности
2-ЭГН		от 0,001 до 0,01 мг/л	3

Таким образом, исследование экотоксичности присадок к ДТ методом биотестирования с помощью различных тест-объектов дает глубокую оценку токсичности компонентов, входящих в состав присадок, а также самих присадок, что безусловно, является практически важной информацией при изучении их ориентировочно допустимого уровня воздействия на окружающую среду с целью определения класса опасности, предельно-допустимых концентраций тех компонентов, свойства которых до сих пор

недостаточно изучены. Степень токсичности для разработанной присадки составляет 0,1 мг/л, что характеризует ее как безопасную с точки зрения непосредственного воздействия на окружающую среду.

5.2 Расчет экономической эффективности от применения бифункциональной присадки

Сырьевые компоненты разработанной присадки вырабатываются на ООО «Газпром нефтехим Салават» в качестве побочных продуктов нефтехимических производств. Данные по производству исходных компонентов разработанной присадки за 2024 год представлены в Таблице 5.6.

Таблица 5.6 – Выработка компонентов присадки на ООО «Газпром нефтехим Салават»

Побочный продукт	Количество в год, т.
НМПЭ	2000
КОБС	10000

Используя весь выработанный отход производства НМПЭ в качестве активного компонента присадки с содержанием его 20 % масс., мы выработаем присадку в количестве 10000 т.

В Таблице 5.7 представлен производственный план до 2037 г.

Таблица 5.7 – Производственный план выработки бифункциональной присадки

	2028	2029	2030	2031	2032	2033	2034	2035	2036	2037
Объем производства, т.	3000	5000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000
Выручка, млн.руб.	465,9	792,0	1615	1648	1681	1715	1749	1783	1820	1856

На сегодняшний день для улучшения низкотемпературных и противоизносных свойств ДТ известны депрессорно-диспергирующая присадка производства АО «СНПХ» и противоизносные присадки: Колтек ДС 7739 производства ЭкоХим и Atren Lub ГК «Миррико», применяемые на НПЗ РФ. Ориентировочная стоимость и удельный расход данных присадок в сопоставлении с технико-экономическими показателями разработанной присадки представлены в Таблице 5.8.

Таблица 5.8 – Техничко-экономические показатели присадок

Наименование присадки	Фирма-производитель	Удельный расход, кг/т	Стоимость за 1 т., тыс. руб.
Депрессорная присадка			
ДДП	АО «СНПХ»	3	575
Разработанная присадка	УГНТУ	2	150
Противоизносная присадка			
Колтек ДС 7739	ЭкоХим	1	150
Atren Lub	ГК «Миррико»	3	150

Основными показателями эффективности производства бифункциональной присадки являются:

1. Срок окупаемости (простой и дисконтируемый).
2. Чистый дисконтированный доход, NPV (Net Present Value).
3. Внутренняя норма доходности, IRR (Internal Rate of Return).

Результаты расчета основных показателей эффективности проекта представлены в Таблицах 5.9, 5.10 соответственно.

Таблица 5.9 – Показатели эффективности производства бифункциональной присадки

	15 лет	5 лет
Дата оценки	21.02.2025	
WACC, %	22,0	22,0
Сумма дисконтированного денежного потока, тыс.руб.	1 180 591	382 816
Индекс роста, %	2,0	
Терминальная стоимость	248 999	
Чистый дисконтированный доход (NPV), тыс. руб.	1 429 590	382 816
Внутренняя норма доходности (IRR) (номинальная годовая), %	97,2	82,6
Срок окупаемости, лет	3,7	

Таблица 5.10 – Результаты расчета основных показателей эффективности производства бифункциональной присадки

		2025	2026	2027	2028	2029	2030	2031	2032	2033	2034	2035	2036	2037	2038	2039
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Выручка	тыс.руб.				465 885	792 005	1 615 689	1 648 003	1 680 963	1 714 582	1 748 874	1 783 851	1 819 528	1 855 919	1 893 037	1 930 898
Себестоимость	тыс.руб.				191 945	326 306	665 664	678 977	692 557	706 408	720 536	734 947	749 646	764 639	779 931	795 530
Прибыль по переменным расходам	Marginal profit				273 940	465 699	950 025	969 026	988 406	1 008 174	1 028 338	1 048 905	1 069 883	1 091 280	1 113 106	1 135 368
Прибыль до уплаты %, налогов и амортизации	EBITDA		-1 500	1 680	275 822	467 806	952 386	971 669	991 367	1 011 490	1 032 052	1 053 064	1 074 541	1 096 498	1 118 950	1 141 913
Амортизация	Deprecia tion			-21 667	-21 667	-21 667	-21 667	-21 667	-21 667	-21 667	-21 667	-21 667	-21 667	-21 667	-21 667	-21 667
Прибыль до уплаты % и налогов	EBIT		-1 500	-19 987	254 155	446 139	930 719	950 003	969 700	989 824	1 010 385	1 031 398	1 052 875	1 074 832	1 097 283	1 120 247
Налог на прибыль	Income tax		375	4 997	-63 539	-111 535	-232 680	-237 501	-242 425	-247 456	-252 596	-257 849	-263 219	-268 708	-274 321	-280 062
Чистая прибыль	Earnings		-1 125	-14 990	190 616	334 605	698 039	712 502	727 275	742 368	757 789	773 548	789 656	806 124	822 962	840 185
Инвестиции	НИОКР, млн.руб.			- 3000 00	- 2500 0											
Прирост оборотного капитала	ΔWC				-93 177	-65 224	-164 737	-6 463	-6 592	-6 724	-6 858	-6 995	-7 135	-7 278	-7 424	-7 572
Чистый денежный поток	FCFF		-1 125	-293 323	94 106	291 047	554 969	727 706	742 350	757 311	772 597	788 219	804 187	820 512	837 205	854 280

Продолжение Таблицы 5.10

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Период дисконтирования	Disco unt period		1,36	2,36	3,36	4,36	5,36	6,36	7,36	8,36	9,36	10,36	11,36	12,36	13,36	14,36
Фактор дисконтирования	Disco unt factor		0,76	0,63	0,51	0,42	0,34	0,28	0,23	0,19	0,16	0,13	0,10	0,09	0,07	0,06
Приведенный денежный поток	PV of FCFF		-859	-183 598	48 255	122 329	191 194	205 495	171 735	143 603	120 083	100 419	83 933	70 194	58 706	49 101
Накопленный CF			-1 125	-294 448	-200 342	90 705	645 674	1 373 380	2 115 730	2 873 040	3 645 638	4 433 857	5 238 044	6 058 556	6 895 762	7 750 041
Накопленный дисконтированный CF			-859	-184 457	-136 202	-13 873	177 321	382 816	554 551	698 154	818 238	918 657	1 002 590	1 072 783	1 131 490	1 180 591
Чистый денежный поток			-1 125	-293 323	94 106	291 047	554 969	727 706	742 350	757 311	772 597	788 219	804 187	820 512	837 205	5 186 422

Таким образом, по результатам расчетов можно сделать вывод об эффективности производства разработанной бифункциональной присадки: чистый дисконтированный доход за 15 лет составит 1 429 590 тыс. руб., срок окупаемости составляет 3,7 лет.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 5

