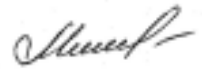


На правах рукописи



**МИНИБАЕВА ЛИАНА КАМИЛЕВНА**

**РАЗРАБОТКА ЦЕТАНОПОВЫШАЮЩЕЙ ПРИСАДКИ ДЛЯ ДИЗЕЛЬНЫХ  
ТОПЛИВ**

Специальность 05.17.07 -

«Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ»

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Уфа – 2015

Работа выполнена на кафедре «Технология нефти и газа»  
ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»

Научный руководитель: кандидат технических наук, доцент  
**Баулин Олег Александрович.**

Официальные оппоненты: **Бадикова Альбина Дарисовна,**  
доктор технических наук, доцент,  
ФГБОУ ВПО «Башкирский государственный университет», профессор кафедры  
аналитической химии;  
**Ахметзянов Евгений Галиевич,**  
кандидат технических наук,  
ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез»,  
ведущий инженер-технолог.

Ведущая организация: ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский)  
федеральный университет».

Защита диссертации состоится «3» февраля 2016 года в 14-30 на заседании диссертационного совета Д 212.289.03 при ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» по адресу: 450062, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» и на сайте [www.rusoil.net](http://www.rusoil.net).

Автореферат диссертации разослан «\_\_\_» декабря 2015 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Абдульминев Ким Гимадиевич

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

### **Актуальность**

В связи с возрастающими требованиями к качеству дизельного топлива с каждым годом потребность российского рынка в цетаноповышающих присадках увеличивается. Так, например, за период 2010-2012 гг. в РФ потребление цетаноповышающих присадок выросло с 2,90 тыс. т/год до 9,25 тыс. т/год, в том числе использование отечественных присадок – с 0,6 тыс. т/год до 3,75 тыс. т/год, а импортных присадок – с 2,3 тыс. т/год до 5,5 тыс. т/год, при этом доля отечественных присадок составляла около 40 % от общего потребления. Учитывая, что в перспективе потребность в присадках данного типа составит около 25 тыс. т/год, необходимо расширять производство дешевых отечественных цетаноповышающих присадок. В связи с этим, разработка новых видов отечественной цетаноповышающей присадки на основе дешевого и доступного сырья является актуальной проблемой.

### **Цель и задачи**

Цель диссертационной работы заключается в разработке цетаноповышающей присадки к дизельным топливам, эффективность которой не уступает зарубежным аналогам.

В соответствии с поставленной целью в диссертационной работе были поставлены следующие задачи:

- разработка технологии производства цетаноповышающей присадки на основе дешевого и доступного сырья с определением оптимальных значений технологических параметров;
- исследовать эффективность разработанной присадки на показатели качества гидроочищенных дизельных топлив;
- выполнить сопоставительный анализ эффективности разработанной и зарубежных цетаноповышающих присадок;
- исследовать влияния алифатических спиртов на противоиционные свойства дизельного топлива;

- исследовать влияние разработанных цетаноповышающей и противоизносной присадок на смазывающую способность дизельного топлива.

### **Научная новизна**

Впервые показана возможность получения присадки для повышения цетанового числа дизельного топлива путем нитрования фракции, выделенной из кубового остатка производства бутиловых спиртов.

Впервые установлены закономерности изменения скорректированного диаметра пятна износа дизельного топлива при введении в его состав алифатических спиртов с числом атомов углерода в молекуле от 4 до 12. Установлена зависимость значений скорректированного диаметра пятна износа от числа атомов углерода в алифатическом спирте.

В результате анализа компонентного состава кубового остатка производства бутиловых спиртов (КОБС) установлено, что низкокипящая фракция (нк-195 °С) остатка после нитрования может служить цетаноповышающей присадкой, а высококипящая фракция (195°С-кк) может без дополнительной переработки использоваться как противоизносная присадка для дизельного топлива.

### **Практическая ценность работы**

- предложена технология получения цетаноповышающей присадки нитрованием фракции нк-195 °С кубового остатка производства бутиловых спиртов, проводимого при температуре от 0 до 8 °С в течение 1,0-1,5 часов с одновременным использованием фракции 195 °С-кк КОБС в качестве противоизносной присадки;

- проведены заводские испытания разработанной цетаноповышающей присадки на ОАО «Газпром нефтехим Салават», филиале АНК ОАО «Башнефть» «Башнефть-Уфанефтехим» и ОАО «Саратовский НПЗ» и результаты исследования переданы на ОАО «Газпром нефтехим Салават» для организации производства опытной партии цетаноповышающей присадки к дизельным топливам;

- разработана и внедрена на кафедре технологии нефти и газа УГНТУ методика и лабораторная установка по исследованию процесса нитрования фракций кубового остатка производства бутиловых спиртов.

### **Апробация работы**

Основные положения диссертационной работы доложены и обсуждены на научных конференциях: Международной научно-практической конференции «Нефтегазопереработка – 2011» (Уфа, ГУП ИНХП РБ, 2011 г.); 8<sup>ом</sup> Международном Молодёжном Нефтегазовом Форуме: научно-практической конференции (Алматы, 2011 г.); VII Международной научной конференции, посвященной 20-летию независимости Республики Казахстан «Молодежь и наука: реальность и будущее» (Актюбинск, 2011 г.); III, IV и V Международных научно-практических конференциях молодых ученых «Актуальные проблемы науки и техники» (Уфа, 2011 и 2012 гг.); 62<sup>ой</sup>, 63<sup>ей</sup> и 64<sup>ой</sup> научно-практических конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ (Уфа, 2011, 2012 и 2013 гг.).

Достижения и награды: материалам диссертационной работы был присужден диплом II степени в номинации «Технические науки» Конкурса Российского союза молодых ученых в Республике Башкортостан на лучшую научную работу молодых ученых вузов и научных учреждений Республики Башкортостан (Уфа, 2011 г.), диплом за I место в номинации «Высокие Технологии» Конкурса на лучшую научную работу молодых ученых вузов и научных учреждений Республики Башкортостан (Уфа, 2012 г.), диплом за II место в конкурсе грантов для аспирантов УГНТУ (Уфа, 2013 г.), а также диплом о выделении гранта Республики Башкортостан по итогам конкурса научных работ молодых ученых и молодежных научных коллективов (Уфа, 2014 г.).

### **Публикации**

По материалам диссертации опубликовано 23 научных работ: 2 патента, 5 статей в ведущих рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК РФ; 3 статьи в прочих журналах и 13 материалов конференций.

## Объем и структура диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, общих выводов, библиографического списка из 136 наименований. Работа изложена на 127 страницах стандартного текста, содержит 43 таблицы и 25 рисунков.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследований, представлены ее научная новизна, практическая значимость и апробация диссертационной работы.

**Первая глава** посвящена обзору отечественных и зарубежных литературных источников по теме диссертации. Показано, что в настоящее время наблюдается устойчивая тенденция роста спроса на дизельное топливо и требований к его качеству, как за рубежом, так и в России. Наиболее экономически привлекательным среди всех возможных путей улучшения эксплуатационных свойств топлива является введение в состав топлива специальных присадок. Проанализировано современное состояние производства цетаноповышающих присадок в России и за рубежом.

**Во второй главе** рассмотрены объекты и методы исследования. Объектами исследований являлись кубовый остаток производства бутиловых спиртов (КОБС) и выделенные из него перегонкой фракции нк-195 °С и 195°С-кк, которые предложено использовать соответственно в качестве сырья для получения цетаноповышающей и противоизносной присадок. В таблицах 1 и 2 представлен компонентный состав КОБС и фракции нк-195 °С.

