

На правах рукописи

Кондратьев Владимир Владимирович

**Разработка технологии переработки аминосодержащих отходов
производства 4-метил-2,6-ди-трет-бутилфенола
с получением продуктов малотоннажной химии**

Специальность 02.00.13 – Нефтехимия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Уфа 2002

Общая характеристика работы

Актуальность темы: В основных направлениях экономического и социального развития РФ на ближайшие годы предусматривается увеличение и расширение выпуска номенклатуры малотоннажной химической продукции, прежде всего продукции органического синтеза.

Рост потребления полимеров требует развития химии и технологии производства стабилизаторов, путем разработки новых способов получения стабилизирующих добавок с использованием побочных продуктов крупнотоннажных химических производств. Они увеличивают срок службы полимеров, повышают их свето-и термостабильность, что определяет их качество и эксплуатационные свойства.

Так, при производстве одного из самых распространённых стабилизаторов 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола (ионола) на стадии аминометилирования 2,6-ди-трет-бутилфенола образуется значительное количество аминосодержащих отходов, включающих в себя такие соединения как диметиламин, N,N-тетраметилметилендиамин, 1,3,5-триметилгексагидро-1,3,5-триазин, триметиламин, метанол.

В связи с этим встаёт вопрос о практическом использовании данных отходов в качестве сырьевой базы в синтезе аминосодержащих соединений, обладающих совокупностью ценных и полезных свойств. В их числе могут быть пространственно-затруднённые гидроксibenзиламины, фенольные основания Манниха, ингибиторы коррозии, бактерициды, серосодержащие ускорители вулканизации.

Однако в настоящее время аминосодержащие отходы производства ионола не находят квалифицированного применения.

Таким образом, переработка аминосодержащих отходов и получение продуктов малотоннажной химии, обладающих комплексом полезных свойств, и расширение их применения является актуальной проблемой

органического синтеза.

Работа выполнена в соответствии с научно-техническими программами ГК РФ по науке и высшему образованию "Поисковые и прикладные проблемы переработки нефти, газа и угля" утверждённой приказом ГК РФ по науке и высшему образованию № 124 от 06.11.92, "Комплексное решение проблем разведки, транспортировки, глубокой переработки нефти и газа", утверждённой приказом ГК РФ по науке и высшему образованию № 468 от 20.03.96.

Цель работы. Целью исследования являлось решение научно-практической задачи - разработка технологии переработки аминоксодержащих отходов производства ионола (2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола) с получением пространственно-затруднённых фенольных оснований Манниха, ингибиторов коррозии, бактерицидов, ускорителей вулканизации, и поиск областей их эффективного практического использования.

Научная новизна. Исследован способ получения N,N-диметил-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензил)-амина на основе аминоксодержащих отходов производства ионола. Определён оптимальный температурно-временной режим получения N,N-диметил-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензил)-амина.

Исследована кинетика реакции переаминирования N,N-диметил-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензил)-амина 1,3,5-триметилгексагидро-1,3,5-триазином с получением бис-N,N-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензил)-метиламина. Показана зависимость выхода целевого продукта от полярности применяемого растворителя.

Впервые синтезированы диметидитиокарбамат цинка и S-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензил)-диметидитиокарбамат из аминоксодержащих отходов. Исследована зависимость скорости реакции аминометилирования 2,6-ди-трет-бутилфенола от концентрации растворителя.

Практическая ценность. Разработаны новые способы получения антиокислительных присадок из аминоксодержащих отходов по эффективности превосходящие стандарт-ионол.

Установлено, что аминоксодержащие отходы производства ионола способны эффективно подавлять рост сульфатвосстанавливающих бактерий.

На их основе разработаны рецептурные составы новых антикоррозионных препаратов «БИК-1» и «БИК-2». Выявлено, что данные препараты также эффективно подавляют рост сульфатвосстанавливающих бактерий.

На Стерлитамакском нефтехимическом заводе выпущена опытная партия препарата "БИК-1".

Даны практические рекомендации по переработке аминоксодержащих отходов производства ионола.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на международной конференции "Инженерная защита окружающей среды" г.Москва, МГУИЭ, 2001 г., на научно-практической конференции "Актуальные проблемы Волго-Уральской нефтегазоносной провинции" в г.Уфе, 2001г., "III конгрессе нефтегазопромышленности России" в г.Уфе, 2001г., II Международной научной конференции "Теория и практика массообменных процессов химической технологии" в г.Уфе, 2001г.

Публикации. По материалам работы опубликовано 2 статьи в журнале, 7 тезисов докладов на конференциях.

Объём работы. Диссертация изложена на 117 страницах машинописного текста и состоит из введения, четырех глав, выводов, списка используемой литературы. Диссертация содержит 16 рисунков, 13 таблиц, 107 ссылок на публикации отечественных и зарубежных авторов.

Основное содержание работы

Первая глава посвящена обзору литературы. В ней изложены научные достижения в области синтеза и использования фенольных оснований Манниха, аминоксодержащих бактерицидов и ингибиторов коррозии. На основании анализа литературных данных и современного состояния рассматриваемой области химической промышленности обоснованы цель и задачи исследования.

Вторая глава содержит описание объектов и методов исследования гидроксibenзиламинов.

В третьей главе приводятся результаты экспериментов по синтезу ингибиторов коррозии, бактерицидов и их обсуждение.

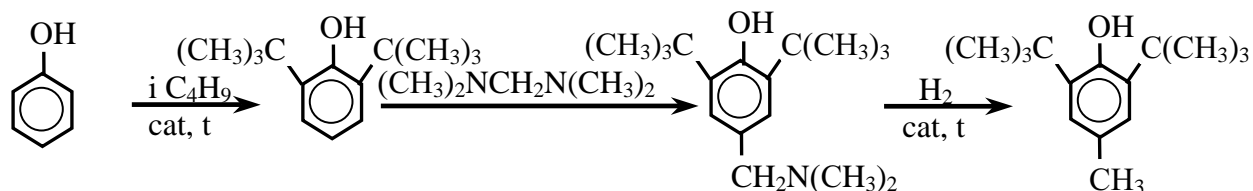
1 Синтез некоторых гидроксibenзиламинов

1.1 Разработка оптимальных условий получения N,N-диметил-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзил)-амина

При получении 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола протекают различные реакции — алкилирование, аминометилирование, гидрогенолиз и др. Однако, помимо основных реакций имеют место и побочные с образованием триметиламина, 1,3,5-триметилгексагидро-1,3,5-триазина и др. Поступающий на узел синтеза N,N-тетраметилметилендиамин (бисамина) формалин содержит в своем составе 5-9% метанола, который постоянно накапливается в системе и способствует образованию побочных продуктов с узла аминометилирования 2,6-ди-трет-бутилфенола следующего состава, масс %:

триметиламин	0,01-1%
диметиламин	7-15%
N,N-тетраметилметилендиамин	18-30%
1,3,5-триметилгексагидро-1,3,5-триазин	0,5-3%
вода	1-10%
метанол	40-70%

Синтез 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола описывается следующей реакцией:



Проводились исследования по получению из отходов указанного производства фенольных оснований Манниха, являющихся эффективными присадками для топлив, масел и каучуков.

