

Министерство образования и науки Российской Федерации
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (НИ ТГУ)
Химический факультет
Кафедра ВМС и нефтехимии

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ В ГЭК
Руководитель ООП
канд. хим. наук, доцент
Шелковников В. В. Шелковников
« 15 » 06 2016 г.

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

ТЕРМОЛИЗ КЕРОГЕНА В ДО- И СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ В
ПРИСУТСТВИИ ЦЕОЛИТА

по специальности 04.05.01 – Фундаментальная и прикладная химия

Мартынова Ксения Александровна

Зав. каф. ВМС и нефтехимии
профессор, д-р техн. наук
Алтунина Л. К. Алтунина
« 10 » 06 2016 г.

Руководитель
канд. хим. наук, доцент
Певнева Г. С. Певнева
Консультант

канд. хим. наук, доцент
Госсен Л. П. Госсен
Автор работы
Мартынова К. А. Мартынова

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

- ТГИ – твердые горючие ископаемые
- ГС – горючие сланцы
- ТНО – тяжелые нефтяные остатки
- НОВ – нерастворимое органическое вещество
- ОВ – органическое вещество
- СКФЭ – сверхкритическая флюидная экстракция
- САВ – смолисто-асфальтеновые вещества
- ХБА – хлороформенный битумоид А
- СБББ – спирт-бензольный битумоид Б
- СББС – спирт-бензольный битумоид С
- ЖАХ – жидкостно-адсорбционная хроматография
- ЛВЖ – легковоспламеняющиеся жидкости
- ГЖ – горючие жидкости
- ПАУ – полиароматические углеводороды
- ММР – молекулярно-массовое распределение
- МВТ – метилбензтиофены
- АВТ – алкилбензтиофены
- МАВТ – метилалкилбензтиофены
- ДВТ – дибензтиофены
- МДВТ – метилдибензтиофены
- ДМДВТ – диметилдибензтиофены
- GC-MS (ГЖХ/МС) – газожидкостная хромато-масс-спектрометрия

РЕФЕРАТ

Объектом исследования выбран образец керогена горючего сланца месторождения Коцебинское (Саратовская область) Волжского сланцевого бассейна.

В работе рассмотрено влияние до- и сверхкритических условий на термодеструкцию керогена в среде бензола и воды в присутствии цеолита. Определены условия, при которых происходит максимальный выход жидких продуктов. Представлены данные по влиянию условий процесса термической деструкции на состав жидких и газообразных продуктов термолиза керогена. Показано влияние цеолита и растворителей, находящихся в до- и сверхкритических условиях, на групповой углеводородный состав масел, содержание общей серы, а также индивидуальный состав n-алканов и сернистых соединений.

Работа изложена на 50 страницах, содержит 18 рисунков, 6 таблиц и 35 литературных источников.

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр
ВВЕДЕНИЕ	6
1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ ПО ТЕМЕ ИССЛЕДОВАНИЯ	9
1.1 Современные представления о составе и структуре керогена	9
1.2 Сверхкритическая экстракция в процессах переработки твердых горючих ископаемых	12
1.3 Влияние растворителей и цеолитсодержащих добавок на процесс термической деструкции нерастворимого органического вещества	16
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	23
2.1 Характеристика объекта исследования	23
2.2 Физико-химические методы исследования	23
2.3 Термолиз керогена в автоклаве	24
2.4 Определение вещественного состава пиролизатов керогена методом жидкостно-адсорбционной хроматографии	25
2.5 Определение группового состава масел методом тонкослойной хроматографии	26
2.6 Техника безопасности в лаборатории	26
3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	30
ВЫВОДЫ	47
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	48

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день одной из наиболее важных мировых тенденций является истощение мировых запасов природных энергетических ресурсов, в том числе наблюдается сокращение запасов традиционной нефти. По оценкам специалистов разведанные мировые запасы нефти составляют около 1,7 трлн барр [1]. Постоянный рост энергопотребления, увеличение мировых цен на природные ресурсы, а также сокращение запасов легких нефтей обуславливает потребность в использовании альтернативных источников углеводородного сырья, в частности твердых горючих ископаемых (ТГИ). Эти обстоятельства способствуют развитию научно-исследовательских работ по изучению и разработке эффективных методов переработки твердых горючих ископаемых, таких как горючие сланцы (ГС).

Особым преимуществом сланцев как альтернативного источника энергии являются их огромные запасы, во много раз превышающие запасы нефти. По оценкам исследователей запасы горючих сланцев составляют порядка 650 трлн т, в которых содержится 550-630 млрд т сланцевой смолы («синтетической» нефти), что превышает разведанные запасы традиционной нефти [2]. Горючие сланцы распределены почти в 100 крупных месторождениях в 27 странах мира. США превосходит по запасам горючих сланцев все другие страны. По оценкам эти запасы составляют порядка 6 трлн барр. Россия, Республика Конго и Бразилия занимают следующее место по объемам горючих сланцев с запасами от 80 до 250 млрд барр [3].

В России сосредоточено как минимум 80 сланцевых месторождений. Самые крупные находятся на территории Ленинградской области, в Волго-Печорской сланцевой провинции. Горючие сланцы, добываемые с этих месторождений, характеризуются высокой зольностью и значительным содержанием серы, которая в больших количествах входит в состав органического вещества. Наличие огромных ресурсов горючих сланцев стимулирует разработку эффективных и рентабельных технологий по их добыче и переработке, не приводящих к ухудшению экологической ситуации.

Известно также, что кероген горючих сланцев по своему элементному составу и высокому атомному отношению Н/С более близко стоит к нефтям и нефтяным битумам, чем другие виды горючих ископаемых. Состав керогена горючих сланцев позволяет использовать их не только как энергоресурс, но и как сырье для химической переработки.

Наиболее распространенным методом получения жидких продуктов из керогена является термическая деструкция в среде растворителей. Первичные процессы деструкции керогена, начинающиеся при умеренных температурных режимах, сопровождаются

разрушением наименее прочных структур, например, эфирных связей, дисульфидных мостиков и т. п. При температуре 350 °С начинается деструкция ковалентных углерод-углеродных связей. Существующие на сегодняшний день методы ожижения керогена не обеспечивают его полного разрушения.

Для достижения более полной деструкции керогена применяют методы, сочетающие в себе термическое и каталитическое воздействие. Одним из перспективных методов является сверхкритическая экстракция. Уникальные свойства растворителей, находящихся в сверхкритическом состоянии, обеспечивают более полное растворение органических соединений и разрушение надмолекулярной структуры керогена. Добавление катализаторов позволяет ускорить реакции термической деструкции нерастворимого органического вещества и получить новые данные о составе продуктов термолиза.

Актуальность данной работы связана с получением новых данных о термических превращениях керогена горючих сланцев в среде различных растворителей, находящихся в до- и сверхкритических условиях, в присутствии цеолита.

Цель работы – изучение влияния цеолита на термическую деструкцию керогена в до- и сверхкритических условиях.

Для достижения поставленной цели необходимо выполнить следующие задачи:

1. Проведение термолиза в среде бензола и воды в до- и сверхкритических условиях в присутствии цеолита.
2. Материальный баланс продуктов термолиза.
3. Определение вещественного состава жидких продуктов термолиза керогена.
4. Определение группового состава жидких продуктов.
5. Определение индивидуального состава n-алканов и сернистых соединений методом газожидкостной хромато-масс-спектрометрии (GC-MS).

Количество газов, жидких и твердых продуктов определяли гравиметрическим методом, вещественный состав жидких продуктов – жидкостно-адсорбционным методом на силикагеле, групповой состав масел определяли методом тонкослойной хроматографии, определение индивидуального состава n-алканов и сернистых соединений в маслах проводили методом GC-MS, содержание общей серы определяли рентгенофлуоресцентным методом.

