

На правах рукописи



Веклич Максим Александрович

**БЕСКИСЛОРОДНАЯ КОНВЕРСИЯ АЛКАНОВ  $C_1-C_4$   
В УСЛОВИЯХ БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА**

02.00.13 – Нефтехимия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Томск – 2014

Работа выполнена в лаборатории геохимии и пластовых нефтей Открытого акционерного общества «Томский научно-исследовательский и проектный институт нефти и газа» (ОАО «ТомскНИПИнефть»)

Научный руководитель: доктор геолого-минералогических наук,  
кандидат химических наук, профессор  
Гончаров Иван Васильевич

Официальные оппоненты: Пушкарев Александр Иванович  
доктор физико-математических наук,  
Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
профессионального образования «Национальный  
исследовательский Томский политехнический  
университет», кафедра техники и электрофизики  
высоких напряжений, профессор

Кудряшов Сергей Владимирович  
кандидат химических наук,  
Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт химии нефти  
Сибирского отделения Российской академии наук,  
лаборатория каталитической переработки легких  
углеводородов, старший научный сотрудник

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
профессионального образования «Национальный  
исследовательский Томский государственный  
университет»

Защита состоится «25» июня 2014 г. в 16.00 часов на заседании диссертационного совета Д 003.043.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук по адресу: 634021, г. Томск, пр. Академический, 4, конференц-зал  
Факс: (3822) 491–457, e-mail: [dissovet@ipc.tsc.ru](mailto:dissovet@ipc.tsc.ru)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук ([www.ipc.tsc.ru](http://www.ipc.tsc.ru))

Автореферат разослан «    » мая 2014 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета

Коваленко Елена Юрьевна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Проблема рационального использования попутного нефтяного газа (ПНГ), особенно для удаленных месторождений со слаборазвитой инфраструктурой, а также для месторождений с небольшими запасами нефти и газа, остро стоит уже не первый год. Однако существующие направления применения ПНГ (без химической переработки) не позволяют в полной мере решить этот вопрос.

В связи с этим, достаточно перспективным вариантом переработки ПНГ в условиях промысла рассматривается его конверсия в продукцию, которую можно использовать непосредственно в местах добычи или транспортировать по существующим нефтепроводам. Соответственно, наиболее целесообразным вариантом рассматривается получение жидких углеводородов.

Наиболее известным вариантом получения синтетического жидкого топлива является синтез Фишера-Тропша. Однако ввиду низкой удельной производительности, высоких капитальных и эксплуатационных затрат, подобные производства располагаются на базе крупных нефтехимических комплексов и предполагают значительные объемы перерабатываемого сырья (более 1 млрд. м<sup>3</sup>/год).

Как альтернатива синтезу Фишера-Тропша, одним из вариантов глубокой химической переработки ПНГ с целью получения жидкого углеводородного сырья рассматривается плазмохимическая конверсия. Метод конверсии углеводородов в низкотемпературной плазме в отличие от термokatалитических процессов осуществляется за меньшее число стадий, не требует катализатора и протекает при низких температурах и давлении.

Прямая бескислородная конверсия метана и его ближайших гомологов (C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub>) в жидкие углеводороды является достаточно сложным процессом. В большинстве опубликованных работ по плазмохимической конверсии газообразных углеводородов состав образующихся продуктов реакции, как правило, представлен углеводородами C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> и сажей. К сожалению, исследований, в результате которых были получены жидкие углеводороды, крайне мало, поэтому отсутствует информация о физико-химических свойствах синтезированных жидких фракций и их компонентном составе.

Как известно, одним из основных недостатков плазмохимических процессов является их низкая селективность. Для того, чтобы стало возможным использование процесса электрофизической конверсии ПНГ в жидкие углеводороды в промышленных масштабах, необходимо его оптимизировать (повысить селективность) в сторону образования жидкой продукции.

Таким образом, исследование состава образующихся продуктов позволит получить информацию о процессах, протекающих в низкотемпературной плазме, и в дальнейшем использовать её для повышения селективности образования жидких углеводородов.

**Цель работы:** Изучение влияния различных факторов на конверсию алканов C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub> с образованием жидких углеводородов в плазме барьерного разряда.

### **Основные задачи исследований:**

- Выявить закономерности влияния различных параметров процесса на его производительность, состав продуктов и селективность образования жидких фракций.
- С использованием комплекса химических и физико-химических методов изучить особенности состава и свойств образующихся жидких фракций.
- Исследовать индивидуальный состав фракции НК–100 °С образующихся продуктов и установить закономерности его изменения под влиянием различных факторов.
- Изучить возможность проведения плазмохимической конверсии на неподготовленном попутном газе.

### **Научная новизна работы.**

- Установлено, что при конверсии пропан-бутановой фракции в плазме барьерного разряда при атмосферном давлении до 50 % исходного газа конвертируется в жидкие продукты.
- Впервые проведены исследования влияния рабочего давления в широком диапазоне на конверсию газообразных углеводородов в жидкие. Показано, что снижение рабочего давления ниже атмосферного способствует увеличению селективности образования жидких углеводородов.
- Установлен детальный индивидуальный состав фракции НК–100 °С образующихся газообразных и жидких продуктов. Впервые показано, что при конверсии газообразных алканов в плазме барьерного разряда наряду с насыщенными и непредельными углеводородами образуются циклические соединения.
- Установлено, что содержащиеся в неподготовленном ПНГ пары воды и серосодержащие соединения не оказывают отрицательного влияния на процесс конверсии. Наличие паров воды в исходном газе приводит к появлению в продуктах спиртов с разветвленной структурой углеродного скелета.

### **Практическая значимость работы.**

Полученные экспериментальные данные о компонентном составе продуктов и селективности их образования в сочетании с результатами по энергозатратам имеют важное значение для дальнейшей оптимизации процесса плазмохимической конверсии газообразных алканов в жидкие углеводороды (для увеличения селективности образования жидких углеводородов, снижения доли непредельных в продуктах синтеза, снижения энергозатрат).

Показана возможность использования неподготовленного ПНГ для конверсии в жидкие углеводороды. Результаты промышленных экспериментов могут быть использованы для создания пилотной установки большей мощности.

Предложена принципиальная схема комплекса по переработке ПНГ в условиях промысла на основе плазмохимической технологии.

По результатам исследований в рамках договора «Разработка технологии утилизации попутного нефтяного газа путём превращения его в жидкие углеводороды в условиях барьерного разряда» между ОАО «ТомскНИПИнефть»

и ОАО «Томснефть» ВНК был подписан акт внедрения результатов работ (от 26.07.2007 г.).

#### **Положения диссертации, выносимые на защиту:**

1. Влияние параметров плазмохимического процесса в барьерном разряде на конверсию исходного углеводородного газа и селективность образования жидких продуктов.
2. Состав образующихся продуктов конверсии, как отражение основных реакций в плазме барьерного разряда.

#### **Апробация работы.**

Основные результаты исследований были представлены на Научно-технической конференции победителей XVI Конкурса на лучшую молодежную научно-техническую разработку по проблемам топливно-энергетического комплекса «ТЭК-2007» (Москва, 2008); Российской технической нефтегазовой конференции и выставке «SPE 2008» (Москва, 2008); IX и XIII Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и Химическая технология в XXI веке» (Томск, 2008, 2012); II Региональной научно-технической конференции молодых специалистов ОАО «ТомскНИПИнефть» (Томск, 2009); VI Сибирском форуме недропользователей и предприятий ТЭК «Нефть, газ, геология, экология» (Томск, 2010); VIII Международной конференции «Химия нефти и газа» (Томск, 2012).

#### **Публикации.**

По теме диссертации опубликовано 8 работ, в том числе 2 статьи в российских журналах, включенных в список ВАК, 6 работ опубликовано в материалах международных и всероссийских конференций.

#### **Структура и объем работы.**

Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения. Список литературы включает 94 наименования. Общий объем диссертации составляет 110 страниц машинописного текста. Диссертация содержит 40 рисунков и 24 таблицы.

#### **Личный вклад автора.**

В основу работы легли материалы исследований конверсии газообразных углеводородов в условиях барьерного разряда, выполненные в лаборатории геохимии и пластовых нефтей ОАО «ТомскНИПИнефть» в период с 2006 по 2013 годы. Диссертантом лично выполнен весь комплекс экспериментов по плазмохимической конверсии углеводородов в барьерном разряде как в лаборатории на модельных смесях, так и на промысле с использованием попутного нефтяного газа; проведен газохроматографический анализ углеводородного сырья и продуктов его превращения (жидких и газообразных); выполнены исследования по определению фракционного состава, содержанию непредельных углеводородов (методом йодных чисел и серноокислотным методом) в жидких продуктах; обработаны и интерпретированы результаты хроматомасс-спектрометрических анализов жидких продуктов; интерпретированы результаты определений плотности, вязкости, молекулярной массы, элементного, ИК- и ЯМР- анализов жидких продуктов. Автором

проведены обобщение и анализ полученных результатов, сформулированы основные положения и выводы работы.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость работы.

