

ПЕРВОЕ ВЫСШЕЕ ТЕХНИЧЕСКОЕ УЧЕБНОЕ ЗАВЕДЕНИЕ РОССИИ



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

УТВЕРЖДАЮ

Руководитель программы
аспирантуры
доцент К.Г. Карапетян

**МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ
ДЛЯ САМСТОЯТЕЛЬНОГО ИЗУЧЕНИЯ ПО ДИСЦИПЛИНЕ
ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ УГЛЕВОДОРОДНОГО ТОПЛИВА**

Подготовка научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре

Область науки:	2. Технические науки
Группа научных специальностей:	2.6. Химические технологии, науки о материалах, металлургия
Научная специальность:	2.6.12. Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ
Отрасли науки:	Технические Химические
Форма освоения программы аспирантуры:	Очная
Срок освоения программы аспирантуры:	4 года
Составитель:	к.т.н., доцент Герасимов А.М.

Санкт-Петербург

ВВЕДЕНИЕ

Настоящие методические рекомендации разработаны на основе рабочей программы дисциплины «Химия и технология углеводородного топлива» и предназначены для самостоятельного изучения обучающимися.

Квалифицированный специалист для успешной работы в области химической технологии топлив и высокоэнергетических веществ должен обладать представлениями об углубленном изучении химии и технологии в области исследования, разработки и реализации производства сорбентов и гетерогенных катализаторов для перспективных процессов нефте-переработки и нефтехимии; освоение научных основ подбора и технологии производства и применения промышленных катализаторов и сорбентов для предприятий переработки энергоносителей; изучение инструментальных методов исследования катализаторов и сорбентов, полученных в технологии неорганических веществ современных лицензируемых технологиях производства катализаторов, сорбентов, носителей катализаторов, минеральных удобрений, неорганических кислот, щелочей, солей.

Для успешного выполнения научно-исследовательских, опытно-промышленных и промышленных работ по созданию современной технологии переработки углеводородного сырья и получения высококачественных топлив и высокоэнергетических веществ обучающемуся необходимо владеть знаниями о существующих моделях технологических процессов, их химизме, механизме, достоинствах, недостатках, особенности использования, а также навыками владения и умениями применения этих знаний.

СОДЕРЖАНИЕ И МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ИЗУЧЕНИЮ ДИСЦИПЛИНЫ «ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ УГЛЕВОДОРОДНОГО ТОПЛИВА»

Тема 1. Вводный раздел

Цели и задачи занятия:

Обозначить цели и задачи курса, связь с другими дисциплинами. Организация изучения дисциплины. Общие сведения о твердом углеводородном сырье, процессах его переработки, разработки и реализации производства сорбентов и гетерогенных катализаторов для перспективных процессов нефтепереработки и нефтехимии.

Учебные вопросы по самостоятельной работе:

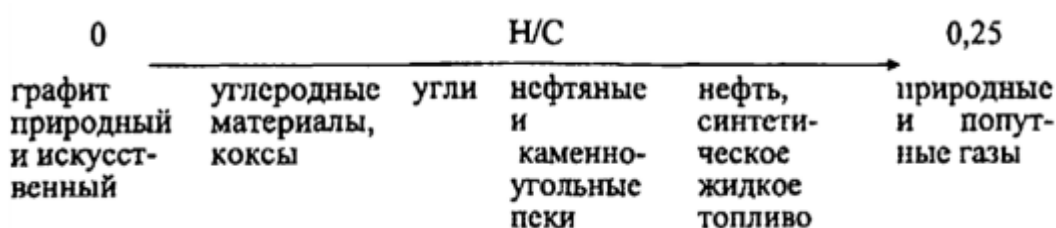
1. Классификация твердого углеводородного сырья;
2. Элементный, групповой состав углей;
3. Минеральный состав углей и горючих сланцев.

Темы докладов, сообщений, эссе:

1. Петрология твердых горючих ископаемых;
2. История развития углеперерабатывающей промышленности в России и мире;
3. История развития сланцепереработки в России.

Методические указания:

Природные энергоносители встречаются в различных агрегатных состояниях: твердом (угли, сланцы), жидком (нефть) и газообразном (природные и попутные газы). В первом приближении фазовое состояние горючего ископаемого может быть сопоставлено с соотношением водорода и углерода в его составе (H/C). Максимум водорода содержат газы, минимум - твердые горючие ископаемые, нефти занимают промежуточное положение. Углеродные материалы - почти исключительно твердые тела, содержащие сравнительно мало водорода, но физико-химические свойства материала или сырья тоже закономерно меняются с изменением его доли в составе вещества. Примерная схема, позволяющая сгруппировать углеродсодержащие вещества по отношению H/C (мас. %), следующая:



Изменяя соотношение Н/С, можно изменять агрегатные состояния углеродсодержащих веществ. Эта возможность осуществляется процессами технологии природных энергоносителей и углеродных материалов. В частности, углеводородные газы можно превращать в твердый углерод: сажу, пироуглерод, алмаз; жидкие нефтепродукты перерабатываются в газообразные (легкие углеводороды) и твердые (кокс, сажа) вещества; уголь превращается в газы, жидкие нефтеподобные продукты и твердый углеродистый остаток. Взаимные переходы углеродсодержащих веществ подчиняются общим закономерностям как в природных условиях, так и в промышленности. Например, в производстве углеродных материалов и в природных процессах углеобразования вещества теряют гетероатомы, водород и часть углерода в виде газообразных продуктов. При этом твердая фаза обогащается углеродом, который образует графитоподобные области конденсированных ароматических ядер. Такое сходство не случайно. Оно обусловлено энергетической выгодностью создания высокоупорядоченных структур, каким бы путем оно ни происходило.

Превращения летучих веществ так же важны. Их направление и состав продуктов определяются термодинамической устойчивостью последних при различных температурах. Кроме термодинамических факторов состав продуктов может определяться скоростями их образования.

Подавляющее большинство процессов рассматриваемой технологии включает воздействие достаточно высоких температур на реагирующее вещество. Увеличение температуры делает термодинамически устойчивыми все более и более обуглероженные материалы. После практически полного дегидрирования возможно преобразование их внутренней структуры до почти идеальной кристаллической решетки графита. Разнообразие форм твердого углерода дает возможность в широких пределах варьировать физикомеханические свойства углеродных материалов. Эти свойства часто оказываются уникальными по сравнению со свойствами других материалов, включая и композиционные.

Теоретической основой осуществления любого химического процесса является знание его химизма, термодинамики и кинетики. Для любых процессов количественный учет термодинамических и кинетических факторов позволяет создать их описание на микроуровне. В химической технологии природных

энергоносителей и углеродных материалов часто приходится иметь дело с переработкой исходных веществ неопределенного состава. В этом случае изучение механизмов реакций возможно на модельных соединениях.

Современный уровень развития физической и органической химии, а также методов исследования строения вещества позволяет получить необходимые знания для проектирования того или иного производства в области технологии горючих ископаемых и углеродных материалов. Однако в настоящее время не выработан единый систематический подход к проблеме создания соответствующих технологий. По этой причине авторы предложили свой нетрадиционный план построения учебного пособия, посвящая его первые главы описанию природных и синтетических форм свободного углерода, как с физической, так и с химической точек зрения. После этого рассматриваются физико-химические свойства более сложных природных углеродсодержащих веществ. Следующие главы посвящены механизмам основных химических процессов технологии природных энергоносителей и углеродных материалов.

Термодинамика процессов термической деструкции.

Направление высокотемпературных процессов и набор их продуктов в заметной мере определяется реакциями термической деструкции исходных веществ. Такие реакции в своем большинстве оказываются обратимыми. Направление их определяется составом исходных веществ, температурой и давлением процесса. Зная состав сырья, можно оценить равновесный состав реакционной смеси в заданной области температур и давлений, или по заданному набору продуктов найти температуры и давления, при которых его можно достичь. Подобные оценки выполняются с помощью термодинамических расчетов. Они могут проводиться для газофазных, жидкофазных и твердофазных процессов.

Изобарно-изотермический потенциал ΔG реакции - функция температуры, а потому направление и конверсия обратимых реакций сильно меняются в различных температурных интервалах. Соответственно, меняется и состав 8 конечных продуктов. Это относится к процессам формирования и переработки всего разнообразия горючих ископаемых, а также получения углеродных материалов.

Образование конденсированных углеродных структур сопровождается потерей исходными веществами легких углеводородных и гетероатомных соединений.

Изобарно-изотермический потенциал модельных соединений, участвующих в подобных реакциях, изменяется с ростом температуры так, как это представлено на рис. 1.

