

На правах рукописи



НИГМАТУЛЛИН ВИЛЬ РИШАТОВИЧ

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЙ ПРОИЗВОДСТВА СМАЗОЧНЫХ
МАТЕРИАЛОВ И НЕФТЯНЫХ ПЛАСТИФИКАТОРОВ ОКИСЛЕНИЕМ
СЕРАОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ МАСЛЯНЫХ ФРАКЦИЙ**

2.6.12. – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Уфа – 2024

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (ФГБОУ ВО «УГНТУ»)

Научный консультант: доктор технических наук, профессор
Теляшев Эльшад Гумерович

Официальные оппоненты: **Тыщенко Владимир Александрович**
доктор технических наук, доцент
ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» / заведующий кафедрой «Химическая технология переработки нефти и газа»

Агаев Славик Гамид оглы
доктор технических наук, профессор
ФГБОУ ВО «Тюменский индустриальный университет» /
главный научный сотрудник кафедры переработки нефти
и газа

Талипов Рифкат Фаатович
доктор химических наук, профессор
ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и
технологий» / заведующий кафедрой органической и
биоорганической химии

Ведущая организация: АО «Средневолжский научно-исследовательский институт по нефтепереработке»

Защита диссертационной работы состоится «16» октября 2024 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 www.rusoil.net.

Автореферат разослан _____ 2024 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Бадикова Альбина Дарисовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Практически во всех нефтях присутствуют сераорганические соединения, их концентрация составляет от сотых долей до 14 %. В общем балансе добываемых в России нефтей доля сернистых и высокосернистых составляет две трети.

Ужесточение требований к содержанию серы и ароматических углеводородов в нефтепродуктах способствует разработке новых технологий очистки углеводородного сырья от азотистых и сераорганических соединений, полициклических ароматических углеводородов (ПАУ).

Так, в маслах II-III групп по классификации американского института нефти (API) содержание серы ограничено 0,03 % масс.

Наряду с маслами всё более жесткие экологические требования по содержанию ПАУ предъявляются к технологическим маслам (нефтяные пластификаторы, масла-мягчители, нефтяные ароматические масла) для каучука и резин, которые в соответствии с Директивой 76/769/ЕЕС, при содержании в них более 2,9 % масс. ПАУ не могут предлагаться на рынке и использоваться в шинной промышленности.

Проблема рациональной переработки нефти и оптимизации качества нефтепродуктов складывается из решения трёх задач:

- получение топлив, базовых масел, нефтяных пластификаторов и других нефтепродуктов оптимального химического состава с минимальным содержанием сераорганических соединений и ПАУ;
- выделение и квалифицированное использование гетероатомных компонентов нефти;
- использование присадок разного функционального действия для улучшения эксплуатационных свойств топлив, масел и нефтяных пластификаторов.

С целью соответствия современным требованиям российские НПЗ внедряют в схему производства затратные, как правило, зарубежные процессы гидродесульфуризации, которые разрушают сераорганические соединения масляного сырья с образованием сероводорода из которого на технологических установках производят серу, что увеличивает негативное влияние на экологию.

Увеличение переработки высокосернистых нефтей привело к перепроизводству серы в мире, которой накопилось более 21 млн. тонн. При гидродесульфуризации не все сераорганические соединения, кроме меркаптанов, тиоэфиров и дисульфидов удаляются эффективно, так ароматические, циклические

соединения серы и конденсированные полициклические соединения серы устойчивы к разрушению. Поэтому сегодня становится очевидным, что гидропроцессы на нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ) в их самом современном исполнении имеют недостатки. В США при введении жесткого регламента по содержанию серы в нефтепродуктах капитальный ремонт систем сероочистки в среднем увеличился в 2 раза.

За рубежом компанией Lyondell Chemical Company разработан процесс окислительной десульфуризации дизельного топлива с применением в качестве окислителя гидроперекиси третбутила и в качестве катализатора смеси молибдена с ванадием. Ей также принадлежит разработка процесса окислительной десульфуризации светлых дистиллятов нефти. Процесс основан на изменении полярности соединений серы, которые в дальнейшем удаляются при помощи адсорбции, либо экстракции. Разработки в данном направлении также ведутся и в других странах, включая Японию и Россию.

В свою очередь, разрушаемые сераорганические соединения являются ценным и востребованным сырьём для получения поверхностно-активных веществ, многофункциональных присадок к смазочным материалам, ингибиторов парафиновых отложений и т. д.

Проблемы экологии и существующее положение с производством масел и нефтяных пластификаторов требуют разработки новых технологий обессеривания нефтепродуктов с селективным извлечением сераорганических соединений и удалением ПАУ, легко интегрируемых в действующие процессы НПЗ.

Большой вклад в изучение проблемы переработки нефти, производства масел и нефтяных пластификаторов внесли отечественные ученые Менделеев Д.И., Зелинский Н.Д., Гуревич Л.Г., Черножуков Н.И., Сюняев З.И., Гимаев Р.Н., Теляшев Г.Г., Шарипов А.Х., Ляпина Н.К. и другие, а также многие зарубежные ученые. В их работах отражены результаты, позволяющие решать задачи того времени. Диссертационная работа направлена на продолжение работ по разработке технологий производства смазочных материалов и нефтяных пластификаторов окислением сераорганических соединений масляных фракций, что и обуславливает актуальность данной работы.

Степень разработанности темы

Научные основы технологий производства смазочных материалов и нефтяных пластификаторов заложены в работах Д.И. Менделеева, В.В. Марковникова, Н.П. Петрова, Н.И. Черножукова. А.Н. Переверзева, К.К. Папок, Л.П. Казаковой, З.И. Сюняева, А.З. Биккулова, П.Л. Олькова и ряда других исследователей. Долгие

годы классическая схема получения минеральных масел на нефтеперерабатывающих заводах не менялась и включала в себя процессы: получение масляных дистиллятов; деасфальтизацию гудрона; селективную очистку масляных дистиллятов и деасфальтизата; депарафинизацию рафинатов; контактную очистку депарафинированных масел глиной; компаундирование базовых масел с присадками.

Технологии окислительного обессеривания углеводородного сырья изучены в работах А.Х. Шарипова, Н.К. Ляпиной, Х.Э. Харлампики, А.В. Анисимова.

С увеличением мощности двигателей внутреннего сгорания, компрессоров и др. маслonaполненного оборудования и ужесточением экологических требований по охране окружающей среды требуются дальнейшие исследования и совершенствование технологий получения смазочных материалов и нефтяных пластификаторов.

Соответствие паспорту научной специальности:

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

п. 1 «Общие научные основы и закономерности физико-химической технологии нефти и газа. Молекулярное строение нефти и нефтяных систем, физико-химическая механика нефтяных дисперсных систем, их коллоидно-химические свойства и методы исследования».

п. 5 «Химмотологические аспекты физико-химической технологии нефти и газа».

п. 8. «Разработка новых процессов переработки органических и минеральных веществ твердых горючих ископаемых с целью получения продуктов топливного и нетопливного назначения».

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

Цель работы: *разработка новых технологий получения минеральных масел с низким содержанием серы, экологически чистых нефтяных пластификаторов и современных смазочных материалов с использованием селективного окисления сераорганических соединений масляных дистиллятов и деасфальтизатов в масляном производстве НПЗ.*

Для достижения поставленной цели в диссертационной работе решались следующие задачи:

- анализ существующих методов очистки масляных дистиллятов, нефтяных пластификаторов, деасфальтизаторов от сераорганических соединений и ПАУ;
- исследование влияния окислителей, катализаторов, в широком диапазоне концентраций, температур на степень окисления сераорганических соединений масляных дистиллятов, деасфальтизаторов и очистку их адсорбентом, селективными растворителями;
- исследование в качестве окислителей сераорганических соединений масляных дистиллятов гипохлоритов натрия и кальция;
- поиск и разработка новых эффективных катализаторов селективного окисления сераорганических соединений масляного сырья;
- исследование влияния селективного окисления сераорганических соединений на критическую температуру растворения (КТР) масляных дистиллятов и деасфальтизаторов в полярных растворителях;
- изучение научных закономерностей и механизма превращения сераорганических соединений в масляных дистиллятах и деасфальтизаторах при окислении в присутствии катализаторов;
- разработка технологии получения высокоиндексного масла и низкозастывающего экстракта селективным окислением сераорганических соединений депарафинированного с использованием соккинг-секции средневязкого масляного дистиллята и очисткой N-метилпирролидоном;
- разработка промышленных технологий получения базовых масел, нефтяных пластификаторов и смазочных материалов.

Научная новизна:

1. Разработано перспективное научное направление в производстве минеральных масел заключающееся в селективном окислении сераорганических соединений масляных дистиллятов, деасфальтизаторов в сульфоксиды и их экстракции полярным растворителем. Экспериментально установлено, что сульфоксиды, повышая парциальную селективность молекул растворителя к полярным компонентам сырья, за счет химического взаимодействия и ван-дер-ваальсовых сил, переходят с основной частью полярных компонентов сырья в экстрактную фазу.

2. Разработан эффективный катализатор окисления – бис-сульфоксидный пероксокомплекс молибдена, содержащий во внутренней сфере сульфоксиды в виде лигандов, обеспечивающих передачу кислорода от окислителя атому серы посредством донорно-акцепторных связей. Впервые установлено, что фракционный

состав оксидатов, из которых выделены сульфоксиды, не снижает эффективность бис-сульфоксидного пероксокомплекса молибдена. Относительно пероксокомплекса молибдена, используемого при окислении сераорганических соединений масляных дистиллятов и деасфальтизата пероксидом водорода, бис-сульфоксидный пероксокомплекс позволяет в 3 раза уменьшить расход катализатора, в 3-5 раз сократить продолжительность окисления, увеличить глубину превращения сульфидов до сульфоксидов на 5-8 %.

3. Выявлено уменьшение КТР оксидатов масляных дистиллятов и деасфальтизата в феноле, ацетоне на 3-5 °С и увеличение в фурфуроле и N-метилпирролидоне на 4-7 °С, уменьшение времени раздела фаз рафинатного и экстрактного растворов на 25-30 %, повышение температурного градиента экстракции на 5 °С и выхода рафината на 6 % по сравнению с рафинатом из неокисленного неочищенного депарафинированного масла.

4. Впервые окислены пероксидом водорода серасодержащие соединения масляных дистиллятов и деасфальтизата в присутствии рапсового и касторового растительных масел, получено базовое масло с низким содержанием серы и высокими эксплуатационными свойствами. Установлено, что рапсовое масло, содержащее в своём составе преимущественно триглицериды эруковой ненасыщенной жирной кислоты, эффективнее касторового масла, состоящего в основном из триглицеридов насыщенной рицинолевой жирной кислоты, при этом около 20 % растительного масла остается в рафинате, улучшая его смазывающие свойства.

5. Впервые сераорганические соединения масляных дистиллятов окислены гипохлоритами натрия, кальция и гипохлоритными сточными водами с использованием в качестве катализатора четвертичных аммониевых солей брома и хлора, предложено решение рационального использования гипохлоритных сточных вод.

6. Впервые проведена очистка оксидатов мало- и средневязкого масляных дистиллятов ацетоном с комплексообразующей добавкой триэтилборатом, содержание серы в рафинате снизилось с 0,54 до 0,43 % масс.

7. Впервые обобщены основные закономерности процессов: селективного окисления пероксидом водорода, с использованием катализаторов, сераорганических соединений масляных дистиллятов, экстрактов, деасфальтизатов; депарафинизации рафинатов; селективной очистки; получены, экологически чистые нефтяные пластификаторы и современные смазочные материалы, включая базовые масла с низким содержанием серы.

Теоретическая и практическая значимость работы

На основании комплекса исследовательских работ, выполненных в 2000-2024 гг., решена важная народно-хозяйственная задача рациональной переработки масляных дистиллятов и деасфальтизатов селективным окислением сераорганических соединений с выделением их в виде сернисто-ароматических экстрактов и получением базовых масел с низким содержанием серы, современных смазочных материалов и экологически чистых нефтяных пластификаторов.

Впервые в результате проведённых исследований взаимодействия полярных растворителей с окисленными сераорганическими соединениями масляных дистиллятов, выявлено влияние сульфоксидов на интенсивность межмолекулярного взаимодействия, через критическую температуру растворения (КТР) полярных растворителей в процессах экстракции масляных дистиллятов. Увеличение полярности окисленных фракций повышает степень экстракции основной части полярных компонентов сырья в экстрактную фазу.

Предложена термодинамическая интерпретация растворимости парафиновых углеводородов в кетон-ароматических растворителях через тангенс угла наклона кривых растворимости с применением которой можно подобрать оптимальные условия кристаллизации парафиновых углеводородов и с помощью селективной очистки предварительно депарафинированного средневязкого масляного дистиллята с использованием соккинг-секции уменьшить балансовое количество окисляемого масляного сырья, увеличить отбор с одновременным повышением качества продукта.

Выявлена возможность использования жирных кислот, содержащихся в растительных маслах для окисления сераорганических соединений и предложен механизм окисления сульфидов масляного дистиллята пероксидом водорода в присутствии растительного масла. Окисление сераорганических соединений масляного дистиллята пероксидом водорода сопряжено с окислением легко окисляемого растительного масла, используемого в качестве промотора. Получаемые при этом перекиси участвуют в реакциях окисления, альдегиды (кетоны), эфиры, жирные кислоты вступают в реакцию с пероксидом водорода с получением пероксосоединений, способствуя более быстрому преобразованию сульфидов в сульфоксиды. Проведенные эксперименты с использованием при окислении касторового и рапсового масел, подтвердили, что они увеличивают селективность окисления сераорганических соединений и при этом, до 20 % растительных масел остаются в рафинате, улучшая его смазывающие свойства и липкость.

Полученные результаты исследований расширили область прикладных знаний, позволяющих совершенствовать процессы масляного производства, часть из которых внедрена на предприятиях.

На основе материалов диссертационной работы разработан базовый проект технологии промышленной установки селективной очистки с блоком предварительного окисления сырья установки А37/5-1. Разработанный базовый проект готов к использованию проектными организациями и потенциальными заказчиками в качестве исходных данных при реализации проектов строительства новых или реконструкции существующих установок масляных производств.

На нефтеперерабатывающем заводе «Башнефть-Новоыл» разработана и внедрена технология получения трансформаторного масла Т-1500У.

На предприятии ООО «Уфанефтебитум» внедрена технология получения редукторной смазки для тяжело нагруженных узлов трения, обладающей высокими противозадирными и высокотемпературными свойствами.

На предприятии ЗАО «Опытный завод смазок и оборудования» ХТЦ УАИ внедрена технология получения смазки для холодной обработки металлов давлением, обладающей низким осадкообразованием во время хранения.

Разработана технология получения высокоиндексного масла и низкозастывающего экстракта при помощи депарафинизации масляных дистиллятов с использованием совмещенной схемы, включающей три ступени фильтрации, где фильтрат третьей ступени выводится отдельным потоком, фильтрат второй ступени возвращается в сырье, а депарафинированное масло впоследствии очищается N-метилпирролидоном.

