

Министерство образования Республики Беларусь  
УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ  
ПОЛОЦКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра  
технологии и оборудования  
переработки нефти и газа

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ОСТАТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ  
ПРОЦЕССОВ ВТОРИЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ

Курс лекций

для студентов специальности 1– 48 01 03 «Химическая технология природных  
энергоносителей и углеродных материалов» и  
магистрантов специальности 1– 48 80 05 «Химическая технология топлив и  
высокоэнергетических веществ»

Новополоцк 2017

УДК 665.63-404; 665.637.64

Одобрены и рекомендованы к изданию  
Методической комиссией механико-технологического факультета

Кафедра технологии и оборудования переработки нефти и газа

Составители            А.А. Ермак, канд. тех. наук, доцент,  
                                 С.В. Покровская, канд. хим. наук, доцент,  
                                 И.В. Бурая, канд. пед. наук, доцент,  
                                 Ю.А. Булавка, канд. тех. наук, доцент,  
                                 С.Ф. Якубовский, канд. хим. наук, доцент

#### Рецензенты

Д.Н. Шумилкин, зам. гл. технолога ОАО «Нафтан», начальник технического отдела  
В.Б. Халил, инженер-проектировщик ИООО «УНИСнефтепроект», канд. техн. наук

#### Рекомендован к изданию

Методическим советом механико-технологического факультета

II    Комплексная переработка остаточных продуктов процессов вторичной переработки нефти; Курс лекций для студентов специальности 1– 48 01 03 «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов» и магистрантов специальности 1– 48 80 05 «Химическая технология топлив и высокоэнергетических веществ»/ А.А. Ермак, И.В. Бурая, С.В. Покровская, Ю.А. Булавка, С.Ф. Якубовский. – Новополоцк: ПГУ, 2017. – 35 с.

Рассмотрен ассортимент остаточных продуктов вторичных процессов переработки нефтяного сырья, образующихся на нефтеперерабатывающих заводах Республики Беларусь и возможные направления их использования.

Предназначен для самостоятельной работы студентов специальности 1– 48 01 03 «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов» по дисциплинам «Технология переработки нефти и газа», «Учебная исследовательская работа студентов(УИРС)» и магистрантов специальности 1– 48 80 05 «Химическая технология топлив и высокоэнергетических веществ» по дисциплине «Актуальные проблемы и современные технологии нефтепереработки и нефтехимии»

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
Лекция 1 Ассортимент остаточных продуктов вторичных процессов переработки нефтяного сырья, образующихся на нефтеперерабатывающих заводах различного профиля.....	5
Лекция 2 Направления переработки остатков, получаемых в процессах гидрокрекинга вакуумных газойлей и висбрекинга гудрона.....	8
Лекция 3 Направления переработки тяжелой смолы пиролиза.....	13
Лекция 4 Направления переработки концентрата ароматических углеводородов C <sub>10+</sub> .....	17
Лекция 5 Направления переработки экстрактов, получаемых в процессе очистки масляных фракций селективными растворителями.....	20
Лекция 6 Направления переработки асфальта, получаемого в процессе деасфальтизации гудрона пропаном.....	22
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	24
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	25

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время нефть является важнейшим сырьём для получения топлив, растворителей, смазочных материалов, специальных нефтепродуктов – парафинов, битумов, ароматических углеводородов и пр., а также источником сырья в химической промышленности, для производства синтетических каучуков и волокон, пластмасс, поверхностно-активных веществ, пластификаторов, красителей, и др. [1, 2].

Приоритетным направлением современной нефтеперерабатывающей промышленности является повышение эффективности использования нефтяного сырья, с целью улучшения экономических показателей производства, получения максимальной прибыли на единицу переработанной нефти. Особенно это актуально для стран импортирующих нефть, в частности, Республики Беларусь.

Для оценки эффективности работы нефтеперерабатывающих предприятий применяются такие показатели, как: индекс комплексности предприятия или индекс Нельсона, глубина переработки нефти, выход светлых нефтепродуктов, выход моторных топлив, выход отдельных групп нефтепродуктов в суммарном балансе предприятия, например, масел, битума, кокса, нефтехимических продуктов, количество безвозвратных потерь, расход топлива на собственные нужды и пр. Основными путями повышения эффективности нефтеперерабатывающих предприятий являются [3]:

- вовлечением в переработку тяжелых остатков переработки нефти, в частности мазутов и гудронов, а также остатков вторичной переработки нефтяных фракций;
- повышением отбора целевых продуктов на технологических установках;
- увеличением нефтехимической составляющей при переработке нефти за счет создания дополнительных видов сырья для нефтехимического синтеза и производства продуктов нефтехимии;
- внедрением процессов разделения и переработки углеводородных газов различного происхождения;
- сокращением потерь производств и расхода сырьевых углеводородных ресурсов в качестве топлива на собственные нужды.

Остаточные продукты вторичных процессов переработки нефтяного сырья, например, остатки процессов висбрекинга, каталитического крекинга, пиролиза, гидрокрекинга, комплексов по получению ароматических углеводородов, чаще всего используются в качестве компонента котельных топлив, что оказывает негативное влияние на показатели эффективности работы предприятия, в частности, снижает глубину переработки нефти, т.е. предприятие теряет потенциальную экономическую выгоду. Кроме того сжигание высокосернистых котельных топлив, состоящих главным образом из остаточных продуктов процессов висбрекинга и термокрекинга, оказывает негативное влияние на окружающую среду. В связи с вышесказанным поиск путей рационального использования вышеуказанных продуктов является актуальной задачей.

Остаточные продукты вторичных процессов переработки нефтяного сырья представляют собой сложную смесь соединений, как правило, трудно идентифицируемых и не поддающихся разделению и очистке обычными физическими методами. Однако в их состав входит ряд компонентов, являющихся ценным сырьём для химической промышленности. Кроме того благодаря своему химическому составу эти продукты после соответствующей подготовки потенциально могут быть использованы в качестве активирующих добавок к сырью в различных технологических процессах переработки нефти, а также других отраслях промышленности.

Целью настоящего курса лекция является самостоятельное углубленное изучение студентами и магистрантами направлений переработки остаточных продуктов вторичных процессов переработки нефтяного сырья и выбор тематики учебной научно-исследовательской работы(УИРС), студенческой исследовательской дипломной работы, магистерской диссертации.

## **Лекция 1 Ассортимент остаточных продуктов вторичных процессов переработки нефтяного сырья, образующихся на нефтеперерабатывающих заводах различного профиля**

Ассортимент и количество остаточных продуктов вторичных процессов переработки нефти, образующихся на нефтеперерабатывающем заводе (НПЗ), зависит от его профиля, производительности и особенностей входящих в состав завода технологических процессов.

По ассортименту выпускаемых продуктов НПЗ принято классифицировать следующим образом [4]:

- НПЗ топливного профиля;
- НПЗ топливно-масляного профиля;
- НПЗ топливно-нефтехимического профиля;
- НПЗ топливно-масляно-нефтехимического профиля.

Однако такая классификация недостаточно информативна, т.к. неясно, входят ли какие-либо вторичные процессы в состав НПЗ, а если входят, то какие именно. Поэтому ещё одним критерием классификации НПЗ является глубина переработки нефти, характеризующая эффективность использования сырья и насыщенность НПЗ вторичными процессами.

По способу углубления переработки нефти нефтеперерабатывающему заводу можно дать следующее определение [4]: НПЗ – совокупность технологических процессов, в которых осуществляется последовательное (ступенчатое) извлечение, облагораживание и физико-химическая переработка дистиллятных фракций нефти и, соответственно, концентрирование остатков до мазута, гудрона, тяжелого гудрона глубоковакуумной перегонки, асфальта, кокса и т.д. По этому признаку удобно классифицировать НПЗ на следующие 4 типа:

- 1 НПЗ неглубокой переработки нефти (НГП);
- 2 НПЗ углубленной переработки нефти (УПН);
- 3 НПЗ глубокой переработки нефти (ГПН);
- 4 НПЗ безостаточной переработки нефти (БОП).

В поточную схему НПЗ неглубокой переработки нефти топливного профиля помимо установок первичной переработки, как правило, входят только установки облагораживания дистиллятных фракций – изомеризации лёгких бензиновых фракций, каталитического риформинга, гидроочистки, газофракционирующая установка, установка по производству серы или серной кислоты. Получаемый остаток ( $> 360^{\circ}\text{C}$ ) – мазут, используется для получения котельного топлива.

В состав НПЗ углубленной переработки нефти топливного профиля [4] помимо вышеупомянутых установок входят установки вакуумной перегонки мазута (ВТ или АВТ), термического и/или каталитического крекинга, вакуумных газойлей и висбрекинга вакуумного остатка – гудрона, а также установки по переработке олефинсодержащих газов, получаемых на установке каталитического крекинга – алкилирования изобутана бутиленами, олигомеризации, получения оксигенатов, например, метилтретбутилового эфира (МТБЭ) и пр. Основными компонентами котельного топлива на НПЗ углубленной переработки нефти являются атмосферные остатки процессов термического крекинга и висбрекинга, а также тяжелый газойль каталитического крекинга.

НПЗ глубокой переработки нефти топливного профиля включает в себя комплекс установок, направленных на минимизацию получения компонентов котельного топлива. В состав таких комплексов, как правило, входят установки гидрокрекинга вакуумных газойлей, термодиффузионного коксования нефтяных остатков, облагораживания вакуумных остатков методом деасфальтизации, гидроочистки с последующей переработкой на установках гидрокрекинга, каталитического крекинга и замедленного коксования. Однако

и на НПЗ этого типа образуется около (10–15)% масс. на переработанную нефть компонентов котельного топлива.

Для решения проблемы безостаточной переработки нефти используются технологии отработанные в такой смежной топливной отрасли промышленности, как технология переработки твердых горючих ископаемых, в частности, технология газификации углеродсодержащего сырья или комбинирование процесса термоконтактного коксования с газификацией (процесс Flexicoking), а также прямой гидрогенизации тяжелых нефтяных остатков и твердых горючих ископаемых (процессы H-Oil, H-Coil, Феба-комби-крекинг (VCC) и пр.). [1, 2, 4-7]. Однако внедрение в схемы существующих НПЗ установок безостаточной переработки нефти требует значительных материальных затрат [6, 8] и направлена, прежде всего, на выпуск моторных топлив, в том числе синтетических, получаемых по методу «Фишера-Тропша» [9-12]. Но при такой переработке теряется химический потенциал сырья, который может быть реализован на НПЗ топливно-нефтехимического профиля.

В состав современных НПЗ нефтехимического профиля, как правило, входят комплексы по производству ароматических углеводородов и низших олефинов. Комплексы по производству ароматических углеводородов представляют собой совокупность технологических установок, которые используются для получения из нефтяных бензиновых фракций таких основных продуктов нефтехимии, как бензол, толуол и ксилолы [6,13]. источником вышеуказанных углеводородов является бензин каталитического риформинга, а также бензин процесса пиролиза – пиробензин. Большая часть толуола и более тяжелых ароматических углеводородов превращается в бензол и параксилол. При этом образуется около 5% масс. на исходный бензин тяжелых ароматических соединений  $C_{10+}$ [6], которые, как правило, используются в качестве компонента печного и котельного топлива. В состав фракции  $C_{10+}$  входят тетраметилбензолы, в частности, дурол, который также является ценным сырьём для нефтехимического синтеза [14].

Основным источником низших олефинов – этилена и пропилена, является процесс пиролиза[15]. Для получения олефинов  $C_3 - C_4$  также используется процесс глубокого каталитического крекинга DCC (Deep Catalytic Cracking)[6]. Одним из продуктов процесса пиролиза является тяжелое жидкое топливо (ГЖТ) или тяжелая смола пиролиза (ТСП). Данный продукт, как правило, не находит квалифицированного применения и используется в качестве компонента котельных топлив. При этом ТСП содержит в своем составе нафталин, являющийся одним из основных видов сырья современной химической промышленности[16-18].

В состав НПЗ топливно-масляного профиля при производстве минеральных базовых масел по сольвентной технологии, как правило, входят такие технологические процессы, как[4, 19, 20]:

- деасфальтизация гудрона пропаном;
- очистка масляных дистиллятов и деасфальтизата селективными растворителями – фенолом, фурфуролом или N-метилпирролидоном;
- депарафинизация рафинатов, полученных в процессе очистки маслянных дистиллятов и деасфальтизата селективными растворителями.

Побочными продуктами вышеуказанных технологических процессов являются соответственно:

- асфальт и смола процесса деасфальтизации;
- дистиллятные и остаточные экстракты, представляющие собой концентраты ароматических соединений;
- гачи и петролатумы – соответственно парафины и церезины, содержащие в своем составе небольшое количество масел.

