

*На правах рукописи*



**ХАМАДАЛИЕВА ГУЛЬНАЗ МУНИРОВНА**

**РАЗРАБОТКА БИФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ПРИСАДКИ  
К ДИЗЕЛЬНЫМ ТОПЛИВАМ**

2.6.12. – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Уфа – 2026

Работа выполнена на кафедре «Технология нефти и газа» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет».

Научный руководитель

кандидат технических наук, доцент  
**Баулин Олег Александрович**

Официальные оппоненты:

**Тонконогов Борис Петрович**  
доктор химических наук, профессор  
Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение  
высшего образования «Российский  
государственный университет нефти и газа  
(национальный исследовательский  
университет) имени И. М. Губкина»,  
декан факультета химической технологии и  
экологии, заведующий кафедрой химии и  
технологии смазочных материалов и  
химмотологии

**Баклан Нина Сергеевна**  
кандидат химических наук  
Акционерное общество «Средневожский  
научно-исследовательский институт по  
нефтепереработке»,  
заведующий лабораторией присадок

Ведущая организация

Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
образования «Казанский национальный  
исследовательский технологический  
университет», г. Казань

Защита диссертационной работы состоится «17» июня 2026 г. в 14:00 на заседании диссертационного совета 24.2.428.02 при ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» по адресу: 450064, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» и на сайте <https://rusoil.net/>.

Автореферат диссертации разослан « \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2026 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Бадикова Альбина Дарисовна

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

### **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 газоконденсатного 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.

*Автор глубоко благодарен научному руководителю, к.т.н., доценту О.А. Баулину, д.т.н., проф. М.Н. Рахимову, д.х.н., проф., чл.-кор. АН РБ С.С. Злотскому, д.т.н., проф., чл.-кор. АН РБ А.Ф. Ахметову, д.т.н., проф. А.Д. Бадиковой, д.т.н., проф. А.Р. Давлетшину, д.х.н., проф. В.И. Сафаровой, к.т.н. А.Ю. Спащенко, к.х.н. Э.Т. Гумеровой за неоценимую помощь в обсуждении и интерпретации результатов, а также постоянное внимание к работе.*

*Автор выражает искреннюю признательность супругу Р.Ф. Хамадалиеву, родителям, к.т.н. Ф.Ш. Вильданову, к.т.н. А.Р. Гайсиной, к.х.н. Ю.Г. Борисовой, ассистентам кафедры «Технология нефти и газа» Г.Д. Ханнановой, А.Р. Валиевой, а также научным сотрудникам ООО «Научно-технический центр Салаватнефтеоргсинтез», без поддержки и доброжелательного содействия которых данная работа не могла появиться.*

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследований, представлены ее научная новизна, практическая значимость, а также информация об апробации работы.

**Первая глава** диссертации посвящена обзору отечественных и зарубежных литературных источников по теме диссертации. Показано, что в последние десятилетия наблюдается устойчивая тенденция повышения спроса на дизельное топливо как в России, так и в большинстве других промышленно развитых стран.

Ужесточение экологических требований, вынуждающее производителей вырабатывать дизельное топливо в соответствии с новыми стандартами, является определяющим как в мировой, так и в российской нефтепереработке при производстве моторных топлив. Показано, что одним из наиболее распространенных методов модификации среди всех возможных путей улучшения эксплуатационных и экологических характеристик дизельного топлива является применение присадок различного функционального назначения.

Рассмотрены состав, механизм действия основных типов присадок для дизельного топлива, а также ассортимент представленных на рынке депрессорно-диспергирующих, противоизносных и цетаноповышающих присадок.

Сформированы источники для разработки бифункциональной присадки к дизельным топливам.

**Во второй главе** рассмотрены объекты и методы исследований.

Объектами исследований стали побочные продукты нефтехимических производств, топливные композиции на основе базовых дизельных топлив 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 1, а их показатели качества представлены в Таблице 2.

Таблица 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	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	371	357	362	367	362	343	352	354	355	359	358	365

Таблица 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
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Цетановое число, ед.	не менее 51	51	46	49	53	53	50	51	50	48	50	51	61
Кинематическая вязкость при 20°С, мм <sup>2</sup> /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 <sup>3</sup>	820-845	841	846	849	835	842	831	828	826	845	837	841	822

Продолжение Таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Предельная температура фильтруемости, °С	не выше 5	-2	-7	-3	-4	-2	-14	-5	-5	-4	-3	-1	-5
- для сорта А	0												
- для сорта В	-5												
- для сорта С	-10												
- для сорта D	-15												
- для сорта E	-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 (СДПИ), мкм	не более 460	564	589	528	611	576	579	616	589	551	545	519	563

В качестве исходных компонентов для разработки состава присадок использовались продукты, вырабатываемые на ООО «Газпром нефтехим Салават»: кубовый остаток ректификации бутиловых спиртов (КОБС) 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 (СЭВ) производства ООО «Руспласт-М» марки ЭВА Evathene UE653-04.

