

УДК 665.642:678.049.17:630[×]86

КИНЕТИКА ТЕРМОЛИЗА СМЕСИ ГУДРОНА И СОСНОВЫХ ОПИЛОК

© 2016 г. Д. А. Стрижаков, А. И. Юсевич¹, В. В. Юрочка, Х. М. Кадиев²,
В. Е. Агабеков, С. Н. Хаджиев²

Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Минск

¹*Белорусский государственный технологический университет, Минск*

²*Институт нефтехимического синтеза им А.В. Топчиева РАН, Москва*

E-mail: Ichnm@ichnm.basnet.by

E-mail: Usevich@mail.ru

E-mail: Kadiev@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 23.02.2016 г.

Изучены закономерности термодеструкции смесей гудрона и сосновых опилок методом динамической термогравиметрии. Определены кинетические параметры процесса с применением интегрального модель-независимого метода Озавы–Флинна–Уэллса. На основе теории переходного состояния рассчитаны значения энтальпии и энтропии активации термодеструкции гудрона, сосновых опилок и их смесей. Показано иницирующее влияние сосновых опилок и продуктов их разложения на кинетические параметры и скорость термодеструкции гудрона. Установлено, что с ростом доли опилок в гудроне E термолиза тяжелого нефтяного остатка существенно уменьшается и для смеси, содержащей 18.0 мас. % сосновых опилок, при степени ее превращения 0.8 составляет 225.0 кДж/моль.

Ключевые слова: термодеструкция, гудрон, сосновые опилки, термогравиметрия, кинетика, метод Озавы–Флинна–Уэллса, динамическая термогравиметрия.

DOI: 10.7868/S0028242116050178

В настоящее время в связи с высокими темпами роста энергопотребления тяжелые нефтяные остатки (вакуумные остатки переработки нефти) рассматриваются как потенциальный ресурс сырья вторичных процессов для производства топлива и продуктов нефтехимического синтеза, поэтому во всем мире большое внимание уделяется развитию термических, термокаталитических и гидрогенизационных процессов их переработки в светлые нефтепродукты. Широкие исследования также направлены на получение жидких углеводородов с использованием растительного сырья. На сегодняшний день промышленная переработка биомассы в моторные топлива осуществляется по двум основным направлениям: производство спиртов и их использование в качестве добавки к бензинам; производство дизельного топлива из органических масел, извлекаемых из растительного сырья – из пшеницы, кукурузы, рапса и пальмовых ядер.

Непищевое лигноцеллюлозное растительное сырье, например отходы переработки древесины, для получения компонентов моторных топлив практически не используются, что связано с отсутствием эффективных технологий их переработки. Основное направление исследований в данной области – пиролиз биомассы с получением “бионефти”, кото-

рая представляет собой сложную смесь кислородсодержащих органических соединений и содержит до 30.0 мас. % воды, что обуславливает ее повышенную вязкость, нелетучесть, нестабильность и склонность к полимеризации, в связи с чем в перспективе предлагается перейти к производству биотоплив углеводородной природы [1–5].

Ранее было показано [6, 7], что в процессе гидроконверсии гудрона в смеси с сосновыми опилками возможно получение светлых углеводородных фракций, пригодных для производства компонентов моторных топлив; водная фаза содержала уксусную и пропионовую кислоты, метанол и ацетон. При этом наблюдалось неаддитивное изменение выхода дистиллятных продуктов, указывающее на взаимное влияние компонентов сосновой древесины и высокомолекулярных соединений тяжелого нефтяного остатка при их совместной переработке.

В данной работе с целью более детального изучения обнаруженного иницирующего эффекта продуктов разложения древесины методами неизотермической кинетики и динамической термогравиметрии исследовали влияние сосновых опилок на кинетические параметры термодеструкции их смесей с гудроном.