На территории Республики Беларусь функционируют два нефтеперерабатывающих завода – ОАО «Мозырский НПЗ» и ОАО «Нафтан». ОАО «Мозырский НПЗ» является нефтеперерабатывающим заводом топливного профиля. В его поточную схему

переработки нефти входят такие процессы углубленной переработки нефти, как каталитический крекинг по технологии Millisecond (MSCC) фирмы UOP и висбрекинг гудрона. Остаточными продуктами вышеуказанных процессов являются, соответственно: тяжелый газойль каталитического крекинга и остаток висбрекинга. К 2018 году планируется введение в эксплуатацию установки гидрокрекинга нефтяных остатков по технологии H-Oil мощностью около 3 млн. тонн в год. В качестве сырья процесса H-Oil предполагается использовать такие нефтяные остатки, как гудрон, прямогонный мазут, а также тяжелый газойль каталитического крекинга. При этом установка висбрекинга гудрона может быть исключена из поточной схемы завода. В связи с этим проблема рациональной переработки остаточных продуктов процессов каталитического крекинга и висбрекинга в ОАО «Мозырский НПЗ» будет решена. Однако в результате ввода в эксплуатацию гидрокрекинга нефтяных остатков по технологии H-Oil также будет образовываться по предварительным оценкам около 500 – 550 тыс. тонн в год тяжелого остатка, который планируется использовать в качестве компонента котельного топлива.

ОАО «Нафтан» является предприятием топливно-масляно-нефтехимического профиля. В состав топливного производства ОАО «Нафтан» входят такие установки глубокой переработки нефти, как: «Висбрекинг тяжелых остатков, термкрекинг нефтяных дистиллятов» и гидрокрекинг вакуумных газойлей по технологии «Юникрекинг» фирмы UOP. В ближайшее время будет введена в эксплуатацию установка замедленного коксования нефтяных остатков. При введении в строй установки коксования выход остатка висбрекинга уменьшится, т.к. он будет поступать на вакуумный блок для получения вакуумного остатка, используемого в качестве компонента сырья установки замедленного коксования. Однако дополнительно будет получен тяжелый газойль коксования, поиск направлений рационального использования которого также является актуальной задачей.

Нефтехимическое производство ОАО «Нафтан» включает в себя комплекс по производству ароматических углеводородов, где в качестве тяжелого остатка образуется концентрат ароматических углеводородов  $C_{10+}$ , а также две установки пиролиза ЭП-60, входящие в состав завода «Полимир» ОАО «Нафтан», где образуется тяжелая смола пиролиза.

В процессе работы масляного производства ОАО «Нафтан» образуются: асфальта процесса деасфальтизации, смолы деасфальтизации, экстракты фенольной очистки дистиллятных масляных фракций и деасфальтизата, гачи и петролатум.

Гачи и петролатум применяются при производстве парафинов, церезинов, в качестве компонента пластичных смазок различного назначения [19, 21-25], и перерабатываются в частности в ОАО «Завод горного воска» г.п. Свислочь. Смолы деасфальтизации находят применение в качестве пластификаторов. Асфальт процесса деасфальтизации и экстракты применяют при получении нефтяных битумов [26, 27], однако в основном они используются как компонент тяжелого котельного топлива.

В связи с вышесказанным в настоящее время наиболее актуальной задачей является поиск путей рационального использования следующих нефтяных остатков вторичного происхождения:

- остатка процесса висбрекинга гудрона;
- остатка процесса гидрокрекинга вакуумных газойлей;
- концентрата ароматических углеводородов  $C_{10+}$ ;
- тяжелой смолы процесса пиролиза;
- экстрактов, получаемых в процессе очистки масляных фракций селективными растворителями, в частности фенолом;
- асфальта процесса деасфальтизации.

В перспективе к вышеуказанному перечню следует добавить: тяжелый газойль процесса замедленного коксования и тяжелый остаток процесса гидрокрекинга остаточного сырья.

## **Лекция 2 Направления переработки остатков, получаемых в процессах гидрокрекинга вакуумных газойлей и висбрекинга гудрона**

Как правило, на предприятиях топливного профиля остаток процесса гидрокрекинга используется либо как малосернистое котельное топливо, либо как компонент сырья процесса каталитического крекинга [2, 5].

Остаточный продукт процесса гидрокрекинга вакуумных газойлей представляет собой сложную смесь высококипящих соединений, состоящую преимущественно из парафиновых и нафтеновых углеводородов с низким содержанием серы и фактически полным отсутствием тяжелых металлов. В связи с этим он может быть использован не только в качестве компонента малосернистых котельных топлив, но и как сырьё для производства высококачественных нефтяных масел, а также низших олефинов, являющихся наряду с ароматическими углеводородами сырьевой базой современной нефтехимической промышленности [4, 6].

Свойства остатков гидрокрекинга и его групповой состав зависят от ряда факторов, в частности: качества поступающего на переработку сырья, глубины его конверсии, определяемой технологическим режимом процесса гидрокрекинга, активностью катализатора, конструктивными особенностями установки гидрокрекинга, эффективностью работы различных её блоков и т.п. Сырьё в процессе гидрокрекинга подвергается комплексу сложных химических превращений, приводящих к существенному изменению его группового состава, в том числе перераспределению различных групп углеводородов по фракциям. В связи с этим можно ожидать, что фракции, выделенные из остатка гидрокрекинга путем его вакуумной перегонки, будут различаться не только по температурам кипения, но и по содержанию различных групп углеводородов и, следовательно, иметь различные физико-химические свойства. Анализ этих свойств позволит найти наиболее рациональные пути комплексной переработки остатка гидрокрекинга и получить дополнительный экономический эффект.

В ряде литературных источников утверждается, что остаточный продукт процесса гидрокрекинга вакуумных газойлей является высококачественным сырьём для процесса пиролиза [28-31]. При этом пиролиз гидрогенизатов гидрокрекинга вакуумного газойля имеет высокую технико-экономическую эффективность [15]. В работе [32] установлено, что остаток гидрокрекинга производства ОАО «Нафтан» и продукты, полученные при его фракционировании под вакуумом, потенциально пригодны для использования в качестве сырья процесса пиролиза. При этом, наиболее благоприятным сырьём для процесса пиролиза является остаточный продукт вакуумной перегонки остатка гидрокрекинга с температурой начала кипения 400°C и выше.

Наименее благоприятным сырьём для процесса пиролиза является фракция остатка гидрокрекинга с температурой конца кипения ниже 400 °С, т.к. при её переработке прогнозируется наименьший выход олефинов и образование большого количества смолы пиролиза. При этом ожидается интенсификация процесса образования кокса и его отложение на внутренней поверхности труб змеевика камеры радиации, что приведет к сокращению продолжительности рабочего цикла печи пиролиза. На основании проведенных исследований разработаны технические условия: ТУ ВУ 300042199.038-2015 «Сырьё гидрокрекинговое для пиролиза».

В связи с вышесказанным, для выделенной из остатка гидрокрекинга фр. н.к.-400 °С необходимо найти направления рационального использования. Одним из направлений использования вышеуказанной фракции остатка гидрокрекинга может быть вовлечение её в состав печного топлива. Благодаря ультранизкому содержанию соединений серы во фр. н.к.-400 °С ожидается улучшение экологических характеристик печного топлива. Однако благодаря высокому содержанию алканов можно ожидать ухудшение его низкотемпературных свойств, что потребует проведения дополнительных исследований.

Остаток гидрокрекинга также может использоваться для производства высокоиндексных базовых смазочных масел. Масла гидрокрекинга представляют собой высококачественную основу для производства высококачественных базовых масел II и III групп в соответствии с требованиями API [4, 6, 33-35], ряда энергетических и промышленных масел [1].

Результаты работы [36] показали, что тяжелый остаток гидрокрекинга может быть использован как сырье для термokatалитических процессов, для процесса производства нефтяных масел или как компонент котельного топлива.

Другими направлениями использования остатков процесса гидрокрекинга нефтяного сырья является получение на их основе антифрикционных пластичных смазок [37] и водорода [38]. В частности, компания Air Global E&C Solution предлагает использовать остатки процесса гидрокрекинга в качестве сырья процесса газификации по технологии Lurgi MGP для получения на нефтеперерабатывающих заводах водорода.

Основной целью процесса висбрекинга является снижение вязкости гудрона и применение полученного атмосферного остатка в качестве компонента котельного топлива [39 – 41]. Однако возможны и другие направления использования остатка висбрекинга. Так, в работах [42, 43] приведены результаты исследований о возможности использования вышеуказанного остатка при получении нефтяных битумов.

Одним из способов получения из атмосферного остатка процесса висбрекинга битумов и вяжущих материалов является его фракционирование с получением вакуумного дистиллята и остатка. Вакуумный остаток может быть использован как компонент сырья для производства битумов [44 – 46], а вакуумный дистиллят – в качестве сырья процесса гидрокрекинга [47, 48].

Однако битумы, полученные из остатков висбрекинга имеют существенный недостаток – низкую термоокислительную стабильность, что требует введение в их состав стабилизирующих добавок [49]. Одной из таких добавок является элементарная сера. В работах [50 – 52] показано, что серобитумное вяжущее имеет ряд преимуществ по сравнению с традиционными нефтяными битумами:

- более высокую прочность при сжатии, что дает возможность уменьшить толщины соответствующих слоев дорожных покрытий;
- более высокую теплоустойчивость без значительного увеличения жесткости при низких температурах, что снижает опасность образования в слоях дорожных покрытий трещин в холодное (зимнее) время года, и пластических деформаций в жаркий (летний) период;
- возможность приготовления смесей на основе серобитумного вяжущего при более низких температурах нагрева компонентов;
- более высокую устойчивость серобитумных материалов к динамическим нагрузкам;
- более высокую устойчивость к воздействию бензина, дизельного топлива и других органических растворителей, что позволяет использовать их при устройстве покрытий на стоянках автомобилей.

Однако наряду с преимуществами, которыми обладают нефтяные смеси с серой, они имеют и недостатки, препятствующие их широкому применению. Основными из них являются [53]:

- токсичность, вызванная выделением сероводорода и серного ангидрида, ограничивающая температурный режим приготовления и укладки смесей;
- высокая скорость коррозии технологического оборудования;
- необходимость частичного изменения традиционной технологии подготовки вяжущего и приготовления смесей на его основе;

- более длительный контроль качества таких смесей и вяжущих, так как процессы структурообразования протекают в них значительно дольше, чем в традиционных асфальтобетонных смесях.

Одним из направлений переработки вакуумных остатков процесса висбрекинга является получение нефтяных пеков. В работах [54 – 56] установлено, что нефтяной пек на основе вакуумированного остатка висбрекинга проявляет более высокую спекаемость, по сравнению с нефтяным пеком на основе гудрона.

В работах [57 – 59] показана возможность получения на основе продуктов процесса висбрекинга профилактических смазок и пылесвязывающих веществ, а также профилактической смазки против примерзания влажных сыпучих материалов к металлической поверхности транспортного оборудования [60, 61]. Последнее актуально при транспортировке влажного нефтяного кокса в зимнее время, в связи с тем, что установка замедленного коксования нефтяных остатков ОАО «Нафтан» не имеет узла сушки нефтяного кокса.

Процесс замедленного коксования тяжелых нефтяных остатков с получением нефтяных коксов и дистиллятных продуктов является одним из самых эффективных технологических процессов, обеспечивающих углубление переработки нефти. Основным назначением процесса замедленного коксования является максимальная выработка дистиллятов для последующего получения из них моторных топлив, а получаемый так называемый топливный кокс рассматривается как побочный продукт, и все современные зарубежные технологии замедленного коксования направлены на снижение его выхода.

В бывшем СССР основным назначением процесса замедленного коксования было получение малосернистого нефтяного кокса для нефтяной промышленности в соответствии с требованиями ГОСТа 22898-78. Однако для этого необходимо сырьё с низким содержанием серы. Традиционно в качестве сырья установок замедленного коксования используются тяжелые нефтяные остатки: гудроны, асфальты деасфальтизации, остаточные экстракты очистки масел и т.д., качество которых полностью определяется качеством исходной нефти.

Для получения малосернистого игольчатого кокса используют дистиллятные крекинг-остатки малосернистых или гидрообессеренных газойлевых фракций прямогонного или вторичного происхождения, так называемые декантои – очищенные от катализаторной пыли тяжелые газойли каталитического крекинга и тяжелые смолы процесса пиролиза [62 – 65].

Подготовка нефтяного сырья с целью получения нефтяного кокса с пониженным содержанием серы из сернистого сырья не нашли широкого промышленного применения по причине дороговизны предлагаемых технологий. В этой связи для снижения содержания в коксах достаточно широко используется коксование смесей сернистых остатков с малосернистыми компонентами, имеющимися на конкретном заводе. Наиболее широкое применение получил метод подбора сырья коксования путем введения в высокосернистый гудрон компонентов с пониженным содержанием серы, которые также могут быть донорами водорода в процессе коксования. Например, смешивание типового сырья коксования гудрона и остатка висбрекинга с жидкими продуктами пиролиза. Вовлечение жидких продуктов пиролиза в сырьё коксования приводит к уменьшению содержания серы в коксе и увеличению выхода тяжелого и легкого газойлей [66, 67].