1. Присадки различного функционального назначения показывают широкий диапазон токсичности. Наименее токсичными оказались депрессорно-диспергирующие присадки «АддиТОП ДДП-2» и «Dodiflow 5416», а также противоизносная присадка «АддиТОП См», допустимая степень токсичности которых достигается при концентрации присадки в воде равной 10 мг/л. Все остальные образцы присадок показали промежуточные значения с допустимой степенью токсичности равной 1 мг/л и ниже.
2. Разработанная присадка имеет допустимую степень токсичности (0,1 мг/л), что характеризует ее как безопасную для окружающей среды.
3. Ключевым преимуществом разработанной присадки является ее низкая стоимость (150 тыс. руб./т) по сравнению с аналогами, улучшающими низкотемпературные свойства ДТ (575 тыс. руб./т).
4. Экономические расчеты показывают исключительно высокую эффективность разработки бифункциональной присадки: высокая внутренняя норма доходности (IRR – 97,2 %), положительный чистый дисконтированный доход (NPV на уровне 1,43 млрд. руб.) и короткий срок окупаемости (3,7 года).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработана бифункциональная присадка на основе побочных продуктов нефтехимических производств ООО «Газпром нефтехим Салават» – низкомолекулярного полиэтилена (в количестве от 10 до 30 % масс.) и кубового остатка ректификации бутиловых спиртов, позволяющая улучшить низкотемпературные и противоизносные свойства дизельных топлив. Исследование эффективности разработанной присадки в отношении улучшения низкотемпературных свойств гидроочищенных дизельных топлив как на основе легкого парафинистого, так и тяжелого сырья показало, что максимальный депрессорный эффект составляет до 18 °С (от -5 °С до -23 °С), а величина скорректированного диаметра пятна износа снижается до 21,8 % (с 563 мкм до 440 мкм). Предложена оптимальная концентрация присадки (2000 мг/кг) для дизельных топлив на основе обоих типов углеводородного сырья в пределах значений показателей качества дизельных топлив согласно ГОСТ 32511-2013.
2. Лучшими депрессорными свойствами среди исследованных компонентов обладает низкомолекулярный полиэтилен с молекулярными характеристиками: средняя числовая масса (M_n) – 1588 г/моль, средняя масса (M_z) – 109842 г/моль и индексом полидисперсности (M_w/M_n) – 4,86, который позволяет улучшить низкотемпературные свойства дизельных топлив до 18 °С.
3. Разработана принципиальная технологическая схема опытно-промышленной установки получения бифункциональной присадки, для повышения эффективности рекомендуется вводить присадку в разогретое до 40-60 °С дизельное топливо.
4. Эффективность разработанной присадки по улучшению низкотемпературных свойств дизельного топлива производства ООО «Газпром нефтехим Салават» ДТ-3 (депрессорный эффект 11 °С) сопоставима с зарубежным аналогом Dodiflow 5416 (депрессорный эффект 13 °С), однако на ДТ-2 проявлена меньшая эффективность (депрессорный эффект 8 °С по сравнению с аналогами – от 13 до 23 °С), что обусловлено различной приемистостью топлив различного состава и происхождения для данного типа присадки.

5. Экономическая эффективность от внедрения в промышленное производство разработанной бифункциональной присадки на основе НМПЭ-1, коммерческого диспергатора с соотношением 2:1 и КОБС составляет: чистый дисконтированный доход за 15 лет – 1 429 590 тыс. руб., срок окупаемости – 3,7 лет.
6. Допустимая степень токсичности для разработанной присадки составляет 0,1 мг/л, что характеризует ее как безопасную с точки зрения непосредственного воздействия на окружающую среду.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

АСПО –	асфальсмолопарафинистые отложения
ДВС –	двигатель внутреннего сгорания
ДТ –	дизельное топливо
ДТБП –	ди-трет-бутилпероксид
ЖКТМ –	жирные кислоты талловых масел
КОБС –	кубовый остаток бутиловых спиртов
НМПЭ –	низкомолекулярный полиэтилен
НПЗ –	нефтеперерабатывающий завод
ОБУВ –	ориентировочный безопасный уровень воздействия
ПАВ –	поверхностно-активные вещества
ПДК –	предельно-допустимая концентрация
ПТФ –	предельная температура фильтруемости
СДПИ –	скорректированный диаметр пятна износа
СКЭП –	продукт термодеструкции этилен-пропиленовых сополимеров
СКЭПТ-Р –	продукт термодеструкции этилен-пропилендиеновых сополимеров
СТ –	степень токсичности
СЭВ –	сополимер этилена с винилацетатом
ТК –	топливная композиция
ЦПП –	цетаноповышающая присадка
ЦГН–	циклогексилнитрат
ЭГН –	этилгексилнитрат

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Аналитики подсчитали количество транспортных средств в России [Электронный ресурс] / Режим доступа: <https://iz.ru/1886184/2025-05-14/analitiki-podschitali-kolichestvo-transportnykh-sredstv-v-rossii?ysclid=mmlpaug4az960669854> (дата обращения 01.09.2025). – Текст: электронный.
- 2 30% легковых автомобилей в РФ соответствует экостандартам ЕВРО-5 и выше [Электронный ресурс] / Режим доступа: <https://ac.gov.ru/uploads/2-Publications/energo106.pdf?ysclid=mmlq7ty1jo720137804> (дата обращения 01.09.2025). – Текст: электронный.
- 3 ТЭК России в условиях санкционных ограничений [Электронный ресурс] / Режим доступа: <https://ac.gov.ru/uploads/2-Publications/energo106.pdf?ysclid=mmlq7ty1jo720137804> (дата обращения 15.04.2024). – Текст: электронный.
- 4 Состояние нефтяной промышленности России: статистика, компании, перспективы [Электронный ресурс] / Режим доступа: <https://prom-siberia.ru/tek/sostoyanie-neftyanoj-promyshlennosti-rossii-2023-obzor/> (дата обращения 12.12.2025). – Текст: электронный.
- 5 Энергетическая стратегия России на период до 2035 года [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://static.government.ru/media/files/w4sigFOiDjGVDYT4IgsApssm6mZRb7wx.pdf> (дата обращения 25.02.2023). – Текст: электронный.
- 6 Перспективы развития мировой энергетики до 2050 года [Электронный ресурс] / Режим доступа: <https://lukoil.ru/Business/Futuremarkettrends> (дата обращения 16.03.2023). – Текст: электронный.
- 7 Пост-релиз конференции «Моторные топлива 2018» [Электронный ресурс] / Режим доступа: https://creon-conferences.com/creon_conferences/motor-fuels-2018/ (дата обращения 11.08.2022). – Текст: электронный.
- 8 Выхлопные газы, их состав и действие на организм [Электронный ресурс] / Режим доступа: https://www.studiplom.ru/Technology-DVS/Exhaust_gases.html (дата обращения 15.04.2022). – Текст: электронный.
- 9 Диагностирование бензиновых двигателей [Электронный ресурс] / Режим доступа: <https://neftegaz.ru/science/Oborudovanie-uslugi-materialy/331941-diagnostirovanie->

benzinovykh-dvigately-pri-rabote-na-szhizhennom-gaze-po-sostavu-otrabotannykh-gazo/(дата обращения 30.04.2022). – Текст: электронный.