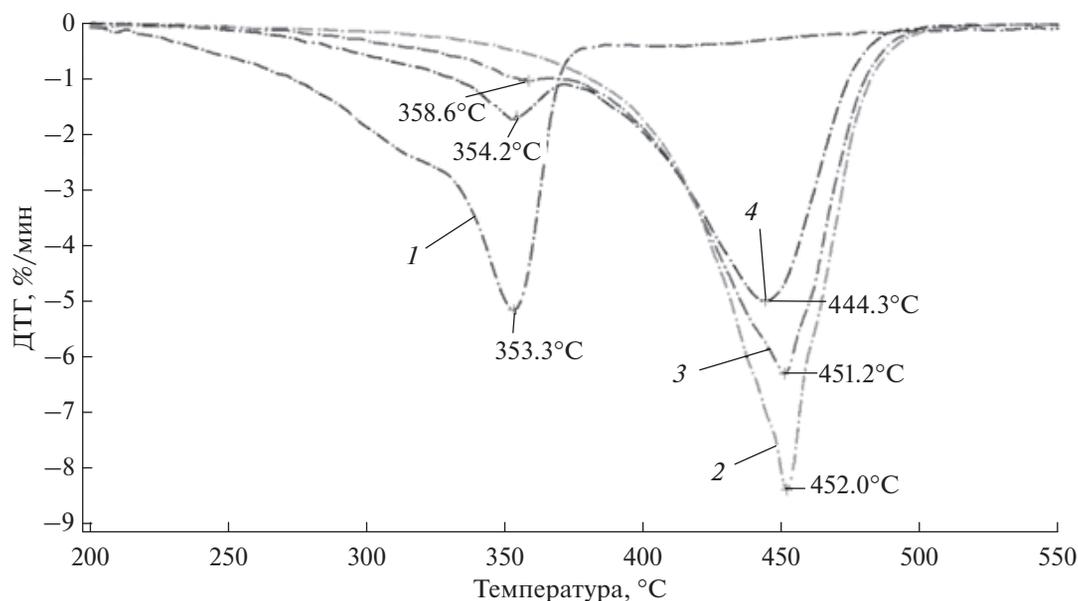


Рис. 1. Кривые дифференциального термогравиметрического анализа: 1 – сосновых опилок; 2 – гудрона; 3 – смеси гудрона (91.0%) с сосновыми опилками (9.0%); 4 – смеси гудрона (82.0%) с сосновыми опилками (18.0%). Линейная скорость нагрева образцов 5.0°C/мин.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовали сосновые опилки *Pinus silvestris*, предварительно высушенные до влажности не более 8.0 мас. % размером до 400 мкм, следующего элементного состава, мас. %: С – 45.3; Н – 5.8; N – 0.2; О – 48.7. Содержание золы в опилках не превышало 0.8 мас. %. Термодеструкцию опилок проводили в смеси с гудроном ОАО “Нафтан” зольностью 0.072 мас. %, содержащем, мас. %: С – 85.1; Н – 10.4; N – 0.4; S – 3.1; О – 1.0.

Кинетические закономерности термодеструкции гудрона, опилок и их смесей изучали в интервале температур 70–600°C на термоанализаторе NETZSCH STA 449 F3 (Германия) при линейных скоростях их нагрева (β) от 3.0 до 20.0°C/мин с использованием программного обеспечения “NETZSCH Thermokinetics” по модель-независимому методу Озавы–Флинна–Уэллса (интегральный метод). Во избежание окислительных процессов опыты проводили в корундовых тиглях в потоке азота (50 мл/мин). Содержание сосновых опилок в гудроне не превышало 18.0 мас. %, так как дальнейшее увеличение количества биомассы в смеси приводило к потере ее текучести. Во всех экспериментах использовали по 50 мг исходных образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кривые дифференциального термогравиметрического (ДТГ) анализа гудрона и сосновых опилок показывают (рис. 1), что основная потеря

их массы при скорости нагрева образцов 5.0°C/мин происходит в интервале температур 360–500°C и 210–370°C соответственно. При этом опилки наиболее интенсивно разлагаются при температуре 350–355°C, а гудрон – при 450–455°C. Добавление древесных опилок к тяжелому нефтяному остатку приводит к некоторому смещению участка, соответствующего на кривой ДТГ термолитизу биомассы, в область более высоких температур, а пика, характеризующего максимальную скорость разложения гудрона – в низкотемпературную область, что свидетельствует о взаимном влиянии компонентов смеси при их совместной термодеструкции.

Для оценки степени влияния сосновых опилок на скорость термодеструкции гудрона построили термогравиметрические (ТГ) кривые по правилу аддитивности. Для этого на основании данных термогравиметрии нефтяного остатка и опилок для их смесей известного состава рассчитали ТГ-кривые, которые бы описывали процесс термолитиза в случае, если бы нефтяной и растительный компонент не оказывали никакого взаимного влияния (рис. 2). При термодеструкции гудрона, содержащего 9.0 мас. % сосновых опилок, экспериментальная кривая потери массы смеси несколько сместилась относительно кривой, рассчитанной по правилу аддитивности (рис. 2а), что подтверждает влияние биомассы на кинетику термолитиза данного нефтяного остатка. С ростом количества опилок в гудроне при пиролизе смеси гудрон (82.0%) + сосновые опилки (18.0%) ТГ-кривая, полученная экспериментальным путем, была су-