Таблица 1 – Компонентный состав КОБС

Наименование компонента	Формула	Содержание, % масс.
<b>спирты:</b>		<b>55,79</b>
- 2-метилпропанол-1	$C_4H_9OH$	2,85
- бутанол-1	$C_4H_9OH$	3,87
- 2-метилбутанол-1	$C_5H_{11}OH$	3,97
- 2-метилгексанол-3	$C_7H_{15}OH$	4,39
- гептанол-4	$C_7H_{15}OH$	2,71
- 2-этил-3-гексенол-1	$C_8H_{15}OH$	12,47
- 2-пропилпентанол-1	$C_8H_{17}OH$	18,08
- 2-этилгексанол-1	$C_8H_{17}OH$	5,71
- сложные спирты	-	1,74

Продолжение таблицы 1

<b>эфирь:</b>		<b>41,43</b>
- бутилбутионат	$C_8H_{16}O_2$	2,90
- 1,1-дибутоксидутан	$C_{12}H_{26}O_2$	16,43
- сложнье эфиры	-	22,10
<b>кетонь:</b>		<b>2,78</b>
<b>Итого:</b>		<b>100,00</b>

Таблица 2 – Компонентньй состав фракции нк-195°С КОБС

Наименование компонента	Формула	Содержание, % масс.
<b>спирть:</b>		<b>66,46</b>
- 2-метилпропанол-1	$C_4H_9OH$	3,37
- бутанол-1	$C_4H_9OH$	9,35
- 2-метилбутанол-1	$C_5H_{11}OH$	6,60
- 2-метилгексанол-3	$C_7H_{15}OH$	6,87
- гептанол-4	$C_7H_{15}OH$	4,29
- 2-этил-3-гексенол-1	$C_8H_{15}OH$	14,41
- 2-пропилпентанол-1	$C_8H_{17}OH$	17,16
- 2-этилгексанол-1	$C_8H_{17}OH$	4,41
<b>эфирь:</b>		<b>33,54</b>
- 1,1-дибутоксидутан	$C_{12}H_{26}O_2$	18,89
- сложнье эфиры	-	14,65
<b>Итого:</b>		<b>100,00</b>

Приведены физико-химические свойства исходного КОБС, компонентньй состав КОБС и фракции нк-195°С. Также рассмотрены показатели качества зарубежньх цетаноповышающих присадок (BASF, Afton Chemical Corporation, Total, Innospec, Clariant, Infineum, Wynn's), а также партий дизельного топлива, на которьх испытывалась влияние разработанной и известньх присадок на цетановое число дизельного топлива. В ряде экспериментов также использовался ряд алифатических спиртов от  $C_4$  до  $C_{12}$ . Для анализа разработанной цетаноповышающей присадки использованы гостированные методики, а также хромато-масс-спектрометр GCMS-QP2010S Shimadzu и инфракрасньй спектрометр ИК-Фурье спектрометр Nicolet iS10.

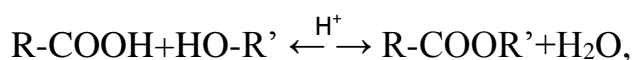
**Третья глава** посвящена обоснованию подбора сырья для получения цетаноповышающей присадки на основе КОБС. В качестве цетаноповышающей присадки могут использоваться продукты нитрования

спиртов, в связи с этим были рассмотрены в качестве исходного сырья для получения присадок отходы нефтехимических производств, к которым в частности относится КОБС, в состав которых входят ряд спиртов с молекулярной массой от 74 (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH) до 130 (C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>OH), которые насчитывают от 4 до 8 атомов углерода, а также эфиры.

В связи с многокомпонентностью КОБСа было выяснено какие компоненты исходного потенциального сырья наиболее рационально использовать для получения цетаноповышающей присадки путем их нитрования по следующей реакции:



В КОБСе содержится около 50 % масс. первичных спиртов, которые при действии окислителей превращаются в карбоновые кислоты, в результате взаимодействия карбоновых кислот со спиртами в кислой среде образуются сложные эфиры по следующей реакции:



Подробно проанализирован механизм превращения первичных спиртов в карбоновую кислоту с последующей реакцией этерификацией с образованием сложного эфира.

В этом многостадийном химическом процессе реализуется как свободно-радикальный механизм в органической фазе, так и катионный механизм в неорганической фазе (катализатор - серная кислота).

Детально проанализировано влияние числа атомов углерода в спирте на процесс нитрования, влияние числа атомов углерода в нитросоединениях на цетановое число, сопоставлены скорости реакции нитрования спиртов и эфиров, оценено влияние алкилнитратов и спиртов на смазывающую способность дизельного топлива.

Поскольку известно, что продукты нитрования алифатических спиртов негативно влияют на величину скорректированного диаметра пятна износа



дизельного топлива (СДПИ), были определены значения СДПИ при добавлении ряда алифатических спиртов к дизельному топливу (рисунок 1).

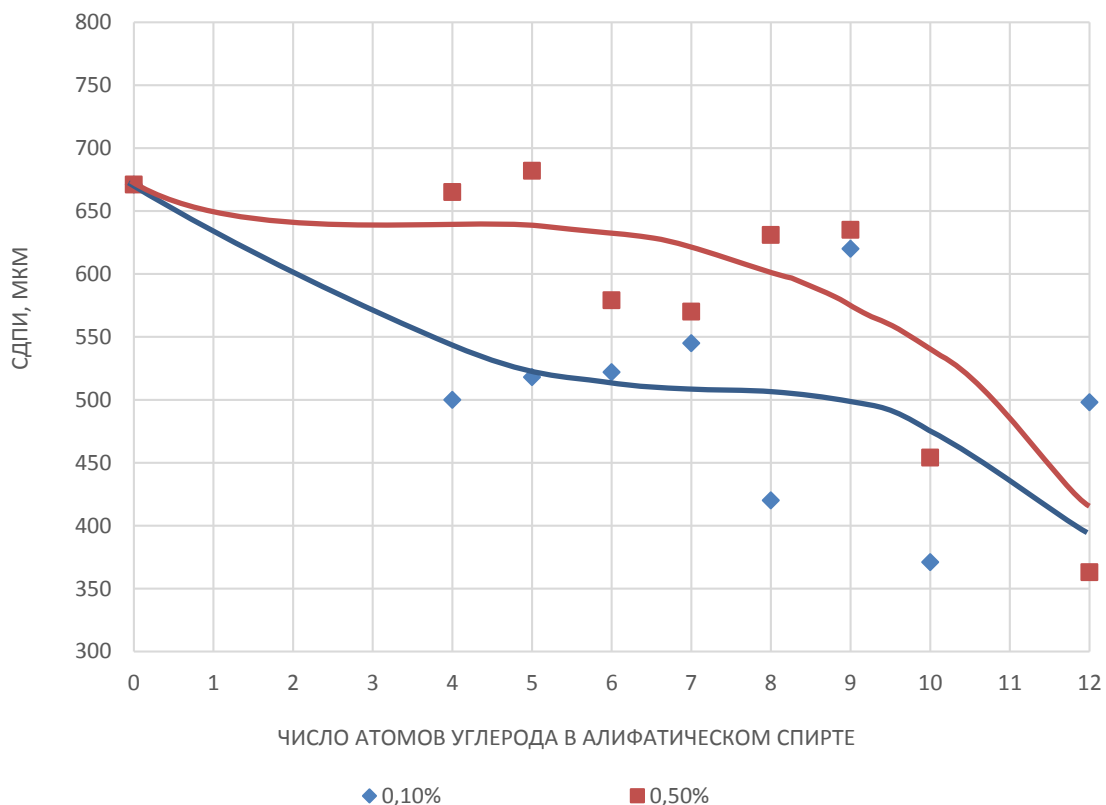


Рисунок 1 – Влияние алифатических спиртов на СДПИ

С увеличением количества атомов углерода в спирте наблюдается снижение СДПИ, особенно у алифатических спиртов  $C_8$  и выше.