- 10 Кузьмина, Р.И. Охрана окружающей среды в нефтепереработке / Р.И. Кузьмина, А.В. Кожихина, Ю.В. Иванова, П.В. Ливенцев. – Саратов: Изд-во Саратовского университета, 2007. – 128 с.
- 11 Спиркин, В.Г. Анализ состава и свойств нефтяных автомобильных топлив с улучшенными экологическими свойствами / В.Г. Спиркин, Б.П. Тонконогов // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2021. – №2 (299). – С. 17-22.
- 12 European emission standards [Электронный ресурс] / Режим доступа: https://en.wikipedia.org/wiki/European_emission_standards?ysclid=mk62sugbbj2_60273880 (дата обращения 15.04.2022). – Текст: электронный
- 13 Тараканов, Г.В. Отечественные присадки для ЕВРО-5 опыт подбора и результаты испытания при производстве дизельного топлива / Г.В. Тараканов, О.Ю. Павлюковская, А.В. Мельниченко [и др.] // Деловой журнал Neftegaz.RU. – 2017. – № 4(64). – С. 58-61.
- 14 Перекрестов, А.П. Перспективы производства и популяризации в России отечественных противоизносных присадок для малосернистых дизельных топлив и моторных смазочных масел / А.П. Перекрестов, В.А. Чанчиков, С.А. Свекольников [и др.] // Успехи современной науки и образования. – 2016. – Т.5, № 7. – С. 80-85.
- 15 Митусова, Т.Н. Современные дизельные топлива и присадки к ним / Т.Н. Митусова, Е.В. Полина, М.В. Калинина. – М.: Изд-во «Техника», 2002. – 64 с.
- 16 ГОСТ 32511-2013 (EN 590:2009) Межгосударственный стандарт. Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия. – М.: Стандартиформ, 2019. – 16 с.
- 17 Безюков, О.К. Современные присадки к дизельному топливу / О.К. Безюков, В.А. Жуков, М.М. Маад // Вестник АГТУ. – 2016. – № 1(61). – С. 28-33.
- 18 Журавлев, А.В. Получение арктических дизельных топлив / А.В. Журавлев, М.В. Гилева, В.Е. Иванова, Л.Г. Тархов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. – 2019. – № 1. – С. 35-39.
- 19 Говорин, А.С. Обзор отечественных разработок в области противоизносных присадок для дизельных топлив с низким содержанием серы / А.С. Говорин, Н.П. Коновалов, Н.Д. Губанов [и др.] // Мир нефтепродуктов. – 2022. – № 1. – С. 6-16.

- 20 Володько, О.С. Использование органических поверхностно-активных веществ в качестве противоизносных присадок к дизельному топливу / О.С. Володько, А.П. Быченин, А.Л. Хохлов // Вестник Ульяновской государственной сельскохозяйственной академии. – 2022. – № 3(59). – С. 12-19.
- 21 Махмудова, Л.Ш. Производство низкозастывающих дизельных топлив на российских НПЗ: состояние и перспективы / Л.Ш. Махмудова, Х.Х. Ахмадова, Ж.Т. Хадисова [и др.] // Российский химический журнал. – 2017. – Т. 61, № 2. – С. 75-97.
- 22 Рынок присадок к дизельному топливу: что происходит с импортозамещением? [Электронный ресурс] / Режим доступа: <https://www.lw-analytics.com/energy/rynok-prisadok-k-dizelnomu-toplivu/> (дата обращения 01.09.2023). – Текст: электронный.
- 23 Пост-релиз конференции «Топливные присадки 2018» [Электронный ресурс] / Режим доступа: https://creon-conferences.com/creon_conferences/fuel-additives-2018/?ysclid=mlny634xty658178279 (дата обращения 11.08.2019). – Текст: электронный.
- 24 Пачкалев, А.Ю. Увеличение производства зимнего дизельного топлива. Премия Министерства энергетики Российской Федерации 2020 / А.Ю. Пачкалев, О.В. Макарова, А.Л. Морозов, Н.В. Смирнов, С.Г. Мячин, В.А. Буйлов, С.В. Лохматов, А.В. Тарасов // Химия и технология топлив и масел. – 2021. – № 4. – С. 26-32.
- 25 Кузьмин, К.А. Депрессорные присадки к нефтяным топливам. / К.А. Кузьмин, К.И. Смышляева, В.А. Рудко, И.Н. Пягай // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2021. – № 12. – С. 3-10.
- 26 Башкатова, С.Т. Межмолекулярные взаимодействия в топливной дисперсной системе и их вклад в механизм действия присадок в дизельных топливах / С.Т. Башкатова, В.А. Винокуров // Технология переработки нефти и газа. Нефтехимия и биотехнология. – 2009. – № 2 (255). – С. 45-56.
- 27 Тертерян, Р.А. Депрессорные присадки к нефтям, топливам и маслам / Р.А. Тертерян. – М.: Химия. – 1990. – 237 с.
- 28 Гришина, И.Н. Механизм образования парафиновых микрочастиц / И.Н. Гришина, А.Ю. Корякин, Г.М. Кильянов, Н.С. Колесникова // Нефть. Газ. Бизнес. – 2016. – №12. – С.33-38.
- 29 Материалы семинара «Современные дизельные топлива» ООО «Лукойл – ПНОС» / С. Бурмистров, октябрь 2008. – 31 с.
- 30 Рудяк, К.Б. Депрессорно-диспергирующие присадки к дизельному топливу.

Компоненты, марки, новые технологии и разработки / К.Б. Рудяк, К.Б. Полянский, Н.В. Верещагина, Д.Б. Земцов, Д.М. Панов, Т.М. Юмашева // Химия и технология топлив и масел. – 2022. – № 5. – С.20-24.

31 Патент US № 2018/0002626 A1, МПК C10L 10/16; C10L 1/12; C10L 116.

Hydrocarbon solvent stable aqueous pour point depressant dispersion composition, заявл. 23.02.2016, опубл. 4.01.2018 / Dow Global Technologies. – 11 p.

32 Патент WIPO № WO 2019/236779 A1, МПК C10L 1/222; B32B 27/32; B32B 37/12.

Alkoxyated alkyl amine polyesters as pour point depressants for fuels, заявл. 6.06.2019, опубл. 12.12.2019 / Hustman Petrochemical LLC. – 26 p.

33 Патент US № 8349033 B2, МПК C10L 1/19. Diesel fuel, diesel fuel additive and associated method for using the same, заявл. 02.06.2008, опубл. 8.01.2013 / Steven A. Muth. – 6 p.

34 Патент № 2756770 Российская Федерация, МПК C10L 1/10 (2006.01), C10L 1/18 (2006.01), C08F 236/00 (2006.01). Депрессорно-диспергирующая присадка к дизельным топливам и способ ее получения / Гималетдинов Р.Р., Усманов М.Р., Валеев С.Ф., Ерохин А.А., Лотов Д.В., Зонтов В.В., Федорова А.В., патентообладатель Акционерное общество «КЕМИКО» (RU); заявл. 19.10.2020, опубл. 05.10.2021, Бюл. № 28.

35 Патент № 2684412 Российская Федерация, МПК C10L 1/18 (2006.01), C08F 8/46 (2006.01), C08F 8/46 (2006.01). Депрессорно-диспергирующая присадка к дизельному топливу, способ ее получения и способ получения депрессорного и диспергирующего компонентов депрессорно-диспергирующей присадки / Полянский К.Б., Земцов Д.Б., Афанасьев В.В., Верещагина Н.В., Шелоумов А.М., Бовина М.А., Беспалова Н.Б., Рудяк К.Б., патентообладатель Публичное акционерное общество «Нефтяная компания «Роснефть» (ПАО «НК «Роснефть») (RU); заявл. 02.11.2017, опубл. 09.04.2019, Бюл. № 10.

36 Патент № 2715896 Российская Федерация, МПК C10L 1/06 (2006.01), C10L 1/192 (2006.01), C08F 236/00 (2006.01). Депрессорно-диспергирующая присадка к дизельным топливам и способ ее получения / Рудяк К.Б., Полянский К.Б., Верещагина Н.В., Земцов Д.Б., Бовина М.А., Сенин А.А., Беспалова Н.Б., патентообладатель Публичное акционерное общество «Нефтяная компания «Роснефть» (ПАО «НК «Роснефть») (RU); заявл. 05.02.2019, опубл. 04.03.2020, Бюл. № 7.