На процесс аминотетилирования 2,6-ди-трет-бутилфенола, с получением N,N-диметил-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензил)-амина влияют многие факторы: время и температура реакции, состав аминотетилирующего агента.

С целью определения оптимальных параметров процесса получения N,N-диметил-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензил)-амина были проведены экспериментальные исследования с изменяющимися температурно-временными параметрами.

Установлено, что процесс аминотетилирования имеет обратимый характер и выделяющийся в ходе реакции деаминация диметиламин приводит к образованию 1,2-ди-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)-этана, бис-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)-метана, 3,3,5,5-тетра-трет-бутилстильбенхинона. Для исключения обратимой реакции и повышения выхода N,N-диметил-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензил)-амина предложено введение в реакцию формальдегида, который метилирует 2,6-ди-трет-бутилфенол, выделяющимся в ходе реакции диметиламином.

Введение в реакцию формальдегида позволяет, кроме того, исключить из технологической схемы процесса узел улавливания диметиламина.

Исследовано влияние количества введенного в процесс формальдегида

на выход N,N-диметил-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензил)-амина, из которого следует, что оптимальным соотношением между 2,6-ди-трет-бутилфенолом и формальдегидом является 1:0,9, а при избыточной подаче формальдегида выход целевого продукта снижается (рис. 1).

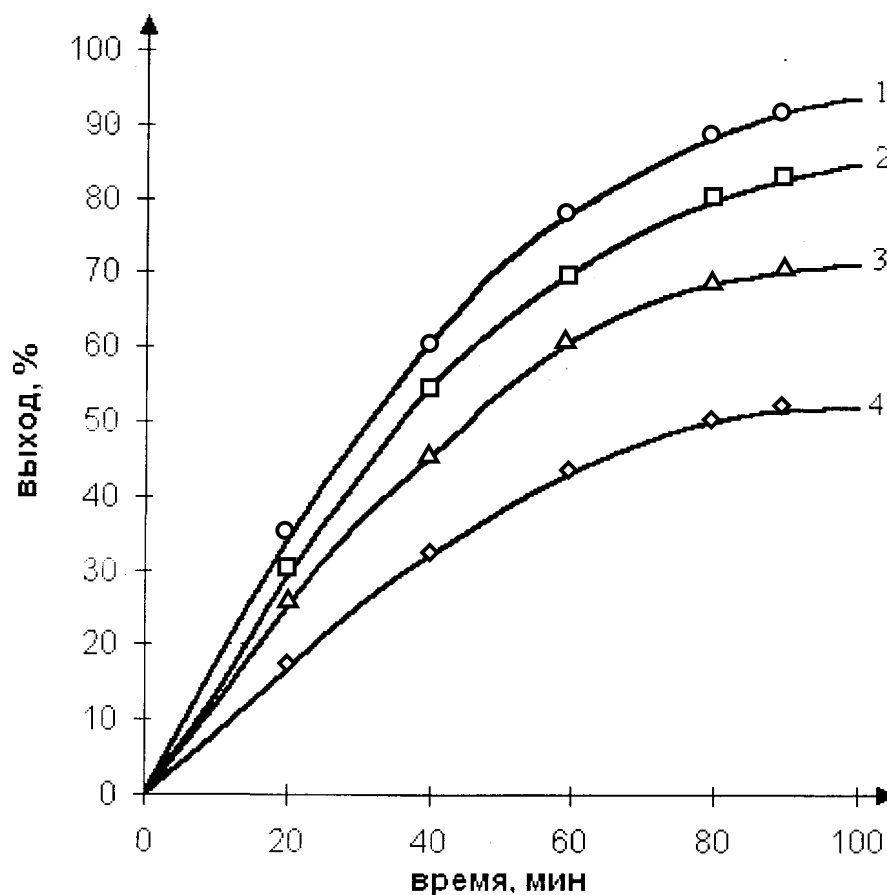


Рис. 1. Зависимость выхода N,N-диметил-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензил)-амина от соотношения 2,6-ди-трет-бутилфенол: формальдегид

Кривые: **1** - 1:0,9; **2**-1:1,0; **3**-1-1,1; **4**-1:1,2

Условия опыта: 90 минут; $t=85^{\circ}\text{C}$

Исследовано влияние длительности проведения реакции и температуры на выход N,N-диметил-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензил)-амина.

Результаты экспериментов показывают, что увеличение времени про-

цесса более двух часов при завышенной температуре ведет к снижению выхода целевого продукта и увеличению побочных продуктов.

Влияние температуры и времени реакции на выход N,N-диметил-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзил)-амина показано на рис. 2.

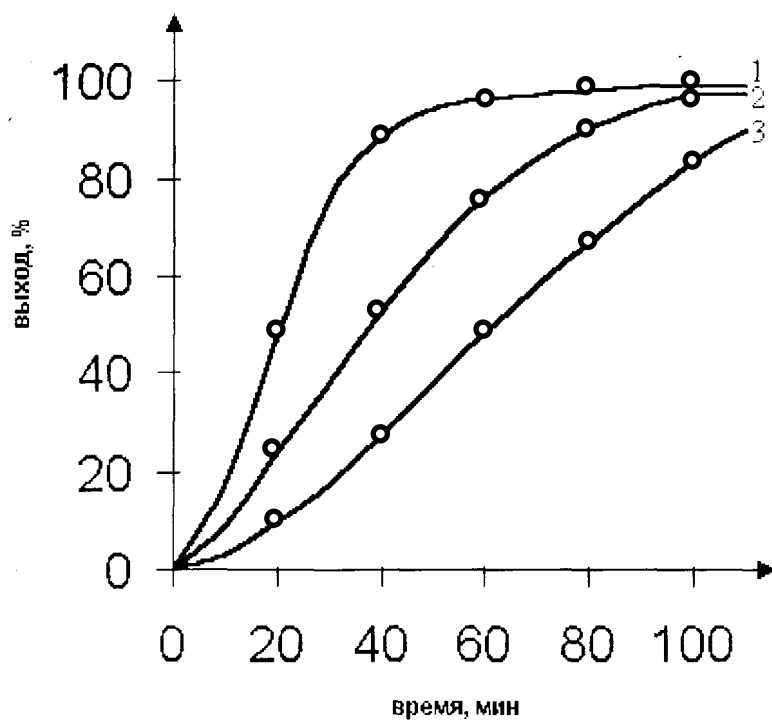


Рис.2 Влияние продолжительности реакции на выход N,N-диметил-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзил)-амина

Кривые: 1 - 110°C; 2 - 100°C; 3 - 90°C

Как видно из рис. 2, с повышением температуры до 110°C растёт выход целевого продукта.

Дальнейшее повышение температуры ведет к снижению выхода N,N-диметил-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзил)-амина и образованию большого количества побочных продуктов.

Исходя из приведенных экспериментальных данных установлены оптимальные условия проведения процесса получения N,N-диметил-(3,5-ди-

трет-бутил-4-гидроксибензил)-амина на основе аминосодержащих отходов производства ионола.

