

**УЛАВЛИВАНИЕ БЕНЗОЛЬНЫХ
УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ КОКСОВОГО
ГАЗА: ТРАДИЦИОННЫЕ И НОВЫЕ
ПОГЛОТИТЕЛИ**

© 2010 Ковалев Е.Т. д.т.н.,
Баников Л.П. к.т.н.,
Тищенко О.В. (УХИН)

Каменноугольное поглотительное масло и нефтяной поглотитель, являющиеся многокомпонентными смесями, традиционно используются для улавливания бензольных углеводородов из коксового газа. В статье обсуждаются перспективы применения биодизельного топлива как абсорбента.



Coal tar oil and petroleum wash oil are the complex mixture normally used as light oil absorbents from coke oven gas. Perspectives of biodiesel as new absorbent for this purpose were discussed in the article.

Ключевые слова: бензольные углеводороды, улавливание, абсорбент, поглотительное масло, соляровое масло, биодизель.

Нефтяное сырье является основным источником получения бензола в мире. Основными процессами получения бензола являются каталитический риформинг, паровой крекинг, гидроалкилирование и диспропорционирование толуола. Доля бензола коксохимического происхождения в мировом производстве составляет приблизительно 6 % [1].

Несмотря на это, предлагаются все новые разработки по совершенствованию процессов улавливания бензольных углеводородов из коксового газа, что, в конечном итоге, предполагает получение чистых продуктов [2, 3]. Совершенствуются также процессы тонкой очистки различных газов от БТК для санитарных целей [4, 5].

Вопреки многочисленным предложениям по использованию различных органических поглотителей для улавливания бензольных углеводородов из коксового газа, распространение нашли два основных абсорбента: каменноугольное поглотительное масло и нефтяное (солярное) масло. Помимо доступности, эти продукты отвечают основным требованиям к поглотителям бензольных углеводородов: хорошо растворяют абсорбат и при подогреве выделяют его, имеют температуру кипения выше температуры отгона сырого бензола, имеют невысокую вязкость и удельный вес, отличный от единицы.

Каменноугольное масло имеет следующие основные преимущества:

- является продуктом собственного производства;
- характеризуется высокой абсорбционной способностью;
- отработанный поглотитель (полимеры) используется в производстве технических масел.

В то же время использование альтернативного поглотителя позволяет:

- функционировать бензольным отделениям, территориально удаленным от смолоперерабатывающих установок;
- не зависеть от чистоты разделения фракций при переработке смолы;
- не зависеть от качества каменноугольной смолы, поставляемой на смолоперерабатывающие установки.

В процессе эксплуатации вязкость каменноугольного масла постепенно повышается; кроме того, оно не может обеспечить высокую степень очистки от нафталина. Нефтяное (солярное) масло более предпочтительно для очистки газа от нафталина и смолистых веществ, но его применение на

коксохимических заводах стран СНГ сдерживается ограниченностью ресурсов.

В настоящее время одним из движущих мотивов усовершенствования процессов очистки газов от бензольных углеводородов является необходимость достижения санитарных норм. Компания Vaport Technologies, Inc. (Техас, Хьюстон) разработала абсорбент на основе метиловых эфиров для улавливания бензола, толуола, ксиола, ароматических и др. углеводородов, причем углеводороды C₃-C₄ не абсорбируются. Абсорбент под торговой маркой "BIOSCRUB X" способен абсорбировать до 99,9 % органических веществ из газового потока, что позволяет применять его для тонкой очистки [6].

Фирмой Uhde заявлен способ извлечения ароматических углеводородов из коксового газа с помощью метилового эфира рапсового масла, т.е. биодизельного топлива (биодизеля) [2, 3]. Основные положения заявки следующие:

- происходит традиционная абсорбция бензольных углеводородов промывкой газа поглотителем и отгонка из поглотителя абсорбата водяным паром;
- температура нагрева биодизеля перед отгонкой составляет до 250 °C;
- температура пара, подаваемого в бензольную колонну, должна быть выше 150 °C.