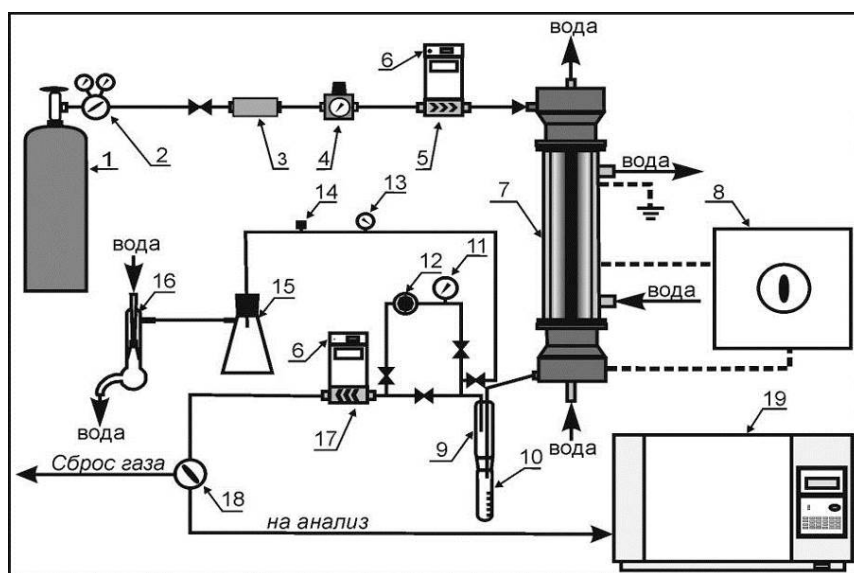
### Глава 1. АНАЛИЗ СУЩЕСТВУЮЩИХ ВАРИАНТОВ ПЕРЕРАБОТКИ ЛЕГКОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

В первой главе представлен литературный обзор по основным термokatалитическим процессам переработки легких углеводородов. Приведена информация по различным типам электрических разрядов, которые применяются в плазмохимии. Представлено обоснование выбора барьерного разряда для проведения исследований по изучению плазмохимической конверсии углеводородов состава  $C_1-C_4$ . Выполнен подробный обзор о превращении органических соединений в плазме барьерного разряда.

### Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной главе представлены объекты исследований, схема экспериментальной установки, описание конструкции используемых реакторов, подробная методика проведения исследований, а также применяемые методы анализа состава и свойств продуктов реакции.

Эксперименты по конверсии смесей углеводородов состава  $C_1-C_4$  проводились на лабораторной установке, представленной на рисунке 1.



1 – баллон с исходным газом; 2 – редуктор; 3 – противопыльный фильтр; 4 – стабилизатор давления газа; 5 – регулятор расхода газа; 6 – сумматоры расхода газа; 7 – реактор; 8 – генератор; 9 – сепаратор; 10 – приемник жидкого продукта; 11 – манометр; 12 – регулятор давления (клапан сброса); 13 – вакуумметр; 14 – точка отбора проб газа на анализ; 15 – колба Бунзена; 16 – водоструйный насос; 17 – измеритель расхода газа; 18 – трехходовой кран; 19 – газовый хроматограф.

Рисунок 1 – Схема экспериментальной лабораторной установки

В экспериментах по исследованию конверсии углеводородов в плазме барьерного разряда было использовано несколько газовых смесей, состав которых

представлен в таблице 1.

Эксперименты по плазмохимической конверсии метана и пропан-бутановой фракции (ПБФ) проводились с использованием однотрубчатого реактора, который имел коаксиальную конструкцию проточного типа с вертикальным расположением электродов. Количество диэлектрических барьеров – 1.

Таблица 1 – Состав газовых смесей

Наименование газовой смеси	Содержание компонента, мол. %						
	Метан	Этан	Пропан	и-Бутан	н-Бутан	изо-Пентаны	н-Пентан
ПБФ-1	0,02	4,47	85,74	0,13	9,63	-	-
ПБФ-2	-	3,07	72,02	13,33	11,48	0,05	0,04
Метан	98,24	1,14	0,50	0,03	0,09	-	-

Методика проведения экспериментов состояла в следующем:

Исходная газовая смесь с определенной скоростью поступала в реактор, где под действием разряда происходила ее конверсия. Продукты, образовавшиеся в результате воздействия разряда на исходную газовую смесь, поступали в сепаратор, где происходило разделение жидкой фракции и газа. Газ после сепаратора поступал в газовый хроматограф на анализ, а жидкий продукт накапливался в приемнике и после завершения экспериментов также отправлялся на исследования. Конструкция установки предусматривала возможность проведения экспериментов при давлении выше и ниже атмосферного.

При работе с использованием однотрубчатого реактора применялся высокочастотный генератор, который обладал следующими характеристиками:

- частота следования импульсов ( $f$ ) – 1,0, 1,6, 2,9, 4,0, 4,8 кГц;
- мощность источника на выходе (при частоте 4,8 кГц) – 300 Вт;
- длительность импульса – 150 нс;
- амплитуда импульсного напряжения – 35 кВ.

С целью оценки возможности использования описанного метода для переработки ПНГ была также проведена серия экспериментов с использованием газов разного состава (таблица 2), отобранных на установке подготовки нефти (УПН) и установке предварительного сброса воды (УПСВ) месторождений Томской области из линий, подающих газ на факелы низкого давления (ФНД).

При проведении экспериментов на ПНГ для увеличения производительности процесса был использован пятирубчатый реактор с радиальным расположением электродов относительно центрального электрода. Конструкция реактора предусматривала параллельное прохождение газа по всем трубкам реактора. Так как многотрубчатый реактор отличался от однотрубчатого рядом параметров (диэлектрическая проницаемость барьеров и разрядного промежутка), то использовался более мощный генератор – 500 Вт.

Для газообразных продуктов был проведен детальный газохроматографический анализ. С целью определения количественного содержания компонентов в исследуемых газах для калибровки газовых хроматографов использовались поверочные газовые смеси с известным составом.

Для жидких продуктов, полученных при конверсии ПБФ и ПНГ, определяли плотность, вязкость, молекулярную массу (криоскопический метод в бензоле),

фракционный состав (перегонка и метод имитированной дистилляции), компонентный состав (хроматографический и хроматомасс-спектрометрический анализы). Также определяли содержание непредельных соединений методом йодных чисел и серноокислотным методом. Для некоторых образцов выполнялись элементный анализ, ЯМР- и ИК-спектроскопические исследования.

Таблица 2 – Состав попутного газа (мол. %) Советского и Игольско-Талового месторождений

Компонент	Газ на ФНД (УПСВ-3 Советского м-я)	Газ на ФНД (УПН Игольско-Талового м-я)
Углекислый газ	0,32	2,04
Азот	0,26	0,21
Метан	68,58	32,73
Этан	4,65	14,20
Пропан	14,33	39,42
и-Бутан	3,54	4,01
н-Бутан	6,59	6,70
и-Пентан	0,87	0,37
н-Пентан	0,75	0,27
Гексаны	0,11	0,05

### Глава 3. КОНВЕРСИЯ МЕТАНА И ПРОПАН-БУТАНОВОЙ ФРАКЦИИ В ПЛАЗМЕ БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА

Представлены результаты конверсии метана и ПБФ в зависимости от различных параметров процесса плазмохимической конверсии. Выполнена количественная оценка превращения газообразных углеводородов в жидкие, исследованы состав и свойства образующихся продуктов.

#### Влияние параметров процесса на конверсию

Известно, что на химические процессы, протекающие в зоне электрических разрядов, оказывает влияние целый ряд факторов. В первую очередь, это электрические параметры разряда (частота следования импульсов, мощность, напряжение). Также значительное влияние на процессы, протекающие в зоне разряда, оказывают термодинамические и кинетические параметры (давление, температура, время пребывания веществ в разрядной зоне).

Частота следования импульсов является одним из ключевых параметров, определяющих воздействие разряда на сырье. При неизменных значениях напряжения и емкости, как на генераторе, так и на диэлектрическом барьере, мощность разряда, а, следовательно, и средняя энергия электронов, будет напрямую зависеть от частоты следования импульсов

Исследование влияние частоты следования импульсов на конверсию газообразных углеводородов проводилось в диапазоне 1,0–4,8 кГц. Из графической зависимости, представленной на рисунке 2, хорошо видно, что кривая конверсии пропана в исследуемом частотном диапазоне имеет два явных перегиба.

Отсутствие заметной конверсии пропана (1,7–2,2 %) в интервале рабочих частот 1,0–1,6 кГц, вероятнее всего обусловлено незначительной активной мощностью разряда, что приводит к низкой концентрации реакционноспособных



частиц в разрядной зоне. Дальнейшее увеличение частоты от 1,6 до 4,0 кГц, а, следовательно, увеличение мощности разряда, приводит к резкому росту конверсии пропана.

