

На правах рукописи



**САЛАМАТОВА ЕЛЕНА ВАЛЕНТИНОВНА**

**ПРЕВРАЩЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ ОКИСЛЕНИИ  
НЕФТЯНЫХ БИТУМОВ**

02.00.13 – Нефтехимия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Санкт – Петербург  
2006

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

- Научный руководитель: – доктор химических наук, профессор  
Потехин Вячеслав Матвеевич
- Официальные оппоненты: – доктор технических наук, профессор  
Гуреев Алексей Андреевич
- кандидат химических наук  
Попов Олег Гаврилович
- Ведущая организация: – ОАО «ВНИИНефтехим», Санкт-Петербург.

Защита состоится «28» апреля 2006 в 10 часов на заседании диссертационного Совета Д 212.230.01 при Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования Санкт-Петербургском государственном технологическом институте (техническом университете).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета).

Отзывы и замечания в одном экземпляре, заверенные печатью, просим направлять по адресу: 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Ученый совет.

Автореферат разослан «24» марта 2006г.

Ученый секретарь диссертационного  
Совета к.х.н., доцент



Громова В.В.

2006А  
7010

### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Нефтяные битумы в дорожном строительстве являются основным вяжущим материалом. В России ежегодно производится до 10 млн. тонн битумов, из них около 70% приходится на долю дорожных. От их качества зависит прочность асфальтобетонного покрытия и срок его работы.

До настоящего времени основным способом получения битумов, в том числе и дорожных, является окисление нефтяных остатков. Однако основной проблемой современного производства окисленных битумов является низкое качество сырья (высокая парафинистость и нестабильность фракционного состава). Считается, что, с одной стороны, парафино-нафтеновая фракция в процессе окисления гудрона не изменяется, при этом повышенное содержание n-парафинов существенно ухудшает реологические свойства окисленных битумов. С другой стороны, без определенного количества масляной фракции, в которой содержатся парафино-нафтеновые и моноциклоароматические соединения, невозможно получить качественные дорожные битумы. При этом практически нет данных о термоокислительных превращениях, в частности парафиновых и алкилароматических углеводородов, в условиях получения окисленных битумов и их старения. Кроме того, отсутствуют надежные теоретические предпосылки прогнозирования свойств окисленных битумов и устойчивости их к старению на основе сведений о качестве сырья, группового и фракционного состава, содержания микропримесей элементов.

Установление закономерностей окисления углеводородов в условиях получения окисленных битумов позволит получать дорожные битумы с заданными техническими характеристиками улучшенного качества соответствующим международным стандартам, а также прогнозировать их срок службы.

**Целью настоящей работы являлось:** изучение превращений парафино-нафтеновой фракции гудронов (представляющую собой смесь n- и изопарафинов C<sub>16</sub> - C<sub>40</sub>, нафтенов и моноциклических ароматических соединений с длинными алкильными заместителями) в условиях получения и старения окисленных битумов. Для этого решались следующие задачи:

- установление путей превращения насыщенных и алкилароматических соединений при температурах:
  - промышленного получения окисленных битумов ( $t_{\text{сред.}} = 245^{\circ}\text{C}$ );
  - определения термостабильности битумов по ГОСТ 18180 ( $t = 163^{\circ}\text{C}$ );
  - максимальной эксплуатации асфальтобетона ( $t = 80^{\circ}\text{C}$ );
- разработка рекомендаций по подготовке сырья и выбора режима окисления для получения битумов улучшенного качества из гудронов западносибирских нефтей с наименьшими затратами.

**Научная новизна.** Впервые на примере октадекана, показано, что в условиях окисления нефтяных остатков (245<sup>0</sup>С) парафиновые углеводороды претерпевают качественные изменения, существенно отличающиеся от окислительных превращений индивидуальных алканов. При этом асфальтены, входящие в состав нефтяных остатков способствуют протеканию процесса

РОС. НАЦИОНАЛ.  
БИБЛИОТЕКА  
С.Петербург  
09 30 6 281

окисления насыщенных углеводородов с образованием алканов с меньшей молекулярной массой и карбонильных соединений (кетонов и альдегидов)

Показано, что окисление алкилбензолов в присутствии асфальтенов протекает с деструкцией алифатических цепей, приводящей к образованию полиароматических соединений, кетонов и альдегидов.

Установлено существенное увеличение скорости окисления нефтяных остатков и старения окисленных битумов с ростом концентрации микропримесей металлов и других элементов.

**Практическая ценность.** Для получения битумов более устойчивых к старению предлагается в технологии обессоливания нефти обеспечить минимальное содержание микропримесей металлов (включая соли натрия) и контроль их содержания в гудроне.

Разработан и апробирован метод экспресс оценки окисляемости гудронов по удельному расходу воздуха (кислорода), который предложено использовать для расчета расхода воздуха на промышленной битумной установке непрерывного действия при получении окисленных битумов с заданной пенетрацией.

Показана возможность использования газометрического метода для экспресс оценки относительной окисляемости сырья для производства битумов.

**Публикации и апробация работы.** По материалам диссертации опубликованы 3 статьи и тезисы 5-ти докладов.

Основные результаты работы докладывались на Всероссийской научно-практической конференции «Нефтепереработка и нефтехимия –2003» (Уфа, 2003), IV Международной конференции «Топливо-энергетический комплекс России: региональные аспекты» (С.-Петербург, 2004) и V Международного форума «Топливо-энергетический комплекс России: региональные аспекты» (С.-Петербург, 2005).

**Объем и структура диссертации.** Диссертация изложена на 143 страницах машинописного текста; состоит из введения, 3 глав и выводов; содержит 19 рисунков. Список литературы включает 148 наименования публикаций. Приложения содержат 16 рисунков и 13 таблиц.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **«Введении»** обоснована актуальность проводимых исследований и сформулирована цель работы.

**Глава 1** посвящена аналитическому обзору по теме диссертации, проведен анализ современных представлений как об окислении нефтяных остатков в битум, так и процессах, происходящих при старении окисленного битума. Особое внимание уделено процессам окисления различных классов органических соединений, входящих в состав высококипящих нефтяных остатков и битумов. Показано, что природа нефтяных остатков и технология получения окисленных битумов, существенно влияют на их состав и свойства. Обсуждены основные тенденции изменения группового состава при окислении нефтяных остатков и влияния парафинов на свойства получаемых

битумов. Отмечена противоречивость литературных данных о процессах, протекающих при получении и старении окисленных битумов. Показана роль окисления в процессе старения битумов. На основе анализа и обобщения литературных источников определены цель и направления исследования.