Так как при анализе режима работы бензольного отделения на солярном и биодизельном поглотителе имеются определенные аналогии, рассмотрим основные преимущества и недостатки применения традиционных поглотителей.

Преимущество каменноугольного поглотителя заключается в его доступности, однако из-за повышения вязкости в процессе эксплуатации, потерь (в том числе из-за повышенного содержания нафталина) и ценовых соотношений (зависящих от тенденций процессов переработки каменноугольной смолы) в ряде случаев предпочтение может быть отдано нефтяному поглотителю [7]. Широкая практика использования нефтяного поглотителя в США объясняется наличием и дешевизной нефтяного масла. Соотношение «жидкость / газ» изменяется в зависимости от конструкции оборудования и содержания сырого бензола в поступающем газе и составляет ~ 1,6-2,5 дм³/м³ при температуре коксового газа перед абсорбцией от 15 °C и температуре масла перед абсорбцией от 17 °C [8]. Согласно ПТЭ, на отечественных установках по улавливанию бензола

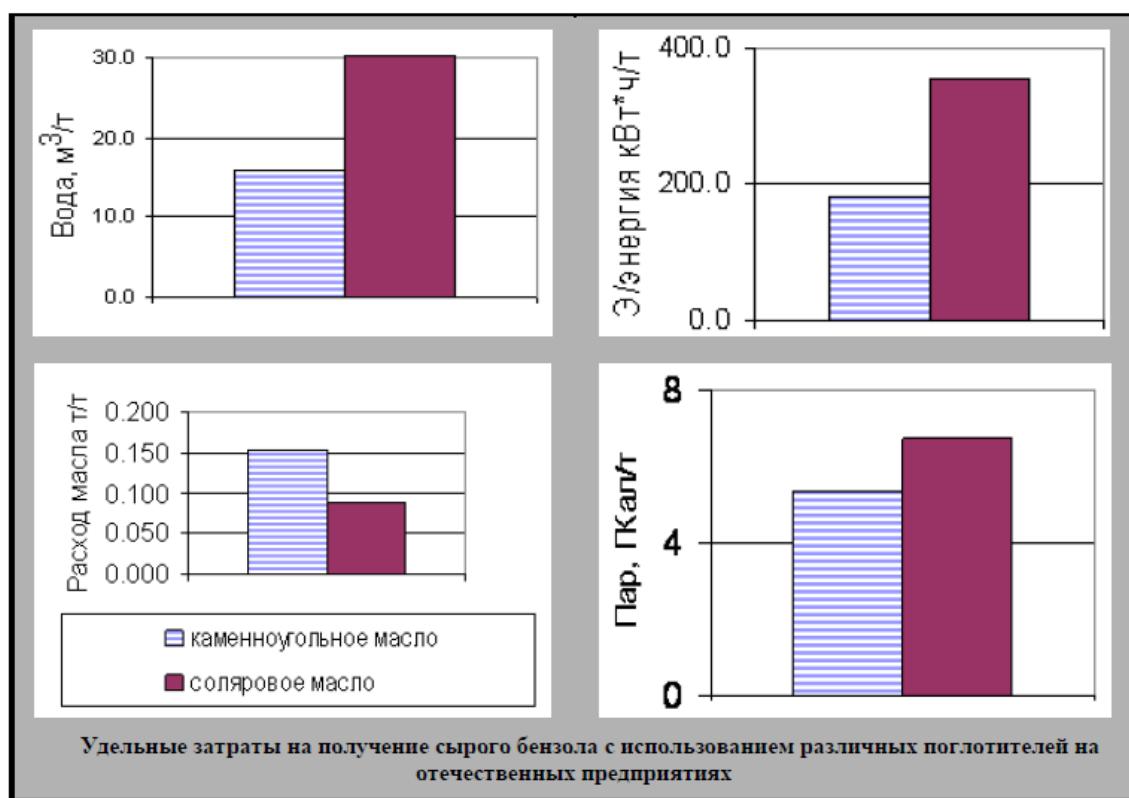
температура коксового газа при работе скрубберов на каменноугольном поглотителе должна быть выше 20 °C [9]. В связи с этим, применение захоложенного цикла в аппаратах конечного охлаждения с использованием каменноугольного поглотителя в бензольно-скрубберном отделении затрудняется. В этом случае определенное преимущество имеет нефтяной поглотитель.

