УДК 665.777.4

АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ НЕФТЯНОГО КОКСА ПОСЛЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО УДАЛЕНИЯ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ В СЫРЬЕ

ANALYSIS OF THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF PETROLEUM COKE AFTER CATALYTIC REMOVAL OF SULFUR COMPOUNDS IN RAW MATERIALS

Ефимов Даниил Олегович
магистрант кафедры технологии нефти и газа,
Уфимский государственный нефтяной
технический университет
den.efimov08@gmail.com

Белоусова Ольга Юрьевна
доцент кафедры технологии нефти и газа,
Уфимский государственный нефтяной
технический университет
rustem_yapaev@mail.ru

Аннотация. В условиях растущей потребности российской металлургической промышленности в анизотропном (игольчатом) коксе и сложностей с его импортом, развитие локального производства этого продукта представляет собой стратегический приоритет, который требует усовершенствования технологических процессов и адаптации сырьевой базы к высоким требованиям качества для повышения экономической независимости страны. В работе выполнен лабораторный анализ структуры и свойств нефтяного кокса после применения метода «каталитического удаления сернистых соединений в сырье коксования». Это помогло выяснить, сможет ли данный метод применяться для подготовки сырья, используемого в «игольчатом коксовании», и как он повлияет на процесс коксования в целом. При использовании исследуемого катализатора с сырьём коксования, в процессе низкотемпературного окисления сернистые соединения в виде сульфидов превращаются в сульфоны, а сульфоны, на следующем этапе, при ещё большем и длительном нагревании сырьевой смеси в процессе высокотемпературного коксования разлагаются в диоксид серы. В работе представлены результаты оценки фракционного состава сырья, а именно тяжёлого газойля каталитического крекинга Омского НПЗ, микроструктура нефтяных коксов, содержания серы в коксах и дистиллятах, содержания летучих соединений в коксе. Данные лабораторные исследования показали снижение содержания серы и летучих соединений в коксе после применения катализатора окисления, по сравнению с исходным сырьём и продуктами его окисления и коксования.

Ключевые слова: нефтяной кокс, анизотропный кокс, игольчатый кокс, каталитическое удаление сернистых соединений, окисление, коксование, тяжёлый газойль каталитического крекинга, декантойль.

Efimov Daniil Olegovich
Master's Student of the Department
of Oil and Gas Technology,
Ufa State Petroleum Technological University
den.efimov08@gmail.com

Belousova Olga Yuryevna
Associate Professor of the Department
of Oil and Gas Technology,
Ufa State Petroleum Technological University
rustem_yapaev@mail.ru

Annotation. In the context of the growing need of the Russian metallurgical industry for anisotropic (needle-like) coke and the difficulties with its import, the development of local production of this product is a strategic priority that requires the improvement of technological processes and the adaptation of the raw material base to high quality requirements in order to increase the country's economic independence. The paper presents a laboratory analysis of the structure and properties of petroleum coke after the application of the «catalytic removal of sulfur compounds in the raw material for coking» method. This helped to determine whether this method could be used to prepare the raw materials used in needle-like coke production, and how it would affect the overall coke production process. When the studied catalyst is used with coke raw materials, during low-temperature oxidation, sulfur compounds in the form of sulfides are converted into sulfones, and the sulfones are further decomposed into sulfur dioxide during high-temperature coke formation. The paper presents the results of assessing the fractional composition of raw materials, namely heavy gas oil from the catalytic cracking of the Omsk Oil Refinery, the microstructure of petroleum coke, the sulfur content in coke and distillates, and the volatile compound content in coke. These laboratory studies showed a decrease in the sulfur and volatile compound content in coke after the use of an oxidation catalyst, compared to the initial raw materials and the products of their oxidation and coking.

Keywords: petroleum coke, anisotropic coke, needle coke, catalytic removal of sulfur compounds, oxidation, coking, heavy catalytic cracking gas oil, decant oil.

Введение.

Графитированные электроды являются основным расходным элементом дуговых сталеплавильных печей (ДСП), затраты на приобретение которых составляют 10-11 % от выпуска стали. От

качества графитированного электрода зависит максимальная плотность тока (до 35 А/см^2), допустимая при его эксплуатации, а следовательно, и максимальная производительность ДСП. Основным компонентом шихты получаемого графитированного электрода (до 85 %), определяющим его качество и эксплуатационные характеристики, является анизотропный (игольчатый) кокс [1].

