

35. Глазко И.Л., Соколов А.Б., Леванова С.В., Тихонова И.А. Изв. Вузов, сер. Химия и химическая технология, 2001, т. 44, вып. 3, с. 68—71.
36. Тихонова И.А. Тез. докл. Всерос. науч. конф. ученых и студентов «Нефтегазовые и химические технологии», 2002, Самара, с. 105.
37. Глазко И.Л., Леванова С.В., Соколов А.Б., Тихонова И.А. Нефтехимия, 2003, т. 43, № 2, с. 158—160.
38. Глазко И.Л., Леванова С.В., Соколов А.Б., Тихонова И.А. Хим. пром-сть, 2002, № 7.
39. Глазко И.Л., Леванова С.В., Кривулин И.К., Сумарченкова И.А. Тез. докл. IX Межд. конф. «Окружающая среда для нас и будущего поколения», 2004, Самара, с. 83.
40. Патент РФ № 2171267, заявл. 15.07.1999, опубл. 27.07.2001.
41. Глазко И.Л. Дисс. ... канд. хим. наук, Самара, 2002.
42. Глазко И.Л., Соколов А.Б., Леванова С.В., Сумарченкова И.А. Изв. Вузов, серия Химия и химическая технология, 2004, т. 47, вып. 1, с. 84—88.
43. Глазко И.Л., Леванова С.В., Сумарченкова И.А. Тез. докл. IX Межд. конф. «Окружающая среда для нас и будущего поколения», 2004, Самара, с. 42.
44. Дринберг С.А., Ицко Э.Ф. Растворители для лакокрасочных материалов. Справочное пособие. Л.: Химия, 1980, 160 с.
45. Сырье и полупродукты для лакокрасочных материалов. Справочное пособие. Под ред. М.М. Гольдберга. М.: Химия, 1978, 512 с.

УДК 661.716

Переработка некондиционных углеводородных фракций в ароматические углеводороды

Ю. В. Будяков, Е. Л. Красных, С. В. Леванова, А. Б. Соколов, В. Е. Морозов

*ЮРИЙ ВЛАДИМИРОВИЧ БУДЯКОВ — начальник установки ООО «Ямбурггаздобыча».
E-mail U.Budyakov@ygd.gazprom.ru.*

ЕВГЕНИЙ ЛЕОНИДОВИЧ КРАСНЫХ — кандидат химических наук, доцент Самарского государственного технического университета. E-mail kinterm@samgtu.ru

СВЕТЛАНА ВАСИЛЬЕВНА ЛЕВАНОВА — заслуженный деятель науки РФ, доктор химических наук, профессор, заведующая кафедрой «Технология органического и нефтехимического синтеза» Самарского государственного технического университета.

АЛЕКСАНДР БОРИСОВИЧ СОКОЛОВ — кандидат химических наук, доцент Самарского государственного технического университета.

ВЛАДИМИР ЕВГЕНЬЕВИЧ МОРОЗОВ — директор проекта «Бензол», ОАО «КуйбышевАзот».

Общая характеристика проблемы

Экономические преобразования и структурная перестройка экономики 90-х годов прошлого века сильнее всего отразились на химической и нефтехимической промышленности. Практически все основные нефтеперерабатывающие заводы оказались в ведении нефтяных компаний и фактически остались без сырья. В 1999 году под эгидой Газпрома была создана новая нефтегазохимическая компания, ставшая «мозговым центром» управления ресурсами углеводородного сырья и организации производства нефтегазохимической продукции [1].

Однако, несмотря на все эти усилия, проблема сырья для химической и нефтехимической отраслей промышленности по-прежнему стоит весьма остро. Эффективным ее решением может стать переработка ранее не использовавшихся или использовавшихся не в полной мере углеводородов, а именно: природного газа, газо-

вых конденсатов, нефтяных шламов и некондиционных углеводородных фракций.

