С. Н. Лакеев (д.х.н., проф.)¹, О. В. Ишалина (к.т.н., доц.)¹,
А. Э. Ганеев (асп.)¹, И. О. Майданова (к.х.н., с.н.с.)²

ИССЛЕДОВАНИЕ СПОСОБОВ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ C₅ ФРАКЦИИ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА С ПОЛУЧЕНИЕМ ПОЛЕЗНЫХ ПРОДУКТОВ

¹ Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра нефтехимии и химической технологии
450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; тел. (347) 2420932, e-mail: davydova-o-v@mail.ru

² ООО «ИЦ «Химтэк»
450105, г. Уфа, ул. Гагарина 43/1-29, e-mail: may.rina2013@gmail.com

S. N. Lakeev¹, O. V. Ishalina¹, A. E. Ganeev¹, I. O. Maydanova²

INVESTIGATION OF WAYS OF CHEMICAL PROCESSING C₅ FRACTION OF LIQUID PYROLYSIS PRODUCTS TO USEFULL PRODUCTS

¹ Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450062, Ufa, Russia; ph. (347) 2420932; e-mail: davydova-o-v@mail.ru

² LLC «Innovation Center «CHEMTEQ»
of.29, ap. 43/1, Gagarin Str., 450105, Ufa, Russia; e-mail: may.rina2013@gmail.com

Исследована двухступенчатая схема переработки C₅ фракции жидких продуктов пиролиза (ЖПП), содержащей смесь легкокипящих C₅ углеводородов — алканов, олефинов и диенов. На первом этапе C₅ фракцию обрабатывают малеиновым ангидридом для селективного удаления 1,3-диенов, а на втором — проводят реакцию алкилирование бензола олефинами, содержащимися в C₅ фракции. Показано, что реакцией с малеиновым ангидридом в мягких условиях из C₅ фракции удаляется до 90% 1,3-диеновых углеводородов. Полученная в результате смесь ангидридов легко выделяется из реакционной массы и может быть использована в качестве отвердителя эпоксидных смол или в производстве смешаного сложноэфирного пластификатора ПВХ. При проведении реакции алкилирования бензола олефинами фракции C₅ в присутствии катализатора AlCl₃ образуется смесь алкилбензолов и циклоалканов, перспективная в качестве высокооктановой добавки к топливам или растворителя. Оставшаяся собой смесь парафинов, изопарафинов и нафтенных, может быть направлена на повторный пиролиз. Состав всех полученных смешанных продуктов определен методом хромато-масс-спектрометрии.

Ключевые слова: алкилбензолы; алкилирование бензола олефинами; жидкие продукты пиролиза; ЖПП; малеиновый ангидрид; 3-метилтетрагидрофталевоый ангидрид; 4-метилтетрагидрофталевоый ангидрид; переработка C₅ фракции; реакция Дильса-Альдера; эндиковый ангидрид.

Investigated a two-stage scheme for chemical processing the C₅ fraction of liquid products of pyrolysis containing a mixture of low-boiling C₅ hydrocarbons — alkanes, olefins, and dienes. In the first stage, the C₅ fraction interacts with maleic anhydride to selectively remove 1,3-dienes, and in the second stage, made the alkylation of benzene with olefins which are in the C₅ fraction. Study have presented that reaction with maleic anhydride under mild conditions removes up to 90% of 1,3-diene hydrocarbons from the C₅ fraction. The obtained mixture of anhydrides is easily separated from the reaction mass and can be used as a hardener for epoxy resins or in the preparation of a mixed ester plasticizer for PVC. During the reaction of alkylation of benzene with olefins from the C₅ fraction in the presence of AlCl₃ catalyst, a mixture of alkyl benzenes and cycloalkanes is obtained, which can be used as a high-octane fuel additive or solvent. The remaining part of the C₅ fraction, which is a mixture of paraffins, isoparaffins and naphthenes, can be sent to re-pyrolysis. The composition of all the resulting mixed of products was defined by gas chromatography-mass spectrometry.

Key words: alkyl benzenes; alkylation of benzene with olefins; chemical processing of C₅ fraction of pyrolysis; Diels-Alder reaction; endic anhydride; liquid products of pyrolysis; maleic anhydride; 3-methyltetrahydrophthalic anhydride; 4-methyltetrahydrophthalic anhydride.