Новизна данного исследования заключается в применении сверхкритических растворителей (бензол, вода) в процессе термолиза керогена горючего сланца в присутствии цеолита.

Практическая и научная значимость работы связана с тем, что полученные результаты могут быть использованы для разработки эффективных способов переработки ТГИ, таких как горючие сланцы, угли, тяжелые нефтяные остатки (ТНО) и т.п., а также для получения новых данных о составе и структуре образующихся углеводородных и сернистых компонентов.

1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ ПО ТЕМЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

1.1. Современные представления о составе и структуре керогена

Керогеном или нерастворимым органическим веществом (НОВ) называют нерастворимую при нормальных условиях в водных растворах щелочей и в органических растворителях часть органического вещества. Кероген составляет основную часть органического вещества (ОВ) пород [4].

Практически все органическое вещество можно разделить на два основных типа – сапропелевое и гумусовое. Вещества, имеющие сапропелевую природу, являются продуктами распада и полимеризации жирового, липидного, органического материала, отложившегося в морских или озерных условиях при ограниченном доступе кислорода. Сапропелевое органическое вещество, т.е. жиры, масла, смолы и воски, характеризуется отношением Н/С в пределах от 1,3 до 1,7.

Вещества гумусовой природы относятся к торфообразующим продуктам, т. е. представляют собой наземный растительный материал, отлагавшийся в болотах в окислительных условиях. Для торфа характерно отношение Н/С $\approx 0,9$, слишком низкое, чтобы он мог являться важным источником углеводов. Гумусовое органическое вещество образуется из материала клеток и стенок растений, представленного в основном лигнином и целлюлозой, а также ароматическими танинами, которые обладают высокой сопротивляемостью гниению. Категория гумусовых веществ включает также карбонизированное органическое вещество, например древесный уголь и другие окисленные растительные остатки [5].

В соответствии с классификацией Тиссо кероген подразделяется на три типа (I, II, III) в зависимости от его элементного состава и эволюционного пути, определяемого по диаграмме Ван Кревелена, связывающей отношения Н/С и О/С (рис. 1).

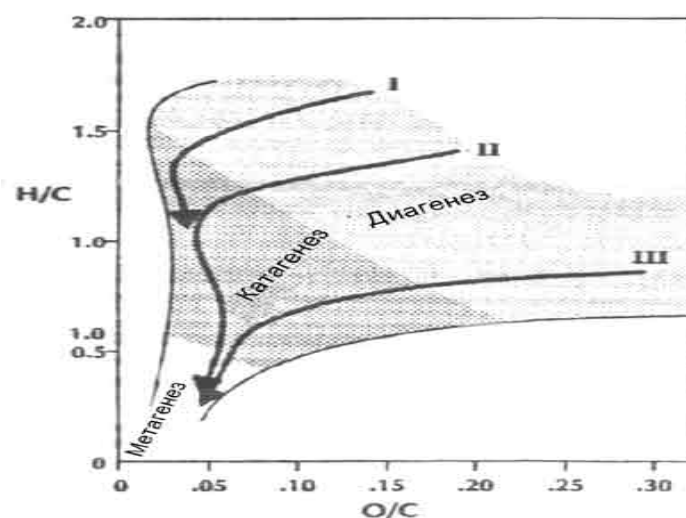


Рисунок 1 - Диаграмма Ван Кревелена [6].

Состав керогена I типа представлен в основном алифатическими структурами и небольшим содержанием нафтеновых и ароматических соединений. В нем преобладают нормальные и разветвленные парафины. В керогене II типа содержание алифатических соединений снижается по сравнению с I типом, и начинают преобладать нафтенны и ароматические структуры, также возрастает количество кислородсодержащих соединений. Кероген типа III представлен более высоким по сравнению с остальными типами содержанием полициклических ароматических углеводородов и кислородсодержащих функциональных групп и некоторых высокомолекулярных парафинов [4].

Нерастворимое органическое вещество, выделенное из породы путем последовательной экстракции битумоидов и удаления минеральной части, представляет собой мелкозернистый порошок коричневого или черного цвета. В составе керогена обнаружены органические соединения, характерные для живых организмов: терпеноиды и стероиды, порфирины, аминокислоты, сахара, карбоновые кислоты, кетоны, спирты, олефины и эфирные мостики [5].

Важной особенностью керогена как геологического полимера и источника образования нефти является его уникальная химическая структура, которая обусловлена составом исходного органического вещества, а также геохимическими условиями, в которых происходило накопление органического вещества.

В соответствии с [6] аморфный кероген можно представить в виде трехмерной макромолекулы, которая состоит из ядер соединенных между собой мостиками. Внутри макромолекулы присутствуют функциональные группы и захваченные молекулы липидов. Вопрос о составе и структуре керогена до сих пор представляет интерес многих исследователей. В настоящее время известно следующее:

- 1) Основными строительными элементами, которые составляют основу керогена, являются пакеты. Из них сложены ядра. Пакеты содержат 2 – 4 параллельных ароматических слоя. Каждый слой состоит из относительно небольшого числа (менее 10) конденсированных ароматических колец, включая отдельные гетероциклы, в составе которых находятся азот, сера и, возможно, кислород. Эти ядра содержат в своем составе алкильные цепочки, нафтеновые кольца и различные функциональные группы.
- 2) Считается, что в качестве мостиков выступают следующие структурные звенья: неразветвленные или разветвленные алифатические цепи $-(CH_2)_n-$, играющие роль заместителей в ядрах; кислородные или сульфидные функциональные связи

(кетонная, сложноэфирная, эфирная, сульфидная или дисульфидная); комбинация алифатической цепи R и функциональной группы, например, алифатический сложный эфир.

- 3) Заместители в ядрах и боковых цепях могут быть представлены различными группами: гидроксильными, карбоксильными, метоксильными и т. д.
- 4) Известно, что кероген, как и уголь, обладает свойствами молекулярного сита. Доказательством этой особенности керогена служит тот факт, что из образцов породы, которые сначала подвергаются экстракции, а затем с целью выделения керогена и удаления минеральной части обрабатываются кислотой, высвобождается после новой экстракции дополнительное количество молекул углеводов.

В элементный состав органического вещества горючих сланцев входят: углерод, водород, кислород, азот и сера.

Углерод является основным элементом, определяющим теплоту сгорания горючих ископаемых. Содержание его в органическом веществе горючих сланцев может колебаться в широких пределах от 55 до 85 %.

Водород – второй по важности теплотворный элемент, который играет существенную роль в энергетическом потенциале керогена, поскольку его теплота сгорания (129,8 МДж/кг) почти в 4 раза выше, чем у углерода (34 МДж/кг). Содержание водорода колеблется в пределах 7-12 %. По сравнению с другими твердыми горючими ископаемыми органическое вещество горючих сланцев отличается повышенным содержанием водорода и тем самым, лучшей способностью переходить в жидкие и газообразные продукты при термическом разложении: выход летучих 50-95 %; смолы 15-75 %. Характерно, что с увеличением содержания в керогене углерода, возрастает и содержание водорода, а соотношение C/H в основном составляет 7,5-9,5. По этому показателю горючие сланцы по сравнению с другими твердыми горючими ископаемыми более близки к нефти: нефть – 6,0-7,5; торф – 9,0 – 11,0; бурые угли – 11,0-15,0; каменные угли – 13,0-20,0.

Кислород относится к балластным компонентам. Содержание его в керогене может колебаться от 5 до 30 %. Около половины исходного кислорода в керогене находится в карбонильных или карбоксильных группах. Остальная часть входит в состав эфирных связей, фенолов или гетероциклических структур.