На рисунке 1 приведено влияние числа атомов углерода алифатического спирта на скорректированный диаметр пятна износа. С увеличением количества атомов углерода в спирте (молекулярная масса) наблюдается снижение СДПИ. Наиболее существенное изменение выявлено у алифатических спиртов  $C_8$  и выше. В связи с этим, предложено исходный КОБС разделить на две фракции: низкокипящую и высококипящую. При этом низкокипящую фракцию, содержащую спирты с числом атомов углерода от 4 до 8, с низкими противоизносными свойствами целесообразно подвергать нитрованию с дальнейшим получением цетаноповышающей присадки, а высококипящую фракцию с числом атомов углерода от 9 и более использовать

непосредственно в качестве противоизносной присадки; границей деления КОБС на две фракции является температура 195°C, таким образом, мы рассматриваем фракцию КОБС нк-195°C как низкокипящую фракцию, служащую сырьем процесса нитрования с последующим получением цетаноповышающей присадки, а фракцию 195°C-кк предлагается использовать в качестве противоизносной присадки. Это позволяет полностью утилизировать кубовый остаток производства бутиловых спиртов с получением двух видов присадок для дизельного топлива.

Ряд экспериментов по нитрованию как исходного КОБС, так и фракций, выделенных из КОБС 158-184°C, нк-195°C, а также с индивидуальными 2-этилгексанолам и тридеканом показал, что для интенсификации нитрования целесообразно добавлять серную кислоту. Рекомендуется следующий технологический режим синтеза цетаноповышающей присадки: нитрование фракции нк-195°C КОБС проводится при интенсивном перемешивании реакционной смеси в течение 1,0-1,5 часов при температуре 0-8 °C и при соотношении сырья к азотной (58,8%) и серной (93,3%) кислотам соответственно 1:0,6:0,8. Ввод серной кислоты в систему обеспечивает диссоциацию азотной кислоты, протонируя по гидроксильной группе молекулы азотной кислоты, при этом смещается равновесие в реакции  $\text{HNO}_3 + \text{H}^+ = \text{NO}_2^+ + \text{H}_2\text{O}$  вправо и содержание нитроний-иона в таких смесях значительно выше, чем в чистой азотной кислоте. Полученный продукты нитрования подвергают промывке и нейтрализации для удаления отработанных кислот.

Состав полученной цетаноповышающей присадки определялся методами ИК-спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии (таблица 3, рисунки 2-3). Определены физико-химические показатели качества разработанной цетаноповышающей присадки: плотность присадки при 20 °C составляет от 910 до 945 кг/м<sup>3</sup>, кинематическая вязкость при 20 °C – от 2,10 до 3,07 мм<sup>2</sup>/с, температура вспышки, определяемая в закрытом тигле выше 77 °C.

Таблица 3 – Компонентный состав разработанной присадки

Наименование компонента	Содержание, % масс.
кетоны	13,57
спирты	2,97
нитроспирты	4,60
эфиры азотной кислоты	18,28
сложные эфиры	22,37
алкилнитраты	3,05
алканы	15,04
другие компоненты	7,12
непрореагировавшие компоненты	12,00
<b>Итого:</b>	<b>100,00</b>

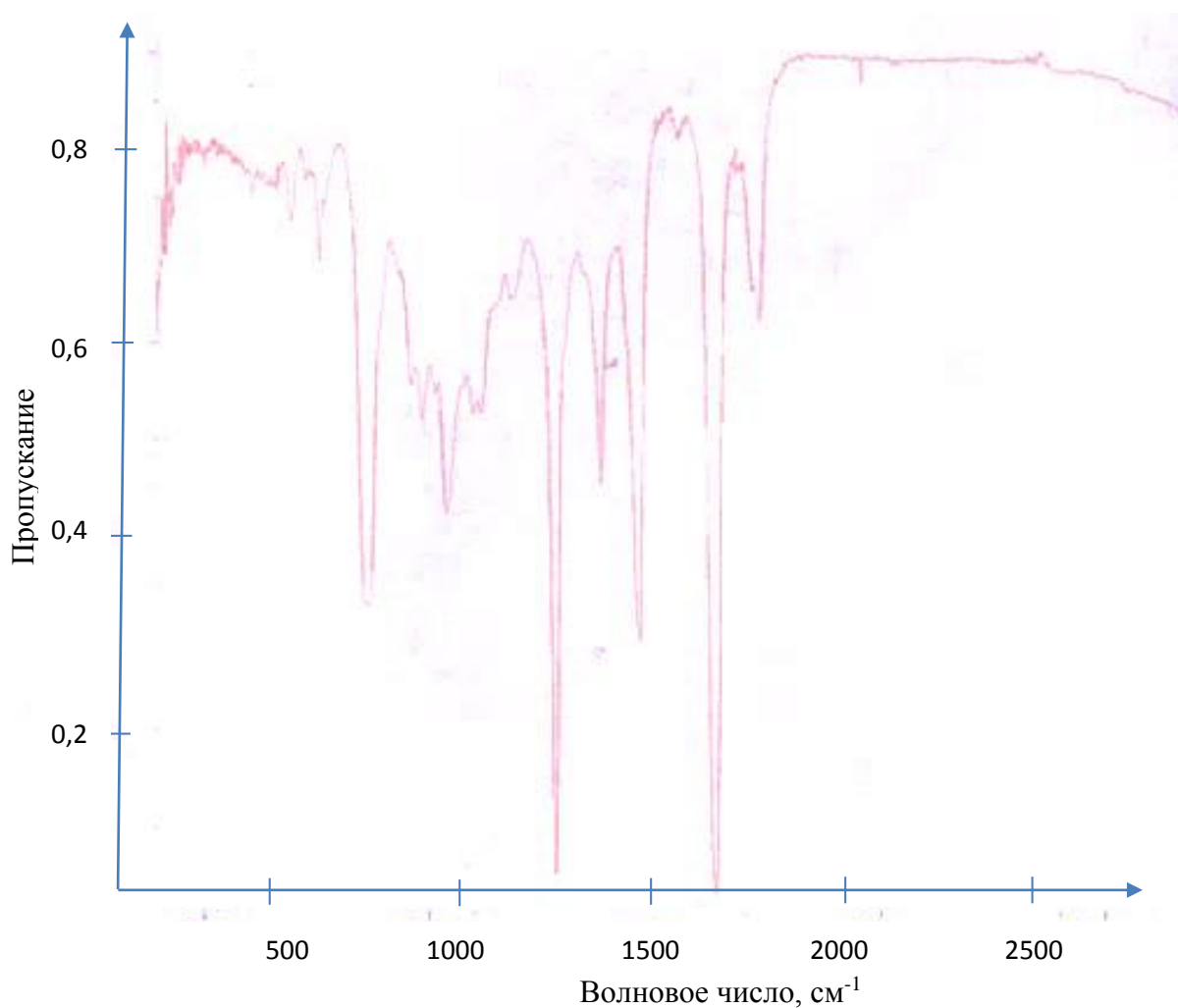


Рисунок 2 – ИК-спектр разработанной цетаноповышающей присадки

В ИК-спектре разработанной цетаноповышающей присадки, также, как и в ИК-спектрах других цетаноповышающих присадок находятся

интенсивные полосы поглощения при 1260 и 1615  $\text{см}^{-1}$ , соответствующим группам O-NO<sub>2</sub> (рисунок 2). Хранение образца полученной присадки в течении полутора лет при 20°C показало, что полученный продукт нитрования является стабильным.