Дата поступления 18.10.18

Пиролиз углеводородного сырья является главным процессом нефтехимии и источником основных и самых крупнотоннажных продуктов — этилена и пропилена. Жидкие продукты пиролиза (ЖПП) являются многотоннажными побочными продуктами процесса, доля которых составляет 20–25 %¹.

В настоящее время производство этилена переживает подъем. За период с 1997 по 2014 год мировые мощности по производству этилена выросли с 85 до 146 млн т/год. В России в настоящее время действует 11 этиленовых установок с суммарной мощностью порядка 3 млн т этилена в год². Основное направление применения этилена и пропилена — производство полимеров. Также этилен и пропилен используются для получения целого ряда других нефтехимических продуктов — окиси этилена, гликолей, окиси пропилена, этилового спирта, этилендиамина и т.д. Потребность в полимерных материалах и других химических продуктах постоянно растет, поэтому в среднесрочной перспективе неизбежно увеличение количества пиролизных установок в России и странах СНГ, что, в свою очередь, приведет к увеличению объемов ЖПП, снижению цены на них и спросу на технологически эффективные и экономичные способы их квалифицированной переработки. Сбыт сопутствующей продукции пиролиза во многом определяет экономические показатели всей этиленовой установки.

ЖПП представляют собой сложную смесь парафиновых, непредельных, нафтеновых, а также ароматических углеводородов, состав и соотношение которых зависят от используемого сырья и режима пиролиза^{1, 3–6}. ЖПП подразделяются на пироконденсат (пиробензин, легкая смола пиролиза) и тяжелую пиролизную смолу (ТПС). Пироконденсат выкипает до 190–200 °С, а ТПС — при 190–360 °С. Промышленные процессы предусматривают выделение из пироконденсата следующих фракций: С₅, бензол-толуол-ксилольной (БТК) или бензол-толуольной (БТ) и С₉. Из тяжелой смолы выделяют нафталиновый концентрат, алкилнафталиновую, аценафтеную, флуореновую и антрацен-фенантреновую фракции^{1, 7}. Основные процессы переработки ЖПП, реализованные в промышленности к настоящему времени, — гидрогенизационная очистка и полимеризация^{1, 7–10}.

В России на сегодняшний день ЖПП либо вообще не перерабатывают (ПАО «Уфаоргсинтез» и ПАО «Казаньоргсинтез»), либо выделяют

отдельные фракции — С₅, БТК, С₉ и ТПС (ООО «Газпром нефтехим Салават» и ООО «Ставролен», г. Буденовск). Из фракции БТК двухступенчатой гидрогенизационной очисткой и гидродеалкилированием получают бензол², фракцию С₉ используют для получения нефтеполимерных смол^{8–10}. Остальные фракции реализуют без дальнейшей переработки. Однако многотоннажные ЖПП могли бы стать недорогим источником сырья для получения более дорогостоящих веществ, для чего необходима разработка эффективных технологий, позволяющих селективно вовлекать в реакцию определенные соединения, содержащиеся в сложной смеси, без их предварительного выделения и очистки.

В настоящем исследовании мы уделили внимание разработке методов переработки головной С₅ фракции ЖПП с получением на ее основе коммерчески востребованных веществ. Для исследований использовали С₅ фракцию, которая выпускается на ООО «Газпром нефтехим Салават» («Фракция пентан-изопренциклопентадиеновая» по СТО 05766575-136-2007) (табл. 1). Фракция представляет собой содержащую алканы, олефины и диены смесь легкокипящих углеводородов, в основном С₅, с примесью С₄ и С₆, выкипающую в пределах 30–70 °С.

Таблица 1

Характеристики пентан-изопренциклопентадиеновой фракции производства ОАО «Газпром нефтехим Салават» по СТО 05766575-136-2007

Наименование показателя	Значение
Массовая доля суммы углеводородов ниже С ₅ и выше С ₅ , % не более	10.0 2.0
- в том числе бензола, %, не более	
Массовая доля углеводородов С ₅ , %, не менее	90.0
в том числе:	
изопрена	10
циклопентадиена	6
Массовая доля сернистых соединений в пересчете на серу, %, не более	0.01

Методом хромато-масс-спектрометрии (табл. 2) определили состав фракции. Как видно из данных таблицы, фракция содержит более 42% 1,3-диенов С₅ (изопрен, пиперилен и циклопентадиен), около 10% олефинов, значительное количество алканов, а также примеси ароматических углеводородов, нафтенов и дихлорпентадиена (ДЦПД).