Азот является постоянным компонентом керогена. Содержание его колеблется в пределах 0,5-5,0 %. Считается, что азот, находящийся в пептидных связях и

функциональных группах, был удален на ранних стадиях диагенеза. Основная его часть сосредоточена в гетероциклических конденсированных структурах.

Содержание серы в сланцах различных месторождений колеблется в пределах от долей процента до 8,0-11,0 %. Этот элемент сосредоточен в гетероциклах, а также в сульфидных и дисульфидных связях [6].

Авторами работы [7] предложена модель фрагментов химической структуры геополимеров верхнеюрских и девонских отложений Восточно-Европейской платформы, установлены основные различия в строении II и II-S типов керогена. Предполагается, что специфика строения керогена II-S типа заключается в доминировании фрагментов липидного и углеводородного происхождения, связанных через атомы серы. Анализ сернистых продуктов пиролиза позволил авторам сделать вывод об интенсивном осернении ОВ в условиях седиментации и диагенеза данных отложений. Кроме того в керогене этого типа выше доля серосвязанных углеводородных компонентов, чем в керогене II типа. Данные анализа газовой хроматографии, элементного анализа и твердофазной ^{13}C -ЯМР-спектроскопии свидетельствуют о высокой степени алифатичности исследуемых геополимеров и более высокой степени ароматизации керогена верхнедевонских отложений, связанной с высоким уровнем термической зрелости ОВ. В отличие от II-S типа в керогене II типа вклад ароматических фрагментов выше.

В работе [8] представлено комплексное исследование состава ОВ (битумоида и керогена) ГС Кашпирского месторождения. Кероген данного ГС относится к II-S типу, особенностью которого является обогащенность атомами серы при значениях отношения Н/С характерных для керогена II типа. Состав низкомолекулярных продуктов пиролизатов представлен алкилзамещенными тиофенами, бензолами, фенолами, а также n-алканами и n-алкенами-1. С ростом содержания органического углерода в породе возрастает отношение тиофены/бензолы, что свидетельствует об увеличении концентрации предшественников короткоцепочечных тиофенов в структуре керогенов. Авторами сделан вывод о том, что рост концентрации органического углерода сопровождается увеличением влияния процесса раннедиагенетического осернения ОВ.

1.2. Сверхкритическая экстракция в процессах переработки твердых горючих ископаемых

Сверхкритическая флюидная экстракция (СКФЭ) представляет собой технологический процесс, который основан на явлении аномально высокой растворимости веществ при

температурах и давлениях, близких к критическим. Этот процесс получил широкое распространение во многих отраслях промышленности: нефтехимической, угольной, энергетической и т.д.

Сверхкритическая флюидная экстракция является одним из перспективнейших термохимических методов переработки твердых горючих ископаемых. В сверхкритических условиях происходит более полное растворение органических соединений, усиленно протекают процессы деполимеризации и разрушения надмолекулярной структуры вещества. Параметрами сверхкритических условий являются критическая температура и критическое давление. Растворитель, находящийся в таких условиях, обладает уникальной способностью извлекать из твердых пористых веществ растворимые компоненты.

Кроме того, за счёт уникальных свойств растворителей при сверхкритических условиях помимо более интенсивного растворения находящихся в порах органических соединений (битумоидов), также возможно уменьшение прочности донорно-акцепторных взаимодействий между отдельными фрагментами полимерной матрицы керогена. Благодаря этому процесс термической деструкции протекает в более мягких условиях. Следовательно, можно ожидать как увеличение общей степени конверсии органического вещества ТГИ, так и расширение спектра получаемых углеводородных продуктов. Исследования подобного рода необходимы для оптимизации условий процесса ожижения и обоснования направлений переработки образующихся углеводородов [9].

Сверхкритическое состояние вещества характеризуется тем, что расстояния между присутствующими частицами сверхкритической фазы значительно больше, чем в обычной жидкости, но меньше, чем в обычных газах. Также в этой фазе молекулы располагаются в кластерах хаотичным образом, в отличие от молекул в жидкой фазе. Энергия взаимодействия таких молекул в кластерах невелика, а скорости, с которыми отдельные молекулы входят в кластерах и покидают их, очень высоки. Следовательно, сверхкритическая среда обладает исключительно низкой вязкостью и высокой диффузионной способностью. Таким образом, сверхкритические среды можно назвать газами, сжатыми до плотностей, приближающихся к плотностям жидкостей.

Уникальные способности сверхкритических растворителей демонстрируют их практическую ценность. Помимо этого, исследования применения сверхкритических сред показали экономическую выгоду при их использовании. Необходимо отметить важное достоинство таких растворителей - соответствие экологическим нормам [10].

Установки сверхкритической экстракции представлены двумя вариантами: периодического и непрерывного действия. Установка периодического действия имеет существенный недостаток – получение экстракта в одной температурной точке и возможность вторичных превращений продуктов термодеструкции при длительном нагреве. Для получения экспериментальной кривой зависимости степени превращения органической массы ТГИ от температуры, необходимо проводить серию опытов при различных температурах, что довольно трудоемко [11]. На рис. 2 представлена принципиальная схема установки СКФЭ.

Преимущества описываемой установки полупроточного типа:

- растворитель циркулирует непрерывно, выводя продукты реакции из реакционной зоны;
- экстракты отбираются на всем температурном интервале через определенный промежуток времени (в зависимости от скорости нагрева печи);
- экспериментальные точки получаются на всем температурном интервале за один опыт.

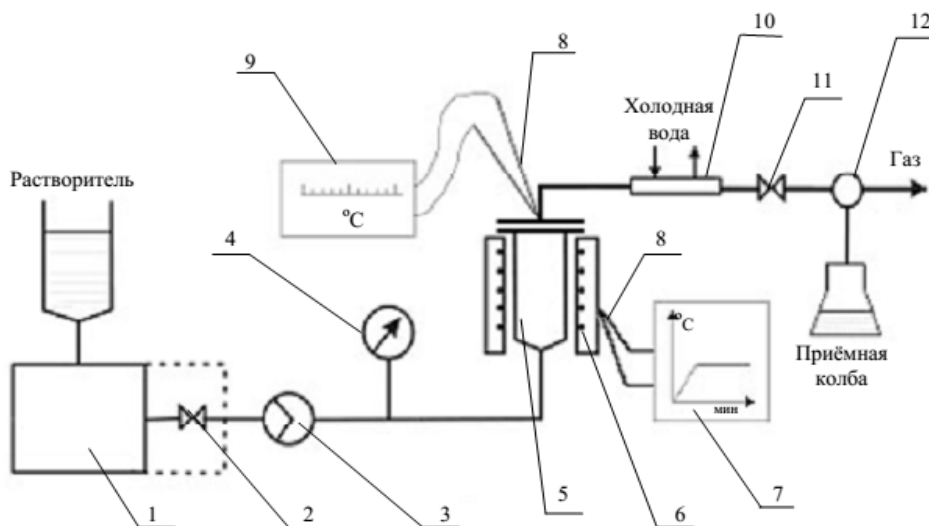


Рисунок 2 – Принципиальная схема установки СКФЭ.

В реактор (5) загружается исследуемый образец. Нагрев реактора (5) осуществляется электропечью (6), снабженной терморегулятором (7). Температура раствора измеряется регистратором температуры (8) с помощью термопары, помещенной в термокарман по центру реактора (5), это позволяет регистрировать температуру, при которой происходит процесс экстракции. Растворитель насосом (1) под давлением, контролируемым по манометру (4), подается в нижнюю часть реактора (5), где происходит его нагрев до данной температуры от разогретых стенок реактора. Растворитель, проходя через слой образца, экстрагирует выделяющиеся в результате термоллиза органические компоненты и через внутреннюю фильтрующую перегородку, препятствующую уносу исследуемой

пробы, удаляется из высокотемпературной зоны. Горячий раствор охлаждается в водяном прямоточном холодильнике (10), после которого регулирующим вентилем (11) давление сбрасывается до атмосферного. Далее охлажденный раствор, пройдя газоотделитель (12), собирается в пробоотборнике. Обратный клапан (3) при периодической работе насоса препятствует выбросам растворителя из высокотемпературной реакционной зоны. Запорный вентиль насоса (2) служит для отключения подачи растворителя в аварийных ситуациях [11].