В работе [68] установлено, что введение в прямогонное сырьё тяжелой смолы пиролиза и тяжелого газойля каталитического крекинга, являющихся источником высокоароматических соединений, улучшает структуру кокса, приводит к снижению содержания в нем серы, тяжелых металлов и зольности, что улучшает потребительские и экологические свойства данного продукта. Введение в сырьё тяжелой пиролизной смолы ведет к значительному увеличению выхода светлых нефтепродуктов и уменьшению тяжелого газойля, что повышает экономические показатели процесса замедленного

коксования. Одним из эффективных вариантов перераспределения выходов продуктов коксования, направленного на увеличение выхода дистиллятных продуктов и перераспределение сернистых соединений, является введение в зону коксования водородсодержащего газа.

В патенте [69] рассмотрен способ получения малосернистого нефтяного кокса, включающий приготовление сырья коксования путем смешения исходного сырья вначале с тяжелым газойлем каталитического крекинга, взятым в количестве не менее 30% масс. на исходное сырье, с последующим первичным нагревом полученного сырья до 280-320 °С и обогащением фракциями тяжелого газойля коксования путем введения рециркулята тяжелого газойля коксования из дистиллятных продуктов в количестве не менее 30% масс. на полученную сырьевую смесь вниз ректификационной колонны и подачу полученной смеси в реактор после вторичного нагрева до температуры коксования, отличающийся тем, что в качестве исходного сырья используют смесь гудрона и асфальта, при этом содержание асфальта составляет не более 30% масс. Установлено, что выход кокса увеличивается с увеличением содержания асфальта в исходном сырье. Замена асфальта на вакуумный остаток процесса висбрекинга уменьшается на 2% масс.

Суммируя вышесказанное, была разработана блок-схема основных направлений переработки остатков получаемых в процессах гидрокрекинга вакуумных газойлей и висбрекинга гудрона (рис. 1).

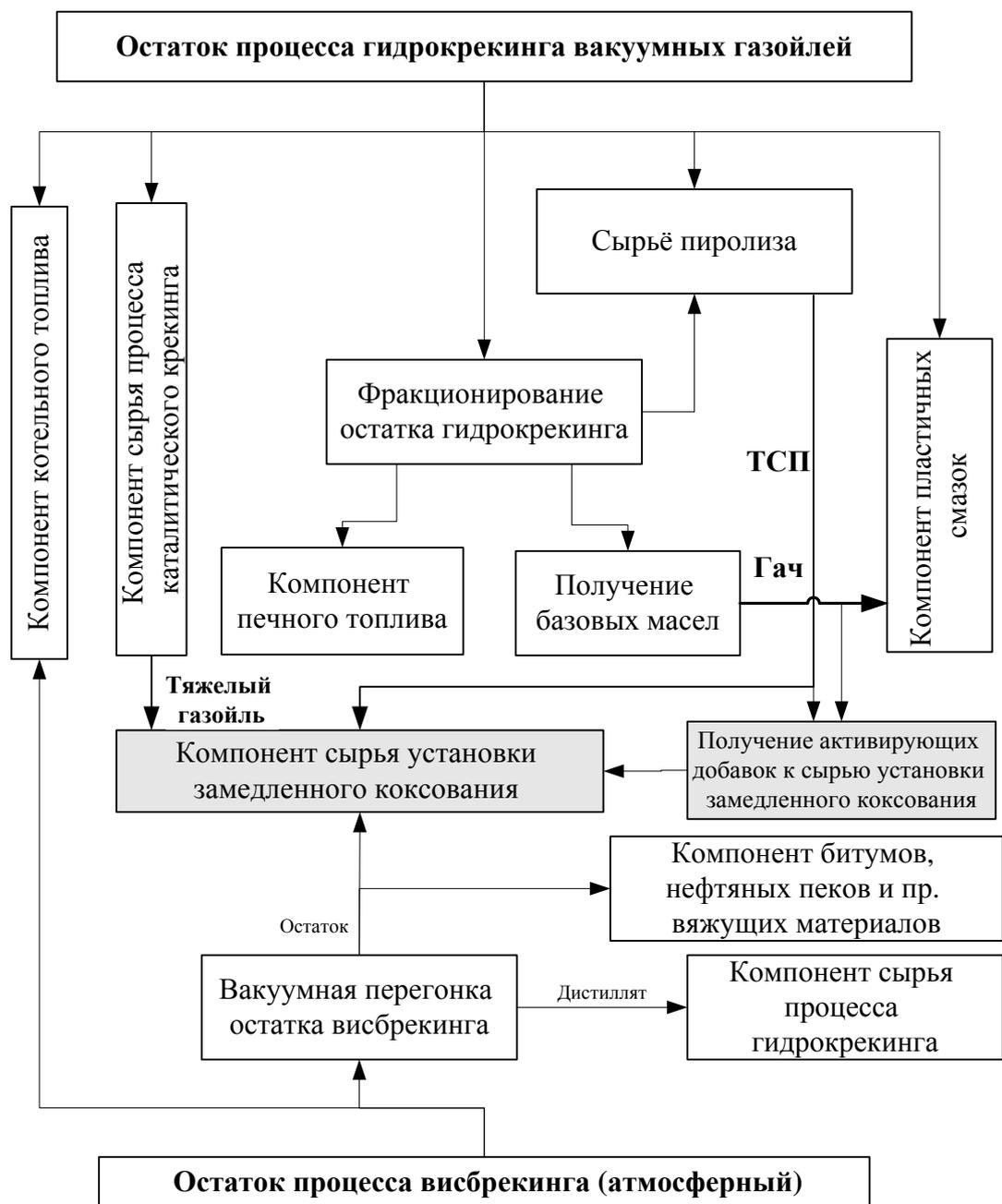


Рис. 1 – Направления переработки остатков, получаемых в процессах гидрокрекинга вакуумных газойлей и висбрекинга гудрона (перспективные направления исследований выделены серым)

Наиболее перспективными направлениями исследований является изучение влияния компонентного состава сырья на качество, выход кокса и дистиллятных фракций установки замедленного коксования ОАО «Нафтан», а также получение активирующих добавок к сырью и исследование их влияния на процесс замедленного коксования.

### Лекция 3 Направления переработки тяжелой смолы пиролиза

Тяжелая смола процесса пиролиза представляет собой остаток, выкипающий с температурой выше 180 °С и коксуюмостью как правило более 12% масс., и используется главным образом, как компонент судового или котельного топлива [14]. Однако наличие в жидких продуктах пиролиза широкого спектра ароматических и алкилароматических углеводородов с ненасыщенными связями делает их ценным сырьём для нефтехимического синтеза [14, 15]. Существует два основных способа переработки жидких продуктов пиролиза: выделение индивидуальных соединений и разделение на фракции для использования в дальнейшем при получении продуктов различного назначения. Однако разработка технологически эффективных и экономичных способов использования жидких продуктов пиролиза до сих пор является незавершенной задачей.

Наиболее проработанным направлением переработки жидких продуктов пиролиза, в том числе и ТСП, является получение продуктов с общепринятым названием «нефтеполимерные смолы» [15, 70 – 75]. Нефтеполимерные смолы используются в самых различных отраслях промышленности:

- клеевая промышленность – при производстве термопластичных клеев (клей-расплав, НМА), клеев, используемых для производства скотчей, липких лент и прочих самоклеящихся продуктов и контактных клеев;
- лакокрасочная промышленность. 60% растворы смолы в растворителях используются под названием «нефтеполимерная олифа». Смолы используются в композициях на основе растительных масел и на основе алкидных смол. Используется как компонент составов, используемых для дорожной разметки.
- печатные краски. Входит в состав композита.
- резиновая промышленность. Входит в состав различных композитов на основе каучуков и резин, где выполняют роль мягчителей;
- материалы для настила пола (в том числе ПВХ-плитка), герметики и мастики, добыча и транспортировка нефти и прочее.

Нефтеполимерные смолы представляют собой низкомолекулярные термопластичные полимеры, получаемые полимеризацией жидких продуктов пиролиза нефтепродуктов. Являются составной частью более широкого класса материалов — углеводородных смол. Все нефтеполимерные смолы классифицируют по типу сырья из которого они получены. Выделяют:

- алифатические смолы  $C_5$  – это смолы, полученные полимеризацией фракции  $C_5$ , в основном состоящей из пиперилена, циклопентадиена, изомерных пентенов и пентанов;
- ароматические смолы  $C_9$  – смолы, получаемые из фракции  $C_8 - C_{10}$ . Основными мономерами здесь являются стирол,  $\alpha$ -метилстирол, изомерные винилтолуолы, инден;
- смолы на основе дициклопентадиена (ДЦПД). Их получают из технического ДЦПД, смесей ДЦПД с вышеописанными фракциями или из фракций, содержащих значительное количество ДЦПД;
- комбинированные смолы  $C_5-C_9$  получают из смесей фракций  $C_5$  и  $C_9$ ;
- модифицированные смолы, получаемые сополимеризацией определённых фракций с такими компонентами как: фенол, малеиновым ангидрид и пр.

Комплексный подход к переработке жидких продуктов пиролиза рассмотрен в диссертации Бондалетова В.Г. [76]. Им разработаны научные основы и технологии получения нефтеполимерных смол и ряда материалов на их основе, в частности: олифа нефтеполимерная (ТУ 2318-001-7024014446-2003), мастика полимербитумная гидроизоляционная кровельная (ТУ 2332-002-70140021-96), лак нефтебитумный (ТУ 2311-

001-70140021-96) . Предложены способы синтеза озонированных и оксихлорированных нефтеполимерных смол, образующих покрытия с улучшенными прочностными характеристиками. Окислением тяжелой пиролизной смолы кислородом воздуха в присутствии солей  $\text{Co}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{3+}$  получены темные нефтеполимерные смолы, обладающие депрессорной и ингибирующей асфальтосмолопарафиновые отложения активностью для среднепарафинистой нефти [77–83]. Результаты работы защищены патентами [84 – 113].

Также существуют и другие подходы к комплексной переработки жидких продуктов пиролиза, в частности в работах [15, 114, 115] предлагаются следующие способы переработки вышеуказанных продуктов:

- получение ректификацией фракции  $\text{C}_5$ , которая может направляться для выделения изопрена, циклопентадиена, пипериленов или гидрироваться с получением высокооктанового автомобильного бензина;
- получение бензола трехступенчатой гидрогенизационной переработкой фр. 70 – 130(150) °С и одновременное получение бифенила;
- полимеризация фр. 130(150) - 190 °С с получением светлой нефтеполимерной смолы;
- получение сольвента и суммарных ксилолов путем гидрирования отгонов фр. 130 – 190 °С после полимеризации;
- получение темной нефтеполимерной смолы путем полимеризации тяжелых фракций жидких продуктов пиролиза и сырья для технического углерода на базе отгона от продуктов полимеризации тяжелых смол пиролиза.

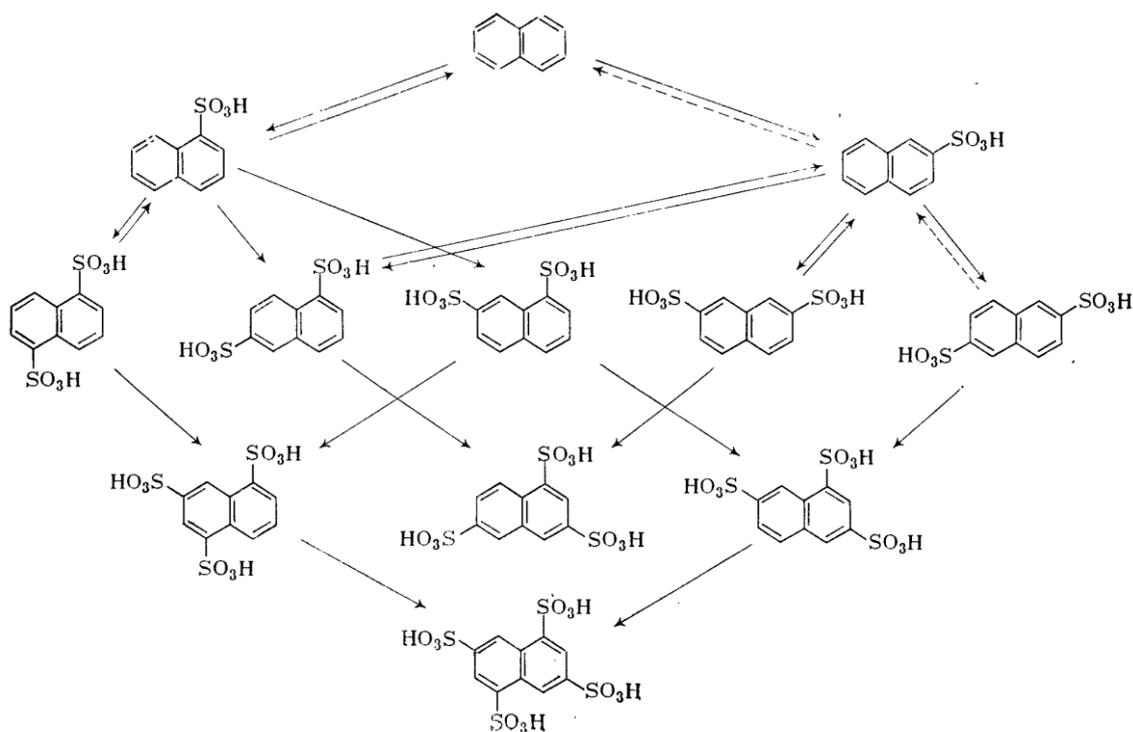
В работе [116] предлагается следующая комплексная переработка смолы пиролиза:

- фр. 200-245 °С после алкилирования циклогексеном использовать для получения синтетических смазочных масел;
- гидрирование циклоалкилнафталинов фр 150-200 °С и 200-245 °С после алкилирования с целью получения компонента реактивного топлива с высокой объемной теплотворной способностью;
- использование остатка вакуумной перегонки ТСП с температурой кипения >245 °С для получения антикоррозионных защитных покрытий.