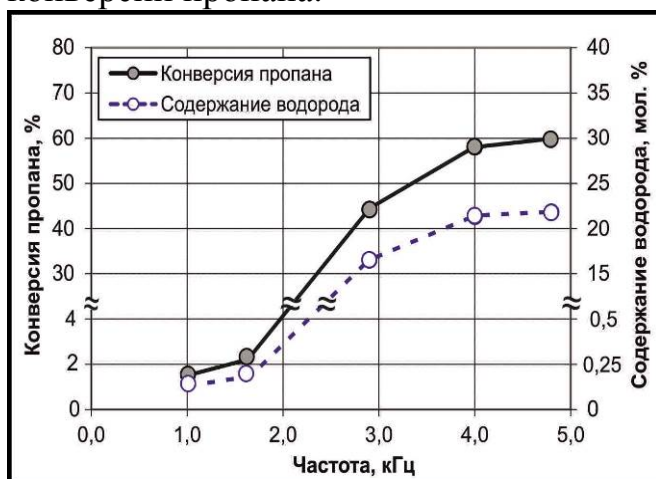


Рисунок 2 – Зависимости конверсии пропана и содержания водорода в конвертированном газе от частоты следования импульсов

Увеличение частоты следования импульсов до 4,8 кГц приводит к незначительному увеличению конверсии пропана. При этом компонентный состав газов конверсии и количественный выход жидкого продукта изменяются несущественно по сравнению с 4,0 кГц. Незначительное увеличение конверсии пропана вероятнее всего обусловлено протеканием процессов деструкции первичных продуктов.

При работе в диапазоне частот 2,9 – 4,8 кГц, в приемнике продукта регистрировалось поступление жидкого продукта: при 2,9 кГц выход

составил 0,35-0,37 г/л газа, при 4,0 кГц – 0,67-0,69 г/л, при 4,8 кГц – 0,71-0,73 г/л.

Длительность нахождения веществ в разрядной зоне оказывает значительное влияние на характер протекающих химических реакций, на состав и выходы конечных продуктов. Исследование влияния времени пребывания веществ в зоне разряда проводили с использованием ПБФ и чистого метана. Сравнение результатов конверсии метана и ПБФ показывает, что при идентичных условиях проведения эксперимента конверсия для первого будет ниже, но при этом содержание водорода в продуктах выше (рисунок 3).

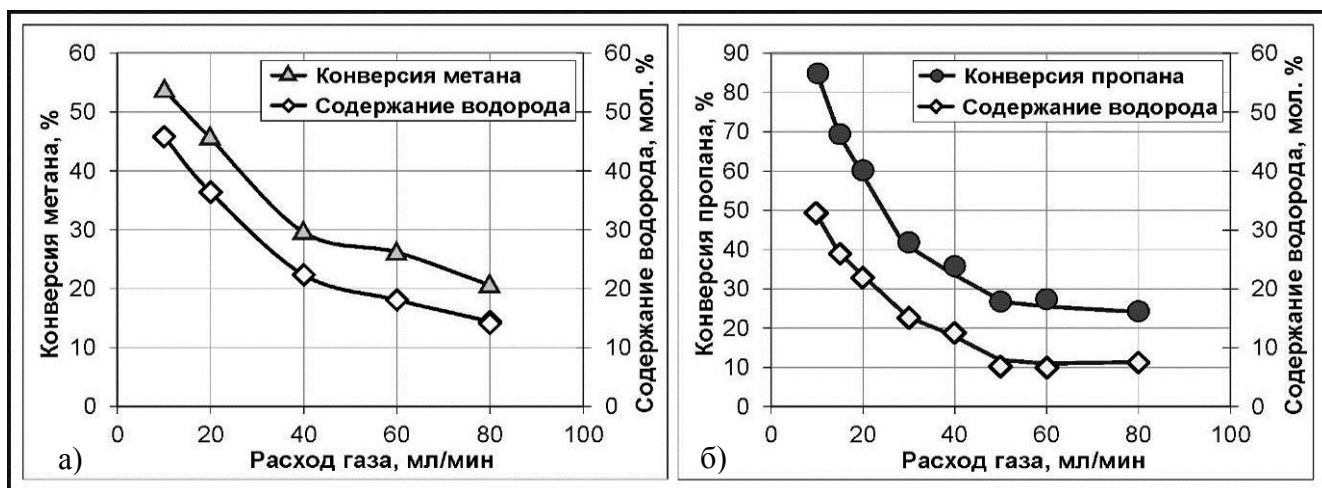


Рисунок 3 – Зависимости конверсии метана (а), пропана (б) и содержания водорода в газах конверсии от скорости подачи газа

Кроме того, во всех экспериментах на ПБФ, проведенных при частоте 4,8 кГц, наблюдалось образование жидкой фракции, в то время как для метана данный факт был зафиксирован только при низких (10 и 20 мл/мин) скоростях подачи газа в реактор (следовые количества).

На основании полученных результатов по продолжительности эксперимента, объему израсходованного газа и количества образовавшихся жидких фракций рассчитывались производительность установки и выход жидкого продукта на единицу объема исходного сырья (рисунок 4). Как видно из рисунка 4б, максимальный выход жидкого продукта, полученный на лабораторной установке, составил 0,9 г/л исходного газа. Таким образом, *максимальная конверсия ПБФ в жидкие углеводороды* при атмосферном давлении составила **47,5 мас. %**.

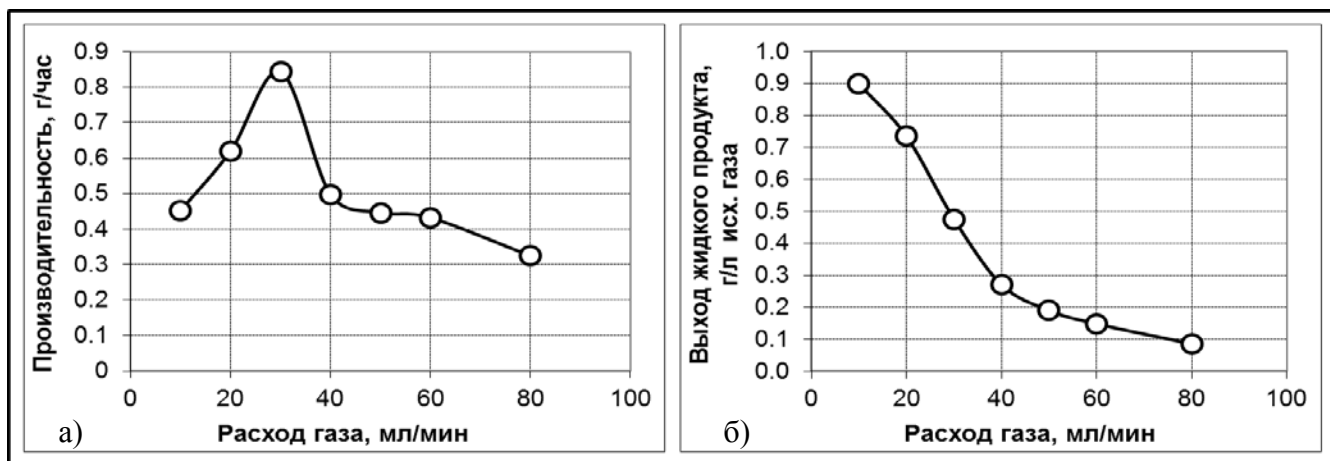


Рисунок 4 – Производительность установки и выход жидкого продукта в зависимости от объемного расхода газа (ПБФ)

Также были проведены исследования по влиянию давления на конверсию ПБФ в плазме барьерного разряда. Давление газа в разрядной зоне определяет как направление протекания химических реакций, так и тип самого разряда.

На рисунке 5 представлены зависимости конверсии ПБФ и содержания водорода в продуктах реакции от давления в широком диапазоне его значения. При давлении выше атмосферного отмечается снижение конверсии пропана, что обусловлено ростом плотности газа и, следовательно, ведет к возрастанию числа столкновений электронов с молекулами. Однако одновременно с этим снижается длина свободного пробега электрона, что в свою очередь приводит к снижению вероятности возбуждения молекул.

При пониженном давлении наблюдается обратная картина: увеличивается длина пробега электрона, что приводит к увеличению числа возбужденных молекул, соответственно, растет конверсия. Однако, когда концентрация молекул газа становится слишком мала, конверсия снижается. Давлению 42,5 кПа, которому соответствует максимальная конверсия, также соответствует и максимальный выход жидкого продукта (1,1 г/л исходного газа). Что несколько выше, чем при атмосферном давлении. Но при этом

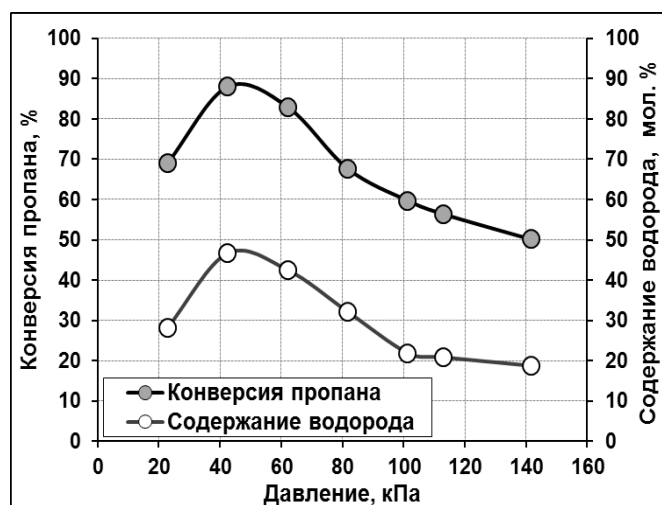


Рисунок 5 – Зависимость конверсии пропана и содержания водорода от рабочего давления

отмечалось образование сажи на высоковольтном электроде, что для экспериментов при атмосферном давлении нехарактерно.