В работе [12] проводилось исследование состава жидких продуктов термического растворения образца горючего сланца Чим-Лоптюгской площади Яренгского сланценосного района Тимано-Североуральского региона в среде бензола при сверхкритических условиях. Показано, что при термоллизе происходит преимущественно извлечение растворимых в бензоле веществ, адсорбируемых в полимерной матрице органического вещества. Также увеличивается общая степень конверсии за счет повышения в составе экстракта доли высокомолекулярных компонентов (смола и асфальтенов), не подвергнутых вторичной термической деструкции.

Авторами работы [13] проводилось исследование экстракции углеводородов из углеродсодержащего сырья сверхкритическим диоксидом углерода на примере образцов угля. Углекислый газ был выбран как дешевый, доступный и экологически безопасный растворитель. Полученные экстракты исследовали методами ИК-Фурье спектроскопии, жидкостно-адсорбционной хроматографии и хромато-масс-спектрометрии. Эксперименты показали, что CO_2 в сверхкритическом состоянии обладает высокой избирательной способностью извлекать преимущественно углеводороды. Установлено, что полученные экстракты обогащены алканами и нафтенами, следовательно, они могут найти применение в производстве смазочных масел.

Авторы работы [14] исследовали влияние сверхкритической экстракции (300 – 475 °С) смесью толуол-тетралин на степень конверсии керогена высокосернистого горючего сланца месторождения Göynük (Болу, Турция). Исследование показало, что добавление протонодонорного растворителя позволяет увеличить степень конверсии с 63 до 92 % мас. Увеличение содержания тетралина в толуоле приводит к повышению степени конверсии, что обусловлено вторичными реакциями, например, ингибированием деполимеризации экстракта при высоких температурах с образованием кокса. Основная роль тетралина в сверхкритической экстракции горючих сланцев заключается в стабилизации радикалов путем передачи водорода, который ингибирует реакции полимеризации и вторичное разложение продуктов пиролиза. В результате данного исследования показано, что полученные мальтены содержат больше алифатических, ароматических и полярных

фракций, чем мальтены процесса пиролиза в докритических условиях. Количество н-алкенов в продуктах пиролиза, больше, чем в маслах сверхкритической экстракции. Это обусловлено протеканием в сверхкритических условиях реакций деметилирования и деэтилирования алканов. Методом ИК-спектроскопии показано, что в процессе пиролиза выделяется больше спиртов и кислот, чем при сверхкритической экстракции. Авторы данной работы сделали вывод о большей эффективности процесса сверхкритической экстракции в толуоле по сравнению с пиролизом в автоклаве для получения синтетического топлива.

Вода в сверхкритическом состоянии часто используется в процессах пиролиза ТГИ. Известно, что использование воды в качестве растворителя позволяет увеличить выход жидких продуктов и содержание низкомолекулярных компонентов. Одни исследователи связывают эти явления со способностью воды выступать в реакции в качестве донора протона или водородного радикала, другие считают, что причиной являются физические эффекты, такие как «клеточный эффект» (или эффект растворителя).

В работе [15] проведен эксперимент по определению роли сверхкритической воды в процессе пиролиза. Нафталин, п-бензохинон и азобензол были обработаны сверхкритической водой при 400 °С и 25,3 МПа, и их продукты проанализированы. Продукты реакций этих соединений с радикалом $\text{HO}\cdot$ или ионом OH^- использовались в качестве ключевых показателей для определения донорной способности сверхкритической воды. Авторы считают, что радикалы $\text{H}\cdot$, появляющиеся в результате реакций, связаны не с донорной способностью воды, а с реакциями полимеризации и конденсации многих углеродсодержащих материалов под действием высоких температур. Об этом свидетельствует отсутствие радикалов $\text{HO}\cdot$ в продуктах реакции.

Таким образом, процесс сверхкритической флюидной экстракции имеет преимущества перед существующими технологиями переработки ТГИ, поскольку характеризуется относительно высокой степенью конверсии и низкими энергозатратами. Также метод позволяет получать новые данные о составе продуктов экстракции, и как следствие, находить новые пути применения твердых каустобиолитов.

1.3. Влияние растворителей и цеолитсодержащих добавок на процесс термической деструкции нерастворимого органического вещества

В процессах термической деструкции ТГИ важная роль принадлежит растворителю. Растворитель как одно из условий термолиза подбирается исследователем в зависимости

от ожидаемых результатов эксперимента. В соответствии с [16] используемые растворители делятся на три класса:

- низкокипящие растворители (ацетон, гексан, спирты, сероуглерод, хлороформ, циклические растворители (бензол, диоксан, тиофен, толуол, ксилол));
- высококипящие растворители (антрацен, нафталин, пирен, ретен, тетралин, антраценовое масло);
- растворители со средними температурами кипения, обладающие полярными эффектами (алифатические и ароматические соединения, содержащие первичную аминогруппу, гетероциклические соединения, содержащие азот, фенолы).

Влияние различных растворителей на процесс термической деструкции каустобиолитов можно рассмотреть на примере экстракции угля [17]. При использовании органических растворителей в условиях экстракции углей происходит извлечение и растворение находящихся в порах органических соединений. Исходная надмолекулярная структура подвергается деполимеризации за счет уменьшения прочности донорно-акцепторных связей между фрагментами вещества. При температуре 380 – 450 °С термическое растворение сопровождается крекингом молекулярных структур.

При использовании растворителей, обладающих донорными свойствами, а также молекулярного водорода происходит образование в основном высокомолекулярных продуктов, что связано с протеканием процесса рекомбинации радикалов в продуктах крекинга. Присутствие катализаторов и доноров водорода в процессе термоллиза способствует повышению глубины деструкции угольных компонентов и значительному повышению степени конверсии.

Помимо этого в качестве растворителей применяют мазуты, средние и тяжелые масла гидрогенизации, антраценовое масло, дистилляты сланцевых смол, нефтяное дизельное топливо и различные индивидуальные соединения (углеводороды, фенолы, амины и т. д.). Согласно требованиям, которые применяют к растворителям, они должны обладать дипольным моментом, быть донорами водорода или ингибиторами радикальных реакций. Из экономических и экологических соображений в крупнотоннажных производствах стараются использовать в качестве растворителей продукты самого процесса термического растворения или легко регенерируемые соединения. При оптимальных условиях проведения процесса и при удачном выборе исходного сырья и растворителя в раствор может переходить до 70 – 90 % органической массы угля [17].

Вода – уникальный растворитель. Она представляет собой амфотерное соединение, которое может в зависимости от того, какое вещество в нем растворяют, выступать как в роли кислоты, отдавая в реакции протон H^+ , так и в роли основания, присоединяя протон

и образуя ион H_3O^+ . По величине диэлектрической проницаемости вода относится к высокополярным растворителям. И если диэлектрическая проницаемость бензола составляет 2,3 (25 °С), то воды – 78 [18].

Особые свойства имеет вода, которая находится в сверхкритическом состоянии. Такая вода может растворять практически все органические соединения твердых каустобиолитов, которые не разлагаются при высоких температурах. Это связано с тем, что вода в этом состоянии действует не только как высококипящий растворитель, разрушающий водородные и межмолекулярные связи, но еще и окисляет и восстанавливает кероген. Довольно распространено использование в качестве растворителя бензола. Поскольку бензол – термически стабильное и относительно химически инертное вещество, это способствует минимальному химическому взаимодействию растворителя и растворяемого ТГИ [19].