Установлены параметры режимов адсорбционной очистки оксидата рафината депарафинированного средневязкого масляного дистиллята от сульфонов и получено базовое масло с содержанием серы не более 0,03 % масс.

Установлено улучшение трибологических и антикоррозионных свойств оксидатов и осернённого масляного сырья, заключающееся в селективном окислении сульфидов масляного сырья в сульфоксиды и сульфоны, разработаны смазочные материалы с широкими технологическими возможностями применения при тяжело нагруженных операциях металлообработки и штамповки листового материала, в тяжело нагруженных узлах трения.

Методология и методы исследований

Окисление сераорганических соединений масляных дистиллятов, деасфальтизатов и экстракта осуществлялось с использованием в качестве окислителя 30%-ного пероксида водорода с применением катализаторов. Для

окисления использовалась лабораторная установка. Очистка сырья осуществлялась по многоступенчатой противоточной методике (схема Нэша и Хантера). Для очистки сырья также использовалась лабораторная установка. Анализ сырья и реагентов осуществляли по методикам ГОСТ. Определение содержания общей серы проводилось на рентгено-флуоресцентном анализаторе Lab-x 3500 по ASTM 4292-02, в очищенном продукте на спектрометре МГА фирмы «Asomainstruments» (США), сераорганические соединения определялись на хромато-масс-спектрометре типа 4021 фирмы «Finnigan» (США), содержание сульфидной серы – потенциометрической йодатометрией, содержание сульфоксидной серы – титрованием анализируемого продукта в неводном растворе хлорной кислоты в диоксане. Содержание сульфонов определяли на ИК-спектрометре PerkinElmer. Для оценки канцерогенности нефтяных пластификаторов использовали метод IP 346 (диметилсульфоксидный экстракт). Ингибирующее действие оксидата низкозастывающего экстракта определяли по методу холодного стержня (РД 39-3-1275-8). Трибологические характеристики смазывающих материалов исследовали на четырёх шариковой машине трения по ГОСТ9490-75. Для экспресс-анализа сырья, реагентов и полученных нефтепродуктов использовались: Анализатор нефтепродуктов А-100; Вискозиметр В-200А; универсальный индикатор; Датчик СКИА, разработанные с участием автора диссертации.

Положения, выносимые на защиту:

- обоснование технологии селективного окисления пероксидом водорода, с использованием катализаторов, сераорганических соединений масляных дистиллятов и деасфальтизаторов для получения базовых масел с низким содержанием серы, нефтяных пластификаторов и смазочных материалов;
- установленные технологические параметры, научные закономерности окисления сераорганических соединений и обессеривания масляных дистиллятов и деасфальтизаторов их депарафинизации и адсорбционной очистки;
- механизм окисления пероксидом водорода сераорганических соединений масел в сульфоксиды и сульфоны, с использованием в качестве эффективного катализатора бис-сульфоксидного пероксокомплекса молибдена, разработанного и полученного из концентрата сульфоксидов;
- разработанные промышленные технологии получения современных базовых масел, нефтяных пластификаторов и смазочных материалов.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность работы подтверждается применением аттестованных и признанных методов исследования, повторяемостью результатов экспериментов, сходимостью расчетов и экспериментальных данных, согласованностью практических результатов с теоретическими выводами.

Основные результаты работы доложены: на II-м Международном симпозиуме «Наука и технология углеводородных дисперсных систем» (Уфа, УГНТУ, 2000); III-ем Конгрессе нефтегазопромышленников России «Нефтепереработка и нефтехимия. Проблемы и перспективы» (Уфа, 2001); Межотраслевой конференции «Производство и рынок смазочных масел» (Кстово, 2002); Научно-практической конференции «Нефтепереработка и нефтехимия-2003» (Уфа, 2003); VII-ой Международной научно-технической конференции «Интенсификация нефтехимических процессов» (Нижекамск, 2005); II-ой Российской научно-технической конференции «Актуальные проблемы нефтехимии» (Уфа, 2005); Международной научно-практической конференции «Нефтепереработка-2008» (Уфа, 2008); XI-ой Международной научно-технической конференции «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии» (Уфа, 2008); Международной научно-практической конференции «Нефтегазопереработка-2009» (Уфа, 2009); Научно-технической конференции, посвященной 120-летию выдающегося триболога М.М. Хрущева «Трибология машиностроения» (Москва, 2010); Международной научно-практической конференции «Нефтегазопереработка-2010» (Уфа, 2010); Первом Международном форуме «Большая химия» (Уфа, 2011); Международной научно-практической конференции «Проблемы и тенденции развития инновационной экономики» (Уфа 2013); Круглом столе «Нефтепереработка и нефтехимия в России и СНГ» (Канны, 2013); Саммите руководителей нефтегазовой отрасли России и стран СНГ (Дубай, 2014); Международной научно-практической конференции "Булатовские чтения" (Краснодар, 2017); III-ей Всероссийской научно-практической конференции "Отраслевые особенности развития экономики регионов" (Крым, 2017); Первых международных Косыгинских чтениях «Современные задачи инженерных наук» (Москва, 2017); Международная научно-практическая конференция «Современная наука: теоретический и практический взгляд». Под общей редакцией А.И. Вострецова (Нур-Султан, Казахстан, 2020). XX Всероссийская научно-техническая конференция с международным участием (Самара 2023).

Публикации. По материалам исследований опубликовано 84 работы, в том числе 4 монографии, 3 учебных пособия, 18 статей в рецензируемых изданиях, включенных в перечень ВАК РФ (15 - категории К1 и К2) и 15 индексируемых в базе данных RSCI. Научно-технические разработки защищены 34 патентами РФ.

Структура и объем работы: работа включает в себя введение, литературный обзор, пяти глав, общие выводы, список использованных источников из 311 наименований, 16 приложений, содержит 311 страниц машинописного текста, 42 рисунка, 116 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приведено обоснование актуальности исследования, научной новизны и практической ценности работы, обозначены цель и задачи исследования, приведены выносимые на защиту положения.

В первой главе приведен анализ опубликованных работ в научной печати по теме диссертационной работы. Представлены технологии: гидродесульфуризации, каталитической адсорбции, разрушающие сераорганические соединения; экстракции; окислительной десульфуризации с селективным извлечением сераорганических соединений. Приведены анализ существующего состояния производства масел и нефтяных пластификаторов в России, за рубежом и требования к современным базовым маслам и нефтяным пластификаторам.

Во второй главе представлены объекты, методы исследования и их характеристика. Исследовались масляные дистилляты, деасфальтизат ПАО АНК «Башнефть», масляные дистилляты, деасфальтизат и экстракт ООО «Лукойл-Нижегороднефтеоргсинтез» следующего качества (Таблицы 1-3). Представлены методы исследования, реагенты и катализаторы, используемые в работе.

Таблица 1 - Показатели качества масляных дистиллятов ПАО АНК «Башнефть»

Показатели	Масляный дистиллят			Деасфальтизат
	Маловязкий	Средневязкий	Высоковязкий	
Температуры кипения, °С	290-410	350-420	460-550	-
Плотность при 20 °С, кг/м ³	890	909	911	914
Вязкость при 50 °С, сСт	7,8	30,8	-	-
Вязкость при 100 °С, сСт	-	-	15,4	22,3
Температура вспышки в закрытом тигле, °С	200	208	228	231
Коэффициент рефракции при 50 °С	1,4845	1,5006	1,5084	1,4995
Содержание воды, % масс.	отс.	следы	следы	отс.
Содержание общей серы, % масс.	1,39	1,84	1,95	1,87
Содержание сульфидной серы, % масс.	0,78	0,89	0,92	0,98

Таблица 2 - Показатели качества экстракта ООО «Лукойл-Нижегороднефтеоргсинтез»

Наименование показателя	Значение
Плотность при 20 °С, кг/м ³	930
Вязкость при 100 °С, сСт	34,1
Коэффициент рефракции при 20 °С	1,5340
Содержание полициклических ароматических углеводородов, % масс.	6,32
Содержание общей серы, % масс.	3,21
Содержание сульфидной серы, % масс.	1,73

Таблица 3 - Показатели качества масляных дистиллятов и деасфальтизата, полученных на ООО «Лукойл-Нижегороднефтеоргсинтез»

Показатели	Масляный дистиллят			Деасфальтизат
	Маловязкий	Средневязкий	Высоковязкий	
Температуры кипения, °С	270-400	340-430	410-530	-
Плотность при 20 °С, кг/м ³	904	912	928	944
Вязкость при 50 °С, сСт	21,9	50,9	116,5	-
Вязкость при 100 °С, сСт	-	8,9	14,2	27,1
Температура вспышки в закрытом тигле, °С	205	220	228	230
Коэффициент рефракции при 50 °С	1,5022	1,5099	1,5158	1,5005
Содержание воды, % масс.	следы	следы	следы	отс.
Содержание общей серы, % масс.	1,86	1,92	2,12	2,31
Содержание сульфидной серы, % масс.	1,08	1,19	1,27	1,24

В третьей главе исследовано влияние окислителя и его расхода, катализатора, температуры и времени на селективность окисления сераорганических соединений и экстракцию масляных дистиллятов, деасфальтизатов и их оксидатов полярными растворителями. Проведено исследование селективного окисления сульфидов масляных дистиллятов и деасфальтизата с использованием пероксида водорода в качестве окислителя и кислот в качестве катализатора.

При окислении сераорганических соединений с использованием кислот в качестве катализатора также окисляются компоненты сырья, из-за чего у оксидата увеличивается вязкость (на 3-5 %), повышаются кислотность и показатель

преломления. С целью устранения данных недостатков были рассмотрены, исследованы и предложены для использования в роли катализаторов окисления растительные масла, карбонильные соединения, четвертичные аммониевые соли брома и хлора и соединения металлов. Результаты исследования масляного дистиллята, окисленного в присутствии рапсового и касторового масел приведены в Таблицах 4 и 5.

Таблица 4 - Окисление сульфидов масляных дистиллятов и деасфальтизата ПАО АНК «Башнефть» пероксидом водорода в присутствии рапсового и касторового масел (Температура 70 °С, расход пероксида водорода 3 % масс. на сырьё, продолжительность окисления 40 мин)

Катализатор	Оксидаты: маловязкого / средневязкого / вязкого масляных дистиллятов/деасфальтизата			
	Оптимальный расход катализатора, % масс. на сырьё	Сульфоксидная сера в оксидате, % масс.	Кислотность оксидата, г КОН/л	Количество сульфидов, окислившихся в сульфоксиды, % масс.
Без катализатора	-	0,08/0,09/0,11/0,11	0,10/0,08/0,10/0,10	10,4/10,8/10,4/10,5
Муравьиная кислота	1	0,55/0,63/0,72/0,75	1,80/1,70/1,80/2,00	72,0/72,2/72,2/72,6
Рапсовое масло	1	0,58/0,65/0,68/0,77	0,50/0,60/0,65/0,60	74,2/73,5/74,0/74,1
Касторовое масло	1	0,54/0,62/0,72/0,73	0,70/0,75/0,75/0,78	70,3/71,1/72,0/70,5

Таблица 5 - Результаты очистки оксидата маловязкого масляного дистиллята N-метилпирролидоном

Показатели	Сырьё, окисленное в присутствии 1% муравьиной кислоты	Сырьё, окисленное в присутствии 1%	
		рапсового масла	касторового масла
Сырьё:растворитель	1:3	1:3	1:3
Вязкость сырья при 50 °С, сСт	8,1	8,1	8,2
Кислотное число оксидата, мг КОН/г	1,8	0,5	0,6
Выход рафината, % масс.	38,33	40,21	39,02
Вязкость рафината при 50 °С, сСт	6,5	6,3	6,4
Массовая доля серы, % масс.	0,21	0,18	0,19

Из данных Таблицы 5 видно, что рапсовое масло по каталитическому действию не уступает муравьиной кислоте и эффективнее касторового масла. Кислотное число рафината, полученного из масляного дистиллята, окисленного в

присутствии рапсового масла на 1,3 мг КОН/г ниже, чем у рафината из оксидата с муравьиной кислотой. При этом установлено, что до 20 % растительного масла остается в рафинате.

Исходя из полученных результатов, предложен механизм окисления сульфидов масляного дистиллята пероксидом водорода в присутствии растительного масла. Согласно общепризнанной теории окисления, включающую в себя перекисную теорию академика А.Н. Баха и цепную теорию академика Н.Н. Семёнова, а также работам академика Е.Т. Денисова по радикальным реакциям жидкофазного окисления, окисление сераорганических соединений масляного дистиллята пероксидом водорода сопряжено с окислением легко окисляемого растительного масла, используемого в качестве промотора. Получаемые при этом перекиси участвуют в реакциях окисления, альдегиды (кетоны), эфиры, жирные кислоты вступают в реакцию с пероксидом водорода с получением пероксосоединений, способствуя более быстрому преобразованию сульфидов в сульфоксиды.

С целью рационального использования сточных вод АО «Башкирская содовая компания», исследовано окисление сульфидов масляных дистиллятов гипохлоритами и гипохлоритной сточной водой в присутствии четвертичных аммониевых солей брома и хлора. Результаты окисления сульфидов масляных дистиллятов представлены в Таблице 6.

Таблица 6 - Окисление сульфидов масляных дистиллятов гипохлоритной сточной водой (Содержание хлора в воде 85,8 г/л, температура 50 °С, окисление 30 мин)

Катализатор	Продукт окисления: маловязкого / средневязкого / вязкого масляных дистиллятов/деасфальтизата		
	Сульфоксидная сера в оксидате % масс.	pH среды	Конверсия сульфидов в сульфоксиды, %
Без катализатора	0,49/0,54/0,55/0,63	8,5/8,5/8,6/8,7	63,1/62,2/62,0/63,2
Октадецилтриметиламмоний хлорид	0,55/0,63/0,65/0,70	11,0/9,6/9,6/9,8	72,1/72,3/72,0/73,1
Октадецилтриэтиламмоний бромид	0,57/0,65/0,68/0,75	11,2/11,0/10,0/9,6	74,5/75,2/75,0/74,9
Гексадецилтриметиламмоний хлорид	0,59/0,68/0,70/0,77	11,0/11,2/11,2/11,3	76,1/78,2/78,4/77,4
Тетрабутиламмоний бромид	0,57/0,59/0,67/0,74	11,3/11,4/11,4/11,3	74,3/68,1/70,0/74,2

Из данных Таблицы 6 видно, что гипохлоритные сточные воды в условиях межфазного катализа в присутствии четвертичных аммониевых солей брома и хлора

превращают 76 % сульфидов в сульфоксиды, при этом рационально используются гипохлоритные сточные воды.