Проблема производства анизотропного кокса в России остается актуальной, поскольку дефицит этого продукта, составляющий около 100 тыс. тонн в год [2], ограничивает развитие высокотехнологичных отраслей, таких как производство графита и электродов для электродуговых печей. Одной из ключевых причин дефицита является недостаток качественного сырья, из-за чего получаемые нефтяные коксы часто не соответствуют строгим требованиям по содержанию серы (менее 0,5 % масс.), что затрудняет их применение для производства графитированных электродов высокого качества. Если содержание серы превышает допустимый уровень, при графитизации игольчатого кокса наблюдается его необратимое «вспучивание» или «серовспучивание», вызванное взрывным выделением сернистых газов (CS_2 и H_2S) в узком температурном диапазоне. Этот эффект, типичный для коксов с содержанием серы около 0,8 % масс, ухудшает механические и электропроводящие свойства графитированных электродов. В то же время, применение гидрооблагораживающих процессов, таких как гидроочистка и гидрирование, для удаления серы из сырья коксования является затруднительным. Это связано с тем, что сернистые соединения в сырье представлены сероорганическими полициклическими соединениями, и процессы гидрирования могут разрушить важные полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), которые формируют необходимую анизотропную структуру кокса. Для производства игольчатого кокса требуется удалить серу в сырье коксования таким образом, чтобы структура ПАУ осталась целой.

Наличие стабильной сырьевой базы в РФ может позволить окончательно наладить отечественное производство игольчатого кокса не только для внутреннего потребления, но и для отправки на экспорт.

При использовании исследуемого катализатора окисления с предварительно смешанным сырьём коксования (ТГ КК 43/103) в процессе низкотемпературного окисления сернистые соединения в виде сульфидов превращаются в сульфоны, а сульфоны при нагревании разлагаются в SO_2. Это также можно назвать «методом каталитического удаления сернистых соединений с сырье коксования».

Сульфоны способны термически разлагаться с выделением диоксида серы (SO_2), но точная температура, при которой это происходит зависит от структуры сульфона и условий нагревания (например, наличие катализаторов, давления).

Типичные температуры разложения сульфонов:

1. Простые алифатические сульфоны:

– разлагаются при температурах порядка 200–400 °C;

– продукты разложения могут включать SO_2, углеводороды, а иногда и другие сернистые соединения.

2. Ароматические сульфоны:

– для ароматических сульфонов, таких как бензолсульфон, разложение требует более высоких температур, обычно от 300 до 500 °C;

– в этом случае также выделяется SO_2, а остаточная органическая часть может претерпевать дальнейшие термические реакции.

3. Под воздействием катализаторов окисления [3]:

– использование мезопористых катализаторов, таких как SBA-15, содержащие например оксид молибдена (в качестве активной фазы), и в пропитке с солью четвертичного аммония (например, гептамолибдата аммония) может снижать температуру разложения до 100–250 °C.

Термокаталитическое разложение сульфонов включает:

1. Разрыв C-S связей с образованием ионных промежуточных соединений с S-O связями.

2. Окисление сульфона, сопровождающаяся выделением SO_2. Термокаталитическое образование, разложение и окисление сульфонов кратко показано реакции (I):

$$R—S—R' + O_2 \xrightarrow{T°,kat} R—SO_2—R' \xrightarrow{T°} R—R' + SO_2\uparrow \qquad (I)$$

Методология.

Окисление тяжелых нефтяных остатков, таких как ТГ КК, в лабораторных условиях – это процесс, при котором остатки подвергаются воздействию кислорода (или окислителя) с целью изменения их химического состава. Этот процесс может применяться для различных целей, но, в нашем случае, он служит для подготовки сырья коксования.

Фракционный состав нефтепродуктов определялся на стандартной лабораторной установке периодического действия – АРНС-Э.

Перегонка нефтепродукта в аппарате АРНС-Э позволяет определить потенциальное содержание фракций, то есть отношение массы отдельных компонентов к массе исходного перегоняемого нефтепродукта.

Сущность метода заключается в перегонке 100,0 см^3 исследуемого образца нефтепродукта и фиксировании выходов продуктов (узких фракций) до определённой температуры.

Температуру, при которой в мерный цилиндр падает первая капля, отмечают как температуру начала кипения испытуемого продукта. Дальнейшая интенсивность нагрева должна обеспечивать равномерную скорость перегонки с отбором примерно 20–25 капель за 10 с. Отмечают температуры отбора определённого количества дистиллята (в кубических сантиметрах, что соответствует объёмным процентам) в зависимости от требований ГОСТ по фракционному составу на соответствующие продукты.

После отгона 90 % нефтепродукта нагрев регулируется так, чтобы до конца перегонки прошло от 3 до 5 мин.

Оценка фракционного состава в сырье коксования проводилась по ГОСТ 2177-99 «Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава» [4].

