

Министерство общего и профессионального образования Российской Федерации  
Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева  
Издательский центр

**Т.В.БУХАРКИНА, Н.Г.ДИГУРОВ**

**ХИМИЯ ПРИРОДНЫХ ЭНЕРГОНОСИТЕЛЕЙ  
И УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Утверждено редакционным советом  
университета в качестве учебного пособия

**Москва 1999**

УДК 662.73+662.74

ББК 24.239:31.35;26.325.31 Б 94

Бухаркина Т.В., Дигуров Н.Г. Химия природных энергоносителей и углеродных материалов: Учебное пособие / РХТУ им. Д.И. Менделеева, 1999. 195 с.

В настоящем пособии рассматриваются физико-химические свойства природных и синтетических форм свободного углерода, а также природных энергоносителей - сложных природных углеродсодержащих веществ (углей, нефтей, углеводородных газов). Затем рассматриваются механизмы основных химических процессов технологии природных энергоносителей и углеродных материалов.

Пособие предназначено для студентов специальности 25.04 - "Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов".

Табл. 16. Ил. 25. Библиогр.: 8 назв.

Рецензенты: д-р техн. наук, проф. О.Ю.Песин (МИТХТ им. М.В. Ломоносова); д-р хим. наук, проф. МГ. Макаров (РХТУ им. Д.И. Менделеева  
ISBN 5-7237-0139-8

©Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 1999

КУХАРКИНА Татьяна Владимировна ДИГУРОВ Николай Гаппоевич

Химия природных энергоносителей и углеродных материалов

Редактор Г.П. Романова

Лицензия ЛР № 020714 от 02.02.98. Подписано в печать    Формат 60x84 1/16.

Бумага типографская. Отпечатано на ризографе. Усл. печ. л. 11,3. Уч.-изд. л. 9,1.

**Тираж 100 экз.** Заказ 30.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева .  
Издательский центр.

Адрес университета и издательского центра: 125047 Москва, Миусская пл., 9.

## СОДЕРЖАНИЕ

СОДЕРЖАНИЕ .....	3
Предисловие .....	5
Введение .....	6
Термодинамика процессов термической деструкции .....	7
Энергии разрыва связей в органическом веществе .....	9
1. Углерод, углеродные материалы и природные энергоносители .....	10
1.1. Углерод .....	10
1.1.1. Структура аллотропных модификации углерода .....	11
1.1.2. Физические свойства углерода .....	13
Механические свойства .....	13
Электропроводность .....	15
Тепловые свойства .....	16
1.1.3. Химические свойства углерода .....	17
Слоистые соединения .....	18
Непроводящие слоистые соединения .....	18
Электропроводящие слоистые соединения .....	19
Карбиды .....	20
Реакции с газами .....	21
1.1.4. Синтез углерода из газовой фазы .....	22
Сажа .....	22
Фуллерены .....	24
Пиролитический углерод .....	25
Эпитаксиальный синтез алмаза .....	26
1.1.5. Синтез углерода из конденсированной фазы .....	27
Синтез углерода из пеков .....	28
Карбонизация неплавкого сырья .....	34
Стеклоуглерод .....	34
Углеродные волокна .....	35
Углеродные материалы .....	37
Рекристаллизованный графит .....	40
Синтез алмаза из конденсированной фазы .....	41
1.2. Твердые природные энергоносители .....	43
1.2.1. Исходный растительный материал .....	44
Липиды .....	44
Углеводы .....	45
Лигнин .....	46
Белки .....	47
1.2.2. Превращения исходного растительного материала в процессе углеобразования .....	49
1.2.3. Виды ТГИ .....	54
Элементный и групповой состав ТГИ .....	54
Полисахариды .....	56
Гуминовые кислоты .....	57
Гумины .....	58
Гумиты .....	59
Сапропелиты .....	60
Липтобиолиты .....	61
1.2.4. Гетероатомы в органической массе углей .....	61
1.2.5. Структура углей .....	64
1.2.6. Технический анализ углей .....	69
1.2.7. Элементный анализ ТГИ .....	75

1.2.8. Определение группового состава ТГИ .....	76
1.2.9. Классификация углей .....	77
1.3. Нефть и природный газ.....	80
1.3.1. Фракционный состав.....	82
1.3.2. Групповой состав .....	82
1.3.3. Гетероатомные соединения нефти и природного газа .....	84
1.3.4. Техническая характеристика нефтей .....	86
1.3.5. Классификация нефтей.....	88
2. Химизм и механизмы основных процессов технологии природных энергоносителей и углеродных материалов .....	90
2.1 Термические процессы .....	90
2.1.1. Термический крекинг и пиролиз углеводородов .....	90
2.1.2. Сажеобразование .....	93
2.1.3. Полукоксование и коксование ТГИ .....	95
Направление реакций и состав продуктов термодеструкции ТГИ ...	96
Характеристика продуктов коксования и полукоксования .....	99
Коксообразование .....	101
Влияние режима на состав продуктов полукоксования и коксования .....	104
2.2. Каталитический крекинг и алкилирование углеводородов.....	105
2.2.1. Каталитический крекинг.....	105
2.2.2. Алкилирование парафинов олефинами.....	107
2.2.3. Алкилирование по ароматическому атому углерода .....	109
2.3. Процессы, связанные с переносом водорода .....	110
2.3.1. Гидрирование .....	110
2.3.2. Риформинг.....	113
2.3.3. Гидрокрекинг нефтяных остатков .....	114
2.3.4. Деструктивно-гидрогенизационная переработка ТГИ .....	115
Экстракция углей.....	115
Деструктивная гидрогенизация и термическое растворение углей..	116
2.4. Окисление углеродсодержащих веществ.....	120
2.4.1. Выветривание и самовозгорание углей.....	123
2.4.2. Окисление и стабилизация топлив и масел .....	124
2.5. Газификация горючих ископаемых .....	124
2.6. Синтезы на основе оксида углерода и водорода .....	128
Рекомендательный список литературы .....	132
Список замеченных опечаток.....	133

## Предисловие

Раздел «Химия природных энергоносителей и углеродных материалов» составляет часть курса теоретических основ технологии природных энергоносителей и углеродных материалов. Этот курс является первой дисциплиной, с которой знакомятся студенты при изучении специальности 25.04. Это связующее звено между предыдущими курсами, особенно органической и физической химии и курсами специальности: общей химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов, проектирования и расчета аппаратов этой технологии. При этом необходимо ознакомить студента в первую очередь с сырьевыми материалами, химической стороной процессов их переработки и получаемыми продуктами.

Основные сырьевые материалы рассматриваемой технологии - это природные энергоносители, традиционно называемые горючими ископаемыми: уголь, нефть, природный газ и др. Кроме них широко используются различные материалы с высоким содержанием углерода, как природные, так и искусственные (графит, алмаз, коксы, нефтяные и каменноугольные пеки). Особенности этих веществ являются их полидисперсность и сложный, часто неуставленный химический состав. Это не позволяет непосредственно использовать для характеристики поведения веществ в реакциях такие понятия, как молекулярная масса, мольная концентрация реагентов, мольный тепловой эффект превращения веществ и др. В этом случае оказывается также затруднительным построение кинетических моделей химических процессов на принципах, давно применяемых в технологиях более простых систем.

Исторически сложилось разделение ряда природных и искусственных углеродсодержащих веществ, которые можно отнести к органическим соединениям, на энергоносители и углеродные материалы. Такое положение связано с тем, что технология горючих ископаемых была, пожалуй, ориентирована преимущественно на получение энергетического сырья, а технология углеродных материалов - на производство, главным образом, конструкционных материалов. В то же время химический состав и свойства сырьевых веществ и продуктов их переработки аналогичны в обеих технологиях. Также близким оказывается химизм протекающих при переработке горючих ископаемых и углеродных материалов реакций.

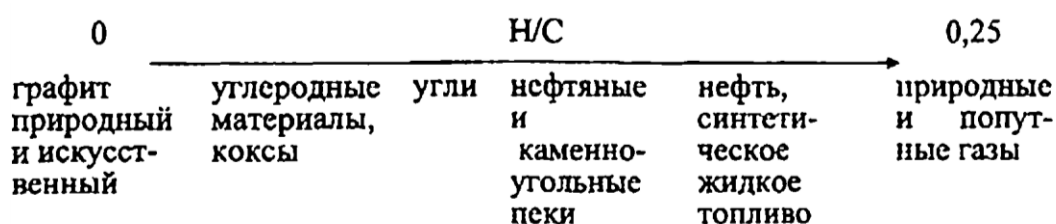
В связи с этим практически невозможно четко разграничить процессы, относящиеся к той или иной области получения и переработки углеродистых веществ. Зато совместное рассмотрение основ обеих технологий позволяет избежать дублирования и обеспечивает переход к описанию аналогичных превращений веществ с единых позиций. Такой подход использован при написании настоящего пособия.

## Введение

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 (Н/С). 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 Н/С (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 ве-

щество. 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 физико-механические 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 наоборот, 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  $\Delta G$  реакции - функция температуры, а потому направление и конверсия обратимых реакций сильно меняются в различных температурных интервалах. Соответственно, меняется и состав

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.

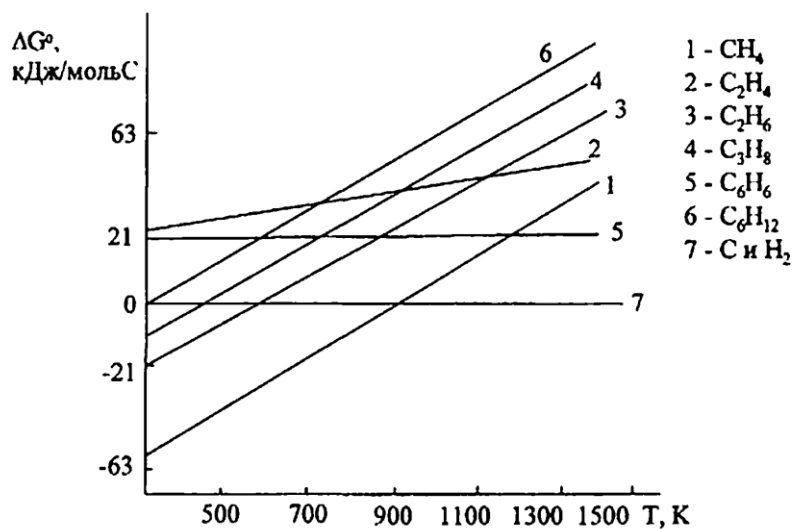


Рис. 1. Зависимость изобарно-изотермического потенциала синтеза

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.