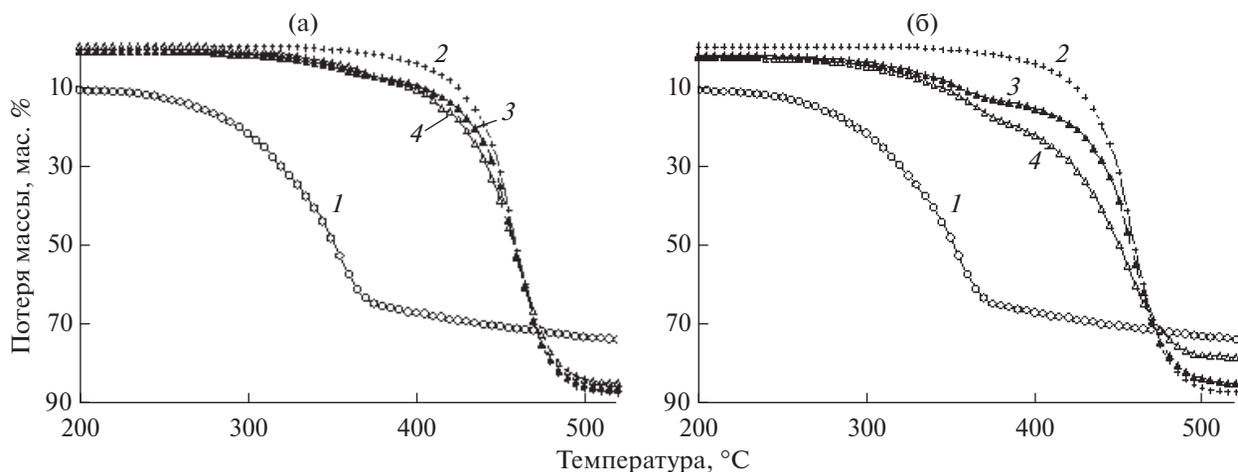


Рис. 2. Зависимость потери массы образцов от температуры: а – содержание опилок в смеси 9.0 мас. %; б – содержание опилок в смеси 18.0 мас. %; 1 – сосновые опилки, 2 – гудрон, 3 – смесь гудрона с сосновыми опилками (расч.), 4 – смесь гудрона с сосновыми опилками (эксп.)

щественно смещена относительно рассчитанной в низкотемпературную область. Кроме того наблюдалось значительное увеличение выхода твердого остатка (рис. 2б). Это подтверждает данные ЭПР-спектроскопии [6], согласно которым свободные радикалы, образующиеся при распаде относительно слабых связей целлюлозы (гликозидные С–О–С-связи и связи глюкопиранозных колец) и лигнина (алкиларильные эфирные связи), входящих в состав сосновой древесины, инициируют реакции разрыва углерод–углеродных связей высокомолекулярных компонентов нефтяного остатка, что в случае термоллиза смеси в инертной среде (в случае отсутствия водорода) помимо увеличения скорости термодеструкции гудрона способствует протеканию реакций полимеризации входящих в его состав смол и асфальтенов. Таким образом, показано, что скорость термодеструкции гудрона зависит от содержания опилок в смеси; при этом в процессе совместной переработки нефтяного остатка и растительной биомассы необходимая степень конверсии сырья может быть достигнута при более низкой температуре, а более высокий выход летучих продуктов может быть получен при неизменной температуре процесса.

Метод неизотермической кинетики. Скорость потери массы гудрона, а также его смесей с сосновыми опилками можно описать кинетическим уравнением вида

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} f(\alpha), \quad (1)$$

где α – степень превращения сырья; β – линейная скорость нагрева образцов, °С/мин; A – предэкспоненциальный множитель, с^{-1} ; T – абсолютная температура, К; E – энергия активация,

кДж/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/моль К.

Согласно методу Озавы–Флинна–Уэллса неизотермической кинетики при интегрировании и последующем логарифмировании уравнения (1) получаем выражение (2), позволяющее из экспериментальных зависимостей потери массы смесей гудрона с сосновыми опилками от температуры термоллиза при различных скоростях их нагрева определять кинетические параметры процесса [9, 10]:

$$\ln G(\alpha) = \ln\left(\frac{AE}{R}\right) - \ln \beta + \ln p(z), \quad (2)$$

где $G(\alpha)$ для реакции первого порядка равно

$$\int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{(1-\alpha)} = -\ln(1-\alpha);$$

$$p(z) = \frac{e^{-z}}{z} - \int_{-\infty}^z \frac{e^{-z}}{z} dz; \quad z = \frac{E}{RT}.$$

Используя аппроксимацию Дойля [11], получаем уравнение (3) для подстановки в выражение (2):

$$\ln p(z) = -5.3305 - 1.052z. \quad (3)$$

Подстановка (3) в (2) дает уравнение Озавы–Флинна–Уэллса (4) для расчета энергии активации и предэкспоненциального множителя процесса термодеструкции сосновых опилок, гудрона и их смесей при заданных значениях степени превращения сырья

$$\ln \beta = \ln\left(\frac{AE}{R}\right) - \ln G(\alpha) - 5.3305 - 1.052 \frac{E}{RT}. \quad (4)$$

Из уравнения (4) следует, что для ряда измерений температуры термодеструкции смесей гудрона с сосновыми опилками, полученных при раз-