Авторы работы [20] проводили исследование термического разложения органического вещества сланцев при температуре 250 – 300 °С в присутствии растворителей (бензол, тетрагидрофуран и вода), находящихся при высоком давлении в жидкой фазе или в суперкритических условиях. В опытах был использован концентрат кукурсита (93 % органического вещества) и необогащенный диктионемовый сланец (16,8 % органического вещества). Показано, что при термическом растворении кукурсита в тетрагидрофуране и бензоле уже при 250 – 300 °С образуется значительное количество смол с относительно низкой молекулярной массой, а образующиеся при 350 – 400 °С смолы имеют высокую молекулярную массу, что является результатом полимеризации и конденсации первичных продуктов. Выходы смол из диктионемовых сланцев были низкими, что может быть обусловлено свойствами керогена или присутствием в сланце минеральных веществ.

В работе [21] авторы исследовали процесс термической деструкции органического вещества горючего сланца в среде воды после предварительной их механообработки в разных средах. Объектом исследования являлся высокозолистый горючий сланец месторождения Хуут-Булаг (Монголия), в котором содержится 0,9 мас. % битумоида, и 11,1 мас. % керогена (нерастворимого органического вещества). В качестве жидких сред использовали дистиллированную воду, этанол (водный раствор 95,6 % об.), декан и тетралин. Результаты работы показали, что применение тетралина и этанола при механоактивации горючего сланца увеличивает выход жидких продуктов при последующем термоллизе в 7 – 7,5 раз. Очевидно, что физико-химические свойства этих растворителей способствуют ожижению органического вещества горючих сланцев. Полученные жидкие продукты преимущественно состоят из смолистых компонентов, содержание которых превышает 50 %. Углеводородные компоненты представлены

преимущественно алифатическими парафиновыми углеводородами с числом атомов углерода 14 – 32. При термолизе сланцев в среде воды протекают окислительные реакции, вследствие чего возрастает доля кислородсодержащих соединений – смолистых компонентов.

Авторы работы [22] проводили водную экстракцию горючего сланца месторождения Huadian, находящегося в китайской провинции Цзилинь. Эксперимент был проведен в до- и сверхкритических условиях ($T = 300 - 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 15 - 30 \text{ МПа}$). Результаты показали, что газообразование начиналось с $350 \text{ }^\circ\text{C}$, и основным газовым компонентом являлся углекислый газ. Максимальное количество жидких продуктов образовывалось при $400 \text{ }^\circ\text{C}$, а выделенный экстракт состоял преимущественно из асфальтенов. Авторы подчеркивают, что использование воды позволяет увеличить степень конверсии и увеличить выход масел по сравнению с экстракцией в толуоле.

Для улучшения процессов переработки ТГИ и качества получаемых продуктов используют каталитические добавки. Известно, что существуют реакции, которые не протекают без участия катализатора, хотя термодинамически они возможны, и применение катализатора позволяет их осуществить. Пример, изомеризация алканов. Для осуществления этого процесса используют катализаторы, обладающие изомеризирующей функцией (например, цеолитсодержащие). Катализатор воздействует на реакцию через промежуточное химическое взаимодействие с реагирующими веществами [23]. Данные по газовому составу продуктов термолиза керогена показывают появление изо-алканов в присутствии цеолита.

В настоящее время в нефтеперерабатывающей промышленности активно применяют цеолитсодержащие катализаторы, активным компонентом которых является цеолит. Такая популярность данного катализатора связана с его физико-химическими свойствами, невысокой стоимостью и возможностью регенерации.

Цеолиты – это алюмосиликаты с трехмерной кристаллической структурой.

Общая формула цеолитов в дегидрированной форме: $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2$, где n – валентность катиона металла M ; x – мольное соотношение оксидов кремния и алюминия, называемое силикатным модулем.

Структура цеолитов представлен в основном тетраэдрами SiO_4 и AlO_4 , из которых совместно с узловыми атомами кислорода строится кристаллическая решетка.

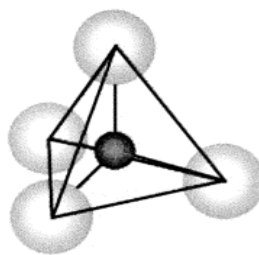


Рисунок 3 – Тетраэдр SiO_4 – основной строительный блок цеолитов [25].

Цеолиты – это природные соединения, но их получают и в лабораторных условиях, путем синтеза и модификации придавая им новые свойства. Цеолиты могут иметь разную пористую структуру. Одномерную имеет тип L(LTL), двумерная структура у ZSM, кубическую имеет тип A и т.д. Для нейтрализации отрицательного заряда (-1) цеолита (в случае когда ионы Al^{3+} замещают ионы Si^{4+} в тетраэдре) вводят компенсирующие ионы Na^+ . Если же ионы натрия заменить протонами, то молекулы цеолита становятся поликислотами. Его активные центры обладают свойствами брэнстедовской кислоты. В случае когда часть ионов натрия замещена на протоны, а часть – на двух- или трехвалентные ионы (Ca^{2+} , Mg^{2+} , редкоземельных элементов), цеолиты обладают высокими активностью, селективностью и термической устойчивостью [24]. Особенно высокую каталитическую активность такие цеолиты проявляют в реакциях крекинга углеводородов, при скелетной изомеризации алканов. Цеолиты, содержащие ионы переходных металлов, применяют как катализаторы в окислительно-восстановительных реакциях.

Цеолиты называют молекулярными ситами, т.к. они могут избирательно адсорбировать и пропускать молекулы определенного размера. Молекулярно-ситовые свойства цеолитов зависят от таких факторов, как размеры и геометрия полостей и каналов, химические свойства и электростатический потенциал внутри полостей [25].

Авторами [24] обобщены преимущества цеолитных катализаторов:

- Кристалличность;
- Микропористость;
- Однородная система пор;
- Наличие каналов или полостей;
- Высокая удельная поверхность;
- Высокая термическая устойчивость;
- Способность к ионному обмену;
- Кислотность;
- Нетоксичность;

- Безопасность для окружающей среды.

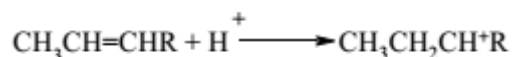
В присутствии цеолитов протекают превращения следующих классов углеводородов: олефинов, алкилароматических соединений, парафинов и их смесей.

Для олефинов характерны реакции перераспределения водорода с образованием парафинов и полиненасыщенных продуктов, в том числе ароматических углеводородов, а также крекинг с образованием молекул с более низкой молекулярной массой.

Алкилароматические соединения могут подвергаться структурной изомеризации, пере- и деалкилированию.

Для парафинов обычно характерны реакции скелетной изомеризации и крекинга [26].

В ходе термической деструкции ТГИ образующиеся углеводороды подвергаются превращениям на поверхности цеолита по цепному карбокатионному механизму. Процесс начинается с взаимодействия структурных гидроксильных групп катализатора с протоном молекулы углеводорода, в результате чего образуется карбокатион, чрезвычайно реакционноспособное соединение. Присоединение протона к алкену приводит к образованию иона карбония, положительно заряженного и способного быстро расщепляться или изомеризоваться.



При воздействии кислотных центров цеолита на алканы также происходит образование иона карбония. Благодаря реакциям изомеризации и ароматизации, протекающим с участием иона карбония в продуктах каталитических процессов содержится большое количество разнообразных соединений, таких как изоалканов и ароматических углеводородов, помимо этого, благодаря реакциям Н-переноса, снижается содержание нежелательных олефинов [27].