Относительную плотность узких фракций (ρ_4^{20}) сырья коксования при температуре испытания определялась с помощью ареометра.

Сущность метода заключается в погружении ареометра в испытуемую нефтяную фракцию, снятии показания по шкале ареометра при температуре определения и пересчёте результата на плотность при температуре 20 °С [5].

Оценка относительной плотности в сырье коксования проводилась по ГОСТ 3900-2022 «Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности» [6].

Содержание серы в узких фракциях сырья коксования определялся на стандартной лабораторной установке – «Спектроскан-S». Принцип действия анализатора описан ниже.

Оценка содержания серы в сырье коксования проводилась по ГОСТ 51947-2002 «Нефть и нефтепродукты. Определение серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии» [7].

Содержание серы в дистиллятах, аналогично сырью коксования, определялся на стандартной лабораторной установке – «Спектроскан-S».

Принцип действия анализатора основан на выделении из спектра флуоресцентного излучения исследуемого образца (нефти, нефтяной фракции), возбуждаемого излучением острофокусной рентгеновской трубки, характеристической линии серы, регистрации интенсивности этой линии и пересчёта значений интенсивности в значения массовой доли серы в анализируемом образце.

Оценка содержания серы в дистилляте проводилась по ГОСТ 51947-2002 «Нефть и нефтепродукты. Определение серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии».

Оценка содержания серы в коксе проводилась по ГОСТ 8606-2015 «Топливо твердое минеральное. Определение общей серы. Метод Эшка» [8].

Оценка содержания летучих веществ в коксе проводилась по ГОСТ Р 55660-2013 «Топливо твердое минеральное. Определение выхода летучих веществ» [9].

Оценка микроструктуры полученного кокса проводилась по ГОСТ 26132-84 «Коксы нефтяные и пековые. Метод оценки микро-структуры» [10].

Испытуемый катализатор смешали с сырьём коксования в количестве до 1,0 % масс на сырьё и провели процесс окисление в температурном диапазоне от 150 до 200 °С.

Для проверки эффективности катализатора была выбрана оптимальная температура проведения процесса окисления – 175 °С, и концентрации катализаторов 0,5 и 1,0 % масс на сырьё.

Окисление сырья без катализаторов проводилось с целью дальнейшего сравнения характеристик проведения процесса коксования различного вида сырья.

Отбор продуктов окисления проводился через 2 часа после выхода на температурный режим 175 °С.

Выход продуктов окисления не учитывался, так как преимущественно была важная подготовка сырья для дальнейших опытов коксования.

Количество воздуха, подаваемого в окислительный аппарат, составлял около 5 дм^3/мин.

Процесс окисления проводился в окислительном аппарате (рис. 1).

Процесс коксования проводился в установке коксования тяжёлых нефтяных остатков (УКТНО) на кварцевом реакторе ампульного типа (рис. 2).

УКТНО состоит из блока нагрева, блока конденсации и блока управления.

Для проверки эффективности катализатора была выбрана температура проведения процесса коксования – 500 °С.