Таблица 2

**Данные хромато-масс-спектрометрии
пентан-изопренциклопентадиеновой
фракции**

Наименование	Rt	Содержание, %
1,3-бутадиен + 1-бутен	1.731	1.5
1-бутен-3-ин	1.748	0.2
цис-2-бутен	1.776	0.21
3-метилбутен + 1,2-бутадиен	1.842	0.84
2-метилбутан	1.883	13.2
1,4-пентадиен	1.905	3.58
1-пентен	1.938	6.05
пентан + 2-пентен	1.964	22.24
изопрен	2.009	30.18
2-пентен	2.061	2.83
транс-1,3-пентадиен	2.093	4.15
циклопентадиен + цис-1,3-пентадиен	2.172	8.02
циклопентен	2.271	1.22
циклопентан	2.334	0.11
кумол	11.966	0.58
α -метилстирол	13.816	1.04
ДЦПД	15.145	4.05

Состав фракции C_5 определяет возможные пути ее переработки и, в первую очередь, использование содержащихся в ней 1,3-диенов, которые при нагревании склонны быстро полимеризоваться, образуя продукты осмоления. Известны различные методы переработки C_5 фракции: гидрирование с получением циклопентана ¹⁰, полимеризация с получением нефтеполимерной смолы (НПС) ¹¹, вовлечение 1,3-диенов в реакцию Дильса-Альдера с получением циклогексеновых и норборненовых производных ^{12,13}, сульфирование, экстрактивная ректификация ². Например, запатентован способ получения диэфиров норборнендикарбоновой кислоты селективной реакцией циклопентадиена, содержащегося в C_5 фракции, с фумаратами ¹². В работе ¹³ изучены 2 способа переработки C_5 фракции: взаимодействие 1,3-диенов с малеиновым ангидридом и реакции катионной полимеризации непредельных углеводородов. В первом случае получали смесь ангидридов, при этом содержание диеновых углеводородов уменьшилось на 22–25 % мас, во втором — полимерные продукты обладающие пленкообразующими свойствами, с выходом до 60% мас., при этом количество непредельных соединений уменьшилось практически в 2 раза.

В данной работе мы исследовали двухступенчатую схему переработки C_5 фракции, включающую на первом этапе селективное

удаление 1,3-диенов (изопрена **1**, пиперилена **2** и циклопентадиена **3**) реакцией с малеиновым ангидридом **4** (схема 1) и на втором — алкилирование бензола олефинами, остающимися в очищенной от диенов C_5 фракции, с получением смеси C_5 -алкилбензолов.

Реакцию с малеиновым ангидридом проводили при одновременной загрузке охлажденной C_5 фракции и малеинового ангидрида **4**, взятых из расчета эквимольного соотношения 1,3-диенов и **4**. Реакция протекала с интенсивным разогревом реакционной массы и выпадением образующихся ангидридов **5–7** в виде хлопьеобразного продукта (схема 1).

Схема 1

Ангидриды **5–7** являются высококипящими соединениями и остаются в кубе после отгонки непрореагировавших компонентов фракции. Анализ смеси **5–7** методом ГЖХ и ЯМР ¹H показал, что она содержит 58% 4-метилтетрагидрофталевого ангидрида, 30% эндикового ангидрида и 10% 3-метилтетрагидрофталевого ангидрида. Количество каждого соединения в смеси определили по соотношениям интенсивности сигналов протонов в спектре ЯМР ¹H при двойных связях соединений **5–7** и метильных групп соединений **5** и **7**. Полученная смесь ангидридов **5–7** представляет собой твердое вещество с температурой плавления 62–65 °С и может быть использована либо в качестве отвердителя эпоксидных смол ¹⁴, либо после гидрирования двойных связей и этерификации ангидридных групп алифатическими спиртами, например 2-этилгексанолом, применяться как смесевый нефталатный пластификатор ПВХ ^{15,16} (схема 2).

