

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

«Уфимский государственный нефтяной технический университет»

На правах рукописи

ГАСАН-ЗАДЕ ЭЛЬДАР ИЛГАРОВИЧ



**РАЗРАБОТКА И СОЗДАНИЕ МЕТОДОВ И ТЕХНОЛОГИЙ
ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДОВ
В УНИ-УГНТУ В 1970 – 2020 ГОДАХ**

Специальности: 1.4.12. Нефтехимия

5.6.6. История науки и техники

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:

доктор технических наук, доцент

Михайлова Наталья Николаевна

Научный консультант:

доктор технических наук, доцент

Шавшукова Светлана Юрьевна

Уфа 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА 1 СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ И НЕФТЕХИМИИ.....	8
1.1 Основные направления научных исследований кафедры «Технология нефти и газа» в 1970–2020 гг.....	8
1.2 Повышение активности и стабильности работы катализаторов.....	14
1.3 Улучшение ряда гетерогенно-каталитических процессов нефтехимии.....	24
Выводы по главе 1.....	34
ГЛАВА 2 ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ТОПЛИВА И РАЦИОНАЛЬНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ.....	35
2.1 Разработка процессов получения высокооктанового бензина и ароматических углеводородов.....	35
2.2 Получение низших олефинов при переработке высокомолекулярного нефтяного сырья.....	54
2.3 Улучшение эксплуатационных характеристик дизельного топлива....	57
Выводы по главе 2.....	61
ГЛАВА 3 КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА И РАЦИОНАЛЬНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВТОРИЧНОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ.....	62
3.1 Новые технологии коксования твердых нефтяных остатков.....	62
3.2 Модернизация процессов замедленного коксования.....	67
3.3 Инновационные нефтяные составы различного назначения.....	75
Выводы по главе 3.....	79
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	80
СПИСОК АББРЕВИАТУР, СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	82
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	83

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследований

В целях обеспечения энергетической безопасности Российской Федерации приоритетным направлением развития нефтегазового комплекса является высокотехнологичное интенсивное развитие процессов глубокой переработки углеводородов.

Необходимость увеличения глубины переработки нефти тесно связана с актуальнейшей глобальной проблемой экономики – истощением извлекаемых запасов углеводородного сырья. Также мировой тенденцией в промышленно развитых странах является постоянный рост требований к качеству нефтепродуктов.

Для решения указанных проблем особенную актуальность приобретают работы отечественных ученых, направленные на повышение глубины переработки углеводородов и рациональное использование нефтепродуктов, связанные с созданием и внедрением в производство эффективных технологических схем конверсии тяжелых нефтяных остатков: мазута, гудрона и вторичных газойлей, а также квалифицированного применения побочных продуктов нефтехимических производств.

Для оценки перспектив производства топлива, соответствующего современным требованиям, востребованных продуктов из тяжелых нефтяных фракций, катализаторов, повышающих выход продуктов переработки углеводородов, необходимо тщательно изучить особенности, динамику развития и достижения отечественных ученых в данной области во второй половине XX – начале XXI в.

В этой связи, историко-технический анализ и обобщение опыта и достижений ученых Уфимского государственного нефтяного технического университета (УГНТУ) в области изучения, разработки и совершенствования процессов и технологий переработки углеводородов, получения и применения

углеродных материалов, катализаторов и продуктов нефтехимии является актуальной задачей.

Степень разработанности темы

Большую роль в создание современных процессов нефтепереработки внесли работы видных ученых и сотрудников кафедры «Технология нефти и газа» (ТНГ) УГНТУ: Б.К. Марушкина, М.Е. Левинтера, З.И. Сюняева, Р.Н. Гимаева, А.З. Биккулова, Ж.Ф. Галимова, Ю.М. Абызгильдина, И.Р. Кузеева, М.А. Танатарова, С.А. Ахметова, Э.Г. Теляшева, А.Ф. Ахметова.

В работах А.В. Мамлиевой, Н.Н. Михайловой обобщены результаты фундаментальных и прикладных исследований сотрудников кафедр общей и аналитической химии и нефтехимии УНИ–УГНТУ.

В то же время отсутствуют обобщающие труды, представляющие совокупность полученных результатов по различным направлениям исследований, выполненных на кафедре ТНГ, на которой в 1970-х гг. сформировался ряд научных школ, пользующихся заслуженным авторитетом в научно-техническом сообществе.

Так как большая часть результатов исследований сотрудников кафедры ТНГ является актуальной, то необходимость их систематизации представляется оправданной и обоснованной.

Цель работы

На основе изучения деятельности ученых УНИ–УГНТУ в 1970–2020 гг. выявить и представить актуальные достижения в области создания технологий и процессов производства различных видов топлива, катализаторов, присадок и других востребованных продуктов переработки углеводородов для решения задач замещения импортного сырья и продукции.

Для достижения цели были поставлены и решены следующие задачи:

- исследование основных направлений деятельности ученых кафедры «Технология нефти и газа»;
- анализ результатов исследований, направленных на совершенствование каталитических процессов нефтепереработки и нефтехимии;

– обобщение основных достижений по разработке и совершенствованию технологий получения различных видов топлива, соответствующего современным требованиям;

– представление основных достижений по разработке теоретических основ и технологий получения нефтяного кокса;

– анализ работ по созданию и производству профилактических средств на основе низкозастывающих нефтепродуктов.

Научная новизна

Впервые обобщены результаты исследований, полученные на кафедре «Технология нефти и газа» УГНТУ по интенсификации и совершенствованию промышленных процессов термодеструктивной, каталитической и гидрогенизационной переработки нефти и облагораживания нефтепродуктов с целью получения высококачественных моторных топлив и других востребованных в промышленности продуктов. В том числе показана актуальность и эффективность применения разработанных на кафедре ТНГ профилактических и антисептических средств, промоторов воспламенения и присадок, улучшающих эксплуатационные характеристики дизельного топлива, полученных на основе побочных продуктов нефтехимических производств.

Теоретическая значимость

Впервые обобщены результаты научно-технической деятельности кафедры «Технология нефти и газа» по интенсификации и оптимизации процессов глубокой переработки углеводородного сырья.

Показаны достижения научной школы «коксового» направления, основанной З.И. Сюняевым, результаты исследований которой легли в основу разработки и совершенствования отечественных технологий получения нефтяного кокса, в том числе игольчатой структуры.

Выделены основные достижения научной школы М.А. Танатарова – А.Ф. Ахметова по разработке технологий получения высокооктановых неэтилированных бензинов, авиа- и реактивных топлив.

Практическая значимость

Результаты диссертационного исследования используются в учебном процессе ФГБОУ ВО УГНТУ при чтении лекций аспирантам направления подготовки 04.06.01 Нефтехимия.

Материалы диссертационного исследования могут быть использованы при создании новых технологий переработки углеводородного сырья и для замены импортных материалов отечественными.

Методология и методы исследований

Методами исследования являются систематизация, анализ и обобщение научно-технического развития. При решении поставленных задач использованы методы исторического, технического, логического и сравнительного анализа источниковой базы.

Положения, выносимые на защиту

1. Историко-технический анализ и систематизация результатов работ в области изучения процессов, происходящих на поверхности катализаторов, и создания современных катализаторов, повышающих эффективность переработки углеводородов.
2. Систематизация работ по совершенствованию процессов получения различных видов топлива; по разработке и модернизации технологий получения нефтяного кокса, в том числе игольчатой структуры; по созданию профилактических средств на основе низкозастывающих нефтепродуктов и присадок для улучшения эксплуатационных характеристик дизельного топлива на основе продуктов нефтехимических производств.
3. Вклад научных школ кафедры «Технология нефти и газа» в развитие теоретических основ и в повышение эффективности процессов углубленной переработки углеводородного сырья и его рациональное использование.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность выводов и результатов работы подтверждается корректным использованием научных публикаций, патентной литературы, архивных материалов. Данные использованных литературных источников критически

рассмотрены и проанализированы, что обеспечивает обоснованность и достоверность сделанных выводов и заключений.

Основные положения выпускной квалификационной работы докладывались и обсуждались на: XIV Международных Надировских чтениях «Яркий пример преемственности научных традиций и верности профессии», посвященных 90-летию Академика НАН РК, выдающемуся ученому, основателю научной школы нефтехимии Казахстана Надирову Н.К. (Атырау, Казахстан, 2022); I Всероссийской научно-практической конференции «Возобновляемое природное сырье и продукты на основе его переработки (ХИМЭКО) (г. Уфа, 2022)»; Международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы технических, естественных и гуманитарных наук» (г. Уфа, 2022).

Публикации

Основные результаты работы опубликованы в 14 научных трудах, в том числе: 7 статей в ведущих рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК при Министерстве науки и высшего образования РФ, 2 статьи в прочих журналах, 5 работ в материалах международных и всероссийских конференций и сборниках научных трудов.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, заключения, списка использованных источников из 200 наименований; изложена на 104 страницах машинописного текста и содержит 16 рисунков и 17 таблиц.

*Автор выражает благодарность коллективу
кафедры «Технология нефти и газа» УГНТУ
за предоставленные материалы, поддержку и внимание к работе.*

ГЛАВА 1 СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ И НЕФТЕХИМИИ

1.1 Основные направления научных исследований кафедры «Технология нефти и газа» в 1970–2020 годах

Кафедра технологии нефти и газа (ТНГ) была создана в 1947 году, в период, когда Уфимский нефтяной институт (УНИ, ныне Уфимский государственный нефтяной технический университет – УГНТУ) находился в статусе филиала Московского нефтяного институт имени И.М. Губкина. Первым заведующим кафедры стал Яков Григорьевич Соркин [1].

В 1950 году кафедру уже самостоятельного УНИ возглавил Борис Константинович Марушкин, основавший в институте научную школу в области совершенствования массообменной аппаратуры нефтеперерабатывающих производств. С начала основания кафедры ее преподавателями и сотрудниками проводились активные научные исследования в области углубленной переработки нефти, исследования каталитических процессов нефтепереработки и создания новых катализаторов, модернизации и совершенствования аппаратного оформления процессов переработки углеводородного сырья. На основе проведенных под руководством Б.К. Марушкина исследований была выполнена реконструкция ректификационных колонн НПЗ, позволившая повысить выход и качество целевых фракций нефтепродуктов, создана первая в нашей стране программа расчета на ЭВМ фракционирующих колонн [2].

В 1954 году заведующим кафедрой ТНГ стал Михаил Ефимович Левинтер, под руководством которого в УНИ, а затем на кафедре «Химическая технология переработки нефти и газа» Куйбышевского политехнического института были выполнены теоретические исследования термических и каталитических процессов нефтепереработки, внедрение результатов которых на НПЗ Уфы, Куйбышева, Новокуйбышевска, Рязани и других городов СССР позволили усовершенствовать работу топливных и масляных блоков установок, каталитического производства, провести реконструкцию установок термического

крекинга с целью получения сажи и игольчатого кокса, каталитического крекинга и риформинга на шариковом или микросферическом катализаторах, алкилирования бензола этиленом на шариковом высококремнеземном цеолите [3].

Среди первых выдающихся выпускников кафедры следует отметить крупных ученых Агдеса Закировича Биккулова и Жамиля Файзулловича Галимова. А.З. Биккулов является автором многочисленных работ по исследованию эффективности различных растворителей для жидкостной экстракции углеводородов. В частности, для увеличения эффективности экстракции ароматических углеводородов из нефтяных фракций им предложена смесь диоксановых спиртов – побочных продуктов производства 4,4-диметил-1,3-диоксана [4, 5]. Ж.Ф. Галимов разработал основы синтеза, производства и применения алюмосиликатфосфатных катализаторов в нефтепереработке [6].

В 1962 году кафедру возглавил Загидулла Исакович Сюняев. В 1970 году он стал ректором УНИ. З.И. Сюняев – крупный специалист в области изучения нефтяного кокса. Под его руководством на кафедре ТНГ проведены масштабные исследования структуры и механизма образования нефтяного кокса, работы по совершенствованию технологии и интенсификации процесса замедленного коксования, разработке процессов обессеривания и прокаливания нефтяных коксов в многоступенчатых аппаратах с кипящим слоем [7]. Один из учеников школы проф. З.И. Сюняева Юнир Минигалеевич Абызгильдин исследовал влияние минеральных примесей на процессы обессеривания и облагораживания нефтяного кокса и в целом влияние содержащихся в нефтях минеральных примесей на технологические процессы и эксплуатационные свойства нефтепродуктов [8]. Нефтяной кокс в настоящее время является востребованным продуктом, так как применяется в производстве конструкционных материалов, сплавов цветных металлов, кремния, карбидных материалов, а также в химической и электротехнической промышленности, ядерной энергетике и др. [9].

В 1962–1970 гг. значительно расширилась учебная лабораторная база кафедры ТНГ, на которой были открыты лаборатории первичной перегонки нефти, деструктивных процессов, производства минеральных масел и ряд других.

Научная работа в этот период охватывала вопросы совершенствования каталитических процессов нефтепереработки, технологии получения нефтяного кокса, минеральных масел, увеличение стабильности работы катализаторов процессов нефтепереработки.

В 1970 году заведующим кафедрой ТНГ стал Рагиб Насретдинович Гимаев. Он основал научное направление по получению новых углеродных материалов на основе углеводородного сырья. В результате проведенных фундаментальных исследований расширены теоретические представления о фазовых переходах в нефтяных дисперсных системах, о жидкокристаллическом состоянии высокоароматизированных компонентов нефтепродуктов. Под его руководством разработаны технологии получения инновационных материалов из нефтяного сырья – игольчатого (анизотропного) кокса, нефтяных пеков, углеродистых волокон, сорбентов и других углеродных материалов. В работе Искандера Рустемовича Кузеева на основе изучения процессов гидродинамики усовершенствована технология прокаливания нефтяного кокса в псевдооживленном слое [10]. Р.Н. Гимаев разработал основы применения волновых колебаний для интенсификации физико-химических процессов нефтепереработки и нефтехимии [11].

Проводимые на кафедре ТНГ научные исследования всегда были направлены на решение актуальных проблем нефтяной промышленности. Так, в 1960–1970-е гг. в связи с возросшими требованиями к качеству нефтепродуктов исследования были направлены на увеличение активности и стабильности работы катализаторов процессов нефтепереработки. Большая работа по изучению закономерностей деактивации катализаторов в результате их закоксовывания была выполнена Маратом Ахсановичем Танатаровым. В результате детально исследованного влияния коксовых отложений на активность катализаторов в парофазных и жидкофазных процессах были разработаны технологические методы снижения образования кокса: переход от крекинга в кипящем слое к крекингу в пневмоподъемниках, уменьшение содержания нефтяных паров, входящих в отпарную зону реактора, гидрирование высокоароматизированного

рециркулята и др. С целью подавления реакций уплотнения предложены способы сульфидирования катализатора. При риформинге бензинов с целью увеличения стабильности работы катализатора и избирательности процесса предложено хлорирование катализатора [12].

Период 1970–1980-х гг. можно охарактеризовать как время небывалого развития в УНИ студенческой научной деятельности. Практически каждый студент принимал участие в работе студенческого научного общества, масштабные исследования проводились в лабораториях Студенческого научно-исследовательского института.

В 1980 году кафедру ТНГ возглавил Сафа Ахметович Ахметов [13]. Конец 1980-х–1990-е гг. – это период реформ, экономической и политической нестабильности в нашей стране, системного кризиса советской науки, результатом которого стало значительное сокращение объема научных исследований и хоздоговорных научно-исследовательских работ. Однако научный потенциал кафедры ТНГ удалось не только сохранить, но и приумножить.

В 1980-е гг., в связи с актуальной задачей увеличения производства низкомолекулярных олефинов, были исследованы технологические аспекты каталитического пиролиза тяжелого углеводородного сырья на окисном железохромкалиевом катализаторе, а также изменение состояния самого катализатора в ходе процесса. Эльшадом Гумеровичем Теляшевым было найдено, что введение присадки 4,4-диметил-1,3-диоксана в сырье способствует увеличению выхода алкенов C_2-C_4 и снижению выхода кокса. В целом, в результате процесса образуются следующие фракции, которые используются в дальнейшем в качестве сырья для нефтехимии и топливного компонента:

- 70 % мас. газообразных алкенов C_2-C_4 ;
- концентрат ароматических и олефиновых углеводородов, который в дальнейшем может использоваться как сырье для нефтехимии или после гидрирования в качестве компонента товарного бензина;
- фракция, которая может использоваться в качестве компонента судового топлива;

– остаток – сырье коксования [14].

В результате комплексного исследования процесса пиролиза мазута и вакуумного газойля получены зависимости показателей процесса и регенируемости катализатора от технологических параметров (температуры, объемной скорости подачи сырья, подачи водяного пара, продолжительности работы катализатора и др.), на основе которых разработана принципиальная схема установки каталитического пиролиза высокомолекулярного нефтяного сырья.

Для одновременного решения актуальных задач получения высокооктановых неэтилированных бензинов и производства ароматических углеводородов Арсланом Фаритовичем Ахметовым разработана рациональная комплексная топливно-нефтехимическая технология переработки катализаторов риформинга. Принципиальным отличием разработанной схемы является превращение части ароматических углеводородов в нафтеновые в процессе гидроизомеризации риформата. Изомеризация циклогексановых углеводородов, образовавшихся в результате гидрирования ароматических приводит к увеличению октанового числа бензина. Найдены эффективные промышленные катализаторы и оптимальные условия проведения стадии гидроизомеризации. С целью увеличения выхода риформата и легких алканов C_5 – C_6 при сохранении октанового числа предложена схема ступенчатого риформинга с постадийным получением следующих продуктов, которые могут использоваться в качестве компонента высокооктанового неэтилированного бензина или как источник индивидуальных ароматических углеводородов и растворителей:

- фракция, содержащая 40–60 % ароматических углеводородов;
- фракция, содержащая парафиновые углеводороды C_7 – C_9 ;
- фракция, содержащая 70–80 % ароматических углеводородов [15].

В 1991 году заведующим кафедрой ТНГ был избран Арслан Фаритович Ахметов. На кафедре была создана хозрасчетная научно-исследовательская лаборатория «Технефть», вырос объем научно-исследовательских работ, повысилась их эффективность.

Развитие исследований по комплексной переработке вторичного нефтяного сырья позволило определить способы интенсификации термокаталитической переработки мазута и вакуумного газойля, увеличить выход алкенов и снизить количество углеродных отложений на катализаторе. Установлено, что в процессе термокаталитического пиролиза в коксовых отложениях на катализаторе происходит накопление серы. Найдено, что гидрооблагораживание газойлевой фракции позволяет значительно снизить содержание серы и увеличить выход продукта. В результате комплексного анализа всех технических и технологических аспектов разработаны комплексные схемы переработки нефти, позволяющие повысить глубину переработки до 92% [16].

С целью снижения нагрузки на окружающую среду в результате производства и потребления нефтепродуктов под руководством А.Ф. Ахметова были разработаны технологии получения высокооктановых автомобильных бензинов с пониженным содержанием бензола и общего содержания ароматических углеводородов [17]; эффективные технологии производства судовых топлив [18], экономически эффективные схемы переработки бензиновых фракций в нефтехимические продукты [19]. Развитие А.Ф. Ахметовым исследований в данном направлении сформировалось в научную школу по глубокой переработке нефти и рациональному использованию углеводородного сырья. В 2000–2020-х гг. исследования в научной школе были направлены на решение ряда насущных проблем:

- модернизацию технологии каталитического риформинга [20, 21];
- разработку технологий утилизации нефтяных шламов [22]
- ароматизацию попутных нефтяных газов [23];
- производство топлив с улучшенными экологическими характеристиками [24].

Таким образом, изученные на кафедре ТНГ закономерности позволили разработать теоретические основы и определить основные направления совершенствования и интенсификации промышленных процессов термодеструктивной, каталитической и гидрогенизационной переработки нефти и

облагораживания нефтепродуктов с целью получения высококачественных моторных топлив и нефтехимического сырья, снижения экологической нагрузки на окружающую среду [25].

В последующих главах подробно рассмотрены основные направления деятельности кафедры ТНГ, приводится анализ работ сотрудников кафедры и выделяются их основные достижения.

1.2 Повышение активности и стабильности работы катализаторов

В 1960-х гг. в СССР был взят курс на углубление переработки нефти и улучшения качества нефтепродуктов. Это требовало увеличения каталитической переработки, вовлечения в нее трудноперерабатываемых и сильнококующихся видов углеводородного сырья и увеличения жесткости каталитических процессов. Поэтому сотрудники кафедры ТНГ стали уделять пристальное внимание исследованиям, направленным на увеличение активности и стабильности работы катализаторов процессов нефтепереработки.

Фундаментальные и прикладные проблемы дезактивации и регенерации различных каталитических систем во второй половине XX века подробно представлены в работах ряда отечественных и зарубежных авторов: А.А. Баландина, Р.А. Буянова, М.Е. Левинтера, Р.М. Масагутова, Г.М. Панченкова, А.П. Руденко, J.H. Butt, E.E. Peterson, L.A. Voorhis и др. [26–35].

Теоретические и экспериментальные исследования каталитических превращений углеводородов наиболее полно представлены в работах проф. М.А. Танатарова, его учеников и сотрудников кафедры ТНГ: М.Е. Левинтера, Г.М. Панченкова, А.Ф. Ахметова, Н.М. Шаймарданова, М.Н. Ахметшина, Р.А. Фасхутдинова и др. [36]. Далее рассмотрены основные результаты исследований в данной области, полученные группой М.А. Танатарова.

Пристальное внимание исследователей было уделено изучению закономерностей процессов коксообразования в каталитических превращениях углеводородов и дезактивации катализаторов. Предметом изучения стали

промышленные катализаторы нефтепереработки и нефтехимии, отличающиеся по структуре, механизму действия и целевому назначению:

– катализаторы крекинга, алкилирования, полимеризации, изомеризации, диспропорционирования – аморфные и кристаллические алюмосиликаты, цеолитсодержащие катализаторы, окись алюминия;

– катализаторы дегидрирования, гидрирования и гидрообессеривания – никелевый, алюмоплатиновый, алюмомолибденовый, алюмоникельмолибденовый и алюмокобальтмолибденовый.

Был изучен состав коксовых и смолистых отложений, образовавшихся на поверхности катализатора, а также после удаления с его поверхности. На основе определения количества кокса и свободной поверхности катализатора установлено, что масса образовавшихся на катализаторе продуктов уплотнения зависит не только от скорости их образования, но также от прочности удерживания их поверхностью катализатора [37-39].

Изучена взаимосвязь образования целевого продукта и первичного кокса, который инициирует рост уплотнения и формирует структуру отложений. На основе обобщения полученных данных были впервые предложены и обоснованы четыре варианта образования коксовых отложений (Рисунок 1), которые обосновывают, что:

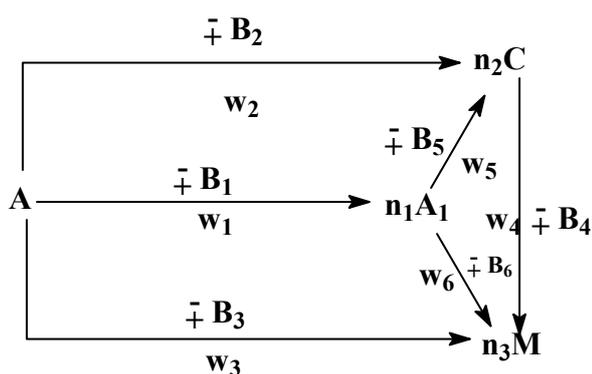
- целевые реакции связаны с образованием кокса конкурентно;
- целевые реакции связаны с образованием кокса неконкурентно;
- целевые реакции приводят к одновременному образованию продуктов и кокса;
- целевые реакции не связаны с образованием кокса, поскольку за его появление отвечают реакционноспособные примеси.

Конкурентная связь наблюдается, если w_4 много меньше w_3 и w_6 , а при неконкурентной связи – обратное соотношение величин скоростей.

Особенностью процессов с конкурентной связью является образование целевого продукта и мономера уплотнения из одного и того же компонента реакционной смеси, малая коксогенность целевого продукта, малая зависимость

избирательности от глубины превращения, возможность снижения коксообразования на несколько порядков за счет изменения параметров процессов.

Данная связь наблюдается в процессах алкилирования, гидратации, гидрирования, гидрокрекинга, гидроизомеризации, реформинга, хлорирования и сульфирования олефинов.



A – сырье, C – целевой продукт, M – мономер уплотнения, A_1 – промежуточный продукт, B_i – компоненты, присоединяемые или отщепляемые на соответствующих стадиях, w_i – скорость реакции

Рисунок 1 – Варианты образования коксовых отложений

При неконкурентной связи кокс образуется из целевого продукта в процессах каталитического крекинга, дегидрирования, дегидрохлорирования, дегидратация и др.

На основе исследования коксообразования в различных каталитических системах было показано, что:

- накопление кокса уменьшается по длине слоя катализатора;
- отложение кокса имеет максимум по длине слоя катализатора.

Если уплотнение образуется непосредственно из компонентов исходной смеси, то величина отложений кокса уменьшается от начала к концу реакционной зоны. В случае, когда уплотнение образуется из промежуточного продукта, то

величина отложения кокса проходит через максимум по длине слоя, а также в зависимости от объемной скорости процесса [40].

В 1960-х гг. при исследовании работы алюмосиликатного катализатора было определено два механизма образования кокса: перераспределительный и конденсационный [41]. При обычной температуре крекинга алифатические углеводороды образуют кокс по перераспределительному механизму, полициклические ароматические углеводороды – по конденсационному механизму. Повышение температуры алифатических углеводородов приводит к замене перераспределительного механизма на конденсационный.