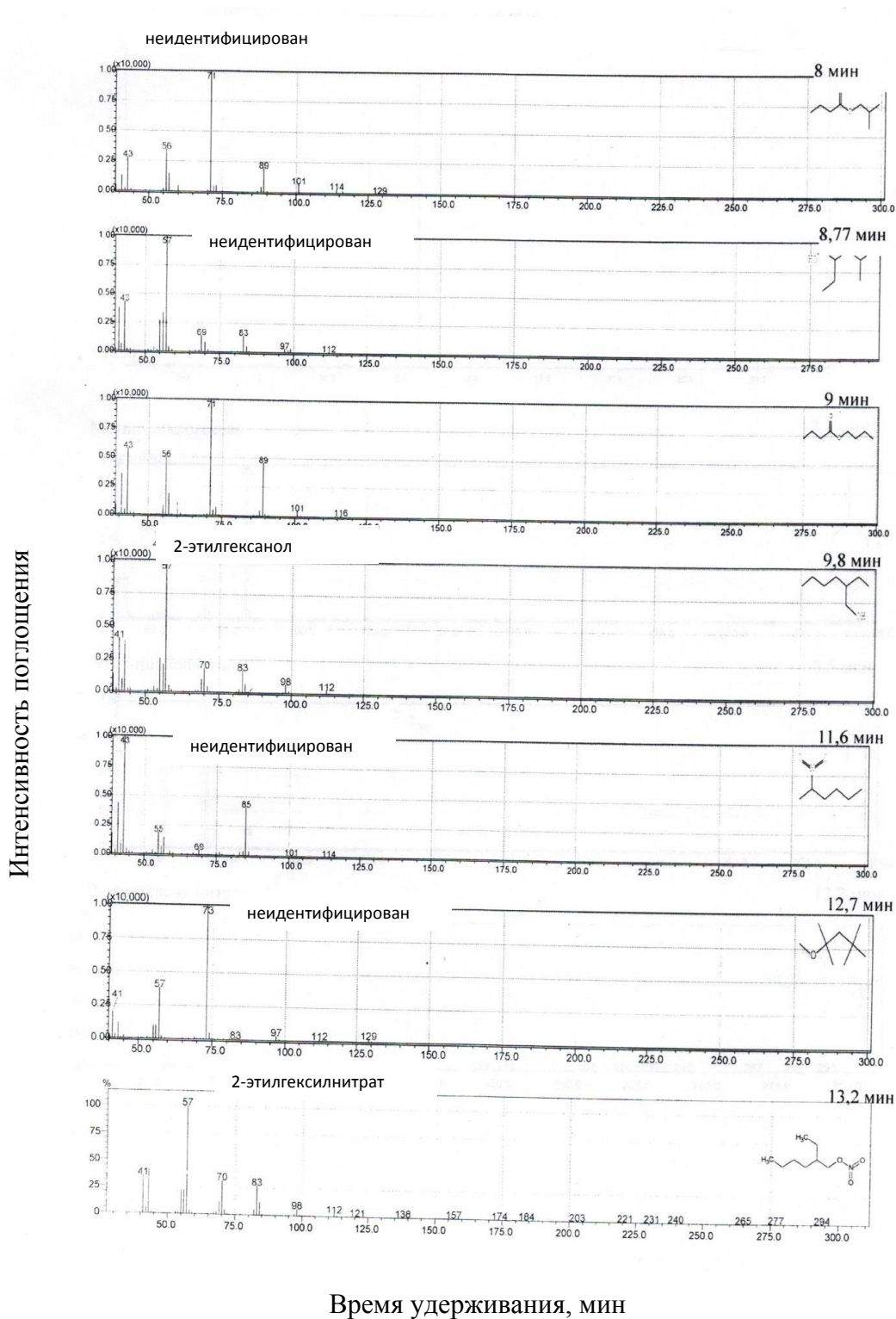


Рисунок 3 – Расшифровка компонентов хромато-масс-спектра продукта нитрования фракции нк-195°C КОБС

Сопоставительный анализ отечественной цетаноповышающей присадки «АддиТОП Ц», продуктов нитрования 2-этилгексанола и полученного нами продукта нитрования фракции нк-195°С КОБС на хромато-масс-спектрометре (рисунок 3) позволили выделить характерные компоненты, входящие в состав исследуемых веществ. В частности, при времени удерживании равном 3,3 мин., 3,5 мин., 9,8 мин. и 13,2 мин идентифицируются соответственно пики метилциклогексана, этилциклопентана, 2-этилгексанола и 2-этилгексилнитрата.

В **четвертой** главе проанализировано влияние семи зарубежных цетаноповышающих присадок и разработанной присадки на показатели качества гидроочищенного дизельного топлива ОАО «Газпром нефтехим Салават».

Проведенные исследования по влиянию цетаноповышающих присадок семи зарубежных производителей (образцы 1-7) и разработанной присадки ЦПП на показатели качества гидроочищенного дизельного топлива ОАО «Газпром нефтехим Салават» показали существенные изменения по значению цетанового числа. В связи с этим, нами были обобщены экспериментально полученные данные по влиянию образцов присадок № 1-7 зарубежных производителей и разработанной цетаноповышающей присадки ЦПП на цетановые числа гидроочищенного дизельного топлива ОАО «Газпром нефтехим Салават». Результаты исследований, представленные на рисунках 4 и 5, показали, что при введении в гидроочищенное дизельное топливо образцов присадок в количестве 0,1-0,3 % масс. происходит увеличение цетанового числа на 2-3 ед. по отношению к исходному топливу.

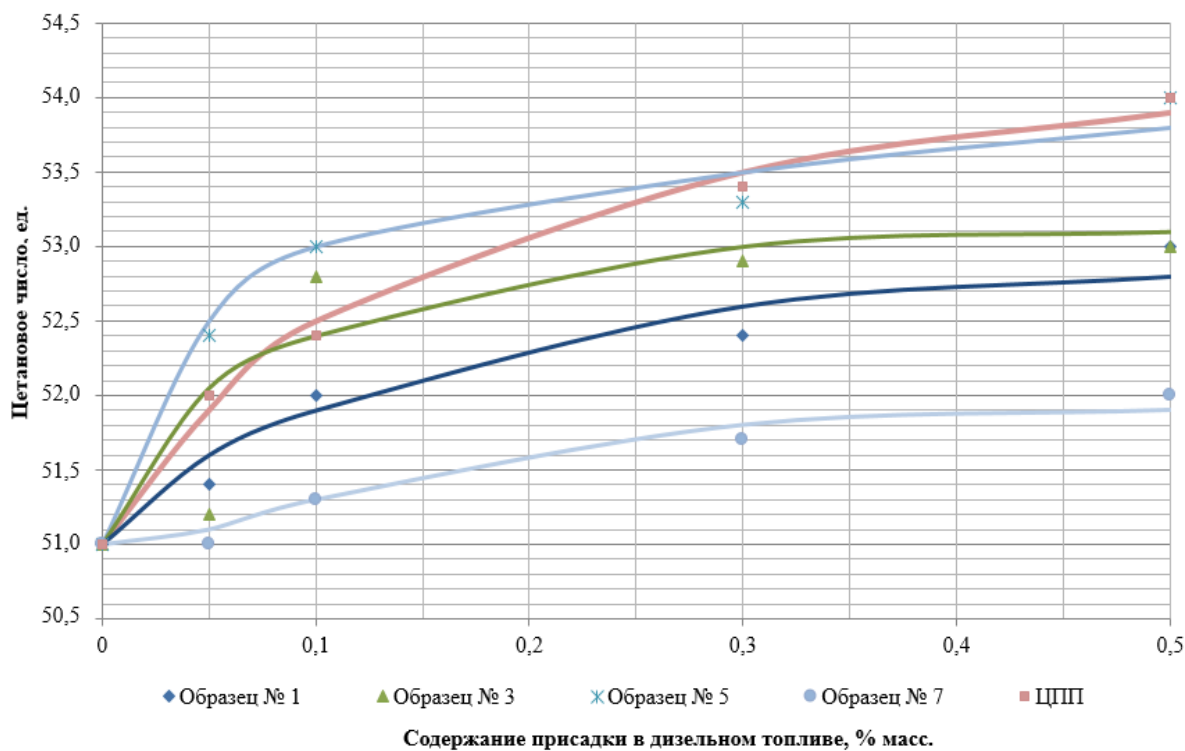


Рисунок 4 – Зависимость цетанового числа от содержания присадок в дизельном топливе