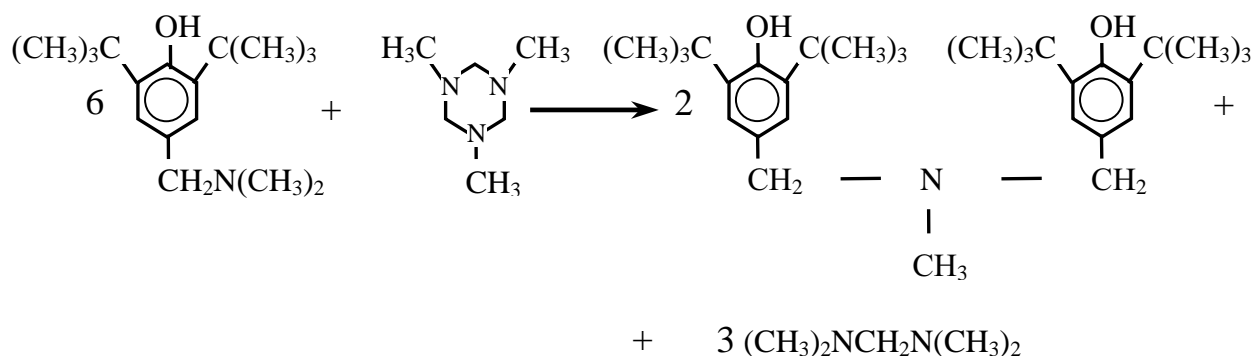
- Температура реакции - 90-110°C
- Время реакции - 1-2 часа
- Отношение 2,6-ди-трет-бутилфенола и формальдегида 1:0,9 (мольное).

1.2 Разработка процесса получения бис-N,N-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензил)-амина

Переаминирование N,N-диметил-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензил)-амина 1,3,5-триметилгексагидро-1,3,5-триазином.

Целесообразность разработки стабилизатора аминофенольного типа переаминированием N,N-диметил-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензил)-амина обусловлена тем, что 1,3,5-триметилгексагидро-1,3,5-триазин (триазин) является побочным продуктом в производстве ионола на стадии синтеза N,N-тетраметилметиленамина и не находит в настоящее время квалифицированного применения.

Реакция переаминирования имеет вид:



Реакция протекает при температуре 100-110°C в среде алифатического спирта в течении 1,5-2 часов. Выход целевого продукта 96% от теоретического.

Как следует из результатов исследований, большое влияние на скорость реакции переаминирования оказывает природа используемых растворителей.

При использовании наиболее распространённых углеводородных растворителей (гептан, толуол, бензол и т.д.) наблюдались низкие скорости реакций.

Применение полярных растворителей (табл.1) приводило к резкому увеличению выхода целевого продукта реакции переаминирования.

Таблица 1

Зависимость выхода бис-N,N -(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензил)-метиламина от природы применяемого растворителя (100°C, 90 мин.)

Растворитель	Выход, %
Диметилформаид	65
Диметилсульфоксид	60
Метанол	96
Ацетонитрил	80
Этанол	88
Пропанол	84
Бензиловый спирт	65
Толуол	25
Гептан	30
Бензол	28
Пентан	25

Для спиртов наблюдалась удовлетворительная корреляция между скоростью реакции и кислотностью спирта. Как видно из рис. 3 рост

кислотности спирта способствует ускорению реакции.

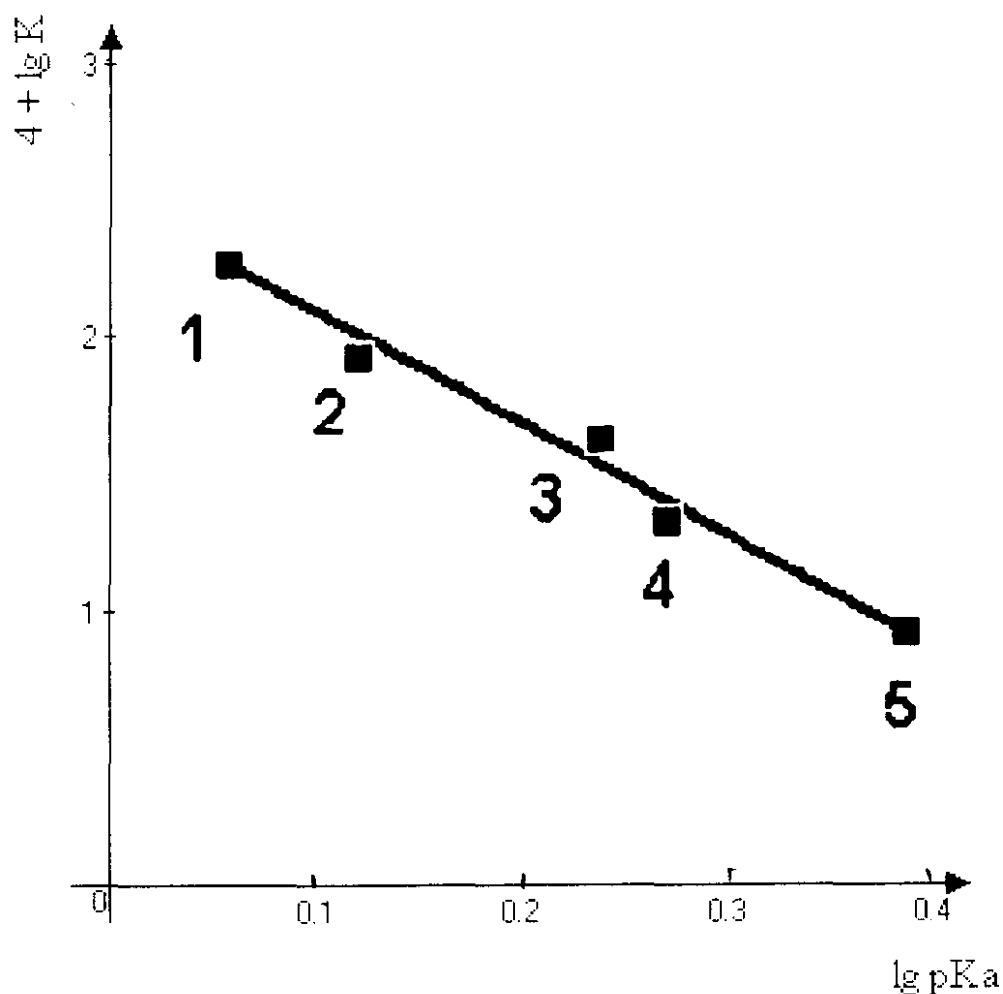


Рис. 3. Зависимость скорости реакции переаминирования от кислотности спирта. ($[OM]=0,1$ моль/л., $100^{\circ}C$)