Тяжелая смола пиролиза является перспективным сырьём для производства полициклических ароматических углеводородов. Примерное содержание ароматических углеводородов в тяжелой смоле пиролиза по данным [14] в % масс. приведено ниже:

- нафталин – от 8 до 15;
- 1-метилнафталин – от 4,2 до 7,0;
- 1-метилнафталин – от 1,5 до 5,0;
- диметилнафталины – от 2,0 до 3,0;
- триметилнафталины – до 2,2;
- бифенил – от 1,5 до 2,2;
- аценафтен – от 1,0 до 4,1;
- аценафтилен – до 1,0;
- флуорен – от 1,9 до 3,0;
- антрацен – от 1,0 до 3,3;
- фенентрен – от 3,0 до 4,0;
- хризен – до 1,0.

При централизованной переработке из ТСП целесообразно выделять нафталин, потенциал которого на типовых этиленовых установках ЭП-300 составляет около 10 тыс. тонн в год [15]. Способы получения очищенного нафталина рассмотрены в [14]. Нафталин находит применение при получении поверхностно-активных веществ, например, сульфокислот [17, 117].



Нафталин является традиционным сырьём для производства фталевого ангидрида, который является исходным реагентом для получения различных производных фталевой кислоты: её сложных эфиров, фталимида, фталонитрила и др. При конденсации фталевого ангидрида с фенолами синтезируют различные красители, например, фенолфталеин. Фталевый ангидрид является сырьём для производства глифталевых и пентафталевых смол и красителей — производных флуоресцеина, родамина и антрахинона, лекарственных средств, например фталазола и фенилина. Существуют технологии синтеза из нафталина: красителей, смазочных масел, масел теплоносителей, пигментов, клеев и лекарственных препаратов [117], а также получения на основе нафталина и других тяжелых продуктов пиролиза пластификаторов для бетонных смесей [118-120].

Из ТСП могут быть выделены и полициклические ароматические углеводороды, наиболее ценными из которых являются фенентрен и аценафтен, применяемых при получении полимерных смол, синтетических волокон, а также красителей [14, 117].

ТСП и её фракции являются отличным сырьём для производства технического углерода – сажи [14, 121, 122], 90% которой применяют при переработке каучука, а из остальной части получают типографские и другие краски, лаки, копировальную бумагу, карандаши, пластические и изолирующие материалы, электроды и т. д.

В диссертационной работе [123] показана возможность применения ТСП в качестве активирующей добавки при получении битумного вяжущего для дорожного строительства, а также катионных битумных эмульсий.

ТСП является хорошим сырьём для получения малосернистого электродного кокса [124, 125], нефтяных и нефтекаменноугольных пеков, которые могут использоваться как пропиточные и связующие материалы в электродной и алюминиевой промышленности. [14, 126 – 128].

Суммируя вышесказанное, была разработана блок-схема основных направлений переработки тяжелой смолы пиролиза (рис. 2).



Рис. 2 – Направления переработки тяжелой смолы пиролиза (перспективные направления исследований выделены серым)

Наиболее перспективными направлениями исследований является анализ существующих и разработка новых или повышение эффективности существующих технологий выделения из тяжелой смолы пиролиза индивидуальных ароматических углеводородов, синтез поверхностно-активных веществ различного назначения, а также получение активирующих добавок к сырью процесса замедленного коксования.

## Лекция 4 Направления переработки концентрата ароматических углеводородов C<sub>10+</sub>

Концентрат ароматических углеводородов C<sub>10+</sub> является остаточным продуктом комплексов по производству ароматических углеводородов. На НПЗ топливно-нефтехимического профиля, как правило, он используется как компонента печного и котельного топлива [14], а также сырья для получения антисептиков различного назначения [129]. Однако благодаря своему химическому составу, в частности отсутствию ненасыщенных соединений, затрудняющих выделение индивидуальных ароматических углеводородов, фракция C<sub>10+</sub> является ценным сырьём для нефтехимического синтеза [6, 14].

Концентрат ароматических углеводородов C<sub>10+</sub> представляет собой фракцию выкипающую в интервале от 172 до 307 °С. Следовательно, можно ожидать, что в её состав входят моно- и диароматические углеводороды представленные в таблице 1

Таблица 1 – Перечень ароматических соединений потенциально содержащихся в остатке C<sub>10+</sub> комплекса по производству ароматических углеводородов и температуры их кипения при давлении 101,3 кПа

Наименование	Температура кипения, °С
Моноароматические соединения	
Изобутилбензол (2-метилпропилбензол)	172,8
м-цимол (1-метил-3-изопропилбензол)	174,9
Гемимеллитол (1,2,3-триметилбензол)	176,1
п-цимол (1-метил-4-изопропилбензол)	177,2
о-цимол (1-метил-2-изопропилбензол)	178,3
п-диэтилбензол	183,8
1,4-Диметил-2-этил бензол	186.91
1,3-Диметил-4-этилбензол	188.41
1,2 - Диметил-4-этилбензол	189.75
1,3-Диметил-2-этилбензол	190.01
1,2 - Диметил-3-этилбензол	193.91
Дурол (1,2,4,5- тетраметилбензол)	196,8
Изодурол (1,2,3,5- тетраметилбензол)	198,1
м-диизопропилбензол	203,2
о-диизопропилбензол	203,8
Пренитол (1,2,3,4- тетраметилбензол)	205,0
п-диизопропилбензол	210,4
1-изопропилнафталин	267,9
2-изопропилнафталин	268,2
Диароматические соединения	
Нафталин	217,7
2-метилнафталин	241,1
1-метилнафталин	244,7
Дифенил	258,5
2,6 - диметилнафталин	262,0
Флуорен (о,о'-дифениленметан)	297,9
Нафтено-ароматические соединения	
Индан	178,0
Тетралин (1,2,3,4-тетрагидронафталин)	207,6
Аценафтен (1,2-дигидроаценафтилен)	277,5

Нафтно-ароматические соединения – индан, тетралин, аценафтен, в состав фракции  $C_{10+}$ , вероятно, не входят, т.к. в процессе каталитического риформинга эти соединения дегидрируются до соответствующих ароматических углеводородов. Однако их образование потенциально возможно в ходе побочных реакций протекающих на установках входящих в состав комплекса по производству ароматических углеводородов. В связи с этим процентное содержание индивидуальных компонентов во фракции  $C_{10+}$  будет зависеть не только от химического состава, поступающего на переработку сырья, но и поточной схемы комплекса производства ароматических углеводородов. Поэтому для установления фактического химического состава фракции  $C_{10+}$ , получаемой на конкретном предприятии, требуется проведение соответствующих лабораторных исследований.

Перспективы использования полиметилбензолов, в частности, дуурола, изодуурола и пренитола, определяются возможностью их окисления в тетракарбоновые кислоты ароматического ряда и их ангидриды, которые могут использоваться при получении термостойких полимеров и полиэфиров, а также пластификаторов различного назначения[14].

Основным направлением использования дуурола является синтез пиромеллитового диангирида, который используется при производстве полиимидных смол и отвердителей для эпоксидных смол. Также пиромеллитовый диангирид применяется при получении водорастворимых красок, ингибиторов коррозии, модификаторов алкидных смол, термостойких смазочных материалов, а также клеев, стойких к воздействию повышенных температур и к радиоактивному излучению. Из дуурола также могут быть получены хлорпроизводные, диамины и диизоцианаты, дуорохинон, дууриловый альдегид и дууриловая кислота. Все вышеперечисленные соединения могут использоваться в производстве красителей, ядохимикатов, фармацевтических препаратов, пластических масс[14].

Изобутиленбензол в очищенном виде может быть использован в качестве сырья для синтеза лекарственного препарата «Ибупрофен» и в качестве мономера для получения термостойкого полимера «Темплена» и сополимеров с линейным полиэтиленом[130].

Пара-цимол применяется при составлении парфюмерных композиций и эссенций [131, 132].

Все ароматические соединения, входящие в состав концентрата  $C_{10+}$ , потенциально могут быть использованы при синтезе поверхностно-активных веществ, антисептиков и красителей. Однако технологии их выделения и очистки достаточно дороги, что сдерживает развитие данного направления их переработки[14].

В работе[133] исследованы возможности использования выделенных ароматических экстрактов в качестве сырья для получения моюще-диспергирующих присадок к смазочным маслам, эмульгаторов, смазочно-охлаждающих жидкостей и эмульсий (прямых и обратных) различного назначения, в качестве смачивателей и технических ПАВ. Синтезированы натриевые, триэтаноламиновые и кальциевые соли сульфокислот на основе ароматических экстрактов атмосферного и вакуумных газойлей. Установлено, что натриевые соли сульфонов на основе ароматических экстрактов атмосферного газойля обладают высокой нефтевытесняющей способностью, поэтому могут быть использованы в составе растворов для добычи нефти. Эффективными смачивающими и эмульгирующими свойствами обладает триэтаноламиновая соль сульфоната на основе экстракта аренов атмосферного газойля.

Возможны и другие направления переработки концентрата ароматических соединений  $C_{10+}$ . В частности, в работе [134] предлагается подвергнуть вышеуказанный концентрат глубокому гидрированию на алюмоплатиновом катализаторе, с получением продуктов пригодных для использования в качестве компонента реактивного топлива марок Т-6 и Т-8В и малосернистого дизельного топлива класса. Установлено, что в результате гидрирования (давление 4,0 МПа, соотношение  $H_2$ /сырье 1000 об., объемная скорость подачи сырья  $0,5 \text{ ч}^{-1}$ ) содержание ароматических углеводородов во фр.  $C_{10+}$  снижалось до 0,1% масс.

Также ароматические углеводороды  $C_{10+}$  могут быть использованы при получении растворителей для лакокрасочных покрытий, составов для удаления асфальтено-смоло-парафиновых отложений в нефтепромысловом оборудовании, в качестве экстрагента при добыче нефти из битуминозных песков, пластификаторов при производстве строительных материалов[16].

Суммируя вышесказанное, была разработана блок-схема основных направлений переработки концентрата ароматических углеводородов  $C_{10+}$  (рис. 3).



Рис. 3 – Направления переработки концентрата ароматических углеводородов  $C_{10+}$  (перспективные направления исследований выделены серым)

Наиболее перспективными направлениями исследований является анализ существующих и разработка новых или повышение эффективности существующих технологий выделения из концентрата ароматических углеводородов  $C_{10+}$  индивидуальных ароматических углеводородов, а также синтез поверхностно-активных веществ различного назначения.

## **Лекция 5 Направления переработки экстрактов, получаемых в процессе очистки масляных фракций селективными растворителями**

Ароматические экстракты являются побочными продуктами получения компонентов базовых масел в процессах очистки вакуумных дистиллятов и деасфальтизата с помощью полярных растворителей – фенола, фурфурола или N-метилпирролидона[19].

Основным направлением использования вышеуказанных экстрактов является:

- вовлечение их в состав котельных топлив[41, 135],
- получение окисленных, компаундированных битумов и полимер-битумных мастик[26, 27, 136, 137],
- получение пластификаторов синтетических каучуков и резин[138 – 141].
- получение антисептиков для пропитки деревянных шпал и брусьев[142],
- получение эмульсионных смазок для разборных стальных опалубок при производстве железобетона[133, 143],
- получение поверхностно-активных веществ[144 - 148],
- получение нафтенных смазочных масел[149],
- получение масел-теплоносителей для закрытых циркуляционных систем обогрева, например, масло-теплоноситель АМТ-300 (ТУ 38.101537-75) представляющее собой нефтяной жидкий теплоноситель, производимый из экстрактов фенольной очистки дистиллятов сернистых нефтей посредством их доочистки и депарафинизации,
- получение компонента дисперсионной среды для пластичных смазок[150],
- интенсификация процесса вакуумной перегонки мазута[151-153],
- производство технического углерода [154, 155],
- получение сырья для процесса замедленного коксования[156-158].