**Глава 2** содержит описание методик эксперимента. В работе использовался комплекс физико-химических методов анализа: ИК-спектроскопия, хромато-масс-спектрометрия, метод ISP-MS. В качестве объекта исследования выбраны нефтяные остатки и битумы, полученные из западносибирских нефтей, характеристика которых приведена в таблице 1.

Таблица 1

Характеристика исследуемых объектов

Наименование	Температура размягчения по КиШ, °С	Пенетрация при 25°С, дмм	Групповой состав, %			
			Насыщенные	Ароматические	Смолы	Асфальтены
<b>Партия 1</b>						
Гудрон	33,9	348	11,0	63,0	16,0	10,0
Битум (БДУС 70/100)	46,0	81	10,5	42,5	29,0	18,0
<b>Партия 2</b>						
II вак. погон	—	—	40,6	55,6	3,8	—
III вак. погон	—	—	14,3	19,5	55,9	10,3
Гудрон	31,0	350	12,0	58,0	22,0	8,0
Битум (БДУС 70/100)	45,0	76	9,1	45,0	27,0	18,9
<b>Партия 3</b>						
I вак. погон	—	—	52,0	48,0	—	—
II вак. погон	—	—	43,0	56,0	1,0	—
III вак. погон	—	—	14,3	17,2	58,2	10,3
Гудрон	32,0	335	8,5	57,0	22,7	11,8

Линейные алкилбензолы (ЛАБ) производства ООО «КИНЕФ» соответствуют требованиям ТУ 2414-038-04689375-95, по которому содержание ЛАБ с алифатической цепью  $C_{10}$  не более 15%, сумма ЛАБ с алифатической цепью  $C_{10}$ - $C_{11}$  и  $C_{13}$ - $C_{14}$  в пределах 30-55 и 30% соответственно.

Приведено описание лабораторных установок для проведения кинетических исследований.

**Глава 3** посвящена обсуждению полученных экспериментальных данных.

### Преобразования насыщенных и алкилароматических соединений при температурах получения и старения окисленных битумов

В работе для изучения закономерностей превращения парафинонафтеновых и алкилароматических соединений использовали доступные модельные соединения – октадекан, ЛАБ, а также нефтяные остатки (табл.1).

Окисление образцов проводили на лабораторной установке периодического действия. Температура окисления – 245°С (средняя температура получения окисленных битумов), расход воздуха 0,24л/г·ч, давление атмосфер-

ное. Содержание кислорода в отходящих газах измеряли кислородомером «Аудитор-1».

В процессе получения битума кроме окисления идет структурирование системы асфальтенами. С целью моделирования этого процесса к октадекану и ЛАБ добавляли асфальтены, выделенные из гудрона партии 2. Для окисления октадекана взято 8% асфальтенов - это среднее содержание их в гудронах западносибирских нефтей. Кроме того, проводили окисление октадекана с гудроном. Предварительными опытами установлено, что качественные изменения при окислении октадекана с гудроном заметны с соотношения 30:70 соответственно, поэтому такое соотношение было выбрано для проведения эксперимента. Окисление октадекана и его композиций проводили в течение 12 часов. Добавка 8% асфальтенов к ЛАБ привела к сильному структурированию и резкому повышению вязкости композиции, в связи с этим окисление прекращалось. Экспериментально установлено, что добавка асфальтенов в количестве 0,5% даст возможность проводить окисление этой композиции. Окисление ЛАБ и их композиции с асфальтенами проводили в течение 6 часов. Материальный баланс окисления октадекана, ЛАБ и их композиций приведен в таблице 2.

Таблица 2  
Материальный баланс окисления октадекана, ЛАБ и их композиций при 245<sup>0</sup>С  
в расчете на 100г окисляемого образца

Наименование	Композиции					
	1	2	3	4	5	6
	Окта- декан	Окта- декан Асфаль- тены	Окта- декан Гудрон	Гуд- рон	ЛАБ	ЛАБ Асфаль- тены
<i>ПОСТУПИЛО</i>						
Октадекан, г	100,0	92,0	30,0	—	—	—
ЛАБ, г	—	—	—	—	100,0	99,5
Асфальтены, г	—	8,0	—	—	—	0,5
Гудрон, г	—	—	70,0	100,0	—	—
Кислород, г	87,0	87,0	87,0	87,0	43,5	43,5
Всего, г	187,0	187,0	187,0	187,0	143,5	
<i>ПОЛУЧЕНО</i>						
Остаток в реакторе, г	61,9	82,0	95,2	98,5	91,0	85,3
Отогнанная жидкая фа- за, г	10,0	14,8	3,7	0,2	7,5	13,7
<i>Газовая фаза, г:</i>						
Кислород, не вступив- ший в реакцию	76,0	77,7	83,8	84,3	39,3	38,1
Продукты окисления	39,1	12,5	4,3	4,0	5,7	6,4
Всего, г	187,0	187,0	187,0	187,0	143,5	143,5

По данным таблицы 2 наибольшее количество жидкой (отгон) и газовой фазы образуется при окислении композиций 1 и 2. Однако при окислении

композиции 2 резко уменьшается количество газовой фазы (в 3 раза), а содержание жидкой фазы увеличивается в 1,5 раза по сравнению с композицией 1. Можно предположить, что асфальтены направляют процесс в сторону образования большего количества жидкой фазы. При окислении композиций 3 и 4 образуется значительно меньше жидких продуктов и газовой фазы.

Оценку условий окисления на лабораторной установке определяли по изменению пенетрации гудрона во времени. Зависимость пенетрации гудрона от количества вступившего в реакцию кислорода приведена на рисунке 1.

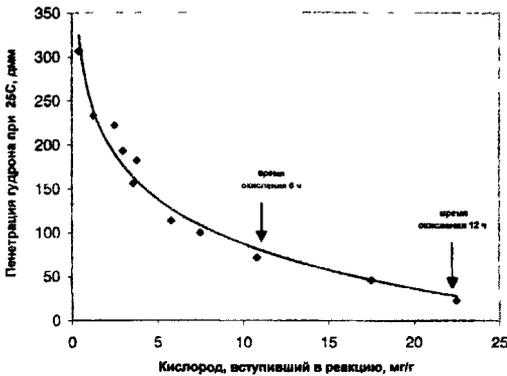


Рис.1— Зависимость пенетрации гудрона (партия 2) от количества кислорода, вступившего в реакцию

Наиболее резкое изменение пенетрации гудрона (рис.1) наблюдается при поглощении кислорода до 10 мг/г. С увеличением количества поглощенного кислорода уменьшается пенетрация гудрона. Так при поглощении кислорода от 2,2 до 5,5 мг/г пенетрация соответствует БДУС 130/200 (по ТУ 0256-096-00151807-97), от 5,5 до 8,5 мг/г — БДУС 100/130, от 8,5 до 12,7 — БДУС 70/100, от 12,7 до 16,8 — БДУС 50/70. Для изменения пенетрации на 1 единицу в пределах

200-130мм необходимо 0,05мг кислорода на 1 грамм гудрона, для 100-130мм — 0,1 мг/г, в пределах 70-100мм — 0,14, для 50-70 мм — 0,21 мг/г. Таким образом, по изменению пенетрации наблюдается 2 этапа окисления гудрона западносибирских нефтей: сначала происходит резкое понижение пенетрации (от 350 до 100 за 6 часов), а затем плавное уменьшение (от 100 до 23).