### Состав и свойства продуктов плазмохимической конверсии

Анализ продуктов конверсии ПБФ показал, что полученные жидкие продукты представляют собой маслянистую жидкость от светло-желтого до темно-коричневого цвета. Плотность этих образцов изменяется от 0,800 до 0,825 г/см<sup>3</sup>, а молекулярная масса (ММ) от 200 до 290 г/моль. При длительном хранении исследуемых образцов происходит увеличение вязкости (вплоть до полной потери текучести) и увеличение ММ до 350–380 г/моль. Для образцов с плотностью 0,810-0,820 г/см<sup>3</sup>, кинематическая вязкость составляет 4,9 – 6,8 мм<sup>2</sup>/с.

Значения плотности жидких продуктов не проявляют четкой зависимости от объемного расхода газа. Если в случае газовой фракции наблюдается характерное снижение плотности с увеличением времени прокачки газа через реактор, то для жидких фракций такая тенденция не проявляется. Более того, для образцов, полученных при одинаковых частоте импульсов напряжения и объемной скорости подачи газа в реактор, значения плотности могут достаточно сильно отличаться друг от друга (0,807 и 0,826 г/см<sup>3</sup> при частоте 4,8 кГц, расходе газа 40 мл/мин и одинаковом составе исходного газа). То же самое наблюдается и для ММ. В некоторых случаях расхождение между значениями ММ для образцов, полученных в одинаковых условиях, но в разное время, может достигать до 40 г/моль. При этом погрешность определения ММ составляет 4,3 отн. %. В целом для ММ, в отличие от результатов по плотности, наблюдается тенденция её уменьшения при снижении скорости прокачки газа через реактор.

Для образца, полученного при максимальной производительности установки, был также определен фракционный состав методом имитированной дистилляции (таблица 3).

Таблица 3 – Фракционный состав продукта конверсии ПБФ-1 ( $v = 30$  мл/мин,  $f = 4,8$  кГц)

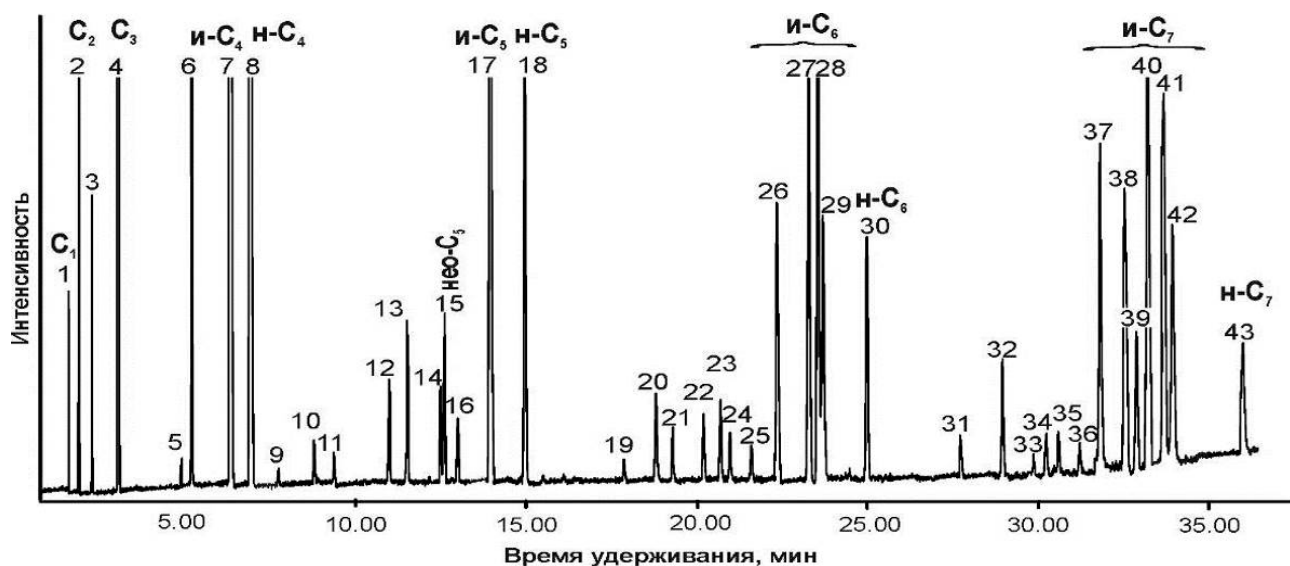
Выход фракций до температуры	об. %
100 °С	9,3
150 °С	25,4
200 °С	45,7
250 °С	64,5
300 °С	75,7

Для детального понимания процессов, протекающих при конверсии углеводородов в плазме барьерного разряда, информации о физико-химических свойствах образующихся продуктов явно недостаточно. Кроме того, необходимо знать компонентный состав исходного сырья и образующихся продуктов.

По результатам хроматомасс-спектрометрического анализа (ХМС) с использованием капиллярной колонки с неполярной фазой (100 % диметилполисилоксан) было установлено, что компонентный состав образующихся жидких фракций представлен большим набором соединений. Однако идентифицируемые пики индивидуальных соединений прослеживаются только до времен удерживания 20–25 минут (общее время анализа 80 минут). Среди них были идентифицированы насыщенные углеводороды состава до  $n-C_8$ . Установлено, что кроме углеводородов линейного строения присутствует большое количество разветвленных структур. Начиная с 35 минуты,

хроматограмма представляет собой неразрешенный «горб», идентификация состава которого методом газожидкостной хроматографии не представляется возможной.

Для более детальной идентификации образующихся продуктов реакции была использована высокоселективная капиллярная колонка «PLOT» с фазой  $Al_2O_3$ , которая позволила разделить все образующиеся соединения состава  $C_1-C_7$  (рисунок 6).



- 1 – Метан; 2 – Этан; 3 – Этилен; 4 – Пропан; 5 – Циклопропан; 6 – Пропилен; 7 – и-Бутан; 8 – н-Бутан; 9 – ПропADIен; 10 – Ацетилен; 11 – не идентифицирован; 12 – транс-Бутен-2; 13 – Бутен-1; 14 – и-Бутен; 15 – Неопентан; 16 – цис-Бутен-2; 17 – и-Пентан; 18 – н-Пентан; 19 – Пропин; 20 – 3-Метилбутен-1; 21 – 2-Метилбутен-1; 22 – 1,1-Диметилциклопропан; 23 – Этилциклопропан; 24 – 1,2-Диметилциклопропан; 25 – 2-Метилбутен-2; 26 – 2,2-Диметилбутан; 27 – 2,3-Диметилбутан; 28 – 2-Метилпентан; 29 – 3-Метилпентан; 30 – н-Гексан; 31 – 3-Метилпентен-1; 32 – 4-Метилпентен-1; 33 – Пентадиен-1,3; 34 – 2-Метилпентен-1; 35 – Гексен-1; 36 – Гексен-3; 37 – 2,4-Диметилпентан; 38 – 2,2,3-Триметилбутан; 39 – 3,3-Диметилпентан; 40 – 2,3-Диметилпентан; 41 – 3-Метилгексан; 42 – 2-Метилгексан; 43 – н-Гептан

Рисунок 6 – Хроматограмма фракции НК–100 °С на КК HP-PLOT  $Al_2O_3$  “S”

Согласно результатам анализа, при проведении конверсии углеводородов в плазме барьерного разряда наряду с алканами образуется алкены, алкины, диеновые, а также циклические углеводороды. При этом основную долю среди идентифицированных соединений  $C_1-C_7$  составляют насыщенные углеводороды. Независимо от состава исходной газовой смеси образуется один и тот же набор углеводородных соединений, но количественные соотношения между отдельными компонентами изменяются в достаточно широких пределах.

Ароматические соединения в продуктах реакции методом ХМС обнаружены не были. Исследование методом ИК-спектроскопии также показало отсутствие характеристических валентных колебаний  $=C-H$  в области  $3030\text{ см}^{-1}$  и колебаний ароматического кольца ( $1600-1500\text{ см}^{-1}$ ). В то же время результаты ИК-спектроскопии подтвердили данные ХМС о наличии непредельных соединений в продуктах реакции. Так, была обнаружена полоса в области  $3075,3\text{ см}^{-1}$ , которая свидетельствует от валентных колебаниях связи  $C-H$  в группе  $=CH_2$ , а полоса в

области поглощения  $1620\text{--}1680\text{ см}^{-1}$  – о валентных колебаниях  $\text{C}=\text{C}$  ( $1640,7\text{ см}^{-1}$  характерно для алкенов структуры  $\text{RCH}=\text{CH}_2$ ). Поглощение в области  $3300\text{ см}^{-1}$  характерно для концевой ацетиленовой группы.

Для определения количественного содержания непредельных углеводородов в жидких продуктах конверсии ПБФ был использован метод йодных чисел, результаты которого представлены в таблице 4. Из представленных данных следует, что содержание непредельных углеводородов изменяется в широких пределах. Вероятнее всего, это обусловлено временем пребывания в разрядной зоне образующихся углеводородов, которые конденсируются на охлаждаемой поверхности высоковольтного электрода. Чем меньше образуется жидких углеводородов в единицу времени, тем дольше они стекают по поверхности электрода и более интенсивно подвергаются бомбардировке электронами. В результате активно протекают процессы дегидрирования и в конечном продукте массовая доля непредельных углеводородов возрастает. При более высокой производительности образующийся конденсат более активно выводится из зоны разряда. И тем меньше в нем доля олефинов.