В начале 90^х годов в СССР нефтяной поглотитель (ГОСТ 4540-80) применялся на 6^{мн} коксохимических заводах, в том числе на Баглейском и Горловском. Применение нефтяного поглотителя было связано с дефицитом каменноугольного поглотительного масла и с необходимостью очистки газа от нафталина и смолистых веществ перед его последующим использованием для обогрева коксовых печей или на азотнотуковых заводах [10]. В связи с истощением ресурса некоторых азербайджанских нефтей производство солярового масла было прекращено, и впоследствии КХП, использовавшие нефтяной поглотитель, перешли на депарафинированную целевую фракцию Московского НПЗ. В настоящее время предприятия Украины используют исключительно каменноугольный поглотитель.

При выборе солярового поглотителя руководствуются его устойчивостью к окислению, уплотнению и осадкообразованию. Соляровое масло менее подвержено изменению физико-химических свойств, так как каменноугольное масло лучше абсорбирует агрессивные вещества из газа.

В процессе работы на соляровом масле также образуются полимеры, которые, в отличие от каменноугольного аналога, не растворяются, а выпадают в осадок, образуя так называемый шлам. Последний оседает на насадке, в теплообменной и дистилляционной аппаратуре. Наличие шлама в масле способствует образованию весьма стойкой эмульсии с водой, для разрушения которой требуются деэмульсаторы, в которых осуществляется нагрев эмульсии до 70-80 °C и отстаивание [11].

В то же время соляровое масло обладает более высокой температурой кипения, поэтому его потери при улавливании и отгонке бензола меньше. Потери поглотителя с обратным газом, по данным Коуля [7], составляют 1,9 г/м³ для каменноугольного и 1,75 г/м³ для нефтяного масел; более низкие абсорбционные свойства солярового масла связывают с более высокой молекулярной массой.



Оценивая недостатки эксплуатации каменноугольного поглотителя, следует отметить, что он применяется лишь в насадочных скрубберах. Недавние проекты промывных скрубберов с применением нефтяного поглотителя в США выполнены в безнасадочном варианте. Контакт между газом и маслом обеспечивается с применением единых конических распылителей, расположенных на трех или четырех различных уровнях аппарата [8].

На рисунке показаны удельные затраты на производство сырого бензола (данные прошлых лет) для Баглайского коксохимического завода и за этот же период в среднем по трем украинским предприятиям, использующим каменноугольный поглотитель.

Как видно из рисунка, фактические эксплуатационные затраты по потреблению пара при работе на

соляром поглотителе выше в 1,25 раза. Согласно [12, 13] более высокий расход пара для солярного масла в бензольной колонне компенсируется меньшим расходом пара на подогрев масла (табл. 1).

Фактические затраты по возмещению потерь абсорбента на каменноугольном поглотителе выше в 1,73 раза. Остаточное содержание бензольных углеводородов в обратном коксовом газе при использовании солярного поглотителя составляло менее 2 г/м³, а на каменноугольном поглотителе – 2-3 г/м³ за аналогичный период работы. Плотность орошения составляла соответственно 2,1 дм³/м³ и 1,5-1,7 дм³/м³. Насыщение и дебензинизация составляли соответственно 1,8 % и 0,25 % для солярного и 2-3 % и 0,3-0,4 % для каменноугольного масла.