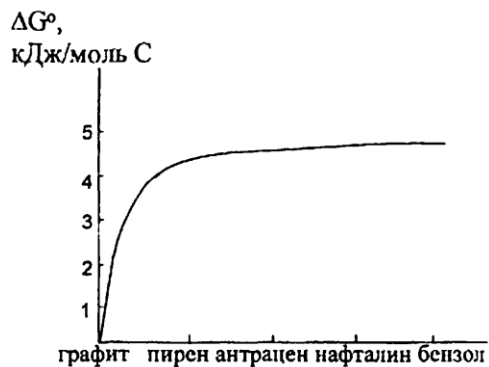


Рис. 2. Значение стандартного изобарно-изотермического потенциала образования ароматических углеводородов



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 (рис. 2):

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.

### Энергии разрыва связей в органическом веществе

Термодинамические потенциалы - характеристика статики процесса, его начального и конечного состояния, но не путей и скорости перехода от исходных веществ к продуктам. Регулирование скорости такого перехода определяется фактически энергией активации реакции. В простейших случаях деструкции связей - это энергия, которую надо сообщить молекуле, чтобы произошел разрыв связи. Естественно, чем прочнее связь, тем большая энергия требуется для ее разрыва.

Как правило, энергии связей углерод-гетероатом ниже, чем связей углерод-углерод и углерод-водород (табл. 1).

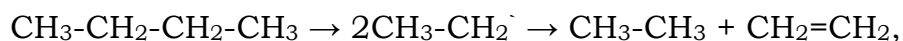
Таблица 1

*Энергии разрыва некоторых химических связей*

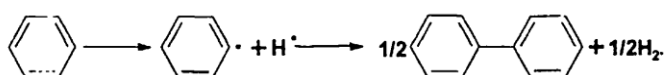
Связь	Соединения	Энергия разрыва связи, кДж/моль
C-C	парафины	332
C=C	олефины	588
C≡C	ацетиленовые	823
C-C	нафтены	385
C-C	ароматические	610
C <sub>ар</sub> -C <sub>алк</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>3</sub>	384
C-H	парафины	413
C <sub>ар</sub> -H	ароматические	434
C-COON	кислоты	230
C-S	сульфиды	138

C <sub>ар</sub> -ОН	фенолы	293
C-O	эфиры	376
C-N	амины	334

Из сравнения энергий связи следует, что в первую очередь будут разрываться связи углерод-гетероатом с выделением летучих гетеросоединений (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> и др.), а затем будут распадаться соединения, содержащие связи C-C и C-H, причем в случае парафинов менее прочны связи углерод-углерод, а у аренов - углерод-водород. Продукты радикальной термической деструкции по связям C-C стабилизируются за счет образования более легкого парафина и олефина:



а по связи C-H ароматического соединения - за счет конденсации ядер:



Таким образом, соотношение энергий активации реакций деструкции связей так же способствует образованию низкомолекулярных летучих веществ и высокомолекулярных ароматических систем, как и термодинамические характеристики этих процессов.

## 1. Углерод, углеродные материалы и природные энергоносители

### 1.1. Углерод

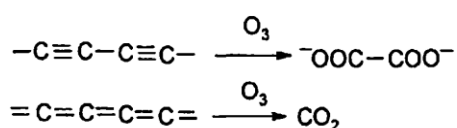
В настоящее время известны четыре аллотропные модификации углерода: алмаз, графит, фуллерены и карбин. Графит и алмаз давно были обнаружены в природе, позднее были разработаны пути их синтеза, тогда как карбин и фуллерены получены в последние десятилетия в лабораториях, а имеющиеся сведения об их наличии в природе иногда оспариваются. Внешний вид, физические и химические свойства этих модификаций резко отличаются несмотря на то, что в их образовании участвуют одни и те же атомы. Такое явление - следствие разного типа связей, соединяющих атомы углерода в молекулах рассматриваемых веществ.

В невозбужденном состоянии, практически не встречающемся в соединениях, электронная конфигурация атома C 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>2</sup>. При образовании межатомных связей в молекулах происходит гибридизация электронов внешней оболочки по типу sp<sup>3</sup> в алмазе, sp<sup>2</sup> в графите и фуллеренах и sp в карбинах. Отметим, что sp<sup>2</sup>-гибридизованные атомы углерода в графите связаны в бесконечные плоскости, состоящие из правильных шестиугольников (гексагонов), а в фуллеренах образуют замкнутые оболочки, включающие вполне определенное количество атомов.

Алмаз и графит, известные человечеству с давних времен, нашли широкое практическое применение задолго до расшифровки их структуры, которая была окончательно установлена только после разработки соответствующих физико-химических методов анализа (рентгенографии, электронографии и т.п.). В отношении карбина и фуллеренов картина обратная: их структуры установлены, а области применения могут пока только планироваться на основании возможных технологических свойств.

### 1.1.1. Структура аллотропных модификации углерода

В карбине наблюдается линейное расположение атомов, в виде цепочек. Он подразделяется на две модификации: с кумулированными связями  $=C=C=C=$  ( $\beta$ -карбин) и полииновыми связями  $-C\equiv C-C\equiv C-$  ( $\alpha$ -карбин). Эти модификации различаются по составу продуктов озонирования:



Замкнутая оболочка молекулы наиболее часто встречающегося фуллерена включает 60 атомов углерода, образующих многогранник правильной формы. Он состоит из 12 правильных пятиугольников и 20 шестиугольников, аналогичных гексогонам графита (рис. 1.1)

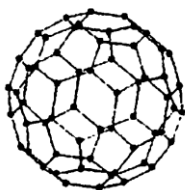
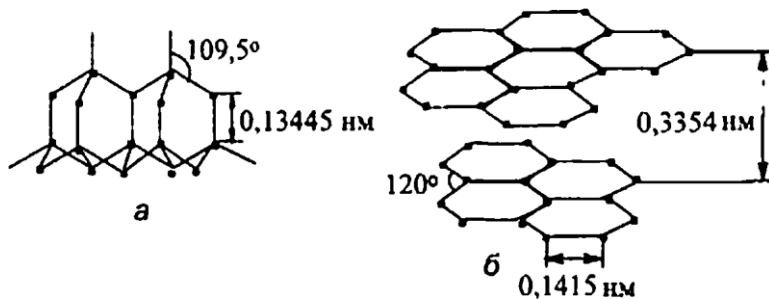


Рис. 1.1. Молекула фуллерена  $C_{60}$

Известны также фуллерены, состоящие из 70 и более атомов, их структура и свойства подобны свойствам соединения  $C_{60}$ . Фуллерены растворимы в органических растворителях и в отличие от полимерных форм углерода могут быть выделены в виде индивидуальных веществ определенной молекулярной массы.

Кристаллы алмаза имеют октаэдрическую форму, каждый атом кристаллической решетки расположен в центре тетраэдра из других атомов углерода. Все расстояния между атомами одинаковы (0,15445 нм), как и углы между связями ( $109,5^\circ$ ). Кристаллы алмаза бесцветны, отличаются высоким показателем преломления и твердостью (рис. 1.2а).



Графит, если рассматривать его идеализированную структуру, представляет собой непрерывный ряд слоев, параллельных основной плоскости и состоящих из гексагонально связанных друг с другом атомов углерода (рис. 1.2б). По взаимному смещению этих слоев в плоскости различают гексагональную и ромбоэдрическую формы. В гексагональной форме слои чередуются по схеме А-В-А-В-..., а в ромбоэдрической - по схеме А-В-С-А-В-С-... Содержание ромбоэдрической формы может достигать в природных графитах 30 %, в искусственных она практически не встречается. Расстояние между любыми соседними атомами углерода в плоскости слоя равно 0,1415 нм, между соседними слоями 0,3354 нм. Каждый атом в слое связан с тремя соседними, и углы между связями составляют  $120^\circ$ . В связях участвуют три валентных электрона из четырех, оставшиеся электроны образуют общее электронное облако, аналогичное имеющемуся у металлов. Такое строение приводит к анизотропии физических свойств графита в направлениях параллельном и перпендикулярном слоям. Графит - вещество темно-серого цвета с металлическим блеском. Это один из самых мягких минералов.

Описанная структура характерна для монокристалла графита. Реальные тела состоят из множества областей упорядоченности углеродных атомов, имеющих конечные размеры, отличающиеся на несколько порядков для различных образцов углеродистых тел графитовой или графитоподобной структуры. Структура этих областей может приближаться к идеальной решетке графита или отличаться от нее за счет искажений как внутри слоев, так и за счет неправильностей их чередования. Такие области упорядоченности называются кристаллитами и имеют собственные геометрические характеристики:  $L_a$ -средний диаметр,  $L_c$ -средняя высота кристаллита и  $d_{002}$  - среднее расстояние между слоями в кристаллите. Эти величины определяются с помощью рентгенографического анализа. Кроме того, в реальных графитовых телах имеется некоторое количество неупорядоченных атомов (аморфный углерод), занимающих пространство между кристаллитами или внедренных между слоями. Эти атомы могут находиться в  $sp$ ,  $sp^2$  или  $sp^3$ -гибридном состоянии.

Графит и алмаз могут при определенных условиях переходить друг в друга. Информацию о термодинамических параметрах, при которых устойчивы определенные кристаллические модификации углерода, дает диаграмма состояния углерода. При ее составлении были исследованы условия

равновесия между различными фазами, в частности были вычислены равновесные температуры и давления для системы «графит-алмаз»:

T, К	0	298	400	500	600	700	800	900	1000	1100
p, ГПа	1,35	1,61	1,82	2,05	2,30	2,60	2,85	3,15	3,40	3,70

При температурах выше 1200 К кривая равновесия может быть представлена выражением:

$$p = 0,7 + 00027T.$$

При атмосферном давлении и высоких температурах графит сублимирует, не переходя в жидкое состояние, но в области высоких давлений и температур он плавится, что было установлено по скачку электросопротивления, примерно при  $T=4000$  К и  $p=10$  МПа. Точка равновесия графит - алмаз - расплав находится в области  $T=4000-4200$  К и  $p=12,5-13,5$  ГПа.

### 1.1.2. Физические свойства углерода

Физические свойства кристаллов делятся на две группы: векторные и скалярные. Векторные свойства бывают механические (упругость, пластичность), тепловые (теплопроводность и тепловое расширение), электрические. Скалярных свойств немного: плотность, удельная теплоемкость, температура фазовых переходов.

#### *Механические свойства*

##### *Упругость, хрупкость и пластичность*

Под действием внешних сил, приложенных к твердому телу, его линейные размеры и форма меняются в зависимости от величины и характера приложенных сил. Такие изменения называются механическими деформациями, которые в простейших случаях характеризуются степенью деформации (относительной деформацией):

$$\lambda = \frac{l - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{L},$$

где  $l_0$  и  $l$  - начальная и конечная длины образца.

Внешние силы изменяют взаимное расположение отдельных частей твердого тела, смещая их из равновесных положений, отвечающих минимумам потенциальной энергии. В теле возникают силы, обусловленные межатомным взаимодействием, которые стремятся вернуть все его части в первоначальные положения. Эти внутренние силы противодействуют приложенным внешним силам и при достижении стационарного состояния уравновешивают их. Если внешние силы не превосходят некоторого предела,

то смещения частиц и обусловленные ими деформации обратимы. Такие деформации называются упругими. В этом случае после снятия нагрузки кристалл возвращается в исходное состояние.