Исследовано селективное окисление сульфидов масляных дистиллятов и деасфальтизата пероксидом водорода с использованием соединений металлов в качестве катализаторов. Металлы по каталитической активности не уступают кислотным катализаторам и в отличие от них не вызывают коррозию оборудования и незначительно повышают кислотность оксидата и вязкость масляного дистиллята. Предложено окисление сульфидов масляных дистиллятов при низких температурах в присутствии ацетона, который блокирует сульфоксиды от последующего окисления в сульфоны и сульфоновые кислоты, а также одновременно использовали его в качестве экстрагента.

Исследована каталитическая активность пероксокомплексов ряда соединений молибдена в реакциях окисления сульфидов масляных фракций (Таблица 7).

Таблица 7 - Окисление сульфидов маловязкого масляного дистиллята в присутствии пероксокомплексов молибдена (Температура 60°C, расход пероксида водорода 3 % масс. на сырьё)

Пероксокомплексы молибдена, полученные растворением в пероксиде водорода:	Количество пероксокомплекса молибдена, % масс. от сырья	Продолжительность окисления, мин.	Глубина превращения сульфидов в сульфоксиды, %
Ацетилацетоната молибдена	0,004	40	87,13
Молибдата аммония	0,003	40	91,51
Молибденовой кислоты	0,002	20	93,19
Нафтената молибдена	0,003	20	91,17
Окиси молибдена	0,003	30	91,52
Стеарата молибдена	0,003	40	87,31

При использовании пероксокомплексов молибдена вместо соединений молибдена, глубина превращения сульфидов масляных дистиллятов в сульфоксиды возрастает на 5-10 %, уменьшаются продолжительность окисления и расход катализатора.

Для повышения селективности окисления пероксидом водорода, глубины превращения сульфидов в сульфоксиды, уменьшения кислотности оксидата, продолжительности окисления, уменьшения окисления углеводородов, синтезирован эффективный катализатор – бис-сульфоксидный пероксокомплекс молибдена формулы $MoO(O_2)_2 LL'$, где L и L' – сульфоксиды (одинаковые или различные), которые в виде лигандов находятся во внутренней сфере комплекса.

Катализаторный комплекс был произведен растворением MoO_3 или (H_2MoO_4) в водном растворе перекиси водорода (10%) при 60-70 °С с последующим охлаждением до 25-30 °С и добавлением концентрата сульфоксидов из экстрактов масляных дистиллятов.

Исходя из экспериментальных данных и литературных источников, механизм окисления сераорганических соединений масляных дистиллятов представлен на Рисунке 1 и выглядит следующим образом:

- образование активного комплекса происходит в водной фазе при взаимодействии пероксокомплекса молибдена и лиганда;
- активный комплекс переносится в органическую фазу, в которой находится субстрат;
- активный комплекс отдает субстрату кислород пероксогруппы, окисляя тем самым субстрат и превращаясь в неактивный комплекс;
- неактивный комплекс под действием пероксида водорода превращается в активный и каталитический цикл повторяется (Рисунок 1).

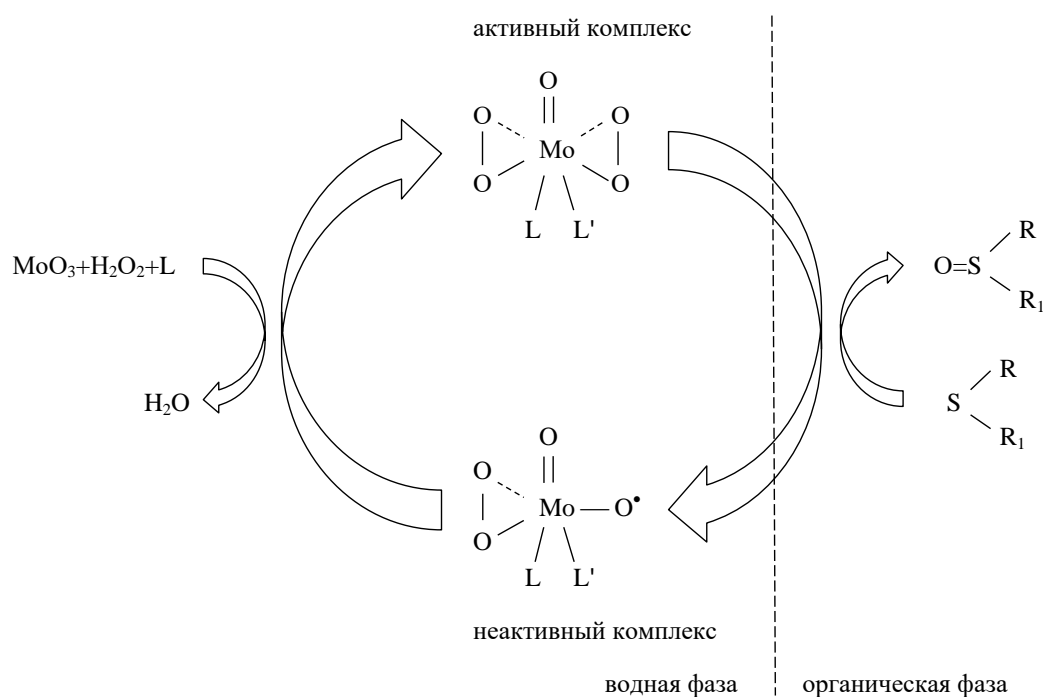


Рисунок 1 – Механизм окисления сераорганических соединений масляных дистиллятов

Сульфоксиды во внутренней сфере комплекса значительно увеличивают активность бис-сульфоксидного пероксокомплекса молибдена в реакции окисления сульфидов в сульфоксиды, увеличивая глубину превращения до 98 %. Результаты окисления сераорганических соединений маловязкого масляного дистиллята

пероксидом водорода в присутствии 0,0008 % бис-сульфоксидного пероксокомплекса молибдена, полученного с использованием концентрата сульфоксидов из экстрактов масляных дистиллятов, приведены в Таблице 8.

В результате проведённых исследований бис-сульфоксидного пероксокомплекса молибдена установлено, что фракционный состав маловязкого масляного дистиллята (290-410 °С), средневязкого масляного дистиллята (350-420 °С), вязкого масляного дистиллята (460-550 °С), из которых получены концентраты сульфоксидов, не влияет на его эффективность.

Таблица 8 - Окисление сульфидов маловязкого масляного дистиллята в присутствии бис-сульфоксидного пероксокомплекса молибдена (Температура 60°С, расход пероксида водорода 3 % масс. на сырьё)

Бис-сульфоксидные пероксокомплексы молибдена, полученные растворением в пероксиде водорода (лигандо-образующий компонент)	Количество бис-сульфоксидного пероксокомплекса молибдена, % масс. от сырья	Продолжительность окисления, мин	Глубина превращения сульфидов в сульфоксиды, %
Нафтената молибдена (концентрат сульфоксидов из низкозастывающего экстракта маловязкого масляного дистиллята)	0,0007	7	98,33
Окиси молибдена (концентрат сульфоксидов из низкозастывающего экстракта средневязкого масляного дистиллята)	0,0008	10	96,12
Стеарата молибдена (концентрат сульфоксидов из экстракта вязкого масляного дистиллята)	0,0010	7	95,19

В четвертой главе исследовано влияние селективного окисления сераорганических соединений масляного сырья на результаты экстракции, депарафинизации, адсорбционной очистки и на качество полученных базовых масел, исследовано влияние сульфоксидов на критическую температуру растворения масляного сырья, предложена соккинг-секция для повышения скорости фильтрации и разработана математическая модель растворимости твёрдых углеводородов в кетон-ароматическом растворителе.

Схемы исследованных и разработанных процессов представлены на Рисунке 2.

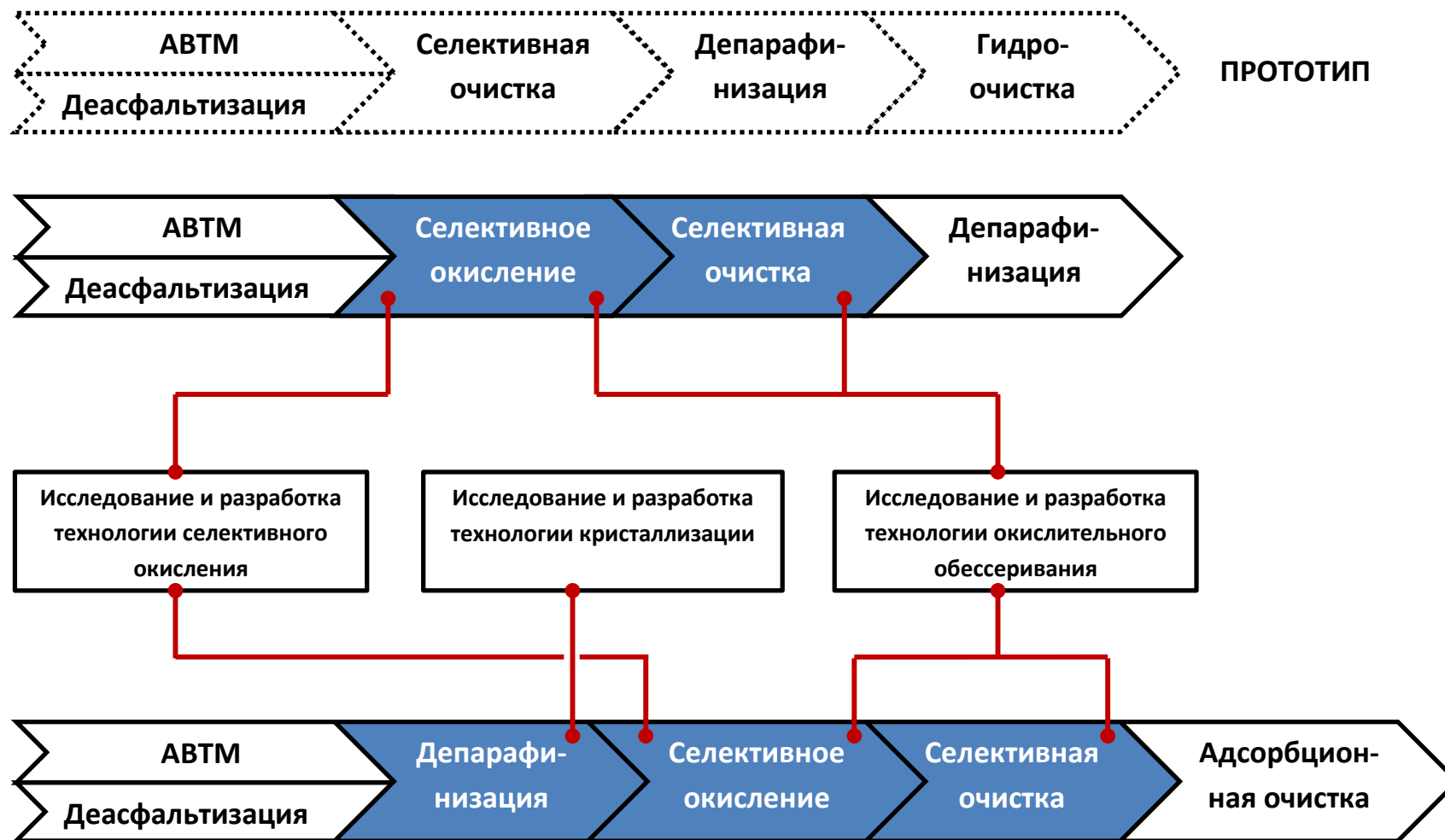


Рисунок 2 – Схемы исследованных и разработанных процессов

Окислительное обессеривание масляных дистиллятов
и деасфальтизата ПАО АНК «Башнефть»

Проведены эксперименты по очистке масляных дистиллятов, деасфальтизата и их оксидатов N-метилпирролидоном с получением рафинатов для производства масел Т-1500У, ВМГЗ, ТП-22Б, КС-19. Результаты представлены в Таблице 9.

Таблица 9 - Результаты очистки масляных дистиллятов, деасфальтизата (-) и оксидатов (+)

Сырье	Окисление (+)	Кратность разбавления	Выход рафината, % масс.	Содержание серы, % масс. факт.	Коэффициент рефракции при 50 °С
Маловязкий масляный дистиллят	-	1:4	36,81	0,39	1,4497
	+	1:4	34,52	0,12	1,4485
	+	1:2	39,08	0,23	1,4547
Средневязкий масляный дистиллят	-	1:4	38,23	0,55	1,4650
	+	1:4	33,29	0,18	1,4612
	+	1:3	40,22	0,34	1,4659
Вязкий масляный дистиллят	-	1:4	38,41	0,68	1,4765
	+	1:4	36,12	0,37	1,4748
Деасфальтизат	-	1:4	33,23	0,92	1,4850
	+	1:4	30,89	0,60	1,4800
	+	1:3	34,48	0,88	1,4855
	+	1:3	36,31	0,63	1,4858

Содержание общей серы для трансформаторного масла Т-1500У по ТУ 38.401-58-107-97 не более 0,3 % масс. Экстракция маловязкого масляного дистиллята N-метилпирролидоном проводилась по трехступенчатой схеме в экстракторе с температурами по ступеням для сырья 52 °С, 57 °С, 62 °С и для оксидата 54 °С, 59 °С, 64 °С.

Содержание серы для турбинного масла ТП-22Б по ТУ 38.401-58-48-92 (с изм. 1-5) не более 0,4 % масс. Экстракцию средневязкого масляного дистиллята проводили по трехступенчатой схеме в экстракторе с температурами для сырья 57 °С, 62 °С, 67 °С и для оксидата 59 °С, 64 °С, 69 °С.

Содержание общей серы для компрессорного масла КС-19 по ГОСТ 9243-75 (с изм. 1-5) не более 1 % масс. Экстракцию проводили по трехступенчатой схеме в экстракторе с температурами для сырья 68 °С, 73 °С, 78 °С, для окисленного сырья у первого образца 70 °С, 75 °С, 80 °С и у второго образца 70 °С, 78 °С, 85 °С с

температурным градиентом экстракции 15°C с учетом повышения КТР оксида деасфальтизата в N-метилпирролидоне.

Получены качественные рафинаты для масел Т-1500У, ВМГЗ, ТП-22Б и КС-19 из сернистых нефтей без гидроочистки.

Для увеличения скорости фильтрации при депарафинизации масляных дистиллятов проведены исследования кристаллизации парафиновых углеводородов, в ходе которых разработан способ кристаллизации высокоплавких углеводородов.

Для улучшения работы отделений кристаллизации установок депарафинизации рафинатов и обезмасливания гачей определяли растворимость твердых углеводородов в растворителе при различных температурах охлаждения.