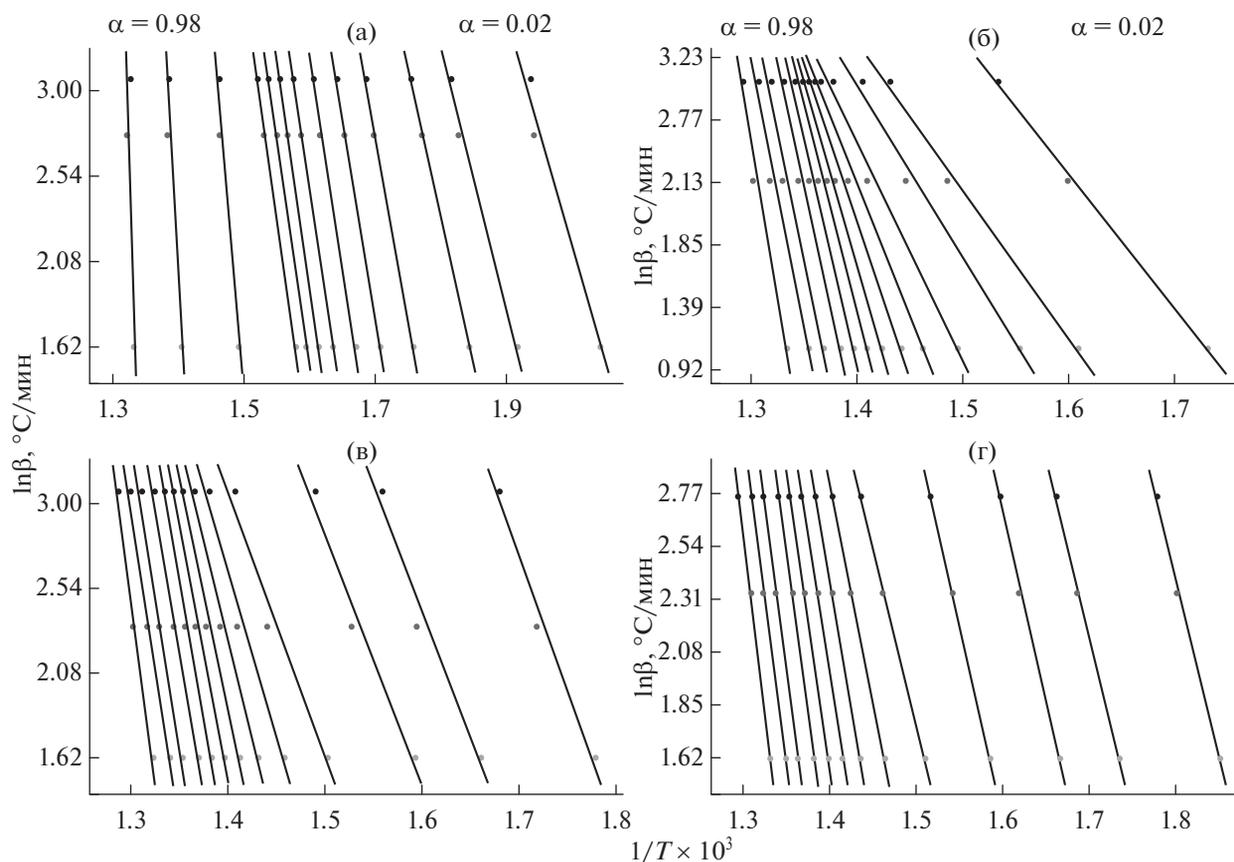


Рис. 3. Зависимость логарифма скорости нагрева образцов от обратной температуры их термоллиза: (а) – сосновые опилки; (б) – гудрон; (в) – смесь гудрона (91.0%) с сосновыми опилками (9.0%); (г) – смесь гудрона (82.0%) с опилками (18.0%).

личных скоростях нагрева образцов и фиксированных значениях их степени превращения α , график функции $\ln\beta = f(1/T)$ дает прямые линии (линии изоконверсии), тангенс угла наклона которых $-1.052E/R$ прямо пропорционален энергии активации (рис. 3). Экспериментальные точки удовлетворительно ложатся на прямые линии во всем диапазоне степеней конверсии, что свидетельствует о верном выборе аппроксимации Дойля, использованной при математической обработке термогравиметрических данных.

Из тангенсов углов наклона линий изоконверсии (рис. 3) рассчитаны значения энергии активации E процесса термодеструкции образцов, которая зависит от степени потери их массы (кривая Озава–Флинна–Уэллса – $E = f(\alpha)$) (рис. 4). Это говорит о сложном процессе термодеструкции как гудрона и опилок, так и их смесей. Термический анализ сосновых опилок (рис. 2) показывает, что процесс их разложения можно представить двумя последовательными стадиями. На первой стадии при 210–380°C проходит достаточно быстрая термодеструкция легниноцеллюлозной биомассы с выделением летучих продуктов и

протекают реакции полимеризации и конденсации с образованием углеродистого остатка (рис. 2). На второй стадии пиролиза при температурах выше 380°C наблюдается относительно медленная потеря массы образцов, обусловленная “отщеплением” низкомолекулярных веществ при прокаливании остатка.