При увеличении внешних сил выше предела упругой обратимой деформации наблюдается два типа явлений - хрупкий разрыв или пластическая деформация. При разрыве происходит необратимое разъединение кристалла на части. До наступления разрыва, как правило, наблюдается область пластических деформаций, сопровождающихся течением вещества без нарушения его сплошности. Пластическая деформация приводит к значительному изменению структуры и свойств кристаллических веществ после достижения нового состояния равновесия. Однако даже при самых больших степенях деформирования кристаллическое состояние и тип кристаллической структуры сохраняются. В одном и том же теле можно наблюдать проявления хрупкости и пластичности в зависимости от условий приложения нагрузки. Повышению пластичности способствуют увеличение температуры, снижение скорости деформирования, наличие внешнего давления (объемно-напряженное состояние).

Основные виды деформации твердых тел, к которым сводятся другие виды деформации: линейное растяжение-сжатие и простой сдвиг (рис. 1.3). Для изотропных тел упругие свойства определяются двумя постоянными: модулем Юнга  $E$  и модулем сдвига  $G$ . Основным законом упругой деформации является линейная зависимость между силой  $F$  и вызываемой ей деформацией  $\Delta l$ . Для малых  $\Delta l$  при одностороннем растяжении деформация описывается законом Гука:

$$F = Es_1 \frac{\Delta l}{l_0} \quad \text{или} \quad f_1 = E\lambda,$$

где

$l_0$  и  $s_1$  - первоначальная длина и площадь сечения образца;

$f_1$  - напряжение растяжения. При простом сдвиге при малых  $\Delta l$  связь между силой и деформацией выражается аналогичным соотношением:

$$F = Gs_2 \frac{\Delta l}{h} = Gs_2 \operatorname{tg} \alpha \quad \text{или} \quad f_2 = G \operatorname{tg} \alpha,$$

где

- ✓  $s_2$  - площадь сечения образца в плоскости сдвига;
- ✓  $h$  - толщина в направлении перпендикулярном плоскости сдвига;  $\alpha$  - угол сдвига;
- ✓  $f_2$  - напряжение сдвига или скальвающее напряжение.

Эти зависимости непосредственно применимы, например, к изотропным кристаллам алмаза. В случае анизотропного графита следует учитывать различие величин  $E$  и  $G$  по разным направлениям кристаллической решетки.

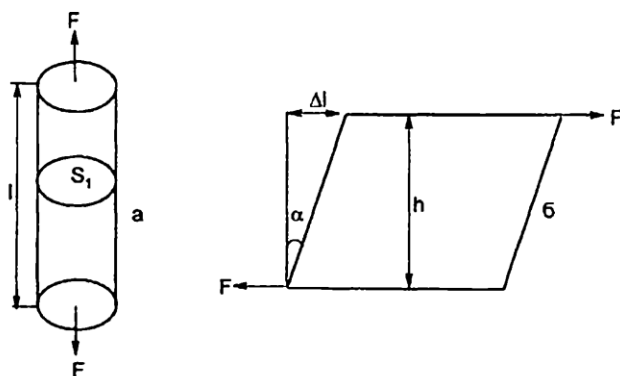


Рис. 1.3. Основные виды деформации твердых тел:  
а - растяжение (сжатие); б - сдвиг

### *Скольжение, антифрикционные свойства и износ*

Пластическая деформация кристаллитов в ряде случаев сопровождается появлением видимых линий сдвигов и следов скольжения. Исследование положений линий сдвигов и изменений внешней формы кристаллов при деформации показывает, что деформация осуществляется в определенных направлениях, а именно в плоскостях и направлениях с наименьшим сопротивлением сдвигу. В частности, в случае графита скольжение происходит по плоскостям, образованным гексагонально связанными атомами углерода, в направлении параллельном этим плоскостям.

Особенности кристаллической структуры графита и малая величина сил связи между его слоями обуславливают скольжение слоев относительно друг друга даже при малых значениях напряжений сдвига в направлении скольжения. Это позволяет использовать многие углеграфитовые материалы в качестве антифрикционных, работающих без смазки за счет низких сил сцепления между соприкасающимися поверхностями. С другой стороны, отсутствие прочных межслоевых связей в графите облегчает отделение его частиц от трущихся деталей, что приводит к увеличению их износа.

### **Электропроводность**

Электропроводность аллотропных модификаций углерода сильно различается по абсолютной величине. Алмаз является диэлектриком, причем его электросопротивление одинаково по всем направлениям кристалла. Это связано с тем, что все валентные электроны входят в четыре равноценные  $\sigma$ -связи, а свободные  $\pi$ -электроны, образующие облако, отсутствуют.

В отличие от алмаза в монокристалле графита есть  $\sigma$ -связи и  $\pi$ -электронные облака, образующие электронные слои параллельные монослоям углеродных атомов и обуславливающие электропроводность металлического типа в направлении параллельном слоям. В направлении им

перпендикулярном графит ведет себя как полупроводник, проводимость которого определяется положительными дырками. Естественно поэтому, что электропроводность графита в параллельном слоям направлении примерно на два-три порядка превышает проводимость в направлении ему перпендикулярном.

В поликристаллических углеродных материалах общая проводимость определяется двумя составляющими: электропроводностью кристаллитов, металлической по своему телу, и проводимостью аморфного углерода - полупроводника. Этим обусловлена экстремальная зависимость электропроводности многих углеграфитовых материалов от температуры: электросопротивление полупроводника с ростом температуры падает, а металла растет. Поэтому существует минимум температурной зависимости сопротивления, причем его положение смещается в область более низких температур при совершенствовании кристаллической структуры образца. Таким образом, по положению экстремума можно судить о степени приближения структуры к идеальной графитовой.

### ***Тепловые свойства***

#### *Теплопроводность*

В монокристалле графита перенос тепла осуществляется, главным образом, вдоль слоев атомов углерода, что приводит к анизотропии теплопроводности. Электропроводность и теплопроводность графита имеют разную природу. Последняя определяется тепловыми колебаниями решетки монокристалла. Колебаниям решетки, которые квантуются, ставят в соответствие движение квазичастиц - фононов. Движение фононов в кристалле подобно движению молекул идеального газа в сосуде и подчиняется таким же кинетическим закономерностям. Фононная проводимость полностью определяет теплопроводность графита в направлении перпендикулярном слоям. В направлении параллельном слоям перенос тепла осуществляется, по-видимому, и носителями заряда. Тогда коэффициент теплопроводности в этом направлении  $\lambda_a$  может быть представлен как

$$\lambda_a = \lambda_c + \lambda_p,$$

где  $\lambda_c$  - теплопроводность, обусловленная носителями заряда;

$\lambda_p$  - теплопроводность решетки в направлении слоев.

Как для изотропного алмаза, так и для анизотропного графита температурная зависимость теплопроводности имеет максимум, положение и уровень которого определяется рядом не до конца выясненных факторов, в частности размером образца, величиной и ориентацией в нем кристаллитов и др. Положение максимума теплопроводности естественного графита находится в области  $T = 120-200$  К.



Существует установленная эмпирическим путем связь между теплопроводностью и электропроводностью графита. При температурах, близких к комнатным, она выражается уравнением:

$$\lambda_p = \text{Const},$$

где  $\rho$  - электросопротивление.

### *Теплоемкость*

Классическая теория теплоемкости даст ее значение для кристаллов при достаточно высоких температурах приблизительно 25 Дж/(моль·К). В случае графитов величина теплоемкости отвечает теоретической в температурном интервале 2200-3200 К. Затем она начинает расти по экспоненциальному закону. Этот рост объясняют увеличением количества вакансий в кристаллической решетке, возникающих за счет испарения графита.

### *Тепловое расширение*

Тепловое расширение графита обладает анизотропией, как и многие его другие физические свойства. Анизотропия характеризуется отношением коэффициентов расширения образца в параллельном и перпендикулярном слоям направлениях. Это отношение меняется для различных графитов от 1 до 30.

## **1.1.3. Химические свойства углерода**

Углерод - единственный из химических элементов, способный к образованию устойчивых пространственных структур за счет ковалентных связей между его атомами. Химические свойства молекул, построенных этими структурами, в основном определяются кратностью и пространственным расположением связей, т.е. фактически видом гибридизации валентных электронов углерода.

Аллотропные модификации углерода с позиций строения их монокристаллов могут рассматриваться как высокомолекулярные члены гомологических рядов углеводородов с предельно низким содержанием водорода. Речь идет об алмазе (связи  $sp^3$ ) как парафиновом, графите и фуллеренах (связи  $sp^2$ ) как ароматических, и карбине (связи  $sp$ ) как алифатическом не-предельном углеводородах. Поведение разных форм свободного углерода в химических превращениях сопоставимо с реакциями их низкомолекулярных углеводородных аналогов.

При умеренных температурах большинство аллотропных модификаций углерода достаточно инертно по отношению к химическим реагентам, однако при высоких температурах они способны к взаимодействию с многими веществами. Знание химизма процессов, в которых углерод выступает как реагент, оказывается полезным при прогнозировании поведения

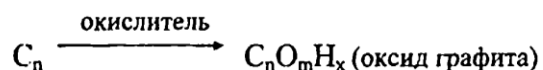
углеграфитовых материалов в агрессивных средах, а также может быть применено при производстве изделий со специальной структурой и прочностными свойствами. Наиболее изученными с этих позиций оказались реакции взаимодействия углерода с газами при высокой температуре, карбидообразующими элементами и веществами, способными давать слоистые соединения (интеркалированный графит).

### ***Слоистые соединения***

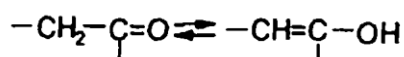
Слоистые соединения образуются с участием углерода в форме графита за счет внедрения молекул и ионов в межслоевое пространство кристаллитов. Атомы реагента могут быть связаны с атомами углерода ковалентными, координационными или ионными связями. В зависимости от типа образующихся связей слоистое соединение может сохранять электропроводность исходного графита или терять ее.

### ***Непроводящие слоистые соединения***

Известны два вещества-изолятора, являющихся слоистыми соединениями. Это оксид графита и его фторид, получающиеся при вот действии на графит сильных окислителей. Оксид графита образуется при обработке его смесью азотной и серной кислот, дымящей серной кислотой, а также перхлоратом или перманганатом калия:



В результате реакции образуется вещество переменного состава, причем мольное отношение кислород/углерод может приближаться к 1:2, но никогда его не достигает. В соединении всегда присутствует водород. Атомы кислорода связывают мета-положения шестичленных колец эфирными мостиками -C-O-C- и входят в состав кетогрупп, находящихся в равновесии с фенольными:



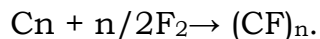
Гидроксильные группы, обладающие достаточно высокой кислотностью, могут этерифицироваться.