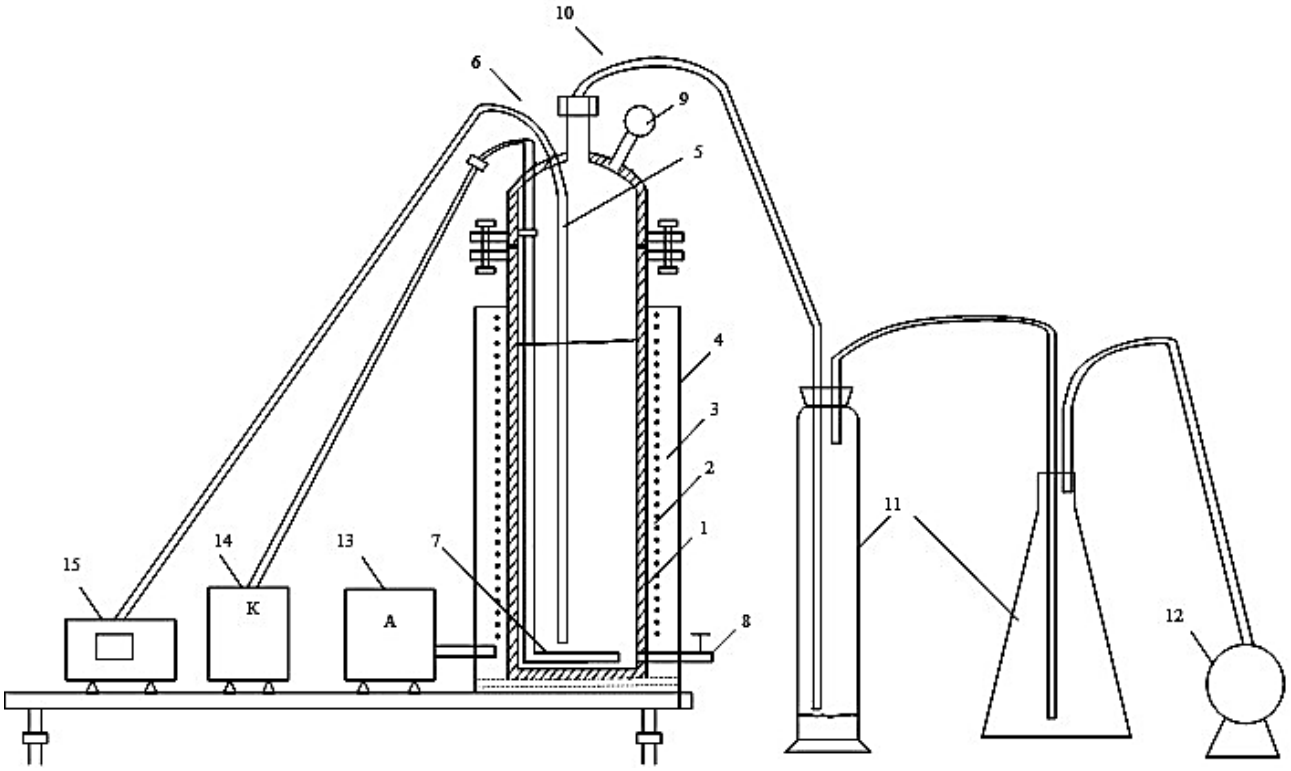

Рисунок 1 – Окислительный аппарат [11]:
1 – реактор; 2 – нагревательный элемент; 3 – изоляция; 4 – кожух; 5 – карман для термопар;
6 – термопары; 7 – маточник воздуха; 8 – пробоотборник; 9 – манометр; 10 – шлем линия;
11 – сепаратор; 12 – счетчик газов; 13 – трансформатор с амперметром;
14 – компрессор с ротаметром; 15 – автоматический регистратор температуры

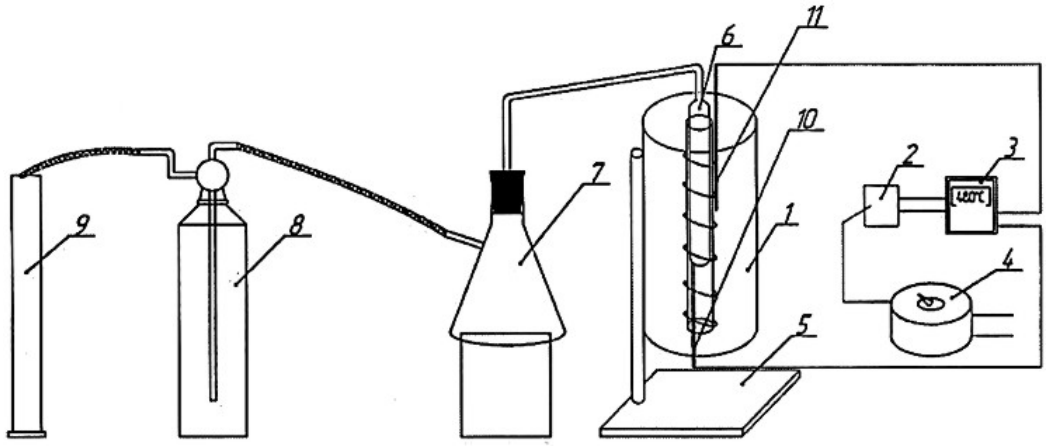

Рисунок 2 – Схема лабораторной установки УКТНО на кварцевом реакторе ампульного типа [12]:
1 – печь коксования; 2 – реле переключатель; 3 – контролер регулировки температуры; 4 – понижающий трансформатор ЛАТР; 5 – кронштейна крепления печи; 6 – реактор; 7 – приёмная колба; 8 – газометр;
9 – градуированный цилиндр; 10 – контролирующая термопара; 11 – регулирующая термопара

Результаты.

Исходное сырьё коксования и окисления – тяжёлый газойль каталитического крекинга 43/103 Омского НПЗ.

Исходное сырьё, окисленное сырьё, окисленные нефтепродукты с добавлением катализаторов были проанализированы по следующим показателям: фракционный состав, относительная плотность (ρ_4^{20}) и содержание серы.