На основании вышесказанного, а также данных приведенных в источнике [117], разработана блок-схема существующих направления переработки экстрактов, получаемых в процессе очистки масляных фракций селективными растворителями (рис. 4).

Однако, несмотря на достаточно обширный перечень возможных направлений использования экстрактов селективной очистки масляных фракций, проблема их квалифицированного применения остается открытой[150].

Одной из причин этого является сложность и непостоянство химического состава экстрактов. Согласно [19, 159, 160] экстракты процессов очистки масляных фракций селективными растворителями преимущественно состоят из ароматических углеводородов и смол. Однако в их состав также входят и парафино-нафтенные углеводороды. Причем их количество увеличивается с повышением растворяющей способности растворителя и, например, при использовании в качестве растворителя фенола, может достигать 22% масс. Таким образом, химический состав экстрактов зависит как от свойств перерабатываемого сырья, так и применяемого растворителя. В связи с этим, для установления группового состава дистиллятных и остаточных экстрактов, получаемых на установке сольвентной очистки масляных фракций и деасфальтизата фенолом масляного производства ОАО «Нафтан» требуется проведение соответствующих лабораторных исследований.

Наиболее перспективным направлением использования экстрактов фенольной очистки масел для ОАО «Нафтан» является получение поверхностно-активных композиций для применения в качестве активирующих добавок к сырью процесса замедленного коксования, а также в качестве компонента специальных смазок, предназначенных для предотвращения примерзания влажного кокса к металлической поверхности транспортного оборудования, аналогичных смазке «Ниогрин»[60, 61].



Рис. 4 – Направления переработки экстрактов, получаемых в процессе очистки масляных фракций селективными растворителями (перспективные направления исследований выделены серым)

## Лекция 6 Направления переработки асфальта, получаемого в процессе деасфальтизации гудрона пропаном

Процесс деасфальтизации гудрона предназначен для удаления из него с помощью избирательных растворителей смолисто-асфальтовых веществ и полициклических углеводородов, обладающих повышенной коксуемостью и низким индексом вязкости. При производстве масел в качестве растворителя обычно применяется пропан. Деасфальтизация гудрона также применяется для получения сырья установок каталитического крекинга и гидрокрекинга. В этом случае наряду с пропаном в качестве растворителя могут использоваться: бутан, смесь пропана с бутаном, пентаны или легкие бензиновые фракции.

Побочным продуктом процесса деасфальтизации гудрона является асфальт деасфальтизации, который, как правило, используется в качестве компонента сырья при производстве нефтяных битумов и тяжелого котельного топлива[26, 27, 41].

В работе[161] доказана возможность получения из смеси асфальта процесса деасфальтизации гудрона и остаточных экстрактов процесса селективной очистки деасфальтизата высококачественных неокисленных дорожных битумов. Результаты испытания таких битумов в составе асфальтобетонных смесей продемонстрировали существенно лучшую водостойкость и более высокую термическую стабильность. Пятнадцать лет наблюдений за качеством опытного дорожного полотна протяженностью в 10 км, построенного с использованием неокисленного дорожного битума, показали его долговечность и повышенную износостойкость.

Основные направления использования смолисто-асфальтовых веществ нефти систематизированы в [162, 163]:

- смолисто-асфальтовые вещества являются эффективными ингибиторами свободно-радикальных процессов, причем их активность превосходит ряд промышленных антиокислителей;
- асфальтены могут быть введены в состав эпоксидно-акриловых композиций, что придает им устойчивость к ионизирующему излучению;
- при наполнении асфальтенами резиновые смеси получают более эластичные резины, чем при наполнении сажей;
- добавка нативных асфальтенов к полиэтилентерефталату в количестве от 4 до 6% масс. увеличивает его ударную прочность в 2 раза;
- нативные асфальтены являются стабилизаторами обратных эмульсий;
- асфальтиты являются отличным гидро- и теплоизоляционным материалом для трубопроводов, например, битумно-асфальтовые лаки;
- на основе смолисто-асфальтовых веществ получен широкий спектр ионитов и адсорбентов;
- водонерастворимые кислоты, полученные при окислении смолисто-асфальтовых веществ кислородом воздуха, улучшают адгезионные свойства дорожных битумов;
- хлорметилированные асфальтиты могут применяться для бессерной вулканизации каучуков и в качестве отвердителей для поликонденсационных мономеров и полимеров.

Асфальтены также могут быть использованы при получении типографских красок[164] и технического углерода[165].

Содержащиеся в асфальтах процесса деасфальтизации нефтяные смолы могут использоваться при производстве различных строительных материалов, например, линолеума, плиток для пола, пластифицирующих добавок к инден-кумароновым смолам, поливинилхлориду, а также при получении углеродистых материалов[162].

Известно, что в состав асфальто-смолистых веществ нефти входят асфальтогеновые кислоты, которые могут быть выделены из нефтяных остатков по методу Маркуссона[166]. Асфальтогеновые кислоты представляют собой маслянистые, высоковязкие, иногда твердые черные вещества, нерастворимые в петролейном эфире и хорошо растворимые в бензоле, спирте и хлороформе. Природа асфальтогеновых кислот практически не изучена.

Предполагается, что в них содержатся три активные группы, вероятно, две гидроксильные и одна кислотная. Их можно назвать полинафтовыми кислотами[167]. Асфальтогеновые кислоты обладают поверхностно-активными свойствами. В частности, стабилизируют коллоидную структуру нефтяных битумов, повышают их адгезионные свойства, являются природными эмульгаторами.

Асфальто-смолистые вещества могут быть подвергнуты окислению, галогенированию, сульфированию, конденсации с формальдигидом и пр.[162], что позволяет получать на их основе поверхностно-активные композиции технического назначения. Одним из направлений использования которых может быть получение активирующих добавок или компонентов к сырью установки замедленного коксования нефтяных остатков.

На основании вышесказанного разработана блок-схема, систематизирующая основные направления переработки (рис. 5).



Рис. 5 – Направления переработки асфальтов процесса деасфальтизации гудрона (перспективные направления исследований выделены серым)

Одним из направлений переработки асфальтов процесса деасфальтизации гудрона пропаном является использование его в качестве компонента сырья процесса замедленного коксования. Опыт использования асфальта деасфальтизации в качестве компонента сырья коксования рассмотрен в [161, 168, 169]. Однако имеются определенные проблемы при введении асфальта в состав сырья для установок замедленного коксования, в частности, быстрое закоксовывание труб технологических печей и высокое содержание серы в коксе[170].

Данная проблема потенциально может быть решена путем подготовки асфальтов деасфальтизации к использованию в качестве компонента сырья замедленного коксования, например, за счет удаления из них компонентов, наиболее склонных к образованию коксовых отложений в змеевиках трубчатых печей, или введением в их состав добавок – поверхностно-активных композиций, препятствующих закоксовыванию труб технологических печей.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании анализа литературных данных намечены наиболее перспективные направления исследований по переработке имеющихся на нефтеперерабатывающих предприятиях Республики Беларусь нефтяных остатков:

- анализ влияния показателей качества сырья и входящих в его состав компонентов на показатели качества и выход продуктов в процессе замедленного коксования нефтяных остатков. Разработка рекомендаций по оптимизации компонентного состава сырья процесса замедленного коксования, а также способам подготовки компонентов сырья к переработке;
- разработка поверхностно-активных композиций на основе нефтяных остатков вторичного происхождения;
- поиск путей расширения использования нефтяных остатков вторичного происхождения в качестве сырья для процессов нефтехимического синтеза, в частности, разработка или повышение эффективности технологий выделения и очистки индивидуальных соединений входящих в их состав, например нафталина, а также сырья для малотоннажной нефтехимии.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Новый справочник химика и технолога. Сырьё и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч.1/ Под ред. Ю.В. Поконовой, В.И. Страхова – С.-Пб.: АНО НПО «Мир и семья», АНО НПО «Профессионал», 2002. – 988 с.
- 2 Мановян А.К. Технология переработки природных энергоносителей. – М.: Химия, Колос С, 2004. – 456 с.
- 3 Туманян Б.П. Об оценке эффективности функционирования нефтеперерабатывающих предприятий. // Химия и технология топлив и масел, 2009. – №3 – с. 4-6.
- 4 Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа. –Уфа: Издательство «Гилем», 2002. – 672 с.
- 5 Hydrocarbon Processing's 2008 Refining Processes Handbook, p.296
- 6 Мейерс Р.А. Основные процессы нефтепереработки. Справочник: пер. с англ. 3-го изд. / [Р.А. Мейерс и др.]; под ред. О.Ф. Глаголевой, О.П. Лыкова. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2011. – 944 с.
- 7 Современные технологии производства компонентов моторных топлив./ В.Г. Козин, Н.Л. Солодова, Н.Ю. Башкирцев, А.И. Абдуллин. – Казань, 2008. – 328 с.
- 8 Отчет-справочник: Техничко-инвестиционные показатели современных нефтеперерабатывающих установок. Перспективные направления переработки нефти на мировом рынке.[Второй выпуск.]. – СПб.: ООО «ПРИМА-ХИММАШ», 2009 – 221 с.
- 9 Сторч Г., Голамбик Н, Андерсон Р. Синтез углеводородов из окиси углерода и водорода./ Под ред. проф. А.Н. Башкирова. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1954. – 516 с.
- 10 Розовский А.Я. Синтез моторного топлива из природного газа.// Химическая промышленность, 2000, №3. – с. 3-15.
- 11 Сипатров А. Г. Композитные проницаемые катализаторы синтеза Фишера-Тропша : диссертация ... кандидата технических наук : 02.00.15 / Сипатров Анатолий Геннадьевич; [Место защиты: Ин-т катализа им. Г.К. Борескова СО РАН].- Новосибирск, 2009.– 159 с.
- 12 Григорье Д. А. Усовершенствование кобальтовых катализаторов синтеза Фишера-Тропша : автореферат дис. ... кандидата технических наук : 02.00.13, 07.00.10 / Григорьев Дмитрий Александрович; [Место защиты: Уфим. гос. нефтяной техн. ун-т].– Уфа, 2012.– 24 с.
- 13 Технология получения ароматических углеводородов./ Компания группы «ThyssenKrupp Technologies», 04/2006. – 46 с. (www.uhde.ru)
- 14 Соколов В.З., Харлампович Г.Д. Производство и использование ароматических углеводородов – М.: Химия, 1980 – 336 с.
- 15 Пиролиз углеводородного сырья / Мухина Т.Н., Баранов Н.Л., Бабаш С.Е. и др. – М.: Химия, 1987. – 240 с.
- 16 Гайле А.А., Сомов В.Е., Варшавский О.М. Ароматические углеводороды: Выделение, применение, рынок: Справочник.– СПб: Химиздат, 2000. – 544 с.
- 17 Эфрос Л.С., Квитко И.Я. Химия и технология ароматических соединений в задачах и упражнениях. – Л.: Химия, 1971. – 496 с.
- 18 Лисицин В.Н. Химия и технология ароматических соединений. Учебное пособие – Изд-во: ДеЛи плюс. 2014 – 392 с.
- 19 Черножуков Н.И. Технология переработки нефти и газа. Ч. 3-я. Очистка и разделение нефтяного сырья, производство товарных нефтепродуктов./ Под ред. А.А. Гуреева и Б.И. Бондаренко. – 6-е изд., пер и дол. – М.: Химия, 1978. – 424 с.
- 20 Казакова Л.П., Крейн С.Э. Физико-химические основы производства нефтяных масел. – М.: Химия, 1978. – 320 с.