Межслоевое расстояние в оксиде графита увеличено до 0,6-0,7 нм, а наличие полярных групп придает его поверхности гидрофильный характер.

Такой продукт легко поглощает полярные растворители - воду, ацетон, спирты, а также сам диспергируется в них.

Фторид графита получают прямым воздействием газообразного фтора на графит. Воспроизводимость этого процесса невысока, но в ряде случаев

удается получить соединения с молекулярным соотношением фтор/углерод 0,99, что почти отвечает формуле  $(CF)_n$ :



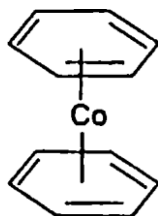
Межслоевое расстояние повышается до 0,8 нм, атомы фтора расположены в транс-положениях относительно плоскости гексагона.

Оксид и фторид графита фактически являются алифатическими соединениями с  $sp^3$ -гибридными связями, поэтому плоские слои шестиугольников изгибаются, а  $p$ -электронное облако исчезает. В результате вещества теряют электропроводность.

### ***Электропроводящие слоистые соединения***

В более многочисленных электропроводящих слоистых соединениях графита атомы или их группы включены между слоями углеродных атомов без разрушения плоской системы  $sp^2$ -гибридных связей.

Мономерными аналогами подобных веществ являются металлоценовые соединения, в частности - кобальтоцен:



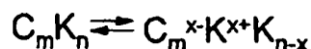
В этом ряду наиболее изучены соединения щелочных металлов. Они получаются нагреванием графита в присутствии металла до температуры, отвечающей определенному давлению паров последнего. В результате в межслоевое пространство проникает соответствующее количество атомов металла, давая интеркалированный графит заданного состава. При этом часть слоев содержит атомы металла, а другая их не содержит; те и другие слои равномерно чередуются.

Известны соединения  $C_8M$ ,  $C_{24}M$ ,  $C_{36}M$ ,  $C_{48}M$ ,  $C_{60}M$  (M - металл). С ростом содержания металла их цвет меняется от черного через сине-голубые тона к желто-оранжевым.

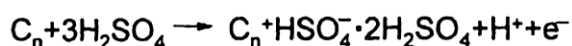
Образование слоистого соединения сопровождается изменением параметров кристаллической решетки вследствие раздвигания слоев углерода при внедрении атомов металла:

Соединение	$C_8K$	$C_8Rb$	$C_8Cs$
$d_{002}$ , нм	0,54	0,58	0,59

Исследования структуры показали, что атомы щелочного металла находятся над центрами шестиугольников, а плоские сетки сдвигаются относительно первоначального положения таким образом, что атомы углерода в соседних слоях располагаются друг над другом. Часть электронов металлов включается в электронное облако графита, увеличивая электропроводность материала и придавая связи ионный характер:



Возможно образование анионных соединений внедрения, например бисульфата графита, получающегося при электролизе серной кислоты на графитовом аноде:



или при взаимодействии графита с серной кислотой в присутствии окислителей. Это относительно нестойкое легко гидролизующееся соединение.

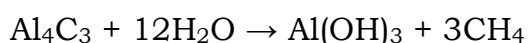
### **Карбиды**

Термин «карбиды» применяют к соединениям углерода, связанного с элементами меньшей или примерно равной электроотрицательности.

Следовательно, продукты взаимодействия углерода с кислородом, серой, азотом, галогенами и т.д. не относятся к ним. По структуре и физико-химическим свойствам карбиды подразделяют на три группы: солеобразные с элементами I-III групп, карбиды внедрения с большинством переходных металлов, особенно IV-VI групп и ковалентные SiC и B<sub>4</sub>C. Все они получают, как правило, путем восстановления углем соответствующих оксидов.

#### *Солеобразные карбиды*

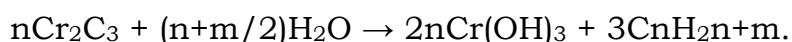
Бесцветные прозрачные кристаллы карбидов электроположительных металлов легко разрушаются водой или разбавленными кислотами с образованием углеводородов: метана или ацетилен. Первые из них, содержащие ион C<sub>4</sub><sup>-</sup>, называются метанидами, вторые - ацетилениды - включают ион C<sub>2</sub><sup>2-</sup>:



#### *Карбиды внедрения*

Карбиды внедрения построены за счет включения атомов углерода в октаэдрические пустоты кристаллической решетки металла с радиусом атома свыше 0,13 нм (например, вольфрама и циркония) без ее нарушения. Неискаженность решетки и высокая плотность упаковки частиц обуславливает высокие точки плавления (3000-4800 °С), большую твердость и метал-

лическую проводимость истинных карбидов внедрения. В случае металла с меньшим радиусом атома (хром, железо, марганец, никель, кобальт) в присутствии углерода наблюдаются искажения решетки, а атомы углерода образуют слабо связанные цепи. При их гидролизе образуются гидроксиды соответствующих металлов и набор углеводородов, например:



### *Ковалентные карбиды*

Ковалентные карбиды кремния и бора - очень твердые, тугоплавкие и химически инертные вещества. Эти свойства обусловлены высокой симметрией и плотностью их кристаллической упаковки: среди трех модификаций SiC есть алмазоподобная, а структура B<sub>4</sub>C весьма своеобразна: атомы углерода образуют линейные группы C<sub>3</sub>, а атомы бора - икосаэдр B<sub>12</sub>. Эти группы собираются ковалентными связями в совместную плотную упаковку.

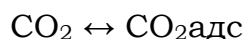
Карбидообразование происходит при контакте графитового изделия с жидким металлом. Этот процесс ускоряет разрушение конструкционного материала при таком контакте, но он часто играет и положительную роль: карбидообразование облегчает жидкофазную графитацию и синтез искусственных алмазов. Кроме того, оно используется при модификации углеграфитовых материалов, повышающей их качество.

### *Реакции с газами*

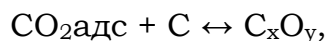
Реакции углеграфитовых материалов с газами достаточно подробно изучались в связи с высокотемпературной коррозией конструкционных материалов в атмосфере газообразных реагентов, особенно создающих окислительную среду (углекислый газ, кислород, пары воды). Эти реакции, независимо от природы конкретного газообразного реагента, протекают на поверхности графита через основные стадии хемосорбции с образованием и последующим разрушением поверхностного соединения. В таких процессах графит и вообще твердый углерод выступает не только как реагент, но и как гетерогенный катализатор. Скорость взаимодействия углерода с газом сильно зависит не только от аллотропной модификации реагента, но и от состояния его поверхности. Это позволяет стравливать газами дефектные участки поверхности изделия или удалять графитовую фазу в присутствии алмазной.

На примере реакции углерода с диоксидом углерода можно рассмотреть основные стадии подобных взаимодействий:

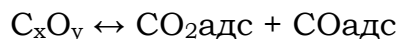
- 1) хемосорбция диоксида углерода поверхностью:



- 2) образование поверхностного соединения:



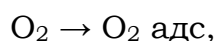
3) разложение промежуточного поверхностного соединения с образованием оксидов углерода:



4) десорбция оксидов



Химизм реакций с другими кислородсодержащими газами принципиально не отличается от рассмотренного, меняется только набор конечных продуктов. Особенностью реакции с кислородом оказывается необратимость стадии хемосорбции:



что подтверждается отсутствием молекулярного кислорода в составе десорбирующихся с обработанной кислородом поверхности газов. Он включает только смесь оксидов углерода, как продуктов распада поверхностного соединения  $\text{C}_x\text{O}_y$ .

#### 1.1.4. Синтез углерода из газовой фазы

Материал, состоящий главным образом из атомов углерода, может быть получен разными путями. Все они связаны с высокотемпературной обработкой различных углеродсодержащих веществ как в конденсированной, так и в газовой фазах.

Из газовой фазы возможно получение сажи, фуллеренов, пироуглерода (пирографита), алмазов. Сажа и фуллерены получаются в результате процессов, протекающих в реакционном объеме. Пироуглерод и алмазы образуются при отложении атомов углерода на твердой подложке.

##### *Сажа*

Государственный стандарт требует называть этот материал «углерод технический», однако, как правило, этот термин применяется только в технической литературе и документации. В научной литературе чаще используется термин «сажа».

Частица сажи представляет собой набор отдельных кристаллитов, состоящих обычно из 3-5 параллельных слоев гексагонов. Структура кристаллитов сажи отличается от графитовой тем, что параллельные слои в ней смещены друг относительно друга не регулярно, как в графите, а хаотически, придавая кристаллитам не упорядоченную трехмерно структуру. Такая кристаллическая решетка называется двумерно упорядоченной или

турбостратной, в которой слои развернуты вокруг вертикальной оси на некоторый угол. (рис. 1.4).

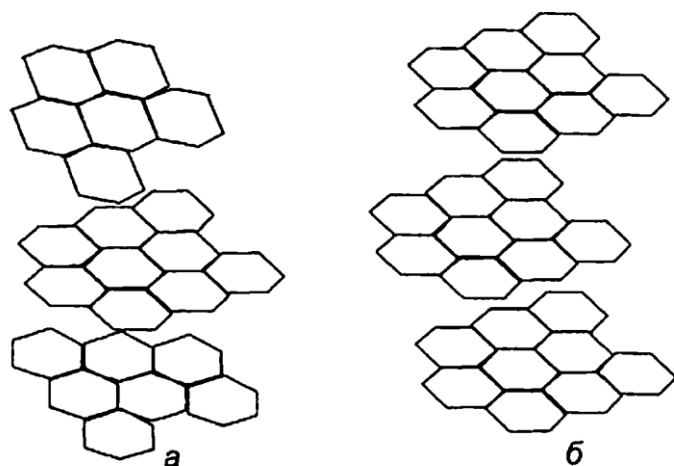


Рис. 1.4. Кристаллическая решетка сажи (а) и графита (б)

Атомы углерода, находящиеся на краях плоскостей кристаллических решеток, имеют свободные валентности. По этим валентностям к ним присоединяются атомы отдельных плоских решеток углерода (одиночные слои, не входящие в кристаллит) и цепи атомов углерода, не ориентированные в кристаллическую систему. Эти цепи заполняют промежутки между кристаллитами, цементируя их в одно целое. Кроме того, к свободным валентностям атомов углерода присоединяются атомы Н, О и S.

Форма частиц сажи обычно близка к шарообразной, причем поверхность их может быть как гладкой, так и шероховатой. Кристаллиты, расположенные в глубине сажевой частицы, ориентированы беспорядочно друг относительно друга, а находящиеся вблизи поверхности формируют сферическую оболочку. Плоскости кристаллитов оболочки нормальны к радиусам частицы.