Достоверные запасы природного газа на территории стран СНГ составляют 36% мирового объема, а потенциальные — превышают 40%. Таким образом, природный газ в течение длительного периода мог бы обеспечить потребности национальных экономик стран СНГ. Однако его рынок привязан к существующим системам трубопроводов и имеет строго региональный характер. Переход на природный газ как на ведущий источник энергии невозможен без решения проблемы его оперативной доставки на мировой рынок к потребителям в любой точке земного шара, требуются также эффективные технологии конверсии газа в жидкое топливо и углеводородное сырье [2].

В России основная часть добываемого газа используется в качестве топлива. Объем извлекаемых пропантановых соединений составляет около 36—38% от

возможного, этана — только 5—6%. Кроме того, следует учесть, что в России отсутствует промышленное производство сжиженного природного газа, в то время как его мировой рынок является самым динамично развивающимся рынком углеводородных энергоносителей. Как следствие, в РФ остро стоят задачи развития газопереработки с целью наиболее полного извлечения всех целевых продуктов, входящих в состав природного газа, их комплексного и рационального использования, в том числе переработки газового конденсата, имеющего более высокую рентабельность переработки, чем нефть [3]. По расчетам компании «Royal Dutch/Shell», в 2030 году мировой спрос на сжиженный газ может возрасти в пять раз, а на трубопроводные поставки — всего вдвое. Компания «Gedigas» полагает, что к 2020 году сжиженный природный газ будет занимать 31—37% газового рынка в мире по сравнению с 22,1% в 2001 году. Мировой спрос на сжиженный природный газ растет в среднем на 6—7% в год, и устойчивая тенденция к снижению его себестоимости способствует этому росту.

Важность развития газоперерабатывающих технологий в России объясняется и еще одной причиной. Российские нефтяные компании все чаще стали обращать внимание при нефтедобыче на так называемый газовый фактор (показатель газовых ресурсов нефтяного месторождения). Поскольку доступ к трубопроводам Газпрома для них ограничен, нефтяным компаниям приходится самим решать вопрос о переработке попутных газов. Так, компания «Лукойл» в начале 2003 года подписала соглашение с американской компанией «Syntroleum International» и в рамках этого соглашения изучает возможность строительства двух заводов в Верхнекамье и на Печоре. Планируется, что ежедневно на этих заводах будет производиться 5 тыс. баррелей жидкого топлива [4].

Газодобывающие предприятия сталкиваются с аналогичной проблемой, но только связанной с газовыми конденсатами. Эти предприятия располагают газопроводами для транспортировки газа, но не имеют технологий и оборудования для качественной его переработки. В последнее время основным способом переработки конденсатов на месте их добычи стало получение на их основе моторных топлив. Такая практика особенно целесообразна для отдаленных и труднодоступных регионов.

Среди основных продуктов первичной переработки газовых конденсатов значительное место занимают газоконденсатные дизельные топлива. Эти топлива обладают облегченным фракционным составом, а следовательно, низким содержанием гетероатомных соединений, фактических смол, би- и полициклических ароматических углеводородов, пониженными вязкостью и плотностью. Однако практика применения газоконденсатных дизельных топлив выявила ряд их существенных недостатков по сравнению с нефтяными дизельными топливами: низкое цетановое число, пониженный коэффициент подачи насоса (вследствие утечек), повышенный износ плунжерных пар [5, 6]. Воз-

можным способом улучшения эксплуатационных свойств газоконденсатных топлив является введение в них комплекса присадок [6].

Переработку газовых конденсатов целесообразно осуществлять по топливно-нефтехимической схеме, которая предусматривает несколько вариантов с получением следующих ассортиментов продуктов:

- 1) бензин—авиакеросин — компонент дизельного топлива;
- 2) бензин—авиакеросин — дизельное летнее топливо;
- 3) бензин—дизельное зимнее топливо — компонент дизельного летнего топлива;
- 4) бензин—дизельное летнее топливо;
- 5) бензин—дизельное зимнее топливо;
- 6) бензин—уайт-спирит — дизельное летнее топливо.