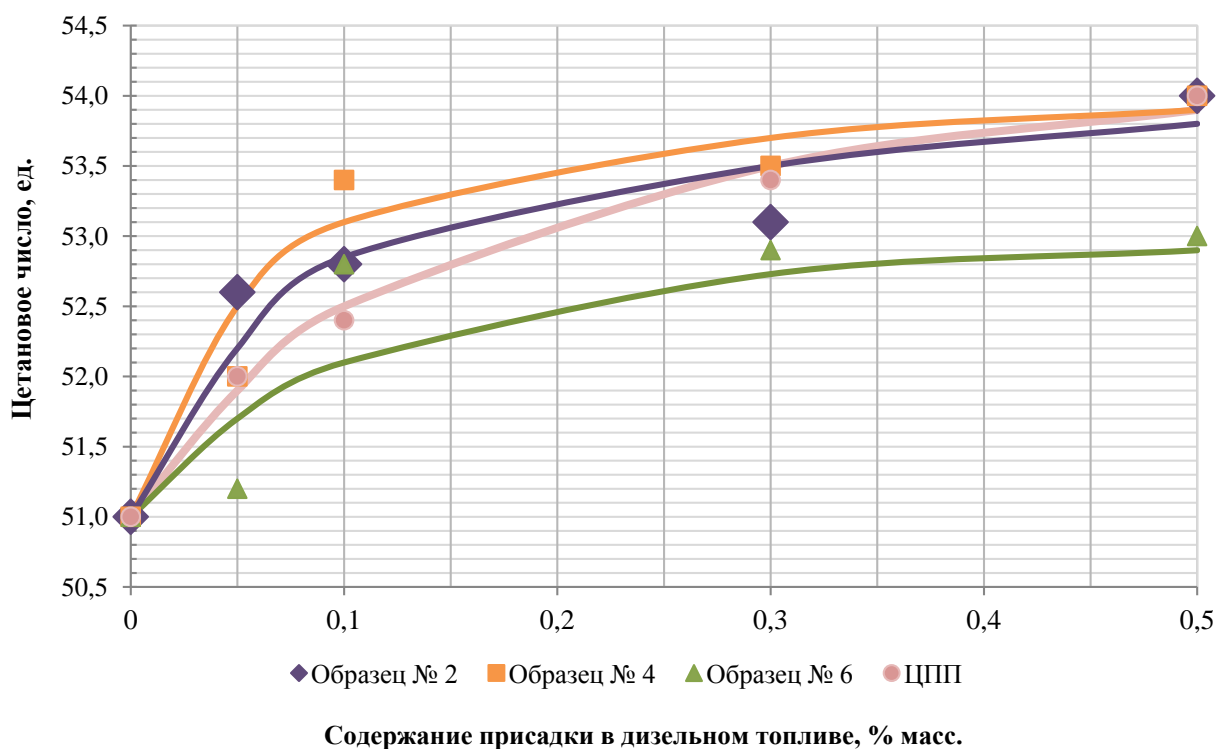
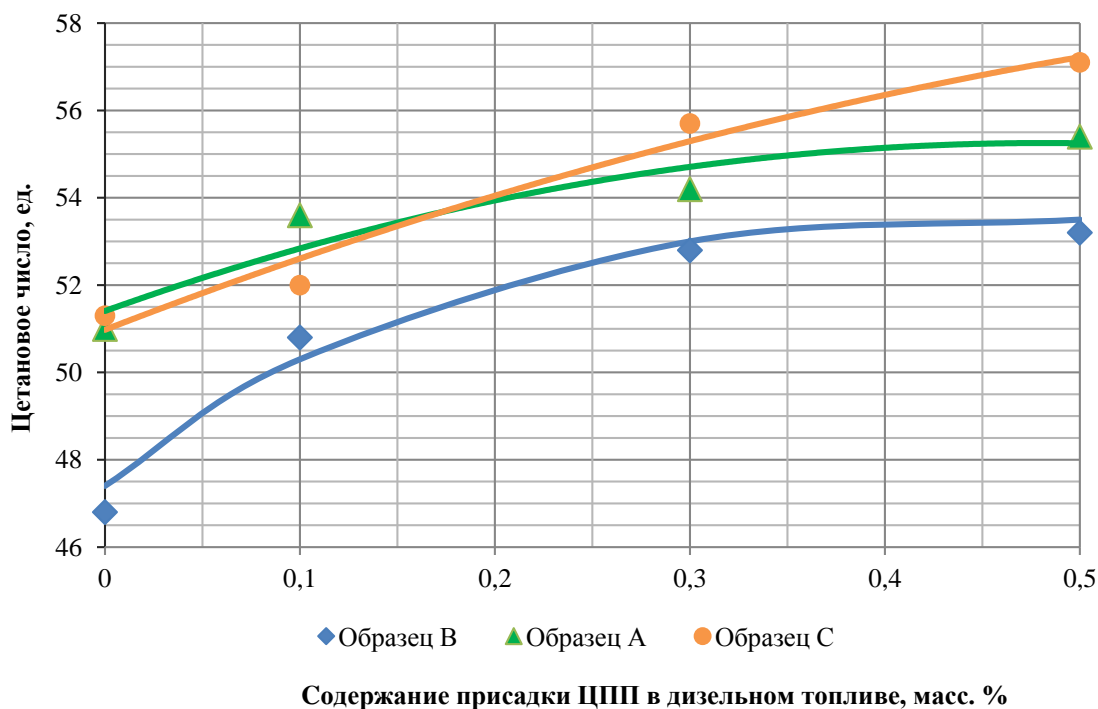


Рисунок 5 – Зависимость цетанового числа от содержания присадок в дизельном топливе

Дальнейшее увеличение концентрации присадки в дизельном топливе малоэффективна. Разработанная присадка ЦПП в данном диапазоне концентрации не только не уступает по эффективности исследуемым цетаноповышающим присадкам зарубежных производителей, но и превосходит их особенно в диапазоне концентрации 0,1-0,5 % масс. Так, при концентрации 0,1 % масс. присадки ЦПП в дизельном топливе значение цетанового числа составляет 52,4 ед., повышаясь при этом на 1,4 ед.

Также было изучено влияние разработанной цетаноповышающей присадки ЦПП на цетановое число гидроочищенных дизельных топлив (ДТ) производств ОАО «Газпром нефтехим Салават», филиала АНК ОАО «Башнефть» «Башнефть-Уфанефтехим» и ОАО «Саратовский НПЗ», несколько отличающихся по качеству. Результаты исследований влияния разработанной присадки на цетановое число дизельного топлива различных производств приведены на рисунке 6.



Образец А – ДТ ОАО «Газпром нефтехим Салават» и ЦПП;  
 образец В – ДТ филиала АНК ОАО «Башнефть» «Башнефть-Уфанефтехим» и ЦПП;  
 образец С – ДТ ОАО «Саратовский НПЗ» и ЦПП.

Рисунок 6 – Зависимость цетанового числа от содержания присадок в дизельном топливе

Из рисунка 6 видно, что присадка ЦПП положительно проявила себя на всех трех образцах дизельного топлива. Характерно, что интенсивность воздействия ЦПП на качество ДТ при прочих равных условиях тем выше, чем ниже цетановое число базового дизельного топлива (рисунок 7).