- 21 Фукс И.Г. Свойства, состав и применение пластичных смазок: учеб. пособие для студентов заочного факультета по специальности 0801 - химическая технология переработки нефти и газа/ И.Г. Фукс. – М.: Институт нефтехимической и газовой промышленности им. И.М. Губкина, 1970. – 180 с.
- 22 Ищук Ю.Л. Состав структура и свойства пластичных смазок / Ю. Л. Ищук. – Киев: Наукова думка, 1996. – 514с.
- 23 Сеницын В.В. Пластичные смазки в СССР: Справочник / В. В. Сеницын. - 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1984. – 190с.
- 24 Крахмалев С.И. Пластичные смазки для приборов и регулирующих устройств / С.И. Крахмалев, В.М. Школьников // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний, 2007. №5. – С.5-12.
- 25 Разработка научных основ получения смазок и смазочно-консервационных материалов на базе сырьевых ресурсов Республики Беларусь: Отчет о НИР, ГБ-0996 / ПГУ; Руководитель Сасковец В.В. – Новополоцк, 1996г. – 53с. – № ГР 1996932.
- 26 Гуреев А.А. Производство нефтяных битумов – М.: изд. Нефть и газ, 2007. – 102 с.
- 27 Гун Р.Б. Нефтяные битумы. – М.: Химия, 1989. – 432 с.
- 28 Пиролиз углеводородного сырья: Учебное пособие./Н.Л.Солодова, А.И.Абдуллин. – Казан. гос. технол.ун-т; Казань, 2007.–239 с.
- 29 Гидрокрекинг тяжелых остатков. Публичное акционерное общество «Научно-производственное предприятие НЕФТЕХИМ». Краснодарский край. Россия. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://nefthim.ru/node/189> – Дата доступа: 23.03.2015.
- 30 Gustav Sebor, Josef Blazek, Jaromir Lederer, Martin Bajus. Pyrolysis of high-boiling product fractions from petroleum vacuum distillate hydrocracking.// Fuel Processing Technology V.40, 1994 – p. 49-59.
- 31 Lederer, J., Ohříhka, V., Fulín, P., Sebor, G. and Blazek, J.. A study of industrial pyrolysis of the high-boiling products from hydrocracking of petroleum vacuum distillate.// Fuel Processing Technology V.73 №2,1994 – p. 295-299.
- 32 Изучение продуктов вакуумного блока установки «Висбрекинг тяжелых остатков, термкрекинг нефтяных дистиллятов» и их смесей с целью определения возможности их вовлечения в сырьё процесса пиролиза: Отчет о НИР / УО «ПГУ»; Руководитель работы Ермак А.А.; № ГР 20150531. – Новополоцк, 2015. – 90 с.
- 33 Фамутдинов Р.Н., Дезорцев С.В. Определение качества сырья для высокоиндексных масел из остатка гидрокрекинга// Башкирский химический журнал. 2013. Том 20. № 4, – с. 37-39.
- 34 Патент RU 2 272 068, МПК C10G 67/04. Способ получения веретенного масла, легкого машинного масла и среднего машинного масла из остаточных фракций процесса топливного гидрокрекинга.// Ван Бейнум Йохансен (NL), Гекема Арьен Петер (NL), Полдер Кевин Джон Энтони (FR). Патентообладатель: Шелл Интернешнл Рисерч Маатсхаппий (NL), № 2003122356/04, заявл. 18.12.2001. Опубликовано: 20.03.2006. Бюл. № 8
- 35 Patent US 4851109 A, F02B 3/06, C10G 65/12 Integrated hydroprocessing scheme for production of premium quality distillates and lubricants// Nai Y. Chen, Rene B. LaPierre, Randall D. Partridge, Stephen S. Wong. Mobil Oil Corporation, US 07/192 072, заявл. 09.05.1988, Опубликован: 25.07.1989.
- 36 Разработать технические условия на «Остаток тяжелый гидрокрекинга»: Отчет о НИР/УО «ПГУ»; Руководитель работы Хорошко С.И.; № ГР 20052221. – Новополоцк, 2005. – 13 с.
- 37 Патент BY 11318 C1, МПК C 10M 109/00. Пластичная смазка.// Ермаков С.Ф., Паркалов В.П., Шардин В.А. (BY) и др., № а 20041143, заявл. 06.12.2004. Опубликовано: 30.06.2006.

- 38 Газификация для получения водорода./ Weiss M.M., Heurich H., Roma D., Walter S. // Нефтегазовые технологии, 2014, №8. – с. 69-74.
- 39 Висбрекинг (Обзор по материалам зарубежной периодической печати). – М.: ВНИПИНефть, 1983. – 132 с.
- 40 Пивоварова Н.А., Туманян Б.П., Белинский Б.И. Висбрекинг нефтяного сырья. – Киев.: Техника, 2002. – 64 с.
- 41 Геллер З.И. Мазут как топливо. – М.: Недра, 1965. – 495 с.
- 42 Углубление переработки нефтяного сырья : висбрекинг остатков. / Абросимов А.А., Белоконь Н.Ю., Компанец В.Г., Калошин А.И., Калошин, Мастеркова Т.В. // Химия и технология топлив и масел, 1998. – № 2.– С. 47 - 49.
- 43 Висбрекинг-остатки как компоненты сырья дорожных битумов./ Белоконь Н.Ю., Компанец В.Г., Степанова Т.М., Шабалина Л.Н.// Химия и технология топлив и масел, 2001, № 6.– С.7-10.
- 44 Ишкильдин А.Ф., Александрова С.А., Мингараев С.С. Битумы из концентрированных остатков висбрекинга // Химия и технология топлив и масел, 1997. – № 1. – С. 17.
- 45 Изменение состава и свойств остатка висбрекинга в процессе вакуумной перегонки./ Ковалева И.В., Хорошко С.И., Ткачев С.М., Трофимов С.А., Ермак А.А.// Вестник Полоцкого государственного университета. Серия В. Прикладные науки. №6, 2006, с. 86-88.
- 46 Подготовка сырья битумного производства с использование вакуумного остатка установки висбрекинга./ Евдокимова Н.Г., Грызина Е.В., Ялиева Э.А., Гуреев А.А.// Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело», 2011. – № 5. – с. 323-335.
- 47 Обухова С.А., Давлетшин А.Р., Везиров Р.Р. Роль висбрекинга в углублении переработки нефти на НПЗ топливного профиля // Сб. научных трудов ИП НХП. – 2001.– Вып. XXXIII. – С. 58-62.
- 48 Применение процесса висбрекинга в составе комбинированных схем переработки нефти./ Ахмадова Х.Х., Абдулмежидова З.А., Кадиев Х.М., Сыркин А.М.// Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело», 2011. – №2. – с. 103-113.
- 49 Белоконь Н.Ю., Иноземцев К.А., Кирсанов В.В. О старении окисленных битумов из сырья, содержащего остатки висбрекинга.// Нефтепереработка и нефтехимия, 2005 . – №6. – с. 29-31.
- 50 Кадиев Х.М., Басин М.Б., Светозарова О.И. и др. Закономерности процесса висбрекинга в присутствии активирующих и иницирующих добавок. // Перспективные процессы и катализаторы нефтепереработки и нефтехимии: Сб. научных трудов /ГрозНИИ. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1990.– Вып. 43 – С.84-92
- 51 Теляшев И.Р. Исследование закономерностей процесса взаимодействия тяжелых нефтяных остатков с элементной серой : диссертация ... кандидата технических наук : 05.17.07.– Уфа, 2001.– 100 с.
- 52 Использование нефтяных остатков для производства нефтепродуктов и нефтехимикатов. – М.: ОАО ЦНИИТЭнефтехим, 2003. – 71 с.
- 53 Железко Е., Железко Т., Уралов А. Какие битумы нам нужны? // Автомобильные дороги , 2002. – №6. – С. 12-14.
- 54 Долматов Л.В. Разработка технологии получения нефтяного пека. Автореферат диссертации на соискание ученой степени д.т.н. Уфа, 1994. – 48 с.
- 55 Морозов А.Н., Хайрудинов И.Р., Жирнов Б.С., Фаткуллин М.Р. Методические аспекты исследования процесса получения нефтяной спекающей добавки // Нефтепереработка и нефтехимия, 2006. – № 12. – С. 18 - 20.
- 56 Запылкина В.В., Жирнов Б.С., Хайрудинов И.Р. Зависимость спекаемости нефтяного пека от его группового химического состава.// Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело», 2012. – № 5. – с. 507-513.

- 57 Фаизов М.Х. Расширение ресурсов сырья для производства профилактических смазок и пылесвязывающих веществ с улучшенными эксплуатационными и экологическими свойствами : Дис. ... канд. техн. наук : 05.17.07 : Уфа, 2003. – 168 с.
- 58 Аминова Р.Р., Фаизов М.Х., Ольков П.Л. Новая технология получения профилактических смазок на базе продуктов висбрекинга. // Нефтяные топлива и экология: Матер. 54-й науч.-техн. конф. студентов, аспирантов и молодых учёных УГНТУ. – Уфа, 2003. – С.59.
- 59 Аминова Р.Р., Фаизов М.Х., Ольков П.Л. Новая технология получения профилактических смазок // Наука и образование в нефтегазовом комплексе. Наука – ТЭК: Матер. IV Конгресса нефтегазопромышленников России. – Уфа, 2003. – С.163.
- 60 Пат. № 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 (РФ). – Заявл. 29.10.01; опублик. 27.08.03; Приоритет 29.10.01, бюлл. №24.– С.14.
- 61 Миронова Ж.Л. Разработка профилактической смазки "Ниогрин" на базе продуктов нефтепереработки и нефтехимии: Дис. ... канд. техн. наук: 05.17.07.– Уфа, 2003.– 230с.
- 62 Процесс замедленного коксования и производство нефтяных коксов, специализированных по применению./ Г.Г. Валявин, В.П. Запорин, Р.Г. Габбасов. Т.И. Калимуллин.// Территория нефтегаз, 2011. – №8 – с. 44-48.
- 63 Эйгенсон А.С., Слуцкая С.М., Фрязинов В.В. Перспективы развития производства и применения нефтяного электродного кокса. Сб. трудов Баш НИИ НП, вып. XIII «Проблемы развития производства электродного кокса». Уфа, 1975. – с. 7–13.
- 64 Достижения в производстве и конъюнктура потребления электродного и игольчатого кокса в мировой практике. — М., ОАО ЦНИИТЭнефтехим, 2004. – 231 с.
- 65 Варфоломеев Д.Ф., Стехун А.И., Сырье коксования и эффективность его использования. Тематический обзор.– М., ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ, 1987. – 55 с.
- 66 Валявин Г.Г. Технология промышленного производства нефтяного кокса игольчатой структуры. Производство углеродной продукции. Проблемы обеспечения углеродистым сырьем. Сб. трудов. Вып. I. М., РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2002, – с. 51–61.
- 67 Рабин П.Б., Воробьев Н.И., Сайфуллин Н.Р.. Проблемы кокса для производства графитированных электродов. Сб. трудов. «Современные проблемы производства и эксплуатации графитированных углеродов». Челябинск, 2000. – с. 28–34.
- 68 Кузора И.Е. Эффективность процесса замедленного коксования при многовариантных режимах работы: Дис. ... канд. техн. наук: 05.17.08, 05.17.07 Ангарск, 2007 – 169 с.
- 69 Патент RU 2 469 067 С1, МПК С10В 55/00.Способ получения малосернистого нефтяного кокса.// Тихонов А.А., Хайрудинов И.Р., Теляшев Э.Г., Таушев В.В., Мустафина С.А. (RU). Патентообладатель: Государственное унитарное предприятие Институт нефтехимпереработки Республики Башкортостан (ГУПИХИПРБ) (RU), № 2011139075/04, заявл. 23.09.2011. Опубликовано: 10.12.2012. Бюлл.№34.
- 70 Думский, Ю. В. Химия и технология нефтеполимерных смол: монография / Ю. В. Думский, Б.И. Но, Г. М. Бутов. – М.: Химия, 1999.– 312 с.
- 71 Каталитические способы получения нефтеполимерных смол./ В.Г. Бондалетов, Е.П. Фитерер, Л.И. Бондалетова, С.С. Новиков.// Известия Томского политехнического университета. 2006. Т. 309. № 3. – с. 106-112.
- 72 Определение структуры нефтеполимерных смол, полученных на основе высококипящих фракций жидких продуктов пиролиза./ Бондалетова Л.И., Бондалетов В.Г., Веревкина О.В., Мананкова А.А. // Известия Томского политехнического университета.2007, Т.311. №3.– С. 111-115.