Начало термодеструкции сосновых опилок характеризуется энергией активации 90.0 кДж/моль и может быть соотнесено с началом разложения углеводной части древесины. С ростом степени конверсии опилок энергия активации плавно увеличивается, вероятно, вследствие усиления роли реакции разложения лигнина по мере возрастания температуры процесса и при $\alpha = 0.6$ – $0.85E$ стабилизируется на уровне 195.0 кДж/моль, характеризуя величину энергетического барьера при термодеструкции лигнина. Относительно небольшие изменения энергии активации процесса в указанном диапазоне значений степени конверсии древесины говорят о химической однородности протекающих на этой стадии реакций, связанных с диссоциацией близких по энергии связей целлюлозы и лигнина. При степени конверсии

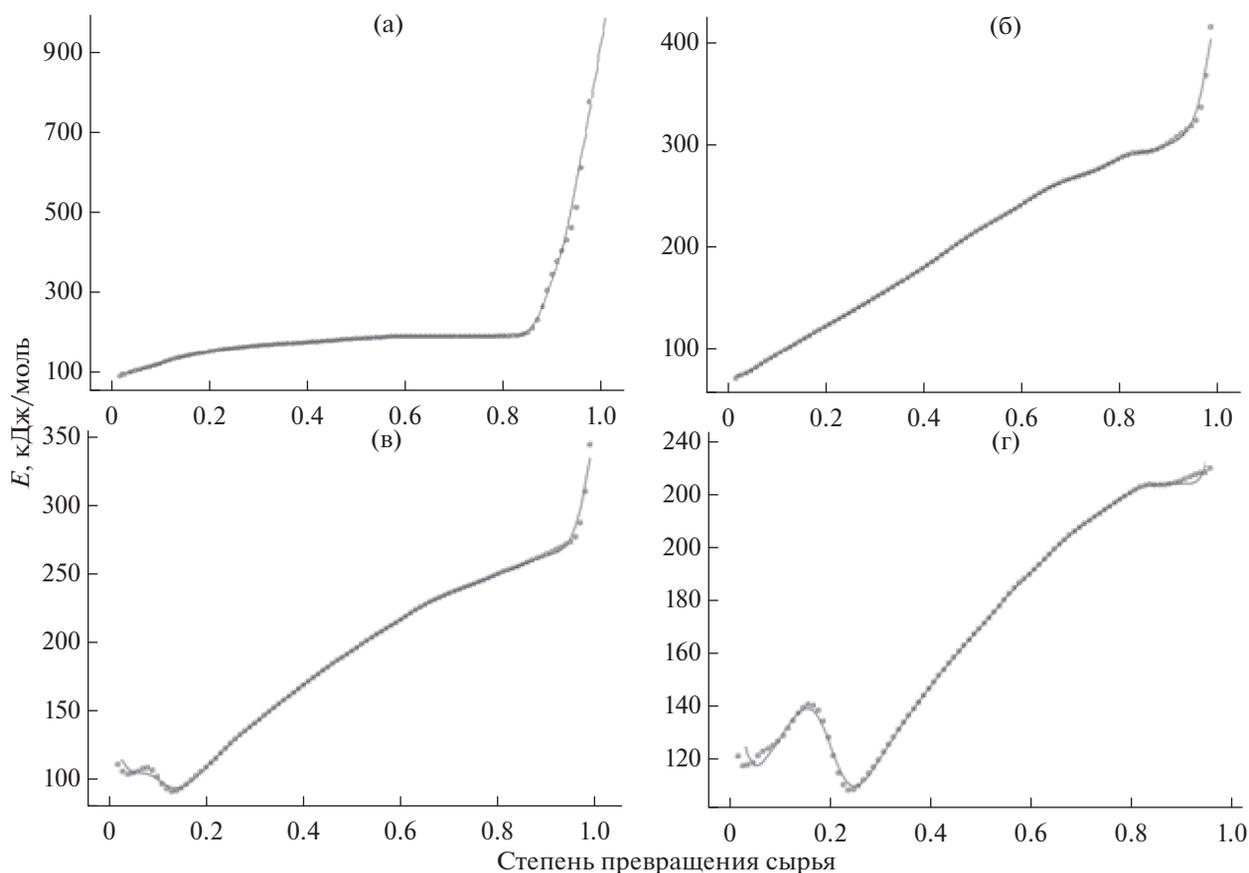


Рис. 4. Зависимость энергии активации E от степени превращения α образцов (анализ Озавы–Флинна–Уэллса): а – сосновые опилки; б – гудрон; в – смесь гудрона (91.0%) с сосновыми опилками (9.0%); г – смесь гудрона (82.0%) с опилками (18.0%).

древесины свыше 90.0 мас. % энергия активации термодеструкции резко возрастает и достигает 390 кДж/моль (рис. 4а), что совпадает с началом второй стадии процесса согласно рис. 2.

На основании ДТГ-кривой гудрона (рис. 1) нельзя сделать однозначного вывода о наличии нескольких стадий в процессе термодеструкции нефтяного остатка. Анализ ТГ-кривых модель-независимым методом Озавы–Флинна–Уэллса показывает (рис. 4б), что с ростом степени конверсии образца до 65.0% энергия активации термолитиза гудрона равномерно увеличивается от 70.0 до 260 кДж/моль, затем зависимость становится более пологой и в области наибольшей скорости потери массы E составляет 270–280 кДж/моль. В конце процесса при $\alpha > 0.9$ энергия активации резко увеличивается. Очевидно, как и в случае с сосновыми опилками, при нагревании гудрона протекают первичные реакции пиролиза, обуславливающие основную потерю массы образцом, и вторичные, высокотемпературные, превращения углеродного остатка, приводящие к образованию незначительного количества летучих продуктов. Учитывая сложный химический со-