1 - метанол, 2 - этанол, 3 - пропанол, 4 - бутанол, 5 – триметилкарбинол

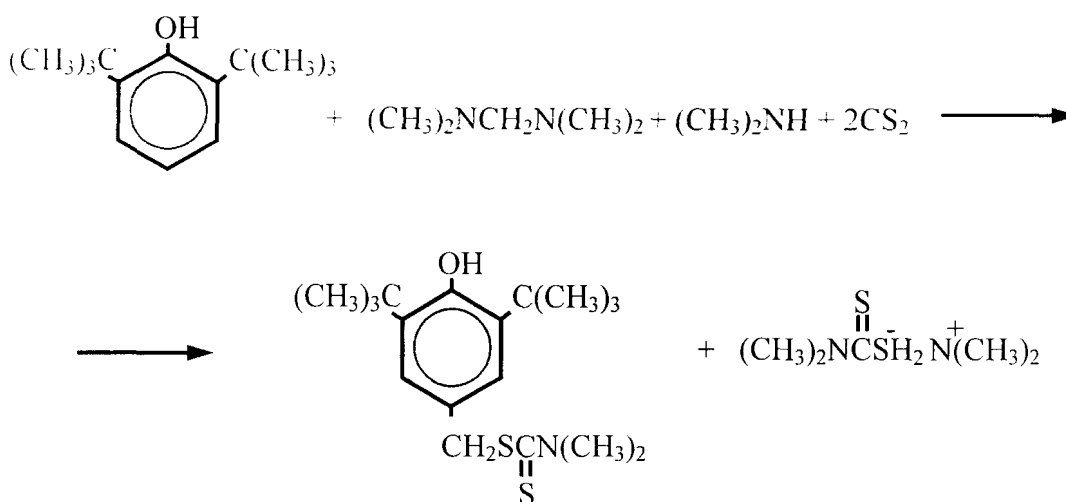
Как видно из приведенных результатов исследования, реакция переаминирования активируется как в протонном (спирте), так и в апротонном (диметилформамиде) растворителе, что следует объяснить свойствами исходного фенольного основания Манниха присоединять протон в протонодонорном растворителе и отрывать протон в апротонном растворителе. В протонном растворителе присоединение протона идет к

неподелённой паре электронов азота, а в апротонной среде происходит отрыв протона у гидроксила.

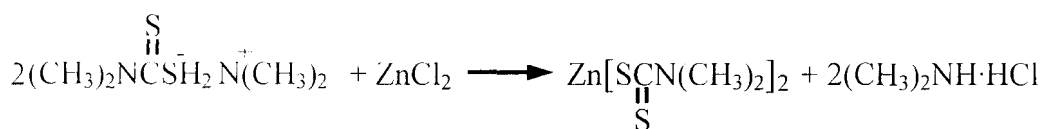
1.3 Определение оптимальных условий синтеза диметилдитиокарбамата цинка

Синтез диметилдитиокарбамата цинка осуществлен конденсацией 2,6-ди-трет-бутилфенола с аминами, сероуглеродом, солью цинка в две стадии:

I стадия:



II стадия



На первой стадии происходит конденсация 2,6-ди-трет-бутилфенола с аминометилирующим агентом, одновременно в реакционную смесь вводят небольшими дозами сероуглерод. Реакцию вели при температуре 80 - 90°C в течении 120 минут. На этой стадии образуются S-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензил)-диметилдитиокарбамат, выпадающий в осадок и диметилдитиокарбамат диметиламония. На второй стадии фильтрат с первой стадии перемешивается с водорастворимой солью цинка. Смесь

перемешивают при 30 - 40°C в течении 40 минут, а потом выпавший осадок фильтруют и сушат. Выход 98 % от теоретического.

В качестве аминометилирующего агента использовался отход производства ионола следующего состава, % масс.:

Триметиламин	-	0,01 - 1
Диметиламин	-	7,0-18,0
N, N-тетраметилметилендиамин	-	8,0-25,0
1,3,5-триметилгексагидро-1,3,5-триазин	-	0,5-3,0
Вода	-	1,0-10,0
Метанол	-	40,0-60,0

Как видно из представленного химизма существенным отличием данного способа является то, что на первой стадии одновременно протекают две реакции:

- 2,6-ди-трет-бутилфенол взаимодействует с N,N-тетраметилметилендиамином и сероуглеродом;

- диметиламин, входящий в состав отхода и выделяющийся в ходе вышеописанной реакции взаимодействует с сероуглеродом с образованием диметилдитиокарбамата диметиламмония.

При использовании данного способа можно исключить из технологической схемы узел улавливания и рецикл диметиламина.

Установлено, что скорость реакции и выход продуктов в значительной степени зависит от соотношения реагентов, температуры и продолжительности реакции (см. рис. 4).

Как видно из рис. 4. наиболее оптимальными условиями проведения синтеза на первой стадии является температура 100°C, время реакции 2 часа, соотношение 2,6-ди-трет-бутилфенол : сероуглерод, равным 1 : 2.