Вязкость расплава динамическая при 140 °С для образцов НМПЭ-1,2 составляет 20-400 МПа·с, для НМПЭ-3 – 300-450 МПа·с, температура каплепадения – 55-90 °С для НМПЭ-1,2, 104°С для НМПЭ-3 соответственно.

КОБС представляет собой смесь алифатических спиртов с числом атомов углерода равным и большим восьми, простых и сложных эфиров.

**В третьей главе** приведены результаты исследований по разработке депрессорных присадок на основе сополимера этилена с винилацетатом, низкомолекулярного полиэтилена и различных растворителей.

Из литературных источников известно, что наиболее эффективными в отношении улучшения низкотемпературных свойств являются депрессорные присадки на основе СЭВ. Однако, на исследуемых образцах ДТ они показали несколько меньшую эффективность по сравнению с НМПЭ, в том числе после модификации СЭВ по сложноэфирным связям (гидролиз с последующей переэтерификацией) и дальнейшие исследования по разработке присадок были продолжены на основе НМПЭ. Тем не менее, образцы депрессоров на основе СЭВ могут быть использованы в рамках одного предприятия, но с большим удельным расходом.

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 предельной температуры фильтруемости (ПТФ) на трех образцах ДТ производства ООО «Газпром нефтехим Салават»: ДТ-2, ДТ-4, ДТ-5 в интервале концентраций от 500 до 3000 мг/кг.

Результаты проведенных исследований представлены в Таблицах 3-5. Из данных Таблиц 3-5 видно, 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, со специфичным химическим групповым составом.

Также из данных Таблиц 3-5 следует, что увеличение содержания НМПЭ-1 в присадке приводит к большему депрессорному эффекту, однако увеличение концентрации свыше 2000 мг/кг не приводит к дальнейшему улучшению низкотемпературных свойств ДТ и данная концентрация выбрана как максимальная с точки зрения расхода и эффективности присадки для последующих исследований.

Содержание депрессорного компонента в присадке ограничивалось повышением вязкости системы, что делает ее нетехнологичной и неприменимой для дальнейшего

Таблица 3 – 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 4 – 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 5 – 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	-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

использования. Было также выявлено, что выделенные фракции КОБС, а также сам КОБС проявляют примерно одинаковую эффективность в качестве растворителя для депрессорных присадок, однако, с точки зрения технико-экономических затрат, связанных с выделением отдельных фракций, наиболее перспективным является использование КОБС непосредственно.

С целью изучения влияния молекулярных характеристик НМПЭ на эффективность действия депрессорной присадки были исследованы 2 образца НМПЭ производства ООО «Газпром нефтехим Салават» (НМПЭ-1,2) и ООО «Русский воск» (НМПЭ-3) на ДТ 9-11. В Таблице 6 представлены молекулярные характеристики образцов низкомолекулярного полиэтилена, полученные на высокотемпературном геле-проникающем хроматографе GPC-IR от Polymer Char при 160 °С в 1,2,4-трихлорбензоле.

Таблица 6 – Молекулярные характеристики образцов НМПЭ

Наименование показателя	НМПЭ-1	НМПЭ-2	НМПЭ-3
$M_p$ (пиковая ММ), г/моль	3124	3686	3985
$M_n$ (числовая средняя), г/моль	1588	2003	1535
$M_w$ (среднемассовая), г/моль	7703	11191	7893
$M_z$ (Z-средняя), г/моль	109842	197566	24606
$M_w/M_n$ (индекс полидисперности)	4,86	5,59	5,15
$M_{z+1}$ (средняя молекулярная масса), г/моль	145420	173148	21907

Результаты влияния депрессорных присадок (на основе образцов НМПЭ и КОБС с соотношением 1:4) при концентрации 2000 мг/кг на ПТФ дизельных топлив представлены в Таблице 7.

Таблица 7 – Влияние депрессорных присадок на ПТФ дизельных топлив

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.