Авторы работы [28] проводили термолиз сырой нефти Каменного месторождения при 350 °С в течение 1 часа без и в присутствии алюмосиликатных катализаторов, модифицированных железом, с соотношением $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 = 40 : 1$. Показано, что в результате термического и термокatalитического воздействия в жидких продуктах термолиза снижается количество смол и асфальтенов и увеличивается содержание масел. Выявлено, что при термолизе в обоих случаях образуются значительные количества нафтеновых соединений. Авторы предполагают, что это может быть связано с деструкцией высокомолекулярных смолисто-асфальтеновых компонентов. При термолизе без катализатора содержание н-алканов превышает количество нафтеновых соединений. В случае термолиза с катализатором содержание н-алканов заметно сокращается.

Анализ литературных данных показал, что регулируя условия процесса термической деструкции ТГИ, такие как природу растворителя и наличие катализаторов, можно добиться увеличения выхода низкомолекулярных углеводородов, являющихся компонентами «синтетической нефти», снижения содержания смолисто-асфальтеновых веществ, уменьшения образования твердых продуктов.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Характеристика объекта исследования

В качестве объекта исследования использовали кероген горючего сланца месторождения Коцебинское (Саратовская область) Волжского сланцевого бассейна.

Кероген выделяли из горючего сланца в соответствии с методикой, изложенной в работе [30].

В качестве каталитической добавки использовали цеолитный катализатор (цеолит). Цеолитный катализатор представляет высококремнеземный цеолит типа пентасил с силикатным модулем 60. Цеолит выбран в качестве катализатора как наиболее оптимальный вариант, благодаря своим физико-химическим свойствам. Помимо этого цеолитные катализаторы являются доступными, экологически безопасными и находят широкое применение в нефтеперерабатывающей отрасли.

2.2. Физико-химические методы анализа

Элементный анализ. Элементный анализ проводили в соответствии со стандартными методиками. Содержание С и Н устанавливали методами сжигания, концентрацию N – с помощью реактора Покровского и содержание S – методом двойного сжигания, O – по разнице определенных элементов [31].

Газовая хроматография. Газообразные продукты реакций анализировали на хроматографе «Хроматрон». Анализ проводили в изотермическом режиме параллельно на двух колонках. Количественный анализ газа проводили методом внутренней нормализации.

ГЖХ/МС-анализ углеводородов проводили на хромато-масс-спектрометрической квадрупольной системе GCMS-QP5050 “Shimadzu”. На основе полученных хроматограмм углеводородов по полному ионному току, в режиме SIM (селективное сканирование отдельных ионов) проводили реконструирование масс-фрагментохроматограмм отдельных классов соединений. Идентификацию пиков на хроматограммах проводили путём сравнения времён удерживания индивидуальных соединений и анализируемых компонентов, а также с использованием библиотек масс-спектров.

Энергодисперсионная рентгенофлуоресцентная спектрометрия. Содержание общей серы в маслах, выделенных из керогена, анализировали методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии на аппарате «Спектроскан S» в соответствии с ГОСТ Р 51947-2002 [32].

2.3. Термолиз керогена в автоклаве

Термолиз керогена коцебинского сланца в стационарном режиме осуществляли в герметичной бомбе из нержавеющей стали марки 12X18Н10Т в среде бензола и воды в до- и сверхкритическом состоянии. Результаты термолиза представлены по восьми образцам.

2.4. Определение вещественного состава пиролизатов керогена методом жидкостно-адсорбционной хроматографии

Полученную после термолиза смесь твердых и жидких продуктов отфильтровали на бумажном фильтре, с целью отделения жидких продуктов от не превращенного в процессе термолиза керогена. После экстракции хлороформом в аппарате Сокслета фильтры высушивали до постоянной массы. Асфальтены выделяли по известной методике осаждением 40-кратным н-гексаном. Вещественный состав пиролизатов керогена определяли методом жидкостно-адсорбционной хроматографии.

2.5. Определение группового состава масел методом тонкослойной хроматографии

Групповой состав углеводородов в маслах определяли методом тонкослойной хроматографии. Выделенные фракции насыщенных, моно-, би-, три- и полиароматических углеводородов экстрагировали с пластинки хлороформом. Растворитель отгоняли, образцы сушили, доводили до постоянной массы, определяли выход.

2.6. Техника безопасности работы в лаборатории

При работе в химической лаборатории необходимо соблюдать правила техники безопасности.

1. Общие требования:

- Несколько раз в день проводить проветривание рабочего помещения, проводить влажную уборку рабочего места;
- Работать в спецодежде (х/б халаты, прорезиненные фартуки), спецобуви, имея при себе необходимые средства индивидуальной защиты (защитные очки, резиновые перчатки, респираторы);
- Запрещается хранить и принимать пищу на рабочем месте в химической лаборатории;
- На лабораторных столах не должно быть вещей, не относящихся к выполнению в данный момент работы;

- Огнетушители размещаются на видных и легкодоступных местах, также должны быть ящик с песком, одеяло, аптечка [33].

2. Правила работы с электрооборудованием и приборами:

- Пользуясь электроприборами, нужно следить за состоянием розеток, вилок, изоляции контактов;
- Приборы должны быть заземлены;
- Запрещается работа с неисправным оборудованием;
- Не оставлять без наблюдения нагревательные приборы;
- Запрещается включать приборы и электрооборудование мокрыми руками;
- При перерывах в подаче тока приборы и оборудование должны быть выключены;
- При загорании проводов или электрооборудования их необходимо немедленно обесточить и гасить огонь углекислотным или порошковым огнетушителем либо покрывалом из асбеста [33].

3. Правила работы с легко воспламеняющимися жидкостями (ЛВЖ):

Легко воспламеняющиеся жидкости (ЛВЖ) - горючие жидкости повышенной пожарной опасности, которые в открытой емкости или при разливе способны без предварительного подогревания воспламениться при кратковременном воздействии источника зажигания. Критерием деления на ЛВЖ и горючие жидкости (ГЖ) является температура вспышки. К ЛВЖ относятся жидкости с температурой вспышки не выше 61 °С в закрытом тигле или не выше 66 °С в открытом тигле.

- ЛВЖ и ГЖ должны храниться в толстостенной стеклянной посуде с плотно закрывающимися пробками, помещенной в специальные металлические ящики с крышками, стенки и дно которых должны быть выложены асбестом. Этот ящик должен стоять на полу вдали от проходов и нагревательных приборов. На внутренней стороне крышки ящика прикрепляют таблички с указанием наименований ГЖ и ЛВЖ, хранящихся в ящике.
- ЛВЖ, имеющие температуру кипения ниже 50 °С (диэтиловый эфир, сероуглерод, пентан) запрещается хранить в лабораторных помещениях;
- Транспортировка и перенос ЛВЖ и ГЖ допускается только в закрытых емкостях;
- При проведении перегонки ЛВЖ и ГЖ необходимо постоянно следить за работой холодильника;
- Нагрев и перегонку ЛВЖ и ГЖ следует проводить в вытяжном шкафу на предварительно нагретых банях, заполненных соответствующим теплоносителем.

- Запрещается выливать ЛВЖ и ГЖ в канализацию. Отработанные жидкости следует собирать в специальную герметично закрывающуюся тару, в которой их передают для регенерации или уничтожения.

- При случайных проливах ЛВЖ и ГЖ, а также при утечке горючих газов, необходимо выключить все источники открытого огня, электронагревательные приборы. Место пролива жидкости следует засыпать песком, загрязненный песок собрать совком [34].

В данной работе использовались следующие растворители: хлороформ, бензол, гексан, толуол, ацетон. Данные вещества оказывают токсическое действие на организм.