став гудрона, интенсивный рост энергии активации его термодеструкции на начальной стадии процесса может быть объяснен одновременным протеканием множества параллельных реакций с разными значениями E , отражающими различие в прочности диссоциирующих связей, при этом по мере роста температуры пиролиза растет вклад реакций с более высокой энергией активации и скорость потери массы гудрона увеличивается. Математическое описание такого процесса требует аналитического выражения функции распределения значений энергии активации, что затруднительно. Однако, как показано в работе [5], для практических целей термогравиметрические кривые нефтяных остатков могут быть достаточно точно аппроксимированы двухстадийной кинетической моделью, включающей реакцию первого порядка для описания начального этапа термодеструкции гудрона, характеризующегося относительно медленным нарастанием скорости потери массы (90–400°C, рис. 1), и реакцию более высокого порядка – для последующего этапа, сопровождающегося резкими изменениями скорости процесса.

По сравнению с кривыми Озавы–Флинна–Уэллса термодеструкции гудрона и сосновых опилок зависимости изменения энергии активации термолитиза их смесей имеют более сложный вид (рис. 4в, г), что свидетельствует о многостадийности процесса, при этом стадии термодеструкции указанных компонентов достаточно четко разделены. Так, на начальном этапе пиролиза зависимость энергии активации от степени превращения смеси, содержащей 9.0 мас. % опилок, проходит через максимум ($\alpha = 0.05–0.1$), обусловленный интенсивным разложением древесной биомассы, что подтверждается его увеличением с ростом доли сосновых опилок в образце до 18.0 мас. % (рис. 4г). При дальнейшем увеличении степени конверсии смеси значение энергии активации уменьшается до величин, характерных для начального этапа термодеструкции гудрона, и далее повторяет зависимость, присущую гудрону, но смещенную в область более низких значений E . Так, например, по сравнению с гудроном, значение энергии активации термодеструкции его смеси содержащей 18.0 мас. % сосновых опилок при $\alpha = 0.8$ уменьшается на 65.0 кДж/моль и составляет 225.0 кДж/моль (рис. 4б, г). При достижении температур, приводящих к интенсивному разложению гудрона (360°C), в смеси присутствует лишь карбонизированный остаток древесины, который, по-видимому, и оказывает каталитическое или иницирующее действие на реакции распада компонентов гудрона.

Таким образом, используя изоконверсионный метод анализа (метод Озавы–Флинна–Уэллса), были оценены значения энергии активации процесса термолитиза сосновых опилок, гудрона и их смесей. Сложная зависимость энергии активации от степени превращения образцов указывает на многостадийность их термодеструкции.

Метод динамической термогравиметрии. Согласно теории переходного состояния константа скорости химической реакции зависит от изменения термодинамических функций системы при образовании активированного комплекса, через который проходит путь реакции [12]:

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S_0^\ddagger}{R}} e^{-\frac{\Delta H_0^\ddagger}{RT}}, \quad (5)$$

где k_B – постоянная Больцмана, Дж/К; h – постоянная Планка, Дж с; ΔH_0^\ddagger – изменение энтальпии при образовании активированного комплекса (энтальпия активации) при стандартных концентрациях реагирующих частиц, Дж/моль; ΔS_0^\ddagger – энтропия активации, Дж/моль К.

Представляло интерес изучить, как влияют добавки древесины на термодинамические функции переходных состояний в процессе термодеструкции нефтяного гудрона.

Эмпирическая энергия активации E и предэкспоненциальный множитель A в уравнении (1) связаны с энтальпией и энтропией активации следующими соотношениями:

$$E = \Delta H_0^\ddagger + RT; \quad (6)$$

$$A = \frac{k_B T}{h} e^{1 + \frac{\Delta S_0^\ddagger}{R}}. \quad (7)$$

Из уравнений (6) и (7) были рассчитаны значения энтальпии и энтропии активации термодеструкции гудрона и его смесей с древесными опилками на основе кинетических данных, полученных при обработке ТГ-кивых испытуемых образцов методом Озавы–Флинна–Уэллса. При этом значения ΔH_0^\ddagger и ΔS_0^\ddagger для каждой определенной степени превращения образца рассчитывали при температуре T_m , которая вычислялась как среднеарифметическое значение из трех температур, использовавшихся при построении соответствующей линии изоконверсии на рис. 3.

Зависимости энтальпии активации от степени конверсии сосновых опилок или гудрона (рис. 5) по форме аналогичны представленным выше зависимостям энергии активации от степени конверсии образцов (рис. 4). При этом при добавлении опилок к гудрону энтальпия активации термодеструкции последнего уменьшается, а зависимость ΔH_0^\ddagger от α заметно ослабевает (рис. 5г). С увеличением энтальпии активации по мере потери массы образца увеличивается и энтропия активации, что отчасти можно связать с проявлением так называемого компенсационного эффекта, часто наблюдаемого при изучении кинетики термодеструкции сложных по составу материалов методом динамической термогравиметрии.