На основе анализа ИК-спектров установлено, что окисление гудрона при 245°C не идет по пути накопления карбонильных соединений.

Состав продуктов окисления композиций таблицы 2 исследовали методом хромато-масс-спектрометрии. На основании полученных хроматографических данных рассчитан суммарный выход продуктов окисления октадекана, ЛАБ и их композиции с асфальтенами, а также распределение кислорода в продуктах окисления. Данные приведены в таблицах 3 и 4.

Как видно из таблиц 3 и 4, при окислении октадекана и его композиции с 8% асфальтенов кислород на 94,5 и 87,1% соответственно, израсходовался на образование газообразных продуктов, а 5,5 и 12,9% осталось в оксидате. При этом кислород в оксидате, полученном при окислении октадекана (октадекан+асфальтены) соответственно, распределен на образование %: кислот — 13,03 (0), спиртов — 3,58 (6,38), кетонов — 72,96 (53,85), альдегидов — 2,12 (28,92), сложных эфиров — 0,65 (0),  $\gamma$ -лактонов — 7,66 (10,02), фуранов — 0

(0,83). При окислении композиции октадекана с асфальтенами увеличивается количество альдегидов по сравнению с окисленным октадеканом, при этом отсутствуют кислоты и сложные эфиры.

Таблица 3  
Выход продуктов окисления при 245<sup>0</sup>С и распределение кислорода в расчете на 100г окисляемого образца

Наименование	Окта- декан	92%Октадекана 8%Асфальтенов	ЛАБ	99,5%ЛАБ 0,5%Асфа льтенов
<i>Выход продуктов окисления, г</i>				
Продукты окисления (отгон + остаток в реакторе)	16,10	22,00	15,03	14,61
Газообразные продукты окисления	39,10	12,50	5,70	6,40
Всего	55,20	34,50	20,73	21,01
<i>Распределение кислорода в продуктах окисления, г</i>				
Продукты окисления (отгон + остаток в реакторе)	0,61	1,20	0,59	0,55
Газообразные продукты окисления	10,39	8,10	3,61	4,85
Всего	11,00	9,30	4,20	5,40

При окислении ЛАБ (табл. 3 и 4) и их композиций с асфальтенами кислород на 85,9 и 89,8% соответственно, израсходовался на образование газообразных продуктов, а 14,1 и 10,2% осталось в оксидате.

При этом кислород в оксидате, полученном при окислении ЛАБ (ЛАБ + асфальтены) соответственно, распределен на образование %: кислот – 5,13 (0,55), спиртов – 5,13 (2,91), кетонов – 71,75 (79,08), альдегидов – 17,09 (15,82), сложных эфиров – 0,51 (0,91),  $\gamma$ -лактонов – 0,26 (0,55), фуранов – 0,13 (0,18).

По данным таблицы 4 при окислении октадекана с асфальтенами увеличивается количество альдегидов по сравнению с окисленным октадеканом, при этом отсутствуют кислоты и сложные эфиры. При окислении ЛАБ и их композиции с асфальтенами качественный состав оксидата практически один и тот же, но в композиции с асфальтенами больше образуется полициклических продуктов.

Стоит отметить, что качественный состав продуктов окисления композиции октадекана с гудроном (таблица 2, композиция 3) аналогичен композиции октадекана с асфальтенами.

По данным таблицы 4 в процессе окисления композиций образуется большое количество газовой фазы. Методом индикаторных трубок и ИК-Фурье спектроскопией качественно установлено, что в газовой фазе присутствуют низкомолекулярные углеводороды (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), карбонильные соединения, СО, СО<sub>2</sub>, пары воды, а в случае окисления октадекана с асфальтенами и гудроном дополнительно Н<sub>2</sub>S и SO<sub>2</sub>.

Таблица 4

Групповой состав продуктов окисления композиций в расчете на их суммарный выход при 245°C

Наименование	Содержание продуктов окисления, %			
	Октадкан	92%Октадекана 8%Асфальтенов	ЛАБ	99,5% ЛАБ 0,5% Асфальтенов
Алканы	14,00*	28,06*	1,24	0,66
Алкены	0,08	0,18	1,46	1,25
Альдегиды	0,14	7,43	3,79	3,46
Кетоны	13,15	23,55	23,11	24,90
Спирты	0,21	1,98	1,20	0,64
Кислоты	0,28	—	0,45	0,08
Циклоалканы	—	0,51	—	—
Фураны	—	0,18	0,03	0,06
γ-лактоны	0,26	1,36	0,02	0,07
Сложные эфиры	0,04	—	0,12	0,15
Инданы	—	—	—	0,06
Дифенилы	—	—	—	0,08
ЛАБ (alk. менее C <sub>10</sub> )	—	—	6,17	3,23
Нафталины	—	—	0,03	0,38
Дифенилалканы	—	—	0,09	0,42
Не идентифицировано	1,01	0,52	34,79	34,10
Газовая фаза	70,83	36,23	27,50	30,46

\* - с числом углеродных атомов C<sub>6</sub>-C<sub>17</sub>

Стоит отметить, что промышленные отходящие газы с битумной установки ООО «Кинеш» имеют тот же качественный состав, что и при окислении гудрона на лабораторной установке.

В промышленных условиях отгоном при окислении гудрона является черный соляр. Пробу черного соляра, взятого с битумной установки ООО «Кинеш», анализировали методом ИК-Фурье спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии. В ИК-спектре присутствует характерная интенсивная линия карбонильной групп 1720 см<sup>-1</sup>. По данным хромато-масс-спектрометрии обнаружены: нормальные и изоалканы (C<sub>9</sub>-C<sub>21</sub>), нафтены, алкилциклопентаны, алкилциклогексаны, декалины (C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>), алкилбензолы (C<sub>10</sub>-C<sub>19</sub>), инданы, олефины (C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>), алифатические кетоны (C<sub>8</sub>-C<sub>19</sub>) и альдегиды (C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>), алкилбензальдегиды, бензофураны, алкилтиофены и алкилбензотиофены. Таким образом, в черном соляре обнаружены практически все значимые продукты окисления, идентифицированные в отгонах окисленных композиций октадекана и ЛАБ с асфальтенами.