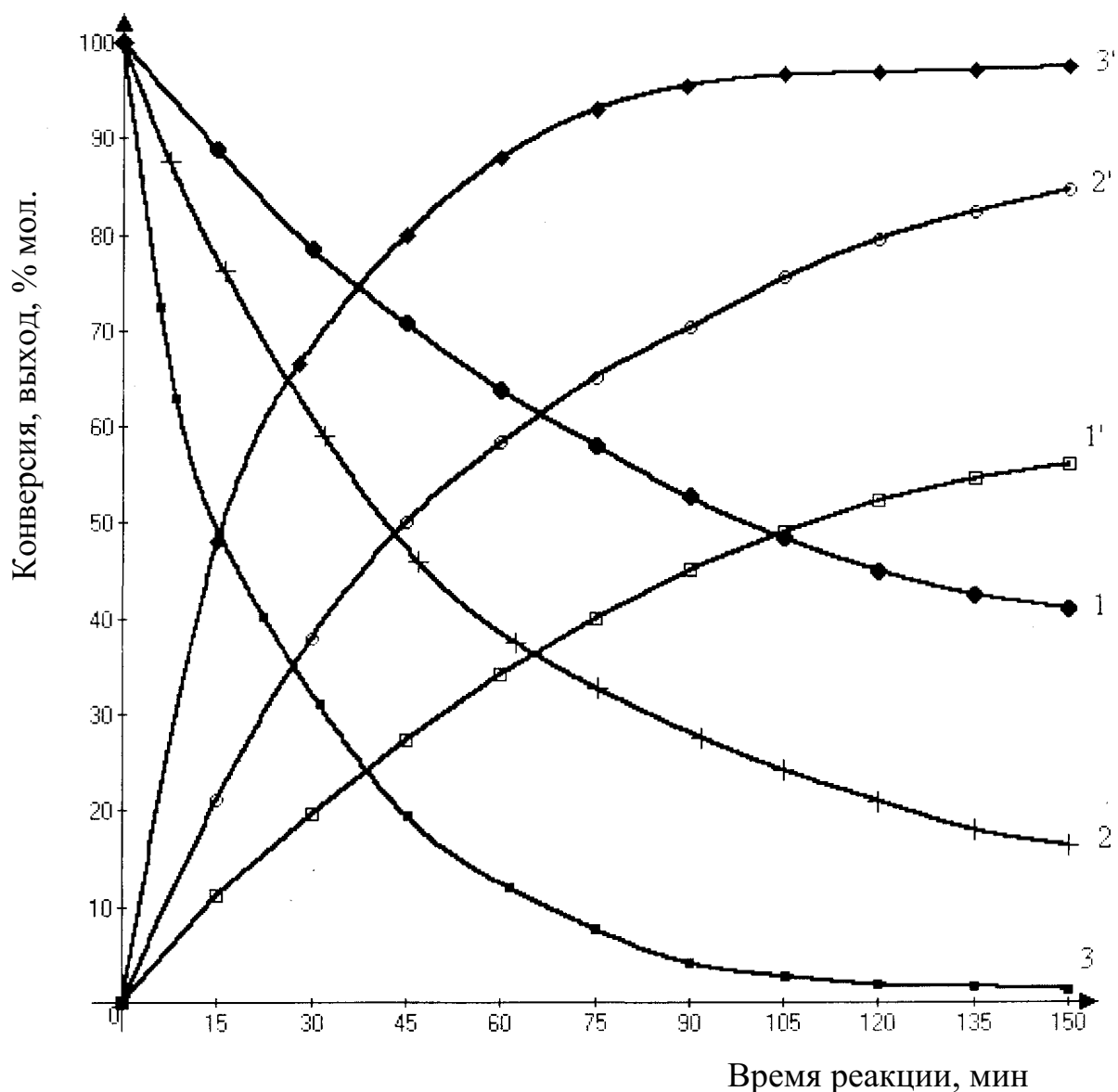


Рис. 4. Зависимость конверсии *N,N*-диметил-(3,5-ди-*tert*-бутил-4-гидроксibenзил)-амина и выхода *S*-(3,5-ди-*tert*-бутил-4-гидроксibenзил)-дитиокарбамата от продолжительности реакции

Кривые: 1,1' – конверсия, выход при температуре 60°C
 2,2' - конверсия, выход при температуре 80°C
 3,3' - конверсия, выход при температуре 100°C

2 Получение ингибиторов коррозии, бактерицидов

Актуальность разработки препаратов на основе аминоксодержащих отходов производства ионола, проявляющих ингибирующий эффект и биоцидную активность, обусловлена тем, что на основе аминов известен ряд

высокоэффективных ингибиторов коррозии и бактерицидов.

2.1 Синтез препарата «БИК-1»

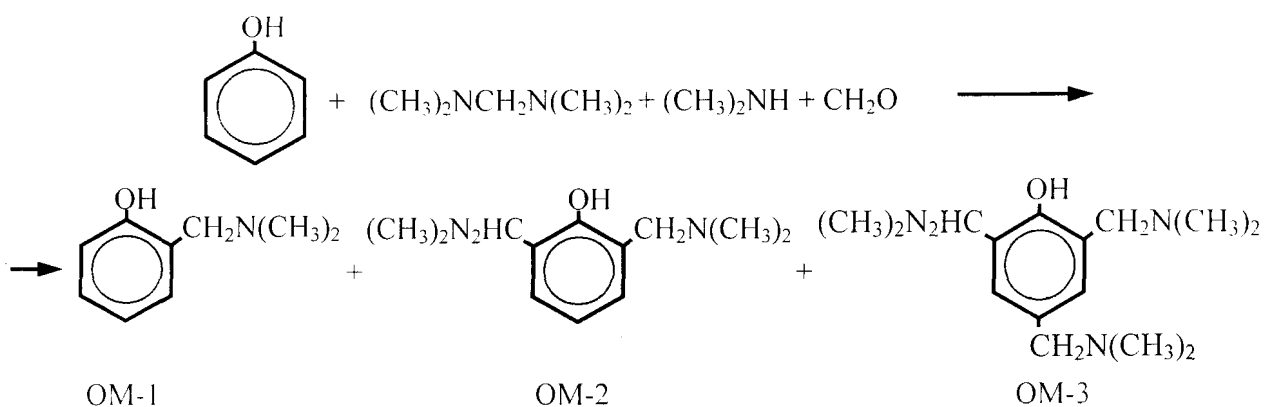
Синтез препарата, получивший условное название «БИК-1», основан на взаимодействии фенола с аминотетраметилирующим агентом, в качестве которого использовали отход производства ионола следующего состава, % масс.:

Триметиламин	0,01 – 1
Диметиламин	7,0-18,0
N, N-тетраметилметилендиамин	8,0—25,0
1,3,5-триметилгексагидро-1,3,5-триазин	0,5-3,0
Вода	1,0-10,0
Метанол	40,0 - 60,0

Химизм процесса получения «БИК-1» следующий:

На первой стадии происходит конденсация фенола и N,N-тетраметилметилендиамина с выделением диметиламина. Далее в реакционную смесь добавляют формалин для связывания диметиламина. Смесь разогревают до 110°C, перемешивается в течении 1,5 часов. По окончании в реакционную смесь вводят 1-2% эмульгатора ОП-10.

Реакция протекает по следующей схеме:



Нами изучено влияние длительности проведения реакции и температуры на состав реакционной среды.