Хромато-масс-спектрометрический анализ отогнанной части фракции показал, что после обработки фракции малеиновым ангидридом содержание 1,3-диеновых углеводородов снизилось более чем на 90% (табл. 3).

R = 2-ethylhexyl, butyl, iso-butyl, isononyl, etc.

Схема 2

Таблица 3
Данные хромато-масс-спектрометрии
фракции C₅ после обработки малеиновым
ангидридом

Наименование	Rt	Содержание, %
1-бутен	1.725	0.42
1-бутен-3-ин + 2-метилпропен	1.753	0.3
цис-2-бутен	1.778	0.31
3-метилбутен	1.844	1.46
2-метилбутан	1.885	22.74
1,4-пентадиен	1.908	6.95
1-пентен	1.94	11.23
пентан + транс-2-пентен	1.967	39.47
2-метилбутен	2.008	3.87
цис-2-пентен	2.063	9.26
транс-1,3-пентадиен	2.161	1.54
циклопентен	2.273	2.23
циклопентан	2.336	0.22

На втором этапе была исследована возможность вовлечения остающихся во фракции олефинов в реакцию алкилирования бензола с целью получения смеси алкилбензолов, которая может найти применение в качестве как высокооктановой добавки к топливам, так и хорошего малотоксичного растворителя в производстве лакокрасок¹⁷. За основу был принят известный метод жидкофазного алкилирования бензола низшими олефинами в присутствии катализатора AlCl₃¹⁷. Методика алкилирования сначала была отработана на чистых реагентах — бензоле и октене-1. Реакцию проводили при эквимольном соотношении реагентов, прибавляя по каплям олефин к охлаждаемой смеси бензола с катализатором. ГЖХ анализ полученной реакционной массы показал образование смеси изомерных моноалкилбензолов с выходом около 40% (время удерживания 7.6-8.2 мин) и ~13% сложной смеси более тяжелых продуктов (время удерживания выше 13 мин). Степень конверсии бензола составила ~60%. В спектре ЯМР ¹H характеристичными являются сигналы трех групп протонов: фе-

нильные — в области 7.17-7.43 м.д., третичные — в области 2.42-2.77 м.д., метильные — в области 0.8-0.98 и 1.15-1.32 м.д.

Для того, чтобы увеличить количество моноалкилбензолов и уменьшить образование полимерных продуктов, при проведении алкилирования бензола фракцией C₅ использовали трехкратный мольный избыток бензола по отношению к олефинам. Реакцию проводили, прикапывая C₅ фракцию к смеси бензола с AlCl₃ при охлаждении. После отгона легких углеводородов (31.43% мас. от взятой фракции C₅) и избытка бензола (77.69% мас. от взятого бензола) получили в кубе остаток в виде светло-коричневой жидкости (~43% мас. от взятой фракции C₅). Хромато-масс-спектральный анализ полученных продуктов показал, что первый дистиллят содержит преимущественно алканы (табл. 4), куб — продукты алкилирования бензола и циклизации олефинов и парафинов, а также свыше 28% более тяжелых соединений, образующихся, очевидно, вследствие олигомеризации олефинов (табл. 5). Необходимо отметить, что при одновременной загрузке всех реагентов образуется преимущественно полимерный продукт, выпадающий из реакционной массы в виде светлой смолы.

Таблица 4
Данные хромато-масс-спектрометрического
анализа дистиллята реакции алкилирования
бензола фракцией C₅

Наименование	Rt	Содержание, %
3-метилбутен	1.838	0.36
2-метилбутан	1.879	31.46
1-пентен	1.934	2.57
пентан	1.962	38.34
2-метил-2-бутен	2.003	4.62
цис-2-пентен	2.038	1.44
2,2-диметилбутан	2.119	0.53
сероуглерод	2.169	0.11
циклопентен	2.268	0.38
циклопентан	2.33	1.34
бензол	3.462	18.85

Таким образом, проведенные исследования показали принципиальную возможность переработки C₅ фракции ЖПП с получением ряда полезных продуктов. Реакцией с малеиновым ангидридом в мягких условиях C₅ фракция достаточно эффективно (до 90%) освобождается от 1,3-диеновых углеводородов — изопрена, 1,3-пентадиена и циклопентадиена — с получением легко выделяемой смеси ангидридов, которая далее может быть использована в качестве отвердителя эпоксидных смол,

либо в производстве смесового сложноэфирного пластификатора ПВХ. Вовлечение очищенной от 1,3-диенов фракции C₅, содержащей смесь алканов и олефинов, в реакцию алкилирования бензола в присутствии хлорида алюминия дает смесь алкилбензолов и циклоалканов. После отгона легких и избытка бензола полученная смесь может использоваться в качестве высокооктановой добавки к топливам или растворителя в лакокрасочной промышленности. Дистиллят, отогнанный после процесса алкилирования и представляющий собой смесь парафинов, изопарафинов и нафтендов, является, по сути, легким бензином, который можно направить на повторный пиролиз.