Таблица 1

Различия при работе на соляровом и каменноугольном поглотителях

| Показатели | Каменноугольное поглотительное масло | Соляровое масло |
|---|--------------------------------------|-----------------|
| Температура после паровых подогревателей, °С | 130-165 | 125-135 |
| Поверхность нагрева паровых подогревателей на 1 м ³ /ч масла, м ² | 1,7-2,0 | 1,2-1,5 |
| Расход пара в паровых подогревателях, кг/м ³ масла | 25-40 | 20-30 |
| Расход острого пара в бензольной колонне, кг/м ³ масла | 40-55 | 45-60 |
| Массовое насыщение бензольными углеводородами, % | 2,5 | 2,0 |
| Массовая доля бензольных углеводородов в масле дебензине, % | <0,4 | <0,2 |
| Абсорбционная емкость, г/100 г | 3,95 | 2,9 |
| Молекулярный вес поглотительного масла | 180 | 240 |
| Удельный вес масла, г/см ³ | 1,06-1,08 | 0,89 |
| Вязкость при 25 °С, Э | 2,0 | - |
| Вязкость при 50 °С, Э | - | 1,25-1,50 |

Таким образом, каменноугольное поглотительное масло, несмотря на более высокую абсорбционную емкость, характеризуется склонностью к полимеризации, что требует более частого его обновления в цикле.

Кроме вышеперечисленного, решение о выборе типа поглотительного масла должно определяться конкретным соотношением цен на поглотители.

Множественность критериев в выборе оптимального поглотителя бензольных углеводородов стимулировала поиск нетрадиционных абсорбентов.

Ранее УХИном был проведен комплекс исследований, в том числе в промышленных условиях, по выбору оптимального состава и технических характеристик каменноугольного масла высокого качества [14-16]. Для полного и квалифицированного использования ресурсов метилнафталинов каменноугольной смолы предложено совместно пере-

рабатывать широкую поглотительную фракцию и сольвент-нафту. Наибольший показатель абсорбционной способности и наименьшая величина вязкости масла достигаются при массовой доле в нем метилнафталинов более 30 % и высококипящих компонентов масла – менее 25 %. Однако и этому абсорбенту присущи ранее отмеченные недостатки, и его применение оправдано лишь на заводах, имеющих свои смолоперерабатывающие цеха.

По Авторскому свидетельству СССР № 242848 для поглощения бензольных углеводородов предложено применять кубовые остатки ректификации сырого бензола. Для поглощения ароматических углеводородов из коксового газа также предложено использовать нефтяную фракцию, выкипающую в интервале 250-360 °С, отбираемую с верха вакуумной колонны при перегонке малопарафинистой нефти, имеющей вязкость при 50 °С на уровне 3,5-6,4 мм²/с и

температуру вспышки не менее 130 °С. Технический результат – снижение шламообразования, повышение поглотительной способности по отношению к ароматическим углеводородам. В циркулирующем масле количество шлама находилось в пределах 7 мг/л, абсорбционная способность масла составила 3,5 [17]. Несмотря на значительные улучшения показателей, температура начала кипения предложенного поглотителя не превышает аналогичный показатель для солярного масла, что может привести к потере части абсорбента с сырьем бензолом.

Для абсорбции бензола предлагались полиоксикалены гликоля (полиэтиленгликоль) с монозифирной группой (молекулярная масса от 250 до 1000) с массовой долей воды 1-10% [18].

По нашему мнению, заслуживает особого внимания вопрос использования биодизеля для тонкой очистки коксового газа от нафталина и бензольных углево-

дородов. Имеющиеся избытки коксового газа широко используются для производства электроэнергии, пара, метанола и в других направлениях. В этой связи актуальны вопросы доочистки газа прежде всего от ароматических углеводородов.