Нами также были проведены исследования по улучшению смазывающей способности ДТ. Исследования влияния противоизносных присадок на смазывающую способность ДТ проводились на пробах ДТ-2, ДТ-4, ДТ-5 при концентрации присадок в ДТ равной 2000 мг/кг на различных фракциях КОБС. Результаты проведенных исследований представлены на Рисунках 1-3.

Проведенными исследованиями установлено положительное влияние полученных присадок 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 разработанных присадок на образцах ДТ составило от 25 до 30 %.

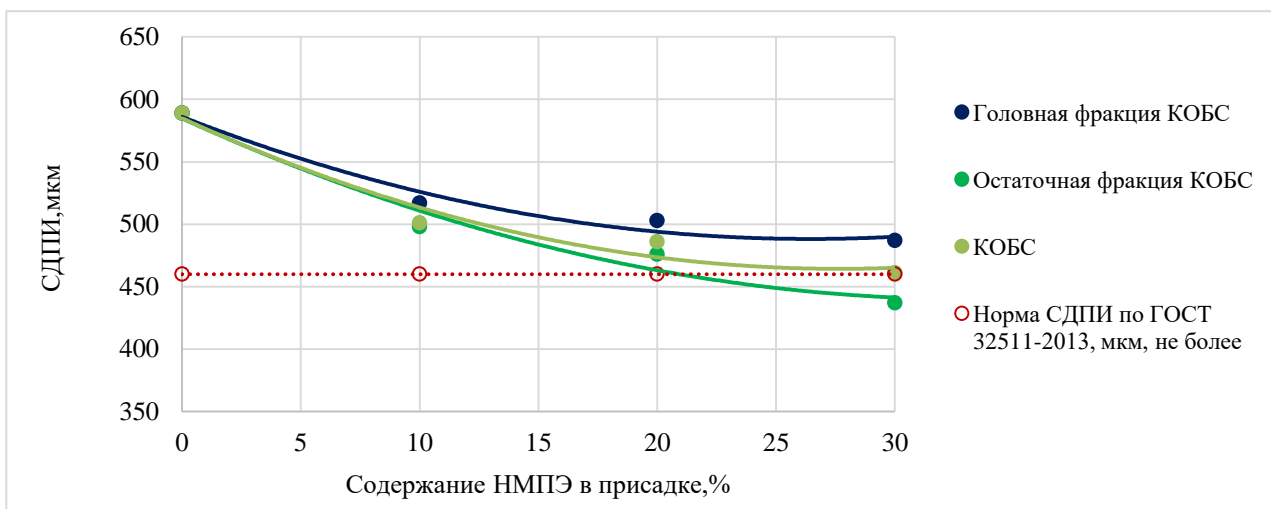


Рисунок 1 – Зависимость значений СДПИ ДТ-2 от содержания НМПЭ-1 в противоизносных присадках