Хлороформ (CHCl_3) – наркотик, анестезирующее средство, вызывающее при вдыхании паров его сон, полную потерю движений и чувствительности. Производство искусственного дыхания является наиболее целесообразной мерой для оживления при отравлении хлороформом. ПДК хлороформа 20 мг/м^3 [34].

Бензол (C_6H_6) – относится к 2 разряду постоянно опасных ЛВЖ. Воздействие на организм: при действии высоких концентраций паров бензола сказывается, главным образом, его действие на центральную нервную систему, при многократном воздействии низких концентраций - влияние на кровь и кроветворные органы. Хронические отравления могут привести к смерти. Жидкий бензол довольно сильно раздражает кожу. ПДК= $0,1 \text{ мг/м}^3$. Меры предосторожности: использование противогазов и респираторов. Герметизация и вентиляция. Замена бензола другим растворителями - толуолом, ксилолом. Применение последних менее опасно [34].

Толуол ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) по степени воздействия на человека относится к 3 классу опасности и при высоких концентрациях пары действуют наркотически, также горюч и пожароопасен. При отравлении бензолом или толуолом необходимо вызвать рвоту, дать слабительное, сделать искусственное дыхание и дать вдохнуть кислород. Дать кофе.

Гексан (C_6H_{14}) – относится к 1 разряду – особо опасных ЛВЖ. Воздействие на организм: как и все предельные углеводороды, гексан является сильным наркотиком. Практическое действие предельных углеводородов ослабляется ничтожной растворимостью их в воде и крови, вследствие чего необходимы высокие концентрации в воздухе, чтобы создались опасные концентрации. Нормальные предельные углеводороды действуют сильнее соответствующих изо соединений (например, изооктана). ПДК гексана 300 мг/м^3 [34]. Меры предосторожности: использование противогазов, герметизация аппаратуры, вентиляция помещений.

Ацетон ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) – наркотик, последовательно поражающий все отделы центральной нервной системы, раздражает слизистые оболочки глаз, горла, носа. Первая

помощь: при отравлении через дыхательные пути – свежий воздух, вдыхание нашатырного спирта, крепкий сладкий чай, кофеин с пираидоном. Предельно допустимая концентрация (ПДК) 200 мг/м³ [34].

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В этой главе приведены результаты по ряду экспериментов термолиза в среде воды и бензола в до- и сверхкритических условиях в присутствии цеолита. Определены условия, при которых происходит максимальный выход жидких продуктов. Представлены данные по влиянию условий процесса термической деструкции на состав жидких и газообразных продуктов термолиза керогена. Показано влияние цеолита и растворителей, находящихся в до- и сверхкритических условиях, на групповой углеводородный состав масел, содержание общей серы, а также индивидуальный состав n-алканов и сернистых соединений.

ВЫВОДЫ

- 1) Определены условия термолиза керогена, при которых происходит максимальный выход жидких продуктов.
- 2) Установлено, влияние цеолита и сверхкритической экстракции в среде бензола и воды на вещественный и групповой состав жидких продуктов термолизатов керогена.
- 3) Термическая деструкция керогена в различных условиях влияет на распределение н-алканов, бенз- и дибензтиофенов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рюль К. Энергетика в 2012 г. – Адаптация к меняющемуся миру // Статистический обзор мировой энергетики ВР, 2013. – 28 с.
2. Гериш Д. П. Перспективы и проблемы, связанные с разработкой сланцевого газа / Д. П. Гериш, О. Е. Кочнева // Вестник Пермского университета. Геология. – 2014. - № 4. – С. 85 – 88.
3. An Overview of Oil Shales Resources / E. Knaus [et al.] // American Chemical Society. – 2010. – P. 3 – 20.
4. Геология и геохимия нефти и газа / О. К. Баженова [и др.]. – М. : Издательство Московского университета, 2012. – 432 с.
5. Хант Дж. Геохимия и геология нефти и газа : пер. с англ. / Дж. Хант ; под. ред. Н. Б. Вассоевича. – М. : Мир, 1982. – 704 с.
6. Тиссо Б. Образование и распространение нефти : пер. с англ. / Б. Тиссо, Д. Вельте ; под. ред. Н. Б. Вассоевича. – М. : Мир, 1981. – 501 с.
7. Бушнев Д. А. Химическая структура керогена / Д. А. Бушнев, Н. С. Бурдельная // Вестник. – 2010. - № 9. С. 36 – 37.
8. Бурдельная Н. С. Состав органического вещества кашпирских горючих сланцев / Н. С. Бурдельная, Д. А. Бушнев // Материалы 15-й научной конференции Института геологии Коми НЦ УрО РАН. Сыктывкар, 6 – 8 декабря 2006 г. – Сыктывкар, 2006. – С. 30 – 31.
9. Федорова Н. И. Термическое растворение сапромикситового угля Барзасского месторождения бензолом в сверхкритических условиях / Н. И. Федорова, Ю. Ф. Патраков, Е. С. Павлуша // Вестник КузГТУ. – 2010. – № 5. – С. 132 – 134.
10. Леменовский Д. А. Сверхкритические среды. Новые химические реакции и технологии / Д. А. Леменовский, В. Н. Баграташвили // СОРОСОВСКИЙ ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫЙ ЖУРНАЛ. – 1999. - № 10. – С. 36 – 41.
11. Павлуша Е. С. Лабораторная полупроточная установка высокотемпературной сверхкритической флюидной экстракции твердых горючих ископаемых / Е. С. Павлуша, Ю. Ф. Патраков, Н. И. Федорова // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2006. - № 6. – С. 118 – 119.
12. Мельников Я. Ю. Характеристика жидких продуктов термического растворения горючего сланца Чим-Лоптюгской площади бензолом в сверхкритических условиях // Материалы XVI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке». Томск, 25 – 29 мая 2015 г. – Томск, 2015. – С. 61 – 62.

13. Лифшиц С. Х. Экстракция углеводородов из углеродсодержащего сырья сверхкритическим диоксидом углерода / С. Х. Лифшиц, О. Н. Чалая, И. Н. Зуева // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. – 2012. – Т. 7, № 3. – С. 12 – 18.
14. Sinag A. Comparison of Retorting and Supercritical Extraction Techniques on Gaining Liquid Products from Goynuk Oil Shale / A. Sinag, M. Canel // Energy Sources. – 2004. – № 26. – P. 739 – 749.
15. The Role of Supercritical Water in Pyrolysis of Carbonaceous Compounds / T. Xu [et al.] // Energy Fuels. – 2013. – № 27. – P. 3148 – 3153.
16. Лазаров Л. К. Структура и реакции углей / Л.К. Лазаров, Г.К. Ангелова. – София.: Издательство Болгарской академии наук, 1990. – 232 с.
17. Химия и переработка угля / В. Г. Липович [и др.]. – М. : Химия, 1988. – 336 с.
18. Фиалков Ю. А. Растворитель как средство управления химическим процессом // Химия. – 1988. – Вып. 6. – С. 3 – 34.
19. Павлуша Е. С. Термическое растворение горючих сланцев в среде сверхкритических флюидов : дис. ... канд. хим.наук / Е. С. Павлуша. – Кемерово, 2011. – 124 с.
20. Клесмент И. Р. Ожижение органического вещества горючих сланцев при 250 – 300 °С в перегретых низкокипящих растворителях / И. Р. Клесмент, Л. А. Наппа // Горючие сланцы. – 1985. - № 2/2. – С. 181 – 186.
21. Савельев В. В. Влияние условий предварительной механоактивации горючих сланцев на выход и состав продуктов при термолизе в среде воды / В. В. Савельев, А. К. Головкин, В. Ф. Камьянов // Известия Томского политехнического университета. – 2013. – Т. 323, № 3. С. 52 – 58
22. Extraction of Huadian Oil Shale with Water in Sub- and Supercritical States / H. Hu [et al.] // Fuel. – 1999. - № 6. – P. 645 – 651.
23. Магарил Р. З. Теоретические основы химических процессов в переработке нефти : Учебное пособие для вузов / Р. З. Магарил. – Л. : Химия, 1985. – 280 с.
24. Чоркендорф И. Современный катализ и химическая кинетика: Научное издание / И. Чоркендорф, Х. Наймантсведрайт. Долгопрудный : Интеллект, 2010. – 504 с.
25. Крылов О. В. Гетерогенный катализ : Учебное пособие для вузов / О. В. Крылов. – М. : Академкнига, 2004. – 679 с.
26. Рабо Дж. Химия цеолитов и катализ на цеолитах / Дж. Рабо. – М. : Мир, 1980. – Т.2. – 442 с.