В табл. 2 приведены требования к качеству газа при эксплуатации газовых двигателей, предъявляемые фирмой Deutz при производстве электроэнергии [19]. Как следует из приведенных данных, одна из наибольших проблем очистки обратного коксового газа заключается в повышении глубины очистки от бензольных углеводородов (показатель «содержание масел C₅-C₁₀») до 1,44 г/м³ при норме ПТЭ не более 3 г/м³. В практике использования каменноугольных и нефтяных поглотителей по традиционной технологии стабильная очистка от бензольных углеводородов до 1,44 г/м³ не достигалась.

Таблица 2

Требования к коксовому газу при эксплуатации газотурбинных двигателей фирмы Deutz

| Компонент | Требования Deutz Power Systems GmbH, мг/10 кВт·ч | Соответствующее содержание в коксовом газе (в пересчете для одной из установок), мг/м ³ |
|---------------------------------------|--|--|
| Общая сера | 2200 | 1056 |
| Сероводород | 0,15*) | 1093 |
| Хлор | 100 | 48 |
| Фтор | 50 | 24 |
| Хлор+Фтор | 100 | 48 |
| Аммиак | 30 | 14,4 |
| Кремний | 20 | 9,6 |
| Пыль | 10 | 4,8 |
| Крупность пыли, мкм | 3-10 | |
| Масла C ₅ -C ₁₀ | 3000 | 1440 |
| Масла C ₁₀₊ | 250 | 120 |
| Относительная влажность, % | 80 | |

*) в % по объему / 10 кВт·ч

Поэтому применение новых эффективных поглотителей для абсорбции бензольных углеводородов весьма актуально, если решаются задачи по уменьшению затрат на восполнение потерь поглотителя и по увеличению глубины очистки. Применение биодизельного топлива должно позволить достичь высокой степени очистки, так как биодизель обладает целым рядом преимуществ. Например, в отличие от солярного масла, продукт не является сложной смесью углеводородов, характеризуется температурой кипения в пределах 330-357 °С (для различных сортов), перегоняется в узком интервале температур, имеет низкие значения содержания серы, йодного числа, окислительной способности.

В настоящее время на Украине построено 14 крупных биодизельных заводов, общей мощностью 300 тыс. т биодизеля в год. На государственном уровне

поддерживается программа развития производства биотоплива, в соответствии с которой Украина в 2010 г. должна производить и потреблять более 520 тыс. т биодизельного топлива [20].

Биодизельное топливо – это экологически чистый вид биотоплива, получаемый из жиров растительного и животного происхождения и используемый для замены нефтяного дизельного топлива. Некоторые свойства биодизеля определяются свойствами растительных масел. Так, состав жирных кислот определяет окислительную стабильность, удельный вес и дистилляционные характеристики. Масла с высоким содержанием ненасыщенных кислот более подвержены окислению и образованию осадка при долгом хранении. Наименования, свойства кислот и метиловых эфиров – составляющих биодизеля – приведены в табл. 3.

Таблица 3

Жирные кислоты и метиловые эфиры

| Кислота | Мол. масса | Метиловый эфир | Мол. масса | Температура плавления, °C | Температура кипения, °C |
|---------------|------------|----------------|------------|---------------------------|-------------------------|
| Каприловая | 144,22 | каприлат | 158,24 | - | 193,0 |
| Каприновая | 172,27 | капринат | 186,3 | - | 224,0 |
| Лауриновая | 200,32 | лаурат | 214,35 | 5,0 | 266,0 |
| Миристиновая | 228,38 | миристат | 242,1 | 18,5 | 295,0 |
| Пальмитиновая | 256,43 | пальмитат | 270,46 | 30,5 | 418,0 |
| Стеариновая | 284,48 | стеарат | 298,51 | 39,1 | 443,0 |
| Олеиновая | 282,47 | олеат | 296,49 | -20,0 | 218,5 |
| Линолевая | 280,45 | линолеат | 294,48 | -35,0 | 215,0 |
| Линоленовая | 278,44 | линоленат | 292,46 | -57,0 | 109,0 |
| Эруковая | 338,58 | эрукат | 352,60 | - | 222,0 |

С химической точки зрения биодизельное топливо представляет собой смесь метиловых или этиловых эфиров, насыщенных и ненасыщенных жирных кислот. Наиболее часто встречаются следующие аббревиатуры, обозначающие биодизель: FAME (fatty acid methyl ester) – метиловый эфир жирных кислот и RME (rapeseed methyl ester) – метиловый эфир рапсового масла. Для улавливания бензольных углеводородов немецкими исследователями использовался образец биодизеля RME.