Таблица 5
Данные хромато-масс-спектрометрического анализа кубового остатка реакции алкилирования бензола фракцией C₅

Наименование	Rt	Содержание, %
пентан	4.377	1.57
бензол	7.547	26.34
изодецен	13.444	4.6
5,6-диметилдекан	14.272	3.14
изопропилбензол	15.977	0.27
бутилпропилциклопентан	16.207	2.68
диметилэтилциклогексан	17.483	19.08
1-этилпропилбензол	21.364	3.47
1-метилбутилбензол	21.994	8.6
1-фенил-1-пентен	24.595	0.31
циклопентилбензол	27.391	1.73
1,13-тетрадекадиен	28.556	1.21
8-изопропил-1-метил-1,2,3,4-тетрагидронафталин	29.071	2.68
(1-этилгептил)бензол	29.46	0.8
диметилизопропилдекалин	31.335	0.99
(1-этилоктил)бензол	32.906	3.18
(1-метилнонил)бензол	34.081	3.47
неидентифицированные	31.653-32.906; 33.07-33.751; 36.86-39.34	15.88

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе «Shimadzu UV-1800» (в тонком слое). Спектры ЯМР ¹H и ¹³C записаны на спектрометре «Bruker-AM-300» с рабочей частотой 300 и 75 МГц соответственно, внутренний стандарт ТМС.

Хроматографический и масс-спектральный анализ проводили на приборе GCMS-QP2010S Shimadzu (электронная ионизация при 70 эВ, диапазон детектируемых масс 33-350 Да), колонка Restek Rtx-5ms (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм), газ-носитель — гелий. Скорость потока через колонку 0.8 мл/мин. Сброс потока 1:100. Количество вводимой пробы 0.5

мкл. Температура инжектора 250 °С. Программирование термостата осуществлялось по следующей программе: 35 °С в течение 5 мин, затем со скоростью 4 °С/мин до 280 °С. Масс-спектры снимались со стандартными для квадрупольных масс-спектрометров параметрами. Идентификация осуществлялась по масс-спектрам и индексам удерживания (индексам Ковача).

В синтезах использовали бензол, малеиновый ангидрид и безводный AlCl₃ реактивной чистоты.

Очистка фракции C₅ от диенов реакцией с малеиновым ангидридом. В двугорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, загрузили 150.18 г охлажденной до –7 °С фракции C₅, содержащей 63.6 г (0.94 моля) 1,3-диенов, и при перемешивании добавили 92.12 г (0.94 моля) малеинового ангидрида **4**. При 4 °С началось интенсивное образование хлопьеобразного продукта. В течение 30 мин температура поднялась до 29 °С с закипанием реакционной смеси. Кипение продолжалось в течение 40 мин. После прекращения выделения тепла реакционную смесь нагрели до температуры кипения (31 °С) и кипятили в течение 30 мин. Затем охладили до комнатной температуры. В результате образовалось два слоя: нижний — белые хлопья, верхний — прозрачная жидкость. Непрореагировавшую часть фракции C₅ отогнали при температуре паров в интервале 32–58 ° (80.6 г). При температуре в кубе 62 °С белые хлопья расплавились до прозрачной однородной массы. Получили 142.92 г кубового остатка, твердого при комнатной температуре, содержащего 58% 4-метилтетрагидрофталевого ангидрида **5**, 30% эндикового ангидрида **6** и 10% 3-метилтетрагидрофталевого ангидрида **7**. Потери составили 9.18 г. С целью идентификации полученных продуктов провели колоночную хроматографию смеси на SiO₂ с градиентным элюированием (элюент — петролейный эфир/ EtOAc, 10:1, 5:1, 1:1) и выделили ангидрид **6** и смесь ангидридов **5** и **7**.