27. Магеррамов А. М. Нефтехимия и нефтепереработка : учеб. для вузов / А. М. Магеррамов, Р. А. Ахмедова, Н. Ф. Ахмедова. – Баку : Баку Университети, 2009. – 660 с.
28. Певнева Г. С. Моделирование катагенетического преобразования насыщенных и алкилароматических углеводородов нефти / Г. С. Певнева, В. В. Савельев, А. К. Головки // Нефтехимия. – 2013. – Т. 53, № 5. – С. 327 – 336.
29. Кузнецов Д.Т. Горючие сланцы мира / Д. Т. Кузнецов. – М. : Недра, 1975. – 128 с.
30. Богородская Л. И. Кероген: Методы изучения, геохимическая интерпретация / Л. И. Богородская, А. Э. Конторович, А. И. Ларичев. – Новосибирск : Изд-во СО РАН, филиал «Гео», 2005. – 254 с.
31. Современные методы исследования нефтей / Под ред. Богомолова А.И., Темянка М.Б., Хотынцевой Л.И. Л. : Недра, - 1984. – 432 с.
32. Нефть и нефтепродукты. Определение серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии. ГОСТ Р 51947-2002. Государственный стандарт России. – М.: 2002.-11с
33. Захаров Л.Н. Техника безопасности в химических лабораториях – Л: Химия, 1991 – 336 с.
34. Робинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. - Л.: Химия, 1996. - 342с.
35. Солодова Н. Л. Наноматериалы и нанотехнологии в нефтепереработке / Н. Л. Солодова, Н. А. Терентьева // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16, № 3. – С. 209 – 216.

Введите текст:

...или загрузите файл:

Файл не выбран...

Выбрать файл...

Укажите год публикации:

2016

Выберите коллекции

Все

Рефераты

Авторефераты

Иностранные конференции

Википедия

Российские конференции

Иностранные журналы

Российские журналы

Энциклопедии

Англоязычная википедия

Анализировать

Обработан файл:

Diplom.docx.

Год публикации: 2016.

Оценка оригинальности документа - 94.56%

Процент условно корректных заимствований - 0.0%

Процент некорректных заимствований - 5.44%

Время выполнения: 7 с.

Документы из базы

Источники заимствования

1. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ МЕХАНОАКТИВАЦИИ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ НА ВЫХОД И СОСТАВ ПРОДУКТОВ ПРИ ТЕРМОЛИЗЕ В СРЕДЕ ВОДЫ (<http://cyberleninka.ru/article/n/vliyanie-usloviy-predvaritelnoy-mehanoaktivatsii-goryuchih-slantsev-na-vyход-i-sostav-produktov-pri-termolize-v-srede-vody>)

Авторы: САВЕЛЬЕВ ВАДИМ ВЛАДИМИРОВИЧ, ГОЛОВКО АНАТОЛИЙ КУЗЬМИЧ, КАМЬЯНОВ ВЯЧЕСЛАВ ФЕДОРОВИЧ.

Год публикации: 2013. Тип публикации: статья научного журнала.

<http://cyberleninka.ru/article/n/vliyanie-usloviy-predvaritelnoy-mehanoaktivatsii-goryuchih-slantsev-na-vyход-i-sostav-produktov-pri-termolize-v-srede-vody> (<http://cyberleninka.ru/article/n/vliyanie-usloviy-predvaritelnoy-mehanoaktivatsii-goryuchih-slantsev-na-vyход-i-sostav-produktov-pri-termolize-v-srede-vody>)

[Показать заимствования \(9\)](#)

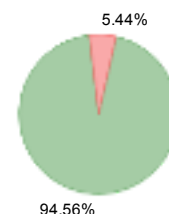
2. Развитие и совершенствование переработки горючих сланцев с получением химических продуктов и компонентов моторных топлив (<http://dlib.rsl.ru/loader/view/01005001000?get=pdf>)

Авторы: Стрижакова, Юлия Александровна.

Год публикации: 2011. Тип публикации: автореферат диссертации.

<http://dlib.rsl.ru/loader/view/01005001000?get=pdf> (<http://dlib.rsl.ru/loader/view/01005001000?get=pdf>)

[Показать заимствования \(6\)](#)



В списке литературы

Источники заимствования

2.37%

1.58%

3. ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСТВОРЕНИЕ САПРОМИКСИТОВОГО УГЛЯ БАРЗАССКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ БЕНЗОЛОМ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ (<http://cyberleninka.ru/article/n/termicheskoe-rastvorenie-sapromiksitovogo-uglya-barzasskogo-mestorozhdeniya-benzolom-v-sverhkriticheskikh-usloviyah>)

Авторы: ФЕДОРОВА Н.И., ПАТРАКОВ Ю.Ф., ПАВЛУША Е.С.

Год публикации: 2010. Тип публикации: статья научного журнала.

<http://cyberleninka.ru/article/n/termicheskoe-rastvorenie-sapromiksitovogo-uglya-barzasskogo-mestorozhdeniya-benzolom-v-sverhkriticheskikh-usloviyah>

(<http://cyberleninka.ru/article/n/termicheskoe-rastvorenie-sapromiksitovogo-uglya-barzasskogo-mestorozhdeniya-benzolom-v-sverhkriticheskikh-usloviyah>)

[Показать заимствования \(4\)](#)

1.49%

4. Термическое растворение горючих сланцев в среде сверхкритических флюидов (<http://dlib.rsl.ru/loader/view/01005046983?get=pdf>)

Авторы: Павлуша, Евгений Сергеевич.

Год публикации: 2012. Тип публикации: автореферат диссертации.

<http://dlib.rsl.ru/loader/view/01005046983?get=pdf> (<http://dlib.rsl.ru/loader/view/01005046983?get=pdf>)

[Показать заимствования \(4\)](#)

1.49%

5. МЕХАНОДЕСТРУКЦИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ В СРЕДЕ ВОДЫ И ЭТАНОЛА (<http://cyberleninka.ru/article/n/mehanodestruktsiya-organicheskogo-veschestva-goryuchih-slantsev-v-srede-vody-i-etanola>)

Авторы: САВЕЛЬЕВ ВАДИМ ВЛАДИМИРОВИЧ, ГОЛОВКО АНАТОЛИЙ КУЗЬМИЧ.

Год публикации: 2012. Тип публикации: статья научного журнала.

<http://cyberleninka.ru/article/n/mehanodestruktsiya-organicheskogo-veschestva-goryuchih-slantsev-v-srede-vody-i-etanola> (<http://cyberleninka.ru/article/n/mehanodestruktsiya-organicheskogo-veschestva-goryuchih-slantsev-v-srede-vody-i-etanola>)

(<http://cyberleninka.ru/article/n/mehanodestruktsiya-organicheskogo-veschestva-goryuchih-slantsev-v-srede-vody-i-etanola>)

[Показать заимствования \(2\)](#)

0.76%

[Дополнительно](#)

[Значимые оригинальные фрагменты](#)

[Искать в Интернете](#)