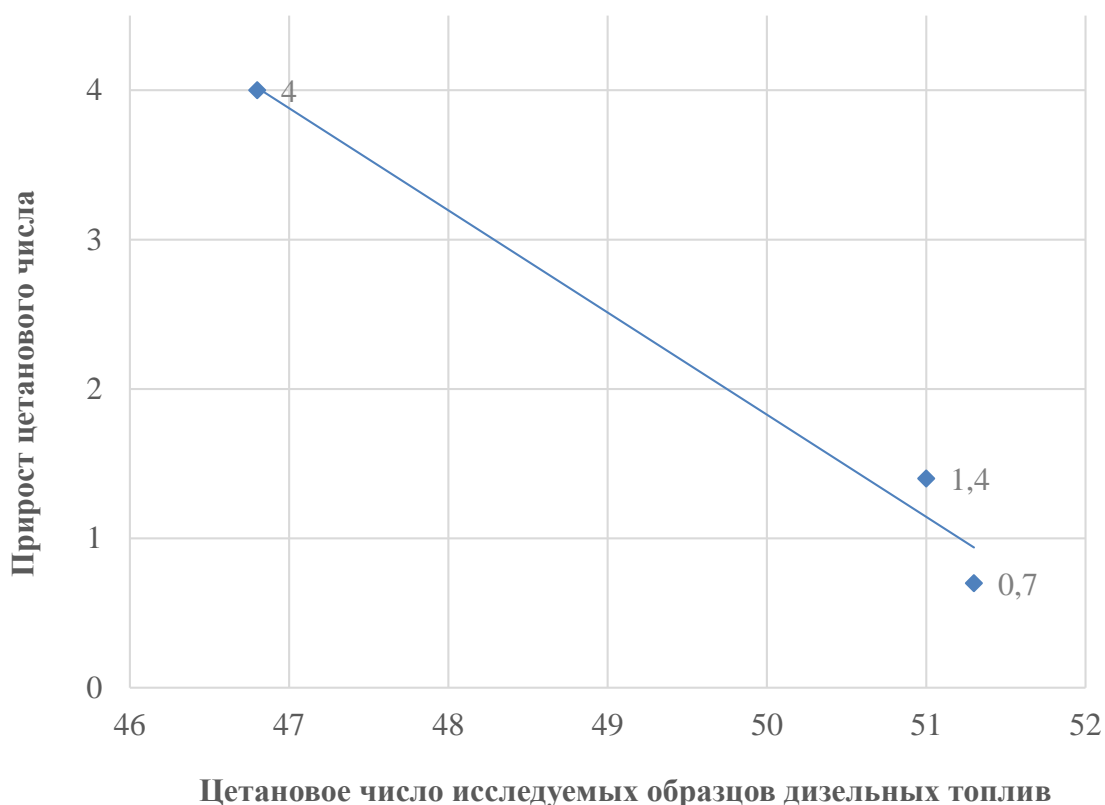
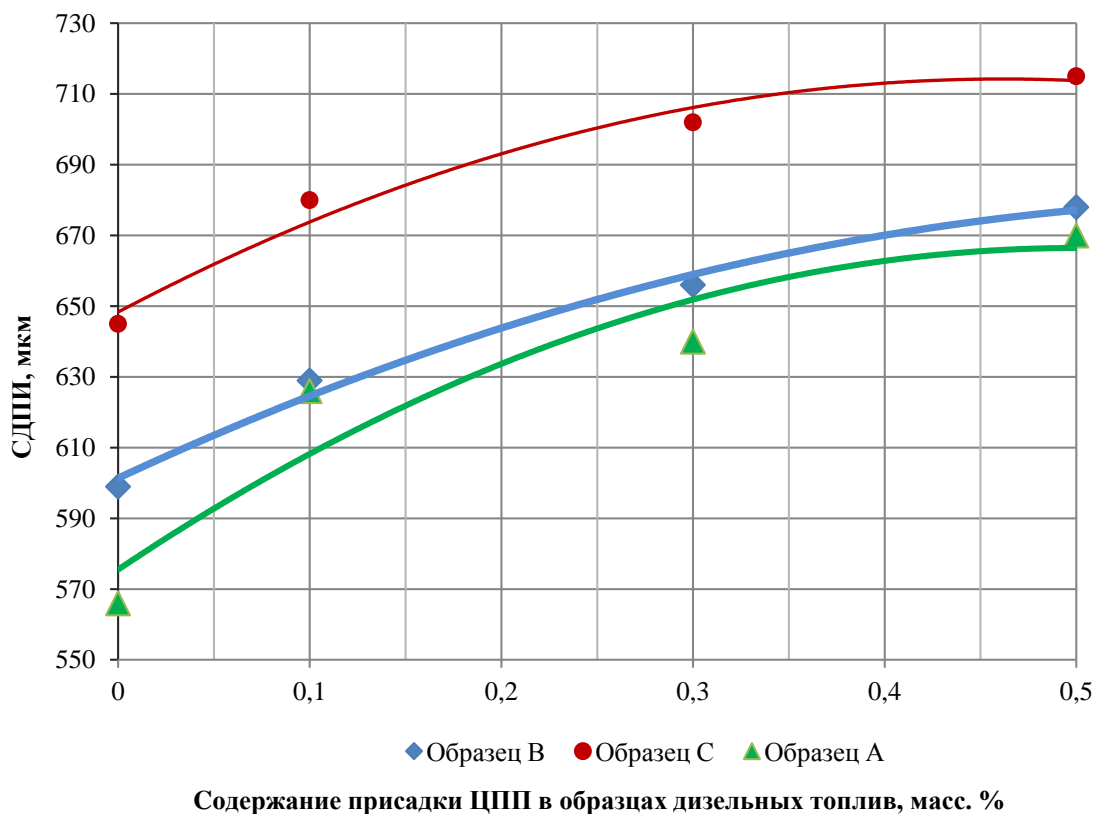


Рисунок 7 – Зависимость прироста цетанового числа при добавке ЦПП (0,1% масс.) от цетанового числа базового дизельного топлива

Исследования некоторых физико-химических свойств синтезированной цетаноповышающей присадки ЦПП на дизельных топливах производств ОАО «Газпром нефтехим Салават», филиала АНК ОАО «Башнефть» «Башнефть-Уфанефтехим» и ОАО «Саратовский НПЗ» показали, что введение разработанной присадки в дизельные топлива не влияет на их качество и отвечает требованиям Технического регламента и Европейского Стандарта EN 590, за исключением смазывающей способности дизельного топлива, о чем свидетельствует, как и ожидалось, повышение



скорректированного диаметра пятна износа на 13-18 % (рисунок 8), например, при содержании 0,1 % масс. разработанной присадки увеличение скорректированного диаметра пятна износа составляет 5-10 % относительных.



Образец А – ДТ ОАО «Газпром нефтехим Салават» и ЦПП;  
образец В – ДТ филиала АНК ОАО «Башнефть» «Башнефть-Уфанефтехим» и ЦПП;  
образец С – ДТ ОАО «Саратовский НПЗ» и ЦПП

Рисунок 8 – Зависимость скорректированного диаметра пятна износа от содержания присадки в дизельных топливах

Таким образом, дозировку присадки ЦПП необходимо осуществить с учетом требуемого уровня повышения цетанового числа и допустимого снижения скорректированного диаметра пятна износа.

В диссертационной работе также было рассмотрено влияние использования фракции 195 °С-кк КОБС, состоящей из 70 % сложных эфиров и 25 % спиртов, на противоизносные свойства дизельного топлива установки Л-24/7 филиала АНК ОАО «Башнефть» «Башнефть-Уфанефтехим». Данное дизельное топливо характеризуется низким содержанием серы (7 ppm).

Опыты показали (рисунок 9), что введение дополнительно получаемой противоизносной присадки в дизельное топливо обеспечивает снижение величины СДПИ, при этом наиболее эффективно введение противоизносной присадки в количестве 0,5 % масс., дальнейшее увеличение концентрации противоизносной присадки менее существенно, при этом введение в дизельное топливо 1,0 % масс. противоизносной присадки позволяет уменьшить скорректированный диаметр пятна износа исходного дизельного топлива на 30 % и обеспечивать соответствие его Европейским стандартам.