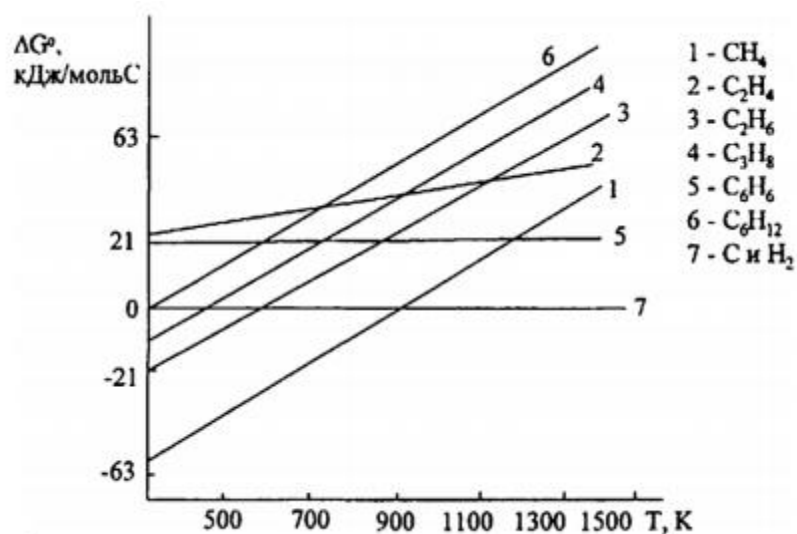


Рисунок 1 – Зависимость изобарно-изотермического потенциала синтеза

Из этих данных следует, что в области относительно низких температур термодинамически наиболее стабильны легкие предельные углеводородные газы. Менее устойчивы олефины, нафтены и арены. В более высокотемпературной области стабильны углерод и водород, несколько менее арены, метан и олефины. Наибольшим запасом энергии обладают парафины и нафтены. При равном числе атомов углерода в молекуле ряд термодинамической устойчивости веществ при температурах до 400 °С таков: парафины > нафтены > олефины > арены.

При увеличении температуры это соотношение постепенно меняется. При температурах, превышающих 700 °С, оно оказывается противоположным: арены > олефины > нафтены > парафины. В свою очередь, для ароматических соединений при 0 °С с ростом конденсированности запас свободной энергии на 1 моль углерода уменьшается. Следовательно, чем выше степень конденсированности, тем более термодинамически устойчиво соединение.

Таким образом, с ростом температуры высокомолекулярные органические соединения будут разлагаться с образованием стабильных легких углеводородных газов (метана, этилена), водорода, высококонденсированных ароматических веществ и твердого остатка со значительной долей графитоподобных образований.

Достаточно длинные парафиновые цепочки будут подвергаться деструкции, нафтеновые циклы - деструкции и ароматизации.

Твердые природные энергоносители

подавляющее большинство природных органических соединений ископаемого углерода сосредоточено в составе твердых природных энергоносителей, традиционно называемых также твердыми горючими ископаемыми (ТГИ). Массовая доля углерода в их веществе составляет от примерно пятидесяти до почти ста процентов, остальное - водород и кислород, а также некоторое количество гетероатомов. В настоящее время общепризнанно, что все ТГИ образовались в результате превращений остатков отмерших живых организмов, в первую очередь растительных. Состав и свойства всего набора ТГИ очень сильно варьируют в зависимости от химического состава исходных растений, геологического возраста месторождения, условий преобразования остатков растений в течение длительного времени. Практически невозможно получить полностью идентичные образцы ТГИ даже в пределах одного месторождения. В связи с этим систематическое рассмотрение ТГИ может быть проведено с разных позиций, например в рамках общей картины преобразования исходного растительного материала в природных условиях или химизма этих процессов, или их геологии и т.д. Мы будем придерживаться направления систематизации, которое учитывает изменение связей между углеродными атомами в макромолекулах ТГИ, приводящее к формированию упорядоченных структурных единиц, сходных с кристаллитами рассмотренных ранее углеродистых тел. Этот процесс протекает параллельно потере неуглеродных атомов растительным материалом и повышению в нем доли углерода, атомы которого образуют пространственные структуры, аналогичные рассмотренным выше структурам продуктов карбонизации и графитации. Эти явления можно рассматривать в рамках углеобразовательного процесса, общее описание которого будет сделано в последующих разделах.

Процесс потери неуглеродных атомов веществом ТГИ сопровождается не только его структурной перестройкой, но и уменьшением в нем количества реакционноспособных функциональных групп. В связи с этим повышается устойчивость горючего ископаемого к воздействию химических реагентов и высоких температур. Соответственно, чем больше функциональных групп содержит тот или

иной представитель ТГИ, тем больший набор продуктов может быть получен при его переработке в более мягких условиях. Этот подход служит основой выбора технологического использования различных ТГИ и оценки основных условий переработки. В дальнейшем при рассмотрении свойств ТГИ этому аспекту также будет уделено внимание.

Превращения исходного растительного материала в процессе углеобразования

Уголь представляет собой твердую, горючую горную породу, образовавшуюся из отмерших растений в результате их биохимических, химических и физических изменений. Кроме органических составляющих в угле всегда содержатся минеральные примеси, количество которых колеблется в широких пределах (от 1-2 до 50 мас.%). Горючие осадочные образования, содержащие более 50 мас.% минеральных веществ, относятся к углистым породам или горючим сланцам. Превращение отмерших растений в уголь происходит в результате непрерывного процесса, в котором принято выделять две его основные фазы: 1) гумификация - превращение отмерших растений в торф и 2) углефикация - превращение торфа последовательно в бурый, каменный угли и антрацит. Углефикация подразделяется, в свою очередь, на две части: 1) диагенез угля, в ходе которого под влиянием преимущественно биохимических превращений за счет жизнедеятельности микроорганизмов торф превращается в бурый уголь и 2) метаморфизм, в течение которого бурый уголь под влиянием физических факторов - повышенной температуры и давления горных пород - превращается в каменный уголь и антрацит. Характер и глубина диагенеза и метаморфизма угля характеризуются степенью углефикации (низшей, средней или высшей). Общая схема углеобразования может быть представлена табл.1.

Таблица 1 - Общая схема углеобразования

Углеобразование	Фазы	Части	Степени
Отмершие растения ↓ Торф	Гумификация		
↓ Бурый уголь	Углефикация	Диагенез	Низшая
↓ Каменный уголь		Метаморфизм	Средняя
↓ Антрацит			Высшая

Ископаемые угли характеризуются большим разнообразием химического состава, физических и технологических свойств. Это разнообразие обусловлено неодинаковым проявлением основных генетических факторов в геологической истории угля. Генетические факторы подразделяются на первичные, играющие основную роль на стадии гумификации, и вторичные, действующие после превращения торфа в бурый уголь.

К первичным факторам относятся: природа исходного растительного материала, условия его накопления, обводненность и химическая характеристика среды (ее окислительно-восстановительные свойства), в которой происходило преобразование растительных остатков.

Ранее мы отметили, что групповой и химический состав высших и низших растений заметно отличаются. Независимо от сочетаний других генетических факторов, определяющих состав и свойства углей, высшие и низшие растения дают начало двум основным видам угля: гумолитам и сапропелитам. Первые образуются преимущественно из высших, вторые из низших растений в результате углефикации, соответственно, торфа и сапропеля. Последний образуется в результате изменений низших растительных и животных организмов в условиях повышенной обводненности и преимущественно восстановительной среды.

После отмирания высших растений происходит гумификация их остатков, которая заключается в изменении растительных тканей в мягких условиях температур и давлений земной поверхности с большим или меньшим доступом влаги и кислорода воздуха. При этом химические и физические процессы преобразования органического вещества протекают за счет жизнедеятельности микроорганизмов биосферы.

После перекрытия торфяника минеральным осадком из торфяной залежи начинает формироваться угольный пласт, при этом влажность торфа уменьшается, и к нему снижается доступ воздуха. В этих условиях микробиологическая деятельность замирает. Биохимические процессы гумификации сменяются геохимическими процессами углефикации. Вместо первичных факторов начинают действовать вторичные: повышенные температуры и давления земных недр. Глубины погружения угольных пластов, температура, давление и продолжительность их воздействия существенно различаются в пределах угольных бассейнов. Именно с этим связано

наличие в отдельных бассейнах углей, неодинаковых по степени углефикации. Они составляют непрерывный генетический ряд: бурые угли - каменные угли - антрациты.

При рассмотрении под микроскопом образцов углей разной степени углефикации хорошо различима их неоднородность, т.е. оказывается, что вещество угля, как правило, не является бесструктурной массой, а сформировано набором составных частей (микрокомпонентов или мацералов от латинского "maserare" - размягчать).

При микроскопическом исследовании углей разной степени углефикации обнаружено, что мацералы внешне не изменяются при метаморфизме. Всего выделяют до нескольких десятков мацералов, причем микрокомпоненты, близкие по составу и свойствам, объединяют в группы. Для гумолитов предложено рассматривать три группы мацералов, имеющих различное происхождение и сформированных в разных условиях гумификации и диагенеза: витринит, липтинит и инертинит. Все они образованы из одного и того же растительного материала, но при разных сочетаниях первичных факторов углеобразования. Рассмотрим возможные пути образования основных групп микрокомпонентов.

Пусть фрагменты растений (стволы, листья, корни, пыльца) оказываются под толщей воды, что ограничивает доступ кислорода к органическому веществу. Тогда его превращение происходит в восстановительной среде под воздействием анаэробных бактерий. В результате таких превращений образуются микрокомпоненты группы витринита. Условно витринит обозначается буквами Vt.

При облегченном доступе кислорода усиливаются окислительные процессы, приводящие к разрушению биологических полимеров (целлюлозы, лигнина, белков) до жидких и газообразных продуктов. В этом случае в растительных остатках накапливаются устойчивые к окислению фрагменты: кутикулы (покровные ткани листьев), споры, смолы. Таким образом, вследствие биохимической деструкции органических макромолекул, в основном по связи углерод-гетероатом, получают микрокомпоненты групп липтинита (L).

Также в окислительной среде в результате интенсивной деятельности аэробных бактерий и низших грибов в условиях низкой обводненности основная масса целлюлозы и лигнина превращается в гумусовые вещества с низким содержанием водорода. В дальнейшем из них образуются мацералы группы инертинита (I).