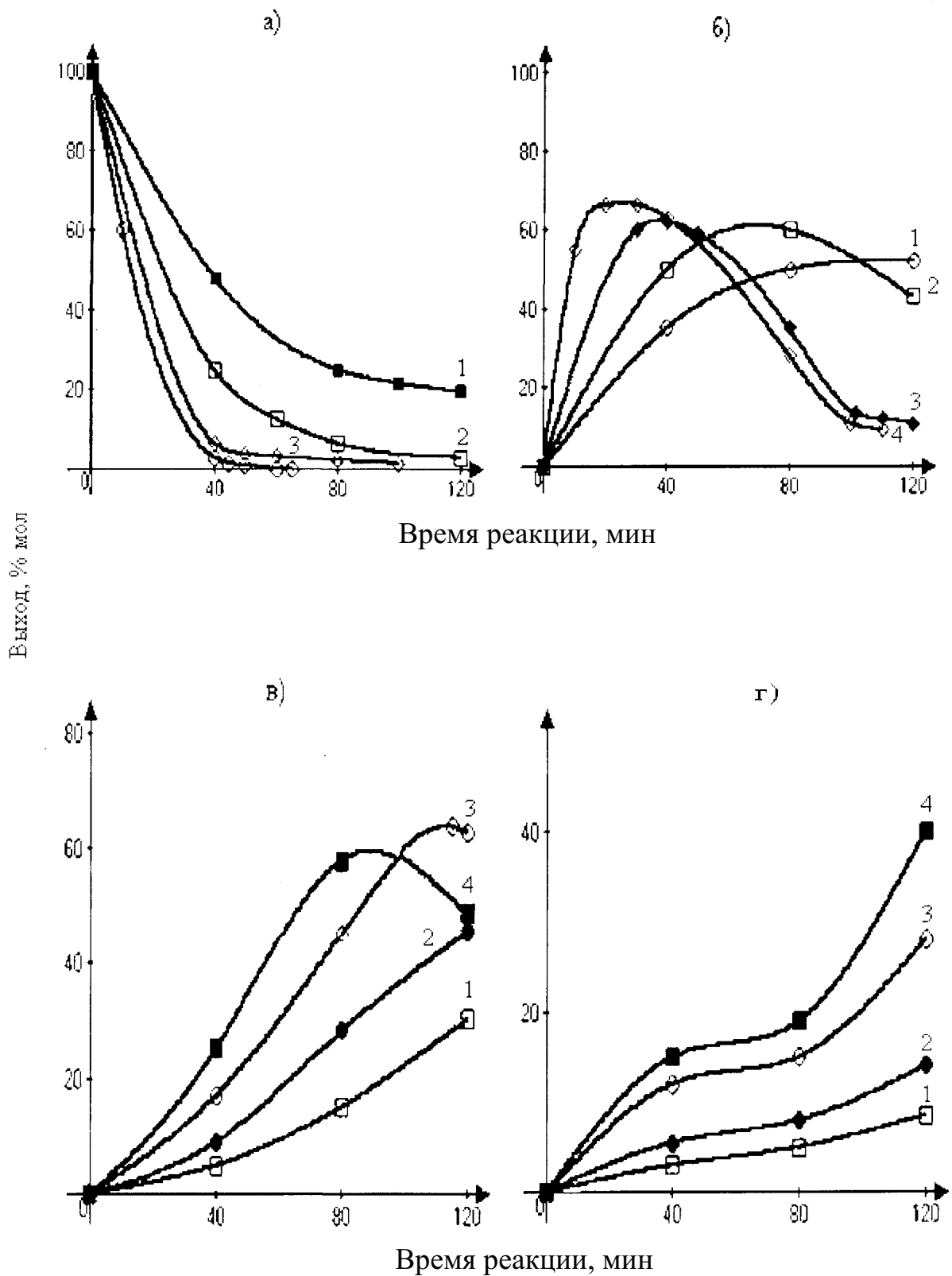


Рис. 4. Влияние температуры реакции на скорость истощения фенола (а) и выход продуктов аминотетилирования: (б) ОМ-1, (в) ОМ-2, (г) ОМ-3

Температура, °С: 1-80°С, 2-90°С, 3-100°С, 4-110°С

Как видно из рисунка 4, с увеличением температуры происходит увеличение скорости образования ОМ-1 (рис 4б). Последний с увеличением времени реакции вновь вступает в реакцию с аминотетраметилирующим агентом с образованием ОМ-2 и ОМ-3, содержание которых как видно из рис. 4-в, г, значительно возрастает с увеличением температуры. Так, если при температуре 80°C содержание ОМ-3 составляло 3-4 % за два часа реакции, то при 120°C в тех же условиях выход ОМ-3 возрос до 40-45%.

Как показали исследования, наиболее оптимальным с точки зрения ингибирующих свойств является следующий состав препарата «БИК-1», % масс..

2-диметиламинометилфенол	-	12-17
2,6-ди-(диметиламинометилфенол)	-	17-25
2,4,6-три-(диметиламинометилфенол)	-	13-16
N, N-тетраметилметилендиамин	-	5-7
ОП-10	-	1-2
Вода	-	20-22

Результат испытаний препарата «БИК-1» в качестве ингибитора сероводородной коррозии и реагента для подавления жизнедеятельности сульфатвосстанавливающих бактерий показали, что при концентрации 75 мг/л обеспечивается 100% подавление роста СВБ и степень защиты от коррозии Ст. 3 достигает 96%.

Исследования показали, что между степенью защиты от коррозии и содержанием в «БИК-1» N, N-тетраметилметилендиамин имеется определенная зависимость (см. рис. 5).

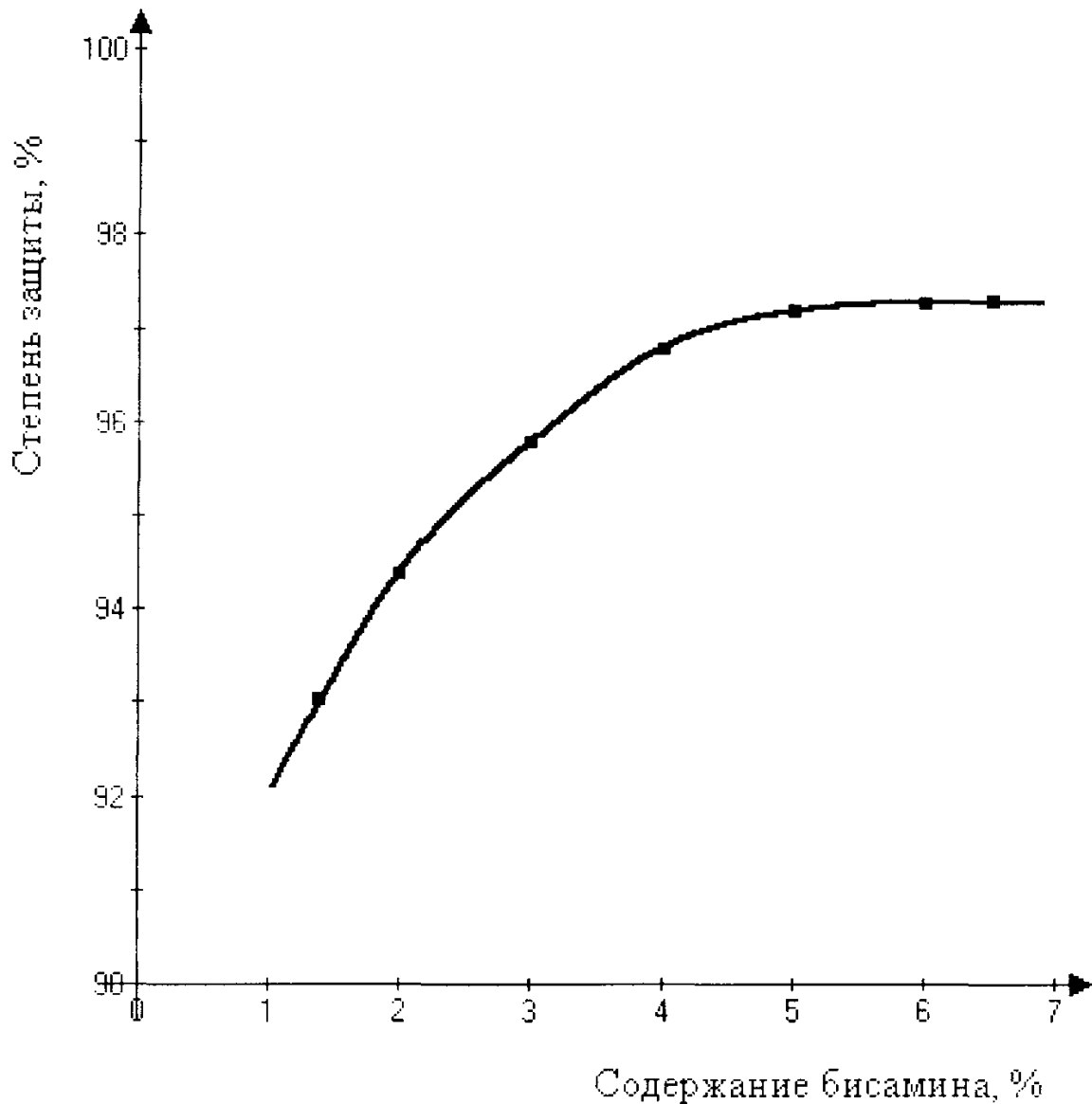


Рис. 5. Зависимость степени защиты от коррозии от содержания в ингибиторе N, N-тетраметилметилендиамин

Таким образом, полученный препарат «БИК-1» обладает широким спектром действия (ингибитор коррозии и биоцид для подавления роста СВБ).