Наиболее предпочтительны варианты 4) и 5) с получением бензиновой фракции с температурой конца кипения 140 °С и содержанием серы не более 0,1%(масс.) и фракций 140—320 °С и 140—360 °С с содержанием серы не более 0,5%(масс.), которые служат в качестве зимнего и летнего дизельных топлив, а также фракций, выкипающих при температуре выше 320—350 °С, которые могут использоваться в качестве топочного мазута марки М-100 [7].

Газоконденсатные остатки, по сравнению с нефтяными, содержат значительно меньшее количество смол, асфальтенов и тяжелых металлов. Поэтому высококипящие фракции газовых конденсатов можно рассматривать в качестве перспективного сырья для термokatалитических и гидрогенизационных технологий. Но развитие указанных направлений сдерживают высокие капитальные затраты (от 13 до 30 тыс. долл./м³ сырья), значительный расход топлива (от 300 до 990 МДж/м³ сырья) и электроэнергии (от 44 до 94 кВт·ч/м³ сырья) [8—12].

Анализ свойств газовых конденсатов ряда месторождений России и стран СНГ позволяет считать конденсаты ближайшим сырьевым резервом для производства не только моторных топлив, но и масел, растворителей и различных других востребованных продуктов [13—19].

Еще одним существенным источником сырья для химических производств могут служить некондиционные углеводородные фракции, образующиеся и не используемые далее на химических и нефтеперерабатывающих заводах. В частности, эти побочные углеводородные фракции могут быть переработаны по технологии ароматизации с получением ряда технически ценных продуктов (бензол, толуол, ксилолы и др.).

Анализ рынка бензола и сырьевой базы для его получения

С каждым годом спрос на ароматические углеводороды в России и мире растет, причем в экспоненциальной зависимости (рис. 1). Вместе с тем на российском рынке бензола сложилась напряженная ситуация [20]. Наблюдается значительное сокращение объемов производства бензола при одновременном повышении

спроса на него. Возник огромный дефицит бензола, причем не только на внутреннем рынке, но и на внешнем. Мировая цена бензола в январе 2005 года достигла 730 долл. за тонну, на российском рынке — до 19000 руб. Несмотря на то, что по сравнению со вторым полугодием 2005 года цена бензола снизилась на 300—3000 руб. за тонну, следует ожидать значительного повышения стоимости этого продукта [21].

Необходимо отметить, что дефицит бензола в ближайшем будущем будет только расти, пока отечественные производители моторных топлив не начнут выпускать бензин в соответствии со стандартом «Евро-4», по которому содержание бензола в бензине не должно превышать 1% (в настоящее время содержание бензола достигает 6%).

Таким образом, получение и выделение бензола из различных видов сырья — одна из серьезных задач, стоящих перед предприятиями-потребителями бензола.

В настоящее время промышленное производство ароматических углеводородов в основном базируется на гидропереработке жидких продуктов пиролиза и каталитическом риформинге бензиновых фракций [22, 23].

Однако еще в начале 70-х годов прошлого столетия появились сообщения о возможности осуществления одностадийной каталитической ароматизации низкомолекулярных углеводородов $C_1—C_6$, представляющей большой интерес с точки зрения расширения сырьевой базы. Процесс ароматизации проходит в присутствии различных каталитических систем, причем наиболее эффективными считаются цеолиты второго поколения — пентасилы [24—26]. Применение высококремнеземистых цеолитных катализаторов, отличающихся высокой активностью, легко подвергающихся окислительной регенерации, делает процесс ароматизации низкомолекулярных углеводородов перспективным для про-

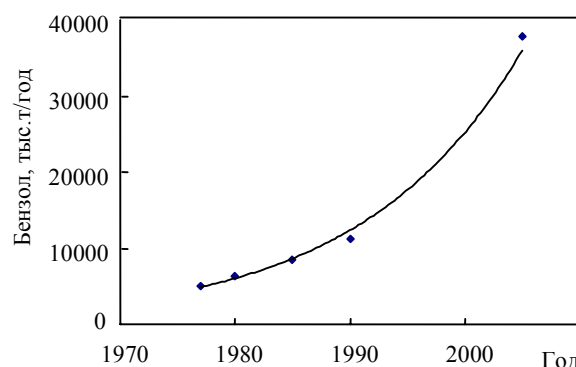


Рис. 1. Мировой спрос на бензол за период 1970—2005 гг.