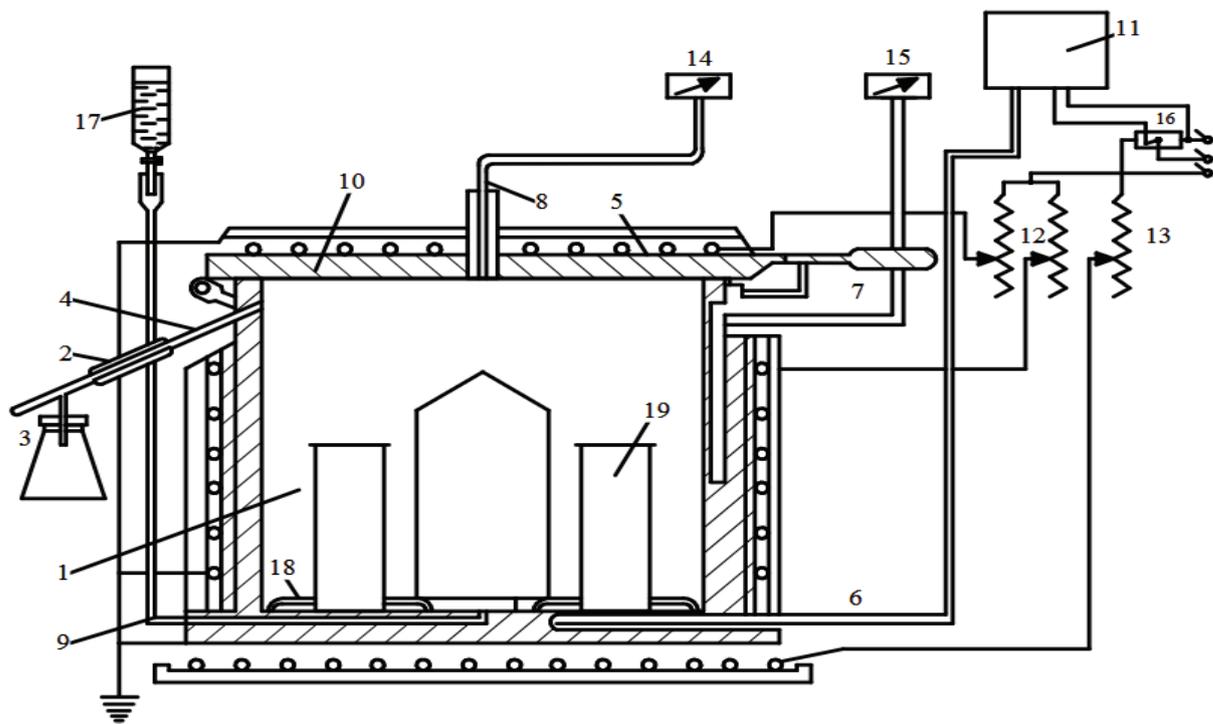
В начале 1970-х гг. исследования в данной области продолжались, и было установлено [42], что для каждого класса углеводородов существует температура, при которой коксообразование минимально. Значение температуры определяется в большей мере химическим составом сырья и в меньшей мере – молекулярной массой и увеличивается в следующем ряду: парафиновый углеводород < нафтеновый < ароматический.

На основе полученных результатов с целью снижения скорости образования продуктов уплотнения было предложено проводить каталитический крекинг парафинистого прямогонного и ароматизированного сырья на отдельных ступенях; крекинг ароматизированного сырья было предложено проводить при более высоких температурах и малой продолжительности контакта с катализатором по сравнению с крекингом прямогонного сырья [40–42].

Эти результаты были внедрены на Ново-Уфимском нефтеперерабатывающем заводе для ускоренного способа оценки склонности углеводородов к коксообразованию. Для одновременного определения коксуемости четырех различных образцов нефтепродуктов в присутствии катализатора был спроектирован и создан аппарат УНИ-3 (Рисунок 2) [43].

Коксуемость образцов на УНИ-3 определяется следующим образом. В разогретой до определенной температуры прибор погружают жестяную тарелку с проволочной дужкой с четырьмя фарфоровыми стаканчиками с пришлифованным

дном и навесками испытуемых нефтепродуктов и алюмосиликатного катализатора. Через 20 мин тарелку переносит в эксикатор для охлаждения.



1 – реактор; 2 – конденсатор-холодильник; 3 – приемник; 4 – трубка для отвода газа в вытяжном шкафу; 5 – крышка с ручкой; 6, 7, 8 – отверстия для термовар; 9 – отверстие для подачи воды; 10 – секционные электрообогреватели; 11 – электронный регулирующий потенциометр; 12, 13 – реостаты; 14, 15 – милливольтметры; 17 – бюретка с дистиллированной водой; 18 – проволочная дужка, 19 – фарфоровые стаканчики (4 шт.) объемом 70 мл

Рисунок 2 – Аппарат для определения коксумости нефтепродуктов УНИ-3

Далее определяют коксумость по формуле:

$$K = (a-b) + c/g, \quad (1)$$

где a – масса стаканчика с закоксованным катализатором после опыта, г;

b – масса стаканчика с катализатором, г;

g – масса нефтепродукта, г;

c – количество влаги в навеске катализатора, г.

В ходе экспериментов было установлено, что с ростом температуры стенок реактора выход кокса на катализаторе уменьшается. Вероятно, это связано с уменьшением адсорбционного коэффициента и продолжительности пребывания продукта в зоне реакции. При увеличении соотношения катализатор:сырье выход кокса возрастает, что связано с увеличением количества активных центров, углублением процесса и ухудшением условий отпарки [43].

В русле проводимых исследований было изучено изменение химической природы поверхности цеолита СаХ и аморфного алюмосиликатного катализатора при закоксовывании [39, 44, 45].

В работе [39] рассмотрены механизм и химизм коксообразования на алюмосиликатных катализаторах. Установлено, что при закоксовывании катализатора уменьшается его ионообменная способность, что связано с образованием кокса на каталитически активных центрах. Однако центры закоксовываются неравномерно, что ведет к постепенному уменьшению активности катализатора. Экспериментально доказано, что выход кокса при крекинге насыщенных углеводородов пропорционален квадрату превращения (квадрату числа активных центров). При проведении процесса с олефинами выход кокса пропорционален превращению (числу активных центров).

Установлено [44], что цеолит активнее аморфного алюмосиликата в 6,7 раз в реакции крекинга кумола (в расчете на 1 г при 470 °С), что связано с большим числом активных центров у цеолита на 1 г катализатора.

При сравнении активности гранулированного цеолита СаХ и алюмосиликатного катализатора (АСК) с цеолитовым наполнителем было найдено [45], что активность обменных ионов кальция в 4–5 раз больше в АСК с цеолитовым наполнителем, чем для простого цеолитного катализатора. Кроме того, установлено, что активными центрами в цеолите являются только обменные ионы кальция, тогда как для смешанного катализатора, это обменные ионы Ca^{2+} , Al^{3+} , H^+ . В алюмосиликатном катализаторе с цеолитовым наполнителем в первую очередь закоксовываются обменные ионы Ca^{2+} , тогда как количество ионов Al^{3+} и H^+ практически не изменяется. Это явилось доказательством того, что в цеолитах

коксовая макромолекула, образовавшаяся на одном реакционном центре, подавляет активность большого числа соседних центров, а в смешанном катализаторе концентрация обменных ионов кальция меньше, и значит их взаимное влияние при закоксовывании уменьшается.

Доказано [46], что в дегидрировании углеводородов на алюмоплатиновых катализаторах участвуют совместно атомы металла (платина) и кислотные центры. Определено изменение активности алюмоплатинового катализатора при накоплении на его поверхности отложений кокса. Для оценки места отложения кокса была проведена реакция разложения муравьиной кислоты:

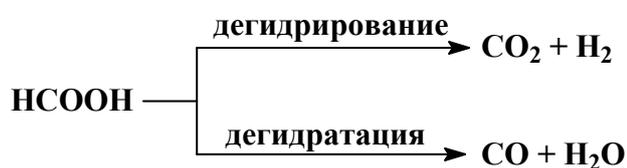


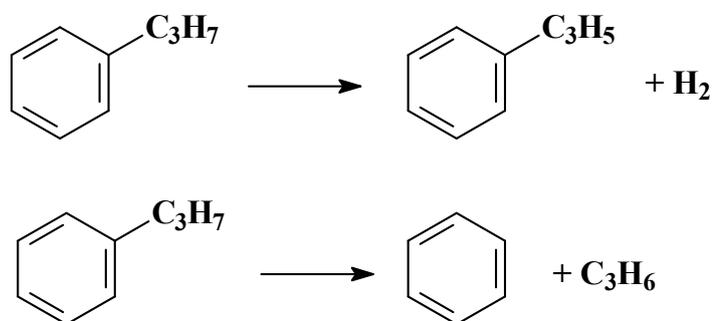
Таблица 1 – Разложение муравьиной кислоты на различных контактах (температура разложения 300 °С, скорость подачи 4 ч⁻¹)

Катализатор	Выход, г	
	CO ₂	CO
γ-Al ₂ O ₃	0,01	0,28
	0,09	0,26
γ-Al ₂ O ₃ фторированный (0,31% вес. фтора)	0,01	0,38
	0,01	0,32
Катализатор алюмоплатиновый (незакоксованный)	0,34	0,31
	0,40	0,30

Из Таблицы 1 видно, что дегидрирование муравьиной кислоты на алюмоплатиновом катализаторе протекало намного быстрее, чем на оксидах алюминия.

Установлено [47], что при дегидроциклизации *n*-гептана на алюмоплатиновом катализаторе кокс откладывается преимущественно на атомах платины. Деактивация катализатора при коксообразовании происходит за счет уменьшения числа активных центров, а не за счет снижения их активности.

При изучении влияния закоксовывания алюмокобальтмолибденового катализатора на его активность, для определения соотношения кислотной и дегидрирующей способности был использован модельный углеводород – изопропилбензол, который подвергался на разных типах активных центров дегидрированию и деалкилированию:

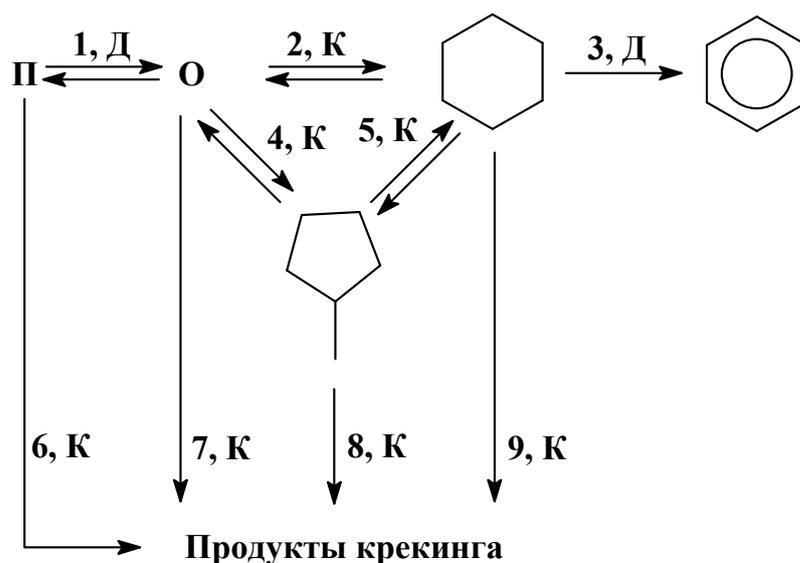


Кислотная активность оценивалась выходом пропилена, дегидрирующая – выходом водорода. Результаты показали, что с увеличением содержания кокса на катализаторе в продуктах растет соотношение образующегося пропилена к водороду [48, 49]. На закоксованном катализаторе дегидрирующая способность снижалась на 60%, в то время как деалкилирующая – на 40%. Следовательно, закоксовывание дегидрирующих и кислотных центров происходило с разной скоростью.

Высокая избирательность и стабильность катализатора были достигнуты в разработанном способе дегидрирования смеси метилциклопентана и циклогексана до метилциклопентадиена, который является одним из наиболее коксогенных веществ. Предложен трехстадийный процесс получения циклопентадиена из циклогексана и метилциклопентана в отличие от применяемого ранее шестистадийного.

В работе [37] было исследовано изменение селективности действия катализатора при превращениях циклогексана, *n*-гептана, гептена-1 и метилциклопентана. Сильнее всего снижалась дегидроциклизация у *n*-гептана и гептена, уменьшение дегидроизомеризации можно было наблюдать у метилциклопентана. Это объясняется тем, что данные процессы требуют участия как кислотных изомеризующих, так и дегидрирующих центров. Меньше всего происходило подавление при закоксовывании катализатора дегидрирование циклогексана, которое требует участия только одного вида центров – дегидрирующих.

Объяснение полученных результатов приведено в виде схемы, изображенной на Рисунке 3:



Д – дегидрирующий центр; *К* – кислотный центр; *П* – парафин; *О* – олефин

Рисунок 3 – Схема образования продуктов гидрокрекинга

Из данной схемы следует, что продукты крекинга образуются как из исходного углеводорода, так и из продуктов его превращения. При превращении *n*-гептана на свежем катализаторе (с сильно выраженной дегидрирующей функцией) значительная часть продуктов образуется через стадии 1 и 7, так как гептен-1 легче крекируется, чем *n*-гептан. То есть, увеличению глубины распада соединения способствуют дегидрирующие центры, которые превратили парафин

в олефин. При закоксовывании избирательно подавляются дегидрирующие центры и продукты распада образуются только по стадии 6. При повышении давления водорода снижается равновесная концентрация олефинов, что уменьшает образование продуктов распада через стадии 1–7. При превращении гептена-1 стадии 2–3 конкурентно связаны со стадией 7. При превращении циклогексана – стадии 9, 5 и 8 конкурируют со стадией 3.

Таким образом было доказано, что, в зависимости от типа исходного углеводорода и его места в схеме, подавление дегидрирующей функции при закоксовании может приводить как к уменьшению, так и к увеличению активности при крекинге.

В ходе дальнейших исследований были изучены вопросы промотирования и регенерации катализаторов [50].

Был предложен [51, 52] способ повышения механической прочности алюмокобальтмолибденового катализатора путем восстановления его водородом при 450 – 500 °С с последующей обработкой смесью сероводорода и водорода. Установлено, что образцы катализаторов, обработанные указанным способом, обладают более высокой механической прочностью, чем образцы свежего и восстановленного катализаторов.

Усовершенствован [53] способ регенерации алюмоникельвольфрамового катализатора, в связи с чем удалось сократить продолжительность окислительной регенерации в два раза и повысить механическую прочность таблетированного катализатора.

В целом работы М.А. Танатарова с сотрудниками существенно расширили и углубили известные представления о процессах дезактивации и регенерации гетерогенных катализаторов нефтепереработки и нефтехимии, позволили существенно улучшить эффективность базовых промышленных процессов дегидрирования, изомеризации и др.

1.3 Улучшение ряда гетерогенно-каталитических процессов нефтехимии

На кафедре ТНГ в 1970 – 2000 гг. под руководством проф. Ж.Ф. Галимова были проведены работы по изучению свойств и эффективности применения гетерогенных катализаторов, используемых в процессах олигомеризации и алкилирования углеводородов фракций C_3 – C_5 .

Каталитическая олигомеризация алкенов C_3 – C_5 является одним из старейших процессов нефтепереработки. Продукты процесса представляют собой смесь жидких разветвленных углеводородов C_6 – C_{15} , которую используют для получения компонентов моторных топлив, присадок к маслам, поверхностно-активных веществ, регуляторов роста полимеров, пластификаторов и др. [54].

По традиционной технологии олигомеризацию олефинов C_3 – C_5 проводили на гетерогенном катализаторе (ФКД), полученном смешением фосфорной кислоты с диатомитом (кизельгур, окиснокремниевый порошок) [55].

Первоначально считалось, что катализатор является пропиточным, в котором кизельгур инертный носитель, а фосфорная кислота – активное начало, находящееся в его порах [56]. Однако было установлено [57], что кислота и диатомит в результате химического взаимодействия образуют сложный комплекс силикафосфатов, который обладает каталитической активностью.



Этот фосфорнокислотный катализатор производился отечественной промышленностью в 1948–1986 гг. и широко использовался на установках олигомеризации низкомолекулярных олефинов [58].

Тщательный анализ составных частей силикафосфатного катализатора, показал, что катализатор состоит из трех компонентов: свободной кислоты, гидролизуемых и негидролизуемых силикафосфатов, претерпевающие взаимные превращения при гидратации, либо дегидратации в зависимости от внешних условий (температура, влажность среды, давление и др.) [59].



Свободная кислота отвечает за активность, селективность, прочность, термомеханическую стабильность и удельный объем пор гранул катализатора. Гидролизуемая часть силикофосфатов, так же как и негидролизуемая участвует в формировании твердого каркаса гранул. Кроме того, она является «буфером», восполняющим потери свободной кислоты, которая уносится потоком из реакционной массы [60].

Установлено [61], что при повышенных температурах снижается механическая прочность катализатора. Причиной этого является незавершенность силикафосфатной основы катализатора в химическом и структурно-механическом отношениях. При расплавлении свободной кислоты теряются, образованные ею внутрискруктурные фазовые контакты и ослабляются гидролизуемые и негидролизуемые силикафосфаты.

В 1985 г. с целью повышения механической прочности было предложено заменить экструдированный фосфорнокислотный катализатор на таблетированный (ФКД-Т), для получения которого в шихту вводили около 2–3 % графита или талька, а перед сушкой таблетки обрабатывали водяным паром в течение 1,5–8 ч при 150–250 °С [62]. Блок-схема его получения приведена на Рисунке 4.

Таблетированный катализатор значительно превосходил экструдированный по общей конверсии пропилена, которая возрастала с 65 до 85 %. Каталитические свойства и его механическая прочность не снижались в течение всего срока службы (около 50 сут).

В работе [63] рассмотрены изменения свойств фосфорнокислотного катализатора при его эксплуатации. В ходе экспериментов было показано, что при эксплуатации катализатора на его поверхности образуются кокс и смолы. Смолы состоят из ароматических углеводородов в различной степени конденсирования и представляют собой промежуточные продукты коксообразования по консекутивному механизму. Однако несмотря на закоксованность, отработанный катализатор по активности не уступает свежему, т. к. свободная кислота, расплавившаяся при высоких температурах, выходит на поверхность катализатора, где образует активный кислотно-смоляной комплекс.

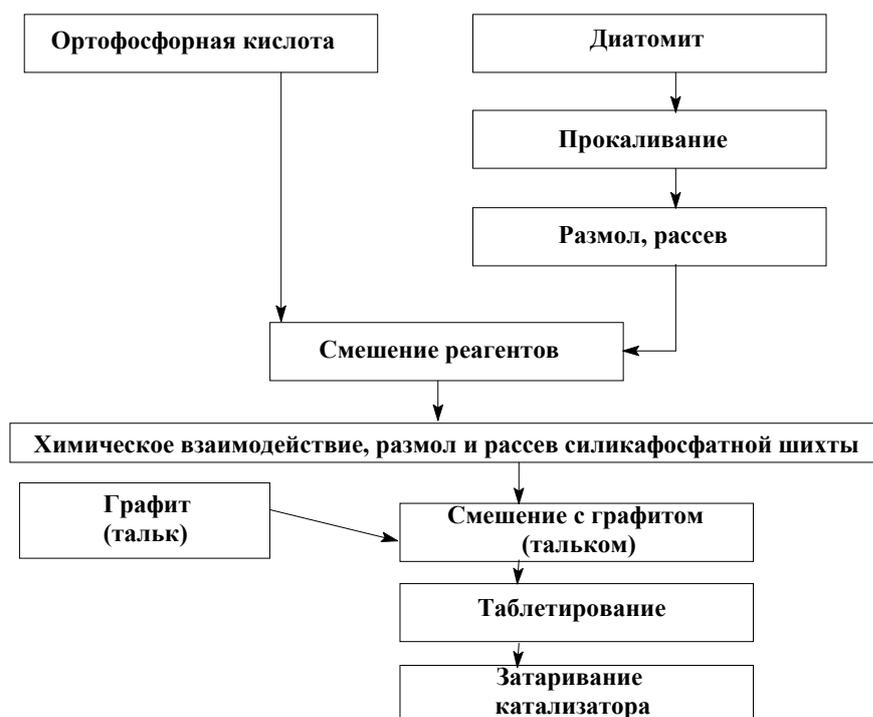


Рисунок 4 – Блок-схема непрерывной технологии производства ФКД-Т

Отработанный в процессах полимеризации фосфорнокислотный катализатор не подвергался регенерации и отправлялся в отход. Квалифицированное применение ему было найдено в 1991 – 1995 гг. группой проф. М.Н. Рахимовым, которая разработала технологию включения отработанного силикафосфатного катализатора в схему производства нового катализатора [64, 65]. По этой технологии на первой стадии осуществлялось высокотемпературное окисление кислородом воздуха при 500 °С в течение 2,5 ч, для удаления содержащихся в отработанном катализаторе углеродных отложений. Далее этот материал добавляли в промышленную шихту свежего катализатора. Полученную смесь выдерживали до содержания влаги 15–16 % мас., затем формировали гранулы. Доказано, что гранулированный катализатор с содержанием 15% мас. отработанного материала по активности и по стабильности работы не уступал промышленному образцу. Для увеличения выхода легкого полимердистиллята (фракция 90–120 °С) было предложено предварительно промывать фосфорнокислотный катализатор полярными растворителями, например, ацетоном в течение 3–4 ч при комнатной температуре, а процесс

олигомеризации проводить при температуре 120–160 °С вместо 190–200 °С. Конверсия изобутилена при этом увеличивалась с 60 до 75 % мас. [66].

В 1996–1998 гг. под руководством проф. М.Н. Рахимова были разработаны модифицированные катализаторы с повышенной термомеханической стабильностью (ВТС-1 и ВТС-2) [67]. Повышение эксплуатационных характеристик достигалось за счет увеличения доли негидролизующих силикафосфатов. В результате образования в структуре гранул жесткого каркаса наблюдалось увеличение термомеханической прочности и повышение аквамеханической стабильности гранул катализатора (Таблица 2).

Таблица 2 – Свойства модифицированных фосфорнокислотных катализаторов

Модификация катализатора	Содержание, % мас.			Термомеханическая стабильность, K_{TMC}	Аквамеханическая стабильность, K_{AMC}	Прочность, Н/гран.	Активность, %
	ОК	СК	ХСВ				
ФКД	55,3	20,3	6,4	0,43	0	173	73,0
ВТС-1	55,2	14,9	6,2	0,60	0,60	356	65,3
ВТС-2	56,2	16,5	6,8	0,65	0,64	273	80,6

Из Таблицы 2 видно, что катализаторы ВТС обладают более высокой термомеханической и аквамеханической стабильностью, чем ФКД.

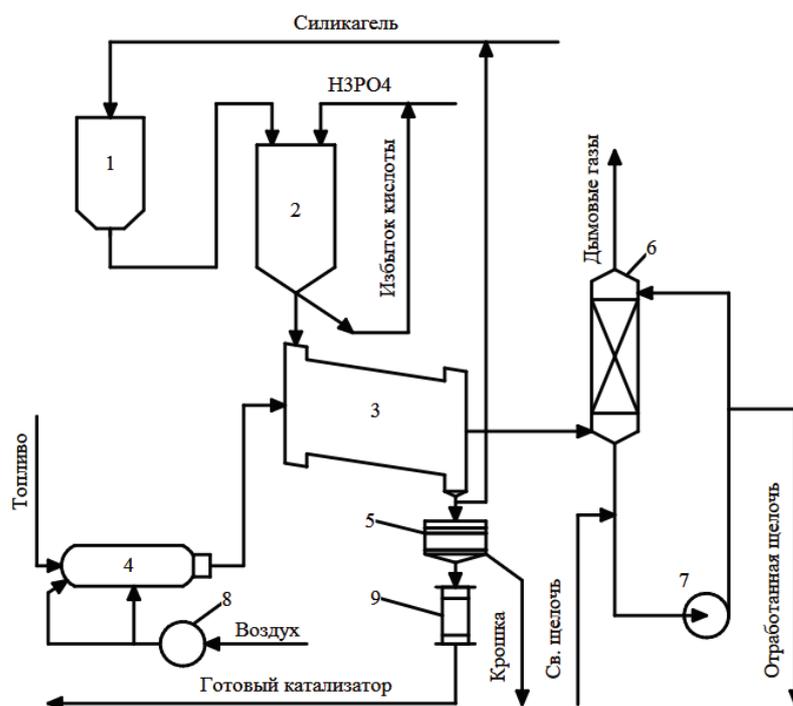
В конце 1970-х гг. была создана модификация катализатора, названная «Полифосфорная кислота на силикагеле» (ПФК/СФ) [58]. Его получали на основе упаренной термической фосфорной кислоты и «готовых» гранул силикагеля или гранул силикафосфата. Схема производства катализатора ПФК/СФ-2 (с низким содержанием СК) представлена на Рисунке 5. Данная технология отличалась повышенной загазованностью и запыленностью из-за выделения паров кислоты на стадии ее упаривания, смешения горячей кислоты с носителем и сушки сырых гранул катализатора.



Рисунок 5 – Принципиальная схема производства катализатора ПФК/СФ-2

Поэтому она была усовершенствована за счет исключения стадии упаривания фосфорной кислоты, проведения в одном аппарате смешения гранул силикафосфата с кислотой и сушки готовых катализаторов [56]. При этом средний срок службы увеличивался в 1,5 раза по сравнению с промышленным катализатором. Опытно-промышленная партия полученного катализатора была испытана на предприятии «Нижнекамскнефтехим». Было установлено, что данный катализатор по всем параметрам не уступает промышленному, а по некоторым эксплуатационным свойствам даже его превосходит.