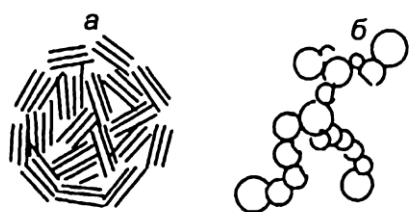


Рис. 1.5. Сажевая частица (а) и сажевая структура (б).

≡ - турбостратный кристаллит (а),  
○ - сажевая частица (б)

Сажевые частицы объединяются в сажевые структуры, которые представляют собой более или менее разветвленные цепочки.

Различают два вида структур сажи: первичные, очень прочные, связанные валентными связями, и вторичные, связанные сорбционными силами. Величина частиц сажи, а также удельная поверхность и степень структурности (разветвленность сажевых цепочек) зависят от условий их образования.

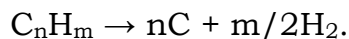


Свойства сажи определяются, главным образом, этими характеристиками. Сажа является полидисперсным веществом: в образце сажи одного и того же вида имеются частицы различной величины.

От степени дисперсности зависят многие свойства сажи, в частности удельная поверхность и цвет. Чем выше дисперсность сажи, тем она имеет более черный цвет и большую удельную поверхность. Сажа с более высокой структурностью имеет более высокую электропроводность и меньшую кажущуюся плотность, чем сажа, не имеющая сложных структур.

Получение сажи основано на разложении углеводородов под действием высокой температуры. Образование сажи может происходить в пламени горящего сырья при ограниченном доступе воздуха, а также при термическом разложении сырья в отсутствие воздуха.

Реакция термического разложения углеводородов может быть выражена уравнением:



Углерод при этом выделяется в виде твердой фазы. Реакция является эндотермической, поэтому в процесс необходимо вносить тепло сжиганием либо части сырья, либо газообразного или жидкого топлива. Основное количество углеводородов разлагается с образованием сажи в реакционном объеме при температуре выше 1000 °С.

Скорость термического разложения углеводородов зависит от температуры процесса. Чем она выше, тем большее количество сажевых частиц будет сформировано за данный промежуток времени и, соответственно, меньше их диаметр при ограниченном количестве сырья. Следовательно, более дисперсная сажа будет получаться при более высокой температуре. Рост сажевых частиц может быть предотвращен также за счет снижения концентрации разлагаемого углеводорода и времени пребывания частиц в реакционной зоне.

### **Фуллерены**

Фуллерены - это форма молекулярного углерода, обнаруженная в 1985 г. как примесь в сажеобразных продуктах, получающихся при дуговом разряде в вакууме или в атмосфере инертного газа (гелия или аргона) вследствие испарения материала графитовых электродов. Также в литературе имеются сведения, что фуллерены могут присутствовать в бензольной саже. Масса фуллеренов может составлять до 10 мас.% от общего количества сажи, причем преимущественно образуется первый член фуллеренового ряда C<sub>60</sub>.

Механизм образования фуллеренов пока не изучен, но есть предположения, что первоначально возникают зародыши из нескольких атомов углерода, связанных в часть сферической поверхности. В обычных условиях, когда в



атмосфере синтеза присутствует кислород или реакционноспособные неуглеродные группы, свободные валентности этих зародышей блокируются ими. В таком случае дальше образуются турбостратные слои углерода, укладываемые в кристаллиты, а последние образуют сажевые частицы. В вакууме или в атмосфере инертного газа зародыши оболочек могут взаимодействовать друг с другом, образуя замкнутую сферическую поверхность молекулы фуллерена.

Смесь фуллеренов извлекают из сажи экстракцией неполярными органическими растворителями (бензолом, толуолом, гексаном), причем образующийся экстракт можно разделить на индивидуальные фуллерены с различной молекулярной массой с помощью хроматографии. Разные фуллерены дают растворы различной окраски, что позволяет анализировать их спектральными методами.

Фуллерены могут вступать в химические реакции, аналогичные реакциям ароматических соединений и кристаллического графита.

### ***Пиролитический углерод***

Пироуглерод - пленки углерода, образующиеся на нагретых поверхностях в результате термодеструкции углеродсодержащих веществ. Процесс образования пироуглерода можно рассматривать как кристаллизацию из газовой фазы на твердой поверхности (подложке). Элементарные стадии процесса - образование зародышей на поверхности и их рост. В процессе роста атомы углерода из газовой фазы взаимодействуют с углеродом зародышей, образуя плотную массу. Этот процесс осуществляется через так называемый конус роста, вершина которого расположена на подложке, а ось направлена перпендикулярно ее поверхности. Постепенно расширяясь, основания конусов заполняют всю поверхность подложки, и в дальнейшем конусы превращаются в цилиндры (столбчатый тип структуры). Внутри таких кристаллитов (рис. 1.6) слои углеродных атомов могут образовывать либо турбостратную, либо графитоподобную структуру в зависимости от температуры процесса. При  $t \approx 1700$  °С получается двумерно упорядоченный пироуглерод, при  $t > 1800$  °С образуется упорядоченный трехмерно пирографит. Размер кристаллита определяется числом зародышей, а оно тем больше, чем выше температура, соответственно при более высокой температуре кристаллиты мельче.



**Рис. 1.6. Образование пленки пироуглерода на поверхности подложки**

В процессе разложения газообразного углеводорода образуются термодинамически устойчивые при этих температурах водород и углерод, как и в реакции сажеобразования. Экспериментально установлено, что газообразный водород значительно тормозит накопление пироуглерода, поэтому при достаточно большой поверхности осаждения свойства пироуглерода могут меняться по ее длине за счет повышения концентрации  $H_2$  в реакционной массе.

Образование пироуглерода на твердой поверхности происходит одновременно с сажеобразованием, протекающим в объеме газовой фазы. Эти реакции протекают параллельно и являются конкурирующими. Фактически селективность процесса определяется концентрацией углеводорода в газе. Существует некоторая пороговая концентрация (~3-15 об.%), выше которой выход пироуглерода снижается, и возрастает выход сажи. Значение этой концентрации снижается с уменьшением поверхности отложения пироуглерода, увеличением времени пребывания реагента и реакционного объема. В данном случае речь идет о соотношении доли образующихся зародышей сажи в объеме и зародышей кристаллитов на поверхности осаждения.

Структура турбостратного низкотемпературного пироуглерода может быть приведена к графитоподобной за счет дополнительной термообработки. При нагревании пироуглерода до 2500 °С и выше он переходит в пирографит.

### ***Эпитаксиальный синтез алмаза***

В области давлений, близких к атмосферному, фаза алмаза термодинамически менее устойчива, чем фаза графита. Однако существует возможность получать алмаз в условиях его термодинамической неустойчивости, синтезируя алмаз из газовой фазы. Этот процесс идет в соответствии с правилом ступеней Оствальда, когда возможен ряд превращений от неустойчивого состояния (углерод газовой фазы) к наиболее устойчивому (графит) через промежуточные (в частности, алмаз). На одной из этих ступеней процесс может быть остановлен. Для направления его в сторону алмаза поступают следующим образом. Проводят пиролиз углеводородного газа (ацетилен, метан и др.) в реакционном сосуде, в котором имеется подложка - кристаллы алмаза. На гранях такого кристалла избыток атомов углерода из газовой фазы выделяется в твердую, «ориентируясь» на уже имеющуюся кристаллическую решетку подложки. Это так называемый эпитаксиальный синтез вещества. Синтез метастабильной фазы должен проводиться при точном соблюдении условий процесса. Если скорость выделения углерода в результате пиролиза будет слишком велика, то энергетическая выгода от образования более стабильного графита будет превышать ориентирующее действие кристаллической решетки, поверхность алмаза будет покрыта слоем графита, и образование алмаза прекратится. Таким образом можно получить не более 10 алмазных слоев. Процесс алмазообразования может быть возобновлен после удаления графита с подложки путем «сравливания» его водородом. Несколько

циклов обработки алмазной подложки углеводородным газом и водородом позволяют практически удвоить ее массу.

### 1.1.5. Синтез углерода из конденсированной фазы

При обсуждении синтеза углерода из газовой фазы речь шла о формировании упорядоченных структур из полностью неструктурированной системы. Однако при высоких температурах газофазного синтеза процесс формирования кристаллитов проследить практически невозможно. Лучше изучено это явление на примере жидкофазного синтеза углеродистых тел в связи с тем, что он идет при более низких температурах за более длительное время. В принципе не исключено, что возможно образование графитоподобных структур на основе углеводородного сырья легких фракций нефти, но практически используют тяжелые остатки нефтеперегонки или угле- и нефтепереработки, содержащие высокоуглеродистые соединения.

Однако с тем, чтобы не нарушать общности рассуждений, допустим, что мы исходим из сырья, содержащего, в основном, насыщенные легкие углеводороды в жидком состоянии. В легких фракциях нефти содержатся преимущественно парафиновые, нафтеновые и моноциклические ароматические углеводороды, в которых атомы С находятся в состоянии  $sp^2$  и  $sp^3$ -гибридизации.

Для перевода этих атомов в состояние преимущественно  $sp^3$ -гибридизации, характерной для графита, необходимо проводить дегидроциклизацию углеводородов легких фракций. Этот процесс осуществляют в области термодинамической стабильности ароматических углеводородов. Если рассмотреть соотношение свободных энергий образования парафинов, нафтенов и аренов при различных температурах, то при  $T < 400$  К ряд устойчивости будет таким (рис. 1):

парафины  $\rightarrow$  нафтены  $\rightarrow$  арены,

а при  $T > 600$  К он изменится на противоположный:

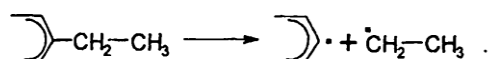
парафины  $\leftarrow$  нафтены  $\leftarrow$  арены.

В высокотемпературной области термодинамически более устойчивы высококонденсированные арены, состоящие из нескольких ароматических колец и имеющие общую делокализованную электронную систему. Такие конденсированные ароматические углеводороды можно рассматривать как зародыши графитоподобных плоскостей. Сам процесс образования плоских конденсированных молекул из изолированных ароматических колец, по-видимому, представляет собой, как и при синтезе углерода из газовой фазы, цепной радикальный процесс, протекающий через промежуточное образование углеводородных радикалов с высокой степенью делокализации неспаренного электрона с их последующей конденсацией.

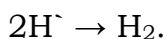
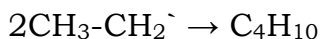
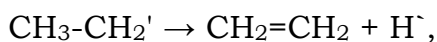
## Синтез углерода из пеков

В реальных условиях угле- и нефтепереработки атомы водорода в ядре конденсированного ароматического соединения замещены на алифатические, часто гетероатомные радикалы. Кроме того, макромолекула может содержать значительную долю нафтеновых циклов. Сложная смесь подобных соединений образует нефтяные и каменноугольные пеки, служащие сырьем для получения углерода из жидкой фазы.