Для расчета растворимости твердых углеводородов в растворителе использовалась зависимость, вытекающая из уравнения Шредера и учитывающая неидеальность раствора:

$$\ln(\gamma \cdot x) = -\frac{\Delta S_{\text{пл}}}{R} \cdot \left(\frac{T_{\text{пл}}}{T} - 1 \right), \quad (1)$$

где $\Delta S_{\text{пл}}$ – энтропия плавления, γ – коэффициент активности растворяемого вещества в растворе, $T_{\text{пл}}$ – температура плавления вещества, R – газовая постоянная, T – температура равновесия.

$$\Delta S_{\text{пл}}(T - T_{\text{пл}}) - RT \cdot \ln(x_2) = V_2 \cdot \Phi_1^2 \left((\delta_1 - \delta_2)^2 + 2 \cdot \zeta_{12} \cdot \delta_1 \cdot \delta_2 \right). \quad (2)$$

Φ_1 – объемная доля, V_2 – мольный объем, $\delta_{1,2}$ – параметры растворимости ζ_{12} – параметр бинарного взаимодействия, отрицательный или положительный, но всегда очень небольшой по величине по сравнению с единицей, и вводится для смягчения представления о среднегеометрическом.

Проведена серия экспериментов и расчетов по растворимости $C_{24}H_{50}$ в смеси МЭК/Толуол, МИБК/Толуол и Ацетон/Толуол.

Использование полученных значений ζ_{12} для данной смеси при расчете температуры помутнения дает хорошую сходимость с экспериментальными данными.

$$T = \frac{V_2 \cdot \Phi_1^2 \left((\delta_1 - \delta_2)^2 + 2 \cdot \zeta_{12} \cdot \delta_1 \cdot \delta_2 \right) + \Delta S_{\text{пл}} \cdot T_{\text{пл}}}{\Delta S_{\text{пл}} - R \cdot \ln(x_2)}. \quad (3)$$

Разработанный способ расчета позволяет на основе нескольких экспериментов получить полную картину растворимости индивидуального n-алкана в кетон-ароматическом растворителе различного состава, а также дает возможность в условиях отсутствия экспериментальных данных смоделировать растворение, или наоборот, кристаллизацию парафина для всех участков блока кристаллизации парафина на установках обезмасливания гачей и депарафинизации рафинатов.

При этом тангенсы угла наклона кривых растворимости при равных концентрациях парафина коррелируют с правилом Семенченко и практическими данными применения кетонов в качестве растворителя-осадителя.

Депарафинизацию средневязкого масляного дистиллята (опыт №1) и депарафинизацию средневязкого масляного дистиллята с сокинг-секцией (опыт 2) проводили по совмещенной схеме в обратной последовательности в три ступени фильтрации в кетон-ароматическом растворителе, содержащем 60 % метилэтилкетона, 40 % толуола с возвратом фильтрата II ступени в сырье и с выводом фильтрата III ступени отдельным потоком. На первой ступени поддерживалась температура -23...-24 °С, общее разбавление растворителем и фильтратом 3,5:1 (об.); на второй ступени температура -13 °С, разбавление растворителем 6:1 (об.); на третьей ступени температура +2 °С, разбавление растворителем 6:1 (об.). Результаты депарафинизации средневязкого масляного дистиллята (опыты 1, 2) приведены в Таблице 10.

Таблица 10 - Результаты депарафинизации средневязкого масляного дистиллята

Наименование показателей качества	Значение показателей	
Средневязкого масляного дистиллята:		
Коэффициент рефракции при 50 °С	1,5006	
Плотность при температуре 20 °С, кг/м ³	909	
Вязкость кинематическая при 50°С, сСт	30,8	
Температура плавления, °С	+26	
Содержание общей серы, % масс.	1,84	
Неочищенного депарафинированного масла:	без сокинг-секции опыт №1	с сокинг-секцией опыт №2
Выход, % масс.	84,88	85,39
Плотность при 20 °С, кг/м ³	915	913
Вязкость кинематическая при 50 °С, сСт	31,6	31,3
Температура застывания, °С	-15	-15
Коэффициент рефракции при 50 °С	1,5094	1,5092
Содержание общей серы, % масс.	2,07	2,05
Парафина		
Выход, % масс. на исходный дистиллят	13,41	13,22
Коэффициент рефракции при 70 °С	1,4320	1,4318
Температура плавления, °С	+53	+52
Содержание масла, % масс.	0,54	0,35
Цвет (визуально)	бесцветный	бесцветный
Слоп-вокса:		
Выход, % масс. на исходный дистиллят	1,71	1,39

Результаты исследований по депарафинизации средневязкого масляного дистиллята с использованием соккинг-секции приведены в Таблицах 11, 12.

Таблица 11 - Скорости фильтрации и промывки суспензии без соккинг-секции

Время, с	I стадия	II стадия	III стадия
фильтрации	273	30	37
промывки	173	50	30

Таблица 12 - Результаты фильтрации и промывки при выдержке суспензии в соккинг-секции в течение 20 минут

Время, с	I стадия	II стадия	III стадия
фильтрации	167	44	37
промывки	180	38	25

Результаты экспериментов подтвердили, что при использовании соккинг-секции скорость фильтрации повысилась на 27 %. При этом увеличился выход депарафинированного масла и снизилось содержание масла в парафине (опыт №2, Таблица 10).

Неочищенное депарафинированное масло очистили N-метилпирролидоном при температурах 57 °С, 62 °С, 67 °С и соотношении сырья к растворителю 1:4 (об.). Результаты представлены в Таблице 13 (опыт №3).

Получены базовое масло с индексом вязкости 104, парафин марки «С» с температурой плавления +53 °С и экстракт с температурой застывания -27°С.

В следующем эксперименте неочищенное депарафинированное масло (опыт №1, Таблица 10) подвергали окислению при температуре 70 °С в течение 30 минут с использованием пероксида водорода (3 % масс.) в качестве окислителя и бис-сульфоксидного пероксокомплекса молибдена (0,0008% масс.) в качестве катализатора.

Оксидат неочищенного депарафинированного масла очистили N-метилпирролидоном. Так как КТР оксидата неочищенного депарафинированного масла в N-метилпирролидоне повысилась, очистку проводили при температурах 59 °С, 64 °С, 69 °С при пониженном соотношении сырья к растворителю 1:3 (об.). Результаты представлены в Таблице 13 (опыт №4).

Исследовано влияние бис-сульфоксидного пероксокомплекса молибдена на окисление депарафинированного масла, полученного с использованием соккинг-секции (опыт №5). Вязкость оксидата увеличилась всего на 0,2 сСт и составила 17,2 сСт при 50 °С. Таким образом, установлено, что при окислении депарафинированного средневязкого масляного дистиллята пероксидом водорода в присутствии бис-сульфоксидного пероксокомплекса молибдена, вязкость оксидата повышается незначительно.

Таблица 13 - Результаты очистки депарафинированного масла и его оксидата N-метилпирролидоном

Наименование показателей качества	Значение показателей		
	Депарафинированное масло Опыт №3	Оксидат депарафинированного масла Опыт №4	оксидат депарафинированного масла с соккинг-секцией опыт №5
Выход, % масс. на исходный дистиллят	35,02	36,21	37,51
Коэффициент рефракции при 50 °С	1,4705	1,4652	1,4649
Вязкость кинематическая при 50 °С, сСт	18,1	17,3	17,2
Вязкость кинематическая при 100 °С, сСт	4,7	4,6	4,7
Индекс вязкости	104	106	106
Температура застывания, °С	-15	-17	-16
Содержание серы, % масс.	0,51	0,26	0,23
Экстракт			
Коэффициент рефракции при 50 °С	1,5352	1,5360	1,5356
Вязкость кинематическая 100 °С, сСт	5,8	5,8	5,8
Температура застывания, °С	-27	-25	-25
Содержание серы, % масс.	2,55	2,62	2,81
Выход, % масс. на исходный дистиллят	49,91	48,73	47,92

Из данных Таблицы 13 видно, что в рафинате остаётся после очистки 0,23 % масс. серы. С целью получения базового масла с содержанием серы не более 0,03 % масс., провели окисление оставшихся сераорганических соединений в течение 40 минут пероксидом водорода в присутствии бис-сульфоксидного пероксокомплекса молибдена при температуре 100 °С до сульфонов и полученный оксидат очистили адсорбентом. Учитывая, что в рафинат вводили всего 0,0008% бис-сульфоксидного пероксокомплекса молибдена, его не регенерировали. В образцах очищенных масел при температурах 60 °С и 90 °С содержание серы 0,03 % масс. и 0,028 % масс. соответственно. Результаты очистки приведены в Таблице 14.

Таблица 14 - Очистка оксидата рафината адсорбентом

Номер образца	Содержание общей серы, % масс. в образцах, полученных при температурах, °С		
	30	60	90
1	0,023	0,023	0,022
2	0,033	0,029	0,027
3	0,039	0,037	0,034
Средняя проба	0,032	0,030	0,028
Выход, % масс.	95,61	96,42	97,61

По технологии в обратной последовательности при снижении соотношения сырья к растворителю с 1:4 до 1:3 (об.) получены масла с индексом вязкости выше 100 (Таблица 13). Выход базового масла с содержанием серы не более 0,03% масс., с учетом адсорбционной очистки, повысился на 3,8 % по сравнению с выходом по технологии в прямой последовательности. Одновременно получен низкозастывающий сернисто-ароматический экстракт.

С целью изучения группового состава сульфидов, содержащихся в масляных фракциях, исследовали сульфоксиды, выделенные из маловязкого низкозастывающего сернисто-ароматического экстракта, по методике Е.Н. Карауловой и Г.Д. Гальперна.

На Рисунке 3 представлены хроматограммы исходных сульфидов и сульфидов, полученных восстановлением сульфоксидов.

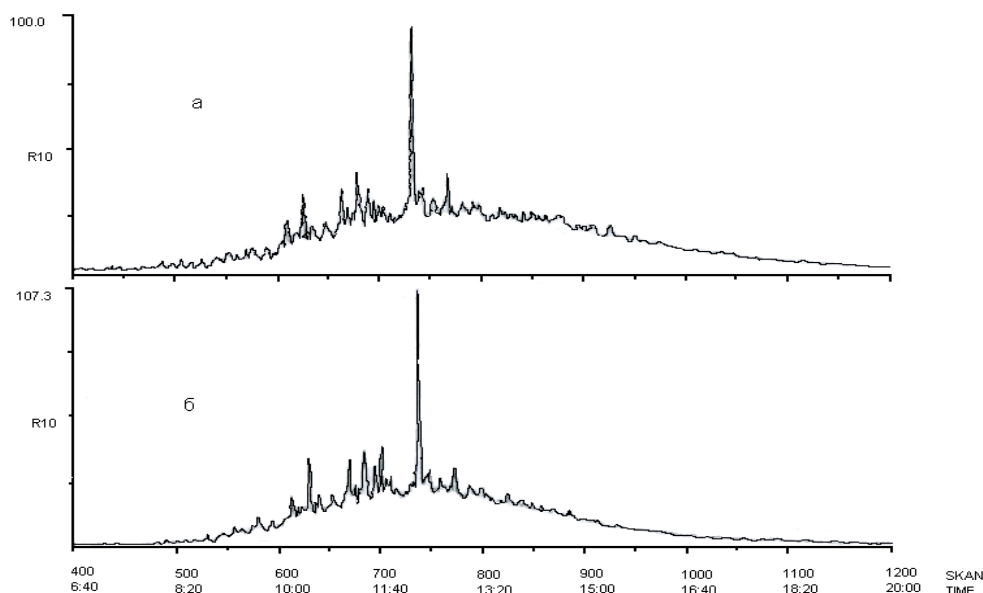


Рисунок 3 – Хроматограммы исходных сульфидов (а) и сульфидов, полученных восстановлением сульфоксидов (б); фр. 300-400 °С

Из Рисунка 3 видно, что хроматограммы хорошо совпадают. На Рисунке 4 приведен масс-спектр соединения в максимальном пике хроматограмм.

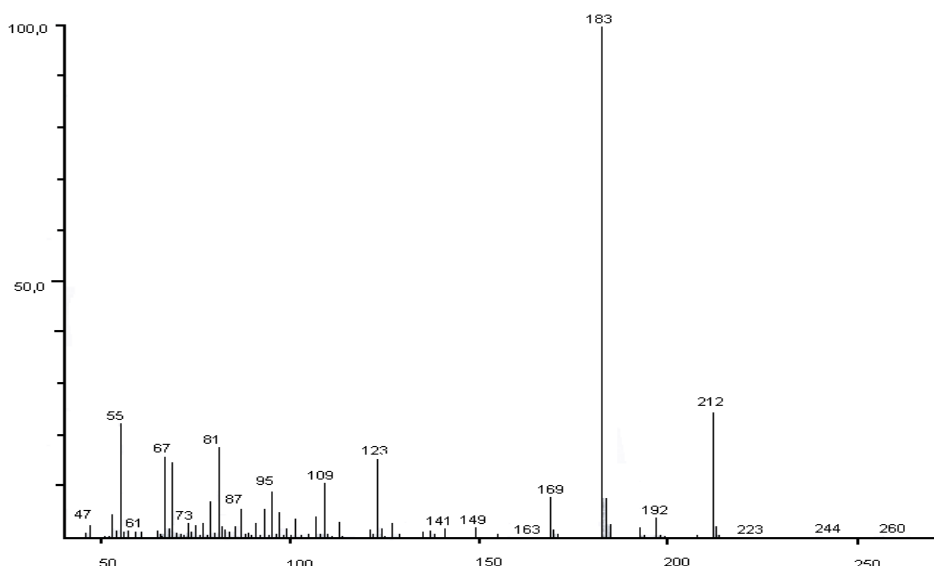


Рисунок 4 – Масс-спектр полиалкилтиабиклоалкана – соединения в максимальном пике хроматограммы сульфидов

Молекулярная масса этого соединения – 212, его формула – $C_{13}H_{24}S$ -полиалкилтиабиклоалкан. Для сульфоксидов масляной фракции был определен групповой состав, который определялся по соотношениям сумм интенсивности молекулярных ионов тиамано-, тиabi-, тиатри-, и тиатетрациклоалканов (Таблица 15).

Таблица 15 - Структурно-групповой состав сульфидов, %

Наименование показателей	Тиамано циклоалканы	Тиабикло алканы	Тиатрицикло алканы	Тиатетрацикло алканы
Молекулярная масса	183	182	226	231
Исходные сульфиды	5	51	32	12
Сульфиды, полученные восстановлением сульфоксидов	6	50	33	11

В результате исследований установлено, что при окислении сульфидов маловязкого низкозастывающего сернисто-ароматического экстракта, изменения в их структуре не происходят и они представлены в основном тиabi- и тиатрициклоалканами. Получили концентрат сульфоксидов из низкозастывающего сернисто-ароматического экстракта окисленного маловязкого масляного дистиллята следующего состава, приведённого в Таблице 16.

Таблица 16 - Состав концентрата сульфоксидов из низкозастывающего сернисто-ароматического экстракта

Наименование показателя	Значение
Плотность при 20 °С, кг/м ³	1017
Вязкость кинематическая при 50 °С, сСт	18,1
Температура застывания, °С	-34
Содержание серы, % масс.	
- общей	11,32
- сульфоксидной	10,71

Проведённые исследования подтвердили возможность использования концентрата сульфоксидов, полученного из оксидата маловязкого низкозастывающего сернисто-ароматического экстракта в качестве сырья для получения катализатора окисления – бис-сульфоксидного пероксокомплекса молибдена и ингибитора парафиновых отложений – аналога ингибитора парафиновых отложений «Инпар-1».