мышленности.

Сведения о внедрении процессов ароматизации в России и странах СНГ отсутствуют, но известно, что этот процесс осуществлен в Шотландии на установке производительностью 159 тыс. л/сут., а в конце 1999 года в строй вступила еще одна установка производительностью 7314 тыс. л/сут. в Саудовской Аравии. Сравнение основных технико-экономических показателей показывает преимущества процесса ароматизации фракции $C_1—C_6$ по сравнению с каталитическим риформингом [20] (см. таблицу): не требуется предварительной очистки поступающего сырья; процесс протекает при меньшем давлении по сравнению с риформингом; нет необходимости ведения процесса в присутствии водорода; катализатором является высококремнеземистый цеолит, не содержащий драгоценных металлов, что приводит к снижению себестоимости бензола на 5—20%.

Одновременно с недостаточностью сырьевой базы для производства ароматических углеводородов на

Таблица

Технико-экономические показатели процессов каталитического риформинга бензиновых фракций и ароматизации низкомолекулярных углеводородов $C_1—C_6$

Условия и показатели процессов	Каталитический риформинг	Ароматизация углеводородов $C_1—C_6$
Сырье	Бензиновые фракции 62—140 °С	Углеводороды $C_1—C_6$
Требования к качеству сырья	Предварительная очистка от соединений серы (гидроочистка)	Предварительная очистка не требуется
Условия ведения процесса		
температура, °С	450—510	550—620
давление, атм	10—40	1—5
наличие водорода	Присутствует	Отсутствует
активный компонент в катализаторе	Pt на Al_2O_3	Высококремнеземистый цеолит
Приведенные затраты на 1 тонну целевой продукции, у.е.	1,0	0,79
Себестоимость 1 тонны, у.е.		
бензола	1,0	0,82
толуола	1,0	0,86

отечественном рынке нефтехимической продукции сложился профицит углеводородного сырья широкого профиля. Так, выделяющаяся в процессах нефтепереработки прямогонная бензиновая фракция с пределами выкипания 62—85 °С (62—105 °С) в настоящее время не находит должного применения — она не пригодна для получения высокооктанового бензина из-за значительного содержания углеводородов C₅—C₆, наличие которых снижает выход бензина примерно на 7%. Кроме того, бензин, производимый из подобного сырья, содержит большое количество ароматических углеводородов. Между тем анализ данной фракции показывает возможность ее использования для получения бензола и толуола.

На предприятиях по производству капролактама (АО «КуйбышевАзот», АО «Щёкиноазот») образуется значительное количество отхода, так называемого «Масла-Х» (на АО «КуйбышевАзот» свыше 10000 тонн в год), представляющего собой продукты олигомеризации циклогексана. Этот продукт также может быть использован для производства бензола и толуола, при этом выход целевых продуктов достигает 220 кг на тонну исходного сырья [27].

Еще одним сырьевым источником для получения ароматических углеводородов может служить бутанбутиленовая фракция, являющаяся отходом, в частности при производстве синтетического каучука [28]. Использование ее в качестве сырья для пиролиза ограничено из-за содержания бутиленов, наличие которых вызывает повышенное коксообразование в печах пиролиза. В настоящее время эта фракция сжигается.

Итак, ароматизация низкомолекулярных углеводородов, содержащихся в производственных отходах, представляется перспективным процессом, реализация которого в промышленных масштабах сможет восполнить дефицит ароматических углеводородов на российском рынке.

Изучение процесса ароматизации углеводородных отходов нефтехимических производств

Ароматизация бензиновой фракции 62—105 °С

Исследован процесс ароматизации бензиновой фракции 62—105 °С на отечественных алюмоплатиновых катализаторах АП-64 и АП-15 как наиболее доступных. При этом было проведено несколько серий экспериментов для изучения влияния на состав продуктов основных параметров процесса: температуры, давления, объемной скорости подачи сырья, соотношения водород : сырье. Параметры процесса варьировались в следующих пределах: температура 250—450 °С; давление 10—25 атм; объемное соотношение водород : сырье (4,7 : 1)—(6,7 : 1), объемная скорость подачи сырья 1,5—3,5 ч⁻¹.