- 37 Патент № 2635107 Российская Федерация, МПК C08F 222/06 (2006.01), C10L 1/10 (2006.01), C10L 10/16 (2006.01). Способ получения депрессорной присадки к дизельному топливу и депрессорная присадка к дизельному топливу / Полянский К.Б., Земцов Д.Б., Панов Д.М., Бовина М.А., Беспалова Н.Б., Рудяк К.Б., патентообладатель Публичное акционерное общество «Нефтяная компания «Роснефть» (ПАО «НК «Роснефть»)) (RU); заявл. 03.03.2017, опубл. 09.11.2017, Бюл. № 31.
- 38 Патент US № 4 906 682: C08 K 53/00. Ethylene-vinyl ester copolymer, заявл. 07.09.1988, опубл. 03.06.1990 / Rohn GmbH Darmstadt. – 8 p.
- 39 Патент № 2599778 Российская Федерация, МПК C10L 1/192 (2006.01), C10L 10/16 (2006.01), C10L 1/10 (2006.01). Депрессорная присадка к дизельным топливам на основе сополимеров этилена и дизельное топливо на основе этой присадки / Раскулова Т.В., Прохорченко И.М., Каницкая Л.В., Фереферов М.Ю., Тютрин Е.Г., Демина А.А., Черниговская М.А., патентообладатель Акционерное общество «Ангарский завод полимеров» (RU); заявл. 24.12.2014, опубл. 20.10.2016, Бюл. № 29.
- 40 Патент US № 2023/0139145 A1, МПК C08L 23/08; C08L 23/24; C08F 222/06. Blends of ethylene vinyl acetate copolymer and alpha olefin maleic anhydride copolymers as heavy pour point dedressants, заявл. 26.10.2022, опубл. 4.05.2023 / ECOLAB USA Inc. – 10 p.
- 41 Башкатова, С.Т. Присадки к дизельным топливам / С.Т. Башкатова. – М.: Химия, 1994. – 256 с.
- 42 Патент № 2129587 Российская Федерация, МПК C10L 1/18 (1995.01), C10L 1/22 (1995.01). Состав жидкого топлива и концентрат присадок / Брайен Уильям Дэвис, Кеннет Льютас, Алессандро Ломбарди, патентообладатель Эксон Кемикал Пейтентс Инк. (US); заявл. 21.10.1993, опубл. 27.04.1999.
- 43 Патент № 2114156 Российская Федерация, МПК C10L 1/18 (1995.01), C10L 1/18 (1995.01), C10L 1/18 (1995.01). Состав жидкого топлива и концентрат присадок / Брайан Вильям Дэвис, заявитель и патентообладатель Эксон Кемикал Пейтентс Инк. (US); заявл. 29.06.1993, опубл. 27.06.1998.
- 44 Саранди, Е.К. Производство полиолефиновой депрессорной присадки к дизельным топливам / Е.К. Саранди [и др.] // Нефтегазовые технологии. – 2005. – № 4. – С.91-93.
- 45 Патент № 2311444 Российская Федерация, МПК C10L 1/16 (2006.01).

- Депрессорная присадка к дизельным топливам и способ ее получения / Кемалов А.Ф., Ганиева Т.Ф., Фахрутдинов Р.З., Дияров И.Н., Хазимуратов Р.Х., Кемалов Р.А., Магдеева С.Р., Ванина К.М., патентообладатель ООО НПЦ «Инвента» (RU); заявл. 20.02.2007, опубл. 27.11.2007, Бюл. № 33.
- 46 Патент № 2278150 Российская Федерация, МПК C10L 1/18 (2006.01). Композиционная депрессорная присадка к дизельным топливам / Кемалов А.М., Ганиева Т.Ф., Плаксунов Т.К., Дияров И.Н., Фахрутдинов Р.З., Ибрагимов Н.Г., Кемалов Р.А., Мухаматгалеев Р.Р., Бабынин А.А., Надыршин Р.Г., Ахметова А.Н., Магдеева С.Р., Каримов И.Х., патентообладатель ОАО «Татнефть» (RU), ООО НПЦ «Инвента» (RU); заявл. 30.12.2004, опубл. 20.06.2006, Бюл. № 17.
- 47 Патент № 2137813 Российская Федерация, МПК C10L 1/18. Депрессорная присадка для нефти и нефтепродуктов. / Соколов Б.Г., де Векки А.В., Кобзев Ю.П., Митин Н.А., Терехов А.И., Большаков В.Ф., Дерюгина Л.А., заявитель и патентообладатель Соколов Б.Г., де Векки А.В., Кобзев Ю.П., Митин Н.А., Терехов А.И.; заявл. 06.01.1998, опубл. 20.09.1999.
- 48 Патент № 515776 СССР, МПК C10L 1/18. Способ получения депрессорной присадки к дизельному топливу /Альтман С.С., Романова Л.В., Кашина М.М., Пронина А.Ф.; заявл. 18.10.1974, опубл. 30.05.1976, Бюл. №20.
- 49 Naga, H.H. Some substituted polysaccharides as low temperature middle distillate additives / H.H. Naga, El Abou, W.M. Azim, El. Abd, M. Mahmoud // J. Chem. Technol. – 1984. – V. 34 – № 5. – Pp. 209-217.
- 50 Агаев, С.Г. Улучшение низкотемпературных свойств дизельных топлив / С.Г. Агаев, А.М. Глазунов, С.В. Гульятеев, Н.С. Яковлев. – Тюмень: Изд-во Тюменский государственный нефтегазовый университет. – 2009. – 145 с.
- 51 Патент № 2330875 Российская Федерация, МПК C10L 1/02 (2006.01). Диспергирующая присадка к топливу и композиция среднего нефтяного дистиллята ее содержащая / Андрюхова Н.П., Ермолаев М.В., Ковалев В.А., Финелонова М.В., патентообладатель ООО «ПЛАСТНЕФТЕХИМ»; заявл. 17.05.2007, опубл. 10.08.2008, Бюл. №22.
- 52 Патент № 2508394 Российская Федерация, МПК C10L 1/224 (2006.01). Смесь из полярных маслорастворимых соединений азота и маслорастворимых алифатических

- соединений для понижения температуры помутнения в среднестиллятных топливах. / Лопес II Стефан Б., Штриттматтер Ян, Минке Андреас, Мэлинг Франк-Олаф, Ребхольц Уве, Лубоянски Хайнрих, Эттлиси Алекс Дж., Лопес II Стефан Б., патентообладатель БАСФ СЕ (DE); заявл. 30.03.2010, опубл. 27.02.2014, Бюл. № 6.
- 53 Данилов, А.М. Отечественные присадки к дизельным топливам / А.М. Данилов // Мир нефтепродуктов. – 2010. – № 1. – С. 9-13.
- 54 Митусова, Т.М. Дизельные, судовые топлива и присадки / Т.М. Митусова, М.В. Калинина // Мир нефтепродуктов. – 2018. – № 5. – С. 31-33.
- 55 Гришин, Д.Ф. Депрессорные, противоизносные и антиокислительные присадки к гидроочищенным дизельным топливам с низким и ультранизким содержанием серы (обзор) / Д.Ф. Гришин // Нефтехимия. – 2017. – № 5. – С. 489-502.
- 56 Хлебников, С.С. Исследование смазывающих свойств дизельных топлив при использовании присадок на основе многоатомных спиртов / С.С. Хлебников // Вестник науки. – 2023. – Т.2, № 9 (66). – С.216-218.
- 57 Патент US № 9476005 B1, МПК C10L 1/18; C10L 10/08. High performance diesel fuel lubricity additive, заявл. 01.07.2013, опубл. 25.10.2016 / Greyrock Energy, Inc. – 8 p.
- 58 Патент WIPO № 2020/120832 A1, МПК C10L 1/08; C10L 1/185. Diesel fuel composition, заявл. 14.12.2018, опубл. 18.06.2020 / KIISKI Ulla, HEISKA, Arto – 47 p.
- 59 Патент US № 2022/0017831 A1, МПК C10L 1/185; C10L 1/08. Diesel fuel composition, заявл. 09.06.2021, опубл. 20.01.2022 / Ulla KIISKI, Arto HEISKA, Merja Kouva, Mikko Aalto, Markku Kuronen. – 18 p.
- 60 Гришин, Д.Ф. Противоизносные и антиокислительные присадки к дизельным топливам с улучшенными экологическими характеристиками / Д.Ф. Гришин, К.Ю. Симанская // Экология и промышленность России. – 2016. – Т. 20, № 11. – С. 32-38.
- 61 Патент № 2332442 Российская Федерация, МПК C10L 1/18 (2006.01), C10L 1/10 (2006.01). Композиция жирных кислот, способ ее получения и применения / Брюер Марк, Каутто Торбьерн, Раваска Матти, патентообладатель АРИЗОНА КЕМИКАЛ Б.В. (NL); заявл. 05.08.2003, опубл. 27.08.2008, Бюл. № 24.
- 62 Патент № 2422495 Российская Федерация, МПК C10L 1/18 (2006.01), C10L 1/22 (2006.01), C10L 10/08 (2006.01). Присадка к малосернистому дизельному топливу / Батырев А.В., Федотов П.И., Меркин А.А., Комаров А.А., Михайлов Ю.М., Данилов