Динамика мирового производства биодизельного топлива позволяет предположить, что этот поглотитель будет доступен для применения в качестве абсорбента, так как его цена должна конкурировать с ценами на нефтяные продукты.

Таблица 4

Элементный состав дизельного и биодизельного топлива

| Массовая доля, % | Биодизель | Дизельное топливо |
|------------------|-----------|-------------------|
| C | 76,9 | 83,4 |
| H | 13,7 | 14,6 |
| N | 0,0 | 0,0 |
| S | 0,0 | 0,0 |
| O | 9,4 | 2,0 |

В основе технологии получения биодизельного топлива лежит реакция переэтерификации растительного или животного жира с метанолом в присутствии катализатора (обычно NaOH или KOH). В результате реакции разрушаются разветвленные молекулы триглицеридов и образуются компактные линейные молекулы метиловых эфиров жирных кислот. Поэтому вязкость получаемого продукта существенно снижается и увеличивается относительная летучесть, что и позволяет использовать продукт в качестве топлива. Компоненты перемешиваются (прибли-

зительно в течение 5-10 мин) при поддержании температуры 60-70 °C. После 30-45 мин реакция заканчивается, и продукты разделяются отстаиванием на две фазы: верхняя – продукт (биодизель), нижняя часть – глицерин и примеси. Следы метанола, катализаторов и свободных жирных кислот могут быть выделены из глицерина в 1-2 стадии очистки.

Элементный состав биодизеля в сопоставлении с обычным дизельным топливом приведен в табл. 4 [21].

Метиловые эфиры на основе растительных масел являются высокоеффективными растворителями. Они хорошо совмещаются со многими растворителями нефтяного происхождения и продуктами на основе каменноугольной смолы [22-25], что и открывает возможность использования для доочистки коксового газа от бензола, нафталина и смол. Безопасность и экологичность биодизеля подтверждается тем, что эфиры олеиновой кислоты применяют в качестве ароматизаторов в пищевой промышленности.

Для оценки расчетного коэффициента массопередачи при использовании биодизельного топлива с целью улавливания бензольных углеводородов из коксового газа мы воспользовались физико-химическими свойствами метилолеата как основного компонента биодизеля. Расчет кинетики абсорбции осуществлялся по алгоритму, приведенному в [26]. Определение величины коэффициента диффузии бензола в метилолеате проводили по формулам Арнольда и Уилки-Чанга [27]. Рассчитанные значения коэффициентов диффузии составили соответственно $1,48 \cdot 10^{-5}$ и $1,3 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{ч}$. Для каменноугольного поглотительного масла коэффициент диффузии составляет $0,14 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{ч}$. В конечном итоге, это определяет более низкую удельную норму поверхности насадки при использовании метилолеата. В расчет принимались параметры, принятые для деревянной хордовой насадки на объем сухого коксового газа $72490 \text{ м}^3/\text{ч}$ (табл. 5).