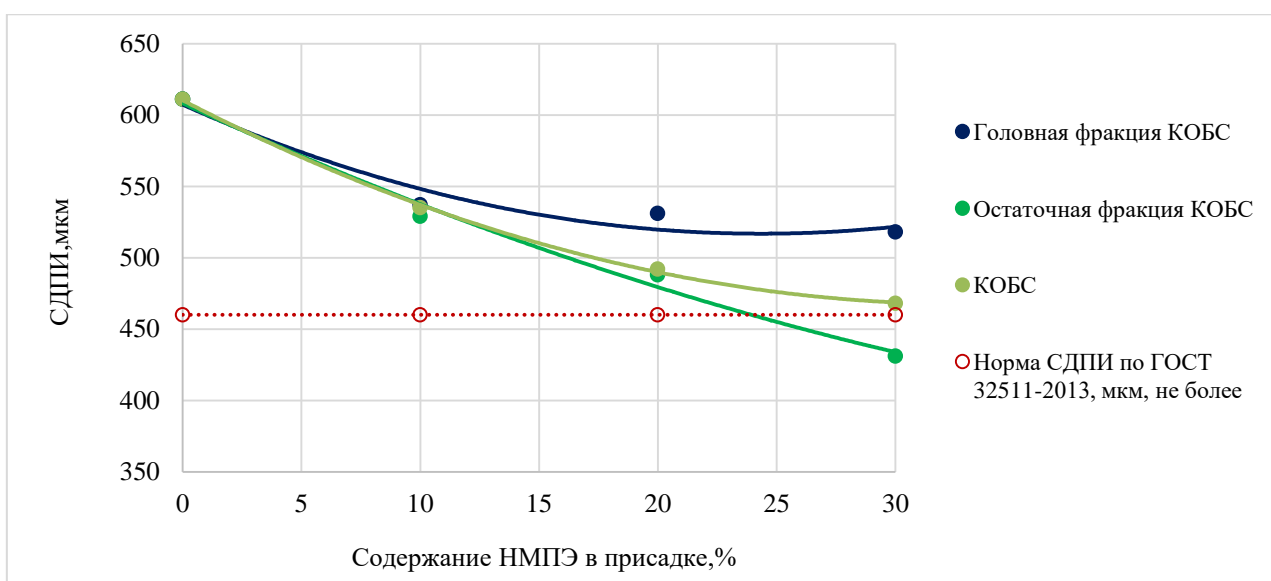


Рисунок 2 – Зависимость значений СДПИ ДТ-4 от содержания НМПЭ-1 в противоизносных присадках

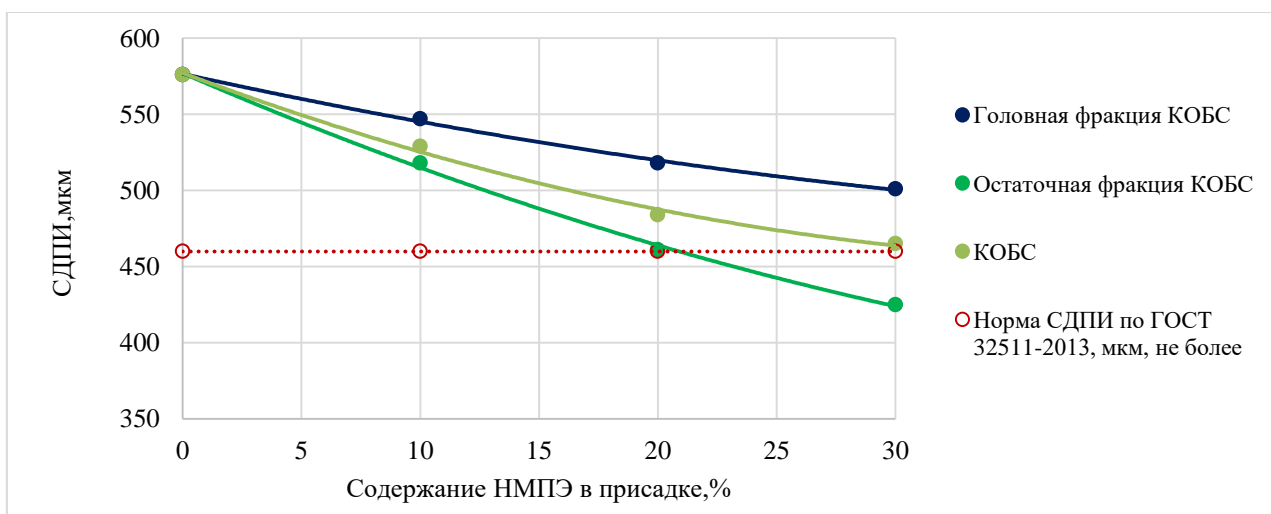


Рисунок 3 – Зависимость значений СДПИ ДТ-5 от содержания НМПЭ-1 в противоизносных присадках

Таким образом, с помощью полученных образцов присадок можно одновременно улучшить важнейшие показатели качества ДТ, при этом с увеличением содержания активной составляющей присадки происходит улучшение как низкотемпературных, так и противоизносных свойств ДТ. Результаты исследований влияния разработанной присадки на основе НМПЭ-1 и КОБС с соотношением 1:4 на показатели качества ДТ-4 производства ООО «Газпром нефтехим Салават» представлены в Таблице 8.

Таблица 8 – 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 <sup>3</sup>	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 <sup>3</sup>	не более 25	17	20
Кинематическая вязкость при 40 °С, мм <sup>2</sup> /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

Влияние разработанной присадки на основе НМПЭ-1 и КОБС с соотношением 1:4 также исследовалось на показатели качества ДТ-12 производства АО «Танеко».

На Рисунках 4,5, а также в Таблице 9 представлены результаты проведенных исследований.