- 73 Разработка рациональных методов получения олигомерных продуктов из жидких продуктов пиролиза установки ЭП-300 ООО «Томскнефтехим»/ Бондалетов В.Г., Приходько С.И., Антонов И.Г., Ермизин К.В., Кузнецов Н.Н., Фитерер Е.П. // Пластические массы. 2004. – №5. – С. 48-50.
- 74 Получение широкого ассортимента углеводородных олигомеров на основе кубовых продуктов колонны К-27 установки ЭП-300. / Ермизин К.В., Бондалетов В.Г., Ляпков А.А., Бондалетова Л.И., Троян А.А., Ионова Е.И., Мананкова А.А., Манжай В.Н. // Химическая промышленность. 2009, Т.86. №6.– С. 35-44.
- 75 Полимерные модификаторы для нефтяного битума из жидких продуктов пиролиза./ Леоненко В.В., Новоселова Л.Ю., Петренко Т.В., Сафонов Г.А. // Нефтепереработка и нефтехимия, 1997. – №11. – С. 27–29.
- 76 Бондалетов В.Г. Комплексная переработка жидких продуктов пиролизных производств этилена и пропилена: диссертация ... доктора технических наук: 02.00.13 / Бондалетов В.Г.; [Место защиты: Ф Г Б ОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»].– Томск, 2014.– 376 с.
- 77 Модифицированные нефтеполимерные смолы как пленкообразующие для ЛКМ./ Бондалетов В.Г., Толмачева В.Я., Фитерер Е.П., Бондалетов О.В. // Лакокрасочные материалы и их применение. 2008. №3. – С. 22-25.
- 78 Бондалетов В.Г., Приходько С.И., Антонов И.Г., Ермизин К.В., Копытов М.А., Кузнецов Н.Н. Окислительная полимеризация высококипящих продуктов пиролиза углеводородного сырья // Пластические массы. 2004. №6. – С. 29-30.
- 79 Синтез и исследование темных нефтеполимерных смол в качестве регуляторов реологических свойств среднепарафинистых нефтей/ Бондалетов В.Г., Копытов М.А., Прозорова И.В., Антонов И.Г., Приходько С.И.// Известия Вузов. Химия и химическая технология. 2004. Т.47. № 8. – С. 110-113.
- 80 Троян А.А., Бондалетов В.Г., Бондалетова Л.И. Озонирование ароматических нефтеполимерных смол. // Известия Томского политехнического университета. 2009. Т. 315. №3.– С. 73-77.
- 81 Исследование модифицированных нефтеполимерных смол в качестве агентов, воздействующих на реологические свойства нефти./ Бондалетова А.В., Бондалетов В.Г., Сутягин В.М., Бондалетова Л.И., Ионова Е.И.// Ползуновский вестник. 2010. №3.– С. 139-143.
- 82 Получение гидроизоляционных мастик на основе нефтяных битумов, модифицированных нефтеполимерными смолами. / Фитерер Е.П., Бондалетов В.Г., Аниканова Л.А., Григорьева М.А., Славгородская О.И.// Лакокрасочные материалы и их применение. 2011.– №1-2.– С. 85-89.
- 83 Жидкие продукты пиролиза углеводородного сырья в синтезе модифицированных нефтеполимерных смол. / Бондалетов В.Г., Бондалетова Л.И., Бондалетов О.В., Синявина Т.В.// Нефтепереработка и нефтехимия. 2012.– №8.– С. 24-28.
- 84 Патент RU 2076875. МПК C08F 240/00. Способ получения нефтеполимерных смол / Бондалетов В.Г., Сухих Г.Л., Кузнецов М.В., Марейчев В.М. (RU). №94043170/04 Заявлено 29.11.1994; Оpubл. 10.04.1997.
- 85 Патент RU 2079514. МПК C08F 240/00. Способ получения нефтеполимерных смол / Сухих Г.Л., Бондалетов В.Г., Марейчев В.М. (RU). №94012404/04, Заявлено 07.04.1994; Оpubл. 20.05.1997.
- 86 Патент RU 2086569. МПК C08F 240/00. Способ получения нефтеполимерных смол / Бондалетов В.Г., Сухих Г.Л. . Кузнецов М.В. (RU). №95105329/04, , Заявлено 07.04.1995; Оpubл. 10.08.1997.
- 87 Патент RU 2109762. МПК C08F 240/00. Способ получения нефтеполимерных смол / Сухих Г.Л., Бондалетов В.Г., Марейчев В.М., Кузнецов М.В., (RU). №94043171/04, Заявлено 29.11.1994; Оpubл. 27.04.1998.

- 88 Патент RU 2118301. МПК C03C1/04. Шихта для изготовления керамического пигмента светло-коричневого цвета./ Седельникова М.Б., Погребенков В.М., Верещагин В.И., Бондалетов В.Г., Сухих Г.Л., Кузнецов М.В. (RU). № 96120647/03, Заявлено 15.10.1996; Оpubл. 27.08.1998.
- 89 Патент RU 2158276. МПК C08F 240/00. Способ получения темных нефтеполимерных смол /Бондалетов В.Г., Приходько С.И., Антонов И.Г., Бондалетова Л.И. (RU). № 99124487/04, Заявлено 22.11.1999; Оpubл. 27.10.2000.
- 90 Патент RU 2158277. МПК C08F 240/00. Способ получения темных нефтеполимерных смол /Бондалетов В.Г., Приходько С.И., Антонов И.Г., Бондалетова Л.И. (RU). №99125503/04, Заявлено 07.12.1999; Оpubл. 27.10.2000.
- 91 Патент RU 2176251. МПК C08F240/00, C08F242/00, C09F7/06. Способ получения пленкообразующего./ Сухов М.С., Бондалетов В.Г., Приходько С.И., Антонов И.Г., Бондалетова Л.И. (RU). №2000126689/04, Заявлено 23.10.2000; Оpubл. 27.11.2001.
- 92 Патент RU 2177483. МПК C08F 240/00. Способ получения нефтеполимерных смол / Бондалетов В.Г., Приходько С.И., Антонов И.Г., Бондалетова Л.И. (RU). № 2001100221/04, Заявлено 03.01.2001; Оpubл. 27.12.2001.
- 93 Патент RU 2184101. МПК C04B41/86, C09D1/00. Шихта для изготовления керамического пигмента синего цвета./ Седельникова М.Б., Погребенков В.М., Верещагин В.И., Бондалетов В.Г., Антонов И.Г., Приходько С.И. (RU). №2000115715/03, Заявлено 15.06.2000; Оpubл. 27.06.2002.
- 94 Патент RU 2185391. МПК C08F240/00, C09F7/06. Способ получения пленкообразующего./ Бондалетов В.Г., Приходько С.И., Антонов И.Г., Бондалетова Л.И. (RU). №2001100220/04, Заявлено 03.01.2001; Оpubл. 20.07.2002.
- 95 Патент RU 2191783. МПК C08F 240/00. Способ получения нефтеполимерных смол / Бондалетов В.Г., Приходько С.И., Антонов И.Г., Бондалетова Л.И., Троян А.А. (RU). №2001115346/04, Заявлено 04.06.2001; Оpubл. 27.10.2002.
- 96 Патент RU 2218358. МПК C08F240/00, C08F6/02, C08F6/08. Способ получения нефтеполимерных смол / Бондалетов В.Г., Приходько С.И., Антонов И.Г., Бондалетова Л.И., Мананкова А.А., Мухина М.О (RU). №2002121545/04, , Заявлено 05.08.2002; Оpubл. 10.12.2003.
- 97 Патент RU 2233846. МПК C08F240/00, C08F6/08. Способ получения нефтеполимерных смол / Бондалетов В.Г., Приходько С.И., Антонов И.Г., Бондалетова Л.И., Фитерер Е.П. (RU) (RU). №2003101483/04, Заявлено 20.01.2003; Оpubл. 10.08.2004.
- 98 Патент RU 2235104. МПК C08F240/00, C08F6/08. Способ получения нефтеполимерных смол / Бондалетов В.Г., Приходько С.И., Антонов И.Г., Бондалетова Л.И., Фитерер Е.П. (RU) (RU). №2003107629/04, Заявлено 20.03.2003; Оpubл. 27.08.2004.
- 99 Патент RU 2242503. МПК C10L1/18. Депрессорная присадка./ Прозорова И.В., Бондалетов В.Г., Копытов М.А., Лоскутова Ю.В., Приходько С.И., Антонов И.Г., Юдина Н.В. (RU). №2003123773/04, Заявлено 28.07.2003; Оpubл. 20.12.2004.
- 100 Патент RU 2249674. МПК E21B37/06. Композиция для ингибирования асфальтосмолопарафиновых отложений./ Прозорова И.В., Бондалетов В.Г., Копытов М.А., Лоскутова Ю.В., Приходько С.И., Антонов И.Г., Юдина Н.В. (RU). №2003136899/03, Заявлено 22.12.2003; Оpubл. 10.04.2005.
- 101 Патент RU 2258079 МПК C10L1/14, C10G75/04. Депрессорная присадка комплексного действия./ Прозорова И.В., Бондалетов В.Г., Копытов М.А., Лоскутова Ю.В., Приходько С.И., Антонов И.Г., Юдина Н.В. (RU). №2004109424/04, Заявлено 29.03.2004; Оpubл. 10.08.2005.
- 102 Патент RU 2261872 МПК C08F242/00, C09F7/064. Способ получения масляно-смоляного пленкообразующего./ Бондалетов В.Г., Приходько С.И., Антонов И.Г.,

- Бондалетова Л.И., Вахрамеева О.В., Фитерер Е.П.(RU). №2004107822/04, Заявлено 16.03.2004; Оpubл. 10.10.2005.
- 103 Патент RU 2265635 МПК C09D191/00. Пленкообразующая композиция./ Бондалетов В.Г., Приходько С.И., Антонов И.Г., Бондалетова Л.И., Вахрамеева О.В. (RU). №2004114653/04, Заявлено 13.05.2004; Оpubл. 10.12.2005.
- 104 Патент RU 2266938 МПК C09D191/00. Пленкообразующая композиция./ Бондалетов В.Г., Приходько С.И., Антонов И.Г., Бондалетова Л.И., Шестакова И.В.(RU). №2004129174/04, Заявлено 04.10.2004; Оpubл. 27.12.2005.
- 105 Патент RU 2285034 МПК C10L1/18 . Депрессорная присадка комплексного действия./ Прозорова И.В., Бондалетов В.Г., Копытов М.А., Лоскутова Ю.В., Приходько С.И., Антонов И.Г., Юдина Н.В. (RU). №2004125001/04, Заявлено 16.08.2004; Оpubл. 10.10.2006.
- 106 Патент RU 2326896. МПК C08F 240/00. Способ получения светлых нефтеполимерных смол /Бондалетов В.Г., Бондалетова Л.И., Мананкова А.А. (RU). №2007114237/04, Заявлено 16.04.2007; Оpubл. 20.06.2008.
- 107 Патент RU 2326916 МПК C09D191/00. Пленкообразующая композиция./ Бондалетов В.Г., Бондалетова Л.И., Вахрамеева О.В. (RU). № 2007114659/04, Заявлено 18.04.2007; Оpubл. 20.06.2008.
- 108 Патент RU 2351613. МПК C08F240/00, C08F6/02. Способ получения нефтеполимерных смол /Бондалетов В.Г., Бондалетова Л.И., Толмачёва В.Я., Фитерер Е.П., Ионова Е.И. (RU). №2007148264/04, Заявлено 24.12.2007; Оpubл. 10.04.2009.
- 109 Патент RU 2359977. МПК C08F240/00. Способ получения модифицированных нефтеполимерных смол /Бондалетов В.Г., Бондалетова Л.И., Фитерер Е.П., Бондалетов О.Г., Акимова Е.В. (RU). №2008119764/04, Заявлено 19.05.2008; Оpubл. 27.06.2009.
- 110 Патент RU 2375380. МПК C08F240/00, C08F6/02. Способ получения нефтеполимерных смол /Бондалетов В.Г., Фитерер Е.П., Бондалетова Л.И., Ионова Е.И., Бондалетов О.Г. (RU). № 2008122648/04, Заявлено 04.06.2008; Оpubл. 10.12.2009.
- 111 Патент RU 2395531. МПК C08F240/00, C08F6/08. Способ получения нефтеполимерных смол /Бондалетов В.Г., Фитерер Е.П., Ионова Е.И., Бондалетов О.Г., Толмачева В.Я. (RU). №2008150973/04, Заявлено 22.12.2008; Оpubл. 27.07.2010.
- 112 Патент RU 2409596. МПК C08F242/00, C09D191/00. Масляно-смоляная композиция. / Бондалетов О.Г., Бондалетова Л.И., Кушнyreва Т.В., Бондалетов В.Г., Лапков А.А. (RU). №2009121060/04, Заявлено 02.06.2009; Оpubл. 20.01.2011.
- 113 Патент RU 2425062. МПК C08F240/00, C08F6/02. Способ получения нефтеполимерных смол / Фитерер Е.П., Бондалетов В.Г., Третьякова Е.В. (RU). №2010107930/04, Заявлено 03.03.2010; Оpubл. 27.07.2011
- 114 Переработка жидких продуктов пиролиза./ Беренц А.Д., Воль-Эпштейн А.Б., Мухина Т.Н., Аврех Г.Л. – М.:Химия, 1985. – 212 с.
- 115 Нефтеполимерные смолы. / Думский Ю.В., Беренц А.Д., Козодой Л.В., Мухина Т.Н. – М.: ЦНИИТЭ нефтехим, 1983. – 54 с.
- 116 Ахмедова Н.Ф., Мамедов С.Э. Комплексная переработка тяжелой смолы пиролиза.// Успехи современного естествознания, 2011. – №7. – с. 74-75.
- 117 Гейле А.А., Сомов В.Е., Варшавский О.М. Ароматические углеводороды: выделение, применение, рынок: Справочник. – СПб: Химиздат, 2000. – 544 с.
- 118 Шведов А.П., Якубовский С.Ф. Технологии синтеза суперпластификаторов на основе нафталиновых соединений.// Вестник Полоцкого государственного университета. Серия Ф., 2008. – №6. – с. 75-78.
- 119 Патент ВУ 5754, МПК C 07C 303/06// C 04B 24/20. Способ получения пластификатора.// Бозылев В.В. (ВУ). Патентообладатель: УО «Полоцкий