Результаты фракционного состава, относительной плотности и содержания серы анализируемых нефтепродуктов приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Анализы сырья коксования

Сырьё коксования	Фракционный состав, °С	Выход, % масс.	ρ_4^{20}	Содержание серы, % масс.
ТГ КК 43/103	н.к. (202 °С)	–	–	–
	н.к. – 260	0,82	0,9107	1,02
	260–300	1,11	0,9522	1,02
	300–320	0,72	0,9747	1,28
	320–340	3,10	0,9959	1,32
	340–360	10,65	1,0139	1,52
	360–380	28,61	1,0303	1,65
	380–400	17,64	1,0559	1,46
	400–420	13,27	1,0870	1,93
	420–440	7,50	1,1097	1,41
	440–460	4,81	1,1285	1,73
	460–480	3,84	1,1468	1,47
	> 480	7,93	1,1826	1,26
Окисленный (отбор через 2 ч) ТГ КК 43/103	н.к. (284 °С)	–	–	–
	н.к. – 320	0,93	0,9798	–
	320–350	5,74	1,0033	1,44
	350–360	7,44	1,0156	–
	360–380	25,17	1,0255	–
	380–400	18,52	1,0493	1,32
	400–420	11,60	1,0786	1,48
	42–450	13,12	1,1089	1,55
	> 450	17,48	1,1818	1,17
Окисленный (отбор через 2 ч) ТГ КК 43/103с Катализатором (0,5 масс.)	н.к. (237 °С)	–	–	–
	н.к. – 330	1,71	0,9854	1,28
	330–350	4,68	1,0029	1,51
	350–360	6,74	1,0134	1,48
	360–380	25,19	1,0250	1,56
	380–400	18,63	1,0481	1,53
	400–420	14,59	1,0827	1,38
	420–440	8,62	1,1100	1,59
	440–450	3,18	1,1250	1,67
	450–460	3,62	1,1361	1,58
	> 460	13,04	1,1962	1,14

Были проведены процессы 2-х и 4-х часового коксования исходного сырья (ТГ КК 43/103) и окисленного сырья с добавлением катализатора в количестве 0,5 и 1,0 % масс на сырьё.

Сравнительная характеристика анализов сырья и продуктов при 2-х часовом коксовании приведена в таблице 2.

Таблица 2 – Сравнительная характеристика анализов сырья и продуктов при 2-х часовом коксовании

Показатели:	Сырьё коксования		
	ТГ КК 43/103	Окисленный (отбор через 2 ч) ТГ КК 43/103	Окисленный (отбор через 2 ч) ТГ КК 43/103 с катализатором (0,5 % масс.)
Выход продуктов (% масс.):			
Выход кокса, % масс	20,93	25,15	23,28
Выход дистиллята, % масс	74,78	71,88	–
Показатели качества сырья:			
Содержание серы, % масс.	1,633	–	1,45
Показатели качества кокса:			
Содержание серы, % масс.	1,45	1,39	1,36
Содержание летучих соединений, % масс	34,05	39,76	35,07
Бальная оценка микроструктуры	3–5	3–4	4–5
Показатели качества дистиллята:			
Содержание серы, % масс.	1,524	1,569	–

Сравнительная характеристика анализов сырья и продуктов при 4-х часовом коксовании приведена в таблице 3.

Таблица 3 – Сравнительная характеристика анализов сырья и продуктов при 4-х часовом коксовании

Показатели:	Сырьё коксования			
	ТГ КК 43/103	Окисленный (отбор через 2 ч) ТГ КК 43/103	Окисленный (отбор через 2 ч) ТГ КК 43/103 с катализатором (0,5 % масс)	Окисленный (отбор через 2 ч) ТГ КК 43/103 с катализатором (1,0 % масс)
Выход продуктов (% масс):				
Выход кокса, % масс	19,36	23,75	18,11	22,33
Выход дистиллята, % масс	77,54	72,94	78,48	74,19
Показатели качества кокса:				
Содержание серы, % масс.	1,59	1,38	1,34	1,35
Содержание летучих соединений, % масс	20,85	22,07	11,98	17,55
Бальная оценка микроструктуры	5–8	4–7	5–9	–
Показатели качества дистиллята:				
Содержание серы, % масс.	1,551	1,572	1,609	1,373

На рисунке 3 и 4 представлены микроструктуры полученных коксов при 2-х и 4-х часовом коксовании различного вида сырья соответственно.