Таким образом, состав и свойства углей рассматриваются как функция двух независимых переменных: 1) исходного растительного материала неодинакового состава, образовавшегося в разные эпохи и накопившегося в разных условиях первой стадии углеобразования, и 2) метаморфизма, т.е. изменения углей, связанных с последующей геологической историей их формирования.

Гумолиты, состоящие в основном из витринита и инертинита, называются гумитами, а образованные микрокомпонентами группы липтинита - липтобиолитами. В ряду гумитов для более точной оценки их технологических свойств иногда проводят большую дифференциацию микрокомпонентов, выделяя из инертинита и витринита промежуточные группы семивитринита и микстинита.

Мацералы сапропелитовых углей образуют группу альгинита, сформированную в анаэробных условиях (колонии водорослей или бесструктурную сапропелевую массу). По физико-химическим свойствам альгинит часто причисляют к группе липтинита.

Процессы, протекающие в восстановительной атмосфере при повышенной обводненности, называются гелификацией. При избытке кислорода происходят процессы фюзенизации органических веществ. Витринит, как правило, продукт гелификации растительных остатков, инертинит содержит фюзенизированные остатки, в составе липтинита могут быть и фюзенизированные, и гелифицированные микрокомпоненты. Их физикохимические свойства в значительно большей мере зависят от химических свойств предшествовавших им устойчивых частей растений, чем от условий углеобразования.

Можно провести некоторую аналогию между коллоидно-химическими процессами гелификации и процессами, протекающими при термодеструкции, например пеков с участием жидкой фазы, когда существует возможность переориентации макромолекул в пространстве и переформирования надмолекулярных структур. Процессы фюзенизации в общем похожи на реакции термодеструкции и обуглероживания полимеров в твердой фазе, когда почти не происходит изменения формы исходного вещества. Микроскопические исследования фюзенизированных мацералов позволяют различить сохраненную видимую клеточную структуру растительных тканей в образцах даже сильно углефицированных ТГИ.

Неоднородность вещества гумитов является не только микроскопической, но видна и невооруженным глазом. Макроскопически различимые составные части угля называются литотипами и образованы разными мацералами. Они различаются по блеску, цвету, излому, структуре, наличию и форме трещин. В частности, литотипы каменных углей обладают следующими свойствами (табл. 2).

Таблица 2 – Свойства литотипов каменных углей

Литотип	Внешний вид	Состав
Витрен	Литотип в виде узких блестящих линзообразных прослоек с хорошо выраженной трещиноватостью	Нацело состоит из витринита
Фюзен	Литотип в виде лянз с волокнистой структурой, матовый или с шелковистым блеском, сажистый	Нацело состоит из инертинита
Кларен	Литотип, образующий пачки или пласты угля с выраженной полосчатой текстурой, блестящий	Преимущественно состоит из витринита
Дюрэн	Литотип, образующий пачки или пласты угля, однородный, плотный, матовый или с маслянистым блеском	Преимущественно состоит из липтинита и инертинита

Наука, изучающая горные породы как сочетания микрокомпонентов более или менее постоянного состава, называется петрографией. По ряду признаков и уголь можно характеризовать как горную породу. К петрографическим характеристикам углей относят петрографический состав, степень восстановленности, степень метаморфизма, показатель отражения и др. Как и прочие свойства углей, они определяются основными геолого-генетическими факторами углеобразования (рис. 2).



Рисунок 2 - основные геолого-генетическими факторы углеобразования

Очевидно, петрографический состав угля как совокупности мацералов формируется один раз в ходе гумификации и начальных стадий диагенеза и затем уже не меняется, тогда как свойства самих мацералов в ходе метаморфизма изменяются, как правило, сближаясь между собой по мере возрастания степени углефикации. Свойства данного угля в целом определяются свойствами составляющих его микрокомпонентов, причем часто они подчиняются закону аддитивности.

Таким образом, физико-химические и технологические свойства данного угля могут быть достаточно однозначно связаны с его происхождением и природными условиями его преобразования. Параметры, характеризующие эти факторы, послужили основанием для многочисленных классификаций углей.

Рекомендуемая литература:

основная: [1-7]; дополнительная: [8-10].

Тема 2. Химизм и механизм основных процессов технологии твердых полезных ископаемых

Цели и задачи занятия:

Рассмотреть основы и классификацию термодеструктивных процессов, сажеообразования. Основные отличия и технологические аспекты полукоксования, коксования.

Учебные вопросы по самостоятельной работе:

1. Закономерности термохимических превращений углеводородов в условиях термического крекинга;
2. Радикально-цепной механизм процессов термического крекинга;
3. Коксование пиролиз и другие термодеструктивные процессы переработки углеводородного сырья.

Темы докладов, сообщений, эссе:

1. Типы коксовых печей;
2. История развития процессов и технологии коксования в России и мире;
3. Кокс как дисперсная система.

Методические указания:

Термический крекинг и пиролиз углеводородов. Процессы термического крекинга и пиролиза углеводородов осуществляются в отсутствие катализаторов при

повышенной температуре. В сущности, крекинг и пиролиз - это один и тот же процесс гомолитического расщепления связей с образованием свободных радикалов. Термодинамика процессов термодеструкции говорит, что термический крекинг, например, высших парафинов с получением жидких олефинов происходит в интервале 480-550 °С, а пиролиз низших парафинов до углеводородных газов с высокой долей непредельных соединений - при 650-850 °С. Как правило, технологи относят к реакциям крекинга и пиролиза только термическую деструкцию индивидуальных углеводородов и светлых нефтяных фракций. Однако пиролиз органических веществ в широком смысле этого слова лежит в основе получения сажи, пироуглерода и других продуктов. Он сопровождает все термические процессы переработки ТГИ, тяжелых остатков нефтеперегонки, искусственных полимеров. Свободно-радикальное расщепление, как и все реакции деструкции, - это эндотермический процесс, протекающий с увеличением объема. Направление и глубина расщепления определяются температурой реакции, которая выбирается исходя из строения и состава углеводородного сырья и ожидаемых продуктов реакции (рис. 3).

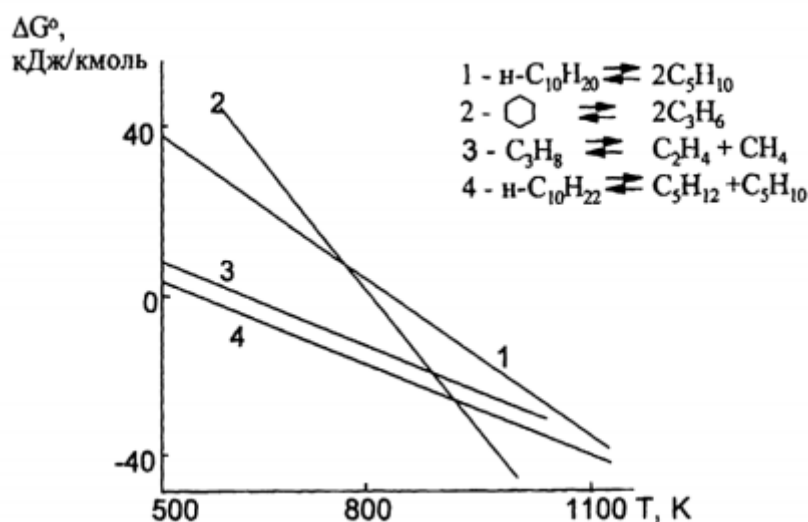
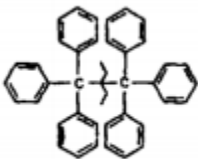


Рисунок 3 – Изменение изобарно-изотермического потенциала реакций деструкции с температурой

Из рисунка видно, что при повышении температуры равновесие реакций смещено влево до температур 500-600 К, и в этих условиях доля расщепления приведенных углеводородов мала. При более высоких температурах ΔG° реакций оказывается отрицательным. Выше 800 К деструкция протекает практически необратимо. Важно, что высшие парафины более склонны к расщеплению, чем

низшие (реакции 3 и 4); олефины более стойки, чем парафины (реакция 1). Устойчивость нафтеновых циклов меняется с температурой более сильно, чем у других классов углеводородов (реакция 2). Из приведенной ранее табл. 1 следует, что у углеводородов надо ожидать, в первую очередь, разрыва С-С-связи. Энергия разрыва этой связи ($E_{св}$) в конкретном соединении зависит от структуры молекулы и положения связи в ней. Энергия связи С-С может достаточно сильно различаться для молекул с разным строением скелета, как это видно из табл. 3.

Таблица 3 – Энергия связи С-С

Молекулы	$E_{св}$, кДж/моль
CH_3-CH_3	372
$C_2H_5-C_2H_5$	326
	46

Кроме того, энергии одинаковых связей даже в одной молекуле также могут сильно отличаться. Например, в н-октане удаленные от концов связи СС менее прочны (кДж/моль). Энергия связи С-С в разветвленной молекуле снижена вследствие стабилизации получающихся при ее деструкции радикалов. Стабилизация происходит за счет эффектов сопряжения и сверхсопряжения связей С-С и СН. Устойчивость радикалов меняется в ряду. Следовательно, наиболее важной реакцией при термических процессах является расщепление углеводородов по углерод-углеродным связям. При этом образуются смеси газообразных и жидких насыщенных и ненасыщенных углеводородов.

Ароматические углеводороды, присутствующие в нефтепродуктах, при тех же условиях отщепляют боковые цепи, а нафтеновые еще и раскрываются с образованием олефинов.

Повышение температуры приводит к ускорению реакций дегидрирования и циклизации. При взаимодействии диенов с олефинами, например, могут образовываться циклоолефины, которые после их дегидрирования дают ароматические углеводороды.