С целью использования сернисто-ароматических экстрактов в качестве основы смазок проведены эксперименты по определению смазывающих свойств полученных шести образцов: 1 – низкозастывающий экстракт из депарафинированного маловязкого масляного дистиллята; 2 – низкозастывающий экстракт из оксидата депарафинированного маловязкого масляного дистиллята; 3 – неочищенный депарафинированный маловязкий масляный дистиллят; 4 – оксидат неочищенного депарафинированного маловязкого масляного дистиллята; 5 – рафинат из депарафинированного маловязкого масляного дистиллята; 6 – рафинат из оксидата депарафинированного маловязкого масляного дистиллята на четырёх шариковой машине трения ЧМТ-1.

Углеводородный состав испытанных образцов, содержащих от 14,5 до 57,5 % масс. парафино-нафтеновых углеводородов, и содержание общей серы от 0,12 до 2,7 % масс., мало влияют на их смазывающие свойства. В то же время окисленные образцы № 2 и № 4 обладают хорошими смазывающими свойствами, улучшающимися с увеличением содержания окисленных сераорганических соединений – сульфоксидов и сульфонов: повысились нагрузка сваривания на 12,7 %; критическая нагрузка на 14 %; индекс задира на 18 %; диаметр пятна износа уменьшился на 40 %. Для подтверждения определяющего влияния сульфоксидов и сульфонов на смазывающие свойства масляных основ провели эксперимент со смазкой для холодной обработки металлов давлением, содержащей 2,3 % масс. общей серы, состоящей из масляной основы индустриального масла, содержащей 0,95 % масс. серы. Смазка была окислена пероксидом водорода – 4 % масс. в присутствии 0,005 % бис-сульфоксидного пероксокомплекса молибдена при

температуре 70 °С в течение 30 мин. Смазывающие свойства оксидата смазки испытали на ЧМТ-1. Индекс задира смазки после окисления увеличился на 20 %.

Окислительное обессеривание масляных дистиллятов и деасфальтизата ООО «Лукойл-Нижегороднефтеоргсинтез»

Проведена селективная очистка фенолом масляных дистиллятов, деасфальтизата и их оксидатов ООО «Лукойл-Нижегороднефтеоргсинтез» (Таблица 17).

Таблица 17 - Результаты селективной очистки сырья фенолом

Сырье	Окисление +	Кратность разбавления фенолом	Выход рафината, % масс.	Содержание серы, % масс.	Коэффициент рефракции при 50 °С
Маловязкий масляный дистиллят	-	1:2	40,42	0,61	1,4730
	+	1:2	43,03	0,21	1,4705
Средневязкий масляный дистиллят	-	1:2	36,61	1,18	1,4823
	+	1:2	39,41	0,57	1,4780
Вязкий масляный дистиллят	-	1:2,5	36,78	1,23	1,4869
	+	1:2,5	40,01	0,65	1,4848
Деасфальтизат	-	1:3	37,02	1,12	1,4810
	+	1:3	40,29	0,71	1,4795
	+	1:2,5	43,11	0,88	1,4804

Очистку маловязкого дистиллята фенолом проводили по трехступенчатой схеме Нэша и Хантера в экстракторе с температурами по ступеням для сырья 50 °С, 55 °С, 60 °С и для оксидатов 48 °С, 53 °С, 58 °С.

Очистку средневязкого масляного дистиллята фенолом проводили по трехступенчатой схеме в экстракторе с температурами по ступеням для сырья 55 °С, 60 °С, 65 °С и для оксидатов 51 °С, 56 °С, 61 °С.

Очистку вязкого масляного дистиллята фенолом 1 %-ной обводненности проводили по трехступенчатой схеме в экстракторе с температурами по ступеням для сырья 60 °С, 65 °С, 70 °С и для оксидатов 58 °С, 63 °С, 68 °С.

Коэффициенты рефракции рафинатов при 50°С из окисленных маловязкого и средневязкого масляных дистиллятов (1,4705 и 1,4780) ниже, чем у гидроочищенных рафинатов ООО «Лукойл-Нижегороднефтеоргсинтез» (1,4707; 1,4796). При этом выход рафинатов из оксидатов выше и содержание серы в них ниже.

Очистку деасфальтизата и оксидата деасфальтизата проводили фенолом по трехступенчатой схеме в экстракторе с температурами по ступеням для сырья 73 °С, 78 °С, 83 °С и для оксидата 70 °С, 75 °С, 80 °С.

Учитывая, что при экстракции оксидата уменьшается время раздела фаз, был проведён дополнительный эксперимент с температурным градиентом экстракции в 12 °С при температурах 68 °С, 74 °С, 80 °С при соотношении оксидат деасфальтизата:растворитель 1:2,5. Получен рафинат с содержанием серы 0,88 %, что на 0,13 % ниже, чем у рафината из неокисленного деасфальтизата.

Очистку средневязкого масляного дистиллята ацетоном с 1 % масс. воды проводили по схеме Нэша и Хантера. В связи с тем, что КТР окисленного масляного дистиллята от КТР неокисленного масляного дистиллята на 3 °С в меньшую сторону, установили температуры экстракции 25 °С, 27 °С и 29 °С. Параметры и результаты процесса очистки приведены в Таблице 18.

Таблица 18 - Параметры и результаты процесса очистки средневязкого масляного дистиллята с использованием ацетона

Показатели	Значение	
	Дистиллят	Оксидат дистиллята
Температура экстракции по 3 ступеням, °С	28, 30, 32	25, 27, 29
Отношение сырья к растворителю	1:3	1:3
Выход рафината, % масс.	26,11	44,13
Температура плавления, °С	31	30
Коэффициент рефракции рафината при 50 °С	1,4753	1,4764
Содержание серы в рафинате, % масс.	1,52	0,54

Выход рафината из окисленного сырья в 1,7 раза выше, чем из неокисленного. Содержание серы снизилось более чем в 2 раза.

Результаты очистки средневязкого масляного дистиллята ацетоном с 0,5 % комплексобразующей добавки – триэтилбората в Таблице 19.

Таблица 19 - Параметры и результаты процесса селективной очистки средневязкого масляного дистиллята ацетоном с 0,5% масс. триэтилбората

Показатели	Значение	
	Дистиллят	Окисленный дистиллят
Температура экстракции по 3 ступеням, °С	28, 30, 32	25, 27, 29
Отношение сырья к растворителю	1:3	1:3
Выход рафината, % масс.	26,02	45,03
Температура плавления, °С	31	29
Коэффициент рефракции рафината при 50 °С	1,4723	1,4762
Содержание серы в рафинате, % масс.	0,95	0,43

Из данных Таблицы 19 следует, что триэтилборат повышает избирательность ацетона, снижается содержание серы в рафинате.

В результате проведенных исследований ацетон с добавкой триэтилбората рекомендуется в качестве избирательного растворителя для очистки маловязкого, средневязкого масляных дистиллятов и экстракта.

При очистке оксидата средневязкого масляного дистиллята ацетоном с триэтилборатом выход рафината составляет 45 % масс., что на 23 % выше выхода рафината, полученного в результате очистки средневязкого масляного дистиллята.

Также провели селективную очистку вязкого масляного дистиллята с добавкой 0,5% масс. триэтилбората. кратности растворителя к сырью 2,5:1 (об.). Депарафинизация этих рафинатов проходит при высоких скоростях фильтрования, полученные масла имеют низкое содержание серы и высокий индекс вязкости.

С целью получения нефтяного пластификатора с низким содержанием ПАУ окислили экстракт пероксидом водорода 3 % масс. в присутствии 1 % масс. ацетона и провели экстракцию оксидата по схеме Нэша и Хантера в три ступени ацетоном с 0,5 % триэтилбората при кратности сырья к растворителю 1:4.

Результаты экстракции ацетоном с 0,5 % триэтилбората показаны в Таблице 20.

Таблица 20 - Результаты очистки окисленного экстракта (Температура экстракции по ступеням 25 °С, 27 °С, 29 °С)

Наименование показателей	Рафинат	Экстракт
Выход, % масс.	66,92	33,08
Вязкость при 100 °С, сСт	29,2	37,9
Плотность при 20 °С, кг/м ³	925	1018
Рефракция при 20 °С	1,5295	1,5520
Содержание ПАУ, % масс.	3,52	9,11

Компаундированием полученного рафината с маслом КС-19, содержащим 0,8 % масс. ПАУ, получен нефтяной пластификатор с содержанием ПАУ 2,9 % масс. Испытали его в составе бутадиен-стирольного каучука марки СКС-30 АРКМ-15. Получены положительные результаты. Прочность при растяжении, кгс/см² – 238; относительное удлинение при разрыве, % – 460; остаточное удлинение при разрыве, % – 14,7; эластичность по отскоку, % – 33.

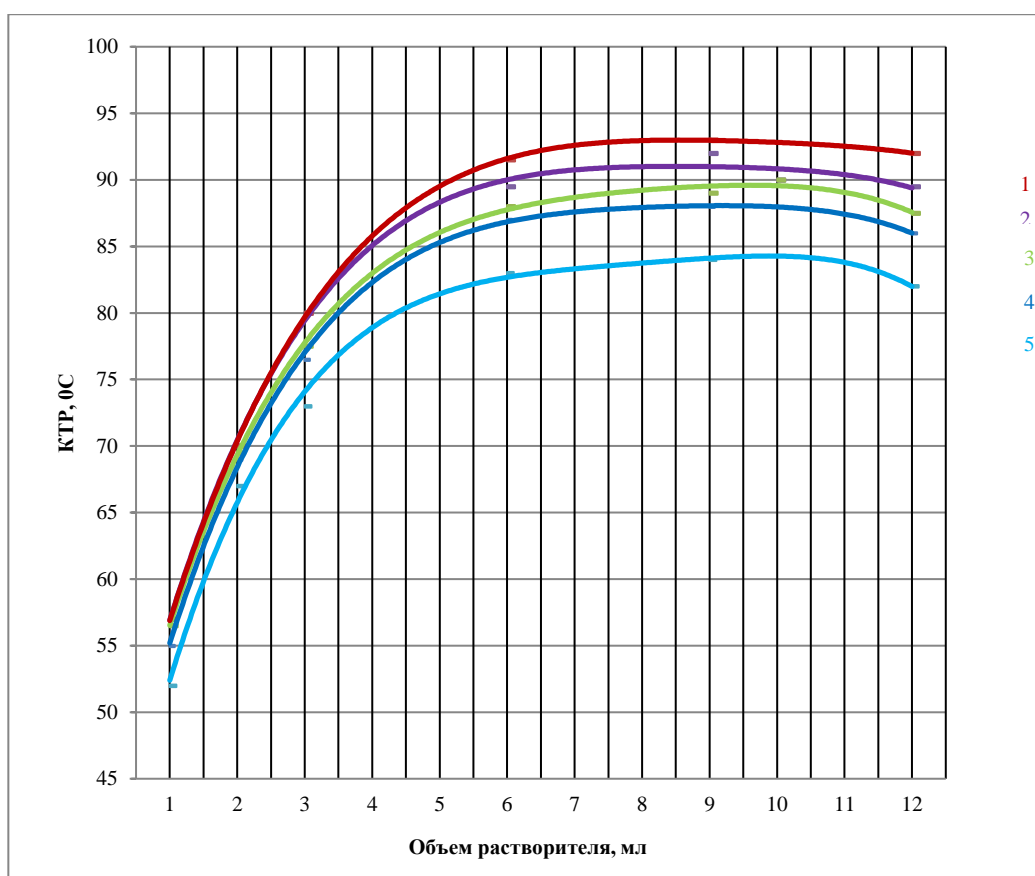
Триэтилборат повышает избирательность фенола и ацетона, позволяет проводить экстракцию оксидата вязкого экстракта ацетоном с получением, после

компаундирования, рафината с вязким минеральным маслом - нефтяного пластификатора с содержанием ПАУ 2,9 % масс.

Исследовано влияние сульфоксидов на КТР средневязкого масляного дистиллята и неочищенного депарафинированного масла из него в феноле.

Установлено, что КТР оксидатов масляных дистиллятов в феноле и ацетоне снижается на 3-5 °С, а в фурфуроле и N-метилпирролидоне повышается на 4-7 °С. С целью изучения механизма влияния сульфоксидов на процесс экстракции определили КТР оксидата средневязкого масляного дистиллята и средневязкого масляного дистиллята с 0,5 % и 1,5 % концентрата сульфоксидов в феноле.

Полученные результаты показаны на Рисунке 5.



- 1 – средневязкий масляный дистиллят;
 2 – средневязкий масляный дистиллят, содержащий 0,5 % концентрата сульфоксидов;
 3 – средневязкий масляный дистиллят, содержащий 1,5 % концентрата сульфоксидов;
 4 – оксидат средневязкого масляного дистиллята;
 5 – оксидат неочищенного депарафинированного масла

Рисунок 5 – Кривые КТР для средневязкого масляного дистиллята с концентратом сульфоксидов

Из Рисунка 5 видно, что траектория кривых КТР средневязкого масляного дистиллята, средневязкого масляного дистиллята с концентратом сульфоксидов, оксидата средневязкого маловязкого дистиллята и оксидата неочищенного депарафинированного масла в феноле с 2-мя % воды зависит от содержания сульфоксидов в масляных фракциях. С повышением концентрации сульфоксидов понижается КТР оксидата в феноле. При однократной экстракции оксидата средневязкого масляного дистиллята и средневязкого масляного дистиллята с 0,5-1,5 % концентрата сульфоксидов установлено снижение времени полного расслоения рафинатного и экстрактного растворов на 25-30 %. по сравнению с однократной экстракцией неокисленного средневязкого масляного дистиллята

Влияние сульфоксидов на результаты экстракции масляного сырья объясняются тем, что сульфоксиды содержат сильные электроноакцепторные группы SO и SO₂, которые вызывают поляризацию С-Н связи. При введении концентрата сульфоксидов, имеющих высокий дипольный момент (в 1,7 раза выше, чем у фенола) и большую избирательность, на молекулы сырья в полярном феноле накладывается дополнительное электростатическое поле, под влиянием которого нарушаются связи между молекулами сырья и часть компонентов, особенно сераорганические соединения и смолы переходят в фазу растворителя. Неодинаковая электронная плотность на отдельных участках полярной молекулы обуславливает её дипольный характер. Молекулы полярного растворителя и сульфоксидов в сумме образуют сплошное электростатическое поле. Под влиянием этого поля молекулы сырья с жесткими диполями переходят в фазу растворителя, ориентируясь между молекулами сульфоксидов и полярного растворителя.

Таким образом, сульфоксиды, повышая парциальную селективность между молекулами растворителя и полярными компонентами сырья за счет химического взаимодействия и ван-дер-ваальсовых сил, полностью переходят с основной частью полярных компонентов сырья в экстрактную фазу.