Таблица 4 – Содержание непредельных углеводородов в жидких продуктах конверсии ПБФ

Расход газа, мл/мин	Производительность по жидкому продукту, мл/ч	Йодное число, г $\text{I}_2/100\text{ г}$	Содержание непредельных*, мас. %
10	0,63	60,2	55,3
20	1,03	21,4	17,7
30	1,19	36,9	32,4
40	0,89	38,3	36,3
80	0,32	103,5	94,7

\* - при условии, что в молекуле присутствует одна двойная связь.

Кроме метода йодных чисел для количественной оценки содержания соединений с кратными связями в продуктах реакции нами был использован серноокислотный метод, который также показал наличие достаточно большого количества непредельных соединений. С целью контроля полноты удаления ненасыщенных соединений из исследуемой жидкой фракции был выполнен ХМС анализ, который подтвердил отсутствие непредельных соединений в остатке после экстракции.

Проведенный элементный анализ образовавшихся жидких фракций, полученных при максимальной производительности, показал, что их состав соответствует формуле  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ , что достаточно хорошо согласуется с результатами, ранее представленными в работах<sup>1,2</sup>, где при конверсии чистых этана и пропана в тихом разряде в одинаковых условиях получали конденсаты с эмпирическим составом  $\text{C}_n\text{H}_{1,8n}$  и  $\text{C}_n\text{H}_{2,1n}$  –  $\text{C}_n\text{H}_{2,2n}$  соответственно. Таким образом, результаты по элементному составу подтверждают высокую долю ненасыщенности образующихся продуктов.

<sup>1</sup> Lind, S.C. The Chemical Effects of Electrical Discharge in Butane. Fractionation of the Liquid Product / S.C. Lind, G. Glockler // J. Am. Chem. Soc., 1929. – V. 51. – P. 3655-3660

<sup>2</sup> Lind, S.C. The Chemical Effects of Electrical Discharge in Gaseous Hydrocarbons -/ S.C. Lind, G.R. Shultze // J. Phys. Chem., 1938. – V. 42. – P. 547-558.

## О механизме бескислородной конверсии в плазме барьерного разряда

Согласно существующим представлениям о процессах, протекающих с углеводородами в низкотемпературной плазме барьерного разряда, образование конечных продуктов происходит вследствие рекомбинации радикалов, образующихся в результате диссоциации исходных молекул под воздействием электронного удара. В зависимости от средней энергии электронов происходит возбуждение вращательных, колебательных или электронных степеней свободы молекул.

Для того чтобы оценить, как идет перераспределение энергии по внутренним степеням свободы молекул пропана в результате их столкновения с электронами и выяснить основные направления активации молекул пропана в плазме барьерного разряда, были проведены расчеты с использованием программного обеспечения «BOLSIG+» – приложением для решения стационарного уравнения Больцмана.

Согласно полученным данным (рисунок 7), основная энергия электронов барьерного разряда при столкновении расходуется на возбуждение колебательных и электронных уровней молекулы пропана. При средней энергии электронов 4,03 эВ, на ионизацию молекул (энергия активации = 11,60 эВ) тратится незначительная доля энергии барьерного разряда (<2 %). Следовательно, основным механизмом образования реакционноспособных частиц является гомолитический разрыв связей.

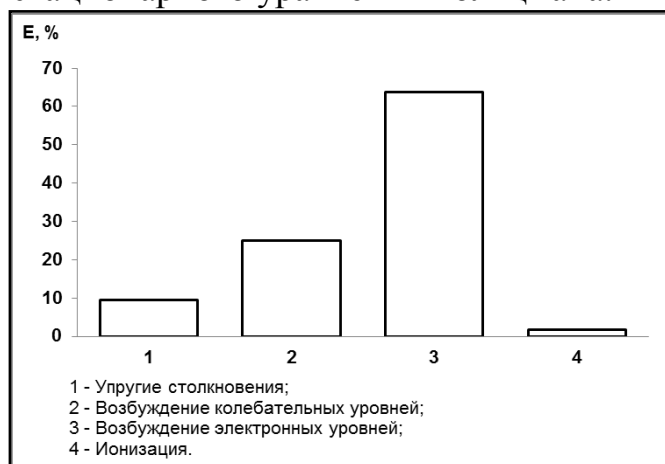
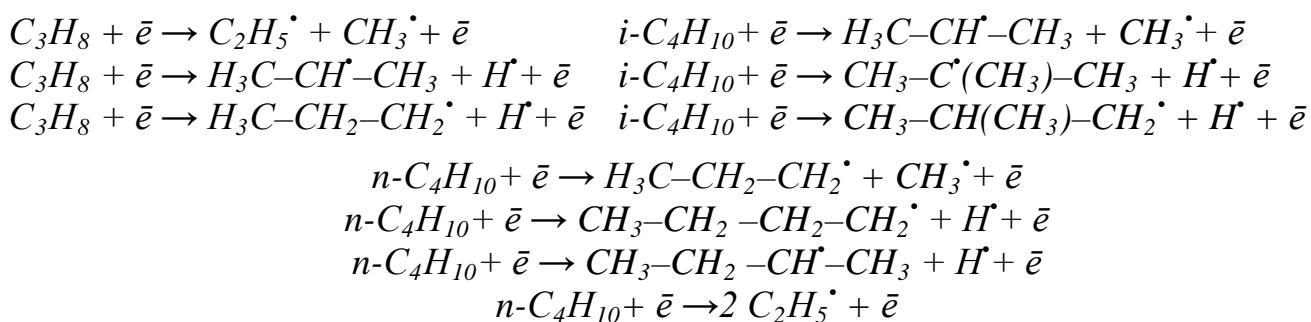


Рисунок 7 – Распределение поглощенной энергии электрона (E) при возбуждении молекулы пропана (приведенная напряженность электрического поля – E/N = 176 Td)

Широкий спектр углеводородов (рисунок 8), полученных в результате конверсии ПБФ и метана в плазме барьерного разряда, позволяет говорить о том, что механизм их образования заключается в перегруппировке радикалов, образующихся в результате воздействия разряда как на исходные вещества, так и на синтезированные, но не выведенные из разрядной зоны соединения. Согласно полученным данным, при разложении ПБФ и метана в неравновесной плазме барьерного разряда качественно образуется один тот же набор соединений.

Образование радикалов при бомбардировке молекул пропана и бутана может идти по нескольким направлениям:



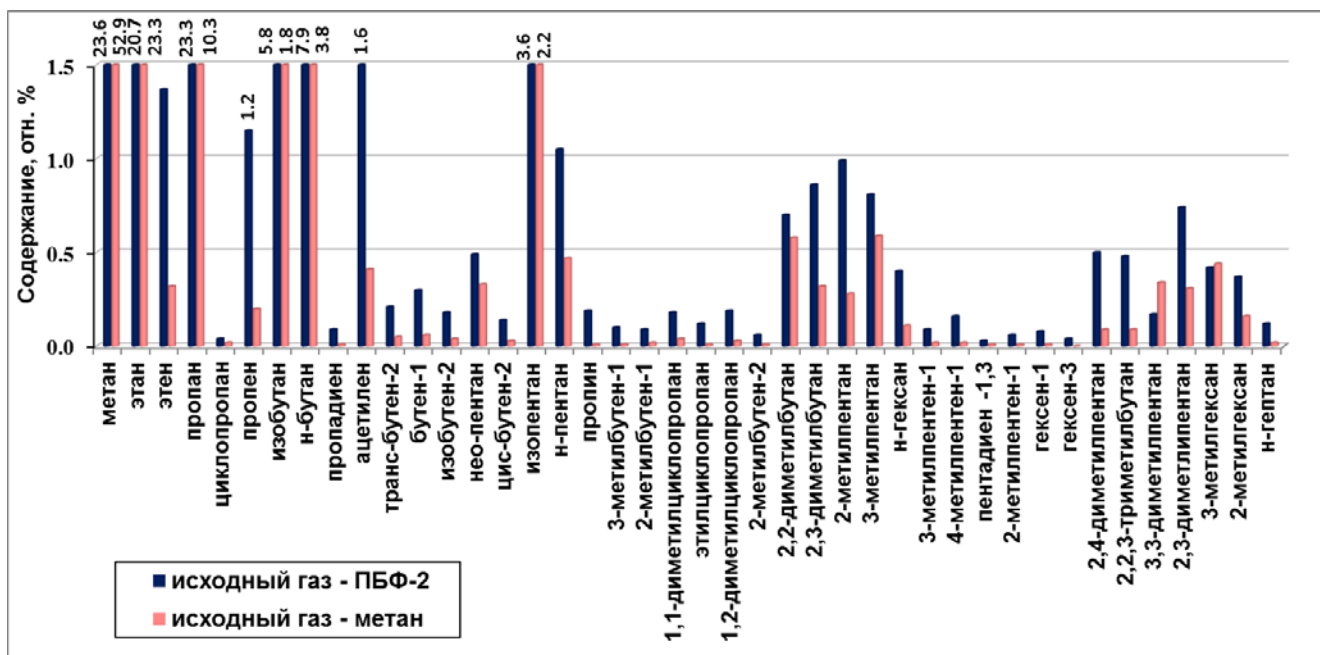
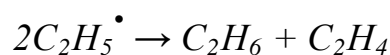