Также была проведена модификация катализатора ПФК/СФ, и в качестве замены предложен усовершенствованный катализатор с повышенной стабильностью против вымывания свободной кислоты – ПФК-УТ (полифосфорная кислота на силикагеле по усовершенствованной технологии) [67]. Разработана новая технология производства катализатора ПФК-УТ (Рисунок 6).



1 – дозатор силикафосфата; 2 – емкость для пропитки силикафосфата;
 3 – комбинированный реактор; 4 – топка под давлением; 5 – вибрсито;
 6 – абсорбер; 7 – насос; 8 – компрессор; 9 – бочка для готового катализатора

Рисунок 6 – Технологическая схема производства катализатора ПФК-УТ

С использованием СВЧ-излучения был создан стабилизированный катализатор. Под действием микроволн в катализаторе образовывался каркас из негидролизуемой части силикафосфатов за счет перехода в них гидролизуемой части. При этом активность катализатора не уменьшалась [60].

Со временем процесс олигомеризации потерял свое бензинопроизводящее значение и был заменен процессом жидкофазного каталитического С-алкилирования изобутана бутиленами. В качестве катализаторов процесса алкилирования стали использовать токсичные серную и плавиковую кислоты.

В начале 2000-х гг. актуальным стал поиск новых катализаторов, позволяющих устранить недостатки процессов алкилирования и олигомеризации [68].

На кафедре ТНГ были получены катализаторы на основе модифицированных ультрастабильных цеолитов типа Y в различных поликатиондекатонированных формах (Таблицы 3, 4) [69]. В процессе олигомеризации бутан-бутиленовой фракции образовывались димеры (21 – 25 %), тримеры (71–75 %) и тяжелые олигомеры (2,7–3 %). Конверсия изобутилена при этом составляла 85–90 %.

Таблица 3 – Олигомеризация изобутилена

Параметры и показатели процесса	Катализатор HCaUSY + Ni
Температура, °C	50 – 90
Давление, МПа	0,9 – 1,1
Конверсия изобутилена, % мас.	85 – 87
Состав продукта, % мас.	
C ₈ H ₁₆	21,7 – 25,5
C ₁₂ H ₂₄	71,8 – 75,2
Тяжелые олигомеры и кокс	2,7– 3,1

В работе [70] показано, что полученные цеолиты с успехом использованы в процессах алкилирования. Предложено использовать твердокислотный цеолитный катализатор, модифицированный Ni и Co. Конверсия олефинов в присутствии данных катализаторов через 10 ч, составляла более 95%.

Для увеличения активности и селективности цеолита было предложено его постсинтетическое модифицирование [71]. Данный процесс основан на последовательных операциях декантирования, деалюминирования и ионном обмене. Предварительно катионы натрия обменивались на катионы аммония с ультрастабилизацией в потоке водяных паров (600–650 °C, 3 ч). Далее происходил обмен на катионы кальция и редкоземельных металлов (70–180 °C). В ходе данных процессов у цеолитов появлялись кислотные свойства – льюисовские и бренстедовские кислотные центры, повышающие активность и стабильность катализатора.

Таблица 4 – Алкилирование изобутана промышленной бутан-бутиленовой фракцией на цеолитах

Параметры и показатели процесса	Катализатор HCaRZUSY + Ni(Co)
Температура, °С	70
Давление, МПа	2
Продолжительность процесса, ч	10
Степень конверсии бутиленов, % мас.	100
Состав алкилата, % мас.:	
C ₅ –C ₇	12,7
C ₈	80,5
C ₉	6,8

Большое значение для продуктивной работы катализатора имеет качество его связующего, которое сохраняет и увеличивает продолжительность действия катализатора. Поэтому в качестве связующего был предложен цирконосиликат [72], при использовании которого увеличивалась селективность образования целевых продуктов – изомеров триметилпентана, снижался выход побочных углеводородов C₉–C₁₄, что позволяло продлить срок эксплуатации катализатора на 10–15 %.

Исследована эффективность использования цеолитных катализаторов в процессе получения этил-*трет*-бутилового эфира – перспективного оксигената, используемого для повышения октанового числа бензинов [73, 74]. При использовании в качестве катализатора цеолита типа Y удалось снизить температуру процесса и повысить выход целевого продукта, по сравнению с используемым ранее сульфокатионитным катализатором.

В 2010 г. в качестве катализаторов олигомеризации олефинов C₃–C₄ были выбраны нанокompозитные материалы на основе кислотного активированного монтмориллонита, модифицированного оксинитратом циркония [75].

Монтмориллонит является основным компонентом бентонитовых глин – природных алюмосиликатов. Его упрощенная формула:



Испытания катализаторов проводили в процессе олигомеризации пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракциях. В результате были получены углеводороды C_6 – C_{12} , являющиеся компонентами моторных топлив. Данная каталитическая система отличается простотой получения и доступностью сырья.

Данные катализаторы, смешанные с вольфрамом диоксида циркония были использованы в процессе алкилирования изобутана алифатическими спиртами C_2 – C_4 [73]. В ходе эксперимента установлено, что данное алкилирование состоит из трех стадий: дегидратация спиртов на кислотных центрах катализатора; алкилирование изобутана; олигомеризация олефинов в разветвленные ненасыщенные углеводороды.

Модифицированные катализаторы на основе монтмориллонита, последовательно обработанные поливалентным катионом циркония и нитратом кобальта и промотированные рутенийцирконофенилсилоксаном хорошо показали себя в синтезе изоалканов из CO и H_2 (синтез Фишера-Тропша). Состав исследованных в процессе дегидрирования видов катализаторов (первая ступень каталитического риформинга) представлен в Таблице 5 [77]. Наиболее эффективным оказался катализатор №2, так как он показал наибольший выход ароматических углеводородов при 350–400 °С и увеличение содержания изоалканов в продуктах [78].

В 2013 г. в качестве катализатора было изучено применение ионной жидкости [79, 80]. Ионные жидкости – это низкотемпературные расплавы солей, состоящие из гетероорганического катиона и неорганического аниона. Исследования проводили в процессе изомеризации *n*-гексана, в качестве ионной жидкости был выбрана хлоралюминатная ионная жидкость MImCl-AlCl_3 .

Таблица 5 – Состав катализаторов на основе монтмориллонита

Катализатор	Компонентный состав
№1	20 – 30 % MoO ₃ + 1-5 % NiO/Al ₂ O ₃
№2	25 % MoO ₃ + 4 % CoO/Al ₂ O ₃
№3	3 % CrO ₃ /Al ₂ O ₃
№4	0,6 % Pt/Al ₂ O ₃
№5	25 – 38 % Al ₂ O ₃ /60-72 % SiO ₂
№6	0,35 % Pt + 0,35 % Sn/Al ₂ O ₃

В ходе эксперимента было установлено, что при применении ионной жидкости процесс протекал в более мягких условиях по сравнению с применением гетерогенных катализаторов. Для получения высоких показателей соотношение ионной жидкости и *n*-гексана должно соответствовать 1 : 1, а скорость перемешивания реакционной массы должна составлять 1200 об/мин.

В 2015 г. был создан реактор для олигомеризации углеводородов фракции C₃–C₄ [81]. Новизна устройства заключалась в том, что слои катализаторов в цилиндрическом корпусе аппарата располагались так, что каждый последующий слой проявлял каталитическую активность при более высокой температуре, чем предыдущий, используя тепло, выделившееся ранее. По сравнению с прототипом в созданном реакторе отсутствовали теплообменные устройства и узлы для промежуточного отвода тепла между слоями катализатора, что значительно упрощало конструкцию и снижало энергетические затраты.

Для успешного использования катализаторов на основе монтмориллонита в промышленности были предложены методы их регенерации, наиболее эффективным среди которых оказался метод регенерации сверхкритическим диоксидом углерода (СК-CO₂). В сверхкритическом состоянии вещество способно растворять неполярные твердые соединения. Критические параметры углекислого газа – температура 31 °С, давление 7,3 МПа [81].

Выводы по главе 1

1. Показано, что с начала своего основания сотрудники кафедры ТНГ проводили исследования, направленные на решение актуальных проблем нефтепереработки и нефтехимии. В 1960–1980-х гг. на кафедре ТНГ сформировался ряд научных школ, исследования которых были направлены на повышения эффективности процессов переработки углеводородов.
2. Масштабные исследования проф. М.А. Танатарова, его коллег и учеников существенно расширили и углубили представления о процессах дезактивации и регенерации гетерогенных катализаторов нефтепереработки и нефтехимии, позволили существенно повысить эффективность базовых процессов переработки углеводородов.
3. В 2000-х гг. сотрудниками кафедры ТНГ созданы новые катализаторы, в том числе на основе цеолитов, позволяющие повысить эффективность процессов алкилирования и олигомеризации углеводородов, разработаны технологии, позволяющие квалифицированно использовать отработанный катализатор.
4. Полученные на кафедре ТНГ результаты позволили разработать теоретические основы и определить основные направления совершенствования и интенсификации промышленных процессов термодеструктивной, каталитической и гидрогенизационной переработки нефти и облагораживания нефтепродуктов с целью получения высококачественных моторных топлив и нефтехимического сырья, снижения экологической нагрузки на окружающую среду.

ГЛАВА 2 ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ТОПЛИВА И РАЦИОНАЛЬНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

2.1 Разработка процессов получения высокооктанового бензина и ароматических углеводородов

В последней четверти XX века перед нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленностью СССР была поставлена задача по освоению крупнотоннажного производства ароматических углеводородов [82].

В 1990–2000-е гг. происходит ужесточение экологических показателей качества моторных топлив и поэтапный переход на производство продукции, соответствующей стандартам Евро. (Таблицы 6, 7) [83].

Таблица 6 – Нормы предельно допустимых выбросов в странах ЕС, г/км

Нормы	Год введения в ЕС (РФ)	Бензиновые двигатели			Дизельные двигатели			
		CO	CmHn	NO	CO	CmHn	NO	Твердые частицы
Евро 1	1993 (1999)	2,72	0,97*		2,72	0,97*		0,14
Евро 2	1996 (2006)	2,2	0,5*		1,0	0,67*		0,08
Евро 3	2000 (2008)	1,5	0,2	0,15	0,64	0,06	0,5	0,05
Евро 4	2005 (2010)	1,0	0,1	0,08	0,5	0,05	0,25	0,025
Евро 5	2009 (2014)	1,0	0,1	0,06	0,5	0,05	0,18	0,005
Евро 6	2014	1,0	0,1	0,06	0,5	0,05	0,08	0,005

* сумма CmHn и NO.

Таблица 7 – Основные показатели качества моторных топлив ЕС

Показатели	Евро 2	Евро 3	Евро 4	Евро 5
Для автобензинов, содержание не более:				
Бензола, % об.	5	1	1	1
Аренов, % об.	–	42	30	30
Серы, % мас. (ppm)	0,05(500)	0,015(150)	0,003(30)	0,001(10)
Олефинов, % мас.	–	18	14	14
Для дизельных топлив, содержание не более:				
Полициклических аренов, % об.	–	11,0	11,0	11,0
Серы, % мас. (ppm)	0,05 (500)	0,035 (350)	0,003 (30)	0,001 (10)

Как видно из Таблицы 7, содержание аренов по нормам Евро-4 и Евро-5 не должно превышать 30% об., бензола – 1% об. Решение указанных задач нашло отражение в работах проф. А.Ф. Ахметова, М.А. Танатарова, К.Г. Абдульминова и других сотрудников кафедры ТНГ [84].

С целью получения высокооктановых неэтилированных автомобильных бензинов типа АИ-93 и авиатоплив была разработана рациональная технологии переработки продуктов риформинга широких бензиновых фракций [85]. На первом этапе данной работы были определены октановые числа смешения (ОЧС) модельных ароматических и нафтеновых углеводородов с парафинами катализата риформинга (C₇–C₉) [86] (Таблица 8). ОЧС является важной характеристикой при смешении бензиновых фракций, полученных в различных процессах (каталитический крекинг, риформинг, изомеризация, алкилирование).

В 2011 г. было исследовано влияние содержания ароматических углеводородов на ОЧС в товарных бензинах, в том числе бензине марки АИ-80 [87].

Для определения истинного октанового числа использовали формулу:

$$\text{ОЧИ} = \text{ОЧИ}_{\text{АИ-80}} \cdot \omega_{\text{АИ-80}} + \text{ОЧС}_{\text{АР}} \cdot \omega_{\text{АР}}, \quad (2)$$

где ОЧИ – октановое число бензина после добавления ароматических углеводородов;

$\text{ОЧИ}_{\text{АИ-80}}$ – октановое число бензина АИ-80;

ОЧС_{AR} – октановое число смешения ароматических углеводородов в исследуемом бензине;

$\omega_{\text{АИ-80}}$ – содержание бензина АИ-80 в смеси, % об.;

ω_{AR} – содержание ароматических углеводородов в смеси, % об.

Из Таблицы 8 видно, что замена бензола на метилциклопентан не приведет к снижению детонационной стойкости бензина [88].

Таблица 8 – Октановые числа смешения и индивидуальных углеводородов (исследовательский метод)

Арены и циклоалканы	ОЧИ	ОЧС
Бензол	113	101
Толуол	116	114
Ксилолы	100	116
Ароматические углеводороды $\text{C}_9\text{-C}_{10}$	100	109
Циклогексан	83	74
Метилциклопентан	91	102

Результаты экспериментов отличались от теоретических расчетов (Таблица 9). Данные исследования доказали теорию проф. А.Ф. Ахметова, что ОЧС ароматических углеводородов значительно отличается от их октанового числа в чистом виде. Для превращения бензола в нафтены был предложен новый комбинированный процесс риформинг-гидрирование-изомеризация (РИГИЗ) [89–91].

Согласно принципиальной схеме процесса РИГИЗ (Рисунок 7), каталитический риформинг бензина осуществлялся в две стадии.

Таблица 9 – Октановые числа бензина после добавления ароматических углеводородов

Проба и объем	Октановое число		
	Моторный метод	Исследовательский метод	Расчетное значение
АИ-80 (ГОСТ Р 51105-97)	76,0	81,0	
АИ-80 + 5% бензол	77,2	82,2	105
АИ-80 + 15% бензол	79,3	83,5	97,6
АИ-80 + 5% толуол	77,6	83,2	125
АИ-80 + 20% толуол	81,2	87,4	113
АИ-80 + 5% <i>o</i> -ксилол	77,0	82,0	101
АИ-80 + 25% <i>o</i> -ксилол	79,5	86,0	101



I – реактор установки риформинга; *II* – блок разделения риформата;
III – реактор гидроизомеризации

Рисунок 7 – Процесс РИГИЗ

На первой стадии прямогонная бензиновая фракция (н.к.–180 °С) подвергалась риформированию на алюмоплатиновом или полиметаллическом катализаторе в реакторе риформинга I с целью превращения алканов в ароматические углеводороды (выход 60–70 %).

В данном процессе использовались платиновые катализаторы КР-104А, ИП-62, АП-64м. По дегидрирующей активности АП-64м уступал КР-104А. Однако экспериментально было доказано [89], что в неравновесных условиях

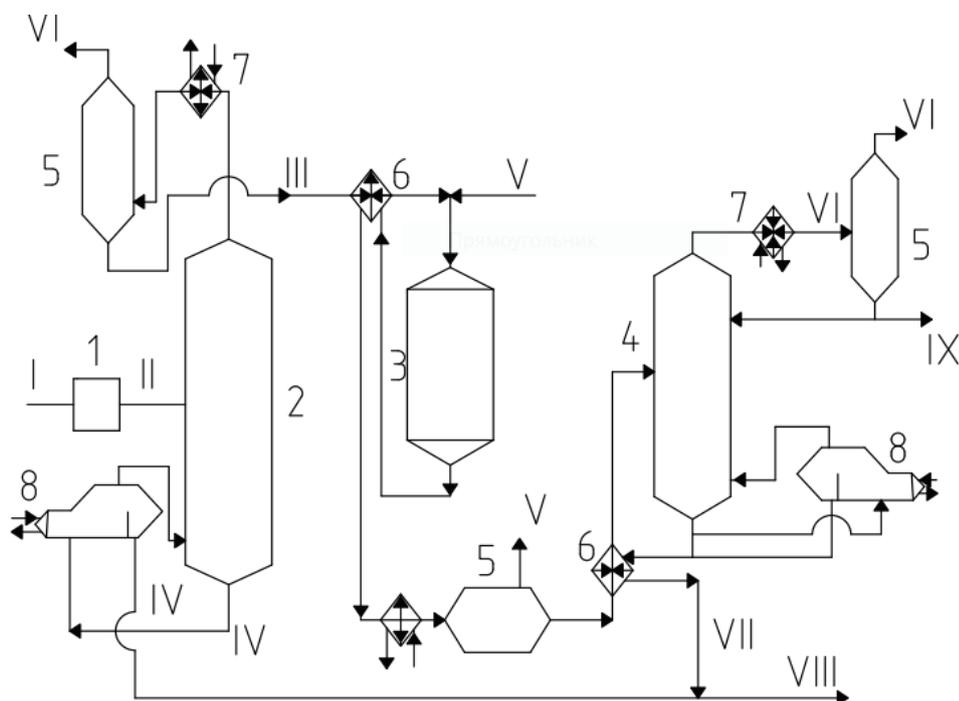
рационально использовать катализаторы с пониженной кислотной активностью (АП-64м), а при глубоком гидрировании в условиях, близких к равновесию, лучшие результаты показал ИП-62 – катализатор с большей кислотной функцией.

Полученный риформат I ступени далее поступал на блок разделения II, где происходило разделение промежуточного катализата на две фракции: «головную» фракцию н.к.–85°C и «хвостовую» 85–180 °С. Затем головная фракция поступала в последний реактор риформинга III.

Головная фракция, содержащая 22–25 % ароматических углеводородов, в том числе основную часть (до 85%) бензола, подвергалась гидроизомеризации. В результате этого процесса бензол полностью гидроизомеризовался в циклопентаны без снижения октанового числа. Смешением гидроизомеризата с остаточной фракцией 85–180 °С получали высокооктановый базовый компонент автомобильных бензинов с улучшенными экологическими показателями. Технологическая схема процесса РИГИЗ представлена на Рисунке 8.

Позднее процессы РИГИЗ и селектоформинг были объединены для уменьшения содержания ароматических углеводородов и удаления нормальных парафинов [89]. Для этого фракцию н.к.-140°C на двухслойном катализаторе (АП-64м и СГ-1) подвергали одновременно и РИГИЗу и селектоформингу. К образовавшимся продуктам добавляли негидрированную фракцию 140 °С–к.к. При этом выход бензина составлял 73%, а количество ароматических углеводородов сокращалось до 45% мас.

В конце 1970-х гг. сотрудники кафедры разработали схему получения высокооктанового бензин АИ-93 путем смешения двух потоков риформинга нефтяного сырья [90]. Риформинг проводили при температуре 480–530 °С в присутствии алюмоплатинового катализатора. Первый поток сначала контактировал с катализатором при температуре 300–400 °С, с целью снижения ароматических углеводородов, а затем смешивался со вторым.



*1 – установка каталитического риформинга; 2 – колонна ректификации;
3 – реактор гидрирования; 4 – колонна стабилизации; 5 – газосепаратор;
6 – теплообменник; 7 – холодильник; 8 – ребойлер.*

*I – прямогонное сырье; II – катализат риформинга; III – головная фракция
риформата; IV – остаточная фракция риформата; V – ВСГ; VI – углеводородный
газ; VII – стабильный гидрогенизат; VIII – высокооктановый компонент бензина
с улучшенными экологическими свойствами; IX – рефлюкс*

Рисунок 8 – Технологическая схема процесса РИГИЗ

В середине 1980-х гг. были исследованы бензины, полученные путем смешения фракций н.к.–115 °С и 115 °С–к.к. [91]. Причем первая фракция сначала подвергалась гидроизомеризации. В результате гидрирования бензол превращался в циклогексан, который в свою очередь путем изомеризации переходил циклопентан. В качестве катализатора использовался алюмоплатиновый ИП-62, обладающий сильной кислотной функцией. Полученные таким способом бензины по своим антидетонационным свойствам были близки к исходному риформату. Содержание ароматических углеводородов снижалось на 10 % (Таблица 10).

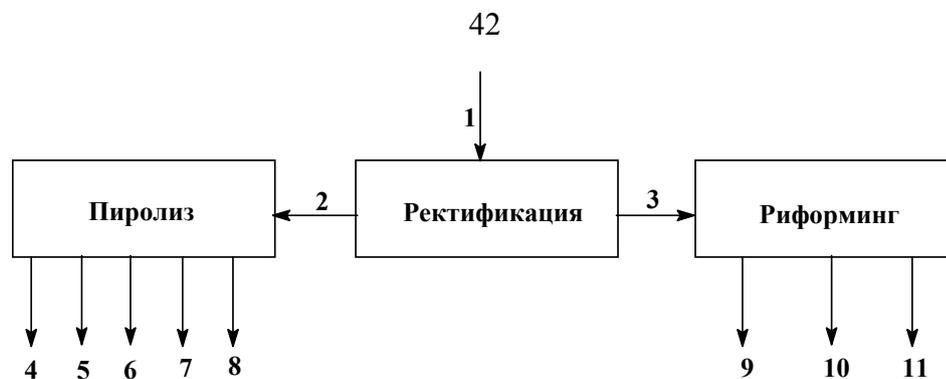
Таблица 10 – Характеристика риформата и выделенных из него фракций

Показатели	Риформат	Фракция, °С	
		н.к.–115 °С	115 °С–к.к.
Содержание ароматических углеводородов, % мас.:	59,9	39,1	91,5
бензола	3,5	5,2	–
толуола	23,9	33,4	2,7
ксилолов	28,4	0,5	71,4
C ₉	4,1	–	17,4
Выход, % мас.	–	60	40
Октановое число (по моторному методу)	82,9	74,2	96,0

Для повышения выхода продуктов пиролиза и объемов производства неэтилированного бензина было предложено [92] фракционировать прямогонные бензины. В этих целях было разработано два варианта переработки бензиновых фракций. В первом варианте (Рисунок 9) бензиновая фракция делилась на легкую часть (40–105 °С), подвергающаяся пиролизу, и тяжелую часть (105–180 °С), отправляющаяся на риформинг. Преимуществом данного варианта явилось снижение на 6% прямого сырья для получения целевых продуктов. Однако данный процесс требовал привлечения высокооктановых легкокипящих изокомпонентов.

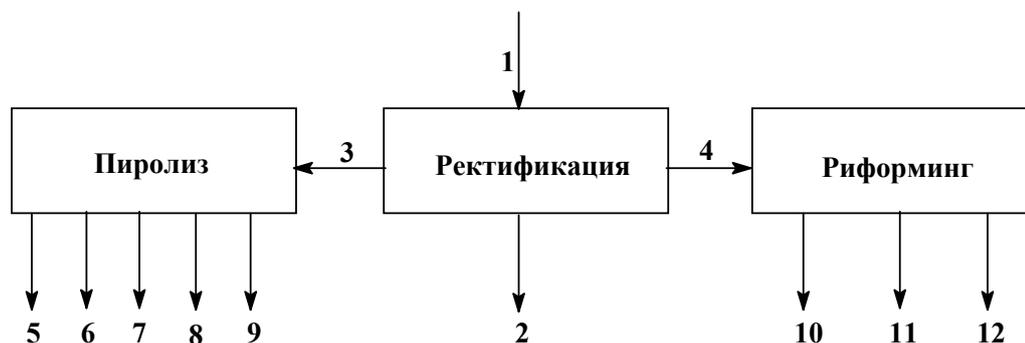
По второму варианту (Рисунок 10) легкая часть также (70–130 °С) предназначалась для использования в качестве сырья пиролиза, а на риформинг направлялась тяжелая фракция (130–180 °С).

Преимущества данного варианта в том, что селективность пиролиза и риформинга увеличивались на 12–15 %, расход сырья для выпуска этилена уменьшался на 3% по сравнению со стандартным методом, октановое число повышалось на 4 пункта.



1 – прямогонная фракция 40–180 °С (100%); 2 – прямогонная фракция 40–105 °С (44%); 3 – прямогонная фракция 105–180 °С (56%); 4 – этилен (13,8 %); 5 – пропилен (6,6%); 6 – бутилен-дивинильная фракция (3,5%); 7 – прочие газы пиролиза (11,9%); 8 – смолы пиролиза (8,2%); 9 – риформат (49,6%); 10 – водород (1,3%); 11 – газы риформинга (3,1%)

Рисунок 9 – Схема переработки бензиновых фракций



1 – прямогонная фракция 40–180 °С (100%); 2 – прямогонная фракция 40–62 °С (20%); 3–прямогонная фракция 70–130 °С (47%); 4 – прямогонная фракция 140–180 °С (33%); 5 – этилен (13,8%); 6 – пропилен (6,3%); 7 – бутилен-дивинильная фракция (3,5%); 8 – прочие газы пиролиза (13,5%); 9 – смолы пиролиза (9,9%); 10 – риформат (29,2%); 11 – водород (0,7%); 12 – газы риформинга (3,1%)

Рисунок 10 – Схема переработки бензиновых фракций

В начале 1990-х гг. для повышения в бензиновых фракциях нафтеновых углеводородов было предложено рециркулировать в исходное сырье процесса гидропереработки часть стабильного платформата (Рисунок 11) [93]. Процесс заключался в том, что исходное сырье (80–180 °С) смешивали с

рециркулируемыми ароматическими добавками C_9 , C_{10}^+ (5–25 %), которые снижали газообразование и коксоотложение на поверхности катализатора. Далее смесь подавали на цеолитсодержащий катализатор, на котором парафиновые углеводороды подвергались изомеризации и гидрокрекингу. Полученные газы и легкие углеводороды удалялись из катализата, в котором оставались нафтеновые углеводороды. Далее катализат стабилизировали и отгоняли из него легкие высокооктановые компоненты C_5 – C_6 , являющиеся балластом каталитического риформинга. Остаток катализата подвергали каталитическому риформингу (485 °С) на алюмоплатиновом (АП-64) или полиметаллическом катализаторе с образованием высокооктанового компонента бензина.