Спектр ЯМР ¹H ангидрида **6** (CDCl₃, δ, м.д.): 1.55-1.58 м (1H, CH₂), 1.75-1.78 м (1H, CH₂), 3.49 с (2H, 2CHCO), 3.57 с (2H, 2CH), 6.30 с (2H, 2HC=). Спектр ЯМР ¹³C ангидрида **6** (CDCl₃, δ, м.д.): 46.0, 47.0, 52.7, 135.5, 171.4.

Спектр ЯМР ¹H ангидрида **7** (CDCl₃, δ, м.д.): 1.36 д (3H, CH₃, J 8.5 Гц), 2.53-2.57 м (2H, CH₂), 2.66-2.71 м (1H, CH(Me)), 3.49-3.50 м (1H, CH), 3.57-3.58 м (1H, CH), 5.78-

5.84 м (1H, =CH), 5.91-5.97 м (1H, =CH). Спектр ЯМР ^{13}C ангидрида **7** (CDCl_3 , δ , м.д.): 16.5, 23.4, 29.7, 40.7, 44.9, 127.2, 134.7, 174.3, 174.5.

Спектр ЯМР ^1H ангидрида **5** (CDCl_3 , δ , м.д.): 1.75 с (3H, CH_3), 2.21-2.29 м (2H, CH_2), 2.46-2.54 м (2H, CH_2), 3.27-3.34 м (1H, CH), 3.37-3.43 м (1H, CH), 5.61 с (1H, =CH). Спектр ЯМР ^{13}C ангидрида **5** (CDCl_3 , δ , м.д.): 23.4, 23.5 (CH_2), 28.3 (CH_2), 39.4 (CH, минорн. изомер), 40.0 (CH, основной изомер), 46.1 (CH, минорн. изомер), 47.0 (CH, основной изомер), 120.1 (=CH), 136.5 (=CMe), 174.3 (C=O), 174.5 (C=O).

Реакция алкилирования бензола октен-1. В колбу поместили 26.4 г (0.34 моля) бензола, 1.8 г (0.014 моля) безводного AlCl_3 , смесь охладил до 0 °С и медленно прикарпал 37.9 г (0.34 моля) октена-1 в течение часа, после чего перемешивали смесь 2 ч при комнатной температуре. Реакционную массу промыли дважды водой, высушили над безв. Mg_2SO_4 и получили 54.6 г продукта. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д.): 0.80-0.84; 0.86-0.98 м (CH_3); 1.15-1.32 м (CH_3 , CH_2); 1.56-1.76 м (CH_2);

2.42-2.48 м; 2.52-2.59 м; 2.71-2.77 м (CH); 7.17-7.43 м (аром. CH).

Реакция алкилирования бензола очищенной от 1,3-диенов фракцией C_5 . В колбу с обратным холодильником, термометром, капельной воронкой и мешалкой загрузили 13 г (0.17 моля) бензола и 0.54 г (4 ммоль) безводного AlCl_3 . Колбу поместили в баню со льдом. В охлажденную смесь медленно прикарпал 14 г очищенной фракции C_5 . Затем подняли температуру реакционной массы до комнатной и перемешивали 2 ч. По окончании отогнали через дефлегматор легкие углеводороды при температуре паров 30–50 °С (4.4 г, 31.43% мас. от взятой фракции C_5) и бензол при температуре паров 50–79 °С (10.1 г, 77.69% мас. от взятого бензола). Оставшуюся в кубе светло-коричневую жидкость, разбавили петролейным эфиром (20 мл), промыли водой для очистки от катализатора, отделили и высушили над Mg_2SO_4 , отфильтровали и упарили на ротонном испарителе. Получили жидкий продукт светло-коричневого цвета (6 г, 42.85% мас. от взятой фракции C_5).