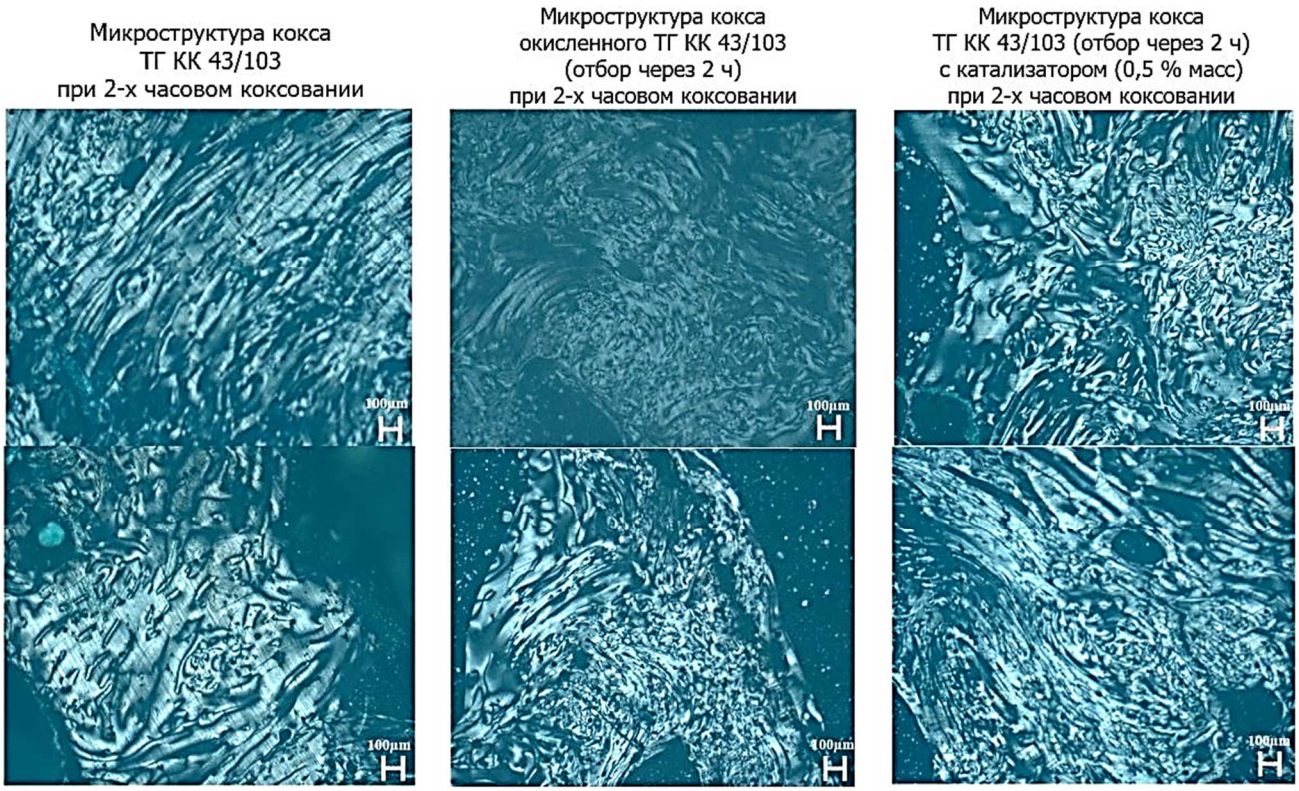

Рисунок 3 – Микроструктуры коксов при 2-х часовом коксовании сырья

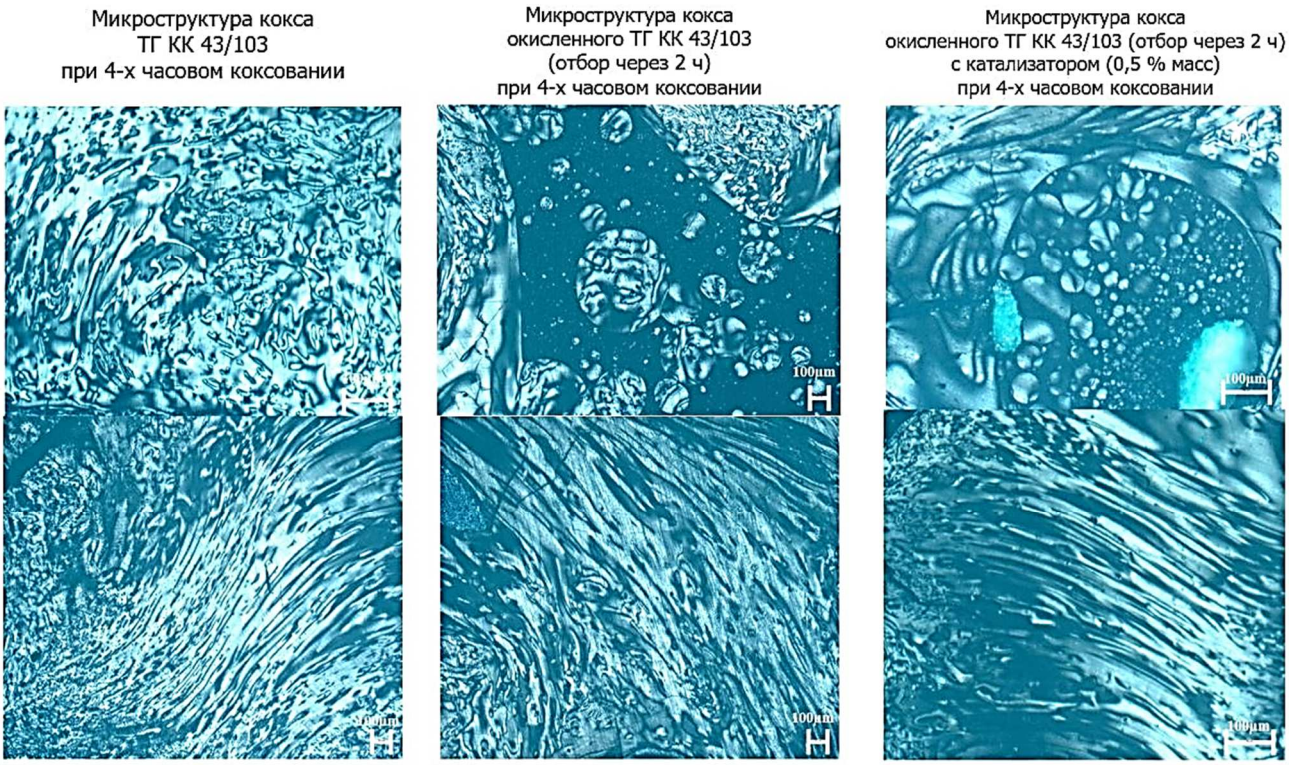

Рисунок 4 – Микроструктуры коксов при 4-х часовом коксовании сырья

Выводы.

Двухчасовое коксование показало, что этого времени недостаточно для полного развития мезофазы в коксе. Содержание серы и летучих соединений в коксе претерпели незначительные изменения. Таким образом, стало известно, что двухчасовое коксование нецелесообразно проводить для проверки эффективности испытуемого катализатора.

Четырёхчасового коксования практически достаточно для полного развития мезофазы в коксе. Содержание серы в коксе претерпело незначительные изменения. Однако, количество летучих соединений с катализатором (0,5 % масс на сырьё) уменьшилось в значительном количестве, что говорит об относительной эффективности данного катализатора при данных условиях проведения процессов окисления и коксования.

С учётом всего вышесказанного, анализы катализатора оказали, что испытуемый катализатор, при данных условиях проведения процесса окисления и коксования, оказался малоэффективным в удалении сернистых соединений в сырье (ТГ КК 43/103) и коксе. Но есть тенденции по удалению летучих соединений в коксе.