- А.М., Митусова Т.Н., Окнина Н.Г., Калинина М.В., патентообладатель Министерство промышленности и торговли Российской Федерации (RU), Федеральное казенное предприятие «Завод имени Я.М. Свердлова» (RU); заявл. 29.06.2009, опубл. 27.06.2011, Бюл. № 18.
- 63 Knothe Gerhard, Steidley Kevin R. // Energy & Fuels. – 2005. – № 19. – Рр. 1192-1200.
- 64 Патент № 2254358 Российская Федерация, МПК C10L 1/18 (2000.01), C10L 1/22 (2000.01). Присадка к углеводородному топливу / Никитина Е.А., Емельянов В.Е., Крылов И.Ф., Рудяк К.Б., Логинов С.А., Вижгородский Б.Н., Мельников Е.И., Долганова В.Г., Федорова А.В., Никитин С.Ф., Барсуков А.В., патентообладатель ООО «Алькор 91» (RU); заявл. 19.02.2004, опубл. 20.06.2005, Бюл. № 17.
- 65 Патент № 2158750 Российская Федерация, МПК C10L 1/18. Композиция жидкого топлива / Брид Дилуэрт, заявитель и патентообладатель Эксон Кемикал Пейтентс Инк. (US); заявл. 16.02.1998, опубл. 10.01.2000.
- 66 United States Patent 2006/0117648 A1: C10L1/18. Fuel lubricity additive, заявл. 27.05.2005, опубл. 8.06.2006. / Assignee: Malaysian Palm Oil Board, Selangor Darul Ehsan – 4 p.
- 67 United States Patent 2007/0193110 A1: C10L1/18. Fuel lubricity additive, заявл. 21.02.2006, опубл. 23.08.2007. / Assignee: MH2 Technology Law Group – 5 p.
- 68 Патент № 2276681 Российская Федерация, МПК C10L 1/18 (2006.01). Противоизносная присадка / Перекрестов А.П., Сычева А.А., патентообладатель ФГОУ ВПО Астраханский государственный технический университет (RU); заявл. 10.11.2004, опубл. 20.05.2006, Бюл. № 13.
- 69 United States Patent 6562086 B1: C10L1/22. Fatty acid amide lubricity aids and related methods for improvement of lubricity of fuels, заявл. 21.01.1997, опубл. 13.05.2003 / Baker Hughes Inc. – 7 p.
- 70 Патент № 2410414 Российская Федерация, МПК C10L 1/00 (2006.01), C10L 10/08 (2006.01). Смазочные присадки и способы получения смазочных присадок / Шваб Скотт Д.; патентообладатель АФТОН КЕМИКАЛ КОРПОРЕЙШН (US); заявл. 24.09.2008, опубл. 27.03.2010, Бюл. № 3.
- 71 Патент № 2332442 Российская Федерация, МПК C10L 1/18 (2006.01), C10L 1/19 (2006.01), C10M 129/74 (2006.01), C10L 1/10 (2006.01). Композиция жирных кислот,

- способ ее получения и применения / Брюер Марк, Каутто Торбьерн, Раваска Матти, патентообладатель АРИЗОНА КЕМИКАЛ Б.В. (NL); заявл. 05.08.2003, опубл. 27.07.2006, Бюл. № 24.
- 72 Патент № 2267518 Российская Федерация, МПК C10L 1/18 (2006.01). Присадка к малосернистому дизельному топливу / Замулко И.Д., Митусова Т.Н., Данилов М.А., патентообладатель ЗАО «Белая Вежа» (BY); заявл. 02.03.2004, опубл. 10.01.2006, Бюл. № 01.
- 73 Патент № 2422495 Российская Федерация, МПК C10L 1/18 (2006.01), C10L 1/22 (2006.01), C10L 10/08 (2006.01). Присадка к малосернистому дизельному топливу / Батырев А.В., Федотов П.И., Меркин А.А., Комаров А.А., Михайлов Ю.М., Данилов А.М., Митусова Т.Н., Окнина Н.Г., Калинина М.В., патентообладатель РФ, от имени которой выступает Министерство промышленности и торговли РФ, Федеральное казенное предприятие «Завод имени Я.М. Свердлова»; заявл. 29.06.2009, опубл. 27.06.2011, Бюл. № 18.
- 74 Патент № 2289612 Российская Федерация, МПК C10L 1/08 (2006.01), C10L 1/18 (2006.01), C10L 1/16 (2006.01). Присадка к топливу с низким содержанием серы для / Баженов В.П., Данилов А.М., Ермолаев М.В., Ковалев В.А., Митусова Т.Н., Финелонова М.В., Чурзин А.Н., патентообладатель ООО «ПЛАСТНЕФТЕХИМ» (RU); заявл. 19.05.2005, опубл. 20.12.2006, Бюл. № 35.
- 75 Патент № 2235118 Российская Федерация, МПК C10L 1/22 (2000.01), C07C 203/04 (2000.01). Цетаноповышающая присадка и способ ее получения. / Порублева Т.П., Заказов А.Н., Гусаров С.В., Кузора И.Е., Томин В.П., Ёлшин А.И., патентообладатель ОАО «Ангарская нефтехимическая компания» (RU); заявл. 14.11.2002, опубл. 27.08.2004, Бюл. № 24.
- 76 Ахмедзянов, Д.А. Промотор воспламенения дизельных топлив на основе алкилнитратов / Д.А. Ахмедзянов, Л.К. Минибаева, О.А. Баулин, Р.Р. Усманов // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2012. – № 4. – С. 24-26.
- 77 Данилов, А.М. Разработка и применение присадок к топливам в 2006-2010 гг. / А.М. Данилов // Химия и технология топлив и масел. – 2011. – № 6. – С. 41-51.
- 78 Волошин, Р.О. Анализ и перспективы применения алкилпероксидов в качестве промоторов воспламенения / Р.О. Волошин, Ю.П. Ясьян // Химия и химическая

технология. – 2015, Т.58. – № 9. – С. 70-72.