Рисунок 8 – Состав фракций C<sub>1</sub>–C<sub>7</sub> полученных в результате конверсии метана и ПБФ-2 в одинаковых условиях (частота = 4,8 кГц, расход газа = 10 мл/мин)

Высокое содержание метана и этана в продуктах реакции позволяет говорить о том, что в результате электрон-молекулярных реакций образуются в достаточно большом количестве метильные и этильные радикалы, которые, с одной стороны участвуют в образовании длинноцепочечных алканов, а с другой происходит их гидрирование с образованием метана и этана. Могут также протекать реакции диспропорционирования:



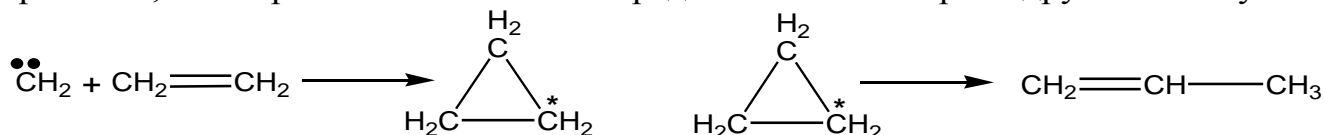
В результате диссоциации возбужденной молекулы метана преимущественно образуются метильный (76 %) и метиленовый (14,4 %) радикалы, которые вступая в реакции между собой образуют этан и пропан:



Образовавшиеся первичные продукты также подвергаются бомбардировке электронами. Что приводит к образованию продуктов с более высокой ММ.

Возможные варианты активации электронным ударом молекул исходного метана, а также углеводородов, которые образуются в результате связывания алкильных радикалов, представлены на рисунок 9.

Наиболее возможным вариантом образования циклопропана является присоединение метиленового радикала по двойной углерод-углеродной связи. Однако ввиду того, что реакция между  $\overset{\bullet}{\underset{\cdot\cdot}{C}}H_2$  и этиленом сильно экзотермична, то сразу после образования молекула циклопропана может изомеризоваться в пропилен, если при столкновении не передаст избыток энергии другой молекуле:



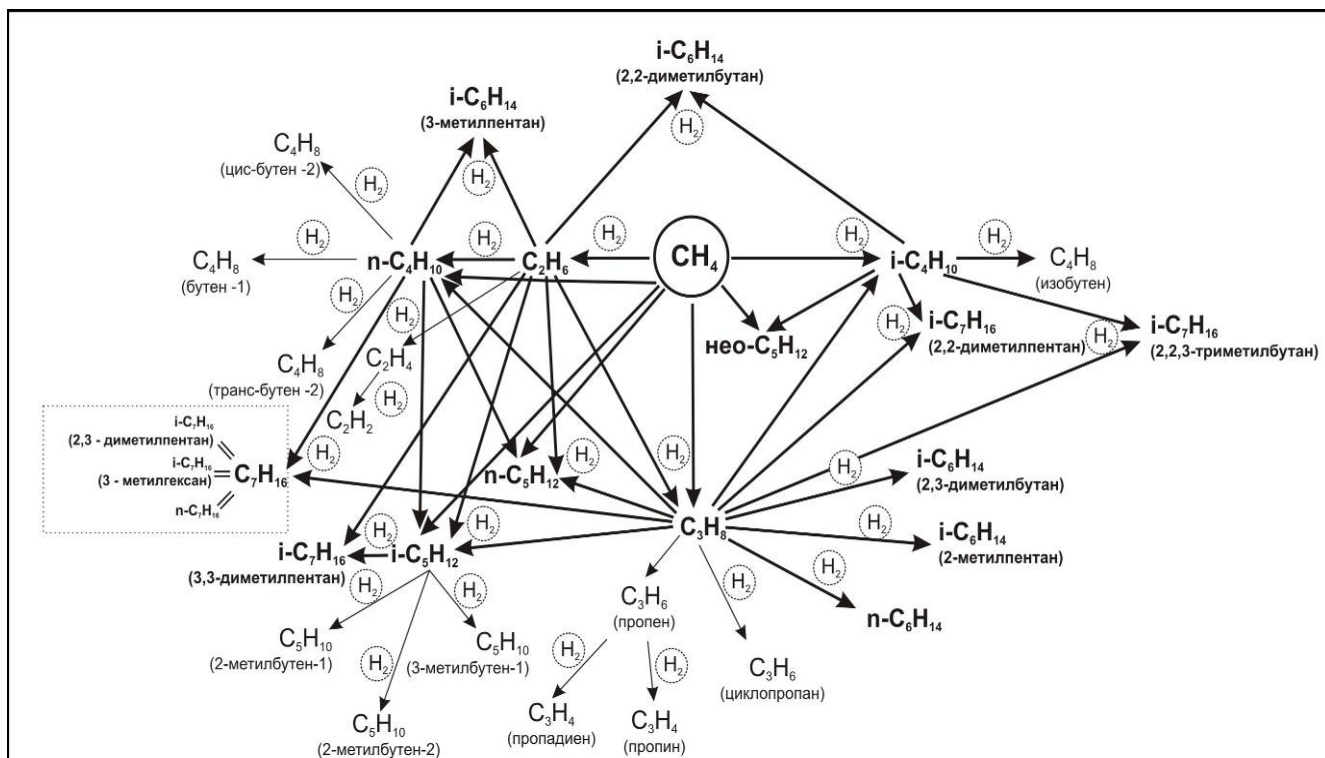


Рисунок 9 – Схема возможных реакций при конверсии метана в плазме барьерного разряда (на основании результатов анализа фракции НК-100)

### Энергоэффективность процесса

Одним из основных параметров, определяющих эффективность процесса конверсии углеводородов в плазме барьерного разряда, как и других плазмохимических процессов, являются энергозатраты, под которыми понимается количество электроэнергии, затраченное на получение конечного продукта.

В результате проведенных расчетов было установлено, что энергозатраты при максимальной производительности составляют 208,8 кВт•ч/кг. Полученная величина энергозатрат гораздо меньше по сравнению с величинами, полученными в аналогичной работе<sup>1</sup> при конверсии в полукоронном разряде чистых пропана (2081 кВт•ч/кг) и бутана (887 кВт•ч/кг). Но в тоже время величина энергозатрат на одну исходную молекулу газа (рисунок 10) значительно превышает энергию необходимую для разрыва связей С–С и С–Н. Таким образом, неселективное расходование электроэнергии приводит к тому, что начинают протекать процессы деструкции образовавшихся, но не успевших выйти из разрядной зоны первичных продуктов, что в итоге приводит к высокой доле непредельных соединений в конечных продуктах.

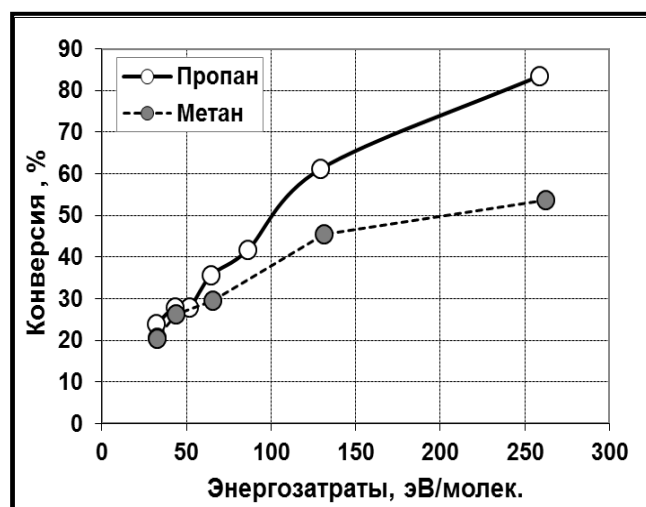


Рисунок 10 – Энергозатраты на конверсию газообразных углеводородов



## Глава 4. ПЛАЗМОХИМИЧЕСКАЯ КОНВЕРСИЯ ПОПУТНЫХ ГАЗОВ НЕФТЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

В главе 4 представлены результаты конверсии ПНГ Советского и Игольско-Талового месторождений в плазме барьерного разряда с использованием пятитрубчатого реактора и более мощного генератора. Выполнен сравнительный анализ производительности и эффективности образования жидких углеводородов при работе на ПНГ разного состава и ПБФ. Исследованы физико-химические свойства жидкого продукта, полученного из ПНГ.

В большинстве исследований по изучению плазмохимической конверсии углеводородов в качестве сырья как используются либо чистые углеводороды ( $C_1$ – $C_5$ ), либо их модельные смеси совместно с неорганическими соединениями ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $He$ ,  $Ar$  и др.). Смеси нескольких углеводородов в качестве сырья практически не используются (максимум 2–3 компонента). В связи этим особенно актуально использование в качестве сырья неподготовленного ПНГ, который наряду с углеводородами от  $C_1$  до  $C_6$  содержит различные неорганические соединения ( $N_2$ ,  $CO_2$ , пары  $H_2O$ , различные серосодержащие соединения). Таким образом, можно прямо оценить возможность использования плазмохимического способа для переработки ПНГ.