Процесс синтеза углерода из пеков происходит при температурах, превышающих 350-360 °С, когда начинаются процессы термической деструкции неароматической части молекул по связям С-С. В результате этих реакций происходит образование легких углеводородных радикалов и тяжелых ароматических макрорадикалов с высокой степенью делокализации электронов, например:



Легкие радикалы неустойчивы и стабилизируются с образованием олефинов или олигомеризуются:



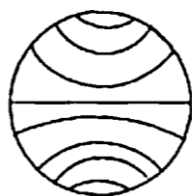
Легкие углеводородные соединения удаляются из реакционной массы вследствие их испарения (летучие вещества). Тяжелые макрорадикалы, теряющие водород, конденсируются по описанным выше реакциям. В результате линейные размеры плоскостей увеличиваются, а средняя молекулярная масса полимера возрастает.

При достижении макромолекулами определенных размеров вандерваальсовыми силами они начинают собираться в пакеты, подобные кристаллитам сажи и пироуглерода, но находящиеся в жидком состоянии. Следовательно, в данном случае речь идет о возникновении двухмерной упорядоченности атомов углерода в жидкой фазе и перехода вещества в некоторое промежуточное между аморфным и кристаллическим состояние. Такое состояние было названо мезофазой (мезос - промежуточный).

Мезофазное состояние может быть поставлено в соответствие жидкокристаллическому состоянию, впервые обнаруженному при изучении плавления полимеров, а также ряда органических кристаллов. При их плавлении неупорядоченная жидкость с нулевым дальним порядком образуется не сразу. Сначала при достижении определенной температуры кристалл приобретает текучесть, но порядок в расположении молекул сохраняется, формируя термотропную жидкокристаллическую фазу.

Он может быть одномерным, и тогда говорят о нематических жидких кристаллах, или двухмерным - смектические жидкие кристаллы. Мезофаза, очевидно, относится к группе нематических кристаллов. В подавляющем большинстве случаев мезофаза не составляет всю массу расплава, ей сопутствует неупорядоченная часть жидкости, сохраняющая аморфную фазу. Это сближает расплав пека с лиотропными жидкими кристаллами полимеров, которые образуются при растворении последних в низкомолекулярных растворителях.

Образующий зародыш мезофазы пакет плоских молекул ассоциируется с другими подобными частицами, причем ассоциация за счет межмолекулярных сил сопровождается химическими реакциями их связывания. Эти реакции могут приводить или к расширению конденсированной ароматической системы слоя, или связывать пакеты между собой алифатическими цепочками, образуя ориентированную систему пакетов. Системы пакетов приобретают наиболее выгодную энергетически шарообразную форму. При этом слои пакетов изгибаются таким образом, что их края занимают положение, нормальное к сферической поверхности частицы (рис 1.7).



Такая частица, находясь в среде аморфной фазы, оказывается окруженной сольватной оболочкой из более легких молекул. Создается коллоидная система, в которой роль дисперсной фазы играет сложная структурная единица сольватированной частицы мезофазы, а дисперсионная среда образована аморфной вязкой жидкостью. В результате первоначально стабильная жидкая гомогенная среда переходит в метастабильное гетерогенное состояние. Соответственно, как и все метастабильные коллоидные системы, она стремится уменьшить свою свободную энергию, снижая поверхность контакта фаз. Происходит коалесценция отдельных частиц мезофазы и их укрупнение.

Этот процесс сопровождается описанными ранее реакциями конденсации макрорадикалов, а также достраиванием плоскостей за счет присоединения к ним атомов углерода из аморфной фазы. В результате частицы мезофазы иногда включают большую часть углерода жидкой фазы, а сами мезофазные образования укрупняются, при этом их диаметр может достигать 1 мм.

За ростом мезофазы можно следить, используя анизотропию ее свойств. Она, как и прочие жидкие кристаллы, обнаруживает оптическую анизотропию, поэтому ее частицы видны в поляризованном свете, прозрачном для аморфных тел, а наличие пакетов плоскопараллельных слоев макромолекул позволяет изучать строение частиц мезофазы с привлечением

рентгенографии. При этом установлено, что межслоевое расстояние в частицах близко к  $d_{002}$  в турбостратных кристаллитах сажи и пироуглерода.

По мере укрупнения макромолекул за счет реакций конденсации растет температура затвердевания всей системы, и при достижении примерно 500 °С реакционная масса переходит в неплавкое состояние, и дальнейшие превращения осуществляются в твердой фазе углеродистого тела, называемого коксом.

Твердофазные процессы синтеза углеродистых тел по своему химизму и общей направленности следует рассматривать как естественное продолжение жидкофазных реакций термодеструкции, конденсации и упорядочения надмолекулярных структур. Однако, если деструкция и конденсация, обусловленные разрывом и возникновением химических связей углерод-углерод и углерод-гетероатом, достаточно безразличны к фазовому состоянию реакционной массы, то упорядочение структуры твердого тела сильно затруднено по сравнению с жидкофазной системой. В связи с этим, возможность образования тел с графитоподобной структурой практически полностью определяется процессами, завершающимися на предыдущей стадии, прежде всего мезофазными.

Возможность формирования обширных графитоподобных областей фактически определяется количеством и размером частиц мезофазы. Чем их больше и они крупнее, тем более обширны области взаимно ориентированных кристаллитов, создающих видимую неоднородность углеродистого тела, так называемую текстуру материала. Последняя может быть обнаружена иногда даже невооруженным глазом, видна в оптический микроскоп и количественно характеризуется по данным рентгеноструктурного анализа. Наличие развитой текстуры говорит о высокой анизотропии полученного материала, а отсутствие - о его изотропности.

Изотропные материалы могут давать графитоподобную кристаллическую решетку только в весьма жестких условиях высоких температур и давлений, которые технологически часто неоправданны. Поэтому, когда задачей ставится получение искусственного графита, прежде всего выбирают сырьевые материалы, способные образовывать в расплаве упорядоченные структуры, и обеспечивают температуру и продолжительность процесса, необходимые для их наиболее полного формирования.

Для того, чтобы сформулировать требования, предъявляемые к сырью для получения графитирующегося анизотропного материала, вернемся к образованию и росту частиц мезофазы. Первоначально в жидкой фазе возникает некоторое количество ее зародышей, которые служат центрами роста мезофазы за счет вовлечения в частицу молекул неупорядоченной жидкости. Отсюда следует, что число зародышей должно быть изначально ограниченным, так как в противном случае быстро возникнет много центров роста мезофазных частиц, которые окажутся слишком мелкими для

формирования крупных областей анизотропии. После затвердевания мезофазы в виде множества микрошариков фактически получается изотропный материал. При избытке зародышей в предельном случае мезофаза может не обнаружиться совсем.

В качестве зародышей мезофазы в пеках различного происхождения чаще всего выступают фракции, нерастворимые в органических растворителях (карбоиды). Это высокомолекулярные вещества с высоким содержанием конденсированных ароматических колец, ассоциированные в кристаллитоподобные структуры. Следовательно, для получения высокоориентированных материалов нужно использовать пеки, не содержащие карбоидов, или удалять их. В то же время пеки не должны содержать большого количества легких углеводородов, так как при нагревании такой смеси вязкость жидкой фазы будет слишком низкой, и частицы мезофазы окажутся нестабильными, легко разрушающимися при взаимодействии с легкоподвижной дисперсионной средой.

Температурный режим процесса и продолжительность существования мезофазы должны обеспечивать возможность вовлечения максимального количества изотропной фазы в частицы мезофазы.

При соблюдении указанных условий кокс приобретает анизотропию свойств и соответствующую текстуру. Как правило, микроскопическое исследование анизотропных коксов обнаруживает их линейно-протяженную (струйчатую) структуру, а изотропные коксы содержат сферические образования (глобулы) с неразличимой микроструктурой - сферолитовые коксы.

Как изотропные, так и анизотропные коксы построены из двумерно упорядоченных кристаллитов, сложенных из турбостратного углерода, и неупорядоченных атомов (аморфного углерода), входящих в боковые цепочки, связанные с кристаллитами. В веществе коксов содержится и заметное количество гетероатомов. Соотношение между двумя формами углерода в коксах различно. Изотропные коксы содержат больше аморфного углерода и меньше кристаллитов, в анизотропных кристаллитов намного больше и сами они заметно крупнее. Очевидно, это различие носит количественный, а не качественный характер.

При повышении температуры с 500 примерно до 1100 °С в коксах продолжают процессы удаления гетероатомов и боковых углеродных цепочек, за счет их потери объем и масса твердого тела снижаются. Происходит его усадка, развиваются процессы порообразования. Если скорость нагрева будет слишком высока, возникающие в коксе напряжения разрывают его материал с образованием трещин и повреждением изделия.

Потеря гетероатомов, а затем и почти всего водорода завершается при температурах порядка 800-900 °С и выше. Полученный в этих условиях материал состоит, главным образом, из углерода и называется карбонизо-

ванными. Иногда только этот материал называют коксом, а твердое тело, полученное при 500-600 °С, полукоксом. Такая терминология, в основном, используется в технологии твердых горючих ископаемых, когда термин «полукокс» применяют для твердого целевого продукта процесса полукоксования, а «кокс» относится только к металлургическому коксу - твердому остатку процесса коксования, обладающему определенными свойствами. В дальнейшем при обсуждении процессов, связанных с технологией углеграфитовых материалов, мы будем пользоваться термином «кокс».

При повышении температуры выше 1200 °С в веществе кокса начинается перестройка пространственного расположения углеродных атомов, практически не связанная с потерей массы твердого тела. То есть, в данном случае, по-видимому, следует говорить о перемещении углеродных атомов, не входящих в слои гексагонов. Эти перемещения становятся достаточно интенсивными при 1600-1800 °С. Отдельные атомы аморфного углерода достраивают гексагоны образующих кристаллит слоев, одновременно последние приобретают взаимную азимутальную упорядоченность и сближаются.

Достраивание слоев кристаллитов сводится не столько к механическому росту их размеров подобно кристаллизации металлов, сколько к ликвидации дефектов решетки кристаллитов. Сформировавшиеся таким образом области со структурой почти идеальной кристаллической решетки могут оказаться достаточно обширными и взаимно ориентированными, если исходный кокс изначально обладал развитой текстурой, образованной крупными кристаллитами, и низкой долей аморфной фазы. Коксы, отвечающие этим характеристикам, при температуре 1800-2000 °С приобретают структуру совершенного графита и называются графитирующимися. Коксы, образованные мелкими кристаллитами с прочными поперечными связями между ними, и с высокой долей аморфной фазы не приобретают трехмерной упорядоченности даже при 3000 °С. Такие материалы принято считать неграфитирующимися.