2.2 Предлагаемая технологическая схема узла синтеза "БИК-1"

Узел синтеза препарата "БИК-1" в соответствии с рисунком 6 состоит из трёх мерников для сбора сырья, реактора с лопастной мешалкой, отпарного

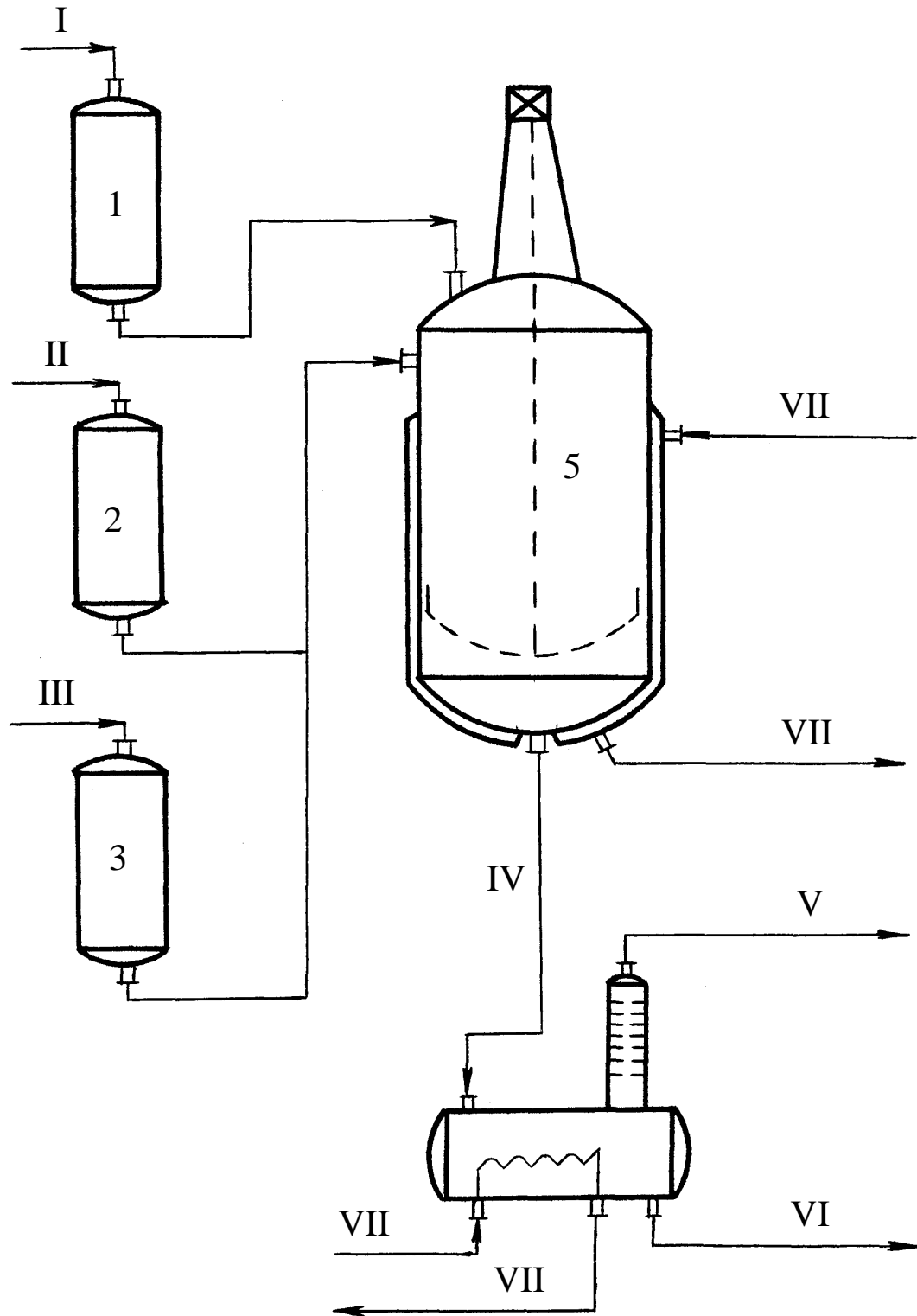


Рис. 6. Принципиальная технологическая схема узла синтеза "БИК-1"

1 – мерник для сбора фенола; 2 – мерник для сбора ЛФА; 3 – мерник для сбора формалина; 4 – отпарной куб; 5 – реактор. Поток: I – фенол; II – ЛФА; III – формалин; IV – реакционная смесь; V – метанол; VI – целевой продукт ("БИК-1"); VII – пар

куба с встроенной ректификационной колонной. Фенол со склада подаётся в мерник (1), подогревается, затем поступает в реактор (5). ЛФА с узла аминометилирования 2,6-ди-трет-бутилфенола цех Н-13 подаётся в мерник (2) и далее в реактор (5). В реакторе обеспечивается интенсивное смешение потоков, что способствует полному протеканию реакции. Тепло в реактор подводится через стенку, подачей в рубашку пара $p=6$ кгс/см². После завышения давления в реакторе свыше 3,5 кгс/см², что свидетельствует о выделении в ходе реакции диметиламина, в реактор (5) осуществляется порционная подача формалина из мерника (3). Процесс завершается через 1,5 часа. Затем реакционная смесь поступает в отпарной куб (4) с целью отгонки метанола и дальнейшего его использования в качестве растворителя. Целевой продукт отправляется на склад.

Расходные нормы сырья на 1 тонну препарата "БИК-1": фенол – 220 кг; ЛФА – 600 кг; формалин – 180 кг.

2.3 Синтез препарата «БИК-2»

Синтез препарата «БИК-2» осуществлен на основе взаимодействия аминоксодержащих отходов производства ионола и 73% раствором ортофосфорной кислоты. Синтез осуществлялся при температуре 50-60°C в течение 40 минут и массовом соотношении ортофосфорная кислота : амины равном 1:3,5-4,5. Выход 96-99%. Состав реакционной смеси, определяемый методом газожидкостной хроматографии, имеет следующий состав, % масс.:

$[(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+]_3\text{PO}_4^{3-}$	-	0,2
$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+]_3\text{PO}_4^{3-}$	-	11,0
$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}^+\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3\text{PO}_4^{3-}$	-	25,0
$(\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_3)_3\text{PO}_4^{3-}$	-	26,0
Вода	-	26,0
Метанол	-	35,8

Определение защитных свойств проводили по результатам испытаний

в неингибированной и ингибированной коррозионной среде, которая моделировала пластовые воды Самотлорского месторождения в присутствии сероводорода: Cl^- - 10667; HCO_3^- - 470-500; H_2S - 80-100; Ca^{2+} - 2100-2300; Hg^{2+} - 36-40 мг/л.

Как показали испытания, препарат «БИК-2» обеспечивает 100% подавление роста СВБ при концентрации 150 мг/л и защитный эффект достигает 97 % при концентрации 75 мг/л.