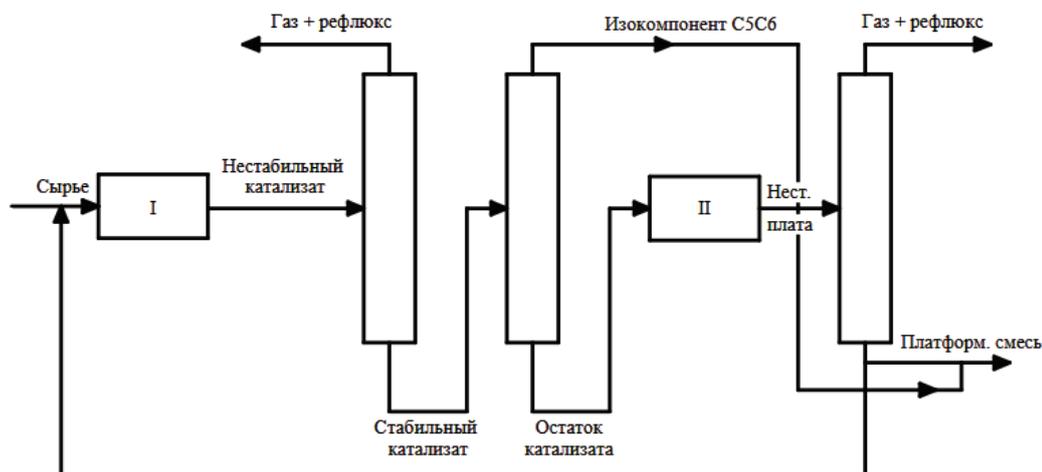


Рисунок 11 – Схема рециркуляции стабильного платформата

Для сохранения в процессе жесткого риформинга изопарафиновых углеводородов C_5 – C_6 , имеющих высокие октановые числа, была создана схема трехстадийного процесса [94, 95]:

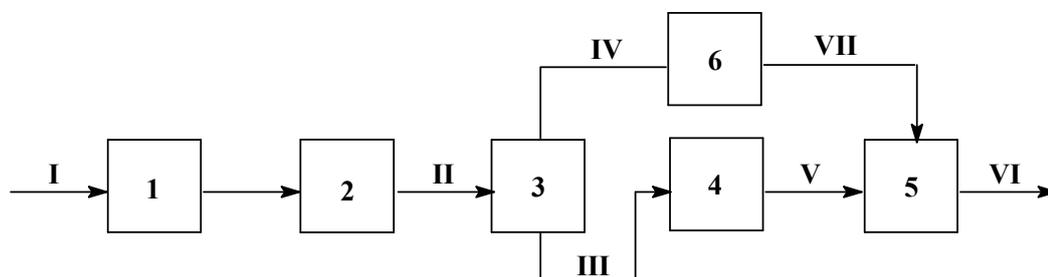
- первая стадия – риформирование исходного сырья с получением катализата, содержащего 40–60 % ароматических углеводородов;
- вторая стадия – ректификация катализата первой стадии с получением головной фракции (80–90 °С), содержащей легкие парафиновые углеводороды C_5 – C_6 и остаточной фракции, содержащей низкооктановые парафины C_7 – C_9 ;

– третья стадия – каталитическая переработка остаточной фракции с целью трансформации парафиновых углеводородов C_7 – C_9 в ароматические.

В результате последний реактор риформинга, работающий в наиболее жестком режиме, исключался, и парафиновые углеводороды C_5 – C_6 , являющиеся ценными компонентами бензинов, не подвергались гидрокрекингу.

В начале 2000-х гг. было предложено несколько улучшенных схем процесса риформинга [96]. Первый вариант заключался в разделении во втором реакторе реакционной смеси на фракции. Далее осуществлялось смешение головной фракции (н.к.–85 °С) с продуктом третьей ступени. По данному варианту увеличивался выход продукта на 10% мас., октановое число по исследовательскому методу возрастало на 6,5 пунктов (Таблица 11).

Второй вариант предусматривал в своем составе блок гидрирования (Рисунок 12) бензола из головной фракции. Это снижало количество бензола в продукте до значения менее 1%.



I – первый реактор каталитического риформинга; 2 – второй реактор; 3 – блок разделения риформата второй ступени; 4 – третий реактор; 5 – узел смешения бензина; 6 – блок гидрирования головной фракции;

I – сырье риформинга; II – риформат второй ступени; III – остаточная фракция риформата второй ступени; IV – головная фракция риформата второй ступени;

V – катализат третьей ступени; VI – смесь гидрированной головной фракции и катализата третьей ступени; VII – гидрированная головная фракция

Рисунок 12 – Принципиальная схема процесса риформинга

В третьем варианте продукты выводились из процесса без смешения. В этом случае получали высокооктановый катализат третьей ступени и головных фракций с октановым числом по исследовательскому методу 70–76 пунктов. Количество ароматических углеводородов составляло более 85%.

Данные варианты предполагали добавления к установке риформинга дополнительного блока разгонки риформата и дополнительного реактора. Однако данные преобразования помогли понизить количество бензола и тем самым повысить октановые числа катализата.

Таблица 11 – Характеристика продуктов, полученных по первому и второму вариантам

Смесь	Выход на сырье процесса, % мас.	ОЧИМ	Октан-тонны	Содержание бензола, % мас.
Риформат традиционного процесса	76,7	100,1	76,8	3,5
н.к.–85 °С + 85 °С–к.к.	85,5	104,7	89,6	3,0
н.к.–95 °С + 95 °С–к.к.	87,8	99,7	87,6	2,8
н.к.–105 °С + 105 °С–к.к.	88,0	99,4	87,5	2,9
Гидрирование головной фракции на катализаторе RG–482				
н.к.–85 °С + 85 °С–к.к.	85,5	104,3	89,2	0,6
н.к.–95 °С + 95 °С–к.к.	87,8	99,0	87,0	0,2
н.к.–105 °С + 105 °С–к.к.	88,0	97,0	85,6	0,5
Гидрирование головной фракции на катализаторе KW–7				
н.к.–85 °С + 85 °С–к.к.	85,5	104,7	89,6	0,9
н.к.–95 °С + 95 °С–к.к.	87,8	99,6	87,5	0,5
н.к.–105 °С + 105 °С–к.к.	88,0	99,0	87,1	0,7

В 2010–2013 гг. для превращения легких алканов в изопарафины было предложено в качестве катализатора использовать экологически безопасные ионные жидкости [97]. Ионная жидкость представляет из себя жидкофазные расплавы солей, состоящие из гетероорганического катиона и неорганического аниона и сочетает в себе свойства растворителей и катализаторов. Для исследований была взята пентан-гексановая фракция с добавлением изокомпонента в количестве 10%. Установлено, что для процесса изомеризации в присутствии ионных жидкостей $[BMIm][AlCl_4]$ исчезает необходимость в предварительном фракционировании сырья, что ведет к упрощению технологического процесса, также снижается температура проведения процесса.

Для снижения содержания ароматических углеводородов и увеличения октанового числа неароматической части бензина было предложено получать товарный бензин из смеси фракций нк–70 °С и 140–199 °С [98]. Данный бензин содержал в 1,5–2 раза меньше дорогостоящих алкилата и толуола. По данной схеме была наработана опытно-промышленная партия бензина АИ-93, обладающая высокой стабильностью, низкой коррозионной агрессивностью и незначительной склонностью к образованию паровых пробок.

Ранее высокооктановый бензин и ароматические углеводороды получали путем каталитического рифоминга бензиновых фракций (490–530 °С) [99]. Полученный риформат делили на три фракции:

- первая фракция 40–65 °С;
- вторая фракция 140–165 °С;
- третья фракция 165 °С – выше.

Остаточную фракцию подвергали термическому, каталитическому гидродеалкилированию или каталитическому деалкилированию в присутствии водяного пара.

На базе риформатов широких бензиновых фракций в 1985 г. была предложена технология производства ароматических углеводородов и высокооктанового бензина [100]. Ароматические углеводороды выделялись из средней фракции (85–140 °С) риформата, остальные фракции были использованы

для получения неэтилированного бензина АИ-93. При отборе из широких бензиновых фракций 65–75 % ароматических углеводородов был получен концентрат, содержащий в 1,5 раза больше ароматических углеводородов, чем в риформатах узких бензиновых фракций. В результате были получены следующие преимущества:

- снизился объем перерабатываемой прямогонной фракции в 1,3 раза, увеличились ресурсы сырья и уменьшилась требуемая мощность ректификации;
- уменьшилась мощность экстракции в результате повышенной концентрации ароматических углеводородов в сырье;
- снизился выход низкооктановых рафинатов в 2 раза.

Характеристика товарного топлива АИ-93 с выделением фракции 85–140 °С (Таблица 12) показывает, что по предлагаемой технологии количество алкилата и толуола снижается в 3,5 раза, что ведет к уменьшению себестоимости получаемого бензина.

Таблица 12 – Состав неэтилированного топлива АИ-93

Компоненты, % мас.	АИ-93	
	Без выделения фракции	С выделением фракции
Риформат, ОЧ 93 м.м.	60	–
Риформат без фракции 85–140 °С		
ОЧИМ 94	–	88
Алкилат	20	5
Толуол	15	5
Прямогонная фракция н.к.–85 °С	5	2

С целью упрощения процесса получения ароматических углеводородов из бензиновой фракции было предложено [101] после риформинга широкой фракции прямогонного бензина не экстрагировать сразу ароматические углеводороды как делалось прежде [102], а сначала катализат разделить ректификацией на фракции

и выделить толуольный или толуолксилольный или ксилольный концентраты, которые содержат в своем составе свыше 70% ароматических углеводородов. Далее их гидродеалкилировать термическим или термokatалитическим (алюмокобальтмолибденовый катализатор) способом. Полученные продукты выделяли из смеси ректификацией. Применение данного способа позволило получить до 25% бензола и 10% толуола и исключить затраты на фракционирование и отдельную переработку получаемых узких фракций.

Для упрощения процесса переработки бензинов термических процессов было предложено предварительно подвергать фракции термообработке [103]. Исходное сырье подвергали термической обработке при температуре 350–420 °С, затем ректификацией продукт разделяли на фракции н.к.–180°С и 180°С–к.к. Легкую фракцию сначала подвергали гидроочистке при температуре 380–420 °С в присутствии алюмокобальтмолибденового катализатора, а затем риформингу при температуре 480–520 °С в присутствии алюмоплатинового или алюмоплатинорениевого катализатора. В результате содержание непредельных углеводородов уменьшалось до 8% мас., а диены полностью исчезали.

Еще более жесткие требования предъявляются к качеству авиабензинов [104]. Базовым компонентом авиационных бензинов являлся катализат двухстадийного каталитического крекинга прямогонных керосино-газойлевых фракций. В связи с высокой стоимостью этого продукта на некоторых предприятиях в композицию авиационных топлив включали продукты жесткого риформинга широких бензиновых фракций. Так как эти продукты содержали 65–70 % ароматических углеводородов, в композицию их включали не более 10%.

С целью уменьшения содержания ароматических углеводородов в авиационных топливах до 35% мас. на кафедре ТНГ была разработана композиция [105] следующего состава, % мас.:

- фракция н.к.–140 °С – 61;
- алкилат – 30;
- фракция н.к.–85 °С – 9.

Данная композиция удовлетворяла всем эксплуатационным требованиям, предъявляемым к авиационному топливу. Остаточную фракцию (140 °С–к.к.), содержащую 98 % ароматических углеводородов, было предложено использовать в качестве растворителя для лакокрасочной промышленности.

В 1985–1990 гг. была создана двухстадийная технология получения авиационного бензина Б-91/115 на базе катализаторов риформинга жесткого режима [106]. Первая стадия технологии включала выделение фракции н.к.–150 °С и гидрирование, содержащихся в ней ароматических углеводородов. Процесс осуществлялся на промышленном алюмоплатиновом катализаторе АП-64.

На второй стадии проходил гидрокрекинг низкооктановых парафиновых углеводородов нормального строения, содержащихся в продуктах гидрирования. При этом использовался катализатор СГ-3, который был создан во ВНИИнефтехиме. Это позволило получить базовый компонент авиационного бензина без вовлечения дорогостоящих и дефицитных алкилатов и толуола.

Важное промышленное значение в начале 2000-х гг. приобрело получение экологически чистых реактивных топлив для сверхзвуковой авиации [107]. Данный вид топлива получали либо гидрокрекингом керосиновых фракций при высоких давлениях, либо химическим синтезом индивидуальных углеводородов, являющихся высококачественными компонентами реактивных топлив. Данные процессы сопровождалась расходом дорогостоящего сырья, применением токсичных катализаторов и большим количеством промежуточных стадий. Основные показатели качества реактивных топлив приведены в Таблице 13.

В 2010–2014 г. была разработана технология получения реактивных топлив путем гидрирования бессернистых концентратов бициклических ароматических углеводородов до нафтеновых углеводородов (декалин, тетралин, дициклогексилметан и др.), обладающих высокой плотностью, высокой теплотой сгорания и низкой температурой кристаллизации [108].



Таблица 13 – Основные показатели качества реактивных топлив

Показатели	Марка реактивного топлива				
	ТС-1	РТ	Т-6	Т-8В	Джет А-1
Плотность, кг/м ³ , не менее:					
при 20 °С	780	775	840	800	
при 15 °С					775-840
Фракционный состав, T _{н.п.} , °С:					
не ниже	–	135	195	165	–
не выше	150	155	–	–	–
Отгоняется при температуре, °С, не выше:					
10 %	165	175	220	185	205
50 %	195	225	255	–	–
90 %	230	270	290	–	–
98 %	250	280	315	280	300
Кинематическая вязкость, мм ² /с:					
при 20 °С, не менее	1,3-	1,25	≤ 4,5	≥ 1,5	1,05
при 20 °С, не более	–	–	–	–	8
при 40 °С, не более	8	16	60	16	–
Низшая теплота сгорания, кДж/кг, не менее	43120	43120	42900	42900	42800
Высота некоптящего пламени, мм, не менее	25	25	20	20	25
Ароматических углеводородов, не более:					
% мас.	22,0	22,0	10,0	22,0	-
% об.	20,0	20,0	8,0	20,0	25,0
общей серы, % об.	0,20	0,10	0,05	0,10	0,25
меркаптановой серы, % об.	0,003	0,003	отсут.	0,001	0,003
нафталиновых углеводородов, % об.	-	1,5	0,5	2,0	–

В качестве катализатора процесса гидрирования использовали платину (0,6% мас.), нанесенную на оксид алюминия [109]. Конверсия 100% наблюдалась при температуре 275 °С, давлении 4,0 МПа, объемной скорости подачи сырья 0,5 ч⁻¹ и кратности циркуляции водорода 1500 [110].

Экспериментально установлено [108], что при появлении заместителей у декалина плотность его падает в пределах 885–870 кг/м³, замещенные декалины сгорают без образования нагара, обладают химической стабильностью и имеют низкую температуру кристаллизации (от минус 30 °С до минус 40 °С).

Особое внимание при производстве реактивных топлив было уделено концентрату ароматических углеводородов C₁₀₊, который явился остатком при получении индивидуальных ароматических углеводородов [111, 112]. Данная фракция вовлекалась в процесс гидрирования в интервале температур 250–400 °С, давлении 4,0 МПа, алюмоплатиновый катализатор. В результате процесса был получен гидрогенизат, который предложен к использованию в качестве компонента реактивного топлива марки Т-8В (Таблица 14).

Таблица 14 – Свойства гидрогенизата при полном гидрировании

Показатель	Гидрогенизат	Топливо Т-8В
1	2	3
Плотность при 20 °С, кг/м ³	823	> 800
Фракционный состав:		
температура начала перегонки, °С	165	> 165
отгоняется при температуре, °С, не выше:		
10%	168	< 185
50%	175	–
90%	260	–
98%	278	< 280
Массовая доля, %, не более:		
ароматических углеводородов	0,1	< 22

1	2	3
общей серы	0	< 0,1
меркаптановой серы	0	< 0,001
нафталиновых углеводородов	0	< 2

Для получения компонента к топливу Т-6 из основной фракции сначала отбиралась более узкая (220–300 °С) фракция, которая и подвергалась гидрированию при давлении 6,0 МПа (Таблица 15) [113].

Установлено, что полученные продукты могут использоваться в качестве компонентов реактивных топлив при доведении их низкотемпературных свойств до требуемого значения путем добавления специальных присадок. Конечным результатом исследования процесса получения реактивного топлива Т-6 стало создание технологической схемы его получения (Рисунок 13) [114, 115].

Таблица 15 – Свойства гидрогенизата, полученного из фракции 220–300 °С

Показатель	Гидрогенизат	Топливо Т-8В
Плотность при 20 °, кг/м ³	860	> 840
Фракционный состав:		
температура начала перегонки, °С	198	> 195
отгоняется при температуре, °С, не выше		
10%	210	< 220
50%	247	< 255
90%	273	< 290
98%	284	< 315
Массовая доля, %, не более:		
ароматических углеводородов	0,4	< 10
общей серы	0	< 0,05
меркаптановой серы	0	отсутствие
нафталиновых углеводородов	0,1	< 0,5

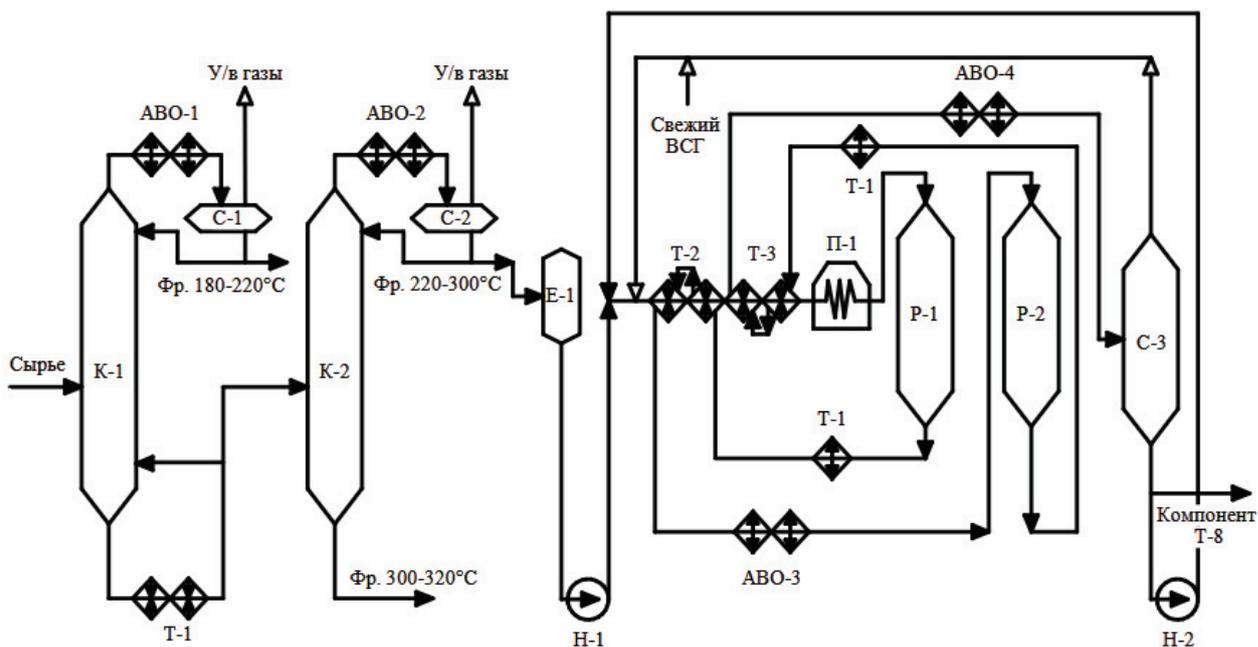


Рисунок 13 – Технологическая схема гидрирования концентрата ароматических углеводородов

Технологическую схему можно условно разделить на две части: блок предварительного фракционирования и реакторный блок.

Фракция ароматических углеводородов C_{10+} подается в колонну К-1, где разделяется на 2 фракции: н.к.–220 °С и 220 °С–к.к.

Фракция 220 °С–к.к. отводимая с низа колонны К-1, подогревается в теплообменниках Т-1 газо-продуктовой смесью, выходящей из реакторов Р-1 и Р-2. Часть фракции возвращается в низ колонны К-1, часть направляется в колонну К-2. В колонне К-2 происходит выделение целевой фракции 220–300 °С, которая отводится с верха колонны.

Фракция 220–300 °С направляется в буферную емкость Е-1, откуда она откачивается насосом Н-1 и подается на смешение с циркулирующим продуктом и ВСГ. Полученная газо-сырьевая смесь нагревается в теплообменниках Т-2, Т-3, в печи П-1, и подается в реактор Р-1. В результате интенсивного тепловыделения вследствие протекания целевых реакций гидрирования газо-продуктовая смесь на выходе из реактора нагревается на 100 °С. Затем она последовательно

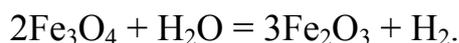
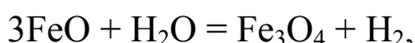
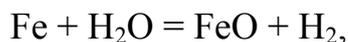
охлаждается в теплообменниках Т-1, Т-2, в аппарате воздушного охлаждения АВО-3 и подается в реактор Р-2.

Аналогично, после реактора Р-2 газо-продуктовая смесь охлаждается в теплообменниках Т-1, Т-3, в аппарате воздушного охлаждения АВО-4 и подается в сепаратор С-3. В сепараторе С-3 происходит отделение ВСГ от получаемого продукта. К выделяемому ВСГ добавляется порция свежего ВСГ, затем смесь отправляется на циркуляцию. Жидкий продукт частично откачивается насосом Н-2 на смешение с сырьем и частично выводится из сепаратора как конечный продукт – высокоплотный компонент реактивного топлива марки Т-6.

2.2 Получение низших олефинов при переработке высокомолекулярного нефтяного сырья

В 1992 г. Э.Г. Теляшевым была разработана схема комплексной термокаталитической переработки высокомолекулярного нефтяного сырья, в которой были обозначены новые пути рационального использования нефтяного сырья. В частности, было обосновано вовлечение высокомолекулярного нефтяного сырья (ВМНС) в термокаталитическую переработку (ТКП) [14, 16]. В ходе исследований было испытано большое количество катализаторов. Лучшие результаты показал железистый катализатор. При термокаталитической переработке высокомолекулярного нефтяного сырья катализатор находится сразу и в среде окислителя (водяной пар) и в среде восстановителя (углеводороды).

Водяной пар окисляет железо с образованием водорода:



Углеводороды восстанавливают железо до следующих продуктов:



Состояние катализатора зависит, прежде всего, от соотношения скоростей реакций окисления и восстановления. Однако, при протекании процесса поверхность катализатора закрывается углеродными отложениями, которые не позволяют добраться до катализатора водяному пару, поэтому реакция восстановления будет идти гораздо активнее чем окисления. При окислении происходит генерирование радикалов с поверхности катализатора в паровую фазу. Далее происходит разложение парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов. В ходе процесса образуются низкомолекулярные олефины и изоструктуры.

Технологически процесс может протекать по трем вариантам:

- в стационарном слое гранулированного катализатора с периодической регенерацией или заменой;
- в движущемся слое катализатора с непрерывной регенерацией;
- в псевдосжиженном слое пылевидного катализатора с непрерывной регенерацией, возможно с лифт-реактором.

Самым приемлемым является третий вариант, т.к. использование пылевидного катализатора повышает глубину конверсии ВМНС и увеличивает количество олефинсодержащего газа и низкомолекулярных продуктов при достаточно низких температурах.

Однако, полученные жидкие углеводороды содержат в своем составе большое количество серы, поэтому их подвергают гидрооблагариванию (530–600 °С) в присутствии алюмоникельмолибденового (АНМ) или алюмокобальтмолибденового (АКМ) катализаторов.

С 2010 г. в России резко растет производство сжиженных углеводородных газов и нефти [116]. В настоящее время нефтя используется в основном в процессе каталитического риформинга для получения высокооктанового бензина и для получения низших олефинов (этилен, пропилен, бутилены), большая же ее часть экспортируется в зарубежные страны.

В работе [117] было предложено использовать процессы цеоформинга и гидроконверсии с целью переработки нефти в высокооктановые бензины.

Цеореформинг – это процесс каталитического превращения парафиновых и нафтеновых углеводородов на цеолитсодержащих катализаторах. С этой целью были исследованы два цеолитных катализатора, характеристика которых приведена ниже (Таблице 16).