Влияние температуры на выход бензола представлено на рис. 2. При повышении температуры выход бензола увеличивается, но одновременно резко возрастает выход газообразных продуктов. При проведении процесса на катализаторе АП-15 по сравнению с АП-64 при тех же температурах газообразование почти на 20% ниже, хотя выход бензола остается на том же уровне, 23—27% (масс.). Это позволяет заключить, что процесс ароматизации на катализаторе АП-15 протекает более селективно. Однако для катализатора АП-15 характерно проведение процесса в области более высоких температур, на 40—70 °С выше, чем на катализаторе АП-64. Оптимальные температуры процесса составляют: 340—360 °С для катализатора АП-64 и 395—415 °С для АП-15.

Влияние объемной скорости подачи сырья на состав продуктов ароматизации демонстрирует рис. 3. Объемная скорость подачи сырья оказывает заметное влияние на состав продуктов ароматизации: при ее увеличении до 3 ч⁻¹ наблюдается снижение конверсии исходных углеводородов и, как следствие, уменьшение выхода бензола. Оптимальная скорость подачи сырья 2—2,2 ч⁻¹.

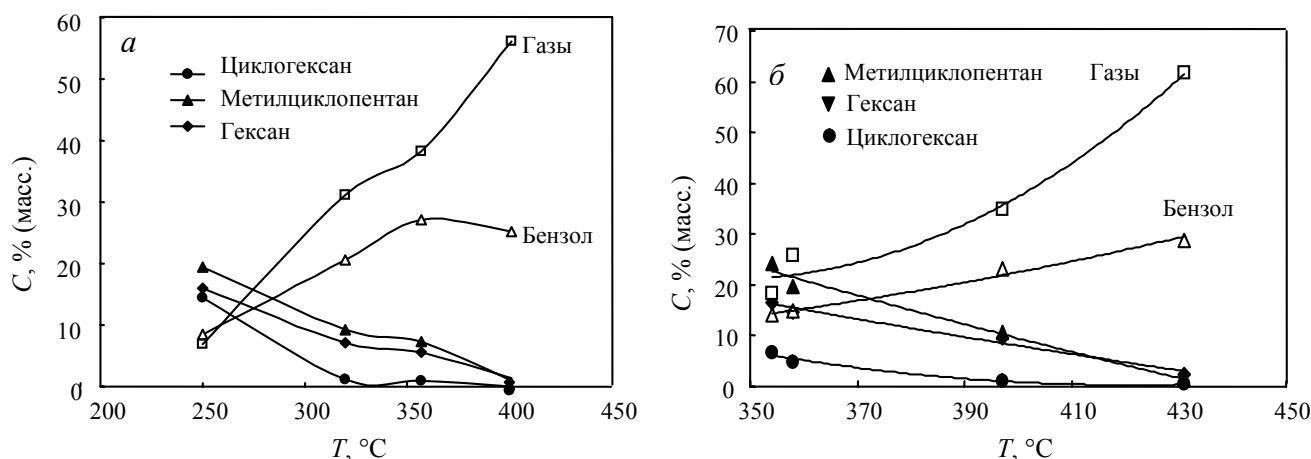


Рис. 2. Температурная зависимость выхода продуктов при ароматизации бензиновой фракции 62—105 °С на катализаторах АП-64 (а) и АП-15 (б).