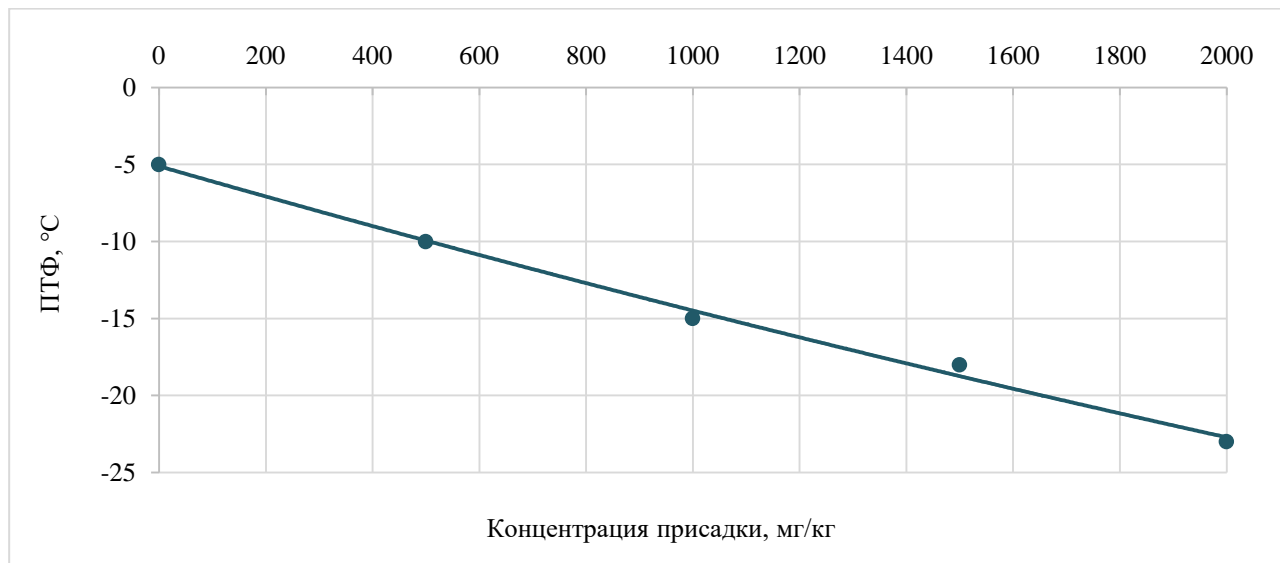


Рисунок 4 – Влияние разработанной присадки на низкотемпературные свойства ДТ-12 АО «Танеко»

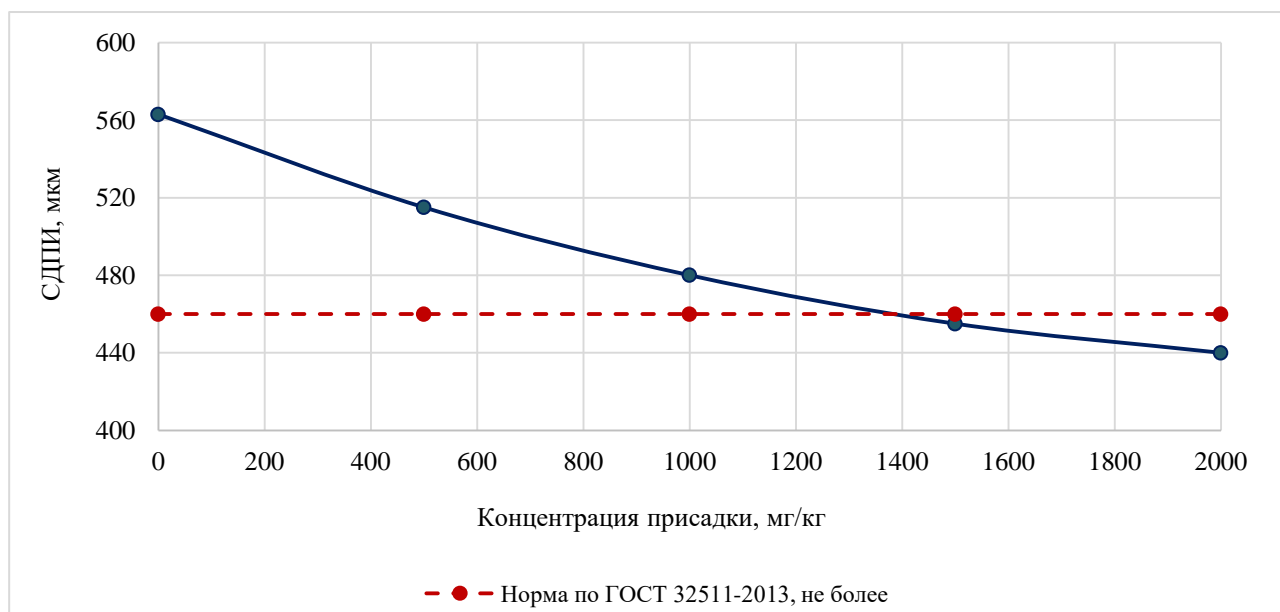


Рисунок 5 – Влияние разработанной присадки на противоизносные свойства ДТ-12 АО «Танеко»

Установлено, что при введении максимально допустимой концентрации равной 2000 мг/кг разработанной присадки в ДТ-4, ДТ-12, изменение их показателей качества сверх норм ГОСТ 32511-2013 не происходит.