Выявленная закономерность снижения КТР окисленных масляных дистиллятов в феноле позволяет регулировать фазовое равновесие экстрактного и рафинатного растворов, проводить очистку минеральных масел при высоком температурном градиенте экстракции и снизить энергетические затраты на технологической установке.

Пятая глава посвящена разработке промышленных технологий.

Разработана технология получения базовых масел с содержанием серы не более 0,03 % масс, экологически чистых нефтяных пластификаторов и сернисто-ароматических экстрактов, патент № 2450045. Вторичный рафинатный раствор выделяется из экстрактного раствора отстоем при температурах 5-45 °С. После регенерации из него растворителя получается нефтяной пластификатор с содержанием ПАУ 2,9 % масс. Сераорганические соединения, оставшиеся в рафинате от оксидата депарафинированного масла, окисляются до сульфонов и удаляются адсорбционной очисткой или гидроочисткой до 0,03 % масс. серы. Результаты исследований представлены в Таблице 21. Сравнительные результаты качества экологически чистых нефтяных пластификаторов, полученных по технологии ЗАО «Торговый дом «Оргхим» по патенту № 2313562 и технологии, разработанной с участием автора по патенту № 2450045, приведены в Таблице 22.

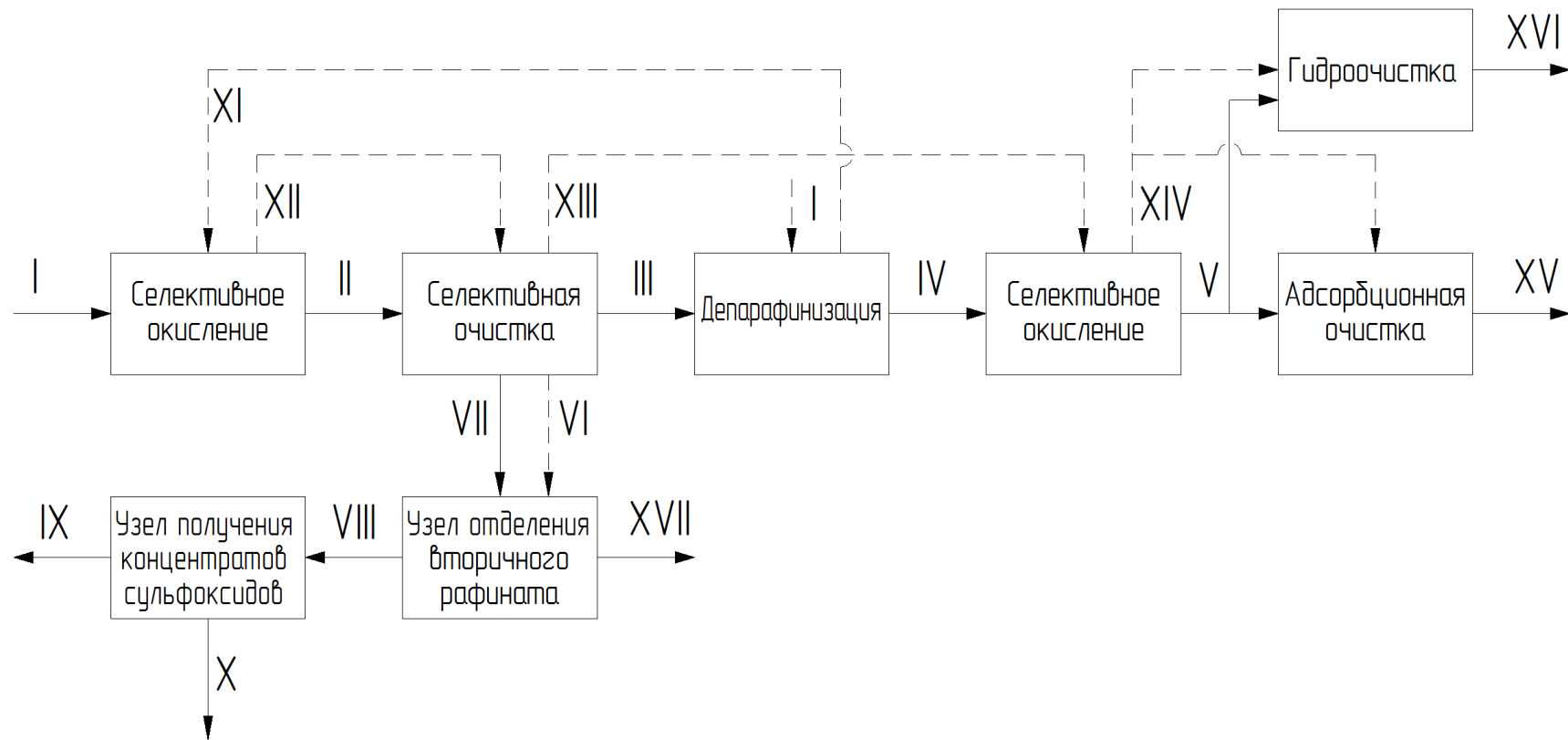
Таблица 21 - Показатели качества базового масла

Показатели	По известному способу	По разработанной технологии
Вязкость при 100 °С, сСт	19,3	19,1
Содержание серы, % масс.	0,40	0,03

Таблица 22 - Показатели качества нефтяного пластификатора

Показатели	По технологии ЗАО «Торговый дом «Оргхим»	По разработанной технологии
Плотность при 20 °С, кг/м ³	960	967
Вязкость при 100 °С, сСт	19,8	20,2
Содержание полициклических ароматических соединений по iP346 (DMSO), % масс.	2,50	0,74
Выход, % масс.	90 % от экстракта	40 %

Принципиальная технологическая схема разработанной технологии представлена на Рисунке 6.



I – масляный дистиллят (деасфальтизат); II – окисленный масляный дистиллят;
 III – рафинат; IV – депарафинированное масло; V – оксидат-1; VI – экстрактивный раствор оксидата неочищенного депарафинированного масла; VII – экстрактивный раствор оксидата масляного дистиллята; VIII – сернисто-ароматический экстракт;
 IX – концентрат сульфоксидов X – экстракт с низким содержанием серы; XI – неочищенное депарафинированное масло; XII – оксидат неочищенного депарафинированного масла; XIII – рафинат оксидата депарафинированного масла; XIV – оксидат-2; XV – базовое масло-1;
 XVI – базовое масло-2; XVII – нефтяной пластификатор

Рисунок 6 – Принципиальная технологическая схема переработки масляных дистиллятов и деасфальтизата

Разработан способ получения гидравлического масла, патент РФ № 2147031 - использовали маловязкую масляную основу, полученную в процессе селективного окисления маловязкого масляного дистиллята перекисью водорода с использованием в качестве катализатора бис-сульфоксидного пероксокомплекса молибдена, экстракции N-метилпирролидоном, глубокой депарафинизации полученного рафината в кетон-ароматическом растворителе, доокисления оставшихся сульфидов и тиофенов в депарафинированном масле пероксидом водорода в присутствии бис-сульфоксидного пероксокомплекса молибдена и адсорбционной очистки. За счет экспериментально подобранного сочетания присадок и базовой основы из оксидата маловязкого дистиллята с указанными свойствами, получено масло с температурой застывания минус 63 °С, температурой вспышки 135 °С, кинематической вязкостью при минус 40 °С не более 1670 сСт и вязкостью при 50 °С – не менее 10 сСт.

По результатам проведённых исследований запатентованы и внедрены в производство:

1. Технология получения смазки для холодной обработки металлов, патент РФ № 2366691 - Улучшение эксплуатационных свойств смазки для холодной обработки металлов достигается использованием в качестве базовой масляной основы оксидата вакуумного газойля. В отличие от известного аналога ЛЗ-СОЖ-1Т содержит от 50 до 90 % масс. окисленную нефтяную фракцию 250 500 °С, моюще-диспергирующие и антиокислительные присадки, позволяющих обеспечить повышение термоокислительной стабильности, уменьшение осадкообразования при хранении, улучшить эксплуатационные свойства на тяжело нагруженных операциях металлообработки и особенно штамповке листового материала;

2. Композиция смазки для редукторов и способ её получения, патент РФ №2502791 - в отличие от аналога, разработанная композиция смазки содержит продукты осернения смеси гудрона и веретенного масла, окисленного пероксидом водорода, воздухом в присутствии катализатора растительного масла при экспериментально установленных режимах. Термостойкость смазки проявляется

при работе узла трения при высоких температурах и высоких нагрузках в основном из-за преобразования сераорганических соединений масляной основы в сульфоны с высокими температурами кипения, которые придают ей высокую растворяющую способность к сере и присадкам

3. Смазочная композиция для холодной обработки металлов давлением, патент РФ № 2136727, содержащая минеральное масло и серасодержащую присадку, согласно рецептуре дополнительно содержит осерненные альфа-олефины фракций $C_{16}-C_{28}$ – 10-40 % масс., сложный эфир диэтиленгликоля и синтетических жирных кислот фракций $C_{10}-C_{16}$ – 10-20 % масс., минеральное масло – остальное. При окислении пероксидом водорода в присутствии бис-сульфоксидного пероксокомплекса молибдена осернённого образца смазки, индекс задира уменьшается на 11 %, что наглядно подтверждает улучшение смазывающих свойств окисленной осернённой масляной основы.

4. Способ получения электроизоляционного масла, патент РФ № 2287553 - путем селективной очистки нефтяного дистиллята, депарафинизации полученного рафината, адсорбционной доочистки депарафинированного масла с последующим введением в подготовленную основу 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола и 1-(диэтиламинометил) бензотриазола, в качестве нефтяного дистиллята используют фракцию с температурой начала кипения не менее 270°C при разнице температур начала кипения и конца кипения около $65-70^{\circ}\text{C}$, селективную очистку этой фракции осуществляют N-метилпирролидоном при кратности сырье : растворитель, равной 1 : не менее 3,7, и присадки вводят в следующих количествах в расчете на масло, мас. %: 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол 0,2-0,7 и 1-(диэтиламинометил) бензотриазол 0,003-0,1, адсорбционную доочистку нефтяной фракции осуществляют землей до достижения значения тангенса угла диэлектрических потерь при 90°C не более 0,5%.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ:

1. Разработаны технологии селективного окисления сераорганических соединений масляных дистиллятов и деасфальтизатов с получением базовых масел с содержанием серы не более 0,03 % масс., нефтяных пластификаторов с содержанием ПАУ не более 2,9 % масс. и сернисто-ароматических экстрактов, с использованием которых разработан базовый проект технологии установки селективной очистки с предварительным окислением сырья.
2. В результате исследований установлена эффективность катализаторов и впервые обобщены основные закономерности окисления сераорганических соединений масляных дистиллятов и деасфальтизатов: бис-сульфоксидный пероксокомплекс молибдена и рапсовое масло, в присутствии которых глубина превращения сульфидов масляных дистиллятов и деасфальтизата в сульфоксиды составила 74–98,0 % масс.
3. Впервые предложено и проведено окисление сераорганических соединений масляных дистиллятов гипохлоритами натрия, кальция и гипохлоритными сточными водами с использованием в качестве катализатора четвертичных аммониевых солей брома и хлора, предложено решение по рациональному использованию гипохлоритных сточных вод.
4. Разработана технология получения высокоиндексного масла и низкозастывающего экстракта путем депарафинизации масляных дистиллятов по совмещенной схеме в три ступени фильтрации с выводом фильтрата третьей ступени отдельным потоком и возвратом фильтрата второй ступени в сырье с последующей очисткой депарафинированного масла N-метилпирролидоном.
5. Предложена термодинамическая интерпретация растворимости парафинов, позволяющая определить температуру помутнения твердых углеводородов в кетон-ароматических растворителях; увеличить отбор и повысить качество целевого продукта; снизить балансовое количество окисляемого масляного сырья за счет селективной очистки предварительно депарафинированного средневязкого масляного дистиллята с использованием соккинг-секции.
6. Впервые установлено влияние окисления сераорганических соединений масляных дистиллятов и деасфальтизата на КТР их в феноле, ацетоне, фурфуроле и N-метилпирролидоне. В присутствии сульфоксидов КТР масляных дистиллятов в феноле и ацетоне снижается на 3-5 °С, а в N-метилпирролидоне и фурфуроле повышается на 4-7 °С, уменьшается время раздела фаз рафинатного и экстрактного растворов на 20-30 %, что позволяет проводить экстракцию оксидатов масляных дистиллятов при повышенном температурном градиенте экстракции 15 °С и повысить выход рафината на 6 % по сравнению с рафинатом из неочищенного депарафинированного масла.

7. Установлено улучшение трибологических и антикоррозионных свойств смазок на основе окисленных масляных и осернённых масляных фракций, разработаны смазочные материалы с широкими технологическими возможностями на тяжело нагруженных операциях металлообработки и штамповки листового материала, тяжело нагруженных узлах трения, заключающееся в селективном окислении сульфидов масляного сырья в сульфоксиды и сульфоны.
8. В соответствии с технико-экономическими расчётами процесс селективного окисления сераорганических соединений деасфальтизата с получением базовых масел обеспечивает увеличение выхода базового остаточного масла на 10,9 % и снижение себестоимости более, чем на 9 %, при снижении удельных капитальных затрат на 23 % и увеличение прибыли более чем на 20%.
9. Разработаны технологии получения базовых масел, нефтяных пластификаторов, сернисто-ароматических экстрактов и смазок. Организовано промышленное производство смазок для тяжело нагруженных редукторов и обработки металлов давлением.

Основные результаты диссертационной работы изложены в следующих публикациях:

в журналах из перечня ВАК (K1 и K2):

1. Нигматуллин В.Р. Получение нефтяного пластификатора для автомобильных шин и редукторного масла из газойля каталитического крекинга / **В.Р. Нигматуллин** // *Нефтегазовое дело* – 2024. – №2. – С. 223-236.
2. Зубер В.И. Разработка технологии получения базового масла и экологически чистого нефтяного пластификатора / В.И. Зубер, **В.Р. Нигматуллин**, Р.Г. Нигматуллин, Д.А. Перхуткин // *Мир нефтепродуктов* – 2021. – № 3. – С. 26-30.
3. Нигматуллин В.Р. Цифровая система мониторинга техники по анализу качества смазочных материалов / **В.Р. Нигматуллин**, И.Р. Нигматуллин // *Мир нефтепродуктов* – 2021. – № 4. – С. 54-59.
4. Дашкина А.Р. Реконструкция установки гидроочистки и легкого гидрокрекинга / А.Р. Дашкина, **В.Р. Нигматуллин**, В.А. Максютков // *Нефтегазовое дело* – 2019. – № 5. – С. 144-161
5. Зубер В.И. Деасфальтизация и обессеривание нефти регенерируемым комплексом / В.И. Зубер, **В.Р. Нигматуллин**, И.Р. Нигматуллин, Р.Г. Нигматуллин // *Нефтепереработка и нефтехимия* – 2017. – № 10. – С. 26-29.
6. Галиев Р.Ф. Получение дизельного топлива с низким содержанием серы и аренов / Р.Ф. Галиев, **В.Р. Нигматуллин**, И.Р. Нигматуллин, Р.Г. Нигматуллин // *Нефтепереработка и нефтехимия* – 2015. – № 1. – С. 11-12.