Промысловые эксперименты по конверсии ПНГ в плазме барьерного разряда проводились с использованием специально изготовленного многотрубчатого реактора. Для того, чтобы оценить насколько пятитрубчатая конструкция реактора более эффективна по сравнению с однострубчатой, были проведены эксперименты с использованием ПБФ (состав фракции ПБФ-1 в таблице 1).

На рисунке 11 приведены результаты по производительности, а также выходу жидких фракций, полученные при использовании ПНГ разного состава (см. таблицу 2). Как видно из представленных зависимостей, чем менее «жирным» является использованный газ, тем ниже производительность, а максимум зависимостей сдвигается в область более высоких расходов газа. Данный эффект связан с уменьшением количества тяжелых компонентов ( $C_3$ – $C_4$ ) в единице реакционного пространства. Чтобы увеличить производительность, необходимо ускорить подток свежих порций в единицу реакционного пространства, что приводит к увеличению расхода газа. И чем меньше концентрация пропана (бутана), тем больше будет объемный расход газа, соответствующий максимуму производительности.

Физико-химические свойства продукта, полученного в результате плазмохимической конверсии ПНГ с линии низкого давления Советского месторождения, представлены в таблице 5.

Если сопоставить данные, представленные в таблице 5, с физико-химическими свойствами жидких продуктов, полученных в результате конверсии ПБФ (см. стр. 11), очевидно, что для последнего характерны более низкие значения плотности, вязкости, молекулярной массы, а также более высокая температура начала кипения и более низкий выход фракций до  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . Подобные отличия физико-химических свойств жидких продуктов, полученных из ПБФ и

ПНГ, могут быть обусловлены наличием и высоким содержанием в ПНГ метана, который оказывает влияние на реакции, протекающие в плазме барьерного разряда.

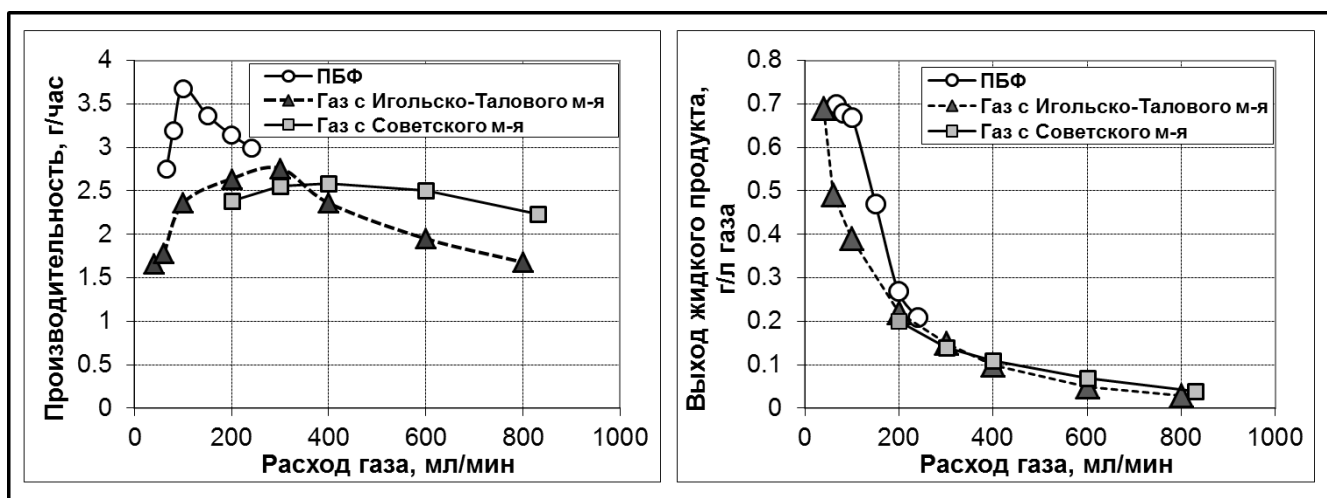


Рисунок 11 – Производительность установки на многотрубчатом реакторе и выход жидкого продукта в зависимости от объемного расхода газов различного состава

Таблица 5 – Физико-химические свойства нефти и продукта, полученного в результате плазмохимической конверсии ПНГ Советского месторождения

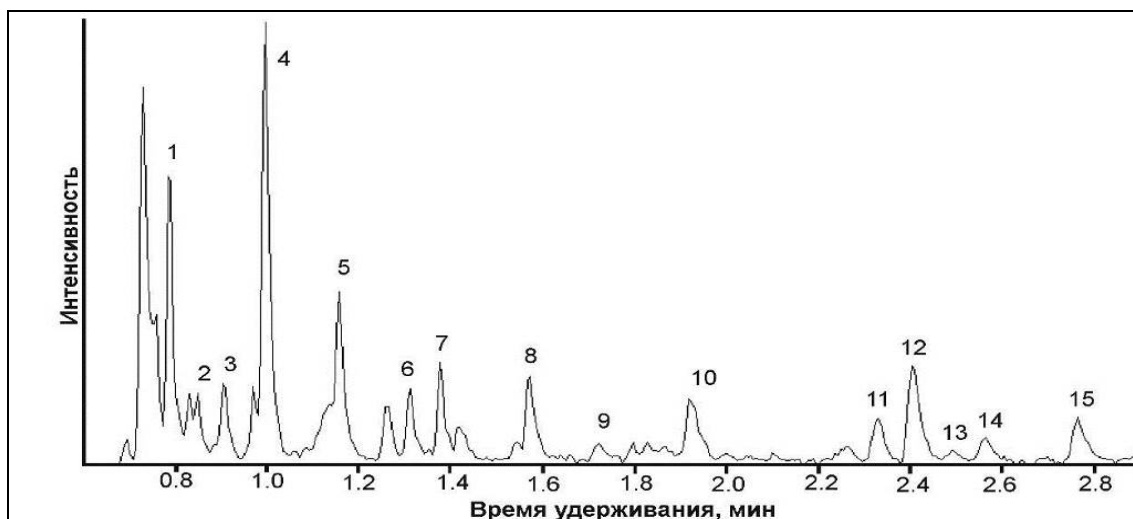
Определяемый параметр	Ед. измерения	Продукт конверсии ПНГ	Нефть Советского м-я
Плотность при 20 °С	кг/м <sup>3</sup>	849,8	827,7 – 874,6
Вязкость кинематическая при 20 °С	сСт	27,9	6,67 – 11,6
Молекулярная масса	г/моль	276	188–225
Содержание серы	мас. %	< 0,001	0,81–1,15
Температура застывания	°С	< -50	-4 – -20
Температура начала кипения	°С	125	55 – 126
Выход фракций до температуры, °С	об. %		
100		0	1,0 – 9,0
150		1,0	2,0 – 26,0
200		5,5	18,0 – 37,0
250		28,5	28,0 – 47,0
300		59,0	37,0 – 55,0

Продукт, полученный в результате конверсии ПНГ Советского месторождения по ряду физико-химических показателей похож на нефть, добываемую на этом месторождении (таблица 5). Однако для последней характерны значительно более низкие значения вязкости и молекулярной массы.

Кроме углеводородов в ПНГ содержится ряд других соединений (СО<sub>2</sub>, пары Н<sub>2</sub>О, N<sub>2</sub>, летучие серосодержащие соединения), которые наряду с алканами подвергаются воздействию электрического разряда и могут влиять на процесс конверсии, и вносить определенный вклад в состав образующихся продуктов. Так, например, в результате многолетних исследований компонентного состава ПНГ месторождений Томской области проводимых в лаборатории геохимии и пластовых нефтей ОАО «ТомскНИПИнефть» было установлено, что содержание

водяных паров на различных ступенях сепарации может изменяться от 3 до 16 г/м<sup>3</sup>.

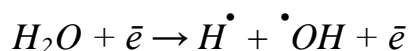
При анализе методом ХМС в продуктах, полученных в результате плазмохимической конверсии неосушенных углеводородных газов, были идентифицированы алифатические спирты. Другие кислородсодержащие соединения (альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты) не были обнаружены. С высокой долей вероятности удалось идентифицировать только спирты состава С<sub>2</sub>–С<sub>6</sub>. Так же, как для углеводородов, для спиртов характерно преобладание соединений изомерного строения (рисунок 12).



- 1 – Этанол; 2 – Пропанол-2; 3 – 2-Метилпропанол-2; 4 – Пропанол-1; 5 – Бутанол-2;  
 6 – 2-Метилпропанол-1; 7 – Пентанол-3; 8 – Бутанол-1; 9 – 3-Метилбутанол-2; 10 – Пентанол-2;  
 11 – 2,3-Диметилбутанол; 12 – 2-Метилпентанол-2; 13 – Пентанол-1;  
 14 – 2-Метилпентанол-1; 15 – 3-Метилпентанол-3

Рисунок 12 – Масс-хроматограмма жидкого продукта по иону с  $m/z=31$  (спирты)

Образование спиртов в плазме барьерного разряда обусловлено рекомбинацией углеводородных радикалов с ОН-радикалами, которые образуются в результате возбуждения молекул воды электронным ударом с последующим распадом:



В ПНГ Западной Сибири в общем и Томской области в частности, серосодержащие соединения отсутствуют. Однако в связи с истощением месторождений Западной Сибири, основной интерес в долгосрочной перспективе представляют месторождения Восточной Сибири. Имеющаяся до недавнего времени информация по составу ПНГ и нефти ряда месторождений указанного региона, свидетельствовала об отсутствии летучих серосодержащих соединений в продукции скважин, несмотря на имеющиеся для этого геологические предпосылки. Однако проведенные нами целенаправленные аналитические исследования с использованием современных систем пробоотбора и аналитических методов на одном из крупнейших и перспективных месторождений Восточной Сибири позволили установить, что летучие серосодержащие соединения (сероводород, метил- и этилмеркаптаны) в продукции скважин все-таки присутствуют и их концентрация может изменяться

в достаточно широких пределах (от нескольких единиц до сотен мг/м<sup>3</sup>). Позднее наличие летучих серосодержащих было подтверждено и на других месторождениях указанного региона.