Таблица 5

Результаты расчета коэффициента массопередачи для улавливания бензольных углеводородов метилолеатом

| Параметр | Значение | размерность |
|--|----------------------|--|
| v – кинематическая вязкость поглотителя | 0,028 | $\text{м}^2/\text{ч}$ |
| $\rho_{ж}$ – плотность орошения | 0,072 | $\text{м}^3/\text{м} \cdot \text{ч}$ |
| $R_{ж}$ – критерий Рейнольдса | 2,61 | |
| $D_{ж}$ – коэффициент диффузии | $1,30 \cdot 10^{-6}$ | $\text{м}^2/\text{ч}$ |
| $Pr_{ж}$ – критерий Прандтля | 21175 | |
| $Nu_{ж}$ – критерий Нуссельта | 2098 | |
| $K_{ж}$ – коэффициент массоотдачи в жидкой фазе | 0,068 | $\text{м}/\text{ч}$ |
| H – константа Генри | 0,41 | $\text{мм рт ст м}^3/\text{кг}$ |
| $K_{ж}$ – коэффициент массоотдачи в жидкой фазе | 0,1659 | $\text{кг}/\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{мм рт.ст.}$ |
| K_g – коэффициент массоотдачи в газовой фазе | 0,133 | $\text{кг}/\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{мм рт.ст.}$ |
| $K_{общ}$ – общий коэффициент массопередачи | 0,074 | $\text{кг}/\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{мм рт.ст.}$ |
| F – площадь поверхности насадки | 46238 | м^2 |
| Доля от требуемой насадки для поглотительного масла | 49 | % |
| Норма поверхности на 1 м^3 коксового газа для метилолеата | 0,6 | м^2 |
| Норма поверхности на 1 м^3 коксового газа для к.у. масла | 1,3 | м^2 |

Таким образом, биодизельное топливо характеризуется улучшенными показателями кинетики абсорбции по сравнению с каменноугольным поглотительным маслом. Можно предположить, что замена традиционного поглотителя на биодизель позволяет избежать значительных капитальных затрат на переоснащение бензольного отделения. При этом для биодизельного поглотителя возможно применение скрубберов распылительного типа.

Выводы

1. Биодизельное топливо удовлетворяет основным требованиям к поглотителю для извлечения бензольных углеводородов из коксового газа:

- хорошо растворяет бензольные углеводороды;
- при подогреве выделяет поглощенные вещества;
- температура кипения значительно выше температуры отгонки сырого бензола;
- удельный вес отличается от единицы;
- невысокая вязкость.

2. Результаты расчета кинетики абсорбции показывают определенное преимущество биодизеля по сравнению с каменноугольным поглотительным маслом: более высокий коэффициент диффузии обеспечивает высокое значение коэффициента массопередачи; удельная поверхность насадки для биодизельного абсорбента приблизительно вдвое ниже.

Библиографический список

1. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.uhde.eu/cgi-bin/byteserver.pl/pdf/publications/processesforaromatics-neu.pdf>

2. Richter D., Wozny G. *Biodiesel – an efficient adsorbent for the recovery of aromatic hydrocarbons* [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://aiche.confex.com/aiche/2008/techprogram/P124061.HTM>.

3. Application patent PCT/EP2008/005253 "Removal of aromatic hydrocarbons from coking gas by absorption" Thielert Holger, Richter Diethmar, Wozny Hunter, publication date 08.01.2009.

4. Tseng H. H., Wey M. Y., Chen J. C., Lu C. Y. *The adsorption of PAHs, BTEX, and heavy metals on surfactant-modified desulfurization sorbents in a dry scrubber* // Fuel. – Vol. 81, Issue 18. – 2002. – P. 2407-2416.

5. Chenju Liang, Yan-Jyun Chen, Keng-Jung Chang *Evaluation of persulfate oxidative wet scrubber for removing BTEX gases* // Journal of Hazardous Materials. – Vol. 164. – Issues 2-3. – 2009. – P. 571-579.

6. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.vaportech.com/files/comm_id_13/products/bioscrubxdatasheet.pdf

7. Kohl Arthur L., Nielsen Richard B. *Gas Purification // Technology & Engineering*. – 1997. – P. 1395.

8. Wakelin Richard David. *Making, Shaping and Treating of Steel (Iron Making) 11th edition / Latest technology*. – Vol. 2. – 1999. – P. 497-533.