Стоит отметить, что предлагаемый способ расширения сырьевой базы со временем всё же может способствовать налаживанию отечественное производства игольчатого кокса. Поэтому, на данный момент, наша главная задача – подобрать оптимальные температуры и время проведения процессов окисления и коксования сырья для получения стабильного анизотропного (игольчатого) кокса с используемым катализатором.

Список литературы:

1. Колокольцев В.М. Пути снижения расхода графитированных электродов в дуговых печах / В.М. Колокольцев, И.М. Ячиков, А.В. Сарычев. // Литейные процессы: Межрегион. сборник научных трудов. – М. : МГТУ, 2006. – С. 51–56.

2. Лаврова А.С. Исследование процесса получения игольчатого кокса из нефтяного сырья : автореф. дис. … канд. техн. наук: 2.6.12 / А.С. Лаврова, С.В. Дронов, А.Ф. Ахметов, А.С. Ширкунов. – СПб. : СПбГУ, 2004. – С. 3–8.

3. Акапян А.В. Каталитическое окислительное обессеривание углеводородного сырья : дис. … доктора хим. наук: 1.4.12 / А.В. Акапян, А.В. Анисимов. – М. : МГУ, 2022. – 102 с.

4. ГОСТ 2177-99 Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава: государственный стандарт Российской Федерации: дата введения 01.01.2001 / Межгосударственный совет по стандартизации. – М. : Стандартинформ, 2001. – 25 с.

5. Ахметов С.А. Лабораторный практикум по технической химии нефти и нефтепродуктов : учебно-метод. пособие / С.А. Ахметов, А.Р. Гайсина, К.Е. Станкевич; УГНТУ, кафедра ТНГ. – Уфа : УГНТУ, 2016. – 18 с.