С другой стороны, по величине ΔS_0^\ddagger можно косвенно судить о конфигурации активированного комплекса. Так, при термодеструкции гудрона (рис. 5б) $\Delta S_0^\ddagger < 0$ при $\alpha \leq 0.52$, что указывает на упорядочивание или потерю степени свободы при образовании активированного комплекса из исходных веществ. При достижении более высоких степеней конверсии изменение энтропии при образовании активированного комплекса становится больше нуля, говоря о разупорядочивании системы в ходе химического превращения. Согласно постулату Хэмонда [12] для эндотермических реакций пиролиза активированный комплекс по своей конфигурации близок к продуктам реакции. Поэтому отмеченные выше изменения знака энтропии активации в ходе термического разложения гудрона может указывать на значительные качественные изменения продуктов реакции по мере развития процесса.

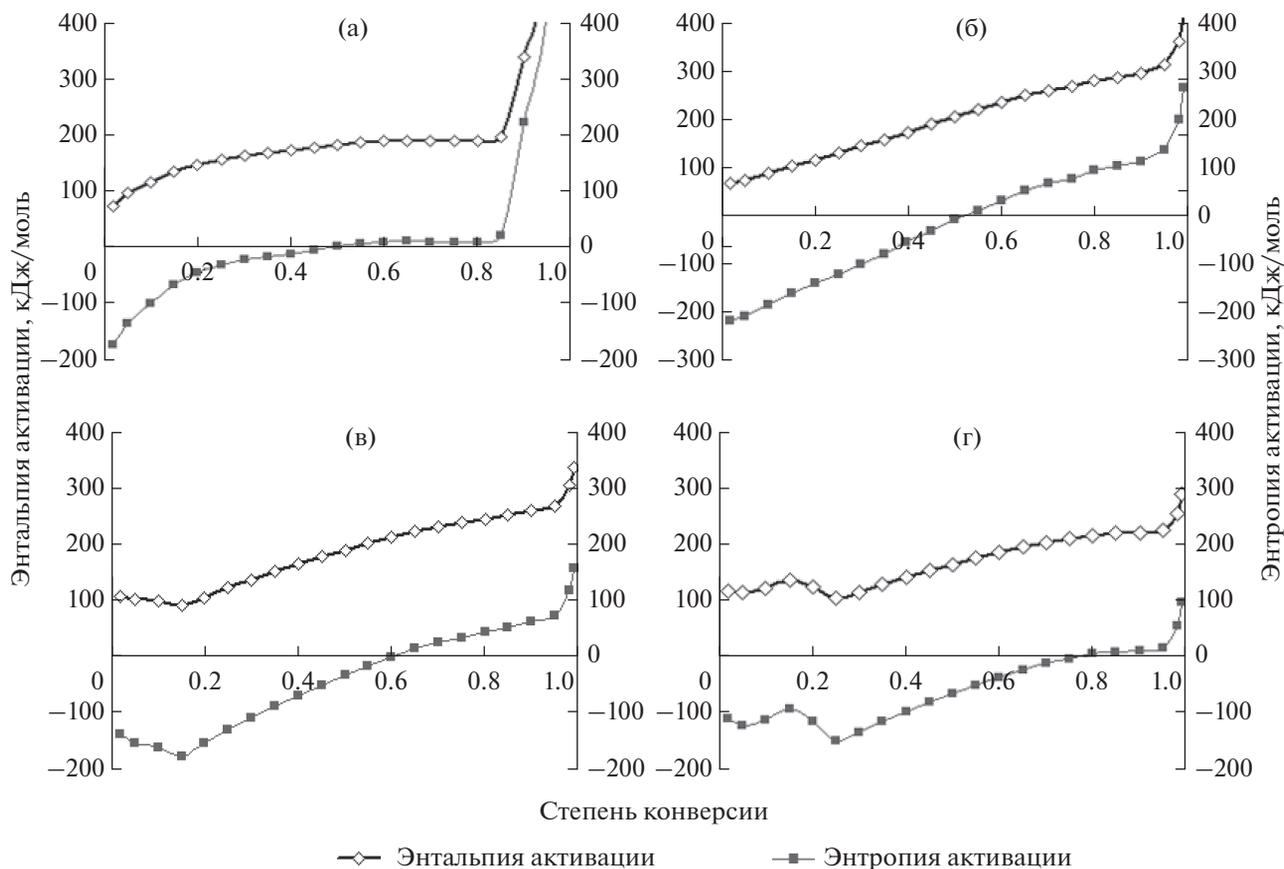


Рис. 5. Зависимость энтальпии и энтропии активации термодеструкции образцов от степени их превращения: (а) – сосновые опилки; (б) – гудрон; (в) – смесь гудрона (91.0%) с сосновыми опилками (9.0%); (г) – смесь гудрона (82.0%) с опилками (18.0%).