Условия процесса: давление 15 атм, объемная скорость подачи сырья 2,1 ч⁻¹, соотношение водород : сырье = 4,7 : 1

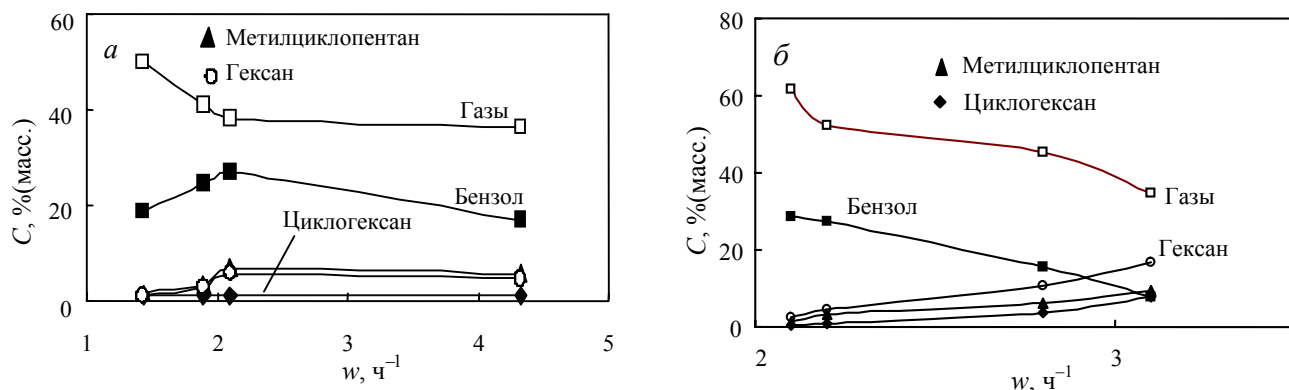


Рис. 3. Зависимость от объемной скорости подачи сырья выхода продуктов при ароматизации бензиновой фракции 62—105 °С на катализаторах АП-64 (а) и АП-15 (б).

Условия процесса: температура 360 °С, давление 15 атм, соотношение водород : сырье = (4—6) : 1

Эксперименты с варьированием давления от 10 до 24 атм показали, что с увеличением давления выход бензола уменьшается (рис. 4). Однако снижение давления ниже 15 атм нежелательно, так как это ведет к быстрому закоксовыванию катализатора, а следовательно, к его частой регенерации, что снижает срок его службы и увеличивает себестоимость продукта.

Таким образом, для проведения процесса ароматизации углеводородной фракции 62—105 °С с целью получения бензола оптимальным является температурный интервал 340—360 °С, если процесс ведется на катализаторе АП-64, и 395—415 °С — на катализаторе АП-15. Изменение соотношения водород : сырье не оказывает значительного влияния на газообразование, хотя имеет место некоторое его снижение при увеличении количества водорода. Оптимальное давление составляет 15 атм.

Ароматизация бутан-бутиленовой фракции

Как известно, реакции дегидроциклизации, протекающие в процессе ароматизации, являются эндотермическими и требуют значительных затрат энергии на

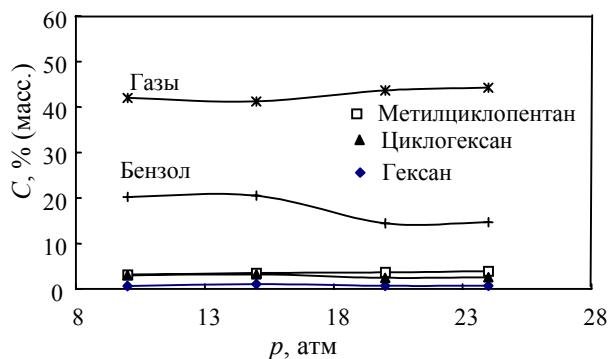


Рис. 4. Зависимость выхода продуктов при ароматизации бензиновой фракции 62—105 °С на катализаторе АП-15.

Условия процесса: температура 360 °С, объемная скорость подачи сырья 2—2,3 ч⁻¹, соотношение водород : сырье = 4,5—6 : 1

поддержание теплового режима, что не может не сказаться на экономической эффективности промышленной установки. Заводам экономически невыгодно строить такие установки для переработки побочных продуктов, поскольку затраты превышают возможные доходы от продажи целевых продуктов — ароматических углеводородов.