Таблица 16 – Характеристика модифицированных цеолитных катализатора

Показатель	Катализатор-1	Катализатор-2
Структурная формула	Цеолит типа ZSM-5	Цеолит типа ZSM-5
Диаметр гранул, мм	3,0 – 4,3	3,0 – 4,3
Насыпная плотность, г/см ³	0,6 – 0,86	0,6 – 0,68
Удельная поверхность, м ² /г	не менее 300	не менее 300
Механическая прочность на раздавливание по образующей, МПа	не менее 5,0	не менее 4,2
Массовая доля цеолита, %	не менее 80	не менее 80
Массовые доли в порошке цеолита, %		
SiO ₂	95,0 – 97,5	90,0 – 97,6
Al ₂ O ₃	2,0 – 2,7	1,4 – 2,7
Na ₂ O	не более 0,5	не более 0,1
оксид железа	0,5 – 1,0	0,35 – 1,25
вольфрам-висмут кобальта	–	2

Оптимальная температура гидроконверсии составила 360 °С. В ходе эксперимента было установлено, что катализатор №2 показал лучшие результаты по сравнению с №1. Выход бензиновой фракции увеличился на 5%.

2.3 Улучшение эксплуатационных характеристик дизельного топлива

Улучшение эксплуатационных характеристик дизельных топлив основано на применении присадок различного функционального назначения: противоизносных, антистатических, депрессорно-диспергирующих и др., а также промоторов воспламенения. Исследования кафедры ТНГ в данном направлении освещены в работе [118].

До 1990-х гг. СССР полностью обеспечивал потребности в присадках к топливам. Появление новой техники и принятие Россией европейских требований к экологическим характеристикам топлив привело к вытеснению отечественных реагентов зарубежными и сокращению сырьевой базы для производства присадок [119].

Таким образом, в настоящее время одной из актуальных проблем нефтехимии является расширение сырьевой базы для производства отечественных присадок с целью улучшения эксплуатационных характеристик отечественных дизельных топлив (ДТ).

Сведения о современных дизельных топливах и присадках к ним обобщены в работах [120-123].

Результаты исследования совместимости присадок при составлении оптимальных композиций («пакетов») представлены в работах [124-126].

Многофункциональная присадка к ДТ должна одновременно обеспечивать [127]:

- противоизносные свойства (значение скорректированного диаметра пятна износа – СДПИ не должно превышать 460 мкм);
- седиментационную устойчивость (препятствовать расслоению при низких температурах);
- свойства промотора воспламенения (цетановое число не менее 51);
- свойства депрессора;
- противодымные свойства.

Авторами [128] разработана полифункциональная присадка, которая вводится в ДТ в концентрации 0,02–0,05 % и обеспечивает все указанные выше требования. В состав присадки входят, %:

депрессор – низкомолекулярный сополимер этилена с пропиленом, 10;

диспергирующий агент – сукцинимид, 5;

противодымный компонент – алкилсульфонат кальция, 15;

промотор воспламенения – 2-этилгексилнитрат, 10;

компонент для улучшения противоизносных свойств – алкиламида синтетических жирных кислот, 10;

разбавитель (смесь ДТ с бензином), 50.

Оптимальные условия получения: температура 40–42 °С, время 1–1,5 ч. Данная присадка позволяет получить соответствующее стандартам ДТ как летних, так и зимних сортов.

В работе [129] на основании исследования ряда индивидуальных соединений алкилнитратов и алкилпероксидов, а также их композиций, получена комплексная присадка, увеличивающая цетановое число ДТ до 52 единиц и проявляющая стабильность при хранении. В состав присадки в равном соотношении входят: дикумилпероксид, дитретбутилпероксид, 2-этилгексилнитрат.

Для получения активного компонента противоизносных присадок исследуются соединения классов карбоновых кислот, эфиров и амидов, полиаминов, таловые и прочие масла [130].

В работе [131] показана возможность применения для получения противоизносной присадки технических алкилсалициловых кислот (АСК), которые производятся на ООО «Новокуйбышевский завод масел и присадок». Разработанная на основе очищенных АСК присадка обеспечивала снижение величины СДПИ до 245 мкм.

В 2000–2020 гг. в УГНТУ под руководством проф. М.Н. Рахимова и доц. О.А. Баулина были проведены работы по созданию противоизносных присадок к

ДТ и промоторов воспламенения, полученным на основе продуктов нефтехимических производств [132].

Смазывающая способность топливных композиций оценивалась по значению СДПИ в соответствии с действующим стандартом [133]. На первом этапе исследований было установлено, что при добавлении в ДТ моноциклических ароматических углеводородов (0,5% мас.) наблюдалось уменьшение СДПИ с 0,9 до 0,8 мм. При увеличении концентрации аренов до 5% мас. СДПИ составляет 0,65 мм, до 11% мас. – 0,5 мм. При добавлении в ДТ *n*-алканов с числом атомов углерода 11-21 (0,5–1 % об.) отмечен эффект снижения СДПИ до 0,7–0,8 мм. Введение в топливные композиции бициклических аренов, алкенов и алканов изостроения не оказало существенного влияния на величину СДПИ [134].

В результате изучения влияния на СДПИ добавок индивидуальных кислородсодержащих соединений было установлено, что их эффективность снижается в ряду: карбоновые кислоты > альдегиды > простые эфиры. Среди исследованных индивидуальных веществ и технических смесей наибольший положительный эффект показали олеиновая и энантовая кислоты, а также анисовый альдегид (0,1–1,5 % об.). К снижению величины СДПИ на 20% приводило введение в топливо энантовой кислоты (1% об.), на 30% – олеиновой кислоты (1,5% об.) [135].

Впервые было установлено, что добавка высокомолекулярных побочных продуктов (фракция 180–320 °С) процесса гидроформилирования пропилена (ППГП), осуществляемого на предприятии «Газпром нефтехим Салават», повышает смазывающую способность ДТ. Лучшие результаты были получены при использовании ППГП, содержащих в основном алифатические спирты с числом атомов углерода ≥ 8 ($\geq 70\%$) и карбоновые кислоты ($\geq 20\%$). Эти данные легли в основу промышленного производства противоизносной присадки ПС-1. ДТ, содержащее присадку ПС-1 в количестве 0,5% об., полностью соответствовало требованиям стандарта качества [136].

В дальнейшем для повышения противоизносных характеристик ДТ была установлена возможность использовать в качестве добавок побочные продукты промышленного производства бутиловых спиртов (ППБС). Было установлено, что основными компонентами ППБС ($> 55\%$), являются вторичные спирты изостроения, содержащие 8-12 атомов углерода [137].

Было предложено разделить ППБС на две фракции: низкокипящую (н.к.–195 °С и высококипящую (195 °С–к.к.), которая обогащена спиртами изостроения. При введении в ДТ данной фракции в количестве 0,1 – 0,5 % мас. СДПИ уменьшался на 25–30 % [138].

Важнейшим показателем ДТ является цетановое число, которое определяет способность к самовоспламенению. Применение промоторов воспламенения позволяет улучшить пусковые характеристики двигателя, увеличить полноту сгорания топлива, снизить нагарообразование в камере сгорания [139].

Установлено [140], что продукты нитрования спиртовых компонентов низкокипящей фракции ППБС (н.к.–195 °С) обладают цетаноповышающими свойствами. Лучшие результаты нитрования ППБС получены при использовании смеси азотной и серной кислот (температура 5–10 °С и продолжительность реакции 1–1,5 ч). Введение в гидроочищенное ДТ синтезированной на основе ППБС присадки в количестве 0,2–0,5 % мас. обеспечивало увеличение цетанового числа на 6–9 пунктов [141].

Таким образом, на основе побочных продуктов нефтехимических производств разработаны присадки и добавки, улучшающие эксплуатационные характеристики ДТ.

Для улучшения вязкостно-температурных характеристик ДТ широко используются процессы трансформации содержащихся в нем нормальных парафинов в углеводороды изостроения. На примере гидроизомеризации *n*-гексадекана было показано, что для этой цели в качестве гетерогенных катализаторов могут быть успешно использованы цеолитные материалы с кислотными свойствами и содержанием платины 0,3–0,5 %. В результате изучения механизма каталитических превращений было установлено, что за

изомеризацию отвечают слабые кислотные центры, а присутствие платины обеспечивает практически полное гидрирование промежуточных алкенов изостроения. В лучших условиях гидроизомеризации (температура 360–400 °С, давление 4 МПа, объемная скорость подачи сырья 1 ч⁻¹) конверсия составляет не менее 85% при селективности по изогексадекану 80–90 % [142].

Также на основе побочных продуктов нефтехимических производств: ППБС и отхода производства полиэтилена высокого давления получена присадка для улучшения низкотемпературных свойств ДТ. Полученная присадка в концентрации 0,2% мас. увеличивает депрессорный эффект на 20 °С [143].

Приведенные результаты исследований демонстрируют возможности решения проблемы импортозамещения эффективных присадок к дизельным топливам и одновременно рационального применения побочных продуктов нефтехимических производств.

Выводы по главе 2

1. На кафедре ТНГ разработаны процессы получения различных видов топлива: высокооктановых бензинов, авиационного бензина, реактивного топлива с улучшенными экологическими показателями. В том числе разработана технология получения автомобильного бензина, содержащего менее 1% ароматических углеводородов, что соответствует стандартам Евро-4 и Евро-5. Разработан процесс РИГИЗ для получения высокооктанового бензина с улучшенными экологическими характеристиками.
2. Разработаны процессы получения низших олефинов из вторичного нефтяного сырья, что позволяет обеспечивать его комплексную переработку.
3. На основе побочных продуктов нефтехимических производств Республики Башкортостан получены: противоизносные присадки, снижающие СДПИ на 20–30 %; промоторы воспламенения ДТ (присадка для повышения цетанового числа ДТ), увеличивающие цетановое число на 6–9 пунктов; депрессорная присадка, обеспечивающая понижение температуры застывания ДТ на 20 °С.

ГЛАВА 3 КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА И РАЦИОНАЛЬНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВТОРИЧНОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

3.1 Новые технологии коксования твердых нефтяных остатков

В данной главе рассмотрены основные достижения преподавателей и сотрудников кафедры ТНГ в области разработки теоретических основ и технологий получения нефтяного кокса [144].

Нефтяной кокс – углеродистый материал с содержанием углерода более 90% мас., получаемый при переработке тяжелых нефтяных остатков (гудроны, асфальты деасфальтизации, крекинг-отстатки термического крекинга, тяжелый газойль каталитического крекинга, остаточные экстракты очистки масел) на установках замедленного коксования (УЗК).

При термическом разложении в жидкой фазе углеводороды за счет реакций конденсации образуют продукты с увеличивающейся молекулярной массой и степенью ароматичности. Многоядерные ароматические углеводороды уплотняются, образуя еще более высокомолекулярные соединения, составляющие смолы, асфальтены и, наконец, карбоиды. Карбоиды – это сшитые трехмерные полимеры, значительная часть углерода в них находится в ароматических структурах. В целом, схему превращений нефтяных углеводородов (алканов, алкенов, циклоалканов) в кокс можно представить следующим образом: углеводороды → смолы → асфальтены → карбены → карбоиды → кокс [145].

Кокс является ценным сырьем для производства электродов, поэтому основным его потребителем являются сталелитейная и алюминиевая отрасли промышленности. Кроме того, кокс применяется в производстве литий-ионных аккумуляторных батарей, конструкционных материалов, в энергетике, атомной, космической отраслях. Сфера применения этого продукта во многом определяется содержанием в нем соединений серы: малосернистый кокс (до 1,5% серы) используется для производства электродов и графитовых материалов, сернистый (до 3% серы) и высокосернистый (более 3%) [146] находят

ограниченное применение и используются в основном при производстве карбидов, ферросплавов, а также как восстанавливающий и сульфидирующий агенты. Кроме серы, при производстве анодов и графитированных электродов строго нормируется содержание в коксе ванадия. Повышенное содержание серы приводит к растрескиванию электродов в процессе графитации и отрицательно сказывается на экологии при выплавке алюминия, а присутствие в них ванадия повышает электросопротивление алюминия. Содержание соединений серы и ванадия в коксе определяется качеством исходного нефтяного сырья. Для повышения качества кокса его подвергают обессериванию путем прокаливания или гидродесульфуризации. Также актуальным является исследование возможностей применения высокосернистого кокса, поскольку большая часть перерабатываемых нефтей являются сернистыми и высокосернистыми [147].

Потребности мировой промышленности, в том числе российской, в нефтяном коксе непрерывно возрастают. Наиболее ценный кокс игольчатой структуры, который также называют анизотропным, является востребованным для производства крупногабаритных графитированных электродов высшей марки. Использование игольчатого кокса позволяет в разы сократить расход электродов в сталеплавильном производстве. В настоящее время разработка технологии производства кокса игольчатой структуры отнесена к одному из приоритетных направлений научно-технического прогресса, производство отечественного нефтяного кокса признано стратегически важным условием развития экономики страны, поскольку в настоящее время это импортируемый продукт [148].

Начиная с 1960-х гг. отечественными учеными исследовались механизм, химизм и термодинамика формирования структуры игольчатого кокса, создавались технологии и технологические схемы его производства из различных видов нефтяного сырья. Большой вклад в разработку этого направления внесли специалисты БашНИИ НП [149].

Большой вклад в создание теоретических основ и разработку технологий коксования внесли сотрудники БашНИИ НП во главе с основателем данного направления А.Ф. Красюковым [150]. Ряд работ был выполнен сотрудниками кафедры ТНГ во взаимодействии с учеными БашНИИ НП.

На кафедре ТНГ «коксовое направление» развивали М.Е. Левинтер, З.И. Сюняев, Р.Н. Гимаев, С.А. Ахметов, М.М. Ахметов, Ю.М. Абызгильдин, И.Р. Кузеев, Г.Г. Валявин, В.П. Запорин, их ученики и сотрудники [151-160]. В частности, проф. З.И. Сюняев разработал теорию сложно-структурных единиц для объяснения образования структуры кокса, академик АН РБ Р.Н. Гимаев исследовал вопросы получения анизотропного (игольчатого) кокса, проф. Г.Г. Валявин предложил решение проблемы закоксовывания змеевиков нагревательных печей.

Объем и значение полученных результатов исследований позволяют сделать заключение о сложившейся уфимской школе «коксовиков», которая создала научную базу для дальнейшего развития процесса коксования. Эта школа продолжает развиваться в настоящее время, решая актуальные для нашей страны задачи в области углубленной переработки нефти и создания современной импортозамещающей продукции.

Результатом проведенных на кафедре ТНГ в 1960–1980-е гг. исследований явилось создание теоретических основ и технологий получения нефтяного кокса, оптимизации работы и интенсификации процесса замедленного коксования, разработка технологий обессеривания и прокаливания нефтяных коксов в многоступенчатых аппаратах с кипящим слоем. Полученные данные о влиянии на качество кокса содержащихся в исходном сырье асфальтенов, сернистых соединений и зольных компонентов позволили решить задачу замены в промышленных процессах высокотоксичного каменноугольного пека менее токсичным нефтяным.

Итак, сотрудниками кафедры ТНГ [151-160]:

– создана общая теория образования кокса при термических превращениях нефтяного сырья в жидкой фазе, на основе которой предложены методы

повышения агрегативной устойчивости нефтяных остатков в жидкофазных процессах, заключающиеся в удалении труднорастворимых асфальтенов и увеличении содержания в маточном растворе ароматических углеводородов. Разработаны технологии получения кокса игольчатой структуры на базе высокоароматизированного дистиллятного крекинг-остатка, а также других технических углеродистых продуктов: нефтяных пеков, углеродистых волокон, сорбентов и др.;

- разработаны методики исследования реакционной способности углеродных веществ: нефтяных коксов, пековых коксов, технического углерода, углеродных волокон по отношению к кислороду, диоксиду углерода, водяному пару;

- предложены кинетические уравнения для математической обработки результатов;

- установлена возможность регулирования реакционной способности нефтяных коксов путем подбора и подготовки сырья коксования введением различных активирующих или пассивирующих добавок и термообработкой;

- исследованы условия получения коксов с упорядоченной структурой и низкой реакционной способностью путем коксования высокоароматизированных малосернистых дистиллятов или прямогонных остатков, предварительно деасфальтизированных, с последующей гидродесульфуризацией и термоконденсацией.

Кокс является не единственным производимым на УЗК продуктом, т.к. в процессе его получения образуются газообразные и жидкие фракции, которые могут быть переработаны в моторные топлива. Была решена задача практически полного обессеривания газа и получения не содержащих сернистых соединений бензинов при коксовании нефтяных остатков с окислами железа [161].

Разработан способ получения высококачественных электродных и анодных коксов из нефтяного сернистого сырья, который включает нагрев исходного сырья, разделение его на легкие фракции и тяжелый остаток, нагрев последнего и последующее его коксование с отводом парожидкостных продуктов коксования и

получением кокса. Разделение сырья на легкие фракции и тяжелый остаток осуществляют в испарителе, при этом легкие фракции подвергают фракционированию в ректификационной колонне совместно с парожидкостными продуктами коксования. При необходимости после разделения сырье смешивают с кубовым остатком, полученным при фракционировании. Данный процесс позволяет получать кокс с заданным содержанием серы, кроме того, повысить выход кокса, уменьшить энергозатраты, увеличить межремонтный пробег установки [162].

Изучены гидродинамика и вопросы совершенствования технологии прокаливания нефтяного кокса в псевдооживленном слое. Установлено, что при термолизе нефтяных остатков (мазут, гудрон) происходит ступенчатое структурирование в жидкой фазе с образованием твердого углеродистого продукта; усовершенствованы технологии и конструкции аппаратов для получения нефтяного кокса [163].

Одним из направлений применения сернистого нефтяного кокса является использование его в качестве коксующей добавки при получении металлургического кокса для доменного производства. В настоящее время в коксохимической промышленности актуальной проблемой является получение доменного кокса с повышенным содержанием слабоспекающихся углей. Для решения этой задачи разработана и внедрена в производство технология производства нефтяного кокса с содержанием летучих веществ 15–25 %, введение которого в шихту позволяет существенно повысить качество металлургического кокса [164]. Разработан способ получения нефтяной спекающей добавки, которая в смеси с угольной шихтой при нагревании без доступа воздуха повышает спекаемость угольной шихты и, соответственно, качество металлургического кокса. Спекающую добавку получают путем тонкослойной вакуумной перегонки остатков нефтепереработки с помощью роторного пленочного испарителя при температуре 250–480 °С и давлении 0,2–80,0 мбар [165].

В 2000–2020 гг. сотрудниками кафедры ТНГ разработаны технические и технологические решения, позволяющие оптимизировать процесс коксования и получать высококачественный игольчатый кокс [166, 167].

3.2. Модернизация процессов замедленного коксования

Процесс замедленного коксования – непрерывный по подаче сырья, выходу газообразных и дистиллятных продуктов, но периодичный по выборке кокса из реакторов. Суть процесса заключается в том, что предварительно нагретое до высокой температуры (495–520 °С) сырье прокачивается в необогреваемые изолированные снаружи реакторы, где осуществляется коксование за счет аккумулированного сырьем тепла.

Коксовые реакторы – вертикальные полые цилиндры с люками вверху и внизу. Как правило, несколько реакторов объединены в один блок.

Сырье нагревается в трубчатых нагревателях. Непрерывно выделяющиеся из реактора горячие пары и газы поступают на ректификацию в колонну, а затем в конденсаторы-холодильники. В общем виде схема УЗК приведена на Рисунке 14 [168].

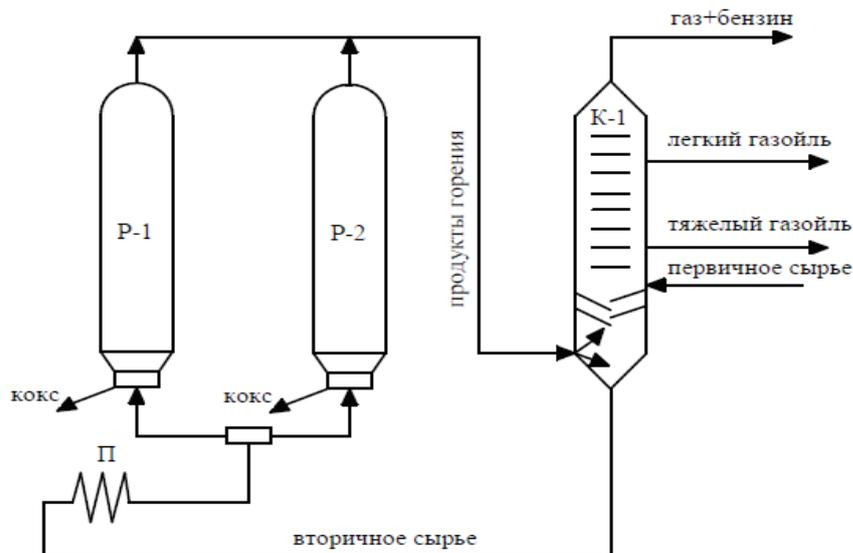


Рисунок 14 – Принципиальная схема установки замедленного коксования

Свежее (первичное сырье), подогретое в теплообменниках и конвекционной секции печи, поступает во фракционную колонну, где контактирует с парами из реакторов, что приводит к конденсации части паровой фазы, образовавшиеся жидкие продукты стекают вниз колонны и рециркулируют по схеме колонна – печь – реактор – колонна.

Смесь рециркулята и первичного сырья образует вторичное сырье и поступает после нагрева в радиантной секции печи в одну из подготовленных к работе камер. Продукты реакции поступают во фракционную колонну и разделяются на газ, бензин, легкий и тяжелый газойли. Современные высокопроизводительные установки замедленного коксования имеют до 8 камер диаметром до 10 м.

После заполнения реактора коксом горячий поток сырья переключают в следующий подготовленный реактор. Заполненный коксом аппарат после отключения пропаривают с целью отгона от кокса дистиллятных нефтяных фракций. Пары направляются в колонну, а через 30 минут их сбрасывают в скруббер, соединенный вытяжной трубой. Затем кокс охлаждают водой, после охлаждения выгружают при помощи струи воды, подаваемой специальными устройствами (резаками) в центральную скважину под давлением от 150 до 250 кг/см², в зависимости от диаметра камеры.

После выгрузки кокса реактор готовят к новому циклу коксования: сперва нагревают водяным паром, далее парами продуктов коксования из действующего реактора. На выходе из реактора предусмотрен сетчатый фильтр, который позволяет предотвратить занос твердых частиц в колонну. Реактор запускается в работу при достижении 300–400 °С. Так как все установки работают в последовательном режиме, когда при заполнении одной камеры вторая подготавливается к заполнению, большое значение на эффективность работы оказывает скорость оборачиваемости коксовых камер.

Первая в СССР технология получения игольчатого кокса из малосернистой нефти, разработанная в УНИ, была внедрена в 1969 г. на Красноводском НПЗ (ныне – г. Туркменбаши). Мощность установки составляла 600 тыс. т/год по

сырью. После модернизации производительность установки возросла до 900 тыс. т/год, выработка кокса – с 126 до 171 тыс. т/год (Таблица 17). В схему УЗК была включена выносная секция ректификационной колонны К-0, в которой происходит разделение продуктов рециркуляции, легкокипящие фракции возвращаются в основную колонну, остаток смешивается с исходным сырьем (Рисунок 15).

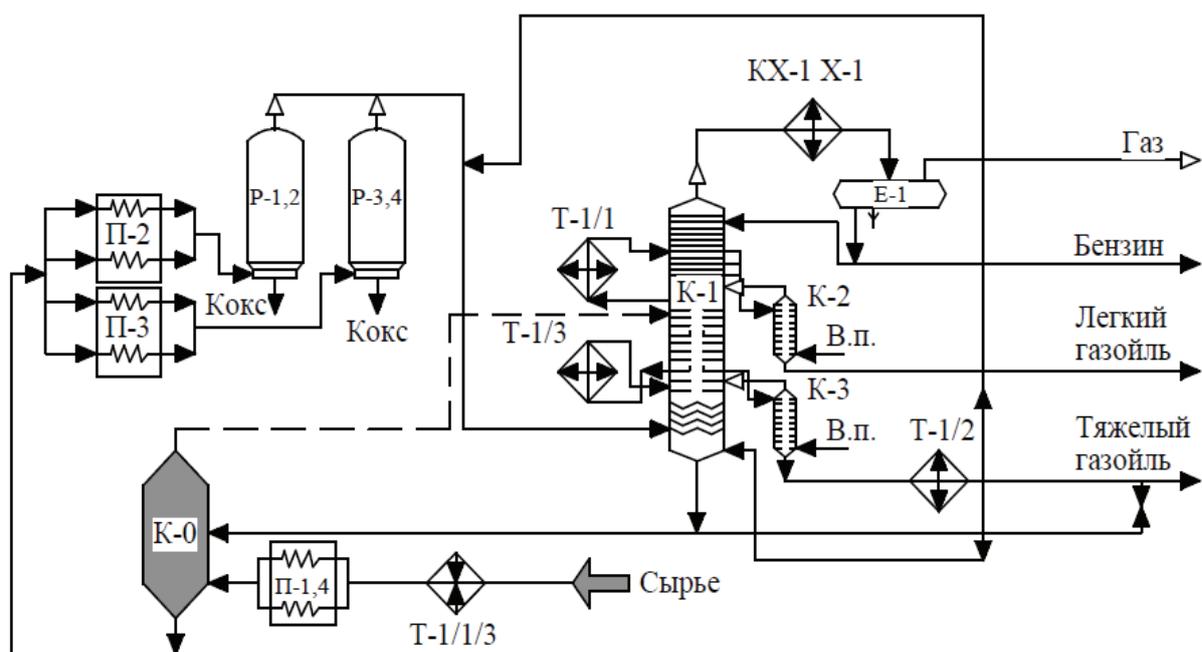


Рисунок 15 – Принципиальная технологическая схема УЗК г. Туркменбаши (Красноводск) после модернизации

Таблица 17 – Выход продуктов установки до и после модернизации

Продукт	До модернизации	После модернизации
Газ по С ₄	58,2	79,0
Бензин (н.к.-180°)	79,8	108,0
Легкий газойль (180–350 °С)	139,2	186,0
Тяжелый газойль (350 °С–к.к.)	184,8	347,0
Кокс	126,0	171,0

Первичное сырье последовательно прокачивается через теплообменники, змеевики печей П-1,4, нагревается до 350 °С и подается в сырьевую емкость К-0, куда также поступает рециркулят. Использование выносной секции К-0 позволяет регулировать количество рециркулята, а также работать без него.