Необходимо отметить, что энтропия активации термодеструкции опилок в достаточно широком диапазоне значений α , в котором наблюдается интенсивная потеря массы, близка к нулю (рис. 5а). При термическом разложении смесей гудрона и сосновых опилок точка пересечения графика зависимости ΔS_0 от α с осью абсцисс смещается в сторону больших значений степени конверсии образца, но на величину, примерно равную количеству древесины, введенной в исходное сырье (рис. 5в и 5г), т.е. изменение знака энтропии активации происходит фактически при тех же степенях превращения гудрона, что и на рис. 5б. Это может говорить о том, что лигноцеллюлозные материалы, разлагаясь совместно с гудроном, не оказывают сильного влияния на состав продуктов пиролиза нефтяного компонента.

На основании вычисленных значений энтальпии и энтропии активации по известному в химической термодинамике уравнению были рассчитаны значения свободной энергии активации ΔG_0^\ddagger в зависимости от степени конверсии образцов (рис. 6). Показано, что свободная энергия активации при

термодеструкции древесины значительно ниже, чем при разложении нефтяного сырья. Поэтому при добавлении опилок к гудрону наблюдалось ожидаемое уменьшение ΔG_0^\ddagger на начальной стадии процесса, соответствующей разложению лигноцеллюлозных материалов. Однако и при более высоких значениях потери массы, обусловленных главным образом превращениями нефтяного компонента, свободная энергия активации термодеструкции смеси оказалась ниже, чем в случае чистого гудрона, что особенно заметно на образце, содержащем 18.0 мас. %. Указанное обстоятельство еще раз подтверждает сделанное выше предположение о каталитическом либо инициирующем эффекте продуктов разложения древесины на термические превращения нефтяного сырья.

Таким образом, показано, что значение энергии активации термодеструкции гудрона зависит от степени его превращения, что свидетельствует о многостадийности процесса пиролиза вакуумного остатка нефти, и при $\alpha = 0.8$ составляет 290 кДж/моль. Установлено, что с ростом доли опилок в гудроне E термолитического остатка существенно

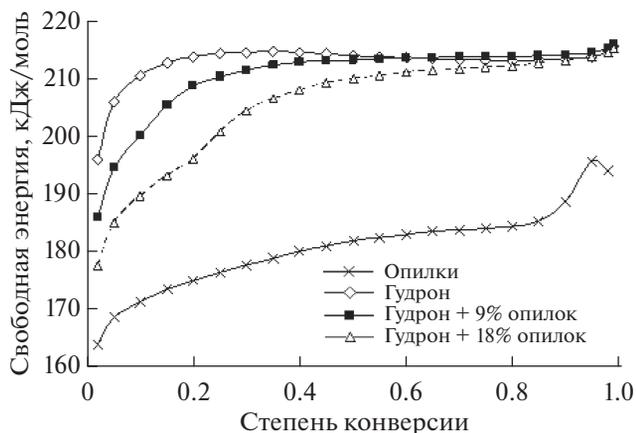


Рис. 6. Зависимость свободной энергии активации процесса термодеструкции образцов от степени их превращения.

уменьшается и для смеси, содержащей 18.0 мас. % сосновых опилок, при степени ее превращения 0.8 составляет 225.0 кДж/моль. При этом свободная энергия активации термолитической смеси при всех значениях α также оказалась меньше, чем в случае исходного гудрона, что подтверждает предположение об иницирующем влиянии сосновых опилок и продуктов их разложения на кинетические параметры и скорость термодеструкции гудрона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kadiev Kh.M., Khadzhiev S.N., Kadieva M.Kh. // *Petrol. Chemistry*. 2013. V. 53. № 5. P. 298.
2. Ortiz-Moreno H., Ramirez J., Cuevas R., Marroquin G., Ancheya J. // *Fuel*. 2012. V. 100. P. 186.
3. Aho A. // *Fuel*. 2008. V. 87. № 12. P. 2493.
4. Simonetti D.A., Dumesic J.A. // *Catalysis Reviews*. 2009. V. 51. № 3. P. 441.
5. Тимошкина М.А., Юсевич А.И., Михаленок С.Г., Прокопчук Н.Р. // *Нефтехимия*. 2014. Т. 54. № 2. С. 113 [*Petrol. Chemistry*. 2014. V. 54. № 2. P. 111.]
6. Strizhakov D.A., Korbut V.I., Kadiev Kh.M., Agabekov V.E., Khadzhiev S.N. // *Petrol. Chemistry*. 2013. V. 53. № 4. P. 255.
7. Стрижаков Д.А., Кадиев Х.М., Агабеков В.Е., Хаджиев С.Н., Корбут В.И. // *Доклады Национальной академии наук Беларуси*. 2013. Т. 57. № 4. С. 73.
8. Brown M. E. // *Thermochim. Acta*. 2000. V. 355. № 1–2. P. 125.
9. Мусская О.Н., Кулак А.И., Лесникович Л.А., Бутовская Г.В., Уласевич С.А., Крутько В.К., Сычева О.А. // *ЖОХ*. 2012. Т. 82. № 8. С. 1258.
10. Lu C., Song W., Lin W. // *Biotechnology Advances*. 2009. № 27. P. 583.
11. Doyle C. D. // *Appl. Polymer Science*. 1961. V. 15. № 5. P. 285.
12. Потехин В.М., Потехин В.В. *Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки*. СПб.: ХИМИЗДАТ, 2005. 912 с.