7. Нигматуллин В.Р. Получение дизельного топлива с низким содержанием серы / **В.Р. Нигматуллин**, И.Р. Нигматуллин, А.Х. Шарипов, Р.Ф. Галиев // *Нефтепереработка и нефтехимия*. – 2012. – № 3. – С. 14-17.
8. Нигматуллин В.Р. Технология сольвентной десульфуризации окисленных масляных дистиллятов / **В.Р. Нигматуллин** // *Нефтепереработка и нефтехимия*. – 2012. – № 4. – С. 46-49.
9. Нигматуллин В.Р. Окисленный вакуумный газойль как базовая основа смазки для холодной обработки металлов / **В.Р. Нигматуллин** // *Нефтепереработка и нефтехимия*. – 2011. – № 3. – С. 39-40.
10. Нигматуллин В.Р. Улучшение гидрофобных свойств пленкообразующей композиции / **В.Р. Нигматуллин** // *Нефтепереработка и нефтехимия*. – М.: ЦНИИТЭнефтехим. – 2011. – № 8. – С. 35-36.
11. Нигматуллин В.Р. Получение малосернистых масел / **В.Р. Нигматуллин**, Р.Р. Сафарова, И.Р. Нигматуллин // *Экспозиция Нефть Газ* – 2009. – 1/Н (01). – С.17.
12. Абрамов А.Н. Диагностика холодно-высадочного автомата по анализу работающего масла / А.Н. Абрамов, В.Ю. Шолом, Р.Г. Нигматуллин, **В.Р. Нигматуллин** // *Трение и смазка в машинах и механизмах*. – 2008. – № 2. – С.7-13.
13. Нигматуллин Р.Г. Пакеты присадок для редукторных и трансмиссионных масел / Р.Г. Нигматуллин, **В.Р. Нигматуллин**, В.Ю. Шолом, А.Н. Абрамов, Э.Ф. Мустафина // *Трение и смазка в машинах и механизмах*. – 2008. – № 12. – С. 26-28.
14. Митин Е.А. Разработка технологий получения индустриального масла И-12А и масла-теплоносителя АМТ-300 из ярегской нефти / Е.А. Митин, Р.Г. Нигматуллин, **В.Р. Нигматуллин** // *Нефтепереработка и нефтехимия*. – 2008. – № 3. – С. 44-45.
15. Мухаметова Р.Р. Влияние окисления масляных дистиллятов на качество рафинатов селективной очистки N-метилпирролидоном / Р.Р. Мухаметова, **В.Р. Нигматуллин** // *Нефтегазовое дело*. – 2006. – Т.5. – №2. – С. 39-42.
16. Нигматуллин В.Р. Высокий потенциал классических процессов получения масел – селективная очистка и депарафинизация / **В.Р. Нигматуллин** // *Мир нефтепродуктов*. – 2005. – №2. – С. 16-17.
17. Фаизов А.Р. Развитие процесса селективной очистки масляного сырья N-метилпирролидоном в ОАО «Ново-уфимский НПЗ» / А.Р. Фаизов, **В.Р. Нигматуллин**, Р.Г. Нигматуллин // *Мир нефтепродуктов*. – 2003. – № 2. – С. 9-12.

18. Ольков П.Л. Комплексная переработка маловязкого масляного дистиллята / П.Л. Ольков, Ш.Т. Азнабаев, Д.О. Сафаров, Н.Т. Чанышев, М.Х. Фаизов, **В.Р. Нигматуллин** // *Нефтепереработка и нефтехимия*. – 2002. – №3. – С. 28-30.

монографии:

19. Нигматуллин В.Р. Окислительная десульфуризация в производстве базовых масел / **В.Р. Нигматуллин** // Уфа: ГУП ИНХП РБ, Серия «Библиотека нефтепереработчика», 2010. – 56 с.

20. Нигматуллин Р.Г. Деасфальтизация нефтяного сырья пропаном / Р.Г. Нигматуллин, П.А. Золотарев, Н.Р. Сайфуллин, **В.Р. Нигматуллин**, И.Р. Нигматуллин, Р.М. Шарипов // М.: Издательский центр «Техинформ» Международной академии информатизации, 2003. – 200 с.

21. Шарипов А.Х. Получение концентратов сераорганических соединений из нефтяного сырья / А.Х. Шарипов, **В.Р. Нигматуллин**, И.Р. Нигматуллин, А.С. Меджибовский // М.: ГОСНИТИ, 2002. – 107 с.

22. Нигматуллин В.Р. Технология органических соединений серы / **В.Р. Нигматуллин**, А.Х. Шарипов, И.Р. Нигматуллин, А.С. Меджибовский // М.: ООО «Издательский центр «Техинформ» МАИ», 2001. – 76 с.

статьи RSCI, индексируемые в Web of science и Scopus:

23. Нигматуллин В.Р. Окисление сераорганических соединений масляных дистиллятов и деасфальтизата в присутствии растительных масел / **В.Р. Нигматуллин**, Э.Г. Теляшев // *Химия и технология топлив и масел*. – 2024. – №3. – С. 54-56.

24. Khabibullina G.R. Antiwear and extreme pressure properties of N-substituted dithiazacycloalkanes in mineral oils. / G.R. Khabibullina, V.R. Akhmetova, E.S. Fedotova, **V.R. Nigmatullin**, R.G. Nigmatullin, A.G. Ibragimov // *Petroleum Chemistry*. – 2016. – №56. – pp. 879–882.

25. Saifidinov B.M. Removal of sulfur compounds from light fractions of South Uzbek oils. / B.M. Saifidinov, **V.R. Nigmatullin**, A.K. Sharipov, and I.R. Nigmatullin. // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. – 2012. – №48. – pp. 356–359.

26. Nigmatullin V.R. Technology of used motor oil regeneration. / **V.R. Nigmatullin** // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. – 2012. – №48. – pp. 29–32.

27. Nigmatullin V.R. Production of transformer oil with improved electrical characteristics. / **V.R. Nigmatullin**, E.G. Telyashev, I.R. Nigmatullin, E.E. Dvogopolyi, R.G. Nigmatullin // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. – 2011. – №47. – pp. 12–14.

28. Sharipov A.Kh. Removal of sulfides from oil fractions. / A.Kh. Sharipov, I.R. Nigmatullin, **V.R. Nigmatullin** // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. – 2009. – №45. – pp. 78–84.

29. Nigmatullin V.R. Oxidative desulfurization of lube oil distillates. / **V.R. Nigmatullin**, R.R. Mukhametova, I.R. Nigmatullin // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. – 2008. – №44. – pp. 10–12.

30. Nigmatullin V.R. Two-stage lube stock refining from sulfides. / **V.R. Nigmatullin**, I.R. Nigmatullin, A.Kh. Sharipov // *Petroleum Chemistry*. – 2007. – №47. – pp. 127–130.

31. Sharipov A.Kh. Catalytic oxidation of sulfides in middle distillates from medium-sulfur crude. / A.Kh. Sharipov, **V.R. Nigmatullin**, I.R. Nigmatullin, R.V. Zakirov // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. – 2006. – №42. – pp. 451–461.

32. Sharipov A.Kh. Oil cut sulfide catalytic oxidation with organic hydroperoxides. / A.Kh. Sharipov, **V.R. Nigmatullin** // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. – 2006. – pp. 38–40.

33. Sharipov A.Kh. Additional cleaning of diesel fuels from sulfur substances after hydrotreatment. / A.Kh. Sharipov, **V.R. Nigmatullin** // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. – 2005. – pp. 42–43.

34. Sharipov A.Kh. Oxidative desulfurization of diesel fuel. / A.Kh. Sharipov, **V.R. Nigmatullin** // *Petroleum Chemistry*. – 2005. – №45. – pp. 403–410.

35. Sharipov A.Kh. Sulfur removal from hydrotreated diesel fuel. / A.Kh. Sharipov, **V.R. Nigmatullin** // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. – 2005. – pp. 42–44.

36. Sharipov A.Kh. Concentrates of sulfoxides from oil feedstock. / A.Kh. Sharipov, **V.R. Nigmatullin**, I.R. Nigmatullin // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. – 2002. – pp. 41–43.

37. Ol'kov P.L. Exhaustive processing of low-viscosity raffinate. / P.L. Ol'kov, S.T. Aznabaev, T.V. Belova, **V.R. Nigmatullin**, D.O. Safarov, I.R. Nigmatullin // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. – 2001. – №37. – pp. 309–312.

в других журналах:

38. Мигранов А.М. Диагностирование узлов трения по анализу состояния смазочных материалов / А.М. Мигранов, **В.Р. Нигматуллин** // Сборка в машиностроении – 2021. – № 4 – С. 176-180.

39. Нигматуллин В.Р. Экспресс-метод для определения содержания воды, охлаждающей жидкости, сажи и механических примесей в нефтепродуктах. / **В.Р. Нигматуллин**, И.Р. Нигматуллин // *Мир измерений*. – 2015. – №2. – С. 20-23.

материалы конференций:

40. Нигматуллин В.Р. Смазочная композиция для холодной обработки металлов давлением / **В.Р. Нигматуллин**, С.Н. Козлов // XX Всероссийская научно-техническая конференция с международным участием. – Самара: Самарский государственный технический университет. – 2023. – С. 152-156.

41. Исламгулова Н.З. Универсальный индикатор для определения качества и оригинальности моторных масел / Н.З. Исламгулова, **В.Р. Нигматуллин**, И.М. Файзрахманова // Сборник: Современная наука: теоретический и практический взгляд. Материалы Международной (заочной) научно-практической конференции. Под общей редакцией А.И. Вострецова. – Нур-Султан, Казахстан. – 2020. – С. 56-60.

42. Лацина Д.Р. Повышение свойств пластичных смазочных материалов применением углекислоты / Д.Р. Лацина, **В.Р. Нигматуллин**, И.М. Файзрахманова // Сборник: Современная наука: теоретический и практический взгляд. Материалы Международной (заочной) научно-практической конференции. Под общей редакцией А.И. Вострецова. – Нур-Султан, Казахстан. – 2020. – С. 61-64.

43. Якупов Р.М. Проектирование установки дезодорации легких углеводородов / Р.М. Якупов, **В.Р. Нигматуллин**, И.Р. Нигматуллин, И.М. Файзрахманова // Сборник: Современная наука: теоретический и практический взгляд. Материалы Международной (заочной) научно-практической конференции. Под общей редакцией А.И. Вострецова. – Нур-Султан, Казахстан. – 2020. – С. 78-81.

44. Галиев Р.Ф. Предварительная очистка утяжелённой вакуумной дизельной фракции реагентом на основе хлористого алюминия перед её гидроочисткой / Р.Ф. Галиев, А.Ф. Ахметов, **В.Р. Нигматуллин** // Международная научно-практическая конференция «Булатовские чтения» 31 марта 2017. – Краснодар. – 2017. – С. 123-126.

45. Галиев Р.Ф. Инновационный универсальный вискозиметр ООО «Химмотолог» / Р.Ф. Галиев, И.Р. Нигматуллин, К.Н. Фиофанов, **В.Р. Нигматуллин** // Первые международные Косыгинские чтения «Современные задачи инженерных наук» 10-11 октября 2017. – Москва. – 2017. – С.225-230.

46. Нигматуллин Р.Г. Повышение экономической эффективности применения смазочных материалов в тяжело нагруженном узле тепловоза / Р.Г. Нигматуллин, **В.Р. Нигматуллин** // Сборник статей по материалам Всероссийской научно-практической конференции. – Уфа: Аэтерна. – 2015. – С. 144-149.

47. Нигматуллин В.Р. Повышение высокотемпературных свойств смазок / **В.Р. Нигматуллин** // Сборник трудов по материалам Международной научно-практической конференции. – Уфа: УГНТУ. – 2013. – Т. 2 – С. 171-173.

учебные пособия:

48. Нигматуллин В.Р. Контроль качества и диагностика в отраслях промышленности и транспорта (учебное пособие). / В.Р. Нигматуллин, В.Ю. Шолом, И.Р. Нигматуллин // Уфа, ООО «Издательство «Белая река», 2018. – 469 с.

49. Нигматуллин Р.Г. Диагностика ДВС по анализу моторного масла / Р.Г. Нигматуллин, В.Р. Нигматуллин, И.Р. Нигматуллин // Уфа: ГУП РБ Уфимский полиграфкомбинат, 2011. – 296 с.

50. Азнабаев Ш.Т. Избирательные растворители и хладагенты в переработке нефти: справочное пособие / Ш.Т. Азнабаев, В.Р. Нигматуллин, И.Р. Нигматуллин; под ред. П.Л. Олькова. // Уфа: Изд-во УГНТУ, 2000. – 85 с.

патенты РФ:

51. Пат. 2798461 Российская Федерация, МПК C10G 7/06, C10G 1/10, C08J 11/04. Способ переработки тяжёлых нефтяных остатков, резинотехнических и многокомпонентных полимерных отходов / **Нигматуллин В.Р.**, Нигматуллин И.Р., Нигматуллин Д.И., Нигматуллин Р.В., Нигматуллин Р.Г., заявитель и патентообладатель ООО «Химмотолог» // № 2021132178, заявл. 02.11.2021, опубл. 23.06.2023; Бюл. № 18.

52. Пат. 2731818 Российская Федерация, МПК G01N 33/28, G01N 33/30, G01N 31/22. Способ экспресс анализа присадок, смазочных материалов, технических жидкостей, включая отработанные (варианты). / Нигматуллин Р.Г., **Нигматуллин В.Р.**, Нигматуллин И.Р., Нигматуллин Р.В., Нигматуллин Д.И., заявитель и патентообладатель ООО «Химмотолог» // № 2019109613; заявл. 01.04.2019; опубл. 08.09.2020; Бюл. № 25.

53. Пат. 2677490 Российская Федерация, МПК G01M 1/00. Способ и устройство для контроля состояния динамического оборудования / Нигматуллин Р.Г., **Нигматуллин В.Р.**, Нигматуллин И.Р., Пелецкий С.С., Фиофанов К.Н., Ахметов А.И., Хамидуллин Р.Г., заявитель и патентообладатель ООО «Химмотолог» // № 2016140590, заявл. 14.10.2016; опубл. 17.01.2019; Бюл. №2.

54. Пат. 2656336 Российская Федерация, МПК C10M 125/02, C10N 20/06, C10N 30/06, B01J 31/22. Способ утилизации отработанного комплекса на основе хлористого алюминия / Зубер В.И., Нигматуллин Р.Г., **Нигматуллин В.Р.**, Нигматуллин И.Р., Пелецкий С.С., заявитель и патентообладатель ООО «Химмотолог» // № 201709632, заявл. 22.03.2017; опубл. 05.06.2018; Бюл. №16.