- 79 European patent application EP 0 889 323 A1: C10L 1/22, C10L 1/18, C 10L 1/14, C 10L 1/04. Fuel oil compositions, заявл. 08.06.1995, опубл. 03.03.1999 / Exxon Chemical Technology. – 15 p.
- 80 Патент № 2684412 С1 Российская Федерация, МПК C08F 8/46, C10L 1/192, C08F 36/00, C08F 236/00, C08F 136/00, C10L 1/18, C10L 1/196. Депрессорно-диспергирующая присадка к дизельному топливу, способ ее получения и способ получения депрессорного и диспергирующего компонентов депрессорно-диспергирующей присадки / Полянский К.Б., Земцов Д.Б., Афанасьев В.В., Верещагина Н.В., Шелоумов А.М., Бовина М.А., Беспалова Н.Б., Рудяк К.Б., патентообладатель ПАО «НК «Роснефть»»; заявл. 02.11.2017, опубл. 09.04.2019, Бюл. № 10.
- 81 Патент № 2817991 С1 Российская Федерация, МПК C10L 1/08, C10L 1/23, C10L 10/12. Многофункциональная присадка к дизельному топливу / Цыкунов И.В., патентообладатель ООО «РОЛЬФ ЛУБРИКАНТС ВОСТОК» (RU); заявл. 03.11.2023, опубл. 23.04.2024, Бюл. № 12.
- 82 Arctic acid lubricity improvers [Электронный ресурс] / Режим доступа: <https://www.infineuminsight.com/en-gb/articles/arctic-acid-lubricity-improvers/> (дата обращения 11.08.2025). – Текст: электронный.
- 83 Wang, X. Synergistic effect of ethylene-vinyl acetate copolymer and oleic acid-based ester on cold flow properties and lubricity of diesel fuel / X. Wang // Fuel Processing Technology. – 2021. – № 211. – P. 106576.
- 84 Hu, J. Tailoring the Structure of Polyalkyl Methacrylates to Enhance Their Performance as Pour Point Depressants and Lubricity Improvers for Diesel Fuel / J. Hu et al // Energy & Fuels. – 2019. – № 33(6). – Pp. 5052-5062.
- 85 Singh, D. A comprehensive review on the role of amides as lubricity improvers and cold flow enhancers in diesel fuel / D. Singh // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2020. – № 89. – Pp. 1-15.
- 86 Li, X. Synergistic effect of polyethylene-co-vinyl acetate and polyalkylmethacrylate as pour point depressants for diesel fuels / X. Li, Y. Wang, H. Zhang // Fuel Processing Technology. – 2018. – № 179. – Pp. 236 – 243.

- 87 Kumar, S. Oxidized polyethylene as a multifunctional additive for waxy crude oils: Depressant and dispersant properties / S. Kumar, R. Patel, A. Yadav // *Energy & Fuels*. – 2021. – №35(4). – Pp. 3456 – 3464.
- 88 Petrov, A. Low-temperature behavior of biodiesel blends with polyethylene-based depressants / A. Petrov, V. Ivanov, A. Smirnov // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2019. – № 182. – P. 106234.
- 89 Singh, P. Performance evaluation of low molecular weight polyethylene in PAO-based engine oils / P. Singh, N. Verma, K. Sharma // *Tribology International*. – 2022. – 173. – P. 107643.
- 90 Wang, L. Modification of asphalt binders with polyethylene and styrene-butadiene-styrene for low-temperature applications / L. Wang, F. Zhou, M. Li // *Construction and Building Materials*. – 2023. – № 400. – P. 132789.
- 91 Wang, Y. Two-stage anaerobic digestion of butanol stillage for hydrogen and methane production: Effect of operating conditions / Y. Wang, Z. Zhang, J. Xu. // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2021. – № 46(57). – Pp. 29428-29438.
- 92 Патент № 2256646 Российская Федерация, МПК C07 C51/235, 53/128 Способ получения 2-этилгексановой кислоты / Хворов А.П., Сабылин И.И., патентообладатель А.П. Хворов; заявл. 05.05.2004, опубл. 20.07.2005, Бюл. № 20.
- 93 Нафикова, Р.Ф. Получение фталатного пластификатора с использованием кубовых остатков бутиловых спиртов / Р.Ф. Нафикова, Ж.Ф. Рахматуллина, А.А. Рахимкулова, А.Г. Рахимкулов, Ф.Т. Рахматуллина // *Башкирский химический журнал*. – 2006. – Т.13. – № 3. – С. 60-62.
- 94 Швалев, Е.Е. Комплексное использование кубового остатка бутиловых спиртов для получения высокомаржинальных продуктов / Е.Е. Швалев, Д.С. Деркач // *Современные технологии и научно-технический прогресс*. – 2022. – Т. 2021, №1. – С. 95-96.
- 95 Мовсумзаде, Э.М. Присадки к нефтепродуктам. Развитие и современные методы исследования / Э.М. Мовсумзаде, И.З. Мухаметзянов, О.Ю. Полетаева // *Сборник: органический синтез и нефтехимия в УГНТУ. Итоги и перспективы* / Под общ. ред. Р.Н. Бахтизина. – Уфа. – 2018. – С. 173-184.
- 96 Патент № 2235118 Российская Федерация, МПК C10L 1/22 (2000.01), C07C 203/04

- (2000.01). Цетаноповышающая присадка и способ ее получения / Порублева Т.П., Заказов А.Н., Гусаров С.В., Кузова И.Е., Томин В.П., Елшин А.И., патентообладатель ОАО «Ангарская нефтехимическая компания» (RU); заявл. 14.11.2002, опубл. 27.08.2004, Бюл. № 24.
- 97 Лю, Синьчжоу. Исследование стабилизаторов этанол-бензиновых смесей на основе побочных продуктов нефтехимии / Синьчжоу Лю, Н.М. Рогов, М.Н. Рахимов // Материалы IV Конгресса нефтегазопромышленников России. – Уфа: УГНТУ, 2003. – С. 162.
- 98 Швалев, Е.Е. Производство диалкилдитиофосфатных присадок – новое применение кубового остатка бутиловых спиртов / Е.Е. Швалев, И.Е. Кузора, С.Г. Дьячкова, О.А. Бурова, И.В. Полинский // Перспективы развития технологии переработки углеводородных и минеральных ресурсов. Материалы VIII Всероссийской научно-практической конференции. – 2018. – С. 184-185.
- 99 Швалев, Е.Е. Получение присадок к дизельному топливу из промышленно доступного сырья и побочной продукции нефтехимических производств / Е.Е. Швалев, С.Г. Дьячкова, И.Е. Кузора // Булатовские чтения: материалы II Международной научно-практической конференции / Под общ. ред. О.В. Савенок. – Краснодар: Издательский Дом – Юг. – 2018., Т.5. – С. 356-358.
- 100 Патент № 2405747 Российская Федерация, МПК C04B 24/20 (2006.01), C04B 103/32 (2006.01), C04B 103/46 (2006.01). Полифункциональный суперпластификатор для бетонной смеси и строительного раствора / Тузенко Г.Н., Злотников М.Г., Митин Н.А., Дмитриев А.А., Утробин А.Н., патентообладатель ООО «НПЦ Технопласт» (RU); заявл. 16.09.2009, опубл. 10.12.2010, Бюл. №34.
- 101 Нефтехимия. Каталог продукции ООО «Газпром нефтехим Салават» [Электронный ресурс] / Режим доступа: https://salavat-neftekhim.gazprom.ru/d/textpage/5f/95/gpns_katalog_neftekhimiya_2025.pdf (дата обращения 01.11.2025). – Текст: электронный.
- 102 Русский воск [Электронный ресурс] / Режим доступа: <https://ppt-online.org/464151?ysclid=mihn1jrjbr412031924> (дата обращения 15.10.2020). – Текст: электронный.
- 103 Технический паспорт на сополимер этилена с винилацетатом UE653-04