6. ГОСТ 3900-2022 Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности: государственный стандарт Российской Федерации: дата введения 01.01.2023 / Межгосударственный совет по стандартизации. – М. : Стандартинформ, 2023. – 48 с.

7. ГОСТ 51947-2002 Нефть и нефтепродукты. Определение серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии: государственный стандарт Российской Федерации: дата введения 09.10.2002 / Межгосударственный совет по стандартизации. – М. : Госстандарт России, 2002. – 13 с.

8. ГОСТ 8606-2015. Топливо твердое минеральное. Определение общей серы. Метод Эшка. – URL : https://internet-law.ru/gosts/gost/62514 (дата обращения 15.09.2024).

9. ГОСТ Р 55660-2013. Топливо твердое минеральное. Определение выхода летучих веществ. – URL : https://internet-law.ru/gosts/gost/55585 (дата обращения 15.09.2024).

10. ГОСТ 26132-84. Коксы нефтяные и пековые. Метод оценки микроструктуры. – URL : https://internet-law.ru/gosts/gost/2181 (дата обращения 15.09.2024).

11. Лосев В.П. Процесс окисления гудрона и других нефтяных остатков в лабораторном реакторе : учебно-методическое пособие / В.П. Лосев, В.П. Запорин; УГНТУ, кафедра ТНГ. – Уфа : УГНТУ, 2022. – 18 с.

12. Процесс коксования тяжёлого нефтяного сырья : учебно-методическое пособие / Д.З. Бурангулов [и др.]; УГНТУ, кафедра ТНГ. – Уфа : УГНТУ, 2023. – 23 с.

List of references:

1. Kolokoltsev V.M. Ways to reduce the consumption of graphitized electrodes in arc furnaces / B.M. Kolokoltsev, I.M. Yachikov, A.V. Sarychev. // Foundry processes: An interregion. collection of scientific papers. – M. : MSTU, 2006. – P. 51–56.

2. Lavrova A.S. Investigation of the process of producing needle coke from petroleum raw materials : abstract of dis. ... Candidate of Technical Sciences: 2.6.12 / A.S. Lavrova, S.V. Dronov, A.F. Akhmetov, A.S. Shirkunov. – SPb. : St. Petersburg State University, 2004. – P. 3–8.

3. Akapyan A.V. Catalytic oxidative desulfurization of hydrocarbon raw materials : dis. ... Doctors of Chemical Sciences: 1.4.12 / A.V. Akapyan, A.V. Anisimov. – M. : MSU, 2022. – 102 p.

4. GOST 2177-99 Petroleum products. Methods for determining the fractional composition: the state standard of the Russian Federation: date of introduction 01.01.2001 / Interstate Council for Standardization. – M. : Standartinform, 2001. – 25 p.

5. Akhmetov S.A. Laboratory Workshop on Technical Chemistry of Oil and Petroleum Products: Study Guide / S.A. Akhmetov, A.R. Gaisina, K.E. Stankevich; UGNTU, Department of Technical Chemistry of Oil and Petroleum Products. – Ufa : UGNTU, 2016. – 18 p.

6. GOST 3900-2022 Oil and Petroleum Products. Methods for Determining Density: State Standard of the Russian Federation: Date of Introduction 01.01.2023 / Interstate Council for Standardization. – M. : Standartinform, 2023. – 48 p.

7. GOST 51947-2002 Oil and petroleum products. Determination of sulfur by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry: State Standard of the Russian Federation: date of introduction 09.10.2002 / Interstate Council for Standardization. – M. : Gosstandart of Russia, 2002. – 13 p.

8. GOST 8606-2015. Solid mineral fuel. Determination of total sulfur. Eshka method. – URL : https://internet-law.ru/gosts/gost/62514 (date of application 15.09.2024).

9. GOST R 55660-2013. Solid mineral fuel. Determination of volatile matter yield. – URL : https://internet-law.ru/gosts/gost/55585 (date of application 15.09.2024).

10. GOST 26132-84. Petroleum and baking cokes. A method for assessing microstructure. – URL : https://internet-law.ru/gosts/gost/2181 (date of application 15.09.2024).

11. Losev, V.P. The process of oxidation of tar and other petroleum residues in a laboratory reactor: a teaching aid / V.P. Losev, V.P. Zaporin; UGNTU, Department of TNG. – Ufa: UGNTU, 2022. – 18 p.

12. The process of coking heavy oil raw materials: a teaching aid / D.Z. Burangulov [et al.]; UGNTU, Department of TNG. – Ufa : UGNTU, 2023. – 23 p.