55. Пат. 2678995 Российская Федерация, МПК C10G 99/00, C10G 27/04, C10G 29/00, C10G 29/06. Способ дезодорации углеводородов нефти. / Зубер В.И., Нигматуллин Р.Г., **Нигматуллин В.Р.**, Нигматуллин И.Р., Мурзина Л.А.,

Шамратова В.И., заявитель и патентообладатель ООО «Химмотолог» // №2017122110; заявл. 22.06.2017; опубл. 05.02.2019; Бюл. № 4.

56. Пат. 2602237 Российская Федерация, МПК C10M 161/00, C10M 125/02, C10N 30/06, C10N 40/02. Смазочный материал на основе композиции технического углерода для тяжелонагруженных узлов трения. / **Нигматуллин В.Р.**, Нигматуллин И.Р., Галиев Р.Ф., заявитель и патентообладатель ООО «Химмотолог» // №2015113419/04, заявл. 10.02.2015; опубл. 10.11.2016; Бюл. №30.

57. Пат. 2595899 Российская Федерация, МПК C10G 29/06, C10G 27/12. Способ очистки вторичного бензина от сернистых соединений и непредельных углеводородов жидким катализаторным комплексом / Зубер В.И., Нигматуллин И.Р., **Нигматуллин В.Р.**, Нигматуллин Р.Г., заявитель и патентообладатель ООО «Химмотолог» // № 2015113418/04, заявл. 10.04.2015, опубл. 27.08.2016. Бюл. № 24.

58. Пат. 2602423 Российская Федерация, МПК G01N 11/00. Способ и устройство для определения плотности, динамической и кинематической вязкости / Нигматуллин Р.Г., **Нигматуллин В.Р.**, Нигматуллин И.Р., Костенков Д.М., Пелецкий С.С., Фиофанов К.Н., Галиев Р.Ф., заявитель и патентообладатель ООО «Химмотолог» // № 2015104389/28, заявл. 10.02.2015; опубл. 20.12.2016; Бюл. №32.

59. Пат. 2522207 Российская Федерация, МПК G01N 33/22, G01N 11/00. Устройство для определения качества нефтепродуктов / **Нигматуллин В.Р.**, Нигматуллин И.Р., Костенков Д.М., Пелецкий С.С., Хафизова А.Г., заявитель и патентообладатель ООО «Химмотолог» // № 2012110436/15, заявл. 19.03.2012; опубл. 10.07.2014; Бюл.№19.

60. Пат. 2531271 Российская Федерация, МПК C10G 21/06, C10G 21/16, C10G 21/20, C10G 21/22, C10G 19/02. Способ получения нефтяного пластификатора / Нигматуллин И.Р., **Нигматуллин В.Р.**, Константинова С.А., Нигматуллин Р.Г., Нигматуллин И.З., Хафизова А.Г., Костенков Д.М., заявитель и патентообладатель Нигматуллин И.Р. // № 2012156768/04, заявл. 25.12.2012; опубл. 20.10.2014; Бюл. №29.

61. Пат. 2473882 Российская Федерация, МПК G01N 11/00. Способ и устройство для определения низкотемпературной вязкости, фильтруемости и загрязнённости нефтепродуктов / **Нигматуллин В.Р.**, Нигматуллин И.Р., Костенков Д.М., Пелецкий С.С., Хафизова А.Г., Муслухова Э.Л., заявитель и патентообладатель ООО «Химмотолог» // № 2011120630/28, заявл. 20.05.2011; опубл. 27.01.2013; Бюл. №3.

62. Пат. 2502791 Российская Федерация, МПК C10M 169/00, C10N 30/08, C10N 30/06, C10N 40/04. Композиция смазки для редукторов и способ её получения / Нигматуллин Р.Г., **Нигматуллин В.Р.**, Нигматуллин И.Р., Абрамов А.Н., Пузырьков Д.Ф., заявитель(и) и патентообладатель(и) ООО «Химмотолог», Абрамов А.Н., Пузырьков Д.Ф. // № 2011135264/04, заявл. 23.08.2011; опубл. 27.12.2013; Бюл. №36.

63. Пат. 2450045 Российская Федерация, МПК C10G 21/06, C10G 53/02. Способ получения базовых масел с низким содержанием серы и экологически чистых ароматических наполнителей и пластификаторов каучука и резины / Нигматуллин Р.Г., **Нигматуллин В.Р.**, Нигматуллин И.Р., Костенков Д.М., Пелецкий С.С., Хафизова А.Г., Насыров И.Ш., заявитель и патентообладатель ООО «Инпрогресс» // № 2010140019/04, заявл. 29.09.2010; опубл. 10.05.2012; Бюл. №13.

64. Пат. 2454451 Российская Федерация, МПК C10M 101/02, C10M 125/26, C10N 30/06, C10N 30/08. Смазочный материал с повышенной термостойкостью, обладающий ремонтно-восстановительными свойствами / Нигматуллин Р.Г., **Нигматуллин В.Р.**, Нигматуллин И.М., Шустер Л.Ш., заявитель(и) и патентообладатель(и) Нигматуллин Р.Г., Нигматуллин В.Р., Нигматуллин И.М., Шустер Л.Ш. // № 2010147746/04, заявл. 23.11.2010; опубл. 27.06.2012; Бюл. № 18.

65. Пат. 2457461 Российская Федерация, МПК G01N 9/10. Способ и устройство для измерения плотности жидкости / Нигматуллин Р.Г., **Нигматуллин В.Р.**, Нигматуллин И.Р., Нигматуллин И.М., Костенков Д.М., Пелецкий С.С., Хафизова А.Г., заявитель и патентообладатель ООО «Химмотолог» // №2011107024/28, заявл. 24.02.2011; опубл. 27.07.2012; Бюл. № 21.

66. Пат. 2470285 Российская Федерация, МПК G01N 11/02. Способ и устройство для определения работоспособности и качества смазочных материалов / Нигматуллин Р.Г., **Нигматуллин В.Р.**, Нигматуллин И.Р., Нигматуллин И.М., Костенков Д.М., Пелецкий С.С., Хафизова А.Г., заявитель и патентообладатель ООО «Химмотолог» // № 2010149531/28, заявл. 03.12.2010; опубл. 20.12.2012 Бюл. №35.

67. Пат. 2392607 Российская Федерация, МПК G01N 11/02. Способ и устройство для определения работоспособности смазочных материалов / Нигматуллин Р.Г., **Нигматуллин В.Р.**, Нигматуллин И.Р., Костенков Д.М., Линецкий Р.М., Зарипова Р.Г., заявитель и патентообладатель ООО «Химмотолог» // № 2009103737/28, заявл. 04.02.2009; опубл. 20.06.2010; Бюл. № 17.

68. Пат. 2400520 Российская Федерация, МПК C10C 3/04. Способ получения битума / Дезорцев С.В., Ларионов С.Л., **Нигматуллин В.Р.**, Теляшев Э.Г.,

Гилязова А.А., заявитель и патентообладатель Государственное унитарное предприятие «Институт нефтехимпереработки Республики Башкортостан» (ГУП «ИНХП РБ») // № 2009116692; заявл. 30.04.2009; опубл. 27.09.2010; Бюл. №27.

69. Пат. 2400526 Российская Федерация, МПК C10G 53/04, C10G 53/14. Способ очистки масляных фракций / Нигматуллин Р.Г., **Нигматуллин В.Р.**, Нигматуллин И.Р., Костенков Д.М., Надыргулова Г.Р., Шарипов А.Х., заявитель и патентообладатель ООО «Инпрогресс» // № 2009134028/04, заявл. 10.09.2009; опубл. 29.09.2010; Бюл. №27.

70. Пат. 2343186 Российская Федерация, МПК C10G 73/06. Способ получения защитного воска / Нигматуллин Р.Г., **Нигматуллин В.Р.**, Нигматуллин И.Р., заявитель(и) и патентообладатель(и) Нигматуллин Р.Г., Нигматуллин В.Р., Нигматуллин И.Р. // № 2004132365/04, заявл. 09.11.2004; опубл. 10.01.2009; Бюл. №1.

71. Пат. 2363716 Российская Федерация, МПК C09D 191/00, C09D 157/02. Влагостойкая комбинированная олифа / Нигматуллин Р.Г., Шолом В.Ю., **Нигматуллин В.Р.**, Нигматуллин И.Р., заявитель(и) и патентообладатель(и) ООО «Хозрасчетный творческий центр Уфимского Авиационного Института», Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уфимский государственный авиационный технический университет» // № 2008100566/04; заявл. 09.01.2008; опубл. 10.08.2009; Бюл. №22.

72. Пат. 2366691 Российская Федерация, МПК C10M 169/04, C10N 40/20. Смазка для холодной обработки металлов / Гребенкина Г.Ф., Калимуллин М.М., Шолом В.Ю., Нигматуллин Р.Г., Абрамов А.Н., **Нигматуллин В.Р.**, заявитель и патентообладатель ООО «Хозрасчетный творческий центр Уфимского Авиационного Института» // № 2007103027/04, заявл. 25.01.2007; опубл. 10.09.2009; Бюл. 25.

73. Пат. 2334212 Российская Федерация, МПК G01N 11/06, G01N 3/56. Способ и устройство для определения степени разжижения моторных масел топливом и износа двигателя / Нигматуллин Р.Г., Шолом В.Ю., Лобовский С.Г., Волкова Е.Б., **Нигматуллин В.Р.**, Нигматуллин И.Р. Атрощенко В.В., Шолом А.В., заявитель(и) и патентообладатель(и) Нигматуллин Р.Г., Шолом В.Ю., Лобовский С.Г., Волкова Е.Б., Нигматуллин В.Р., Нигматуллин И.Р. Атрощенко В.В., Шолом А.В. // № 2006144427/28, заявл. 12.12.2006; опубл. 20.09.2008; Бюл. №26.

74. Пат. 2291859 Российская Федерация, МПК C07C 315/02, C10G 27/12, B01J 23/28. Способ окисления сульфидов нефти / **Нигматуллин В.Р.**, Шарипов В.А., Шарипов А.Х., Нигматуллин И.Р., Мухаметова Р.Р., заявитель(и) и

патентообладатель(и) Нигматуллин В.Р., Шарипов В.А. // № 2005129415/04, заявл. 20.09.2005; опубл. 20.01.2007; Бюл. №2.

75. Пат. 2297440 Российская Федерация, МПК С10G 21/22, С10G 21/20. Способ очистки масляных фракций. / Фаизов А.Р., **Нигматуллин В.Р.**, Нигматуллин И.Р., Нигматуллин Р.Г., Зарипов Р.М., заявитель(и) и патентообладатель(и) Фаизов А.Р., Нигматуллин В.Р. // № 2004137697/04, заявл. 23.12.2004; опубл. 20.04.2007; Бюл. №11.

76. Пат. 2287553 Российская Федерация, МПК С10G 53/04, С10M 129/10, С10M 133/44, С10N 40/14. Способ получения электроизоляционного масла. / **Нигматуллин В.Р.**, Теляшев Э.Г., Ионов В.И., Яушев Г.Х., Багаутдинов Д.Т., Вагапов В.Р., Нигматуллин Р.Г., Нигматуллин И.Р., Школьников В.М., Довгопольный Е.Е., Борщевский С.Б., заявитель и патентообладатель ГУП «Институт Нефтехимпереработки» // № 2005113413/04, заявл. 03.05.2005; опубл. 20.11.2006; Бюл. № 32.

77. Пат. 2243986 Российская Федерация, МПК С10G 53/04, С10G 53/14. Способ очистки масляных фракций / **Нигматуллин В.Р.**, Шарипов В.А., Нигматуллин И.Р., заявитель и патентообладатель Нигматуллин В.Р. // №2003129482/04, заявл. 02.10.2003; опубл. 10.01.2005; Бюл. №1.

78. Пат. 2221779 Российская Федерация, МПК С07С 315/02. Способ получения смеси сульфоксидов. / **Нигматуллин В.Р.**, Шарипов А.Х., Шарипов В.А., Нигматуллин И.Р., заявитель и патентообладатель Нигматуллин В.Р. // №2002104554/04, заявл. 20.02.2002; опубл. 20.01.2004; Бюл. №2.

79. Пат. 2221780 Российская Федерация, МПК С07С 315/02. Способ получения смеси сульфоксидов / **Нигматуллин В.Р.**, Шарипов А.Х., Шарипов В.А., Нигматуллин И.Р., заявитель и патентообладатель Нигматуллин В.Р. // №2002114504/04, заявл. 31.05.2002; опубл. 20.01.2004; Бюл. №2.

80. Пат. 2235110 Российская Федерация, МПК С10G 21/14. Способ двухступенчатой деасфальтизации вакуумных остатков пропаном / **Нигматуллин В.Р.**, Нигматуллин И.Р., Нигматуллин Р.Г., Золотарев П.А., заявитель(и) и патентообладатель(и) Нигматуллин В.Р., Нигматуллин И.Р. // № 2002132087/04, заявл. 29.11.2002; опубл. 27.08.2004; Бюл. № 24.

81. Пат. 2235116 Российская Федерация, МПК С10G 73/04. Способ разделения нефтяного сырья / Нигматуллин И.Р., **Нигматуллин В.Р.**, Нигматуллин Р.Г., заявитель(и) и патентообладатель(и) Нигматуллин В.Р., Нигматуллин И.Р. // №2002132088/04, заявл. 29.11.2002; опубл. 27.08.2004; Бюл. № 24.

82. Пат. 2198201 Российская Федерация, МПК С10G 53/06. Способ получения высокоиндексного масла и низкозастывающего экстракта / Золотарев П.А.,

Калимуллин М.М., **Нигматуллин В.Р.**, Нигматуллин Р.Г., Сайфуллин Н.Р., заявитель и патентообладатель Акционерное общество «Ново-Уфимский нефтеперерабатывающий завод» // № 97111077/04; заявл. 10.06.1999; опубл. 10.02.2003; Бюл. № 4.

83. Пат. 2214443 Российская Федерация, МПК C10G 73/12. Способ депарафинизации парафинистых нефтяных фракций. / **Нигматуллин В.Р.**, Нигматуллин И.Р., Ольков П.Л., заявитель и патентообладатель Нигматуллин И.Р. // № 2002103212/04, заявл. 08.02.2002; опубл. 20.10.2003; Бюл. №29.

84. Пат. 2184137 Российская Федерация, МПК C10G 53/04. Способ получения маловязких высокоиндексных масел / Ольков П.Л., Азнабаев Ш.Т., Белова Т.В., Сафаров Д.О., **Нигматуллин В.Р.**, заявитель(и) и патентообладатель(и) Ольков П.Л., Азнабаев Ш.Т., Белова Т.В., Сафаров Д.О., Нигматуллин В.Р. // №2000131739/04, заявл. 18.12.2000; опубл. 27.06.2002; Бюл. № 18.