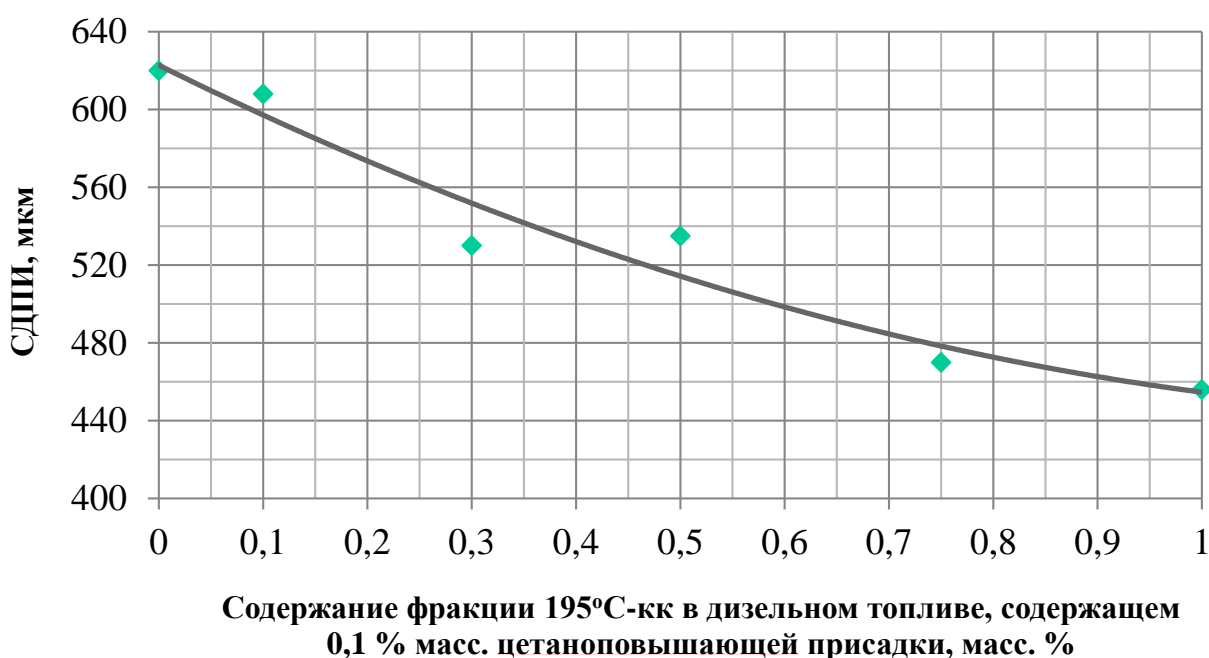


Рисунок 9 – Зависимость СДПИ от содержания фракции 195 °С-кк в дизельном топливе, содержащем 0,1 % масс. ЦПП

**В пятой главе** рассмотрена технология производства цетаноповышающей и противоизносной присадок, которая может быть реализована на установке, схема которой представлена на рисунке 10.

Схема установки производства присадок полунепрерывного действия состоит из трех блоков: блок подготовки сырья, проводимый непрерывным способом, блок получения нитрующей смеси и блоки синтеза и промывки цетаноповышающей присадки, которые являются периодическими. Выполнен расчет материального баланса установки производительностью 16 тыс. тонн в

год по перерабатываемому КОБС и технологический расчет основного аппарата непрерывного действия – ректификационной колонны.

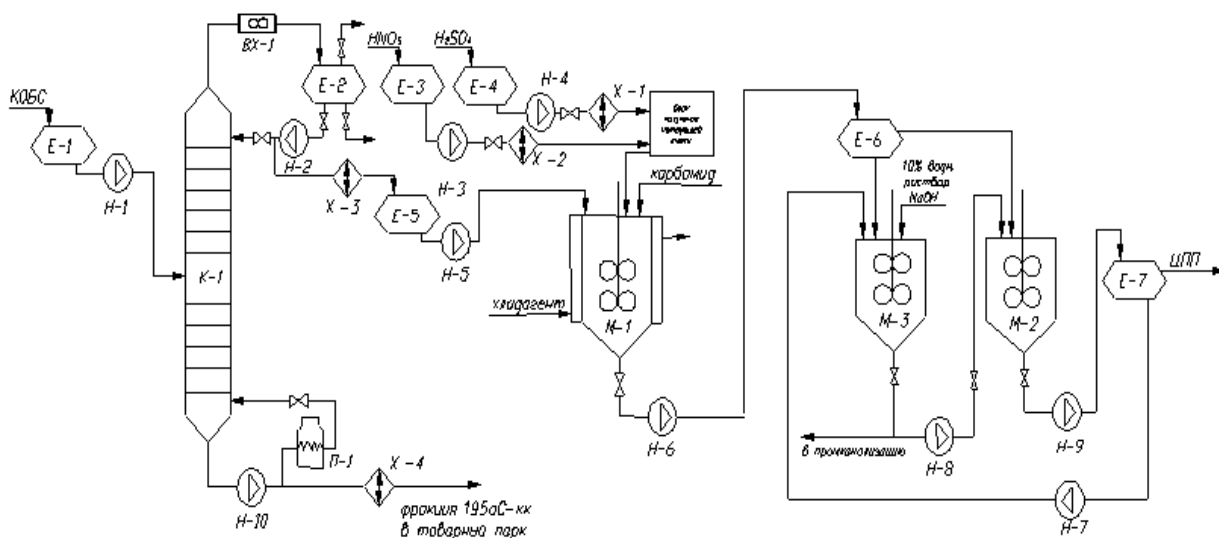


Рисунок 10 - Принципиальная технологическая схема установки производства присадки

К-1 – атмосферная ректификационная колонна; М-1,2,3 – реакторы с мешалкой, Н-1÷10 – дозировочные насосы; ВХ-1 – воздушный холодильник; П-1 – подогреватели; Х-1÷4 – холодильники; Е-1÷7 – емкости

В этой главе также приведены данные, позволяющие приблизительно рассчитать себестоимость получаемых присадок. Себестоимость цетаноповышающей и противоизносной присадок составляет соответственно 48 и 40 тыс. руб. за тонну, что позволяет считать разработанный процесс получения присадок высокоэффективным и конкурентоспособным не только по отношению к зарубежным присадкам (190-260 тыс. руб./т), но и отечественным присадкам (130-150 тыс. руб.), выпускаемым в недостаточном количестве; ожидаемый экономический эффект составляет 1,16 млрд. руб. в год.

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1 В результате анализа компонентного состава кубового остатка производства бутиловых спиртов (КОБС) установлено, что низкокипящая фракция (нк-195 °С) остатка после нитрования может служить цетаноповышающей присадкой, а высококипящая фракция (195°С-кк) может без дополнительной переработки использоваться как противоизносная присадка для дизельного топлива.

2 Разработана низкотемпературная технология получения цетаноповышающей присадки на основе нитрования доступного сырья (фракция нк-195 °С КОБС) с определением оптимальных значений технологических параметров, позволяющих получать целевой продукт с цетаноповышающими свойствами в качестве присадки к дизельным топливам: температура процесса 0-8 °С, продолжительность нитрования 1-1,5 часа, исходный состав реакционной среды – фракция нк-195 °С КОБС: 58,8 % азотная кислота: 93,3 % серная кислота составляет 1,0:0,6:0,8. В качестве ингибитора окислительных реакций используется гранулированный карбамид.

3 Исследование эффективности разработанной присадки на показатели качества гидроочищенных дизельных топлив ОАО «Газпром нефтехим Салават», филиала АНК ОАО «Башнефть» «Башнефть-Уфанефтехим» и ОАО «Саратовский НПЗ» показало, что цетаноповышающая присадка позволяет увеличить цетановое число дизельного топлива на 4-7 пунктов.

4 Исследование эффективности противоизносной присадки показало, что величина скорректированного диаметра пятна износа дизельного топлива снижается на 30 %.

5 Рекомендуется вводить в состав дизельного топлива цетаноповышающие и противоизносные присадки в количестве 0,1-0,3 % масс.

6 Выполнена сравнительная характеристика эффективности разработанной и зарубежных цетаноповышающих присадок, показавшая, что

синтезированная присадка по эффективности не уступает зарубежным аналогам.

7 При переработке 16 тыс. тонн в год КОБС с получением 8800 т цетаноповышающей присадки и 5200 т противоизносной присадки возможно получение годового экономического эффекта 1,16 млрд. руб. в год за счет импортозамещения ассортимента присадок для дизельных топлив.

### **По материалам диссертации опубликованы следующие работы:**

1. Пат. 2525552 Рос. Федерация: МПК C10L 1/22, C10L 10/12, C10K 1/00, C07C 203/04; Присадка для повышения цетанового числа дизельного топлива и способ ее получения / Минибаева Л.К., Баулин О.А., Рахимов М.Н., Усманов Р.Р., Янышев В.В. / Заявитель и патентообладатель Уф. гос. нефт. техн. ун-т. - № 2013115608/04; заявл. 05.04.2013; опубл. 20.08.2014, Бюл. № 23. – 6 с.