Исследования показали, что ингибирующий эффект препарата большое влияние оказывает соотношение реагентов (см. рис.7).

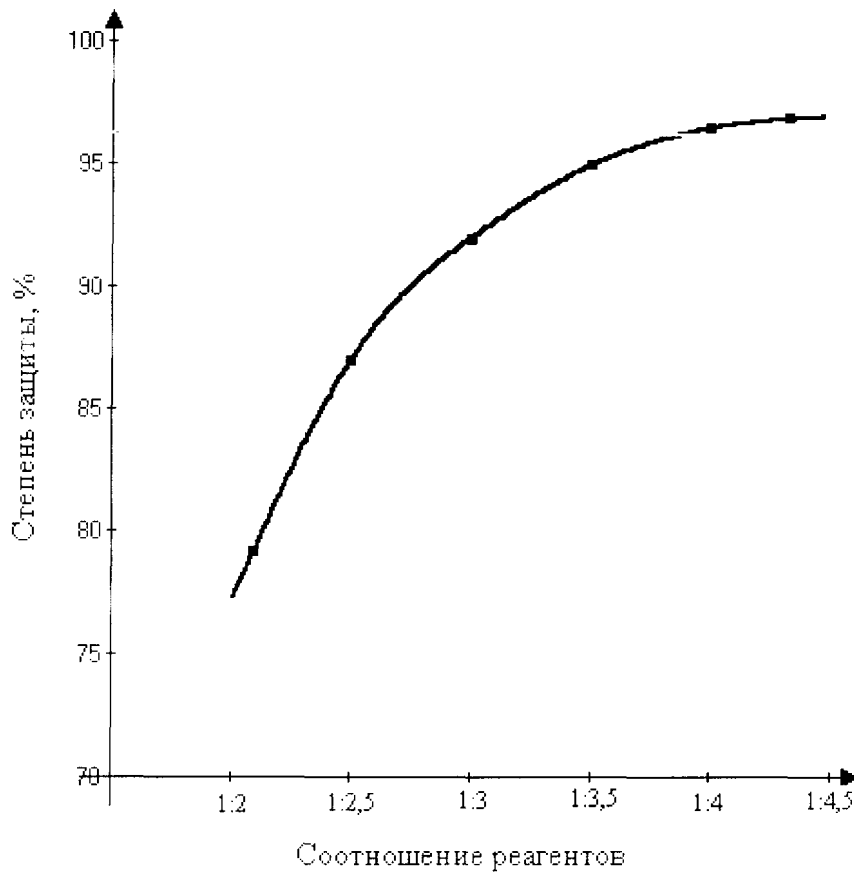


Рис. 7. Зависимость степени защиты ингибитора от соотношения ортофосфорная кислота : амины

Как видно из рис. 7 оптимальным соотношением реагентов является 1:4. Увеличение концентрации ортофосфорной кислоты негативно сказывается на ингибирующем эффекте препарата.

Выводы

1 Осуществлён усовершенствованный метод получения N,N-диметил-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензил)-амина из аминоксодержащих отходов производства ионола с выходом целевого продукта 96%. Разработана технологическая схема синтеза N,N-диметил-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензил)-амина. Найден эффективный температурно-временной режим ($t=90-110\text{ C}^\circ$, $\tau=1-2\text{ ч.}$) получения N,N-диметил-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензил)-амина.

2 Впервые осуществлён синтез бис-N,N-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензил)-метиламина реакцией переаминирования N,N-диметил-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензил)-амина 1,3,5-триметилгексагидро-1,3,5-триазином. Установлено, что выход целевого продукта значительно увеличивается при использовании полярных растворителей, в частности, при использовании метанола выход – 96%, а гептана – 30%.

3 Осуществлён двухстадийный синтез S-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензил)-диметилдитиокарбамата и диметилдитиокарбамата цинка с выходом целевых продуктов 98% на основе аминоксодержащих отходов производства ионола.

4 Установлено, что 1,3,5-триметилгексагидро-1,3,5-триазин способен подавлять рост сульфатвосстанавливающих бактерий (*Desulfovibrio desulfuricans* ВКМ-1388, *Mycobacterium flavum* ВКМВ-356, *Aspergillus niger* ВКМФ-1119) при концентрации 200 мг/л.

5 Разработаны процессы получения антикоррозионных препаратов "БИК-1" и "БИК-2" на основе аминоксодержащих отходов производства ионола. Выявлено, что они обеспечивают степень защиты от коррозии Ст.3 в сероводородсодержащих минерализованных средах 97% при концентрации 75 мг/л, а также подавляют рост сульфатвосстанавливающих бактерий при концентрации 75 и 150 мг/л соответственно.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Кондратьев В.В., Шулаев Н.С. Основание Манниха как окислительная присадка к топливам// Нефтепереработка и нефтехимия – проблемы и перспективы. III конгресс нефтегазопромышленников России: Тезисы докладов. – Уфа. 2001. – С.119-121.

2. Кондратьев В.В., Шулаев Н.С. Вулканизация фторкаучуков производными гидрированного симметричного триазина// Нефтепереработка и нефтехимия – проблемы и перспективы. III конгресс нефтегазопромышленников России: Тезисы докладов. – Уфа. 2001. – С.177-179.

3. Кондратьев В.В., Шулаев Н.С. Исследование массообменных процессов в абсорберах// Теория и практика массообменных процессов химической технологии: Тезисы докладов. – Уфа. 2001. – С.54.

4. Кондратьев В.В., Шулаев Н.С. Использование отходов нефтехимических производств для создания эффективных ингибиторов коррозии// Актуальные проблемы Волго-уральской нефтегазоносной провинции: Тезисы докладов. – Уфа. 2001 г. – С.72-73.

5. Кондратьев В.В., Шулаев Н.С. Новый бактерицид для подавления роста сульфатовосстанавливающих и углеводородокисляющих бактерий// Актуальные проблемы Волго-уральской нефтегазоносной провинции: Тезисы докладов. Уфа. 2001. - С.73-74.

6. Кондратьев В.В.. Использование отходов производства ионола в качестве эффективных адгезивов резиновых смесей на основе СКИ-3// Тезисы докладов международной конференции и V международного симпозиума молодых ученых, аспирантов и студентов. МГУИЭ. 2001. – С.108-110.

7. Кондратьев В.В. Модификация эластомерных композиций на основе СКИ-3 и АРКМ-15 феноламинными смолами// Тезисы докладов международной конференции и V международного симпозиума молодых ученых, аспирантов и студентов. МГУИЭ. 2001. – С.110-111.

8. Бикбулатов И.Х., Кондратьев В.В., Сыркин А.М., Шулаев Н.С. Ингибиторы коррозии и бактерициды для защиты оборудования в процессах добычи и переработки нефти.// Башкирский химический журнал. Уфа. 2001. т.8. №4. – С.50-51.

9. Бикбулатов И.Х., Кондратьев В.В., Сыркин А.М., Шулаев Н.С. Исследование эффективности ингибитора коррозии металлов на основе азотсодержащих отходов производства// Башкирский химический журнал. Уфа. т.8. № 5. 2001. – С.40-41.

Соискатель



В.В. Кондратьев