По данным рентгеноструктурного анализа можно оценить общую степень графитации ( $\gamma$ ) образца материала, т.е. долю атомов С, находящихся в трехмерно упорядоченном состоянии, а также соотношение между долями плоскостей кристаллитов, находящихся в турбостратном ( $p$ ) и графитоподобном состоянии ( $1-p$ ):



$$\gamma = \frac{0,3440 - d_{002}}{0,3440 - 0,3354}$$

и

$$d_{002} = 0,3440 - 0,0086(1 - p) - 0,0064p(1 - p),$$

где  $0 \leq \gamma \leq 1$ ,  $0 \leq p \leq 1$ ;

$d_{002}$  - среднее межплоскостное расстояние в образце материала, нм;

0,3440 - среднее межплоскостное расстояние турбостратного углерода, нм;

0,3354 - среднее межплоскостное расстояние идеального кристалла графита, нм.

Взаимосвязь степени графитации и размеров кристаллита ярко выражена, но не линейна.

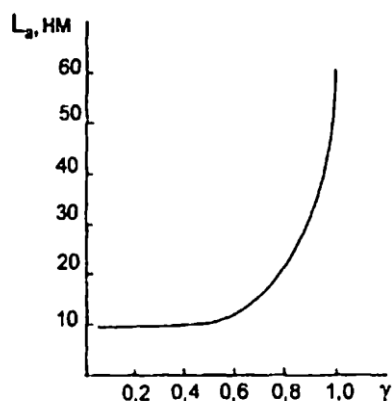


Рис. 1.8. Зависимость среднего диаметра кристаллита от степени графитации

Из рис. 1.8 видно, что до степени графитации 0,5-0,6 размер кристаллита практически не меняется, а затем быстро нарастает. Это значит, что с ростом степени графитации сначала происходит устранение дефектов внутри кристаллитов без изменения их линейных размеров. После образования графитоподобной структуры пакетов они начинают объединяться в более обширные формирования, на порядки превышающие свои размеры по сравнению с первоначальными.

Такая картина характерна для хорошо графитирующихся материалов, графитация которых происходит как непрерывное совершенствование и расширение участков графитоподобной структуры за счет практически полного исчерпания аморфной фазы. Эта разновидность графитации названа гомогенной. В трудно графитирующихся телах вследствие малых размеров кристаллитов, жестко фиксированных поперечными связями аморфной фазы, не удастся изменить взаимную ориентацию областей упорядоченности с их последующим слиянием. Совершенствование кристаллической решетки происходит только в границах участков турбостратного углерода почти без увеличения их линейных размеров. Соответственно, значительные количества

аморфной фазы сохраняются в веществе наряду с графитированными кристаллитами даже при температурах порядка 3000 °С. Этот вид графитации носит название гетерогенной.

Таким образом, в интервале температур 2000-3000 °С внутри кристаллитов образуется графитоподобная упорядоченность слоев как в графитирующихся, так и в неграфитирующихся материалах, а доля аморфной фазы снижается до минимума для каждого материала. Как и в случае карбонизации, различие в их структурах носит количественный характер, и граница между ними размыта. Графитированный материал - искусственный графит - по своим физическим свойствам и структуре почти не отличается от природных образцов.

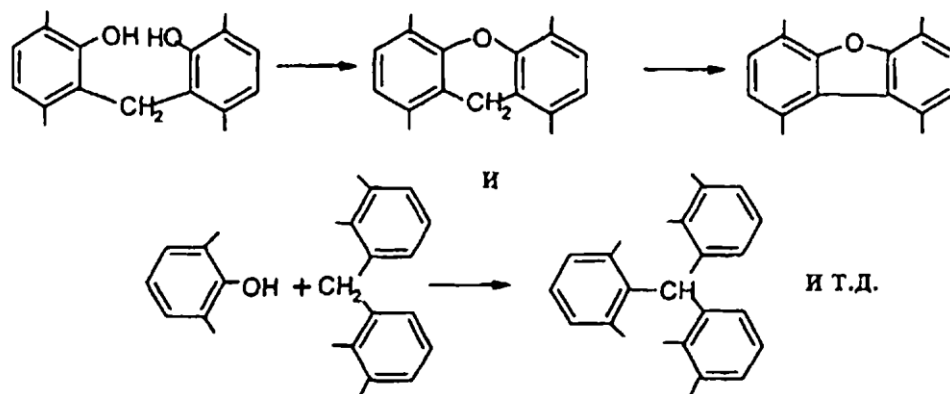
### ***Карбонизация неплавкого сырья***

При термообработке углеродсодержащего сырья, включающей стадию мезофазных превращений в жидкой фазе, формируется карбонизованный материал, который может быть изотропным или анизотропным в зависимости от условий процесса и выбора исходного вещества. Возможность образования изотропного материала оказывается заметно суженной, если исходное вещество не образует подвижной фазы при его нагревании во всем интервале температур карбонизации, т.е. оно является неплавким. Особенности карбонизации неплавкого сырья будут рассмотрены на примере достаточно хорошо изученных процессов получения стеклоуглерода и углеродных волокон из полимерных соединений.

### ***Стеклоуглерод***

Стеклоуглерод - углеродный материал, отличающийся высокой прочностью, и практически газонепроницаемый. Кроме того, он химически инертен, особенно в восстановительной атмосфере. Стеклоуглерод хрупок, обладает почти бездефектной внешней поверхностью, чем напоминает неорганическое стекло. Стеклоуглерод - продукт термической переработки сетчатых полимеров, в первую очередь фенолформальдегидной смолы, а также целлюлозы. Это вещества, структура которых не содержит графитоподобных элементов, но включает большое количество связей С-О и изолированных циклов.

Первой стадией получения изделия из стеклоуглерода является формование, а затем отверждение материала при  $t \leq 200$  °С, не связанное с его деструкцией. В ходе дальнейших превращений форма изделия практически не меняется. При термодеструкции, например, отвержденной фенолформальдегидной смолы происходят реакции дегидратации с замыканием циклов и значительным снижением содержания кислорода в материале при 300-400 °С.



В газообразных продуктах деструкции обнаружены легкие углеводороды, оксид углерода и пары воды.

Выше 600 °С происходит, по-видимому, раскрытие фурановых циклов и последующая ароматизация. Рост гексагональных слоев происходит непрерывно с 700 до 3000 °С, сопровождаясь реакциями дегидрирования. Рентгенография стеклоуглерода показывает, что размеры образующихся турбостратных кристаллитов крайне малы, и очень велика доля аморфного углерода, атомы которого находятся в  $sp$ ,  $sp^2$  и  $sp^3$  состояниях.

Структура стеклоуглерода представляет собой клубок беспорядочно переплетенных углеродных лент, состоящих из микрокристаллитов, сшитых углеродными связями различной кратности. Эта структура, унаследованная от исходного полимера, не поддается графитации даже при 3000 °С с длительной выдержкой.

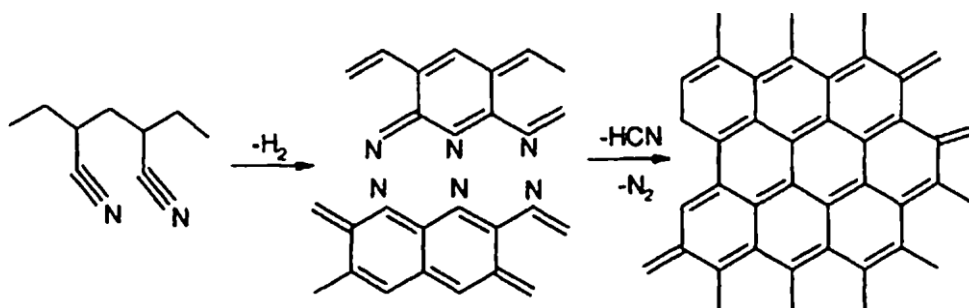
### **Углеродные волокна**

Углеродные волокна первоначально получали по принципам, аналогичным применяемым при синтезе стеклоуглерода. Наиболее распространенным способом и сейчас является пиролиз и последующая высокотемпературная обработка полимерных волокон. В последнее время разработаны методы получения углеродных волокон из более дешевого пекового сырья. В обоих случаях волокнистую форму изделию придают на стадии предварительной обработки, а при пиролизе эта форма уже не изменяется.

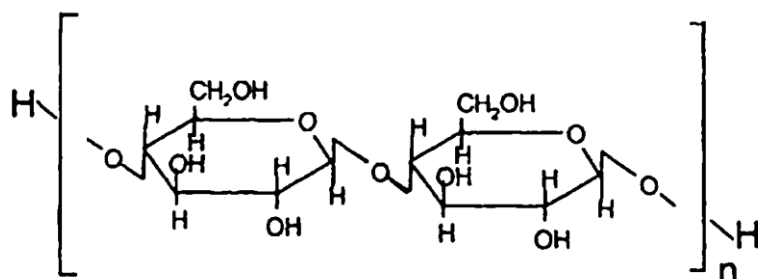
Волокна из полимерных материалов получают путем выдавливания через отверстия фильеры с вытяжкой, при этом отдельные структурные элементы полимера, первоначально имеющие, как правило, спиральную или глобулярную форму, приобретают форму фибрилл - нитевидных образований, длина которых на порядок и более превышает их диаметр. Следующей стадией является стабилизация волокна, обычно окислительная, сводящаяся к приданию ему неплавкости при последующей обработке. Понятно, что при этом формирование структуры твердого углеродистого тела происходит в твердой фазе, и возможности ее приближения к идеальной графитовой ограничиваются, как и в случае стеклоуглерода.

Наиболее часто используемое полимерное сырье для получения углеродных волокон - полиакрилонитрил (ПАН) и гидратцеллюлоза (ГЦ). Основное отличие между ними - наличие кислородных атомов в основной цепи полимера ГЦ. Это осложняет создание непрерывной ароматизированной структуры карбонизованного материала и, соответственно, последующую графитацию.

Упрощенная схема карбонизации макромолекулы ПАН может быть представлена следующим образом:



В данном случае формирование упорядоченной графитоподобной сетки происходит достаточно легко. Более сложные процессы карбонизации ГЦ-волокна не позволяют создать однозначную схему последовательных реакций удаления неуглеродных атомов целлюлозы. В общем, из исходной макромолекулы



образуется высокоуглеродистый остаток, сохраняющий форму волокна, и набор газообразных и жидких продуктов деструкции сложного состава.

Карбонизация ПАН- и ГЦ-волокон происходит в интервале температур 400-900 °С, графитация - 1800-2500 °С. Как и следовало ожидать, лучшая графитируемость наблюдается у волокон, полученных на основе ПАН.

Пековые волокна бывают двух типов - изотропные и анизотропные. Если схема получения изотропных волокон фактически не отличается от например, ПАН и сводится к стадиям вытяжки, стабилизации, карбонизации и графитации, то сырье для анизотропных волокон требует предварительной обработки. Изотропные волокна при карбонизации и графитации, как и другие изотропные углеграфитовые материалы, плохо графитируются, их фибриллы составлены микрокристаллитами турбостратного углерода. При получении анизотропных волокон сначала, синтезируют мезофазный пек с высоким содержанием анизотропной фазы и только из него формируют волокна.