Кроме газообразных и жидких веществ при всех высокотемпературных процессах переработки нефтепродуктов и углеводородных газов получают твердые вещества - сажа или кокс.

Относительный выход жидких продуктов (бензин, крекинг-остаток или смола пиролиза), газа (крекинг-газ или газ пиролиза) и твердого остатка (кокс или сажа) зависит от вида сырья, температуры и времени контакта.

С повышением температуры при прочих равных условиях возрастает выход кокса и газа, и снижается количество жидких продуктов.

Результаты термического расщепления углеводородного сырья очень сильно зависят также от глубины его превращения, определяемой временем контакта. Реакции газо- и коксообразования являются вторичными по отношению к первичному расщеплению углеводородного сырья. Очевидно, что при увеличении степени превращения увеличивается выход газа и кокса и уменьшается количество жидких продуктов. Идущим с увеличением объема реакциям расщепления способствует снижение давления, поэтому для получения более низкомолекулярных продуктов процесс следует проводить при низком давлении или разбавлении реакционной массы инертным веществом. Чаще всего пиролиз проводят в присутствии паров воды, которые не только понижают парциальную упругость компонентов реакционной смеси, но и реагируют с углеродистыми отложениями на стенках реактора, очищая их. Использование паров воды удобно и с позиций технологии, вода отделяется затем от реакционной массы путем конденсации и последующей сепарации (отстаивания).

Механизм радикально-цепного расщепления включает стадии зарождения (инициирования), роста и обрыва цепи. Зарождение цепи происходит при поглощении кванта энергии молекулой исходного вещества. Увеличение скорости инициирования возможно при добавлении в реакционную смесь веществ, легко распадающихся на радикалы (инициаторов). Вещества, обрывающие радикально-цепной процесс (ингибиторы), тормозят реакцию. При пиролизе парафинов сильным ингибитором, например, является пропилен: Аллильный радикал весьма устойчив из-за стабилизирующей его делокализации электрона. Он значительно медленнее вовлекает в цепь парафины, чем это делают радикалы, образовавшиеся при деструкции исходного сырья.

Часть углеводородов может выполнять ингибирующую или инициирующую

функцию. Это, например, замещенные олефины. Так, триметилэтилен является ингибитором пиролиза пропана: Тетраметилэтилен инициирует такой процесс из-за достаточной легкости распада на два радикала, один из которых очень активен.

Закономерности термического крекинга. Для того, чтобы реакция могла протекать, нужно знать изменение энергии Гиббса в ходе реакции. Если $\Delta G < 0$, то реакция может протекать самопроизвольно; если же $\Delta G > 0$, то нужно рассмотреть случай возможного изменения знака при изменении температуры: $\Delta G = \Delta H - T \times \Delta S$. Рассмотрим, возможна ли реакция распада гептана на пропан и бутен-1.



$$\Delta H_{обр}, \text{ кДж/моль} \quad -187,8 \quad 1,17 \quad -103,9$$

$$S_{обр}, \text{ Дж/(моль} \times \text{град)} \quad 425 \quad 307 \quad 270$$

$$\text{Тогда } \Delta H_{реакции} = 85,07 \text{ кДж}; \Delta S_{реакции} = 152 \text{ Дж/град}; \Delta G_{реакции} = 39,77 \text{ кДж}.$$

При 298 К эта реакция не пойдёт, но энтальпийный и энтропийный факторы действуют в разных направлениях, то есть можно найти температуру, при которой реакция станет возможной:

$$\Delta G = 0; T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{85070}{152} = 560K = 287^\circ C.$$

При температурах выше 300°C процессы распада углеводородов могут идти самопроизвольно.

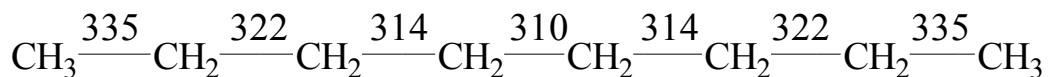
Термодинамические расчёты показывают, что для термических реакций углеводородов характерны следующие закономерности термических реакций.

1. Термическая стабильность всех углеводородов, кроме ацетилена C_2H_2 , понижается при повышении температуры.
2. По термической стабильности углеводороды располагаются в ряд:
алканы < нафтены < алкены < алкадиены < арены
3. Среди соединений одного гомологического ряда углеводороды с бóльшей молекулярной массой разрушаются легче и быстрее, чем с мéньшей.
4. Углеводороды изомерного строения (разветвлённые) менее устойчивы, чем имеющие нормальное строение.
5. При длительном нагревании усиливается распад углеводородов на элементы (углерод и водород).

6. По мере накопления непредельных соединений (алкены, диены) усиливаются вторичные реакции (полимеризация, циклизация и др.).

Термический крекинг реализуется по радикально-цепному механизму:

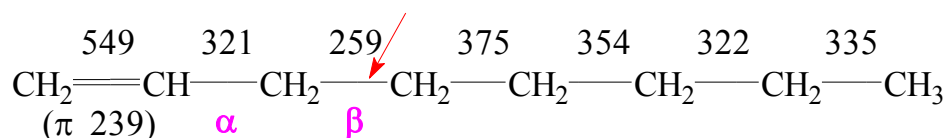
1. *Инициирование* затрагивает связи С-С, так как энергия разрыва связи С-Н составляет 412 кДж/моль, а С-С – около 360 кДж/моль. При этом распределение энергии связей в молекуле алкана следующее:



При умеренных температурах (до 400-500°C) цепь рвётся по *слабым связям*, которые в алканах линейного строения находятся в середине цепи (или близко к ней). При повышении температуры различия в прочности связей уменьшаются, и разрыв может протекать в любом месте цепи – *случайно*.

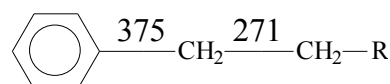
В *нафтенах* связи в цикле слабее, чем в линейных фрагментах (на 8-25 кДж/моль).

В *алкенах* распределение связей по энергиям связей следующее:



Слабая связь – β-связь по отношению к двойной связи, причем различие в энергиях существенное.

В *аренах* связи С-С и С-Н гораздо прочнее; термически распадаются боковые группы



При распаде связей образуются *радикалы*.

Термодинамически возможны следующие реакции алканов:

1. Дегидрирование с образованием алкенов. Температура более 1000 К.
2. Циклизация (сопровождается дегидрированием). $T \geq 800$ К.
3. Ароматизация. $T \geq 630$ К.
4. Крекинг. $T \geq 600 - 700$ К.

Крекинг – процесс деструктивной переработки нефти или её фракций, проводимый для увеличения выхода лёгких продуктов и повышения их качества. В ходе крекинга снижается молекулярная масса продуктов.

Пиролиз – высокотемпературные превращения органических соединений с одновременной их деструкцией, протекающие при атмосферном давлении. Цель –

получение газов для нефтехимической промышленности. Пиролиз проводят при: 650-850°C и давлении 1 атмосфера. Используют керосиновые, газойлевые фракции, а также тяжёлые остатки перегонки нефти. Развиваются реакции дегидрирования и ароматизации; образуется до 50% газов, содержащих этилен, пропилен, метан, водород, пропан.

Коксование – глубокий крекинг высокомолекулярного сырья (мазут, гудроны) с целью получения летучих фракций и высококачественного кокса. Коксованию подвергают остатки от крекингов, пиролиза, содержащие полициклические углеводороды, смолы, асфальтены, которые термически неустойчивы и термически распадаются на лёгкие углеводороды и арены. Остаток уплотняется и превращается в кокс. Коксование проводится при: 520-540°C и давлении 1 атмосфера.

История крекинг-процесса. Первая в мире промышленная установка непрерывного термического крекинга нефти была создана и запатентована инженером В. Г. Шуховым и его помощником С. П. Гавриловым в 1891 году (патент Российской империи № 12926 от 27 ноября 1891 года). Была сделана экспериментальная установка.

Научные и инженерные решения В. Г. Шухова повторены У. Бартоном при сооружении первой промышленной установки в США в 1915—1918 годах. Первые отечественные промышленные установки крекинга построены В. Г. Шуховым в 1934 году на заводе «Советский крекинг» в Баку.

Еще в 1890 году Бартон занимался в Англии перегонкой под давлением русских тяжелых масел (мазута) для получения из них керосина, а в 1913 году он взял американский патент на первый в истории способ получения бензина из тяжелых нефтяных фракций.

Впервые крекинг - процесс по способу Бартона в промышленных условиях был осуществлен в 1916 году, а к 1920 году в производстве находилось уже более 800 его установок.

Рекомендуемая литература:

основная: [1-7]; дополнительная: [8-10].

Тема 3. Каталитические процессы переработки углеводородного сырья

Цели и задачи занятия:

Рассмотреть основы и классификацию каталитических процессов.

Термокаталитические процессы: крекинг, риформинг.

Учебные вопросы по самостоятельной работе:

1. Понятия катализа, катализаторов, виды каталитических процессов;
2. Механизм процессов термокаталитического крекинга;
3. Процессы термокаталитического крекинга и риформинга.

Темы докладов, сообщений, эссе:

1. Типы катализаторов каталитического крекинга и риформинга;
2. История развития процессов и технологии каталитического крекинга в России и мире;
3. Автокатализ и регулирование каталитических реакций. Колебательные реакции.