2. Пат. 2538608 Рос. Федерация: МПК C10L 1/08, C10L 10/12, C10L 1/14; Топливная композиция / Минибаева Л.К., Баулин О.А., Рахимов М.Н., Усманов Р.Р., Янышев В.В. / Заявитель и патентообладатель Уф. гос. нефт. техн. ун-т. - № 2013142119/04; заявл. 13.09.2013; опубл. 10.01.2015, Бюл. № 1. – 6 с.

3. Minibaeva L.K., Usmanov R.R., Baulin O.A., Rahimov M.N. «Production methods of diesel fuel with the improved ecological properties on JSC “Salavatnefteorgsintez”» // Oil and gas business. Electronic scientific edition. [http://www.ogbus.ru/authors/Usmanov/Usmanov\\_1.pdf](http://www.ogbus.ru/authors/Usmanov/Usmanov_1.pdf).

4. Минибаева Л.К. Влияние присадок Clariant Dodicet 5073, Innospec CI 0801, Infineum Zenteum R 668 на показатели качества дизельного топлива / Минибаева Л.К., Усманов Р.Р., Баулин О.А., Рахимов М.Н. // Нефтегазовое дело, 2011. – Т. 9. – № 1. – С. 97-100.

5. Минибаева Л.К. Влияние присадок Kerobrisol EHN, Hitec 4103W, Total RV 100 на показатели качества дизельного топлива / Минибаева Л.К., Усманов

Р.Р., Баулин О.А., Рахимов М.Н. // Башкирский химический журнал, 2011. – Т.18. – № 2. – С. 102-105.

6. Минибаева Л.К. Исследования эффективности промоторов воспламенения на показатели качества дизельного топлив / Минибаева Л.К., Усманов Р.Р., Ахмедзянов Д.А, Баулин О.А. // Башкирский химический журнал, 2012. – Т. 19. – № 1. – С. 149-153.

7. Минибаева Л.К. Промотор воспламенения дизельных топлив на основе алкилнитратов / Минибаева Л.К., Усманов Р.Р., Ахмедзянов Д.А, Баулин О.А. // Мир нефтепродуктов, 2012. – № 4. – С. 24-26.

8. Минибаева Л.К. Синтез промоторов воспламенения для дизельных топлив / Минибаева Л.К., Усманов Р.Р., Баулин О.А., Рахимов М.Н. // Мировое сообщество: проблемы и пути решения, 2009. - № 26. - С. 17-19.

9. Минибаева Л.К. Синтез присадок для дизельных топлив / Минибаева Л.К., Усманов Р.Р., Баулин О.А. // Актуальные проблемы науки и техники: тез. докл. I Всероссийской конференции молодых ученых. – Уфа: Нефтегазовое дело, 2009. – С.100-101.

10. Минибаева Л.К. Ассортимент присадок к дизельным топливам / Минибаева Л.К., Усманов Р.Р., Баулин О.А. // Мировое сообщество: проблемы и пути решения, 2010. - № 28. - С. 30-40.

11. Минибаева Л.К. Влияние присадок Basf Kerobrisol EHN и Afton Chemical Nitec 4103 W на показатели качества дизельного топлива / Минибаева Л.К., Ахметьянова Г.Р., Ю.В. Карманова, Усманов Р.Р., Баулин О.А. // Экологические проблемы нефтедобычи: тез. докл. всероссийской научной конференции. – Уфа: Изд-во Нефтегазовое дело, 2010. – С. 263-264.

12. Минибаева Л.К. Применение широких топливных фракций газоконденсатных месторождений в качестве дизельных топлив / Минибаева Л.К., Осинская К.Ю., Антипов П.В., Баулин О.А. // Актуальные проблемы науки и техники: тез. докл. II всероссийской конференции молодых ученых. – Уфа: Нефтегазовое дело, 2010. – Т.1. – С. 84-85.

13. Минибаева Л.К. Присадки к дизельным топливам на основе побочных продуктов нефтехимических производств ОАО «Газпром нефтехим Салават» / Минибаева Л.К., Манзуллина Л.И., Баулин О.А. // 62-ая научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ: тез. докл. конференции. – Уфа. - 2011. – С. 85.

14. Минибаева Л.К. Разработка промотора воспламенения нитрованием высокомолекулярного продукта процесса гидроформилирования пропилена / Минибаева Л.К., Осинская К.Ю., Рахимов М.Н., Баулин О.А. // Нефтегазопереработка – 2011: тез. докл. международной научно-практической конференции. – Уфа, ГУП ИНХП РБ, 2011. - С. 79.

15. Минибаева Л.К. Design of ignition promoter by nitration of high-molecular product of propylene hydroformylation process / Минибаева Л.К., Усманов Р.Р., Баулин О.А., Манзуллина Л.И., Рахимов М.Н. // 8<sup>ой</sup> Международный Молодёжный Нефтегазовый Форум: тез. докл. научно-практической конференции. – Алматы. - 2011. - С. 202-203.

16. Минибаева Л.К. Присадки к дизельным топливам на основе побочных продуктов нефтехимических производств ОАО «Газпром нефтехим Салават» / Минибаева Л.К., Усманов Р.Р., Манзуллина Л.И., Осинская К.Ю., Колбин В.А, Баулин О.А. // VII Международная научная конференция, посвященная 20-летию независимости Республики Казахстан «Молодежь и наука: реальность и будущее»: тез. докл. VII Международной научной конференции. – Актюбинск. - 2011. - С. 56-57.

17. Минибаева Л.К., Ахметьянова Г.Р., Карманова Ю.В., Усманов Р.Р., Баулин О.А. Влияние присадок Basf Kerobrizzol EHN и Afton Chemical Hitec 4103 W на показатели качества дизельного топлива // Актуальные проблемы науки и техники: тез. докл. II Международной научной конференции молодых ученых / УГНТУ. – Уфа. - 2010. - С. 263-264.

18. Минибаева Л.К. Исследование влияния присадки Миксент 2000 на показатели качества дизельного топлива ОАО «Газпром нефтехим Салават» / Минибаева Л.К., Апканиева О.В., Усманов Р.Р., Баулин О.А. // Актуальные проблемы науки и техники: тез. докл. III Международной научно-практической конференции молодых ученых, посвященной году химии. – Уфа: Изд-во Нефтегазовое дело, 2011. – С. 207-209

19. Минибаева Л.К. Исследование влияния содержания присадок в глубоочищенном дизельном топливе на его экологические показатели / Минибаева Л.К., Осинская К.Ю., Баулин О.А. // 63-я научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых: тез. докл. конференции / УГНТУ. – Уфа. - 2012, с. 10-12.

20. Минибаева Л.К. Синтез промотора воспламенения дизельных топлив из побочных продуктов нефтехимических производств / Минибаева Л.К., Янышев В.В., Усманов Р.Р., Ахмедзянов Д.А., Баулин О.А. // Мировое сообщество: проблемы и пути решения, 2013. – № 32. – С. 44-45.

21. Минибаева Л.К. Использование побочных продуктов нефтехимических производств в качестве сырья для получения цетаноповышающей присадки для дизельных топлив / Минибаева Л.К., Янышев В.В., Усманов Р.Р., Баулин О.А. // X Международный молодежный нефтегазовый форум: тез. докл. научно-практической конференции – Алматы, КазНТУ. - 2013. – С. 143-144

22. Минибаева Л.К. The Use of Petrochemical Co-products as the Initial Material in Diesel Fuel Additions Sythesis / Минибаева Л.К., Янышев В.В., Усманов Р.Р., Баулин О.А. // X-th International Youth Oil & Gas Forum. Abstracts, Almaty, 2013. – pp. 134-135.

23. Минибаева Л.К. Влияние фракции кубового остатка ректификации бутиловых спиртов на смазывающую способность дизельного топлива / Минибаева Л.К., Алипов Д.Е., Янышев В.В., Усманов Р.Р., Баулин О.А // 64-я научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых: тез. докл. конференции / УГНТУ. – Уфа. - 2013. – С. 99-101.