Таблица 9 – Показатели качества ДТ-12, содержащего разработанную присадку

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 <sup>3</sup>	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 1а	Класс 1а
Окислительная стабильность: общее количество осадка, г/м <sup>3</sup>	не более 25	10,6	24,3
Кинематическая вязкость при 40 °С, мм <sup>2</sup> /с	2,00 – 4,50	2,98	2,76
Фракционный состав, °С			
при температуре 250 °С, % об.	менее 65	32	32
при температуре 350 °С, % об.	не менее 85	90	90
95 % об. перегоняется при температуре	не выше 360	360	360

Как известно, приемистость ДТ к депрессорной присадке определяется его фракционным составом, а именно разностью температур выкипания (90%-20%), шириной «хвостовой» фракции (КК-90%) и углеводородным составом.

Влияние разности температур выкипания ДТ на эффективность разработанной присадки на основе НМПЭ-1 и КОБС в соотношении 1:4 при концентрации 2000 мг/кг представлено в Таблице 10.

Из данных Таблицы 10 следует, что наибольший депрессорный эффект характерен для ДТ-12 производства АО «Танеко» с нестандартным фракционным составом (фракция КК-90% ниже 25 °С), полученным из тяжелых нефтей Республики Татарстан, в отличие от ДТ 1-11 производства ООО «Газпром нефтехим Салават», полученных преимущественно из смесей газовых конденсатов.

Таблица 10 – Влияние разности температур выкипания ДТ на эффективность разработанной присадки

Наименование показателя, °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
$\Delta 90\% - 20\% \geq 100$	138	109	116	126	123	95	110	109	107	100	110	119
$\Delta \text{КК} - 90\% \geq 25$	24	29	21	28	29	23	15	20	14	14	25	14
Депрессорный эффект	8	8	12	11	7	16	0	3	3	4	9	18

В четвертой главе представлены результаты сопоставительных исследований эффективности разработанной присадки (на основе НМПЭ-1 и КОБС с соотношением 1:4) с отечественными и зарубежными аналогами, определены оптимальные условия получения товарного дизельного топлива совместно с бифункциональной присадкой, а также разработана принципиальная технологическая схема опытно-промышленной установки производства разработанной присадки.

Эффективность депрессорно-диспергирующих присадок оценивалась на двух образцах ДТ производства ООО «Газпром нефтехим Салават»: ДТ-2 и ДТ-3. Графические зависимости ПТФ от содержания присадок в образцах ДТ представлены на Рисунках 6 и 7. Нами были проведены исследования в интервале концентраций от 0 до 1000 мг/кг, поскольку дальнейшее увеличение концентрации присадки в ДТ не приводит к заметному росту депрессорного эффекта для отечественных и зарубежных аналогов.