Для решения проблемы нами были проведены исследования по окислительной ароматизации бутан-бутиленовой фракции в присутствии воздуха.

Процесс проводили на катализаторе БАК-70 (алюмоцеолитный катализатор, промотированный цинком и фтором) в температурном интервале 250—500 °С. В качестве сырья использовали фракцию состава (% масс.): бутан — 61,4; изобутан — 23,7; бутилены — 5,5; пропилен — 1,9; амилены — 7,5.

Предварительными опытами установлено, что для компенсации теплоты протекающих реакций необходимо поддерживать объемное соотношение углеводородная фракция : воздух, равное 3 : 1. При этом содержание кислорода не будет создавать взрывоопасных ситуаций, энергия затрачивается только на нагрев сырья до нужной температуры. Интересен тот факт, что в продуктах реакции при любом температурном режиме не было обнаружено кислородсодержащих соединений. Это говорит о том, что кислород расходуется только на реакции горения.

Результаты изучения влияния температуры процесса на выход ароматических углеводородов приведены на рис. 5.

В продуктах ароматизации, кроме бензола, толуола и ксилолов, были обнаружены нафталин, α -метилнафталин, индан и другие продукты уплотнения. При более низких температурах образуются метилэтилбензолы. Видно, что с повышением температуры до 370 °С выходы всех ароматических углеводородов увеличиваются, а при более высокой температуре выходы ксилолов, толуола и этилбензола уменьшаются. Это объясняется увеличением доли реакций деалкилирования. С

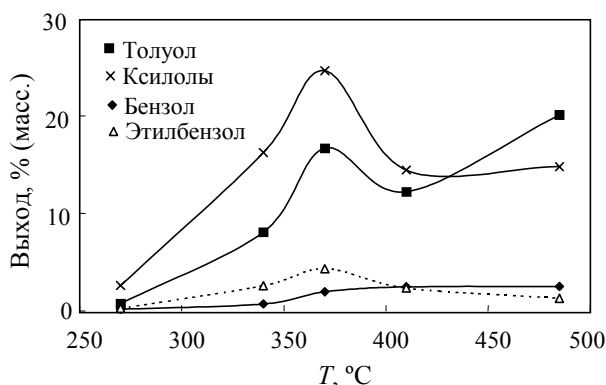


Рис. 5. Зависимость выхода продуктов при ароматизации бутан-бутиленовой фракции от температуры.

Выход продуктов указан в расчете на прореагировавший бутан. При повышении температуры увеличивается также количество продуктов осмоления.

Выводы

1. Переработка некондиционных углеводородных фракций 62—105 °C в бензол возможна, выход бензола достигает 30%. Процесс можно проводить на катализаторах АП-15 и АП-64. Оптимальные условия: температура 340—360 °C для катализатора АП-64, и 395—415 °C для АП-15; объемная скорость подачи сырья 2—2,2 ч⁻¹; давление 15 атм.

2. Ароматизацию бутан-бутиленовой фракции можно проводить при температуре 360—380 °C и объемной скорости подачи сырья 500 ч⁻¹ в присутствии цеолитных катализаторов. Продуктами ароматизации являются в основном ксилолы (до 25%) и толуол (до 17%). Содержание бензола в продуктах реакции невелико и составляет 3%. Смесь ароматических углеводородов можно использовать в качестве высокооктановых добавок к моторным топливам. Для увеличения выхода бензола, очевидно, необходимо использовать смесь углеводородов C₃—C₄.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мазепин Д.А., Мовсумадзе М.Э., Васильев В.А. Нефтепереработка и нефтехимия, 2003, № 3, с. 5—19.
2. Басалов С.Г. Там же, 2004, № 12, с. 11—14.
3. Крутихин М. Газовая альтернатива. Коммерсант-Нефть и газ, 2003, № 154.
4. Игнатов М. Капельки конденсата. Известия, 2003, № 185.
5. Шиняев С.Д., Сулейманов Р.Х., Балюк И.В., Зиазов Р.Н., Ерохин В.М., Воронин В.И. Газовая промышленность, 2003, № 1, с. 66—70.
6. Спиркин В.Г., Бельдий О.М., Ткачев И.И. Нефтепереработка и нефтехимия, 2001, № 12, с. 45—49.
7. Бондаренко В.А., Фот С.А. Вестник ОГУ, 2001, № 3.