Данная технология позволяет получать анизотропный кокс из конкретных видов сырья, т.е. контролировать микроструктуру продукта. Сырье для его получения – малосернистые дистилляты, которые подвергают термическому крекингу, а полученный остаток направляют на УЗК. Содержание серы в коксе составляет 0,5–0,6 %. Полученные из данного кокса крупногабаритные графитированные электроды по физико-химическим и эксплуатационным свойствам соответствуют аналогам, производимым из импортного сырья.

Первая в СССР опытно-промышленная УЗК производительностью 300 тыс. т в год по сырью была построена в 1955 г. на Ново-Уфимском НПЗ при непосредственном участии проф. З.И. Сюняева. Поскольку это было первое производство кокса в стране, то выявленные недостатки и неполадки постепенно устранялись и были учтены при строительстве УЗК на НПЗ Волгограда и Ферганы. В настоящее время эти установки продолжают функционировать. Особенности ввода в действие и эксплуатации УЗК на Ново-Уфимском НПЗ подробно рассмотрены в работах А.М. Бикбулатовой [169, 170].

В 1965 г. на данной установке была проведена реконструкция, в результате которой сократился выход коксовой мелочи и уменьшены периоды простоев установки.

В 1960–1980 гг. осуществлялось интенсивное строительство УЗК на территории СССР. В тот период были введены в эксплуатацию несколько модификаций установок мощностью 600 тыс. т в год. Самые крупные и производительные УЗК мощностью 1,5 млн т/г были сооружены в Баку и Новокуйбышевске.

В 2008 г. УЗК Ново-Уфимского НПЗ была реконструирована. Производительность УЗК была увеличена до 700–750 тыс. т в год за счет изменения режима подачи сырья в печь. Был осуществлен монтаж:

- четвертой камеры коксования;
- узла формирования вторичного сырья, реконструкция реакционно-нагревательной печи;
- закрытой секции улавливания продуктов прогрева камер, пропарки и охлаждения кокса;
- схемы подачи антипенной присадки.

На данной установке было освоено производство профилактических средств «Северин» и «Ниогрин».

Первой полностью автоматизированной УЗК в России стала установка на ОАО «Уфанефтехим», на который были реализованы многие современные достижения и передовые инженерные разработки.

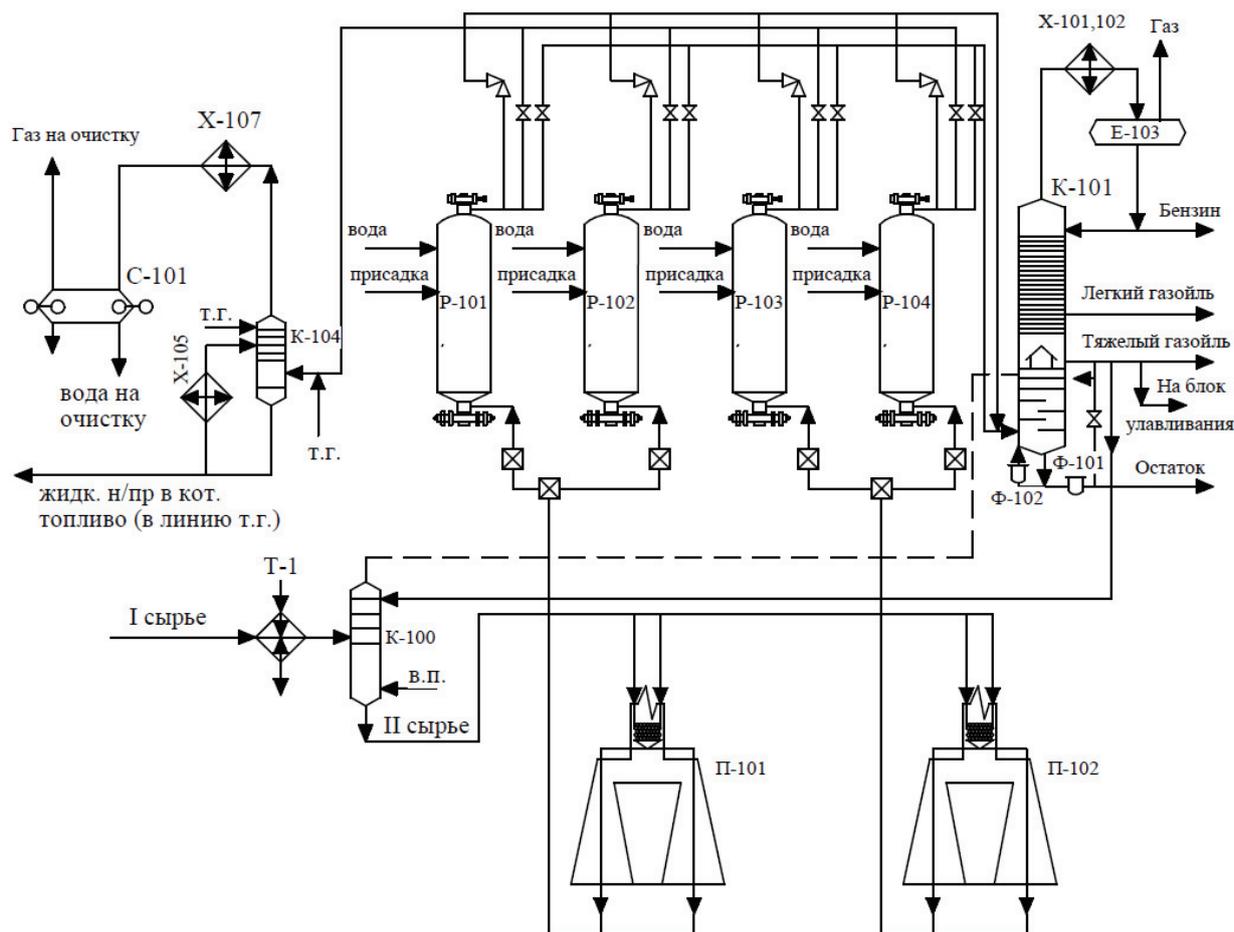
Проект УЗК был разработан институтом «Башгипронефтехим» по лицензии УГНТУ. В технологическую схему установки была включена четвертая камера коксования, а также система продувки и улавливания продуктов прогрева и охлаждения коксовых камер (Рисунок 16). Производительность УЗК после модернизации была увеличена до 1,2 млн т/год.

Сырье коксования (ВБО) подается после нагрева в сырьевых теплообменниках в колонну формования вторичного сырья К-100. В колонну К-100 на верхнюю тарелку подается рециркулят – тяжелый газойль из колонны К-101. Первичное сырье смешивается с рециркулятом, образуя вторичное сырье коксования. Вторичное сырье из куба колонны К-100 забирается насосами и прокачивается через змеевики реакционно-нагревательных печей П-101, 102, где нагревается до 490–500 °С. Нагретое сырье подается в камеры коксования. На каждый поток вторичного сырья установлено по две камеры коксования. С целью снижения и подавления пенообразования коксующегося сырья в верхнюю зону камер вводится антипенная присадка. Кокс аккумулируется в камерах, а пары направляются в колонну К-101 на ректификацию. С верха колонны К-101 газ, пары бензина и водяной пар охлаждаются в конденсаторах-холодильниках Х-101, 102 и разделяются в газосепараторе Е-103. Газ используется в качестве топлива, избыток выводится с установки. Бензин из газосепаратора подается в К-101 в

качестве острого орошения, а балансовое количество выводится на стабилизацию. Легкий газойль из аккумулятора легкого газойля колонны К-101 поступает в отпарную колонну легкого газойля, прокачивается через холодильник и после охлаждения выводится с установки. Тяжелый газойль накапливается в аккумуляторе К-101, откуда поступает в отпарную колонну тяжелого газойля, где разделяется на три потока. Первый поток подается под нижний аккумулятор колонны К-101 в качестве горячего орошения, второй направляется в К-100 в качестве рециркулята. Третий поток после охлаждения делится на два: один направляется в узел улавливания продуктов прогрева камер коксования, пропарки и охлаждения кокса, а балансовое количество выводится с установки. Остаток с низа колонны К-101 прокачивается через фильтр Ф-101 и после охлаждения откачивается с установки. Часть кубового остатка из К-101 через фильтр Ф-102 возвращается в колонну для предотвращения засорения куба колонны коксовыми частицами. Тепловой баланс колонны и качество получаемых продуктов регулируется за счет двух циркуляционных орошений.

Кроме того, что является полностью автоматизированной, данная технология характеризуется следующими преимуществами. Она позволяет регулировать величину коэффициента рециркуляции продуктов реакции в широких пределах; снизить скорость закоксовывания змеевиков печи, за счет исключения попадания коксовых частиц на прием горячих печных насосов. При переводе реакторов снижение температуры в низу основной ректификационной колонны не влияет на режим работы печи, не требует изменения режима горения. Кроме того, производительность установки в момент переключения камер не изменяется.

Технологией предусмотрено получения на данной установке двух различных по качеству коксов – сернистого и малосернистого; малосернистого и игольчатого; сернистого и игольчатого.



T-1 – теплообменник; K-100 – колонна формирования вторичного сырья;

K-101 – ректификационная колонна; K-104 – абсорбер;

X-101, X-102, X-107 – конденсаторы-холодильники; E-103 – газосепаратор;

П-101, П-102 – реакционно-нагревательные печи;

P-101 – P-104 – камеры коксования; Ф-101, Ф-102 – фильтры; С1 – сепаратор

Рисунок 16 – Принципиальная схема модернизированной УЗК

ОАО «Уфанефтехим» [167]

На УЗК было установлено новейшее оборудование, которое позволило исключить тяжелый и небезопасный физический труд.

Пуск данной установки позволил увеличить глубину переработки нефти на предприятии ОАО «Уфанефтехим» до 96%, что соответствует уровню лучших мировых достижений. В целом, включение современных УЗК в схему нефтеперерабатывающих предприятий позволяет достичь глубины переработки

не менее нефти 95%. Отметим, что, уфимские НПЗ характеризуются достаточно высоким показателем глубина нефтепереработки (Таблица 18).

Таблица – Продукция уфимских НПЗ [168]

Продукция и глубина переработки	Выпуск продукции по отношению к первичной перегонке, % *		
	УНПЗ	НУНПЗ	Уфанефтехим
Моторные топлива	69,0	63,9	78,9
Мазут топочный	20,2	12,3	3,0
Глубина переработки	79,3	87,35	90,0

* Данные 2010 г.

Кроме приведенных выше, проф. Г.Г. Валявин с сотр. разработаны технологические схемы получения кокса из сернистых нефтей Западной Сибири. Технология получения игольчатого кокса из сернистых нефтей включает гидроочистку вакуумного газойля, термическое крекирование гидрогенизаторов и коксование полученных крекинг-остатков. Установлено, что для получения качественного нефтяного кокса с содержанием серы до 0,8% коксованию необходимо подвергать вакуумные газойли с температурой конца кипения 450–500 °С, а гидроочистку проводить до остаточного содержания серы в гидрогенизате 0,4%.

Разработанная сотрудниками кафедры ТНГ технология получения игольчатого кокса принята к внедрению на Омском НПЗ, где в настоящее время производится модернизация УЗК. По проекту производство игольчатого кокса составит 38,7 тыс. т в год. В 2015 г. Омский НПЗ выпустил опытную партию игольчатого кокса 1000 т [171].

Для увеличения функциональных возможностей УЗК разработан способ замедленного коксования, который позволяет получать на одной установке одновременно малосернистый анодный кокс для алюминиевой промышленности, игольчатый кокс для электродной промышленности и сернистый кокс [172].

С вводом на российских НПЗ установок современных каталитического крекинга для производства моторных топлив появились возможности для производства игольчатого кокса в необходимом количестве для полного исключения импорта.

Таким образом, наша страна располагает надежной теоретической и экспериментальной базой и современной технологией производства отечественного игольчатого кокса.

3.3 Инновационные нефтяных составы различного назначения

В горнодобывающей промышленности высокий уровень запыленности воздуха влияет на скорость автомобилей при движении по карьерам и отвалам, приводит к быстрому износу двигателей и является причиной увеличения аварийности на дорогах. Перевозка сыпучих материалов с повышенной влажностью, примерзающих к поверхности транспортного оборудования, также значительно снижает производительность и увеличивает себестоимость транспортировки на 20–25 % [173].

Наиболее эффективным способом решения этих проблем является обработка поверхностей транспортного оборудования и самого насыпного материала профилактическими средствами.

Профилактические средства на основе низкозастывающих нефтепродуктов, предназначенные для пылеподавления и снижения прилипания и примерзания влажных сыпучих материалов при их транспортировке, на кафедре ТНГ разработаны под руководством проф. З.И. Сюняева и проф. П.Л. Олькова в 1970–2000-х гг. [174, 175].

В результате комплексного исследования процессов взаимодействия углеводородных смесей с металлическими поверхностями и дисперсными материалами были разработаны и созданы эффективные профилактические средства [176-178]:

– смазки против смерзания влажных дисперсных материалов: «Ниогрин», «Северин»;

– составы для пылеподавления на карьерах горнодобывающих предприятий серии «Универсин»;

– вспучивающие агенты для производства керамзитового гравия серии «Керамзин». Вспучивающие добавки предназначены для снижения объемной массы керамзита. Разработаны составы вспучивающих добавок на основе нефтепродуктов для разных видов глинистого сырья [179-181].

В результате анализа опыта борьбы со смерзаемостью дисперсных материалов были определены основные требования, которым должны удовлетворять профилактические средства:

– температура застывания ниже минус 35 °С – для применения без подогрева на большей части территории РФ;

– достаточно низкая вязкость – в пределах 1–6,2 мм²/с – для нанесения средств через форсуночные устройства;

– смазывающие и антикоррозионные свойства – для образования углеводородной пленки на поверхностях транспортного оборудования и насыпного материала;

– соответствие пожароопасным требованиям (температура вспышки не ниже 75 °С) – для безопасного хранения, транспортировки и нанесения;

– соответствие санитарно-гигиеническим требованиям – для снижения отрицательного воздействия на здоровье работников предприятий.

Анализ химического состава и свойств нефтепродуктов показал, что описанным требованиям соответствуют высокоароматизированные дистилляты процессов каталитического крекинга и замедленного коксования, а также остаточные компоненты с установок вакуумной перегонки нефти и термического крекинга, содержащие большое количество смолисто-асфальтеновых соединений [182].

На основе керосино-газойлевых фракций Ново-Уфимском НПЗ с добавлением крекинг-остатка (2–5 % мас.), содержащего не менее 18% асфальтенов, производилось профилактическое средство «Ниогрин», снижающее прилипание сыпучих материалов к металлическим поверхностям транспортных средств. Установлено, что в обработанных средством «Ниогрин» вагонах и

самосвалах после их разгрузки внутри оставалось в 15–20 раз меньше материала, чем внутри не обработанного транспорта [183]. Применение данного средства внедрено на ряде предприятий, в том числе «Башкируголь» и «Красноярскуголь».

Для снижения уровня пылеобразования на дорогах при добыче руды и угля открытым способом, а также борьбы с прилипанием сыпучих материалов и выдуванием их при транспортировке получено средство «Универсин» [184, 185], содержащее 70–90 % экстракта селективной очистки масляных фракций с добавками крекинг-остатка и гудрона (10–30 %).

С целью увеличения периода пылеподавления до 30 сут были разработаны новые средства этой серии, которые также оказались эффективны для предотвращения примерзания и прилипания горных пород к металлическим поверхностям и полостям автомобильного и железнодорожного транспорта [186, 187]. «Универсин-С», на основе крекинг-остатка сернистых нефтей (40–60 %) и фракций сернистых нефтей с интервалом кипения 270–410 °С (40–60 %) характеризуется низкотемпературными, адгезионными и вяжущими свойствами и может наноситься на объекты без подогрева.

Для обработки углей в суровых климатических условиях с целью предотвращения их смерзания перед коксованием было разработано средство «Универсин-3» с температурой застывания минус 60 °С в составе которого 90–98 % мас. – легкий газойль каталитического крекинга и 2–10 % мас. – тяжелые нефтяные остатки [188].

Установлено, что использование средств серии «Универсин» на дорогах и карьерах угольных предприятий «Башкируголь», «Кемеровоуголь» и «Экибазтузуголь» значительно уменьшало запыленность воздуха, что сказывалось лучшим образом на здоровье и самочувствии работников [189].

Для горнотранспортных предприятий, работающих в северных районах, было разработано средство «Северин-2» с температурой застывания минус 50 °С, на базе легкого газойля каталитического крекинга 180–350 °С (90–95 %), остатков термокрекинга гудронов (не более 5%) и тяжелых ароматизированных дистиллятов (от 5 до 10 %) [190].

Для условий крайнего севера был разработан смазочный состав с улучшенными эксплуатационными и экологическими свойствами и температурой застывания ниже минус 60 °С [191]. В качестве базовой фракции такого состава использовали остаток разгонки олигомеров, в качестве адгезионного компонента – экстракты селективной очистки масляных дистиллятов N-метилпирролидоном. Основой профилактической смазки послужили олигомеры с молекулярной массой 180–220, которые образуются при полимеризации изобутилена или низкомолекулярные олигоалкилсилоксаны [192, 193].

Из-за ограниченности ресурсов легких газойлей каталитического крекинга проф. Н.К. Кодрашевой с сотрудниками были разработаны новые составы профилактических смазок и средств пылеподавления [194, 195]; предложен смазочный материал, состоящий из базовой ($\geq 70\%$) низкозастывающей основы – нефтяного растворителя нефрас (температура застывания минус 75 °С) и остатка термического крекинга ($\leq 30\%$ мас.).

В 1990-х гг. проф. Л.В. Долматовым с коллегами были разработаны различные варианты нефтяных антисептиков для пропитки древесных материалов (железнодорожных шпал и др.) с целью предотвращения их биоразрушения [196–199]. По одному из вариантов [196], антисептик состоит из смеси термокatalитических дистиллятных фракций, выкипающих в пределах 325–420 °С+.

Полученные составы отличались улучшенными санитарно-гигиеническими, экологическими и эксплуатационными характеристиками. Нефтяной антисептик относится к 4 классу опасности (малоопасные вещества), в то время как применяемый ранее каменноугольный пропиточный состав (креозот) соответствует 2 классу опасности (высокоопасные вещества).

Антисептический состав применяется с 1997 г. и в настоящее время производится на отечественных предприятиях в Самарской, Вологодской, Свердловской, Иркутской, Оренбургской, Брянской и др. областей.

Полученные профилактические составы позволили получить ощутимый экономический эффект, сэкономить трудовые ресурсы, решить проблемы

транспортировки и хранения сыпучих материалов в природно-климатических условиях северных и восточных регионов РФ [200].

В 2000-х гг. проф. Л.В. Долматовым и П.Л. Ольковым совместно с академиком АН РБ Д.Л. Рахманкуловым была издана серия монографий «Товароведение нефтяных продуктов», в которой содержится исчерпывающая информация об этапах развития техники добычи, транспорта, хранения и переработки нефти, представлена динамика объемов извлечения нефти, сведения о современных отечественных и зарубежных нефтяных компаниях, рассмотрены теории происхождения и химический состав нефти, классификация товарных нефтей, особенности подготовка нефти на промыслах, объемы и технологии производства различных нефтепродуктов, пути совершенствования их качества. В отдельном томе представлены сведения о современном уровне развития производства альтернативных источников углеводородного сырья и энергии.

Выводы по главе 3

1. Сотрудниками кафедры ТНГ разработаны технические и технологические решения, позволяющие оптимизировать процесс замедленного коксования, увеличить производительность УЗК, увеличить продолжительность межремонтных пробегов.
2. Разработаны технологии получения на основе нефтяного сырья высококачественного игольчатого кокса – продукта, остро необходимого в производстве крупногабаритных графитированных электродов высшей марки.
3. Разработаны и внедрены в производство способы получения ряда специальных нефтяных продуктов, востребованных в различных отраслях промышленности, в том числе средства для пылеподавления при добыче транспортировке сыпучих материалов («Универсин»), смазки против смерзания и примерзания влажных горных пород («Ниогрин», «Северин»), вспучивающие агенты («Керамзин»), антисептические составы для защиты древесных материалов от биоразрушения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ изученного материала по развитию процессов и совершенствованию технологий производства различных видов топлив и продуктов нефтехимии позволяет сделать следующие выводы.

1. Систематизированы и обобщены наиболее значимые результаты теоретических и прикладных исследований сотрудников кафедры «Технология нефти и газа» УГНТУ, которые являются актуальными для интенсификации и совершенствования процессов переработки нефти, получения высококачественных топлив и других востребованных в промышленности продуктов отечественного производства.
2. Выделена роль руководителей и сотрудников кафедры «Технология нефти и газа» в решении задач совершенствования технологических процессов нефтепереработки и нефтехимии, углубленной переработки нефти и рационального использования углеводородного сырья.
3. Показано, что полученные на кафедре ТНГ результаты существенно расширили известные представления о процессах дезактивации и регенерации гетерогенных катализаторов нефтепереработки и нефтехимии, позволили существенно повысить эффективность базовых промышленных процессов дегидрирования, изомеризации, алкилирования углеводородов.
4. Доказано, что применение разработанных профилактических средств «Ниогрин», «Северин», «Универсин», «Керамзин» повысило производительность добычи и транспортировки сыпучих материалов, сэкономило трудовые и материальные ресурсы, в итоге, привело к получению ощутимого экономического эффекта.
5. Результаты работ сотрудников кафедры ТНГ по модернизации и оптимизации процессов коксования тяжелого нефтяного сырья позволили увеличить производительность установок замедленного коксования, продолжительность межремонтных пробегов, а также получать высококачественный игольчатый

кокс. Разработаны современные схемы нефтепереработки, позволяющие довести ее глубину до 95 %.

6. Показана актуальность и эффективность применения разработанных на кафедре ТНГ профилактических и антисептических средств, промоторов воспламенения и присадок, улучшающих эксплуатационные характеристики дизельного топлива, полученных на основе побочных продуктов нефтехимических производств Республики Башкортостан.

СПИСОК АББРЕВИАТУР, СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

ТНГ – кафедра технологии нефти и газа.

УНИ – Уфимский нефтяной институт.

УГНТУ – Уфимский государственный нефтяной технический университет.

НПЗ – нефтеперерабатывающий завод.

АСК – алюмосиликатный катализатор.

ФКД – фосфорная кислота с диатомитом.

ПФК – полифосфорная кислота.

ПФК-УТ – полифосфорная кислота по усовершенствованной технологии.

СВВ – стабилизированный волновым воздействием.

РИГИЗ – комбинированный процесс рифоминг-гидрирование-изомеризация.

АНМ – алюмоникельмолибденовый катализатор.

АКМ – алюмокобальтмолибденовый катализатор.

УЗК – установка замедленного коксования.

ППГП – продукты процесса гидроформилирования пропилена.

ПС-1 – противоизносная присадка.

ДТ – дизельное топливо.

СДПИ – скорректированный диаметр пятна износа.

ППБС – продукты промышленного производства бутиловых спиртов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Рахманкулов, Д.Л. Из истории высшего нефтяного образования в Урало-Поволжье. Сообщение 29. Кафедра технологии нефти и газа Уфимского нефтяного института в 1941–1965 гг. / Д.Л. Рахманкулов, Р.М. Мазитов, Б.У. Имашев, Ф.Н. Латыпова // История науки и техники. – 2007. – №12, спец. вып. №3. – С. 33-52.
2. Самойлов, Н.А. Профессор Борис Константинович Марушкин / Н.А. Самойлов. – Уфа: Изд-во УГНТУ, 1996. – 25 с.
3. Левинтер, М.Е. Глубокая переработка нефти: учеб. пособие / М.Е. Левинтер, С.А. Ахметов. – М.: Химия, 1992. – 222 с.
4. Биккулов, А.З. Избирательность полярных растворителей при жидкостной экстракции углеводородов / А.З. Биккулов: автореф. дис. ... докт. техн. наук. – М.: Моск. ин-т нефтехим. и газовой пром-сти им. И.М. Губкина 1967 – 45 с.
5. А. с. №600130 Способ выделения ароматических углеводородов / Р.Х. Хазипов, А.З. Биккулов, Д.Л. Рахманкулов, Е.А. Кантор, Н.Е. Максимова, С.С. Злотский. – Оpubл. 30.03.1978. – Бюл. №12.
6. Галимов, Ж.Ф. / Научные основы синтеза, производства и применения алюмосиликатфосфатных катализаторов в нефтепереработке / Ж.Ф. Галимов: автореф. дис. ... докт. техн. наук. – Уфа: УНИ, 1988. – 50 с.
7. Сюнаев, З.И. / Производство, облагораживание и применение нефтяного кокса / З.И. Сюнаев. – М.: Химия, 1973. – 295 с.
8. Абызгильдин, Ю.М. / Исследование влияния неуглеводородных примесей в процессах производства и применения нефтепродуктов / Ю.М. Абызгильдин: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. – Уфа, 1979. – 48 с.
9. Гимаев, Р.Н. Нефтяной кокс / Р.Н. Гимаев, И.Р. Кузеев, Ю.М. Абызгильдин. – М.: Химия, 1992. – 76 с.
10. Кузеев, И.Р. / Исследование гидродинамики и совершенствование технологии прокаливания нефтяного кокса в псевдоожиженном слое / И.Р. Кузеев: дис. ... канд. техн. наук. – Уфа, 1977. – 143 с.