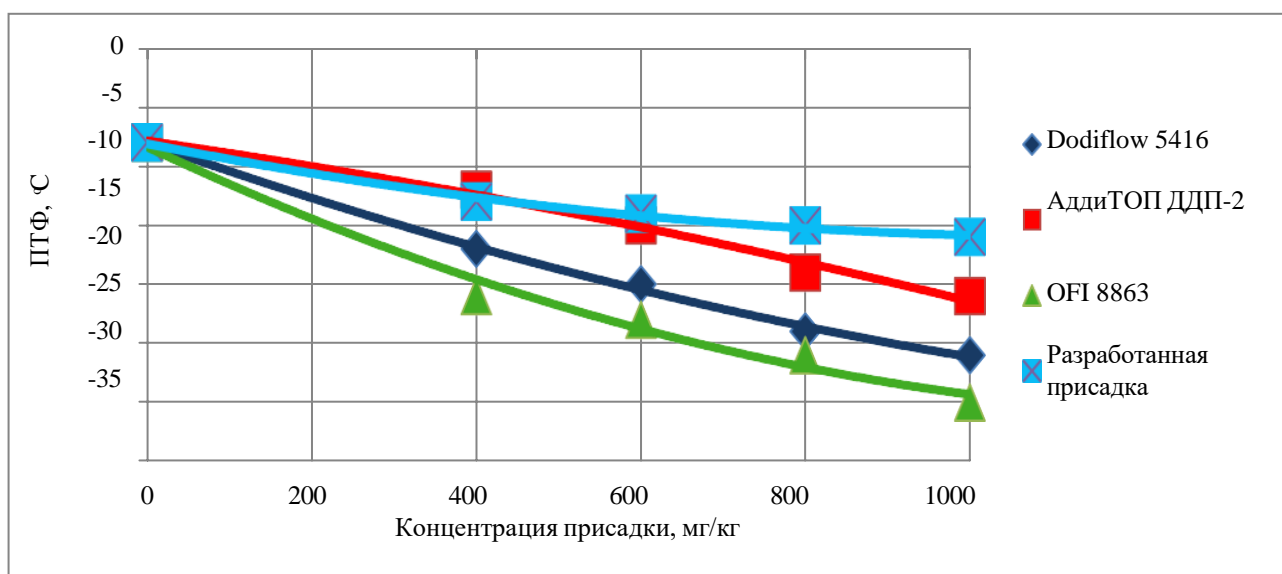


Рисунок 6 – Зависимость ПТФ ДТ-2 от содержания депрессорно-диспергирующих присадок

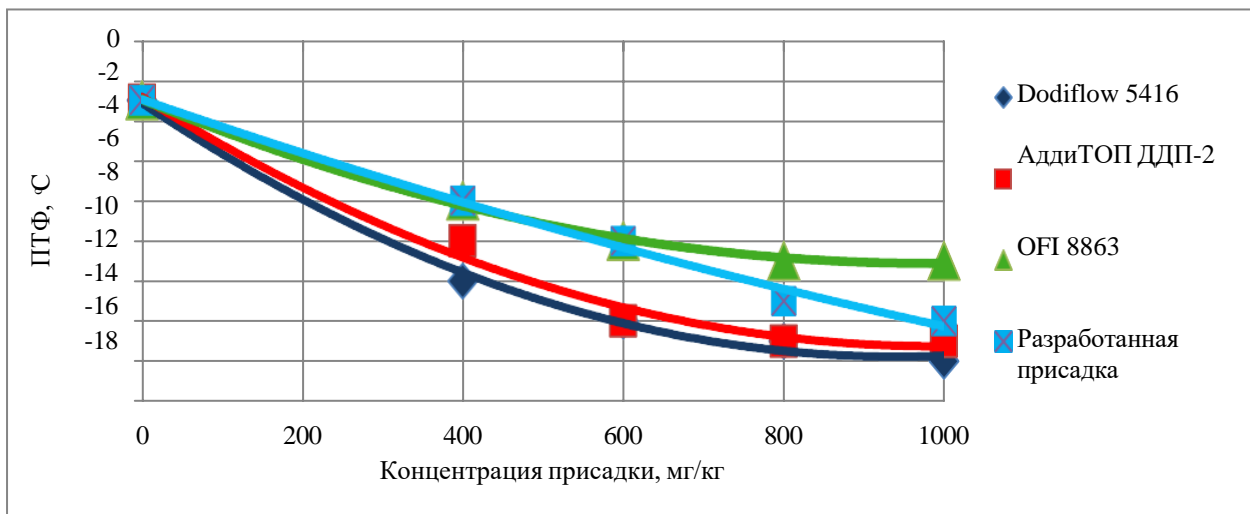


Рисунок 7 – Зависимость ПТФ ДТ-3 от содержания депрессорно-диспергирующих присадок

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.

Таким образом, как и большинство промышленных депрессорно-диспергирующих присадок, разработанная бифункциональная присадка характеризуется различной приемистостью топлив различного состава и происхождения к данной присадке. Следовательно, для рекомендации ее применения на конкретном топливе необходимо проводить предварительное тестирование.

**В пятой главе** приведены результаты исследований влияния присадок на окружающую среду, определенные методом биотестирования с помощью различных тест-объектов, а также расчет экономической эффективности от внедрения разработанной присадки в промышленное производство.

По результатам проведенных исследований наименее токсичными оказались депрессорно-диспергирующие присадки «АддиТОП ДДП-2», «Dodiflow 5416», а также противоизносная присадка «АддиТОП См», допустимая степень токсичности которых достигается при концентрации присадки в воде равной 10 мг/л.

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

Расчеты показывают, что ожидаемый экономический эффект 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.