Основными процессами, идущими при окислении масляной фракции, является образование газообразных продуктов, кетонов, альдегидов окислительная деструкция парафинов и алкильных заместителей ароматических соединений (деалкилирование). Специфическое влияние асфальтенов при окислении парафинов проявляется в существенном увеличении концентрации ке-

тонов и альдегидов. При окислении ЛАБ с добавкой 0,5% масс. асфальтенов происходит заметное образование нафталинов, дифенилметанов, дифенилов.

Таким образом, в условиях получения окисленных битумов парафины и алкильные радикалы ароматических соединений нефтяных остатков подвергаются в основном окислительной деструкции с уменьшением молекулярной массы и образованием кетонов и альдегидов. Поэтому суммарное содержание насыщенных соединений в нефтяных остатках и полученных из них окисленных битумов примерно одинаково.

При достижении концентрации смол 20-35% и асфальтенов 18-25% окисленный битум (при выполнении требований ГОСТ) считается пригодным для дорожного строительства. Однако окислительные процессы идут в битумах спонтанно со значительно меньшей скоростью при хранении, транспортировке и т.д. и являются одной из причин старения битума. Поэтому одним из требований ГОСТа является проведение испытаний битумов на термостабильность при 163<sup>0</sup>С в течение 5 часов. Кроме того, отмечается, что значительные изменения битум претерпевает при температурах эксплуатации дорожного покрытия ( $T_{\max}=75-80^{\circ}\text{C}$ ).

Поэтому в работе были проведены эксперименты по окислению композиций октадекана и ЛАБ с асфальтенами при 163<sup>0</sup>С (в течение 5 часов) и 80<sup>0</sup>С (15 часов), расход воздуха 0,22л/г·ч. Материальный баланс окисления композиций приведен в таблицах 5 и 6.

Таблица 5

Материальный баланс окисления композиций при 163<sup>0</sup>С в расчете на 100г окисляемого образца

Наименование	Композиции		Наименование	Композиции	
	Октадекан + Асфальтены	ЛАБ + Асфальтены		Октадекан+Асфальтены	ЛАБ + Асфальтены
<i>ПОСТУПИЛО</i>			<i>ПОЛУЧЕНО</i>		
Октадекан, г	92,00	—	Остаток в реакторе, г	93,15	97,40
ЛАБ, г	—	99,50	Отогнанная жидкая фаза, г	0,40	0,30
Асфальтены, г	8,00	0,50	Газовая фаза, г: - кислород, не вступивший в реакцию	32,50	32,58
Кислород, г	33,00	33,00	- продукты окисления	6,95	2,72
Всего, г	133,0	133,00	Всего, г	133,00	133,00

Таблица 6 – Материальный баланс окисления композиций при 80<sup>0</sup>С (15ч) в расчете на 100 г окисляемого образца

Композиция	Загрузка в реактор, г	Остаток в реакторе, г	Жидкая фаза, г	Газовая фаза (без учета O <sub>2</sub> ), г
Октадекан	92			
Асфальтены	8	96,8	0,2	3,0
ЛАБ	99,5			
Асфальтены	0,5	98,9	0,2	0,9

Жидкую фазу анализировали на хромато-масс-спектрометре. Суммарный состав отогнанных продуктов окисления композиций октадекана и ЛАБ приведен в таблице 7.

Таблица 7  
Групповой состав продуктов окисления композиций отогнанной жидкой фазы в расчете на их суммарный выход (163 и 80<sup>0</sup>С)

Наименование	Содержание продуктов отгона, в композициях, %			
	92% Октадекан 8% Асфальтены		99,5% ЛАБ 0,5% Асфальтены	
	163 <sup>0</sup> С	80 <sup>0</sup> С	163 <sup>0</sup> С	80 <sup>0</sup> С
Алканы (C <sub>9</sub> -C <sub>17</sub> )	69,35	79,02	12,68	48,37
Циклоалканы	2,16	—	2,68	7,01
Альдегиды	1,88	—	1,85	—
Спирты	1,61	—	—	—
Кетоны	—	—	9,29	—
ЛАБ (alk. менее C <sub>10</sub> ) и производные бензола	—	4,75	18,05	23,59
Дифенилы	—	—	9,29	1,04
Дифенилалканы	—	—	32,65	4,15
Алкены	—	0,52	—	0,53
Инданы	—	—	—	0,53
Не идентифицировано	25,00	15,71	13,51	14,78

По данным таблицы 7 при окислении композиции октадекана с асфальтенами при 163 и 80<sup>0</sup>С образуются в основном алканы с меньшим числом углеродных атомов. Причем при 80<sup>0</sup>С доля алканов (C<sub>9</sub>-C<sub>17</sub>) увеличивается, а кислородсодержащие соединения не обнаружены.

В продуктах окисления композиции октадекана при 80<sup>0</sup>С обнаружены следы ароматических соединений, что может быть связано с частичным разрушением надмолекулярной структуры асфальтенов.

В продуктах окисления композиции ЛАБ с асфальтенами при 163<sup>0</sup>С (в отличие от 245<sup>0</sup>С) не обнаружены кислоты, спирты, сложные эфиры, фураны, однако, появляется заметное количество дифенилалканов и дифенилов. Количество образовавшихся алканов при окислении ЛАБ с асфальтенами при 80<sup>0</sup>С в 3,5 раза больше, чем при 163<sup>0</sup>С. В продуктах окисления композиции ЛАБ с асфальтенами при 80<sup>0</sup>С присутствуют следы дифенилов и дифенилалканов, а количество циклоалканов и производных бензола возрастает в 2,5 и 1,3 раза соответственно.

Окисленные композиции (при 245, 163, 80<sup>0</sup>С) исследовали методом ИК-Фурье-спектроскопии. При этом для выделения асфальтенов остатки в реакторах растворяли в гексане (1:40). После осаждения асфальтены отфильтровывали. В ИК-спектрах остатка в реакторе и отгона, полученных при 245<sup>0</sup>С, имеется полоса поглощения, соответствующая карбонильной группе, а в спектрах кубовых остатков, полученных при 163 и 80<sup>0</sup>С, эта полоса отсутствует. Фильтраты после выделения асфальтенов представляют собой исходные соединения (октадекан и ЛАБ), в которых, в пределах точности эксперимента, не удалось обнаружить кислородсодержащие продукты окисления.

Выделенные асфальтены также исследовали методом ИК-Фурье спектроскопии. Только в асфальтенах октадекана, композиции, окисленной при 163<sup>0</sup>С, наблюдается явная слабая полоса поглощения карбонильной группы. ИК-спектры остальных асфальтенов не отличались от ИК-спектров исходных асфальтенов.