11. Муфазалов, Р.Ш. Акустическая технология в нефтехимической промышленности / Р.Ш. Муфазалов, И.Г. Арсланов, Р.Н. Гимаев, Р.К. Зарипов. – Казань: Изд-во «Дом печати», 2001. – 152 с.
12. Танатаров, М.А. / Закономерности деактивации катализаторов нефтепереработки продуктами уплотнения / М.А. Танатаров: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. – Уфа: УНИ, 1977. – 46 с.
13. Ахметов, С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа: Учебное пособие / С.А. Ахметов. – Уфа: Гилем, 2002. – 671 с.
14. Теляшев, Э.Г. Комплексная термокаталитическая переработка высокомолекулярного сырья / Э.Г. Теляшев: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. – Уфа: УНИ, 1992. – 48 с.
15. Танатаров, М.А. Получение неэтилированного бензина АИ-93 и ароматических углеводородов из катализаторов риформинга широких бензиновых фракций / М.А. Танатаров, А.Ф. Ахметов, А.Г. Абдульминев // Нефть и газ. Известия вузов СССР. – 1985. – №4. – С. 41–43.
16. Теляшев, Э.Г. Получение низших олефинов и ароматических углеводородов из высокомолекулярного нефтехимического сырья / Э.Г. Теляшев, Р.Б. Валитов, С.А. Обухова, У.Б. Имашев. – Новосибирск: Наука, 1990. – С. 5–16.
17. Хан, Буй Чонг Получение высокооктановых автомобильных бензинов с пониженным содержанием ароматических углеводородов / Буй Чонг Хан: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Уфа: УГНТУ, 2008. – 24 с.
18. Кондрашова Н.К. Разработка и внедрение новых технологий производства унифицированных видов судовых топлив и осевых масел / Н.К. Кондрашова: автореф. дис. ... докт. техн. наук. – Уфа: УГНТУ, 1996. – 47 с.
19. Абдульминев, К.Г. Разработка и внедрение новых топливно-нефтехимических схем переработки бензиновых фракций / К.Г. Абдульминев: дис. ... д-ра техн. наук. – Уфа: УГНТУ, 1997. – 344 с.
20. Яковлев А.А. Каталитический риформинг легких бензиновых фракций на алюмохромовых катализаторах / А.А. Яковлев: дис. ... канд. техн. наук. – Уфа: УГНТУ, 2009. – 129 с.

21. Касьянов, А.А. / Модернизация технологии каталитического риформинга / А.А. Касьянов: дис. ... канд. техн. наук.– Уфа: УГНТУ, 2004. – 118 с.
22. Десяткин, А.А. / Разработка технологии утилизации нефтяных шламов / А.А. Десяткин: дис. ... канд. техн. наук. – Уфа: УГНТУ, 2004. – 193 с.
23. Курмаев, С.А. Каталитическая ароматизация попутных и нефтезаводских газов / С.А. Курмаев: дис. ... канд. техн. наук. – Уфа: УГНТУ, 2008. – 108 с.
24. Матузов, Г.Л. Пути производства автомобильных бензинов с улучшенными экологическими свойствами / Г.Л. Матузов, А.Ф. Ахметов // Башкирский химический журнал. – 2007. – №2. – С. 121-125.
25. Михайлова, Н.Н. Научное наследие кафедры «Технология нефти и газа» // История науки и техники / Н.Н. Михайлова, Э.И. Гасан-заде, С.Ю. Шавшукова, А.Ф. Ахметов, Е.А. Удалова. – 2022. – №3. – С. 45-50.
26. Котелков, Н.З. К вопросу о дендритной гипотезе отложения угля при катализе на металлических катализаторах / Н.З. Котелков // Журнал прикладной химии. – 1954. – Т. 27. – С. 1221-1227.
27. Афанасьев, А.Д. Изучение процессов закоксования и регенерации хромкальцийникельфосфатного катализатора при дегидрировании бутиленов / А.Д. Афанасьев, Р.А. Буянов, Н.В. Егорова // Промышленность СК. –1969. – №. 6. – С. 1-4.
28. Панченков, Г.М. Кинетика регенерации алюмосиликатных катализаторов. О механизме реакции окисления кокса на алюмосиликатных катализаторах / Г.М. Панченков, Н.В. Голованов // Известия АН СССР. – Серия ОТН. – 1952. – №3. – С. 384-394.
29. Руденко, А.П. Влияние природы катализатора на механизм высокотемпературной поликонденсации этилена / А.П. Руденко, В.М. Гаврюшина, А.А. Баландин // Журнал органической химии. – 1967. – Т. 3, №10. – С. 1724-1729.
30. Руденко, А.П. Роль углистых отложений на катализаторах в органическом катализе. В кн. Современные проблемы физической химии / А.П. Руденко. – М.: МГУ, 1968. – С. 263-331.

31. Буянов, Р.А. Закоксование и регенерация катализаторов дегидрирования при получении мономеров СК / Р.А. Буянов / Под ред. акад. Г.К. Борескова. – Новосибирск: Наука, 1968. – 67 с.
32. Butt, J.H. Activation, deactivation and poisoning of catalysts / J.H. Butt, E.E. Peterson / N.-Y. Acad. Press, 1988. – p. 495.
33. Voorhis, L.A. // Jnd. Eng. Chem, 1948. – №37. – p. 318.
34. Эсам, Э. Исследование механизма дегидратации спиртов на окиси алюминия / Э. Эсам, А.А. Баландин, А.П. Руденко // Кинетика и катализ. – 1968. – Т. 9, №5. – С. 1101-1106.
35. Буянов, Р.А. Закоксовывание катализаторов дегидрирования. / Р.А. Буянов. – М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1967. – 208 с.
36. Михайлова, Н.Н. Вопросы дезактивации и регенерации гетерогенных катализаторов нефтепереработки и нефтехимии (из истории научных школ УГНТУ) / Н.Н. Михайлова, Э.И. Гасан-заде, С.Ю. Шавшукова, А.Ф. Ахметов // Нефтегазохимия. – 2022. – №3. – С. 66-68.
37. Танатаров, М.А. Особенности дезактивации бифункциональных катализаторов реформинга / М.А. Танатаров, Н.М. Шаймарданов, М.Е. Левинтер // Кинетика и катализ. – 1975. – Т. 16, №5. – С. 1313-1317.
38. Панченков, Г.М. Действие азотистых оснований на алюмосиликатный катализатор крекинга / Г.М. Панченко, М.Е. Левинтер, М.А. Танатаров // Известия высших учебных заведений. – 1965. – №9. – С. 61-63.
39. Танатаров, М.А. Протекание жидкофазного каталитического крекинга в низу ректификационной колонны / М.А. Танатаров, М.Е. Левинтер, М.Н. Ахметшина и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1970. – №7. – С. 3-5.
40. Танатаров, М.А. Образование кокса на алюмосиликатном катализаторе / М.А. Танатаров, Г.М. Панченков, М.Е. Левинтер // Журнал физической химии. 1966. – Т. 40, №7. – С. 1571-1577.
41. Панченков, Г.М. Два механизма образования кокса на алюмосиликатном катализаторе / Г.М. Панченко, М.Е. Левинтер, М.А. Танатаров // Известия ВУЗов. Нефть и газ. – 1966. – №7. – С. 63-65.

42. Ахметшина, М.Н. Влияние химического состава сырья на образование кокоса при крекинге на алюмосиликатном катализаторе / М.Н. Ахметшина, М.Е. Левинтер, М.А. Танатаров, Ю.Д. Мочалов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1969. – №8. – С. 10-13.
43. Левинтер, М.Е. Определение коксуемости нефтепродуктов при каталитическом крекинге / М.Е. Левинтер, М.А. Танатаров // Химия и технология топлив и масел. – 1962. – №6. – С. 18-22.
44. Танатаров, М.А. Коксообразование на цеолите / М.А. Танатаров, В.Ф. Сабитова, М.Е. Левинтер // Журнал физической химии. – 1969. – Т. 43. – №10. – С. 2533-2536.
45. Сабитова, В.Ф. Об изменении активности алюмосиликатных и цеолитовых катализаторов при закоксовывании / В.Ф. Сабитова, М.А. Танатаров, М.Е. Левинтер // Журнал физической химии. – 1970. – Т. 44, №1. – С. 229-231.
46. Шаймарданов, Н.М. Дезактивация алюмоплатиновых катализаторов реформинга углеродистыми отложениями / Н.М. Шаймарданов, М.А. Танатаров, М.Е. Левинтер // Нефтехимия. – 1970. – Т. 10, №3. – С. 371-375.
47. Фасхутдинов, Р.А. Изменение химической природы поверхности алюмокобальтмолибденового катализатора при закоксовывании / Р.А. Фасхутдинов, М.А. Танатаров, М.Е. Левинтер // Нефтехимия. – 1970. – Т. 10, №2. – С. 215-217.
48. Фасхутдинов, Р.А. Адсорбционные характеристики индивидуальных углеводородов на алюмокобальтмолибденовом катализаторе / Р.А. Фасхутдинов, М.А. Танатаров, М.Е. Левинтер // Нефтехимия. – 1969. – Т. 9, №5. – С. 796-798.
49. Ахметшина, М.Н. Влияние химического состава сырья на образование кокоса при крекинге на алюмосиликатном катализаторе / М.Н. Ахметшина, М.Е. Левинтер, М.А. Танатаров, Ю.Д. Мочалов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1969. – №8. – С. 10-13.

50. А. с. №319335 RU Способ регенерации отработанного катализатора / Д.Ф. Варфоломеев, Ф.Г. Ахметов, М.Х. Левинтер, А.Б. Глозман, М.А. Танатаров, Н.М. Таймолкин. – Оpubл. 02.11.1971. – Бюл. №33.
51. А. с. №253028 RU Способ повышения механической прочности алюмокобальтмолибденового катализатора / Р.А. Фасхутдинов, М.А. Танатаров, М.Х. Левинтер. – Оpubл. 30.09.1969. – Бюл. №30.
52. Танатаров, М.А. О роли сульфидирования алюмокобальтмолибденового катализатора при гидроочистке бензина термического крекинга / М.А. Танатаров, Р.А. Фасхутдинов, М.Е. Левинтер, И.Г. Ахметов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1971. – №6. – С. 5-8.
53. Валитов, Н.Х. Регенерация алюмоникельвольфрамового катализатора 8376 на опытно-промышленной установке / Н.Х. Валитов, Г.М. Панченков, М.С. Захаров и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1970. – №5. – С. 12-14.
54. Серебряков, Б.Р. Высшие олефины: Производство и применение / Б.Р. Серебряков, М.А. Далин, Т.К. Плаксунов, В.Р. Аншелес / Под ред. М.А. Далина. – Л.: Химия: Ленинградское отделение, 1984. – 262 с.
55. Sychev, M. Characterization of the microporosity of chromia- and titania-pillred montmorillonites differing in pillar density. II. Adsorption of benzene and water. / M. Sychev, R. Prihod'ko, A. Stepanenko, M. Rozwadowski, V. H. J. De Beer, R. A. van Santen // Microporous and Mesoporous Materials. – 2001. – V. 47. – Pp. 311-321.
56. Рахимов, М.Н. Совершенствование технологии фосфорнокислотного катализатора / М.Н. Рахимов, Ж.Ф. Галимов, Т.М. Белоклокова // Химическая промышленность. – 1997. – №12 (825). – С. 39-42.
57. Гельмс, И.Э. Научные основы подбора и производства катализаторов. / И.Э. Гельмс. – Новосибирск: СО АН СССР, 1964. – 296 с.
58. Галимов, Ж.Ф. Силикафосфатные катализаторы олигомеризации нефтезаводских газов. Синтез, свойства и применение / Ж.Ф. Галимов, М.Н. Рахимов. – Уфа: ГИИТЛ «Реактив», 1999. – 164 с.

59. Гибадуллина, Х.М. Исследование и разработка новых модификаций фосфорнокислотных катализаторов для олигомеризации углеводородов C_3-C_5 / Х.М. Гибадуллина: дис. ... канд. тех. наук. – Уфа: УНИ, 1982. – 240 с.
60. Рахимов, М.Н. Научные и практические разработки в области производства и применения силикафосфатных катализаторов в процессах олигомеризации нефтезаводских газов / М.Н. Рахимов: автореф. дис. ... докт. тех. наук. – Уфа: УНИ, 1999. – 25 с.
61. Галимов, Ж.Ф. О термомеханических свойствах фосфорнокислотного катализатора / Ж.Ф. Галимов, М.Н. Рахимов // Коллоидный журнал. – 1987. – Т. 49, Вып. 2. – С. 333-335.
62. А. с. №1245338 А1. Способ приготовления фосфорнокислотного катализатора / М.Н. Рахимов, Ж.Ф. Галимов, Б.Л. Розенбаум, Н.Е. Путилин. – 1986. – Бюл. №27.
63. Галимов, Ж.Ф. Изменение свойств фосфорнокислотного катализатора олигомеризации при эксплуатации / Ж.Ф. Галимов, М.Н. Рахимов // Химия и технология топлив и масел. – 1989. – №11. – С. 18-19.
64. Рахимов, М.Н. Утилизация отработанного фосфорнокислотного катализатора / М.Н. Рахимов, Ж.Ф. Галимов, Р.М. Усманов // Химия и технология топлив и масел. – 1991. – №8. – С. 3-4.
65. Михайлова, Н.Н. Совершенствование методов получения и эксплуатации гетерогенных фосфорнокислотных и цеолитных катализаторов в процессах олигомеризации и алкилирования (из истории научных школ УГНТУ) / Н.Н. Михайлова, Э.И. Гасан-заде, С.Ю. Шавшукова, С.С. Злотский // Нефтегазохимия. – 2023. – №1. – С. 53-55.
66. А. с. №1293163 А1 Способ получения легкого мердистиллята / Ж.Ф. Галимов, Х.М. Гибадуллина, М.Н. Рахимов. – 1987. – Бюл. №8.
67. Рахимов, М.Н. / Испытания модифицированных фосфорнокислотных катализаторов М.Н. Рахимов, Т.М. Белоклокова, Ж.Р. Галимов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1998. – №10. – С. 30-31.

68. Власенко, Н.В. Цеолиты структуры бета – перспективные катализаторы синтеза этил-трет-бутилового эфира / Н.В. Власенко // Катализ в промышленности. – 2008. – №1. – С. 27-32.
69. Шириязданов, Р.Р. Перспективы применения цеолитных катализаторов в процессах алкилирования, олигомеризации и этерификации / Р.Р. Шириязданов, И.С. Мансуров // Успехи в химии и химической технологии. – Т. 23, №3 (96). – С. 9-11.
70. Шириязданов, Р.Р. Алкилирование изобутана промышленной бутан-бутиленовой фракцией на твердокислотном катализаторе Р.Р. Шириязданов / // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2009. – №5. – С. 14-16.
71. Патент на изобретение №RU2440190 С1 РФ. Способ получения катализатора алкилирования парафиновых углеводородов олефинами / Р.Р. Шириязданов, А.Р. Давлетшин, Е.А. Николаев. – Оpubл. 20.01.2012. – Бюл. №2.
72. Шириязданов, Р.Р. Влияние связующего на избирательность и стабильность цеолитсодержащего катализатора алкилирования изобутана бутан-бутиленовой фракцией / Р.Р. Шириязданов, Е.А. Николаев, М.Н. Рахимов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2010. – №8. – С. 14-16.
73. Шириязданов, Р.Р. Получение этил-трет-бутилового эфира из биоспиртов на цеолитах / Р.Р. Шириязданов, А.Р. Давлетшин, В.К. Смирнов, Е.В. Кузнецов, М.Н. Рахимов, П.И. Абрамов, Е.А. Ипатова // Башкирский химический журнал. – 2011. – Т. 18, №2. – С. 48-51.
74. Матюшина, Р.Р. Межмолекулярная дегидратация биобутанола с получением дибутилового эфира на цеолитах структуры FAU / Р.Р. Матюшина, С.А. Ахметов, Р.Р. Шириязданов, А.Р. Давлетшин, М.Н. Рахимов, Р.Р. Абдюшев // Башкирский химический журнал. – 2013. – Т. 20, №3. – С. 48-51.
75. Шириязданов, Р.Р. Олигомеризация олефинов C₃-C₄ на нанокompозитном кислотно-активированном монтмориллоните, модифицированном ZrO₂ / Р.Р. Шириязданов, А.Р. Давлетшин, М.Н. Рахимов, Т.А. Хасанов, А.Т. Гильмутдинов, Е.А. Николаев // Химическая промышленность сегодня. – 2010. – №12. – С. 32-36.

76. Шириязданов, Р.Р. Алкилирование изобутана спиртами C₂-C₄ на гибридном катализаторе на основе пиллар-глин / Р.Р. Шириязданов, А.Р. Давлетшин, У.Б. Имашев, Е.А. Удалова, Э.Г. Теляшев, И.С. Файзрахманов // Теоретические основы химической технологии. – 2015. – Т. 49, №4. – С. 473-476.
77. Каримова, А.Р. Процессы ХТЛ. Технологические аспекты переработки ископаемого и возобновляемого углеродсодержащего сырья на основе процесса Фишера-Тропша. Применение катализаторов на основе кислотно активированного монтмориллонита в синтезе Фишера-Тропша / А.Р. Каримова, А.Р. Давлетшин, А.П. Мурзабекова, Г.К. Гаекулова, А.А. Уразаев // Башкирский химический журнал. – 2018. – Т. 25, №1. – С. 20-26.
78. Муниров, Т.А. Исследование активности неплатиновых катализаторов в реакциях ароматизации сырья риформинга / Т.А. Муниров, А.Р. Давлетшин, А.Ф. Ахметов, Р.Р. Шириязданов, Ю.А. Хамзин, А.В. Ганцев, Д.М. Амангельдиев // Башкирский химический журнал. – 2018. – Т. 25, №1. – С. 38-44.
79. Ибрагимов, А.А. Интенсификация 2,2- и 2,3-диметилбутанами процесса изомеризации *n*-гексана в среде ионной жидкости состава VMIm-Al₂Cl₇ / А.А. Ибрагимов, В.П. Мешалкин, Я.А. Ягафарова, Р.Р. Шириязданов, А.Р. Давлетшин, М.Н. Рахимов // Химия и химическая технология. – 2013. – Т. 56, вып. 10. – С. 108-112.
80. Ибрагимов, А.А. Анализ технологических параметров процесса изомеризации легких алканов на ионных жидкостях / А.А. Ибрагимов, Р.Р. Шириязданов, А.Р. Давлетшин, М.Н. Рахимов // Теоретические основы химической технологии. – 2013. – Т. 47, №1. – С. 75-79.
81. Патент RU №158808 U1 РФ / Ф.Ш. Вильданов, Р.Р. Шириязданов, А.Р. Давлетшин Многослойный реактор процесса олигомеризации углеводородов фракции C₃-C₄. – Оpubл. 20.01.2016. – Бюл. №2.

82. Давлетшин, А.Р. Научно-технологические основы получения изокомпонентов моторных топлив на модифицированных пиллар-глинах / А.Р. Давлетшин: автореф. дис. ... докт. тех. наук. – Уфа: УГНТУ, 2019. – 48с.
83. Ахметов, С.А. Экологическая химмотология топлив и масел / Ахметов С.А. – Уфа: УГНТУ, 2008. – 150 с.
84. Михайлова, Н.Н. Получение высокооктановых бензинов и ароматических углеводородов / Н.Н. Михайлова, Э.И. Гасан-заде, С.Ю. Шавшукова // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2022. – №10. – С. 14-15.
85. Матузов, Г.Л. Развитие технологии риформирования углеводородов C_6-C_{12} для производства базовых компонентов автомобильных бензинов / Г.Л. Матузов: автореф. дис. ... канд. тех. наук. – Уфа, УГНТУ, 2010. – 24 с.
86. Танатаров, М.А. Производство неэтилированных бензинов / М.А. Танатаров, А.Ф. Ахметов, В.В. Шипикин, В.Ю. Георгиевский. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1981. – 76 с.
87. Кузьмина, З.Ф. Влияние углеводородного состава бензинов на их октановое число / З.Ф. Кузьмина, Р.С. Сарманаев, А.Ф. Ахметов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1979. – №11. – С. 14-15.
88. Сарманаев, Р.С. Влияние углеводородного состава бензинов на их октановое число / Р.С. Сарманаев, Р.Б. Валитов, Р.М. Усманов, А.Ф. Ахметов, А.В. Рачук // Химия и технология топлив и масел. – 1980. – №12. – С. 31-33.
89. Ахметов, А.Ф. Октановое число смешения ароматических углеводородов в товарных бензинах / А.Ф. Ахметов, А.Р. Гайсина, А.В. Ганцев, Д.В. Ганцев // Прикладные и академические исследования. – 2011. – Т. 9, №3. – С. 95-97.
90. Киладзе, Т.К. Получение неэтилированного бензина АИ-93 в процессе «РИГИЗ» / Т.К. Киладзе: дис. ... канд. техн. наук. – Уфа, 1979. – 114 с.
91. Ахметов, А.Ф. Получение высокооктановых бензинов гидроизомеризацией катализаторов риформинга / А.Ф. Ахметов, А.Ф. Танатаров, В.Ю. Георгиевский // Химия и технология топлив и масел. – 1984. – №10. – С. 10-12.
92. Патент на изобретение №583634. Способ получения высокооктанового бензина / М.А. Танатаров, А.Ф. Ахметов, З.И. Сюняев, Д.И. Кондаков, Т.З.

- Хурамшин, А.Ф. Махов, Н.П. Смирнов, Г.Г. Теляшев, Б.Я. Рисов, К.Н. Мамаев. – Оpubл. 23.02.1982. – Бюл. №7.
93. Бортов, В.Ю. Получение низкоароматизированных высокооктановых компонентов автомобильных бензинов / В.Ю. Бортов, В.Ю. Георгиевский, В.В. Шипикин, М.А. Танатаров, А.Ф. Ахметов // Химия и технология топлив и масел. – 1985. – №5. – С. 10-12.
94. Ахметов, А.Ф. Подготовка сырья для риформинга и пиролиза / А.Ф. Ахметов, М.А. Танатаров, А.З. Хурамшин, Т.А. Мансурова // Химия и технология топлив и масел. – 1984. – №7. – С. 7-8.
95. Патент на изобретение №1772136 А1. Способ переработки бензиновых фракций с низким содержанием нафтеновых углеводородов / А.Ф. Ахметов, А.И. Воронин, Н.А. Батырбаев, В.В. Шестаков, А.А. Касьянов, Н.Ф. Стариков. – Оpubл. 30.10.1992. – Бюл. №40.
96. Танатаров, М.А. Получение неэтилированного бензина АИ-93 и ароматических углеводородов из катализаторов риформинга широких бензиновых фракций / М.А. Танатаров, А.Ф. Ахметов, К.Г. Абдульминев // Нефть и газ. Известия ВУЗов СССР. – 1985. – №4. – С. 41-43.
97. А. с. №686443 Способ переработки прямогонных бензиновых фракций. 1982.
98. Ибрагимов, А.А. Изомеризация легких алканов в присутствии ионной жидкости / А.А. Ибрагимов, Э.Р. Гализова, Л.А. Панчихина, М.У. Имашева, А.В. Ганцев, М.Н. Рахимов // Башкирский химический журнал. – 2013. – Т.20, №1. – С. 102-107.
99. Танатаров, М.А. Оценка эксплуатационных свойства неэтилированного бензина АИ-93, полученного на основе фракций риформата / М.А. Танатаров, Б.А. Энглин, А.Ф. Ахметов, В.Е. Емельянов, К.Г. Абдульминев, Г.И. Левинсон // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1984. – №10. – С. 3-5.
100. Патент на изобретение №665742 Способ получения высокооктанового бензина и ароматических углеводородов / М.А. Танатаров, Р.Ц. Долуханов,

- И.Г. Ахметов, Р.Б. Валитов, Р.М. Масагутов, А.Ф. Ахметов. – Оpubл. 23.02.1982. – Бюл. №7.
101. Танатаров, М.А. Производство высокооктановых бензинов и ароматических углеводородов фракционированием риформатов широких бензиновых фракций / М.А. Танатаров, А.Ф. Ахметов, К.Г. Абдульминев, А.Ф. Махов, Н.П. Смирнов, Г.Г. Теляшев // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1985. – №2. – С. 3-5.
102. Патент на изобретение №1116048 А. Способ получения ароматических углеводородов / И.Г. Ахметов, М.А. Танатаров, А.Ф. Ахметов, К.Г. Абдульминев, Д.И. Кондаков. – Оpubл. 30.09.1984. – Бюл. №36.
103. Сулимов, А.Д. Производство ароматических углеводородов из нефтяного сырья / А.Д. Сулимов. – М.: Химия, 1975. – С. 247.
104. А. с. №1444345 А1. Способ получения бензинов термических процессов / А.Ф. Ахметов, М.А. Танатаров, В.Н. Хафизов, Р.М. Усманов, Г.Г. Теляшев, В.З. Губайдуллин. – Оpubл. 15.12.1988. – Бюл. №46.
105. Рахманкулов, Д.Л. Товароведение нефтяных продуктов. Том 2. Моторные топлива / Д.Л. Рахманкулов, Л.В. Долматов, П.Л. Ольков, А.Х. Аглиуллин. – М.: Интер, 2006. – 612 с.
106. Танатаров, М.А. Получение авиационного бензина на основе облегченных фракций риформата / М.А. Танатаров, А.Ф. Ахметов, К.Г. Абдульминев, А.М. Гусейнов, Э.А. Таранец // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1984. – №11. – С. 5-6.
107. Ахметов, А.Ф. Получение авиабензинов Б-91/115 на основе катализаторов риформинга / А.Ф. Ахметов, М.А. Танатаров, В.Х. Сабитов, В.Ю. Георгиевский, В.Ю. Шипикин, В.Ю. Бортов, Б.А. Энглин, В.Е. Емельянов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1985. – №5. – С. 8-10.
108. Галимов, Ж.В. Химия природных энергоносителей (в лекциях и вопросах): учеб. пособие. / Ж.В. Галимов. – Уфа: Изд-во УГНТУ, 2007. – 442 с.
109. Осипенко, А.Г. Групповой анализ углеводородов как компонентов реактивных топлив для сверхзвуковой авиации / А.Г. Осипенко, Т.Р. Аминев,

- А.А. Кагилев, А.В. Ахметов, А.Ф. Ахметов // Переработка нефти. – 2013. – №8. – С. 3-7.
110. Ахметов, А.В. Получение высокоплотных компонентов реактивных топлив для сверхзвуковой авиации путем гидрирования концентратов ароматических углеводородов / А.Ф. Ахметов: автореф. дис. ... канд. тех. наук. – Уфа, УГНТУ, 2014. – 24 с.
111. Шайжанов, Н.С. / Анализ активности катализаторов гидрирования в процессе получения высокоплотных реактивных топлив Н.С. Шайжанов, Ш.Г. Загидуллин, А.В. Ахметов // Башкирский химический журнал. – 2014. – Т. 21, №2. – С. 94-98.
112. Ахметов, А.В. Получение экологически чистых реактивных топлив для сверхзвуковой авиации / А.В. Ахметов, А.Г. Осипенко, А.Ф. Ахметов // Нефтегазовое дело. – 2012. – Т. 10, №3. – С. 116-120.
113. Имашева, М.У. Исследование процесса гидрирования концентратов ароматических углеводородов с получением компонентов моторных топлив / М.У. Имашева, А.Р. Габдраупов, А.В. Ахметов, А.Ф. Ахметов // Башкирский химический журнал. – 2013. – Т. 20, №1. – С. 32-36.
114. Ахметов, А.В. Исследование процесса гидрирования концентрата ароматических углеводородов на платиновом катализаторе с получением компонента реактивных топлив / А.В. Ахметов, А.Ф. Ахметов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2014. – №1. – С. 8-11.
115. Ахметов, А.В. Реактивные топлива: свойства, марки, технологии получения / А.В. Ахметов, А.Ф. Ахметов. – Уфа: РИЦ УГНТУ, 2014. – 111 с.
116. Акишин, Д.А. Российская нефтехимия: перспективы роста / Д.А. Акишин, Е.С. Тыртов // VYGON Consulting. – 2017. – №12. – С. 21-32.
117. Каримова, А.Р. Исследование влияния цеолитных катализаторов структуры ZSM-5 и FAU на качественный выход целевых продуктов при переработке прямогонных бензинов / А.Р. Каримова, А.Р. Давлетшин, Ю.А. Хамзин, М.У. Имашева // Башкирский химический журнал – 2018. – Т. 25, №4. – С. 110-115.