Литература

1. Беренц А.Д., Воль-Эпштейн А.Б., Мухина Т.Н., Аврех Г.Л. Переработка жидких продуктов пиролиза.— М.: Химия, 1985.— 216 с.
2. Брагинский О.Б. Этилен продолжает оставаться важнейшим базовым полупродуктом мировой нефтегазохимии // Нефтегазохимия.— 2016.— №2.— С.14-22.
3. Лебедева М.А., Колесник В.Д., Машуков В.И., Егоров А.В. Хроматографическое определение химического состава тяжелых смол пиролиза // Известия Томского политехнического университета.— 2010.— Т.316. №3.— С.102-105.
4. Литвинцев И.Ю. Пиролиз // Нефтехимия.— 2006.— Т.16, №5.— С.42-46.
5. Литвинцев И.Ю. Пиролиз — ключевой процесс нефтехимии // Соросовский образовательный журнал.— 1999.— №12.— С.21-28.
6. Хайрудинов И.Р. К вопросу об оптимизации процесса пиролиза углеводородного сырья и эффективного использования получаемых продуктов // Бутлеровские чтения.— 2009.— Т.17, №6.— С.53-59.
7. Мухина Т.Н., Кричко А.А., Черных С.П. Развитие комплексной переработки жидких продуктов пиролиза углеводородного сырья // Нефтехимия.— 1979.— Т.21, №5.— С.644-654.
8. Думский Ю.В. Нефтеполимерные смолы.— М.: Химия, 1988.— 312 с.
9. Думский Ю.В., Но Б.И. Бутов Г.М. Химия и технология нефтеполимерных смол.— М.: Химия, 1999.— 312 с.
10. Патент РФ №2618233. Способ получения циклопентана / Шарифуллин И.Г. и др. // Опубл.

References

1. Berents A.D., Vol'-Ehpshteyn A.B., Muhina T.N., Avrekh G.L. *Pererabotka zhidkikh produktov piroliza* [Processing of liquid pyrolysis products], Moscow: Khimiya Publ., 1985, 216 p.
2. Braginskiy O.B. *Etilen prodolzhaet ostavat'sya vazhneyshim bazovym poluproduktom mirovoy neftegazokhimii* [Ethylene continues to be the most important basic semi-product of the world petrochemical industry]. *Neftegazokhimiya* [Oil and gas chemistry], 2016, no.2, pp.14-22.
3. Lebedeva M.A., Kolesnik V.D., Mashukov V.I., Egorov A.V. *Khromatograficheskoe opredelenie khimicheskogo sostava tyazhelykh smol piroliza* [Chromatographic determination of the chemical composition of heavy pyrolysis resins]. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta* [News of Tomsk Polytechnic University], 2010, vol.316, no.3, pp.102-105.
4. Litvintsev I.Yu. *Piroliz* [Pyrolysis]. *Neftekhimiya* [Petrochemistry], 2006, vol.16, no.5, pp.42-46.
5. Litvintsev I.Yu. *Piroliz — klyuchevoy protsess neftekhimii* [Pyrolysis is the key-process of petrochemistry]. *Sorosovskiy obrazovatel'nyy zhurnal* [Soros Educational Journal], 1999, no.12. pp.21-28.
6. Khayrudinov I.R. *K voprosu ob optimizatsii protsessa piroliza uglevodorodnogo syr'ya i ehffektivnogo ispol'zovaniya poluchaemykh produktov* [On the question of optimizing the process of pyrolysis of hydrocarbons and the effective use of the products obtained]. *Butlerovskie chteniya* [Butlerov readings], 2009, vol.17, no.6, pp.53-59.