Состав газовой фазы, полученный при окислении композиций (163<sup>0</sup>С), анализировали методом ИК-Фурье спектроскопии и индикаторными трубками, при этом определены: монооксид углерода, диоксид углерода, низкомолекулярные углеводороды.

Таким образом, при окислении как насыщенных, так и алкилароматических углеводородов при 163 и 80<sup>0</sup>С в присутствии асфальтенов в основном идет окислительное декарбоксилирование и деструкция соединений, при этом кислород воздуха расходуется преимущественно на образование газовой фазы (паров Н<sub>2</sub>О, СО и СО<sub>2</sub>).

#### Определение скоростей окисления насыщенных, алкилароматических соединений и нефтяных остатков.

При окислении нефтяных остатков ниже 180<sup>0</sup>С образуется малое количество продуктов окисления и наблюдается незначительное изменение концентрации кислорода в отходящих газах лабораторной установки. Поэтому для изучения процесса окисления нефтяных остатков при низких температурах применяли более точный газометрический метод, основанный на определении объема поглощенного кислорода. Этот метод позволяет надежно и быстро определять расход кислорода во времени, а также дает возможность установить зависимость скорости поглощения кислорода от таких факторов как природа окисляемого сырья, температура, вязкость.

Окисление образцов проводили при 110-170<sup>0</sup>С, давление кислорода 1013гПа Экспериментально установлено, что при температуре выше 150<sup>0</sup>С и вязкости ниже 128 сП диффузионные факторы не являются лимитирующими в процессе окисления гудрона, битума и их композиций.

Для установления влияния природы нефтяных остатков на скорость поглощения кислорода были проведены эксперименты по окислению на газометрической установке нефтяных остатков (партия 2), ЛАБ, октадекана. Для моделирования мальтеновой части гудрона был взят II-й вакуумный погон. Результаты приведены в таблице 8.

Таблица 8

Скорости окисления образцов на газометрической установке при 163<sup>0</sup>С

Наименование	Индукц. период, мин	Максимальная скорость окисления, 10 <sup>2</sup> моль/кг·мин	Относительная скорость окисления
Битум	9,1	0,34	0,27
ЛАБ	7,0	0,48	0,39
Гудрон	0,9	0,48	0,39
Октадекан	1,2	1,23	1,00
II вак. погон	27	0,10	0,08
III вак. погон	0,1	0,95	0,77

По данным таблицы 8 скорость окисления гудрона и битума примерно в 2-3 раза, а II-го вакуумного погона в 10 раз меньше, чем у III-го вакуумного погона, то есть реакционная способность сырья, полученного из товарной западносибирской нефти, колеблется в широком диапазоне, что необходимо учитывать при выборе режима получения окисленных битумов.

Нефтяные остатки (партии 2 и 3) окисляли в интервале температур 150 – 167°С. Чувствительность скоростей окисления к изменению температуры ( $W_{167}/W_{150}$ ) изменяется следующим образом:

ПАРТИЯ 2. ЛАБ (7) > октадекан (3) > II вак.погон (2,3) ≈ битум (2,2) > гудрон (1,7) ≈ III вак.погон (1,6)

ПАРТИЯ 3. II вак.погон (6) > I вак.погон (3) > Швак.погон (1,5) > гудрон (1,3).

Таким образом, для исследованных образцов отмечается разная чувствительность к изменению температуры. Можно предположить, что битумы, соответствующие требованиям ГОСТ по термостабильности (163°С), при других температурах могут вести себя аналогичным образом. Это может быть одной из причин того, что при соответствии показателей свойств стандартного дорожного битума требованиям ГОСТ 22245-90 дорожное покрытие подвергается преждевременному старению.

Однако, низкую скорость окисления II-го вакуумного погона, который содержит более 40% насыщенных соединений, невозможно объяснить с точки зрения установленного ряда реакционной способности. Можно предположить, что одной из причин разной реакционной способности нефтяных остатков являются микропримеси металлов и других элементов. Принимая во внимание значительные колебания качественного и количественного состава микропримесей элементов в нефтяных остатках, методом ISP—MS было определено их содержание в выбранных образцах: II-м вакуумном погоне, гудроне, битуме (партия 2), асфальтенах (выделены из гудрона) и в соли, выпаренной из воды установки ЭЛОУ. Суммарное содержание микропримесей элементов (м.д.): во II-ом вакуумном погоне – 644,86; гудроне – 1494,24; битуме – 792; соль – 114739,30; асфальтенах – 4729,30. К основным микропримесям металлов можно отнести Na, Mg, Ca (группа I) и Fe, Ni, Cu, V, Cr, Mn (группа II). Содержание этих металлов в исследованных образцах распределено следующим образом (группа I и II соответственно), м.д.: во II-ом вакуумном погоне – 104,6 и 59,7; гудроне – 305,8 и 284,9; битуме – 10,9 и 270,9; соль – 108000,0 и 851,0; асфальтенах – 1750,0 и 973,0.

Для выяснения влияния микропримесей металлов на скорость окисления нефтяных остатков проведены эксперименты методом добавок. По данным эксперимента добавки солей, выделенных в сухом виде из воды установки ЭЛОУ, существенно ускоряют окисление гудрона, битума и II вакуумного погона. Кроме того, на процесс окисления оказывают влияние не только соли, но и асфальтены. Причем при добавлении асфальтенов скорость окисления нефтяных остатков  $0,44 \cdot 10^{-2}$  –  $0,49 \cdot 10^{-2}$  моль/кг·мин достигается с меньшим суммарным содержанием микропримесей.

Для подтверждения влияния микропримесей металлов на старение битума (партия 2) проводили его окисление с добавками солей металлов (Na, Mg, Ca). Выбор этих солей обусловлен тем, что они в первую очередь вымы-

ваются в процессе обессоливания нефти и могут попадать в гудрон при недостаточной деэмульсации нефти. Окисление проводили на лабораторной установке периодического действия в течение 5 часов при 163°C, расход воздуха 0,22 л/г·ч. Результаты приведены в таблице 9.

Таблица 9

## Окисление битума с добавками солей металлов при 163°C

Композиция		Температура размягчения по КИЩ, °С	Пенетрация при 25°C, дмм
100% Битум	до старения	45	76
	после старения	54	43
99,9% Битума	+0,1% NaCl	54	28
	+0,1% CaCl <sub>2</sub>	53	30
	+0,1% MgCl <sub>2</sub>	56	34

Как видно из таблицы 9, при добавлении 0,1% хлоридов натрия, кальция, магния увеличение температуры размягчения такое же, как у исходного битума. Однако, пенетрация уменьшается более значительно в образцах с добавкой солей. В данном случае уменьшение пенетрации битума практически не зависит от природы металла. Можно ожидать, что большую роль при подготовке сырья для получения качественных окисленных битумов оказывает глубина обессоливания нефти на установке ЭЛОУ.