- [Электронный ресурс] / Режим доступа: https://hemix.ru/wp-content/uploads/2024/04/evathene_ue653-04.pdf (дата обращения 01.09.2025). – Текст: электронный.
- 104 Паспорт № 67033. Растворитель (Кубовый остаток ректификации бутиловых спиртов) ТУ 2421-101-05766575-2001 с изм. 1-4. [Электронный ресурс] / Режим доступа: <https://prosolvent.ru/assets/uploads/56/2orjg6-.pdf?ysclid=mlskr4z8iw813691448> (дата обращения 01.09.2025). – Текст: электронный.
- 105 Присадка для дизельных топлив, повышающая цетановое число АддиТОП Ц / AddiTOP C // Технические условия. СТО 67177647-06-2011. – 2011. – 16 с.
- 106 Паспорт безопасности в соответствии с 2001/58/ЕС.Dodicet 5073 [Электронный ресурс] / Режим доступа: [https://www.topreg.ru/products/Dodicet%205073/%D0%9F%D0%B0%D1%81%D0%BF%D0%BE%D1%80%D1%82%20%D0%B1%D0%B5%D0%B7%D0%BE%D0%BF%D0%B0%D1%81%D0%BD%D0%BE%D1%81%D1%82%D0%B8%20Dodacet%205073%20\(%D1%80%D1%83%D1%81\).pdf?ysclid=mlskzxwvhp935543019](https://www.topreg.ru/products/Dodicet%205073/%D0%9F%D0%B0%D1%81%D0%BF%D0%BE%D1%80%D1%82%20%D0%B1%D0%B5%D0%B7%D0%BE%D0%BF%D0%B0%D1%81%D0%BD%D0%BE%D1%81%D1%82%D0%B8%20Dodacet%205073%20(%D1%80%D1%83%D1%81).pdf?ysclid=mlskzxwvhp935543019) (дата обращения 01.09.2025). – Текст: электронный.
- 107 Паспорт безопасности Kerobrisol EHN [Электронный ресурс] / Режим доступа: <https://toplivnie-prisadki.ru/f/kerobrisolehn.pdf> (дата обращения 01.09.2025). – Текст: электронный.
- 108 Паспорт безопасности Hitec 4103W [Электронный ресурс] / Режим доступа: http://www.topreg.ru/images/pdf/passport_HiTEC_4103W.pdf (дата обращения 01.09.2025). – Текст: электронный.
- 109 Safety data sheet according to Regulation (EC) No.1907/ RV100. – 2006. – 13 с.
- 110 Присадка противоизносная для дизельных топлив АддиТОП См / AddiTOP // Технические условия. СТО 67177647-01-2011. – 2011. – 11 с.
- 111 Паспорт безопасности в соответствии с 2001/58/ЕС. Dodilube 4940 [Электронный ресурс] / Режим доступа: <https://www.topreg.ru/prisadki-dlya-dizelnogo-i-pechnogo-topлива/dodilube-4940-smazivaiuschaya-prisadka-dlya-dizelnogo-topлива-i-srednich-distillyatov> (дата обращения 01.09.2025). – Текст: электронный.
- 112 Паспорт безопасности согласно 91/155/СЕЕ. Kerokorr LA 99 [Электронный ресурс]. / Режим доступа: <https://www.topreg.ru/prisadki-dlya-dizelnogo-i-pechnogo->

[topliva/kerokorr-la-99s-smazivaiuschaya-prisadka-k-nizkosernistim-dizelnim-toplivam-i-legkim-i-pechnim-toplivam](#) (дата обращения 01.09.2025). – Текст: электронный.

- 113 Противоизносная присадка к средним нефтяным дистиллятам РС 32 / Паспорт безопасности №73178314.02.15507. – 13 с.
- 114 Присадка противоизносная для дизельных топлив «Каскад-5» / Паспорт безопасности № 56491903.02.12604. – 13 с.
- 115 Депрессорно-диспергирующая присадка для средних дистиллятов АддиТОП ДДП 2 / AddiTOP DDA 2 / СТО 67177647-025-2013. – 2013. – 13 с.
- 116 Паспорт безопасности в соответствии с 2001/58/ЕС. Dodiflow 5416. – 13 с.
- 117 Присадка для средних дистиллятов OFI 8863. / Паспорт безопасности – 15 с.
- 118 Присадка для средних дистиллятов OFI 5725. / Паспорт безопасности – 13с.
- 119 Накасини, К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений / К. Накасини // Пер. с англ. – М.: Мир, 1965. – 216 с.
- 120 Казицына, Л.А. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии / Л.А. Казицына, Н.Б. Куплетская. – М.: Высшая школа, 1971. – 264 с.
- 121 Сорокина, А.С. Регулирование седиментационной устойчивости дизельных топлив при холодном хранении / А.С. Сорокина, Л.В. Иванова, Е.А. Буров, В.Н. Кошелев // Труды Российского государственного университета нефти и газа имени И.М. Губкина. – 2021. – № 3 (304). – С. 128-136.
- 122 Телин, А.Г. Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов / А.Г. Телин, А.В. Фахреева, Р.Р. Баянов, Н.А. Сергеева, В.В. Рагулин, В.А. Докичев // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2024. – № 4 (150). – С. 33-39.
- 123 ФР. 1.31.2005.01881 Методика определения токсичности проб природных, питьевых, хозяйственно-питьевых, хозяйственно-бытовых сточных, очищенных сточных, сточных вод экспресс-методом с применением прибора серии «Биотестер». – ООО «Спектр-М», 2010 – 13 с.
- 124 ФР 1.39.2007.03221 Методика определения токсичности воды и водных вытяжек из почв, осадков сточных вод, отходов по смертности и изменению плодovitости цериодафний. – М.: Акварос, 2007. – 56 с.

- 125 Хамадалиева, Г.М. Модифицирование дизельных топлив депрессорными присадками / Г.М. Хамадалиева, О.А. Баулин, М.Н. Рахимов // Материалы Всероссийской научно-практической конференции «Фундаментальные аспекты инновационных технологий и материалов». – Уфа: УНПЦ Изд-во УГНТУ, 2025. – С. 93-94.
- 126 Хамадалиева, Г.М. Улучшение низкотемпературных характеристик дизельного топлива депрессорными присадками / Г.М. Хамадалиева, О.А. Баулин, М.Н. Рахимов, А.Т. Гильмутдинов, К.И. Хабарова, С.В. Вишневская, А.А. Аюпова // Вестник молодого ученого УГНТУ. – 2022. – № 3. – С. 55-61.
- 127 Хамадалиева, Г.М. Низкомолекулярный полиэтилен как альтернатива депрессорным присадкам / Г.М. Хамадалиева, О.А. Баулин, М.Н. Рахимов, П.Э. Мансурова, И.П. Пермяков // Башкирский химический журнал. – 2024. – Т.31, № 4. – С. 92-95.
- 128 Черниговская, М.А. Перспективы применения отходов производства бутиловых спиртов / М.А. Черниговская, Д.А. Дубровский, И.А. Семенов // Вестник АНГТУ. – № 10. – 2016. – С. 118-123.
- 129 Растворитель (кубовый остаток ректификации бутиловых спиртов) ТУ 2421-101-05766575-2001 [Электронный ресурс]. / Режим доступа: <http://gpns.ru/marketing/chemistry/products/452> (дата обращения 01.09.2025). – Текст: электронный.
- 130 Никулин, С.С. Отходы и побочные продукты нефтехимических производств – сырье для органического синтеза. / С.С. Никулин, В.С. Шеин, С.С. Злотский, М.И. Черкашин, Д.Р. Рахманкулов – М.: Химия, 1989. – 237 с.
- 131 Zinnatullina, G.M. «Bifunctional additive and its influence on operational and ecological performance of diesel fuels» / G.M. Zinnatullina, O.A. Baulin, M.N. Rahimov, Sh.T. Aznabaev, D.E. Alipov // Socar Proceedings. – 2016. – № 1. – Pp. 58-64.
- 132 Патент № 2568263 Российская Федерация, МПК C10L 10/14, C10L 10/08. Бифункциональная присадка к дизельному топливу / Зиннатуллина Г.М., Баулин О.А., Рахимов М.Н., патентообладатель ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»; заявл. 25.11.2014; опубл. 20.11.2015, Бюл. №32.
- 133 Зиннатуллина, Г.М. Депрессорная присадка и ее влияние на эксплуатационные и