- 10.08.2016 (URL: <http://www.findpatent.ru/patent/261/2618233.html> дата обращения 17.10.2018).
11. Думский Ю.В., Чередникова Г.Ф., Думский С.Ю. Новые процессы квалифицированного использования жидких побочных продуктов пиролиза углеводородного сырья // Известия ВолгГТУ.— 2014.— Т.7, №1(128).— С.80-82.
12. Патент РФ №2625788. Способ получения диалкилнорборнен-2,3-дикарбоксилатов /Лакеев С.Н. и др. // Опубл. 26.08.2017 (URL: <http://www.findpatent.ru/patent/262/2625788.html> дата обращения 17.10.2018).
13. Хасанов И.Р., Кирюхин А.М., Мунасыпов Д.Н., Федорова З.Д. Очистка пентан-изопренциклопентадиеновой фракции от непредельных соединений // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело».— 2014.— №3.— С.273-291. URL: http://ogbus.ru/issues/3_2014/ogbus_3_2014_p273-291_KhasanovIR_ru.pdf.
14. Мошинский Л. Эпоксидные смолы и отвердители.— Тель-Авив: Аркадия пресс Лтд, 1995.— 370 с.
15. Патент США №2013171385. Reacting cyclopentadiene and maleic anhydride for the production of plasticizers / Dakka J.M., Zushma St., Mozeleski Ed.J., Smirnova D., etc. // Pub. 2013 (URL: http://www.patentsencyclopedia.com/imgfull/20130171385_08, дата обращения 17.10.18)
16. Патент США №7319161B2. Method for producing cyclohexane dicarboxylic acids and the derivatives thereof / R. Noe, H. Hibst, K. Halbritter, M. Maas-Brunner, etc. // Pub. 2008 (URL: <https://patents.google.com/patent/US7319161> дата обращения 17.10.2018)
17. Лебедев Н. Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза.— М.: Химия. 1988.— 592 с.
7. Muhina T.N., Krichko A.A., Chernykh S.P. *Razvitie kompleksnoy pererabotki zhidkikh produktov piroliza uglevodorodnogo syr'ya* [The development of complex processing of liquid products of pyrolysis of hydrocarbons] *Neftekhimiya* [Petrochemistry], 1979, vol.21, no.5, pp.644-654.
8. Dumskiy Yu.V. *Neftepolimernye smoly* [Petroleum resins]. Moscow, Khimiya Publ., 1988, 312 p.
9. Dumskiy Yu.V., No B.I. Butov G.M. *Khimiya i tekhnologiya neftepolimernykh smol* [Chemistry and technology of petroleum resins]. Moscow, Khimiya Publ., 1999, 312 p.
10. Sharifullin I.G., Misbakhov I.R., Belanogov I.A., Gil'mullin R.R., Amirkhanov A.T., Sakhabutdinov A.G., Shepelin V.A. *Sposob polucheniya tsiklopentana* [The way for producing cyclopentane]. Patent RF, no.2618233, 2016.
11. Dumskiy Yu.V., Cherednikova G.F., Dumskiy S.Yu. *Novye protsessy kvalifitsirovannogo ispol'zovaniya zhidkikh pobochnykh produktov piroliza uglevodorodnogo syr'ya* [New processes for the qualified use of liquid by-products of the pyrolysis of hydrocarbon raw materials] *Izvestiya VolgGTU* [Bulletin of Volgograd State Technological University], 2014, vol.7, no.1(128). pp.80-82.
12. Lakeev S.N., Valeev R.F., Ganeev A.E. *Sposob polucheniya dialkilnorboren-2,3-dikarboksilatov* [The way of obtaining dialkylnorbornene-2,3-dicarboxylates]. Patent RF, no.2625788, 2017.
13. Khasanov I.R., Kiryukhin A.M., Munasypov D.N., Fedorova Z.D. *Ochistka pentan-izoprentsiklopentadienovoï fraktsii ot nepredel'nykh soedinenii* [C₅ pygas purification from unsaturated hydrocarbons]. *Elektronnyi nauchnyy zhurnal «Neftegazovoe delo»* [Electronic scientific journal «Oil and Gas Business»], 2014, no.3, pp.273-291. URL: http://ogbus.ru/issues/3_2014/ogbus_3_2014_p273-291_KhasanovIR_ru.pdf.
14. Moshinskiy L. *Epoksidnye smoly i otverditeli* [Epoxy resins and hardeners]. Tel'-Aviv, Arkadiya press Publ., 1995, 370 p.
15. Dakka J.M., Zushma St., Mozeleski Ed.J., Smirnova D.S. Baugh L.S., Godwin A.D. [Reacting cyclopentadiene and maleic anhydride for the production of plasticizers]. Patent US no.2013171385, 2013.
16. Noe R., Hibst H., Halbritter K., Maas-Brunner M., Breitscheidel B., Kaibel G., Massonne K., Salden Ax., Ebel K., Bergner E.J., Haese F. [Method for producing cyclohexane dicarboxylic acids and the derivatives thereof]. Patent US no. 7319161, 2008.
17. Lebedev N. N. *Khimiya i tekhnologiya osnovnogo organicheskogo i neftekhimicheskogo sinteza* [Chemistry and technology of basic organic and petrochemical synthesis]. Moscow, Khimiya, 1988, 592 p.