118. Михайлова, Н.Н. Прогрессивные методы улучшения эксплуатационных характеристик дизельного топлива / Н.Н. Михайлова, Э.И. Гасан-заде, С.Ю. Шавшукова, С.С. Злотский // Башкирский химический журнал. – 2023. – Т. 30, №1. – С. 111-115.
119. Данилов, А.М. / Новый взгляд на присадки к топливам А.М. Данилов // Нефтехимия. – 2020. – Т. 60, №2. – С. 163-171.
120. Данилов, А.М. О возможностях обеспечения производства топлив отечественными присадками / А.М. Данилов // Нефтегазохимия. – 2015 – №3. – С. 74-76.
121. Митусова, Т.Н. Современные дизельные топлива и присадки к ним / Т.Н. Митусова, Е.В. Полина, М.В. Калинина. – М.: Техника, 2002. – 64 с.
122. Кузнецов, А.В. Топливо-смазочные материалы / А.В. Кузнецов. – М.: Колос, 2007. – 199 с.
123. Данилов, А.М. Применение присадок в топливах / А.М. Данилов. – СПб.: Химиздат, 2010. – 368 с.
124. Минибаева, Л.К. Исследование влияния эффективности промоторов воспламенения на показатели качества дизельного топлива / Л.К. Минибаева, Д.А. Ахметзянов, Р.Р. Усманов, О.А. Баулин // Башкирский химический журнал. – 2012. – Т. 19, №1. – С. 149-153.
125. Мокроусов, А.С. Разработка состава многофункционального пакета присадок для малосернистых дизельных топлив / А.С. Мокроусов, С.В. Назаров, В.В. Артемов, А.Е. Котельников // Технические науки в России и за рубежом: материалы II Междунар. науч. конф. – М. Буки-Веди, 2012. – С. 128-130.
126. Бектилезов, А.Ю. К вопросу влияния многофункциональных присадок на смазывающие свойства дизельных топлив / А.Ю. Бектилезов, В.В. Остриков, А.Ю. Корнев // Молодой ученый. – 2022. – №23 (418). – С. 63-68.
127. Рахманкулов, Д.Л. Товароведение нефтяных продуктов. Т. 5. Новые источники топлива, энергии и химического сырья как альтернатива нефти. Кн. 2 / Д.Л. Рахманкулов, Л.В. Долматов, С.В. Николаева, Ф.Н. Латыпова, С.Ю. Шавшукова, Е.А. Удалова, Ф.Ш. Вильданов. – М.: Интер, 2010. – 696 с.

128. Гришина, И.Н. Многофункциональная присадка к дизельным топливам / И.Н. Гришина, С.Т. Башкатова, Луис Эррера, И.М. Колесников // Химия и технология топлив и масел. – 2007. – №3. – С. 25-27.
129. Закирова, З.Р. Эффективность цетанповышающих присадок к дизельным топливам / З.Р. Закирова, Р.К. Ибрагимов, А.Н. Петрова, Д.А. Ибрагимова, А.А. Артыков // Вестник технологического университета. – 2016. – Т. 19, №11. – С. 63-66.
130. Данилов, А.М. Разработка и применение присадок к топливам в 2006-2010 гг./ А.М. Данилов // Химия и технология топлив и масел. – 2011. – №6. – С. 41-50.
131. Тыщенко, В.А. Разработка противоизносной присадки к малосернистым дизельным топливам на основе технических алкилсалициловых кислот / В.А. Тыщенко, С.В. Котов, Г.В. Тимофеева, Н.С. Котова, Л.А. Онучак, М.А. Родин // Вестник СамГУ. – 2011. – №2(83). – С. 201-208.
132. Баулин, О.А. Повышение смазывающей способности дизельного топлива с улучшенными экологическими показателями / О.А. Баулин, А.Р. Галиакбаров, М.Н. Рахимов // Нефтепереработка и нефтехимия-2005: материалы конференции в рамках VI конгресса нефтегазопромышленников России. – Уфа: ГУП ИНХП, 2005. – С. 190.
133. ГОСТ 9490-75. Материалы смазочные жидкие и пластичные. <http://gostrf.com/normadata/1/4294820/4294820865.pdf?ysclid=lcsmo8520816568336> [Дата обращения 15.01.2023]
134. Беляков, В.М. О смазывающих свойствах индивидуальных углеводородов и их смесей / В.М. Беляков, О.А. Баулин, М.Н. Рахимов, И.А. Мустафин, А.И. Сабирзянов, Р.Н. Галиахметов // Нефтегазовое дело. – 2016. – Т. 14, №4. – С. 87-89.
135. Баулин, О.А. Вариант повышения смазывающей способности дизельных топлив с улучшенными экологическими показателями / О.А. Баулин, М.Н. Рахимов, З.Ф. Рахимова, А.Ф. Ахметов // Башкирский химический журнал. – 2005. – Т. 12, №4. – С. 72-74.

136. Патент 2254357 РФ. Композиция жидкого топлива / М.Н. Рахимов, М.Х. Ишмияров, Х.Х. Рахимов, М.Н. Рогов, О.А. Баулин, О.И. Чистов. – Заявл. 01.08 2004. – Оpubл. 20.06.2005.
137. Минибаева, Л.К. Синтез промоторов воспламенения для дизельных топлив / Л.К. Минибаева, Р.Р. Усманов, О.А. Баулин, М.Н. Рахимов // Мировое сообщество: проблемы и пути решения. – 2009. – №26.– С. 17-19.
138. Минибаева, Л.К. Ассортимент присадок к дизельным топливам / Л.К. Минибаева, Р.Р. Усманов, О.А. Баулин // Мировое сообщество: проблемы и пути решения. – 2010. – №28. – С. 30-40.
139. Митусова, Т.Н. Современное состояние производства дизельных топлив. Требования к качеству / Т.Н. Митусова // Мир нефтепродуктов. – 2009. – №9-10. – С. 6-16.
140. Патент №2525552 РФ Присадка для повышения цетанового числа дизельного топлива и способ ее получения /Л.К. Минибаева, О.А. Баулин, М.Н. Рахимов, Р.Р. Усманов, В.В. Янышев. – Заявл. 05.04.2013. – Оpubл. 20.08.2014. – Бюл. №23.
141. Алипов, Д.Е. Влияние присадок на эксплуатационные и экологические характеристики дизельных топлив / Д.Е. Алипов, Г.М. Зиннатуллина, О.А. Баулин, Ф.А. Шахова, А.И. Мухамадеева, Е.М. Карпенко, Э.Т. Гумерова, А.Ю. Спащенко // Нефтегазовое дело. – 2014. – Т. 12, №2. – С. 92-99.
142. Беркань, В.О. Изучение эффективности использования цеолитных материалов в качестве компонентов катализаторов гидроизомеризации *n*-алканов / В.О. Беркань, Ш.Т. Азнабаев, Г.М. Сидоров, Д.Е. Алипов // Башкирский химический журнал. – 2017. – Т. 24, №1. – С. 67-72.
143. Зиннатуллина, Г.М. Улучшение низкотемпературных свойств дизельного топлива / Г.М. Зиннатуллина, О.А. Баулин, А.Ю. Спащенко, Д.Е. Алипов, Р.Т. Шайхутдинова // Scopus. Socar Proceeding. – 2018. – №2. – С. 77-81.
144. Михайлова, Н.Н. Разработка технологий получения нефтяного кокса (из истории научных школ УГНТУ) / Н.Н. Михайлова, Э.И. Гасан-заде, С.Ю. Шавшукова // История и педагогика естествознания. – 2023. – №1. – С. 34-37.

145. Левинтер, М.Е. Механизмы образования кокса при крекинге групповых компонентов нефтяных остатков / М.Е. Левинтер, М.И. Медведева, Г.М. Панченков // Химия и технология топлив и масел. – 1966. – №9. – С. 31-35.
146. ГОСТ 4-110.84 Система показателей качества продукции. Коксы нефтяные. М.: Гос. комитет СССР по стандартам, 1984.
147. Валявин, Г.Г. Перспективы развития процесса замедленного коксования в РФ и нетрадиционное направление использования нефтяного кокса / Г.Г. Валявин, В.П. Запорин, С.В. Сухов, Р.Г. Габбасов, В.С. Зайганов, М.И. Стуков // Мир нефтепродуктов. – 2011. – №6. – С. 22-24.
148. Никитина, А.А. Игольчатый кокс в РФ: мощный старт и большие перспективы: Интернет-ресурс: Neftegaz.ru <http://hms.ru> [Дата обращения 10.09.2022]
149. Ежов, Б.М. Проблемы развития производства электродного кокса / Б.М. Ежов // Тр. БанНИИ НП. – Уфа, 1975. – Вып. XIII. – 320 с.
150. Красюков, А.Ф. Нефтяной кокс / А.Ф. Красюков. – М.: Химия, 1966. – 264 с.
151. Сюняев, З.И. Производство, облагораживание и применение нефтяного кокса / З.И. Сюняев. – М.: Химия, 1973. – 296 с.
152. Гимаев, Р.Н. Нефтяной кокс / Р.Н. Гимаев, И.Р. Кузеев, Ю.М. Абызгильдин. – М.: Химия, 1992. – 80 с.
153. Гимаев, Р.Н. Нефтяной игольчатый кокс. Структура и свойства / Р.Н. Гимаев, Н.Н. Шипков, М.С. Горпиненко, В.В. Зеленина, В.А. Смоленцева.– Уфа: Изд. Башк. ун-та, 1996. – 212 с.
154. Ахметов, С.А. Реакционная способность нефтяных коксов и вопросы оптимизации процессов их прокаливания / С.А. Ахметов, З.И. Сюняев. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1975. – 81 с.
155. Ахметов, М.М. Производство и применение прокаленного игольчатого кокса / М.М. Ахметов, С.А. Зайцева, Р.Н. Гимаев – М.: ЦНИИТЭнефтехим.– 1983.– 57 с.

156. Абызгильдин, Ю.М. Влияние минеральных примесей на процесс облагораживания нефтяного кокса / Ю.М. Абызгильдин: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Свердловск, 1967. – 23 с.
157. Кузеев, И.Р. Исследование гидродинамики и совершенствование технологии прокаливания нефтяного кокса в псевдоожигенном слое / И.Р. Кузеев: дис. ... канд. техн. наук. – Уфа: УНИ, 1977. – 143 с.
158. Валявин, Г.Г. Исследование термических превращений нефтяных остатков с целью интенсификации процесса замедленного коксования / Г.Г. Валявин: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Уфа: УНИ, 1975. – 32 с.
159. Запорин, В.П. Изучение термических превращений дистиллятных фракций с целью получения модифицированных остатков / В.П. Запорин: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Уфа: УНИ, 1982. – 25 с.
160. Сюняев, З.И. Замедленное коксование нефтяных остатков / З.И. Сюняев. – М.: Химия, 1967. – 168 с.
161. А. с. №183107 Способ прокали и обессеривания нефтяного кокса / Ю.М. Абызгильдин, С.А. Ахметов, Р.Н. Гимаев, Г.Ф. Ивановский, А.Д. Судовиков, З.И. Сюняев. – Заявл. 28.09.1964. – Оpubл. 25.05.1966. – Бюл. №11.
162. Патент РФ №2075495. Способ получения нефтяного кокса / Г.Г. Валявин, Н.И. Ветошкин, В.П. Запорин, Р.Н. Гимаев, В.Н. Каракуц, И.В. Егоров, Р.М. Усманов, Н.Р. Сайфуллин, С.Г. Прокопюк, Г.Г. Теляшев, В.Е. Федотов. – Заявл. 17.04.1995. – Оpubл. 20.03.1997.
163. Кузеев, И.Р. Структурирование в пековой фазе при получении нефтяного кокса. Проблемы углубления переработки нефти И.Р. / Кузеев. – Уфа: УНИ, 1985. – С. 59-68.
164. Патент РФ №2400518. Способ получения коксующей добавки замедленным коксованием / И.В. Бидило, Г.Г. Валявин, К.Г. Валявин, Н.И. Ветошкин, Р.Г. Габбасов, В.С. Загайнов, В.П. Запорин, М.В. Мамаев, А.Ю. Муниров, М.Ю. Посохов, М.И. Стуков, С.В. Сухов, В.А. Хлыбов. – Заявл. 08.04.2009. – Оpubл. 27.09.2010.

165. Патент РФ №2709595. Способ получения нефтяной спекающей добавки / М.Г. Герасимов, А.В. Лысенко, В.П. Запорин. – Заявл. 21.11.2018. – Оpubл. 18.12.2019. – Бюл. №35.
166. Патент РФ №2720191. Установка для получения нефтяного игольчатого кокса замедленным коксованием / В.П. Запорин, С.В. Сухов, К.В. Федотов, Д.В. Храпов, А.В. Альт. – Заявл. 16.09.2019. – Оpubл. 27.04.2020.
167. Патент РФ №2717815. Способ получения нефтяного игольчатого кокса замедленным коксованием / В.П. Запорин, С.В. Сухов, К.В. Федотов, Д.В. Храпов, А.В. Альт. – Заявл. 16.09.2019. – Оpubл. 25.03.2020.
168. Валявин, Г.Г. Современные и перспективные термokatалитические процессы глубокой переработки нефтяного сырья / Г.Г. Валявин, Р.Р. Суюнов, С.А. Ахметов, К.Г. Валявин. – Санкт-Петербург: Недра, 2010. – 224 с.
169. Бикбулатова, А.М. Опыт внедрения технологии получения игольчатого кокса из нефтей Западной Сибири на Ново-Уфимском НПЗ / А.М. Бикбулатова, И.Р. Кузеев, Э.М. Мовсум-заде // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2001. – №2. – С. 28-32.
170. Бикбулатова, А.М. Этапы становления и развития отечественного производства нефтяного кокса методом замедленного коксования: На примере Ново-Уфимского НПЗ / А.М. Бикбулатова: дис. ... канд. тех. наук. – Уфа, 2002. – 102 с.
171. Омский НПЗ «Газпро нефти» первым в России начнет промышленное производство игольчатого кокса <https://www.gazprom-neft.ru/press-center/news/> [Дата обращения 24.11.2022]
172. Патент RU2314333C1 Способ замедленного коксования / Г.Г. Валявин, Н.И. Ветошкин, С.В. Сухов, В.П. Запорин, К.Г. Валявин, В.М. Капустин, В.А. Маненков, О.Ф. Глаголева. – Оpubл. 01.10.2008.
173. Паранукян, В.Е. Борьба с прилипанием и примерзанием горной массы к рабочим поверхностям транспортного оборудования на карьерах / В.Е. Паранукян, Р.И. Синянская. – М.: Недра, 1975. – С. 35-89.

174. Сюняев, З.И. Нефтяные дисперсные системы / З.И. Сюняев, Р.З. Сафиева, Р.З. Сюняев. – М.: Химия, 1990. – 226 с.
175. Ольков, П.Л. Поверхностные явления в нефтяных дисперсных системах и разработка новых нефтепродуктов / П.Л. Ольков: дис. ... докт. техн. наук. – Уфа: УНИ, 1983. – 442 с.
176. Ольков, П.Л. Исследование процессов контактного взаимодействия сложных углеводородных смесей с металлической поверхностью / П.Л. Ольков // Изв. ВУЗов. Нефть и газ. – 1982. – №1. – С.42-45.
177. Ольков, П.Л. Исследование процессов контактного взаимодействия сложных углеводородных смесей с дисперсными материалами / П.Л. Ольков // Изв. ВУЗов. Нефть и газ. – 1982. – №4. – С. 47-50.
178. А. с. №590292 СССР. Вспучивающая добавка «Керамзин» / П.Л. Ольков, Х.Г. Гильманов, Р.Н. Гимаев, О.Ю. Якшарова, Б.В. Шаль, Е.Д. Уклейн, З.Б. Асфандияров, И.А. Шерешовец, В.А. Савостин, Ю.П. Радзюкевич. – Заявл. 07.07.76. – Оpubл. 30.01.1978. – Бюл. №4.
179. А. с. №749813 СССР. Вспучивающая добавка в глинистое сырье при производстве керамзита «Керамзин-V» / Р.Н. Гимаев, П.Л. Ольков, Г.К. Галямов, Д.Ш. Исмагилов, Н.П. Дагаев, Г.А. Баринов, Г.С. Кудашев. Заявл. 26.06.78. – Оpubл. 23.07.1980. – Бюл. №27.
180. А. с. №833772 СССР. Вспучивающая добавка в глинистое сырье для производства керамзита / С.П. Онацкий, П.Л. Ольков, Х.Г. Гильманов, Р.Н. Гимаев, Д.Ш. Исмагилов, Г.А. Баринов, Г.К. Галямов, А.И. Садреев, Г.Г. Максимов. – Заявл. 22.08.79. – Оpubл. 30.05.1981. – Бюл. №20.
181. Сюняев, З.И. Ниогрин – новый продукт против примерзания и смерзания / З.И. Сюняев, П.Л. Ольков, О.И. Рогачева, Т.З. Хурамшин, В.Я. Медведева. – Уфа: Башкирское кн. изд-во, 1977. – 88 с.
182. Сюняев, З.И. Опыт применения ниогрина / З.И. Сюняев, П.Л. Ольков, О.И. Рогачева // Промышленный транспорт. – 1972. – №9. – С. 14.
183. А. с. №507702 СССР. Профилактическое средство «Универсин» / П.Л. Ольков, З. И. Сюняев, А.П. Зиновьев. – Оpubл. 1976. – Бюл. №11.

184. А. с. №519468 СССР. Профилактическое средство «Универсин-У» для борьбы с пылеобразованием / П.Л. Ольков, З.И. Сюняев. – Заявл. 28.02.75. – Оpubл. 05.03.76. – Бюл. №24.
185. Ольков, П.Л. Что такое универсин / П.Л. Ольков, А.П. Зиновьев, О.И. Рогачева, З.И. Сюняев, С.Д. Жантемиров, М.И. Городецкий // Промышленный транспорт. – 1977. – №2. – С. 11.
186. А. с. №1214704 СССР, МКИ 3 В 25 15 / 00 Пылесвязывающий состав «Универсин-С» / П.Л. Ольков, А.П. Зиновьев. – Заявл. 12.07.84. – Оpubл. 01.11.85.
187. А. с. №519467 СССР. Состав для предотвращения смерзания коксующихся углей «Универсин-3» / Ольков П.Л., Сюняев З.И., Максюттов В.А. – Заявл. 17.05.74. – Оpubл. 30.06.76. – Бюл. №24.
188. Киреева, Е.В. Разработка профилактических составов для горнодобывающей промышленности и их взаимодействие с твердыми дисперсными материалами / Е.В. Киреева: дис. ... канд. техн. наук. – С.-Петербург, 2020. – 239 с.
189. А. с. №453071 СССР, МКИ 3 В 25 15. Средство «Северин» для защиты металлических поверхностей горнотранспортного оборудования от примерзания горных пород / З.И. Сюняев, П.Л. Ольков. – Заявл. 13.12.71. – Оpubл. 14.08.74.
190. Серповская, Г.Е. / О канцерогенности нефти и нефтепродуктов Г.Е. Серповская // Химия и технология топлив и масел. – 1996. – №1. – С. 39-43.
191. Ольков, П.Л. Профилактические смазки с улучшенными экологическими свойствами / П.Л. Ольков, Ш.Т. Азнабаев, М.Х. Фаизов, Н.Т. Чанышев // Башкирский химический журнал. – 2002. – Т. 9, №3. – С. 19-22.
192. Патент №2211236 РФ. Профилактическая смазка против примерзания влажных сыпучих материалов к металлической поверхности транспортного оборудования / П.Л. Ольков, Ш.Т. Азнабаев, М.Х. Фаизов, Д.О. Сафаров, Т.В. Белова, М.Н. Рахимов, Ш.Ф. Валеев. – Заявл. 29.10.2001. – Оpubл. 27.08.2003. – Бюл. №24.

193. Патент №2621333 РФ, МПК C09K 3/22 (2006.01), E21F 5/02 (2006.01) Профилактическое средство для закрепления эрозионноопасных пылящих поверхностей в условиях низких температур / Н.К. Кондрашева, О.В. Зырянова, Е.В. Киреева, А.С. Ивкин. – Заявл. 26.11.2015. – Оpubл. 02.06.2017.
194. Кондрашева, Н.К. Разработка новой профилактической смазки Ниогрин для северных районов страны / Н.К. Кондрашева, К.Е. Станкевич, С.В. Попова, С.Д. Хасан Аль-Резк // Нефтегазовое дело. – 2007. <http://www.ogbus.ru>
195. Патент RU 2313554 С1. Профилактическая смазка / Н.К. Кондрашева, К.Е. Станкевич. – Заявл. 27.03.2006. – Оpubл. 27.12.2007.
196. Патент RU2111851 С1. Антисептическая жидкость для пропитки древесины ЖТК-1 / Л.В. Долматов, А.Ф. Ахметов, В.А. Ганцев, Р.М. Усманов, А.Е. Дьяченко, С.Г. Прокопюк, А.М. Сухоруков, В.М. Серегин, О.С. Фадеева – Заявл. 26.06.1996. – Оpubл. 27.05.1998.
197. Патент RU 2146611 С1. Жидкость антисептическая для пропитки древесины ЖТК-2 (ее варианты) / Л.В. Долматов, И.Е. Кутуков, А.Ф. Ахметов, А.М. Сухоруков, В.И. Ханило, В.А. Николайчук, Р.Р. Абдрахманов. – Заявл. 15.04.1999. – Оpubл. 20.03.2000.
198. Патент RU 2224644 С1. Антисептическая жидкость для пропитки древесины (ее варианты) / А.Ф. Ахметов, Л.В. Долматов. – Заявл. 12.11.2002. – Оpubл. 27.02.2004.
199. Долматов, Л.В. Нефтяной антисептик ЖТК для пропитки железнодорожных шпал – полноценный заменитель каменноугольного и сланцевого пропиточных масел / Л.В. Долматов, А.Ф. Ахметов, А.В. Долматов, А.В. Фазылова // Мир нефтепродуктов. – 2017. – №3. – С. 12-19.
200. Михайлова, Н.Н. Нефтяные составы и композиции, повышающие эффективность транспортировки горных пород / Н.Н. Михайлова, Э.И. Гасан-заде, С.Ю. Шавшукова, А.Ф. Ахметов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2022. – №7. – С. 26-28.