- экологические показатели дизельных топлив / Г.М. Зиннатуллина, О.А. Баулин, Л.М. Файзуллина, Н.Х. Халдаров, М.Н. Рахимов // Нефтегазовое дело. – 2015. – Т.13, № 3. – С. 36-41.
- 134 Машнич, В.В. Исследование влияния углеводородного состава на низкотемпературные свойства дизельного топлива в присутствии депрессорной и депрессорно-диспергирующей присадок / В.В. Машнич, А.А. Бердникова, Е.В. Францина // Химия. Экология. Урбанистика. – 2021. – Т.4. – С. 163-167.
- 135 Буров, Е.А. Влияние группового углеводородного состава дизельных топлив на эффективность действия депрессорных присадок / Е.А. Буров, Л.В. Иванова, В.Н. Кошелев, А.С. Сорокина // Химия и технология топлив и масел. – 2020. – № 2. – С. 16-20.
- 136 Хамадалиева, Г.М. Эффективность работы депрессорной присадки на дизельных топливах различного состава / Г.М. Хамадалиева, К.И. Хабарова, П.Э. Мансурова // II Международная молодежная научно-техническая конференция «Большая химия». Сборник трудов. – Уфа: УНПЦ Изд-во УГНТУ, 2024. – С. 142-144.
- 137 Хамадалиева, Г.М. Влияние состава дизельных топлив на эффективность депрессорной присадки / Г.М. Хамадалиева, О.А. Баулин, А.Т. Гильмутдинов, К.И. Хабарова, А.А. Аюпова // Нефтегазовое дело. – 2024. – № 4. – С. 240-252.
- 138 Васильев, Г.Г. Применение депрессорно-диспергирующих присадок при производстве дизельных топлив ЕВРО / Г.Г. Васильев, Н.В. Гаврилов, М.М. Лобашова // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2013. – № 1. – С. 5-11.
- 139 Зиннатуллина, Г.М. Улучшение эксплуатационных характеристик дизельного топлива ООО «Газпром нефтехим Салават». / Г.М. Зиннатуллина, О.А. Баулин // Материалы научно-практической конференции, посвященной 70-летию ООО «Газпром нефтехим Салават» «Стратегия развития и инноваций». – Уфа: Изд-во УГНТУ, 2018. – С. 50-52.
- 140 Зиннатуллина, Г.М. Дизельные топлива с улучшенными эксплуатационными характеристиками / Г.М. Зиннатуллина, Р.Т. Шайхутдинова, М.Н. Рахимов, Н.Х. Халдаров // Вестник молодого ученого УГНТУ. – 2015. – №3. – С. 8-14.
- 141 Зиннатуллина, Г.М. Разработка бифункциональной присадки для дизельных топлив / Г.М. Зиннатуллина, О.А. Баулин, А.Ю. Спащенко // Материалы XII

Всероссийской научно-технической конференции «Актуальные проблемы нефтегазового комплекса России». – Москва: Изд-во РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 2018. – С. 240.

142 Каримова, А.А. Влияние классов углеводородов на смазывающую способность малосернистых дизельных топлив / А.А. Каримова, И.И. Валитов, О.А. Баулин, М.Н. Рахимов // Сборник: Инновации и перспективы сервиса. – Уфа: Изд-во Уфимская государственная академия экономики и сервиса, 2007. – С. 133-137.

143 Зиннатуллина, Г.М. Улучшение низкотемпературных свойств дизельного топлива / Г.М. Зиннатуллина, О.А. Баулин, А.Ю. Спащенко, Д.Е. Алипов, Р.Т. Шайхутдинова // Socar Proceedings. – 2018 – № 2. – С. 77-81.

144 Патент № 2525552 Российская Федерация, МПК C10L 1/22 (2006.01), C10L 10/12 (2006.01), C10K 1/00 (2006.01), C07C 203/04 (2006.01). Присадка для повышения цетанового числа дизельного топлива и способ ее получения / Минибаева. Л.К., Усманов Р.Р., Баулин О.А., Янышев В.В., Рахимов М.Н., патентообладатель ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»; заявл. 05.04.2013; опубл. 20.08.2014, Бюл. № 23.

145 Хамадалиева, Г.М. Противоизносные присадки к дизельному топливу / Г.М. Хамадалиева, И.П. Пермиков, П.Э. Мансурова // Международная научно-практическая конференция, посвященная 90-летию начала добычи первой башкирской нефти. Сборник трудов. – Уфа: Изд-во УГНТУ, 2022. – С. 82-84.

146 Зиннатуллина, Г.М. Влияние присадок на эксплуатационные и экологические характеристики дизельных топлив / Г.М. Зиннатуллина, Д.Е. Алипов, О.А. Баулин, Ф.А. Шахова, А.И. Мухамадеева, Е.М. Карпенко, Э.Т. Гумерова, А.Ю. Спащенко // Нефтегазовое дело. – 2014. – Т.12, № 2. – С. 92-99.

147 Баулин, О.А. Бифункциональная присадка и ее влияние на эксплуатационные характеристики дизельных топлив / О.А. Баулин, Г.М. Зиннатуллина, Л.М. Файзуллина // Сервисные услуги в добыче нефти. Материалы II научно-технической конференции. – Уфа: Изд-во УГНТУ, 2015. – С. 355-361.

148 Хамадалиева, Г.М. Депрессорные присадки для дизельного топлива / Г.М. Хамадалиева, А.А. Аюпова, С.В. Вишневская, К.И. Хабарова // Международная научно-практическая конференция, посвященная 90-летию начала добычи первой

башкирской нефти. Сборник трудов. – Уфа: Изд-во УГНТУ, 2022. – С. 23-25.

149 Хамадалиева, Г.М. Бифункциональная присадка для дизельных топлив / Г.М. Хамадалиева, О.А. Баулин, М.Н. Рахимов, Х.А. Ахмед // Вестник ГГНТУ. Технические науки. – 2021. – Т.17, № 2. – С. 52-56.

150 Осинская, К.Ю. Исследование экотоксичности присадок и их влияние на показатели качества дизельного топлива / К.Ю. Осинская, Ф.А., Шахова, А.И. Мухамадеева, Г.Г. Ягафарова, О.А. Баулин, Ш.Т. Азнабаев // Нефтегазовое дело. – 2013. – Т.11, № 3. – С. 118-122.

Приложение А
(справочное)

Справка о внедрении результатов диссертационной работы

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ	
	ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «УФИМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НЕФТЯНОЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ» (ФГБОУ ВО «УГНТУ»)
	ул. Космонавтов, 1, г. Уфа, Республика Башкортостан, 450064 Тел.: (347) 242-03-70, http://www.rusoil.net , E-mail: info@rusoil.net ИНН 0277006179, ОГРН 1020203079016, ОКПО 02069450, КПП 027701001

20.02.2026 № 063-22/50

На № _____ от _____

СПРАВКА

о внедрении результатов диссертационной работы Хамадалиевой Г.М.
на тему «Разработка бифункциональной присадки к дизельным топливам»

Полученные результаты по разработке депрессорных и смазывающих присадок и рецептура их добавления в дизельное топливо применяются студентами в учебном процессе по дисциплинам «Химические и химико-технологические исследования (кружковая проектная деятельность)» и «Техническая химия и товароведение продуктов нефтегазопереработки и нефтегазохимии» для направлений бакалаврской подготовки 18.03.01 Химическая технология и 18.03.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии.

Заведующий кафедрой
«Технология нефти и газа»



А.Ф. Ахметов

Проректор по учебной работе



А.И. Могучев

Приложение Б
(справочное)

Патент на изобретение № 2568263