9. Правила технической эксплуатации коксохимических предприятий. – Харьков, 2001. – 309 с.

10. Кузьмина Е.Я., Фроловнин Ю.В., Дементьев Н.В. *Новое нефтяное поглотительное масло для улавливания сырого бензола* // Кокс и химия. – 1987. – № 12. – С. 27-29.



11. Коляндр Л.Я. Улавливание и переработка химических продуктов коксования. – М.: Металлургиздат. – 1961. – 468 с.
12. Дмитриев М.М., Обуховский Я.М. Краткий справочник коксохимика. – М.: Металлургиздат. – 1960. – 254 с.
13. Белов К.А., Лазорин С.Н. Интенсификация работы бензольных отделений на коксохимических заводах. – М.: Металлургиздат. – 1959. – 42 с.
14. Ковалев Е.Т. Научные основы и технология переработки высококипящих фракций каменноугольной смолы с получением полициклических углеводородов. – Харьков: Контраст, 2001. – 216 с.
15. Гоголева Т.Я., Ковалев Е.Т. Исследование и разработка процесса получения поглотительного масла для цехов улавливания // Кокс и химия. – 1977. – № 8. – С. 32-34.
16. Гоголева Т.Я., Ковалев Е.Т., Буцинская Л.И., Головина Г.Г. Исследование абсорбционной и полимеризационной способности каменноугольных поглотительных масел // Кокс и химия. – 1981. – № 10. – С. 31-34.
17. Пат. 2152919 РФ, МКИ C07C 7/11, C07C15/02, C07C15/04. Способ выделения ароматических углеводородов из коксового газа / Колесов В.В.; Пронович А.А.; Тимофеев Ю.Д.; Чистяков В.Н.; Школьников В.М.; Груцкий Л.Г.; Питиримов В.В.; Юзефович В.И. Заявитель и патентообладатель ОАО "Ярославская нефтептановая компания". – № 99119742/04; заявл. 09.09.1999; опубл. 20.07.2000.
18. Пат.3312749 США, МКИ C07C 7/00. Removal of aromatics compound from coke oven gas / C. J. Hess, W.M. Perry. Заявитель и патентообладатель Bethlehem Steel Company. - № 297286; заявл. 24.07.65; опубл. 04.04.67. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.google.com/patents/about?id=TUNbAAAAEBAJ&dq=US+Pat.+3312749>
19. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.idgte.ca/.../Presentations.../GEJenbacher%620Presentation.pdf
20. Семенов В.Г., Марченко А.П., Семенова Д.У., Ліньков О.Ю. Дослідження фізико-хімічних показників альтернативного біопалива на основі ріпакової олії. – Машинобудування: Вісник Харківського державного політехнічного університету. Збірка наук. праць. – Вип. 101. – Харків: ХДПУ. – 2000. – С. 159-163.
21. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.tesisenxarxa.net/ESIS_UNR/.../PhDThesisJPasqualino.pdf
22. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.soygold.com>
23. Application patent 11517730 Biodiesel production and use in oil sands processing / Willem P. C. Duysteyn publication date 08.08.2006. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.google.com/patents/about?id=GcGoAAAAEBAJ&dq=US+Pat.+11517730>
24. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11513400
25. Pat.7252755 США, МКИ С 01 L 1/00 Viscosity modification of heavy hydrocarbons / Kiser; Melvin D., Boyer; David C. Заявитель и патентообладатель Marathon Ashland Petroleum Co. – №10/409697; заявл.07.04.2003; опубл.07.08.2007. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.google.com/patents/US+Pat.+7252755>
26. Коробчанский И.Е. Кузнецов М.Д. Расчеты аппаратуры для улавливания химических продуктов коксования. – М.: Металлургия, 1972. – 296 с.
27. Рамм В.М. Абсорбция газов. – М.: Химия, 1966. – 768 с.

Рукопись поступила в редакцию 06.04.2010