8. Мананов Э.М., Ишкильдин А.Ф., Ахметов А.Ф. Химия и технология топлив и масел, 1997, № 5, с. 9—10.
9. Рязанов А.М., Черномырдин В.И., Кисленко Н.Н. Газовая промышленность, 2002, № 12, с. 50—52.
10. Шурупов С.В., Кудрявцев М.А., Лапшин М.П. Научно-технический прогресс в технологии переработки природного газа и конденсата. М.: ВНИИГАЗ, 2003, с. 167—169.
11. Кессель И.Б., Серебровский А.Л., Мирошниченко Д.А. Научно-технический прогресс в технологии переработки природного газа и конденсата. М.: ВНИИГАЗ, 2003, с. 163—166.
12. Тараканов Г.В., Нурмухамедова А.Ф., Сухаева Э.Р. Нефтепереработка и нефтехимия, 2005, № 7, с. 49—54.
13. Андреев О.П., Минигулов Р.Ф., Мазанов С.В., Будяков Ю.В., Красных Е.Л., Леванова С.В., Соколов А.Б., Глазко И.Л. Нефтехимия, 2004, т. 44, № 3, с. 180—184.
14. Красных Е.Л., Соколов А.Б., Леванова С.В., Будяков Ю.В. Межд. конф. «Перспективы развития химии и практического применения алициклических соединений». Самара, 2004, с. 78.
15. Красных Е.Л., Соколов А.Б., Леванова С.В., Будяков Ю.В. VIII Межд. конф. «Окружающая среда для нас и будущих поколений». Самара, 2003, с. 56.
16. Будяков Ю.В., Красных Е.Л., Леванова С.В., Соколов А.Б., Мазанов С.В., Липп С.В. IX Межд. конф. «Окружающая среда для нас и будущих поколений». Самара, 2004, с. 96.
17. Будяков Ю.В., Красных Е.Л., Леванова С.В., Соколов А.Б., Глазко И.Л., Мазанов С.В., Андреев О.П., Салихов З.С., Минигулов Р.Ф. Экология и промышленность России, 2005, № 4, с. 4—7.
18. Будяков Ю.В., Красных Е.Л., Соколов А.Б., Леванова С.В., Липп С.В., Глазко И.Л. Известия ВУЗов. Сер. Химия и химическая технология, 2005, т. 48, № 10, с. 31—33.
19. Липп С.В., Леванова С.В., Красных Е.Л., Дядянина О.В. Межд. конф. Успехи в химии и химической технологии (МКХТ), 2004, Т. XVIII, № 5 (45), с. 16.
20. По данным Интернет-сайта www.rcc.ru.
21. Соколова А., Санкова Ю. The Chemical Journal, 2006, v. 2, p. 43—46.
22. Соколов В.З., Харламович Г.Д. Производство и использование ароматических углеводородов. М.: Химия, 1980, 336 с.
23. Химия нефти и газа. Под ред. В.А. Проскуракова, А.Е. Драбкина. Л.: Химия, 1981, 359 с.
24. Корсаков С.Н. Автореф. дисс. ... канд. хим. наук., УГНТУ, Краснодар, 2004.
25. Ясьян Ю.П., Колесников А.Г., Завалинский Д.В., Завалинская И.С. Журнал управления качеством. Краснодар, 2004, вып. 2.
26. Белоусова О.Ю. Автореф. дисс. ... канд. хим. наук., УГНТУ, Краснодар, 2004.
27. Красных Е.Л., Глазко И.Л., Леванова С.В., Соколов А.Б. Химическая промышленность сегодня, 2003, № 12, с. 9—12.
28. Барышникова Н.А., Леванова С.В., Горбик Н.С., Орлов Ю.Н. Там же, 2004, № 1, с. 23—26.