## **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.

**Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 17 научных трудах, в том числе:**

*- статьях в ведущих рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК Министерства науки и высшего образования РФ, статьях в журналах, включенных в базу данных Web of Science и Scopus:*

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

2. **Зиннатуллина Г.М.**, Баулин О.А., Файзуллина Л.М., Халдаров Н.Х., Рахимов М.Н. Депрессорная присадка и ее влияние на эксплуатационные и экологические показатели дизельных топлив // Нефтегазовое дело. – 2015. – Т.13, № 3. – С. 36-41.

3. **Хамадалиева Г.М.**, Баулин О.А., Гильмутдинов А.Т., Хабарова К.И., Аюпова А.А. Влияние состава дизельных топлив на эффективность депрессорной присадки // Нефтегазовое дело. – 2024. – № 4. – С. 240-252.

4. **Хамадалиева Г.М.**, Баулин О.А., Рахимов М.Н., Мансурова П.Э., Пермьяков И.П. Низкомолекулярный полиэтилен как альтернатива депрессорным присадкам // Башкирский химический журнал. – 2024. – Т.31, № 4. – С. 92-95.

5. **G.M. Zinnatullina**, O.A. Baulin, M.N. Rahimov, Sh.T. Aznabaev, D.E. Alipov. Bifunctional additive and its influence on operational and ecological performance of diesel fuels // Socar Proceedings. – 2016. – № 1. – Pp. 58-64.

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

*- в 1 патенте на изобретение:*

7. 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 Уф. гос. нефт. техн. ун-т.; заявл. 25.11.2014; опубл. 20.11.2015, Бюл. № 32.

*- материалах конференций и сборниках научных трудов:*

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

9. **Зиннатуллина Г.М.**, Шайхутдинова Р.Т., Рахимов М.Н., Халдаров Н.Х. Дизельные топлива с улучшенными эксплуатационными характеристиками // Вестник молодого ученого УГНТУ. – 2015.– № 3.– С. 8-14.

10. **Зиннатуллина Г.М.**, Баулин О.А., Спащенко А.Ю. Разработка бифункциональной присадки для дизельных топлив // 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.
11. **Зиннатуллина Г.М.**, Баулин О.А. Улучшение эксплуатационных характеристик дизельного топлива ООО «Газпром нефтехим Салават» // Материалы научно-практической конференции, посвященной 70-летию ООО «Газпром нефтехим Салават» «Стратегия развития и инноваций». – Уфа: Изд-во УГНТУ, 2018. – С. 50-52.
12. **Хамадалиева Г.М.**, Баулин О.А., Рахимов М.Н., Ахмед Х.А. Бифункциональная присадка для дизельных топлив // Вестник ГНТУ. Технические науки. – 2021. – Т.17, № 2. – С. 52-56.
13. **Хамадалиева Г.М.**, Баулин О.А., Рахимов М.Н., Гильмутдинов А.Т., Хабарова К.И., Вишневская С.В., Аюпова А.А. Улучшение низкотемпературных характеристик дизельного топлива депрессорными присадками // Вестник молодого ученого УГНТУ. – 2022. – № 3. – С. 55-61.
14. **Хамадалиева Г.М.**, Аюпова А.А., Вишневская С.В., Хабарова К.И. Депрессорные присадки для дизельного топлива // Международная научно-практическая конференция, посвященная 90-летию начала добычи первой башкирской нефти. Сборник трудов. – Уфа: Изд-во УГНТУ, 2022. – С. 23-25.
15. **Хамадалиева Г.М.**, Пермяков И.П., Мансурова П.Э. Противоизносные присадки к дизельному топливу // Международная научно-практическая конференция, посвященная 90-летию начала добычи первой башкирской нефти. Сборник трудов. – Уфа: Изд-во УГНТУ, 2022. – С. 82-84.
16. **Хамадалиева Г.М.**, Хабарова К.И., Мансурова П.Э. Эффективность работы депрессорной присадки на дизельных топливах различного состава // II Международная молодежная научно-техническая конференция «Большая химия». Сборник трудов. – Уфа: УНПЦ Изд-во УГНТУ, 2024. – С. 142-144.
17. **Хамадалиева Г.М.**, Баулин О.А., Рахимов М.Н. Модифицирование дизельных топлив депрессорными присадками // Материалы Всероссийской научно-практической конференции «Фундаментальные аспекты инновационных технологий и материалов». – Уфа: УНПЦ Изд-во УГНТУ, 2025. – С. 93-94.