Методические указания:

Катализ и его виды. Вещества, не расходуемые в результате протекания реакции, но влияющие на ее скорость, называются катализаторами. Явление изменения скорости реакции под действием таких веществ называется катализом. Реакции, протекающие под действием катализаторов, называются каталитическими.

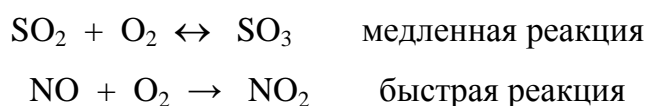
Механизм действия катализатора. Катализатор снижает энергию активации реакции. В присутствии катализатора реакция проходит через другие промежуточные стадии, причем эти стадии энергетически более выгодны. В присутствии катализатора возникают другие активированные комплексы, причем для их образования требуется меньше энергии, чем для формирования активированных комплексов, возникающих без катализатора. Образование комплекса с катализатором как бы фиксирует молекулу реагента в пространстве, что облегчает его взаимодействие с другим веществом (рис.1).

Катализатор снижает энергию активации прямой и обратной реакции на одну и ту же величину и способствует быстрому достижению состояния равновесия.

Для ряда реакций промежуточные соединения изучены; как правило, они представляют собою весьма активные нестойкие продукты.

Различают *гомогенный* и *гетерогенный* катализ.

В случае гомогенного катализа катализатор и реагирующие вещества образуют одну фазу (газ или раствор). Например,





В случае гетерогенного катализа катализатор находится в системе в виде самостоятельной фазы.

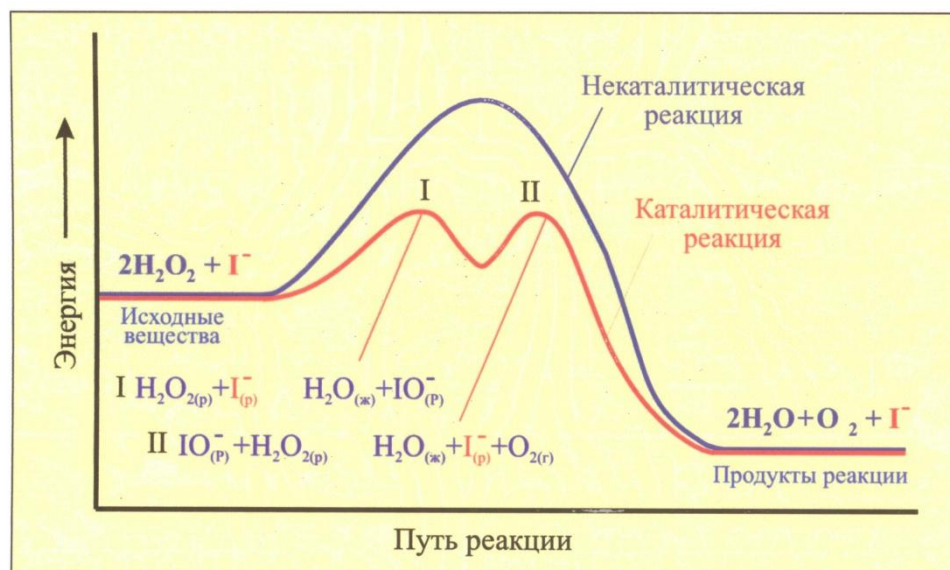


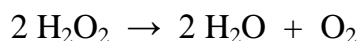
Рисунок 1 – Энергетическая диаграмма разложения пероксида водорода

Ферментативный катализ является примером гомогенного катализа. Большинство химических реакций, протекающих в пищеварительной системе, в крови и в клетках животных и человека, являются каталитическими реакциями.

Катализаторы, называемые в этом случае ферментами, представляют собою простые или сложные белки, которые имеют активные центры, адсорбирующие молекулы реагентов, имеющие комплементарное строение.

Так, слюна содержит фермент пتيالлин, который катализирует превращение крахмала в сахар. Фермент, имеющийся, в желудке, — пепсин — катализирует расщепление белков. В организме человека находится около 30000 различных ферментов; каждый из них служит эффективным катализатором соответствующей реакции. Ферменты – очень специфичные катализаторы, действуют только на реакции одного типа.

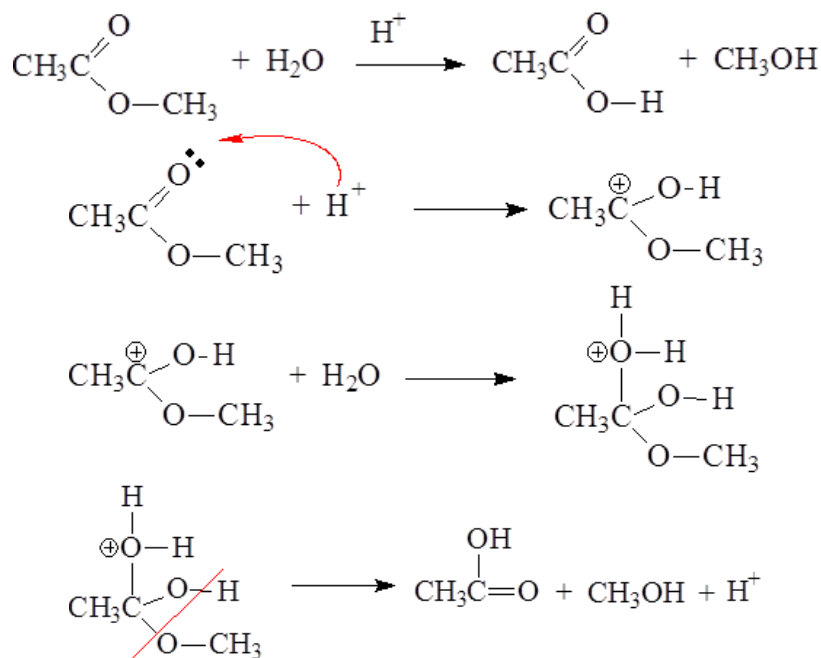
Для реакции



энергия активации равна 75,3 кДж/моль; в присутствии платины она снижается до 48,9 кДж/моль, а фермент пероксидаза её понижает до 23 кДж/моль.

Другим примером гомогенного катализа является *кислотно-основной катализ*.

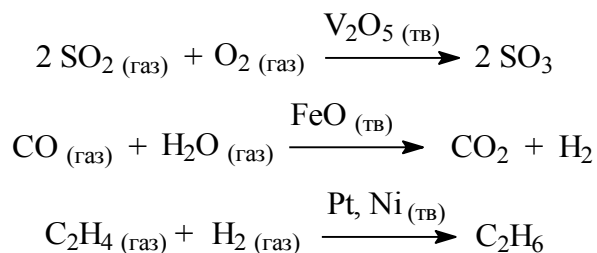
Многие кислоты и основания ускоряют ход реакций. Согласно классической теории, катализаторами являются ионы H^+ и OH^- . Реакция протекает по донорно-акцепторному механизму, причём акцептор – ион водорода. В ходе реакции образуется промежуточное соединение. Пример – реакция гидролиза сложных эфиров (ацетат).



Гетерогенный катализ. Активность катализатора в данном случае зависит от величины и свойств его поверхности. На практике катализатор обычно наносят на носитель, имеющий пористую структуру (пемза, асбест, алюмосиликаты и др.).

При гетерогенном катализе реакция также протекает через активные промежуточные соединения, которые являются поверхностными соединениями катализатора с реагирующими веществами. Проходя через ряд стадий, в которых участвуют эти промежуточные соединения, реакция заканчивается образованием конечных продуктов, а катализатор в результате не расходуется. Стадии процесса представлены на рис. 2.

Примеры гетерогенно-каталитических реакций:



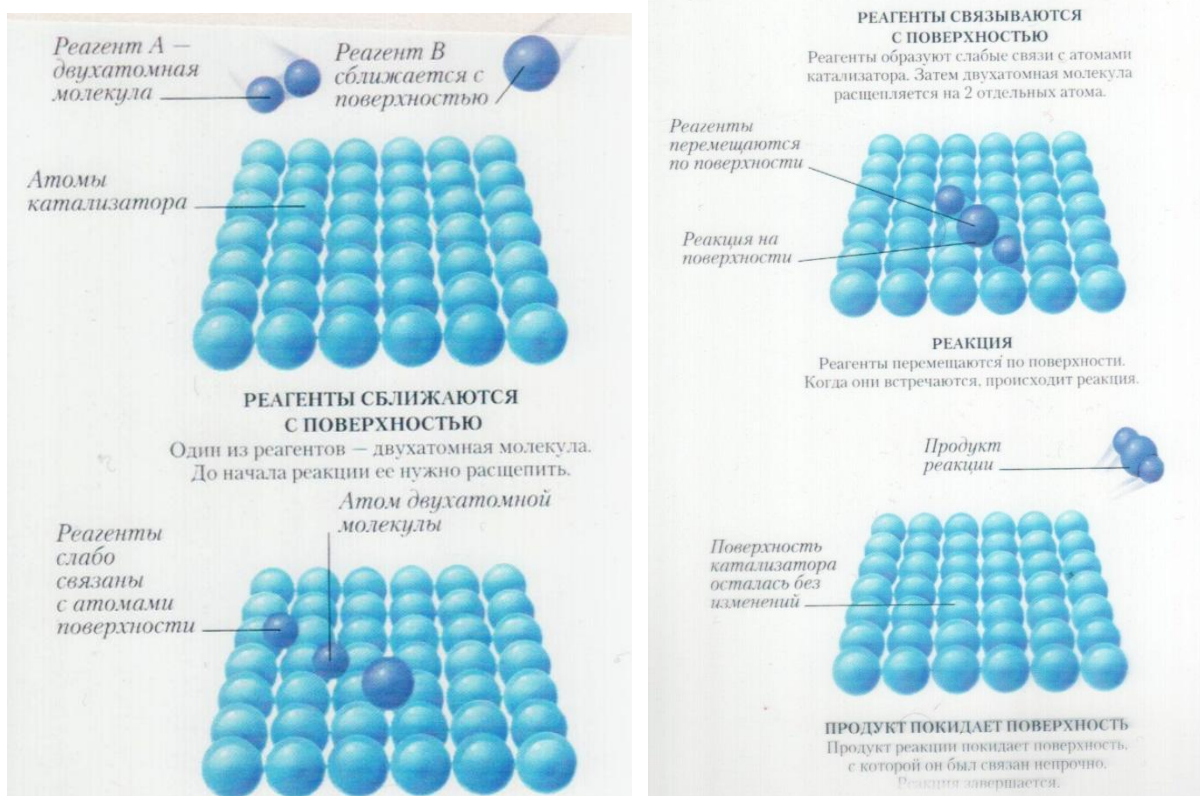
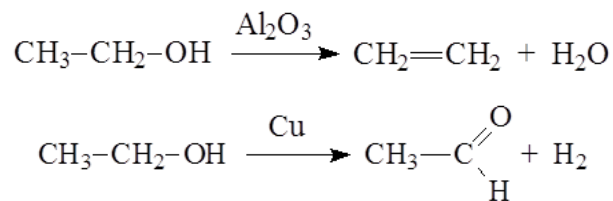