Для уточнения влияния фракционного состава на скорость окисления нефтяных остатков одной природы были проанализированы образцы партии 3. Образцы были отобраны одновременно на установке АВТ-2 ООО «Кинеш». Данные по суммарному содержанию микропримесей металлов и других элементов и значения скоростей автоокисления при 163°C приведены в таблице 10.

Таблица 10

## Содержание микропримесей металлов и других элементов в нефтяных остатках (партия 3) и скорости их окисления при 163°C

Наименование	I вакуумный погон	II вакуумный погон	III вакуумный погон	гудрон
Температура отбора (Р <sub>от.</sub> =40 мм рт. ст.), °С	180-184	262	328-333	—
Суммарное содержание микропримесей, м.д.:				
в том числе	190,29	300,19	609,70	557,80
- Na, Mg, Ca	20,70	43,10	117,80	99,20
- Fe, Ni, Cu, V, Cr, Mn	87,00	39,20	173,1	117,32
Скорость окисления W <sub>ок</sub> · 10 <sup>2</sup> моль/кг·мин	0,023	0,086	0,939	1,150

По данным таблицы 10 с ростом температуры кипения нефтяных остатков одной разгонки прослеживается увеличение содержания микропримесей элементов от I-го к III-му вакуумному погону и гудрону. С увеличением содержания микропримесей элементов существенно увеличивается скорость окисления вакуумных погонов. Более высокую скорость окисления гудрона

можно объяснить активностью асфальтенов, содержание которых в 2,5 раза больше, чем в третьем вакуумном погоне.

В условиях старения битумов ( $163^{\circ}\text{C}$ ) под действием кислорода воздуха реакционная способность нефтяных остатков зависит от их природы, концентрации асфальтенов и микропримесей металлов и других элементов. Таким образом, для получения битумов устойчивых к старению необходимо вести дополнительно контроль качества гудрона по содержанию микропримесей элементов.

Для установления влияния природы нефтяных остатков на скорость их окисления при температурах, близких к условиям эксплуатации дорожных покрытий ( $70-80^{\circ}\text{C}$ ) были проведены эксперименты по окислению нефтяных остатков (партия 2) на газометрической установке. Считается, что в результате воздействия солнечного излучения, образуются свободные радикалы, которые увеличивают скорость старения дорожных битумов. В проведенных экспериментах в качестве источника свободных радикалов был выбран инициатор — 2,2'-азобисизобутиронитрил (АИБН). Окисление образцов проводили в инертном растворителе — о-дихлорбензоле (о-ДХБ). В таблице 11 приведены скорости окисления 30% растворов нефтяных остатков в зависимости от концентрации инициатора.

Таблица 11

Скорости окисления 30%-ных растворов нефтяных остатков в зависимости от концентрации АИБН, при  $80^{\circ}\text{C}$

Концентрация АИБН, моль/л	Скорость окисления ( $W_{\text{ок}} \cdot 10^5$ ), моль/л·с		
	Гудрон	Битум	II вакуумный погон
0	0,01	0,01	0,004
$2 \cdot 10^{-2}$	0,16	0,34	0,01
$5 \cdot 10^{-2}$	0,47	0,82	0,36
$1 \cdot 10^{-1}$	0,99	1,52	1,09
$2 \cdot 10^{-1}$	2,00	2,98	3,71
$3 \cdot 10^{-1}$	3,00	4,46	6,75

По данным таблицы 11 во всех случаях с увеличением концентрации АИБН скорость окисления нефтяных остатков возрастает. Однако, до концентрации АИБН  $2 \cdot 10^{-2}$  моль/л скорость окисления 30%-го раствора II-го вакуумного погона практически не увеличивается, при дальнейшем увеличении концентрации инициатора — резко возрастает. Так, при повышении концентрации АИБН с  $2 \cdot 10^{-2}$  до  $2 \cdot 10^{-1}$  моль/л скорость окисления 30% раствора II-го вакуумного погона возрастает в 742 раза. Такое поведение II-го вакуумного погона может быть связано с содержанием в нем соединений, являющихся ингибиторами окисления. Поэтому окисление II-го вакуумного погона характеризуется резко выраженным индукционным периодом не только при иницированном окислении ( $80^{\circ}\text{C}$ ), но и при автоокислении ( $163^{\circ}\text{C}$ ). Концентрации инициатора более  $5 \cdot 10^{-2}$  моль/л в растворе II-го вакуумного погона достаточно для интенсивного развития процесса окисления.

По данным таблицы 11 скорость окисления 30% раствора гудрона меньше, чем битума. Вероятно, в процессе получения битума большая часть

природных нефтяных ингибиторов срабатывает, поэтому скорость его окисления в присутствии АИБН изначально выше. Однако, при изменении концентрации АИБН с  $2 \cdot 10^{-2}$  до  $2 \cdot 10^{-1}$  моль/л скорость окисления гудрона увеличивается в 12 раз, а у битума в 8 раз.

Для установления влияния температуры на скорость реакции проведены эксперименты по окислению нефтяных остатков в интервале 70-90°C. Результаты приведены в таблице 12.

Таблица 12

Скорости окисления ( $W$  моль/л·с) 30% растворов образцов при концентрации АИБН  $5 \cdot 10^{-2}$  моль/л

Наименование образцов	Температура, °C				$W_{90}/W_{70}$
	70	80	85	90	
II вак. погон	$1,13 \cdot 10^{-6}$	$3,61 \cdot 10^{-6}$	$5,45 \cdot 10^{-6}$	$2,61 \cdot 10^{-5}$	23
III вак. погон	$1,43 \cdot 10^{-6}$	$5,61 \cdot 10^{-6}$	$7,85 \cdot 10^{-6}$	$1,44 \cdot 10^{-5}$	10
гудрон	$3,43 \cdot 10^{-6}$	$4,71 \cdot 10^{-6}$	$7,25 \cdot 10^{-6}$	$1,61 \cdot 10^{-5}$	5
битум	$4,13 \cdot 10^{-6}$	$0,94 \cdot 10^{-5}$	$1,12 \cdot 10^{-5}$	$1,72 \cdot 10^{-5}$	4
октадекан	$1,35 \cdot 10^{-6}$	$1,24 \cdot 10^{-5}$	$2,16 \cdot 10^{-5}$	$4,07 \cdot 10^{-5}$	30
ЛАБ	$9,45 \cdot 10^{-7}$	$8,68 \cdot 10^{-6}$	$1,51 \cdot 10^{-5}$	$2,05 \cdot 10^{-5}$	22

По данным таблицы 12 изученные образцы по скоростям окисления (реакционной способности) при 70°C располагаются в следующий ряд:

*битум > гудрон > III вакуумный погон > октадекан > II вакуумный погон > ЛАБ.*

При 90°C этот ряд несколько видоизменяется:

*октадекан > II вакуумный погон > ЛАБ > битум > гудрон > III вакуумный погон.*

Из вышеприведенных рядов следует, исследуемые нефтяные остатки имеют разную чувствительность скорости окисления к изменению температуры. При одинаковой концентрации инициатора брутто-энергии активации образцов существенно отличаются. Наибольшую чувствительность скорости окисления к изменению температуры из нефтяных остатков имеют вакуумные погоны, наименьшую – битум.