- государственный университет», № а 19990295, заявл. 30.03.1999. Опубликовано: 30.12.2003.
- 120 Патент ВУ 12015, МПК С 04В 24/00. Способ получения пластификатора для цементных систем. // Шведов А.П., Якубовский С.Ф., Хоружкин В.В., (ВУ). Патентообладатель: УО «Полоцкий государственный университет», № а 20051301, заявл. 26.12.2005. Опубликовано: 30.08.2007.
- 121 Суербаев Х.А. Технология нефтехимического синтеза: учебное пособие. – Алматы: Кдзак университет, 2011. – 211 с.
- 122 Патент RU 2 054 448, МПК C10 G7/00. Способ получения сырья для производства сажи. // Цеханович М.С., Харламова Н.И., Меренков Ю.А., Лычагин В.И., Давидан Г.М., Горюнов В.С., Надточий В.И. Патентообладатель: Конструкторско-технологический институт технического углерода (RU), № 4904628/04, заявл. 21.01.1991. Опубликовано: 20.02.1996.
- 123 Кемалов А.Ф. Интенсификация производства окисленных битумов и модифицированные битумные материалы на их основе : Дис. ... д-ра техн. наук : 02.00.13 Казань, 2005 – 354 с.
- 124 Сюняев З.И. Производство, облагораживание и применение нефтяного кокса. – М.: Химия, 1973. – 295 с.
- 125 Зольников В.В., Жирнов Б.С., Хайрутдинов И.Р. Получение малосернистого электродного кокса из смесей тяжелой смолы пиролиза и тяжелого газойля каталитического крекинга. // Нефтехимия и нефтепереработка, 2006. – №9. – с. 17-19.
- 126 Красникова О.В. Получение нефтекаменноугольных пеков совместной переработкой каменноугольной смолы и тяжелой смолы пиролиза : диссертация ... кандидата технических наук : 05.17.07 / Красникова Ольга Васильевна; [Место защиты: Уфим. гос. нефтяной техн. ун-т].– Екатеринбург, 2013.– 114 с.
- 127 Андрейков Е.И., Красникова О.В. Термоокисление смесей пиролизного и каменноугольного пеков // Химия твердого топлива. 2006. – №5. – С. 30-39.
- 128 Андрейков Е.И., Красникова О.В., Амосова И.С. Получение нефтекаменноугольных пеков совместной дистилляцией каменноугольной смолы и тяжелой смолы пиролиза. // Кокс и химия. 2010. – № 8. – С.39-46.
- 129 Разработать технические условия, паспорт безопасности на «Смесь ароматических углеводородов C10» и провести государственную гигиеническую регистрацию этого продукта: Отчет о НИР/УО «ПГУ»; Руководитель работы Хорошко С. И.; № ГР 2005401. — Новополоцк, 2005. – 25 с.
- 130 Патент RU 2024470. МПК C07C2/72, C07C15/02, C07C11/113. Способ получения изобутилбензола и 4-метилпентена-1./ Саранди Е.К., Зильбертер С.Л., Рейтман Г.А., Рыжих О.Н., Иванов Е.Г., Аншелес В.Р. (RU). № 4905592/04, Заявлено 25.01.1991; Опул. 15.12.1994.
- 131 Войткевич С. А. 865 душистых веществ для парфюмерии и бытовой химии. – М.: Пищевая промышленность, 1994. – 594 с.
- 132 Хейфиц Л. А., Дашунин В. М. Душистые вещества и другие продукты для парфюмерии. – М.: Химия, 1994. – 256 с.
- 133 Хадарцев А.Ч. Выделение ароматических экстрактов из нефтяных фракций и их использование : диссертация ... кандидата технических наук : 02.00.13.- Санкт-Петербург, 2003.– 149 с.
- 134 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. Том 20. № 4. – с. 32-36.
- 135 Патент RU 2 407 775 МПК C10G 9/00 C10G 7/06 Способ получения котельного топлива.// Князьков А.Л., Никитин А.А., Лагутенко Н.М., Карасев Е.Н., Бубнов М.А.,

- Фролов А.И., Борисанов Д.В. (RU), №2009103942/04, заявл. 05.02.2009. Опубликовано: 27.12.2010. Бюл.№36.
- 136 Патент RU 2 302 447 МПК C10C 3/04 C08L 95/00 Способ получения компаундированного битума.// Питиримов В.С, Резник А.И., Меньшаков А.Л., Нечаев А.Н., Рябов В.Г., Пустынников А.Ю., Ширкунов А.С. (RU), № 2006109413/04, заявл.24.03.2006. Опубликовано: 10.07.2007. Бюл. № 19.
- 137 Патент RU 2237691 МПК C08L 95/00 Способ получения полимер-битумной композиции.// Кузора И.Е., Ёлшин А.И., Микишев В.А., Томин В.П., Кузнецов Ю.П., Денисевич Н.В. (RU), № 2002133510/04, заявл. 10.12.2002. Опубликовано: 10.10.2004.
- 138 Захарченко, П. И. Справочник резинщика. Материалы резинового производства.// П.И. Захарченко, Ф.И. Ящунская, В.Ф. Евстратов, П.Н. Островский – М.: Химия, 1971.– 606 с.
- 139 Солодова Н.И., Фахрутдинов Р.З., Кулезнева О.Б., Кемалов А.Ф. Использование отходов нефтехимических производств для синтеза пластификаторов резиновых смесей // Нефтепереработка и нефтехимия. 1985. – №7. – С. 42.
- 140 Патент RU 2 313 562 МПК C10G 21/22 C08K 11/00 Способ получения пластификатора и пластификатор.// Ходов Н.В., Куимов А.Ф., Долинский Т.И. (RU), № 2006121714/04, заявл. 02.06.2006. Опубликовано: 27.12.2007. Бюл. № 36
- 141 Мыльцын А.В. Совершенствование процессов масляных производств нефтеперерабатывающих заводов на примере ЗАО "Рязанская нефтеперерабатывающая компания": диссертация ... кандидата технических наук: 05.17.08 / Мыльцын Алексей Владимирович; [Место защиты: Уфимский государственный нефтяной технический университет].– Уфа, 2014.– 233 с.
- 142 Патент RU 2 303 522 МПК B27K 3/34 B27K 3/50 Антисептик нефтяной для пропитки древесины – жидкость товарная концентрированная (варианты).// Долматов Л.В., Ахметов А.Ф., Караван С.Н. (RU), № 2006116191/04, заявл. 12.05.2006. Опубликовано: 27.07.2007. Бюл. № 21.
- 143 Максимович Е.С., Сакевич В.Н. Влияние ультразвуковой обработки на свойства эмульсионных смазок для опалубки при производстве сборного и монолитного железобетона.// Вестник Полоцкого государственного университета. Серия F. Строительство. Прикладные науки. Строительные материалы. 2012. – №8. – с. 78-84.
- 144 Абрамзон А.А., Зайченко Л.П., Файнгольд С.П. Поверхностно-активные вещества. Синтез, анализ, свойства, применение // Учеб. пособие для ВУЗов; под ред. А.А. Абрамзона. – Л.: Химия, 1988. – 200 с.
- 145 Шехтер Ю.Н., Крейн С.Э., Тетерина Л.Н. Маслорастворимые поверхностно-активные вещества. М.: Химия, 1978. – 302с.
- 146 Эминбейли Я.И. Маслорастворимые сульфонаты на основе экстрактов селективной очистки масляных фракций: Дисс. кан. тех. наук, МИНХ и ГП имени И.М. Губкина, Москва, 1972. – 128 с.
- 147 Качмар О.С., Бодан А.Н., Качмар Б.В. и др. Углублённое сульфирование нефтяных масел при производстве нефтяных сульфонатов // Химия и технология топлив и масел, 1984,– №9, – с.17-18.
- 148 Синтез и изучение свойств нефтяных сульфонатов / Зайченко Л.П., Варшавский О.М., Хадарцев А.Ч., Залищевский Г.Д. // Сборник научных трудов ООО "КИНЕФ" за 1998-2000 гг. ЦНИИТЭнефтехим. - Москва. 2001. - С.243-258.
- 149 Подлесная Л.А., Шелихов В.В., Желободько В.Ф. и др. Промышленное получение нафтеновых масел из экстрактов фенольной очистки. Пластификаторы и воски. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1978. – С.31-35.
- 150 Исследование физико-химических свойств экстрактов селективной очистки масляных дистиллятов и их смесей с индустриальными маслами./ Бергельсон М.Б., Татур И.Р., Миннебаева Э.Р., Спиркин В.Г.// Труды РГУ НЕФТИ И ГАЗА имени И.М. Губкина. 2014. – № 4 (277).– с. 88-98.

- 151 Сайдахмедов Ш.М., Глаголева О.Ф., Сюняева Р.З., Смирнова Л.А. Интенсификация процесса вакуумной перегонки мазута с помощью ароматических добавок // Нефтепереработка и нефтехимия. 1982. – №7. – С. 3-5.
- 152 Сюняев З.И., Мартиросов В.Р., Туманян Б.П. Перегонка нефтяных остатков в присутствии ароматических концентратов // Нефтепереработка и нефтехимия. 1982.– №4.– С. 3-4.
- 153 Влияние добавок полициклических аренов на прямую перегонку нефти./ А.С. Шариф, А.О. Шрубко, А.И. Юсевич, Е.И. Грушова. //Труды БГТУ. – 2011. – №4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – с. 119-121.
- 154 Гюльмисарян Т.Г., Гилязетдинов Л.П. Сырьё для производства углеродных печных саж. – М.: Химия, 1975. – 160 с.
- 155 Борозняк И.Г. Производство технического углерода. Процессы подготовки и термического разложения сырья. – М.: Химия, 1981. – 228 с.
- 156 Керимов Р.А., Шихализаде П.Д., Салимова Н.А. и др. Вовлечение экстракта селективной очистки масел в сырьё для производства нефтяного кокса. // Нефтепереработка и нефтехимия. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1983. – № 12. – С. 3 - 4.
- 157 Стехун А.И. Переработка асфальтов и экстрактов маслопроизводства процессом коксования. // Нефтепереработка и нефтехимия. – М.: ЦНИИТЭ-нефтехим, 1986. – №2. – С. 8-10.
- 158 Вольф М. Б. Пути получения малосернистого нефтяного кокса из сернистого сырья. Тематический обзор. – М., ЦНИИТЭнефтехим, 1978. – С. 36-64.
- 159 Ван Лицзюнь. Влияние фракционного состава масляных дистиллятов на показатели процессов производства нефтяных масел: диссертация ... кандидата технических наук: 05.17.07.– Уфа, 2002.– 148 с.
- 160 Отманин Г., Гюльмисарян Т.Г. Исследование экстрактов селективной очистки масляных фракций // Наука и технология углеводородов. 2000. – №2. – с. 13-20.
- 161 Султанов Ф.М. Энергосберегающая технология сольвентной деасфальтизации нефтяных остатков: диссертация ... доктора технических наук : 05.17.07 / Султанов Фаиз Минигалеевич; [Место защиты: Уфим. гос. нефтяной техн. ун-т].– Уфа, 2010.– 331 с.
- 162 Поконова Ю.В. Химия высокомолекулярных соединений нефти. – Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1980. – 172 с.
- 163 Поконова Ю.В. Нефтяные остатки.– СПб. Синтез, 2004. – 163 с.
- 164 Бушикри Бубекер. Разработка методов регулирования реологических свойств саженаполнительных растворов высокомолекулярных соединений нефти в минеральном масле : диссертация ... кандидата технических наук : 05.17.07 Москва, 1985.– 157 с.
- 165 Гимаев Р.Н. Теоретические основы производства технического углерода из нефтяного сырья: диссертация доктора технических наук. Уфа: Уфимский нефтяной институт, 1976. – 400 с.
- 166 Химия нефти. Руководство к лабораторным занятиям./И.Н. Дияров, И.Ю. Батуева, А.Н. Садыков, Н.Л. Солодова.– Л.: Химия, 1990. – 240 с.
- 167 Гуревич И.Л. Технология переработки нефти и газа. Часть 1. Общие свойства и первичные методы переработки нефти и газа./ Под ред. А.Г. Сарданашвили и А.И. Скобло. – М.: Химия, 1972. – 360 с.
- 168 Варфоломеев, Д. Ф., Стехун, А. И. Сырьё коксования и эффективность его использования, тематический обзор, Министерство нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности СССР, Центральный научно-исследовательский институт технико-экономических исследований нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности ; [вед. ред., отв. за выпуск Е. В. Лепнина] – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1987 .– 55 с.

- 169 Бикбулатова А.М. Этапы становления и развития отечественного производства нефтяного кокса методом замедленного коксования: На примере Ново-Уфимского НПЗ : диссертация ... кандидата технических наук : 02.00.13, 07.00.10.– Уфа, 2002.– 104 с.
- 170 Патент RU 2179175. МПК C10B55/00. Состав сырья для получения кокса улучшенного качества./ Кузора И.Е., Дошлов О.И., Елшин А.И., Юшинов А.И., Кривых В.А., Моисеев В.М., Лубинский И.В. (RU). № 2000111911/04, Заявлено 12.05.2000; Оpubл. 10.02.2002.