Рисунок 2 – Стадии гетерогенного катализа

Катализатор может изменять не только скорость химической реакции, но и ее механизм. Например:



Поверхность катализатора также играет роль в протекании различных реакций. Так, поверхность платины может иметь различную упаковку атомов (рис. 3).

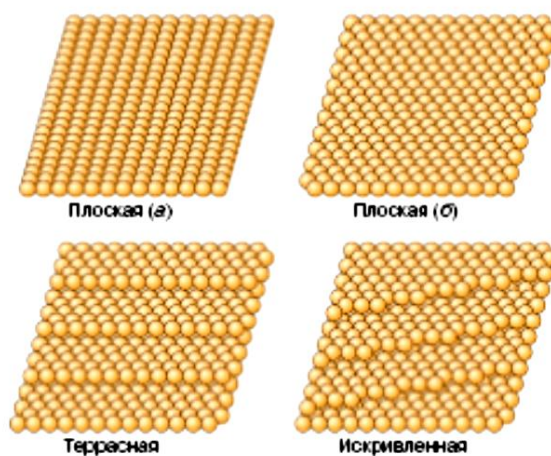


Рисунок 3 – Упаковки атомов платины на поверхности металла. В плоской грани четыре атома образуют квадрат (а) или ромб (б)

Примеры реакций, реализуемых на различающихся поверхностях платины, представлены на рис. 4.

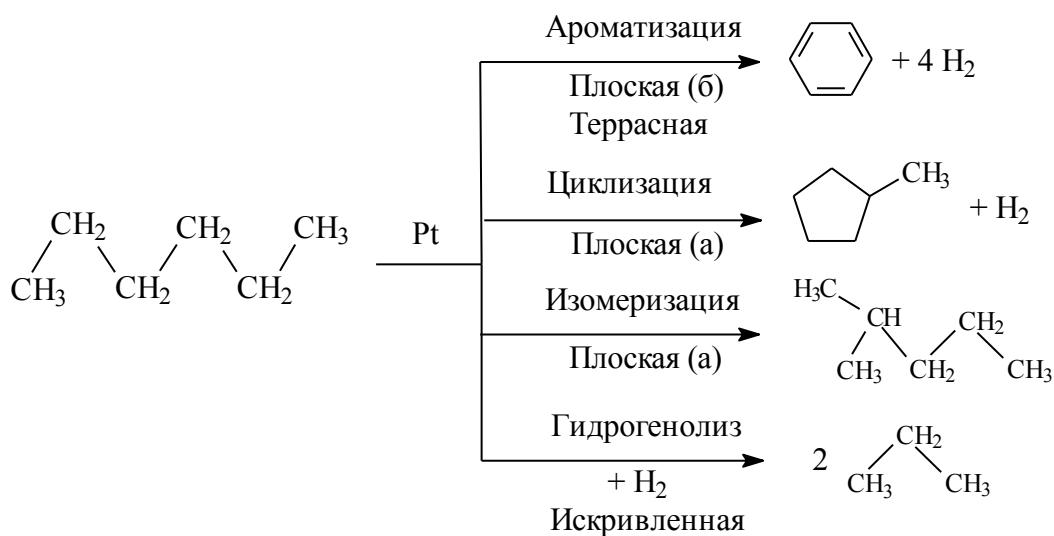


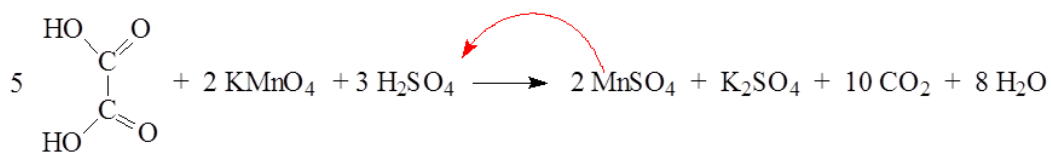
Схема 4 – Реакции, катализируемые на различающихся поверхностях платины
Виды катализаторов. Специфический катализатор ускоряет однотипные реакции (V_2O_5 ускоряет реакции окисления SO_2 , NH_3 и т.д; никель – реакции гидрирования).

Универсальные катализаторы изменяют скорости разных реакций.



Положительные катализаторы ускоряют реакцию, отрицательные катализаторы (ингибиторы) замедляют реакцию. Так, глицерин замедляет разложение H_2O_2 .

Автокатализ. Автокаталитическим является процесс, в котором катализатором является продукт реакции. Так как продукт реакции появляется не сразу и накапливается постепенно, процесс протекает сначала медленно, но затем начинает быстро ускоряться. Например, окисление щавелевой кислоты перманганатом калия сначала протекает очень медленно, но по мере протекания реакции ускоряется, так как её катализирует катион марганца ($2+$):



Интервал времени, в течение которого скорость реакции очень мала, и который далее сменяется периодом быстрого её роста, называется периодом индукции.

Термокаталитический крекинг. Каталитические реакции делят на кислотно-

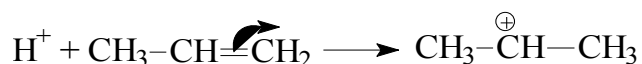
основные (ионные) и окислительно-восстановительные.

Кисотно-основными являются каталитические реакции, связанные с присоединением или отщеплением иона водорода H^+ , а также с донорно-акцепторным взаимодействием. Это реакции каталитического крекинга, полимеризации, изомеризации и другие.

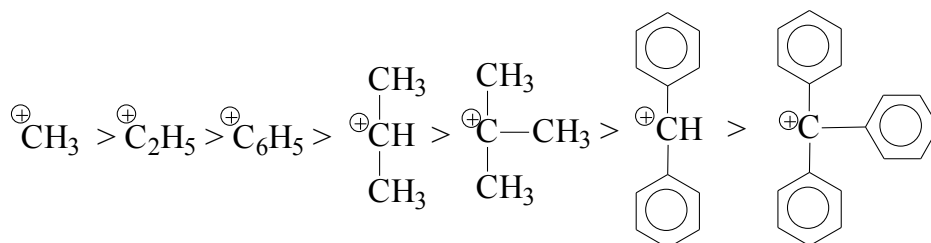
Окислительно-восстановительные каталитические реакции связаны с переходом электронов, они протекают с разъединением электронной пары при разрыве валентной связи. Это реакции окисления, гидрирования и др.

Рассмотрим протекание кислотно-катализируемых реакций. При действии кислот происходит взаимодействие их с углеводородами, прежде всего, ненасыщенными.

1. Иницирование

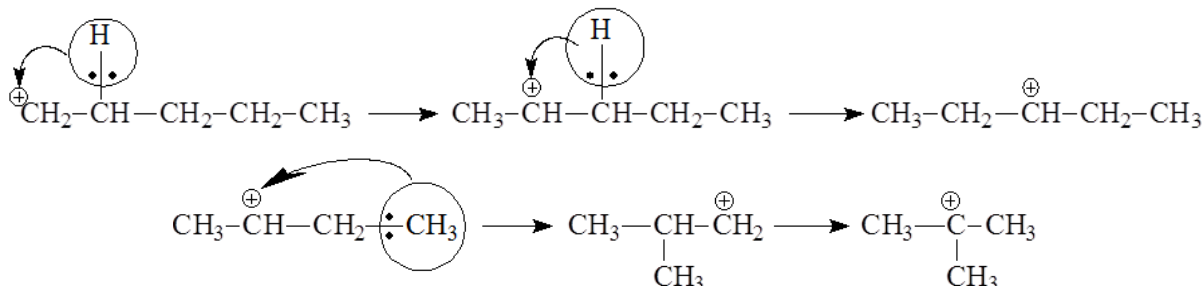


Образуется карб-катион (карбеный-, карбоний-) – положительно заряженная активная промежуточная частица. По стабильности карб-катионы различного строения можно расположить в ряд:

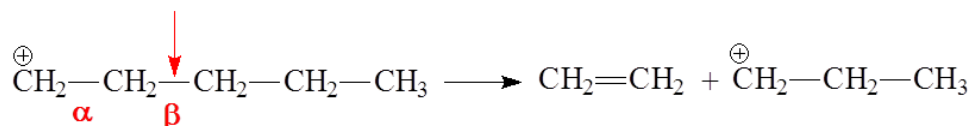


Реакции, характерные для карбокатионов, можно классифицировать следующим образом:

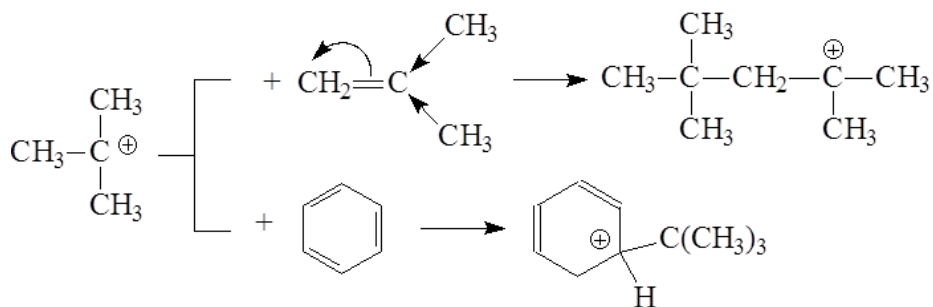
а) Изомеризация. Сопровождается переносом ионов H^+ или CH_3^+ :



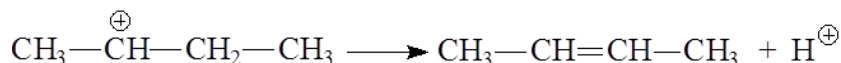
б) Распад. Происходит по наиболее слабой β -связи.



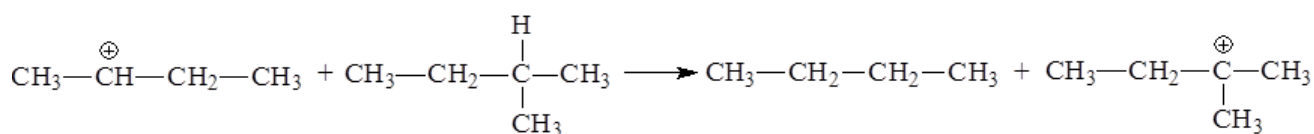
в) Присоединение карбокатионов к алкенам или аренам.



г) Передача протона.



д) Отрыв гидрид-иона от углеводорода.



Процесс деструктивной переработки нефти или её фракций, проводимый в присутствии катализатора – каталитический крекинг. Протекает по цепному катионному механизму. Каталитический крекинг (КК) является одним из распространенных крупнотоннажных процессов углубленной переработки нефти и определяет технико-экономические показатели современных и перспективных НПЗ топливного профиля.

Целью КК является получение высокооктановых бензинов и ценных сжиженных газов – сырья для последующих производств высокооктановых компонентов изомерного строения: алкилата и метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ), легкого газойля как компонента дизельного топлива и тяжелого газойля – для производства технического углерода (сажи) и игольчатого кокса.

При каталитическом крекинге алканов накапливаются алканы меньшей молекулярной массы и алкены. Получают, в целом, крекинг-бензины, которые обогащены аренами и алканами изомерного строения, поэтому они имеют лучшие топливные характеристики, чем бензины термического крекинга.

Температурный режим промышленного КК не мягче, чем для соответствующего термического процесса, но продолжительность реакции неизмеримо меньше. Так, средняя температура в реакторе КК с псевдоожиженным слоем катализатора равна 490—500°C (а в реакторах лифтного типа – достигает 530—540°C). Однако если продолжительность пребывания сырья в реакционной зоне печи

термического крекинга измеряется минутами, то время контакта сырья с катализатором в современных реакторах каталитического крекинга равно всего 2—4 с.

Химический состав продуктов каталитического крекинга имеет характерные особенности:

1. бензин содержит много изопарафинов и ароматических углеводородов;
2. газ получается «тяжелый», с высокой концентрацией изобутана и олефинов C_3 - C_7 ;
3. газойлевые фракции богаты полициклическими ароматическими углеводородами.

Это своеобразие состава обуславливают следующие причины:

1) различие механизма термического и каталитического крекинга: термический крекинг протекает по радикально-цепному механизму, а каталитический — по ионному;

2) способность активной поверхности катализатора селективно ускорять некоторые реакции, например изомеризацию олефинов, скорость которой при термическом процессе крайне мала.

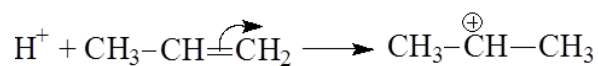
Каталитический крекинг — типичный пример гетерогенного катализа.

Катионный механизм каталитического крекинга исходит из кислотного характера алюмосиликатного катализатора, имеющего условную формулу $xAl_2O_3 \times ySiO_2 \times H_2O$.

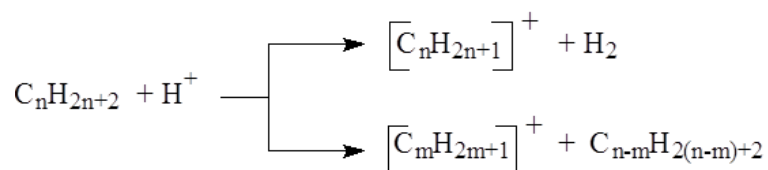
На поверхности катализатора имеются каталитические центры двух видов: протонные, где каталитическая функция принадлежит протонам (кислоты Брэнстеда), и апротонные (кислоты Льюиса), где координационно ненасыщенный атом алюминия служит акцептором электронов.

В результате контакта углеводородного сырья с катализатором и взаимодействия с его протонами образуются карбений-ионы, отвечающие эмпирической формуле C_nH_{2n+1} для парафинов и C_nH_{2n-1} для моноциклических нафтенов.

Наиболее легко образуются карбений-ионы, когда с катализатором взаимодействуют олефины, — протон катализатора присоединяется к молекуле олефина:



В ходе кислотно-основного взаимодействия карбокатионы могут появляться и при разрыве связей С-С или С-Н:



Характерными являются реакции изомеризации карбокатионов с образованием изомерных структур вторичного, а затем третичного вида. Карбоний-катионы могут разлагаться, причем разрыв происходит по более слабой β-связи. Склонность карбоний-катионов к изомеризации при последующем разрыве по β-связи приводит к образованию легких изопарафинов и олефинов, свойственных газу и легким бензиновым фракциям промышленного каталитического крекинга.

Наиболее активными углеводородами в условиях контакта с алюмосиликатным катализатором являются непредельные. Полимеризация олефинов начинается при комнатной температуре; с повышением температуры начинается обратная реакция деполимеризации, скорость которой при температурах промышленного процесса увеличивается.

Высокая активность непредельных углеводородов, на несколько порядков превышающая таковую при термическом крекинге, в первую очередь объясняется их высокой адсорбируемостью на катализаторе.

Парафиновые углеводороды являются наиболее типичными компонентами промышленного сырья каталитического крекинга. Низкомолекулярные парафины довольно стабильны; с увеличением молекулярной массы скорость распада быстро возрастает, а также увеличивается относительная скорость крекинга по сравнению со скоростью чисто термического процесса. Так, при 500 °С и объемной скорости подачи сырья 1 ч⁻¹ скорость разложения н-гептана в 15 раз выше, чем при термическом крекинге; для додекана в 34 раза, для цетана в 45 раз.

Скорость крекинга изопарафинов, особенно имеющих третичный углеродный атом, больше, чем для н-парафинов. В целом, наличие парафинов в сырье препятствует крекингу более адсорбиционноспособных углеводородов, снижая их парциальное давление вблизи зоны хемосорбированного слоя молекул, где больше

всего проявляется действие катализатора.

Молекулы парафинов способны расщепляться одновременно по нескольким местам цепи, и преобладающими продуктами разложения являются углеводороды $C_3—C_7$; количество фракций $C_{10}—C_{15}$ относительно невелико, а легкие газойлевые фракции в основном представляют собой алкилароматические углеводороды, содержащие один или два цикла, с короткими боковыми цепями.

Нафтенковые углеводороды считаются идеальным сырьем каталитического крекинга, так как их крекинг идет с большими скоростями, получаются более высокие выходы бензина и образуется меньше газов, чем из парафинового сырья.

Значительная склонность нафтенков к крекингу объясняется тем, что все молекулы алкилнафтенков содержат третичный атом углерода, а для отделения третичного гидридного иона требуется энергии на $\approx 54,6$ кДж/моль меньше, чем для отделения вторичного.

Таким образом, n-парафины подвергаются крекингу медленнее нафтенков, но изопарафин с соответствующим числом боковых цепей (у третичного атома C) распадается примерно с той же скоростью, что и нафтен, имеющий то же число атомов углерода (например, декалин и 2,7-диметилотан).

Распад алкилнафтенков может идти по нескольким направлениям :

- 1) отщепление боковой цепи с образованием олефина и нафтена или парафина и циклоолефина;
- 2) расщепление кольца с образованием олефина или двух разных олефинов;
- 3) дегидрирование до ароматических углеводородов, протекающее тем интенсивнее, чем больше алкильных групп при нафтенковом кольце, т. е. чем больше третичных атомов углерода;
- 4) изомеризация циклов (например, шестичленных в пятичленные);
- 5) миграция алкильных групп (например, изомеризация этилциклогексана в диметилциклогексан).