Таким образом, при низких температурах интенсивность окислительно-старения битумов существенно зависит от их природы, то есть от соотношения влияния инициаторов и природных ингибиторов на процесс окисления.

**Влияние качества сырья, технологического режима на эффективность использования кислорода воздуха и технические характеристики получаемого товарного окисленного битума**

Для сокращения временных затрат и получения оперативной информации о ходе окислительного процесса в режиме реального времени разработана методика по выполнению измерений объемной доли кислорода в отходящих газах производства окисленных битумов. Методика аттестована в соответствии с ГОСТ 8.563-96 Государственным предприятием «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева», свидетельство об аттестации МВИ №242/122-2004.

В течение трех месяцев проводили измерения остаточного кислорода в отходящих газах битумной установки №1 ООО «Киниф». По результатам обработки режимных листов установлено, что с повышением температуры в окислительной колонне в процессе получения битумов, содержание кислорода в отходящих газах уменьшается. При окислении гудронов западносибирских нефтей (с пенетрацией  $\Pi_{25}$  300-380) наблюдается общая тенденция изменения пенетрации битума в зависимости от количества поглощенного кислорода соответствующая графику, построенному по лабораторным данным (рис.1).

В процессе получения окисленных битумов непрерывным способом качество получаемого гудрона (его пенетрация), в зависимости от режима работы АВТ, изменяется в широких пределах. В течение суток пенетрация ( $\Pi_{25}$ ) гудрона может изменяться от 280 до 420. Среднее время пребывания гудрона в окислительной колонне составляет 4-5 часов. Для получения качественного дорожного битума необходимо вести окисление таким образом, чтобы его пенетрация была в заданном интервале.

Предлагается оценивать окисляемость гудрона по значениям коэффициентов  $A$  и  $A_{O_2}$ . Коэффициенты  $A$  и  $A_{O_2}$  — это расход воздуха (кислорода), выраженный в  $m^3$ , необходимый для понижения пенетрации  $1 m^3$  гудрона на единицу.

$$A_{O_2} = Q_{O_2} / (\Pi_{25 \text{ гуд}} - \Pi_{25 \text{ бит}}) \quad (1)$$

$$A = Q / (\Pi_{25 \text{ гуд}} - \Pi_{25 \text{ бит}}) \quad (2)$$

где:  $Q_{O_2}$  и  $Q$  — текущий расход кислорода (воздуха)/сырье,  $m^3$  кислорода (воздуха)/ $m^3$  сырья;  $\Pi_{25 \text{ гуд}}$  — текущая пенетрация гудрона при  $25^{\circ}C$ ;  $\Pi_{25 \text{ бит}}$  — текущая пенетрация битума при  $25^{\circ}C$ .

На расход кислорода существенно влияет качество гудрона. Это влияние можно проследить по изменению значениям коэффициент  $A_{O_2}$ . (рис.2).

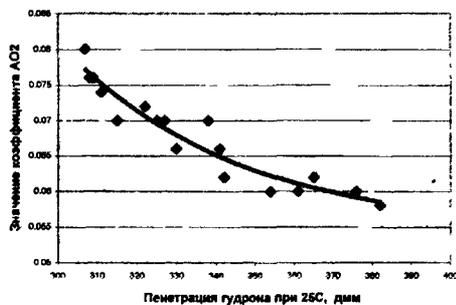


Рис.2 — Зависимость удельного расхода кислорода  $A_{O_2}$  от пенетрации гудрона ( $\Gamma_{\text{колонны}} = 200-210^{\circ}C$ )

Так как в промышленных условиях содержание кислорода в отходящих газах измеряется не более четырех раз в сутки, а расход воздуха контролируется непрерывно, то удобно использовать коэффициент  $A$ . Величина коэффициента  $A$  зависит от содержания кислорода в отходящих газах, которое колеблется в интервале 3-8%. Чем меньше  $A$ , тем эффективнее процесс и меньше кислорода в отходящих газах (таблица 13).

На рис.2 показано, что значение коэффициента  $A_{O_2}$  понижается при увеличении пенетрации гудрона. Чем ниже значение коэффициента  $A_{O_2}$ , тем меньше требуется кислорода для перевода гудрона в битум, и тем эффективнее процесс окисления.

Так как в промышленных условиях содержание кислорода в отходящих газах измеряется не более четырех раз в сутки, а расход воздуха контролируется непрерывно, то удобно использовать коэффициент  $A$ . Величина коэффициента  $A$  зависит от содержания кислорода в отходящих газах, которое колеблется в интервале 3-8%. Чем меньше  $A$ , тем эффективнее процесс и меньше кислорода в отходящих газах (таблица 13).

Таблица 13

Зависимость коэффициента А от пенетрации гудрона и температуры колонны

Температура колонны, °С	Пенетрация (П <sub>25</sub> ) гудрона, дмм					
	290	310	330	350	370	390
200-220	0,43	0,38	0,34	0,32	0,30	0,29
240-250	0,34	0,30	0,26	0,24	0,22	0,21

Таким образом, при получении окисленного дорожного битума из гудрона (с пенетрацией гудрона 350-390) и температуре низа колонны 240-250°С воздух используется наиболее эффективно.

Для получения окисленных битумов с заданной пенетрацией построен ряд номограмм, по которым с учетом текущего значения А рассчитывается требуемый расход воздуха.

Методика выполнения измерений объемной концентрации кислорода в отходящих газах производства окисленных битумов, а также экспресс метод оценки окисляемости гудрона, который рекомендован для расчета расхода воздуха при получении дорожных битумов с узким интервалом пенетрации, внедрены на битумной установке №2 ООО «КИНФФ» (акт внедрения прилагается к диссертации).