Поэтому при проведении экспериментов по плазмохимической конверсии углеводородов нами использовалась пропан-бутановая фракция, содержащая серосодержащие соединения (сероводород и меркаптаны) в количестве 0,05 г/м<sup>3</sup>. В результате проведенной плазмохимической конверсии, серосодержащие соединения в отходящих газах не обнаружены. По результатам элементного анализа содержание серы в жидких продуктах составляло порядка 0,014 мас. %.

В рамках проведенных исследований, была предложена схема комплекса по утилизации ПНГ в условиях промысла, которая может выглядеть следующим образом:

Газ первой ступени сепарации, в котором высокая доля метана, после надлежащей подготовки используется для выработки электроэнергии на газотурбинных (ГТЭС) и газопоршневых электростанциях (ГПЭС). Часть вырабатываемой электроэнергии используется для собственных нужд промысла, а часть электроэнергии используется для работы установки утилизации попутного нефтяного газа. В качестве сырья, подаваемого на установку утилизации попутного нефтяного газа, может использоваться газ 2-й и 3-й ступеней сепарации, в котором высокое содержание компонентов C<sub>2+</sub>, что будет обеспечивать более высокий выход жидких фракций по сравнению с газами с высокими концентрациями CH<sub>4</sub>. Жидкий продукт, получаемый в результате конверсии газа, закачивается в трубопровод и транспортируется вместе с нефтью. Газы конверсии используются для выработки электроэнергии на ГТЭС (ГПЭС).

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

В результате комплекса экспериментов по бескислородной конверсии углеводородов в плазме барьерного разряда на модельных смесях различного состава и реальных попутных нефтяных газах ряда месторождений Томской области с детальным анализом образующихся жидких и газообразных продуктов, сформулированы следующие основные выводы:

1. Установлены зависимости между конверсией газообразных алканов C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub> в условиях барьерного разряда и рядом таких параметров, как частота следования импульсов, скорость подачи газа в реактор, давление в зоне разряда, состав исходного газа. Показано, что увеличение частоты следования импульсов, снижение скорости подачи газа в реактор, а также снижение давления в разрядной зоне ниже атмосферного, приводит к увеличению выхода жидких углеводородов. Эксперименты, проведенные при атмосферном давлении с использованием пропан-бутановой фракции, позволили установить, что при максимально достигнутой общей конверсии пропана 85 % выход жидкого продукта составил 0,9 г/л исходного газа. Использование давлений ниже атмосферного позволяет получить более высокую конверсию пропана (89 %) и выход жидких углеводородов (1,1 г/л газа), но приводит к повышенному сажеобразованию на высоковольтном электроде.

2. Хроматомасс-спектрометрические исследования полученных фракций  $C_1$ – $C_7$  показали, что в их составе наряду с насыщенными углеводородами линейного и изо-строения присутствуют ненасыщенные (алкены, алкины, диеновые) и циклические углеводороды (циклопропан и его производные). Кроме углеводородов в газах конверсии содержится водород, концентрации которого, в зависимости от условий конверсии и состава исходного газа, может быть очень значительным (до 46 мол. %). Независимо от состава исходных углеводородов, качественный состав образующихся продуктов остается практически одинаковым, а соотношение компонентов обусловлено условиями проведения плазмохимической конверсии.

3. Исследованы физико-химические свойства и компонентный состав жидких продуктов, образующихся при конверсии пропан-бутановой фракции в плазме барьерного разряда. Установлено, что их плотность изменяется от 0,800 до 0,825 г/м<sup>3</sup>, а молекулярная масса от 200 до 290 г/моль. В полученных продуктах содержание непредельных углеводородов варьирует от 17,7 до 94,7 %.

4. Впервые в условиях промысла проведены исследования по плазмохимической конверсии неподготовленных попутных нефтяных газов различного состава. Показано, чем выше в попутном нефтяном газе доля метана, тем ниже производительность и селективность процесса по жидким углеводородам. Жидкие продукты, полученные из более сухого попутного нефтяного газа, по сравнению с продуктами, полученными из пропан-бутановой фракции, обладают более высокой плотностью, вязкостью, молекулярной массой и температурой начала кипения. Выход фракций, выкипающих до 300 °С несколько ниже.

5. Наличие водяных паров в исходных газах способствует образованию в продуктах плазмохимической конверсии алифатических спиртов состава  $C_2$ – $C_6$ , главным образом изо-строения. Серосодержащие соединения конвертируются совместно с газообразными углеводородами в жидкие продукты.

6. Детальные данные по составу продуктов  $C_1$ – $C_7$  в совокупности с результатами расчета перераспределения энергии по внутренним степеням свободы молекул пропана при электронном ударе, позволяют говорить о том, что образование более высокомолекулярных углеводородов протекает по радикальному механизму.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:**

1. Гончаров, И.В. Моделирование процесса переработки попутного нефтяного газа в барьерном разряде на примере пропан-бутановой смеси / И.В. Гончаров, М.А. Веклич, В.В. Лопатин, Б.Г. Шубин // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2012. – № 2. – С. 102–112.
2. Гончаров, И.В. Методические аспекты отбора и анализа газа с серосодержащими компонентами / И.В. Гончаров, М.А. Веклич, В.Г. Коробочкина // Нефтяное хозяйство. – 2010. – № 4. – С. 90–92.
3. Веклич, М.А. Конверсия газообразных углеводородов в низкотемпературной плазме / М.А. Веклич, И.В. Гончаров // Материалы IX Всероссийской конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая

технология в XXI веке», Томск, 14–16 мая 2008 г. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. – С. 241.

4. Гончаров, И.В. Конверсия попутного нефтяного газа в жидкие углеводороды в плазме барьерного разряда / И.В. Гончаров, М.А. Веклич, В.В. Лопатин // Материалы Российской технической нефтегазовой конференции и выставки «SPE 2008», Москва, 28–30 октября 2008 г., М., 2008. URL: <https://www.onepetro.org/download/conference-paper/SPE-117403-RU?id=conference-paper/SPE-117403-RU>

5. Веклич, М.А. Переработка попутного нефтяного газа в плазме барьерного разряда / М.А. Веклич // Тезисы докладов Второй Региональной научно-технической конференции молодых специалистов ОАО «ТомскНИПИнефть» Томск, 19–20 февраля 2009 г. – Томск: ТМЛ-Пресс, 2009. – С. 147–148.

6. Гончаров, И.В. Плазмохимическая конверсия попутного нефтяного газа/ И.В. Гончаров, М.А. Веклич // Материалы круглых столов VI Сибирского форума недропользователей и предприятий ТЭК «Нефть, газ, геология, экология», Томск, 12 мая 2010. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – С.42–44.

7. Веклич, М.А. Состав и свойства продуктов плазмохимической конверсии газообразных углеводородов / М.А. Веклич, И.В. Гончаров // Материалы XIII Всероссийской научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых с международным участием «Химия и химическая технология в XXI веке», Томск, 14-17 мая 2012. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2012 – Том 1. – С. 160–161.

8. Гончаров, И.В. К вопросу о механизме неокислительной конверсии насыщенных углеводородов C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> в плазме барьерного разряда/ И.В. Гончаров, М.А. Веклич // Материалы VIII Международной конференции «Химия нефти и газа», Томск, 24-28 сентября 2012 г. – Томск: Томский государственный университет, 2012. – С. 499–503.

### **Благодарности**

Автор работы выражает глубокую благодарность своему научному руководителю – доктору геолого-минералогических наук, кандидату химических наук, профессору Гончарову Ивану Васильевичу за создание благоприятных условий в проведении исследований, за огромное внимание и всестороннюю поддержку, оказанную на всех этапах становления этой работы.

Автор также благодарен всему коллективу лаборатории геохимии и пластовых нефтей ОАО «ТомскНИПИнефть» за помощь, оказанную на разных стадиях проведения исследований; зав. каф. техники и электрофизики высоких напряжений Института физики высоких технологий НИ ТПУ, профессору, д-ру физ.-мат. наук Лопатину Владимиру Васильевичу и старшему научному сотруднику лаборатории №1 Института физики высоких технологий НИ ТПУ, канд. физ.-мат. наук Шубину Борису Григорьевичу за помощь и консультации в части работы, связанной с проведением экспериментов по электрофизической конверсии; профессору кафедры общей химической технологии Института природных ресурсов НИ ТПУ, д-ру техн. наук Коробочкину Валерию Васильевичу.