После различных реакций дегидрирования и диспропорционирования водорода продукты, образующиеся при каталитическом крекинге нафтенков сырьем, имеют химически более стабильный состав вследствие насыщения непредельных и содержат больше ароматических углеводородов, чем соответствующие продукты крекинга парафинистого сырья.

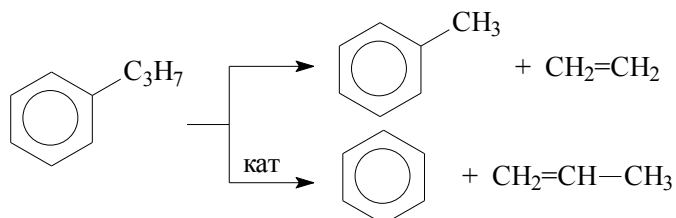
Ароматические углеводороды обладают высокой склонностью к адсорбции на активной поверхности катализатора. Блокируя активные центры, они тормозят общее разложение сырья. Полициклические соединения являются источником отложений кокса на катализаторе.

Процесс закоксовывания катализатора и изменение состава коксовых отложений изучал М. Х. Левинтер; он показал, что, как и при термическом крекинге, источником кокса являются ароматические углеводороды, которые при реакциях уплотнения последовательно превращаются в смолы, асфальтены и карбоиды.

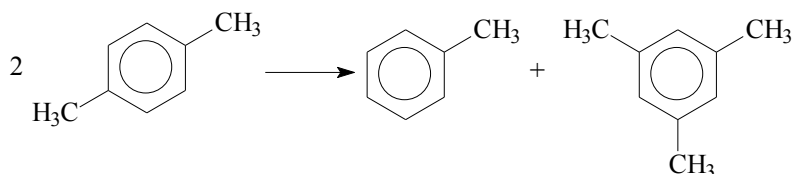
Однако наличие катализатора и свойственных ему донорно-акцепторных функций приводит к более быстрому протеканию реакций уплотнения, и энергия активации их на порядок ниже, чем при термическом коксовании.

При каталитическом крекинге алкилароматических углеводородов, в отличие от термического крекинга, алкильная цепь не разрывается, а происходит деалкилирование с образованием соответствующего ароматического углеводорода и олефина.

Так, из *n*-пропилбензола при каталитическом крекинге образуются бензол и пропилен, а при термическом – толуол и этилен:



Исключением являются метилароматические углеводороды, которые в присутствии катализатора склонны к перераспределению метильных групп; например, при крекинге ксилола получают толуол и триметилбензол:

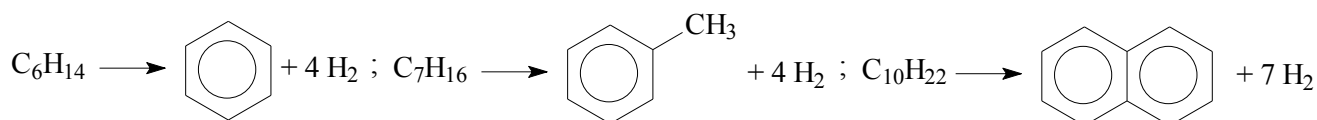


В промышленности каталитический крекинг реализован в виде каталитического риформинга, которому подвергают бензино-лигроиновые фракции.

В ходе каталитического риформинга алканов протекают реакции изомеризации и дегидроциклизации.

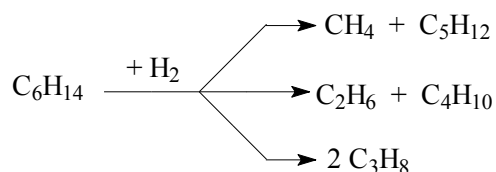
Изомеризация протекает по карбокатионному механизму и приводит к образованию

малоразветвлённых алканов. Дегидроциклизация заключается в превращении алканов в арены:

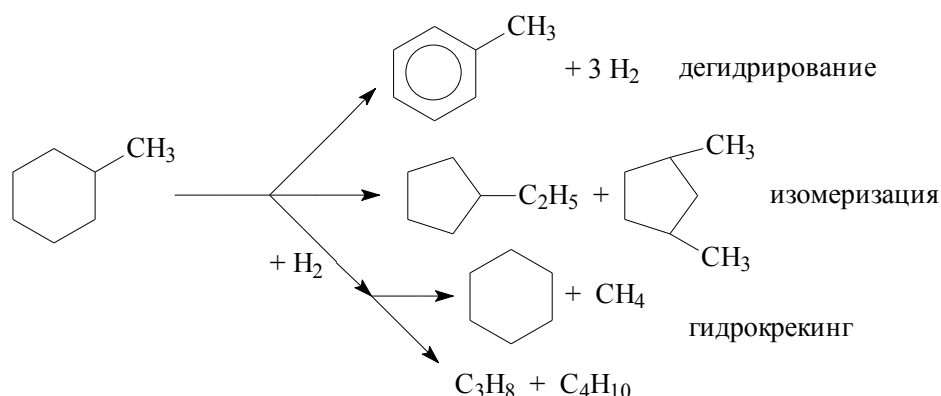


Реакция эндотермическая, поэтому протекает при высоких температурах.

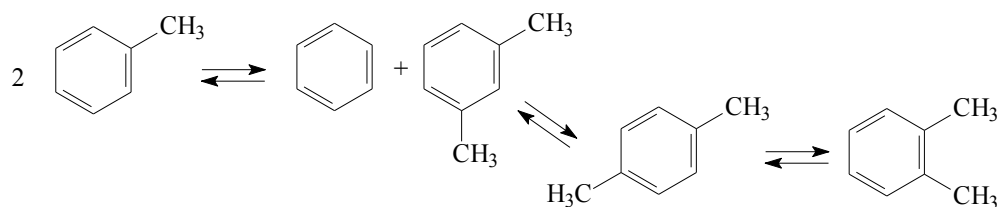
Каталитический риформинг часто реализуется как гидрокрекинг – крекинг, осуществляемый под давлением газообразного водорода. В этом случае из алканов образуются алканы меньшей молекулярной массы:



В ходе каталитического риформинга нафтенов протекают реакции изомеризации, дегидрирования, гидрокрекинга:



В ходе каталитического риформинга аренов протекают реакции изомеризации, диспропорционирования



В условиях каталитического риформинга происходит изомеризация и ароматизация бензиновых фракций, что повышает эксплуатационные характеристики топлив.

Рекомендуемая литература:

основная: [1-7]; дополнительная: [8-10].

ЛИТЕРАТУРА КО ВСЕМ ТЕМАМ

Основная:

1. Иванова, И.В. Теория горения топлива. Технический анализ твердого топлива [Электрон-ный ресурс] : учебное пособие / И.В. Иванова, А.Ф. Смоляков, И.Н. Дюкова, А.А. Куликов. — Элек-трон. дан. — Санкт-Петербург : СПбГЛТУ, 2016. — 32 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/74025>. — Загл. с экрана.

2. Воробьев, Б.М. Уголь мира. Т. III: Уголь Евразии [Электронный ресурс] / Б.М. Воробьев. — Электрон. дан. — Москва : Горная книга, 2013. — 752 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/74396>. — Загл. с экрана.

3. Западно-Сибирские торфяники и цикл углерода: прошлое и настоящее [Электронный ре-сурс] : материалы конференции. — Электрон. дан. — Электрон. дан. — Томск : ТГУ, 2017. — 176 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/108568>. — Загл. с экрана.

4. Глубокая переработка бурых углей с получением жидких топлив и углеродных материалов [Электронный ресурс]: Монография / Кузнецов Б.Н., Грицко Г.И. - Новосиб.:СО РАН, 2012. - 212 с. — Режим доступа: <http://znanium.com/bookread2.php?book=482287>. — Загл. с экрана.

5. Проведение научных исследований в области инноваций и высоких технологий нефтехимического комплекса. Сборник материалов [Электронный ресурс]. — Электрон. дан. — Казань : КНИТУ, 2012. — 173 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/73379>. — Загл. с экрана.

6. Химия и технология нефти и газа [Электронный ресурс] : учебное пособие / Вержичинская, Н.Г. Дигуров, С.А. Синицин. - 2-е изд., испр. и доп. — Электрон. дан. — М.: Форум, 2009. - 400 с. — Режим доступа: <http://znanium.com/bookread2.php?book=182165>. — Загл. с экрана.

7. Потехин, В.М. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки [Электронный ресурс] : учебник / В.М. Потехин, В.В. Потехин. — Электрон. дан. — Санкт-Петербург : Лань, 2014. — 896 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/53687>. — Загл. с экрана.

Дополнительная:

8. Копытов, В.В. Газификация конденсированных топлив: ретроспективный обзор, современное состояние дел и перспективы развития [Электронный ресурс] /

В.В. Копытов. — Электрон. дан. — Вологда : "Инфра-Инженерия", 2017. — 504 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/95761>. — Загл. с экрана.

9. Экологические последствия добычи, транспортировки и переработки ископаемого топлива [Электронный ресурс] / С.М. Говорушко. — Электрон. дан. — М.: НИЦ ИНФРА-М, 2015. - 208 с. — Режим доступа: <http://znanium.com/bookread2.php?book=517112>. — Загл. с экрана.

10. Пономарева, Г.А. Основы геологии угля и горючих сланцев [Электронный ресурс] : учеб-ное пособие / Г.А. Пономарева. — Электрон. дан. — Оренбург : ОГУ, 2015. — 120 с. — Режим дос-тупа: <https://e.lanbook.com/book/97972>. — Загл. с экрана.