Важно отметить, что более 60% окисленных дорожных битумов, получаемых из гудронов западносибирских нефтей, не соответствуют требованиям ГОСТ 22245-90 по пенетрации при 0°С и индексу пенетрации. Природа сырья не позволяет получать дорожные битумы с реологическими свойствами, соответствующими требованиям ГОСТ. Поэтому была сделана попытка выбора критериев качества сырья и глубины окисления для разработки рекомендаций по методу получения битума БДУС 70/100, который соответствовал бы ГОСТ 22245-90.

С ростом пенетрации гудрона повышается индекс пенетрации битума. С возрастанием глубины окисления битума и ростом его температуры размягчения по КиШ увеличивается индекс пенетрации, который достигает уровня -1, что соответствует требованиям ГОСТ.

Таким образом, для обеспечения стабильности свойств и повышения качества дорожного битума необходимо использовать гудрон западносибирских нефтей с пенетрацией 360-390 при этом окислять гудрон следует до температуры размягчения по КиШ 47-49°С и пенетрации 70-80 (с использованием коэффициента А). Кроме того, целесообразно усреднять сырье путем перемешивания в промежуточной емкости. В случае получения сухого гудрона с пенетрацией менее 300, его целесообразно компаундировать с III-м вакуумным погоном для доведения пенетрации композиционного сырья до 360-390.

Выполнение приведенных условий позволит существенно увеличить долю битума БДУС 70/100, по всем параметрам соответствующего требованиям ГОСТ 22245-90, и уменьшить затраты на производство за счет снижения расходов воздуха.

## ВЫВОДЫ

1. Впервые показано, что парафино-нафтеновая фракция гудрона в процессе его окисления претерпевает количественные и качественные изме-

нения. При этом 90-95% кислорода, идущего на ее окисления, выделяется в виде воды и оксидов углерода. Остальная часть, вступившего в реакцию кислорода, распределяется между летучими жидкими продуктами и образующимся битумом в виде различных кислородсодержащих соединений, преимущественно карбонильного типа.

2. Установлено, что при 245<sup>0</sup>С асфальтены специфически влияют на окисление парафино-нафтеновых углеводородов, способствуя образованию жидких летучих продуктов, которые содержат низкомолекулярные алканы, кетоны и альдегиды. Окисление алкилароматических соединений приводит главным образом к образованию низкомолекулярных алкилбензолов, алканов, альдегидов и полициклических продуктов. Большая часть (83-95%) связанного кислорода находится в карбонильных соединениях.

3. Показано, что при 245<sup>0</sup>С добавка асфальтенов к октадекану и ЛАБ значительно меняет выход и состав продуктов окисления в сторону увеличения жидких и уменьшения газообразных продуктов окисления.

4. Учитывая, что в процессе окисления как модельных соединений, так и гудронов образуются алканы с меньшей молекулярной массой, а содержание парафино-нафтеновой фракции в гудроне колеблется от 8 до 15%, то понижение концентрации этой фракции на массу образующегося битума составляет величину около 1%, что лежит в пределах точности анализа группового состава. Поэтому парафино-нафтеновая фракция остается в процессе окисления практически в неизменном количестве.

5. Установлено, что в условиях старения битумов (при 163 и 80<sup>0</sup>С) парафино-нафтеновые и алкилароматические соединения в присутствии асфальтенов подвергаются в основном окислительной деструкции с образованием газообразных продуктов, низкомолекулярных алканов и алкилбензолов.

6. Показано, что скорость окисления вакуумных погонных, гудронов и битумов зависит от содержания микропримесей металлов. Влияние этих микропримесей определяет индивидуальное поведение нефтяных остатков в процессе окисления и старения битумов.

7. Разработан экспресс метод оценки окисляемости гудронов по удельному расходу воздуха (кислорода) необходимого для понижения пенетрации на единицу. Предложенный метод апробирован на ООО «КИНЕФ» и рекомендован для расчета расхода воздуха при получении окисленных битумов с заданной пенетрацией.

**Основное содержание диссертационной работы опубликовано в следующих работах:**

1. Исследование процесса окисления гудрона западносибирских нефтей газометрическим методом/ В.В.Васильев, Е.Е.Никитин, К.А.Карпов, Е.В.Саламатова, В.М.Потехин, О.В.Алексеев // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2002. – №8. – С.13-16.

2. Относительные скорости окисления гудронов/Е.В.Саламатова, В.М.Потехин, В.В.Васильев // Материалы науч.-практ. конф. «Нефтепереработка и нефтехимия -2003», 21 мая 2003 – Уфа: Изд-во ИНХП, 2003. – С.77.

3. Саламатова Е.В., Васильев В.В., Потехин В.М. Определение скоростей автоокисления некоторых углеводородов и нефтяных остатков // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2004. – №8. – С.16-22.

4. Относительные скорости окисления углеводородов и нефтяных остатков/ Е.В.Саламатова, В.В.Васильев, В.М.Потехин // Сб. науч. тр. 4-го Международ. форума «Топливо-энергетический комплекс России: региональные аспекты», 6-9 апреля 2004 – С-Петербург – С.243.

5. Методика определения кислорода в отходящих газах битумных установок непрерывного действия / В.В.Васильев, Е.Е.Никитин, О.Ю.Бегак, Е.В.Саламатова, О.В.Алексеев, А.Г.Бруснин// Сб. науч. тр. 5-го Международ. форума «Топливо-энергетический комплекс России: региональные аспекты», 4-7 апреля 2005 – С-Петербург – С. 170-171.

6. Оценка эффективности работы окислительных колонн битумных установок по содержанию остаточного кислорода в отходящих газах/ В.В.Васильев, Е.Е.Никитин, И.А.Садчиков, Г.Д.Залищевский, О.В.Алексеев, А.Н.Пиденко, Е.В.Саламатова//Сб. науч. тр. 5-го Международ. форума «Топливо-энергетический комплекс России: региональные аспекты», 4-7 апреля 2005 – С-Петербург – С. 171-173.

7. Закономерности окисления насыщенных и алкилароматических соединений в условиях получения окисленных битумов/Е.В.Саламатова, В.М.Потехин, В.В.Васильев, Е. Е.Никитин, В.В.Чернов // Сб. науч. тр. 5-го Международ. форума «Топливо-энергетический комплекс России: региональные аспекты», 4-7 апреля 2005 – С-Петербург – С. 280-281.

8. Комплексный анализ состава и свойств дорожных битумов/В.В.Васильев, Е.Е.Никитин, Е.В.Саламатова, И.А.Садчиков, Г.Д.Залищевский, О.В.Алексеев//Вестник ИНЖЕКОНА. – Сер.: Технические науки. – 2005. –Вып.3, №8. – С.19-27.