Фибриллы таких волокон представляют собой вытянутые в длину, хорошо взаимно ориентированные турбостратные слои атомов углерода, образующие вытянутые области (рис. 1.9). Подобные структуры создаются при вытягивании волокна из расплава пека.

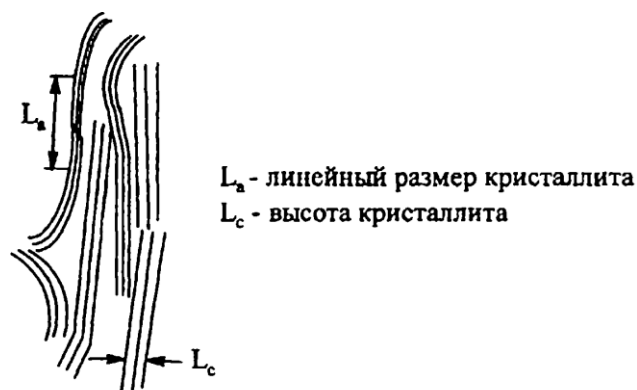


Рис. 1.9. Структура пекового волокна

Мезофаза пека формируется при предварительном нагревании его до 360-380 °С в жидкой фазе. Затем она может концентрироваться, и из нее вытягивают волокна. Они стабилизируются при 400 °С в окислительной среде с тем, чтобы при условиях карбонизации материал не плавился.

Анизотропные пековые волокна хорошо графитируются, фибриллы графитированного материала построены из кристаллитов, имеющих структуру графитовой решетки, которые соединены короткими цепочками неупорядоченного углерода. Последние придают волокну упругость и эластичность наряду с высокой прочностью.

Из изложенного следует, что твердофазный синтез углерода из природных или искусственных полимеров может приводить к структурам, способным или неспособным к графитации. Графитируемость материала при этом целиком обусловлена строением исходного полимера и степенью упорядоченности его структуры. Как и в случае пековых коксов, после затвердевания исходного вещества термообработка материала не приводит к образованию обширных областей упорядоченности и развитой текстуры.

### ***Углеродные материалы***

До сих пор мы рассматривали получение углеродных материалов путем карбонизации и графитации одного вида сырья. Так было в случае углеродных волокон, сажи и др. Чаще, однако, используют другую технологию углеродных материалов. Она включает смешение измельченной твердой фазы (наполнителя) с находящимся в вязкопластичном состоянии связующим, придание получающейся смеси нужной формы и последующую термообработку. Принципиально при обжиге и графитации такого изделия протекают процессы, близкие к рассмотренным выше, однако имеют место и некоторые особенности, связанные с взаимодействием наполнителя и связующего.

В качестве наполнителей применяют достаточно большой набор твердых углеродистых веществ: каменноугольные, нефтяные и сланцевые коксы, термообработанный антрацит, сажу и т.д. Выбор связующего намного более ограничен, это, как правило, нефтяные и каменноугольные пеки. В композиции наполнитель-связующее применяется твердая фаза, уже прошедшая стадию карбонизации. В связи с этим процесс получения углеродного материала на ее основе есть процесс карбонизации связующего в присутствии порошка наполнителя. В этом случае выход кокса из пека повышается, что связано с фиксацией поверхностью наполнителя части легких радикалов, образующихся при термодеструкции связующего. Без наполнителя такие радикалы удаляются в составе летучих. В результате карбонизации должно образовываться твердое тело, частицы наполнителя в котором прочно связаны прослойками кокса, образовавшегося из связующего. Для того, чтобы эта связь оказалась достаточно прочной, следует соблюдать ряд условий, касающихся как свойств наполнителя и связующего, так и способа подготовки исходной смеси.

Общие соображения говорят о том, что коксовая прослойка связующего должна обладать максимальной поверхностью контакта с коксом наполнителя, а вещество прослойки должно быть плотным, с минимальной пористостью. Этим требованиям отвечают связующие, в жидком состоянии хорошо смачивающие поверхность частиц наполнителя, а также выделяющие при своем термическом разложении, по возможности, мало летучих веществ, что уменьшает пористость твердого тела.

В нефтяных и каменноугольных пеках имеются группы веществ, которые хорошо смачивают поверхность наполнителей. Другая группа веществ в пеках ответственна за прочностные свойства образующегося кокса прослойки. Эти группы выделяются из пеков с помощью экстракции органическими растворителями. В качестве селективных растворителей, как правило, применяют гептан (петролейный эфир), бензол (толуол), пиридин (хинолин). Часть пека, растворимая в низкомолекулярных парафинах названа  $\gamma$ -фракцией (мальтены), в ароматических углеводородах -  $\beta$ -фракцией (асфальтены). Нерастворимая в них  $\alpha$ -фракция делится на  $\alpha_2$  (карбены), растворимую в гетероциклических аминах, и  $\alpha_1$  (карбоиды), остающиеся в твердой фазе.

Химическая природа веществ, входящих в эти фракции, почти одинакова, но они отличаются по средней молекулярной массе (у мальтенов она минимальна) и степени ароматичности (максимальна у карбоидов). Мальтены, наиболее легкоплавкие и образующие маловязкий расплав, обеспечивают смачивающие свойства связующего. Высокоуглеродистые карбоиды выделяют мало летучих веществ (дают высокий коксовый остаток) и определяют прочностные свойства пека.

Асфальтены являются основным компонентом, образующим мезофазу.

Существуют некоторые пределы приемлемого содержания каждой фракции в пеке: избыток  $\gamma$ -фракции приводит к потере формы изделия при обжиге из-за высокой текучести мальтенов, а также к неравномерному распределению связующего в массе; избыток  $\alpha$ -фракции ухудшает условия формирования мезофазы, что не позволяет получить анизотропный кокс и графитирующийся материал.

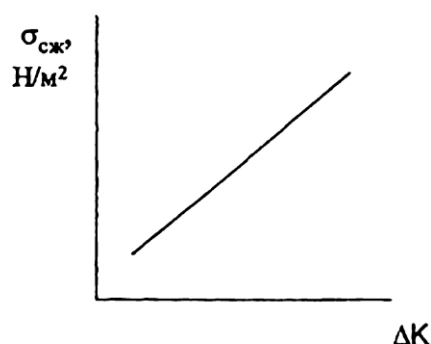
Опыт показывает, что для получения прочного материала необходимо наличие лиофильных (смачиваемых) и лиофобных (несмачиваемых) участков поверхности частиц наполнителя. Леофильные участки обеспечивают контакт поверхности со связующим, лиофобные - взаимный контакт твердых частиц. Соотношение смачиваемых и несмачиваемых поверхностей должно быть близко к 0,3-0,5, но может изменяться для конкретного материала. Как лиофильность, так и лиофобность поверхности могут быть изменены при ее обработке растворителями, газообразными реагентами или в результате термообработки.

Прочность спекания характеризуется критерием спекаемости  $\Delta K$  (величина всегда положительная), который отражает свойства пека и поверхности наполнителя:

$$\Delta K = \frac{K_H - K_0}{K_0} \cdot 100\%$$

где  $K_H$  - коксовый остаток пека в присутствии наполнителя, г;  
 $K_0$  - коксовый остаток пека без наполнителя, г.

Существует связь между прочностью углеграфитового материала (пределом прочности материала на сжатие  $\sigma_{сж.}$ ) и критерием спекаемости. Для данного наполнителя эта связь линейна (рис. 1.10), а тангенс угла наклона прямой зависит от природы наполнителя.



**Рис. 1.10. Зависимость предела прочности на сжатие углеродного материала от критерия спекаемости**

В процессе подготовки наполнителя он подвергается прокатке при температурах 1100-1300 °С, поэтому при обжиге его композиции со свя-

зующим структура вещества наполнителя до этих температур практически не меняется, тогда как вещество связующего проходит все стадии, связанные с процессом карбонизации. Следует заметить, что мезофазные превращения в жидкой фазе в присутствии заметных количеств твердых частиц отличаются от термодеструкции собственно пеков. Как и в присутствии избытка  $\alpha$ -фракции, сферы мезофазы почти не образуются. Макромолекулы поликонденсированных ароматических соединений ориентируются относительно турбостратной кристаллической решетки наполнителя, наращивая ее. В связи с этим в присутствии высокоупорядоченных наполнителей, например анизотропного игольчатого кокса, образуется анизотропный кокс из связующего. Изотропные наполнители снижают степень упорядоченности структуры кокса, образованного связующим. Следовательно, наблюдаются аналогии с процессом наращивания слоев углерода с алмазной структурой при его эпитаксиальном синтезе.

При повышении температуры карбонизованный продукт спекания связующего с наполнителем претерпевает изменения, аналогичные происходящим при графитации других углеродистых веществ. Возможности совершенствования структуры спекшегося материала обусловлены свойствами и связующего, и наполнителя.

### ***Рекристаллизованный графит***

Практически прочность получающихся искусственных графитов ограничена прочностью графитированного кокса из связующего. Она, как правило, определяется долей пор в материале кокса. Плотность его оказывается ниже, чем у природного графита, в основном, за счет образования пор при выделении летучих веществ и усадке материала. Отчасти влияние эффекта порообразования может быть устранено за счет пропитки карбонизованного материала, например, низковязким пеком с последующим обжигом. Такой процесс повторяется до достижения постоянной массы изделия. Более эффективно уплотнение пироуглеродом, осаждающимся из газовой фазы. Это позволяет повысить плотность и прочность материала, но не даст возможности улучшить собственно кристаллическую структуру искусственного графита до почти идеальной гексагональной упаковки естественного.

Эту задачу удалось решить, используя явление ползучести графита под действием механической нагрузки при высоких температурах (метод термомеханической обработки - ТМО). Добавки металлов-катализаторов (карбидообразователей) позволили ускорить процесс совершенствования структуры графита под давлением. Этот способ графитации был назван термомеханохимической обработкой (ТМХО).

Продукт графитации под давлением получил название рекристаллизованного графита.



Уплотнение материала за счет ползучести происходит благодаря пластической деформации отдельных элементов углеродного тела без нарушения его сплошности. Механизм ползучести включает разрыв периферийных связей С-С, которыми соединены между собой отдельные кристаллиты, и скольжение последних относительно друг друга с последующим восстановлением связей при новом положении кристаллитов, образующих укрупненные области упорядоченности.

В присутствии карбидообразующих элементов (Ti, Zr, Si, B, Mo, Ni) почти идеальная кристаллическая решетка искусственного графита образуется в некоторых случаях из одного порошка углеродистого материала в отсутствие связующего и за меньшее время, чем без катализатора. Каталитическая графитация протекает как жидкофазный процесс, в котором имеет место перекристаллизация аморфного углерода в графит через расплав в металле. Кроме того, происходит опережающая диффузия атомов металла в межкристаллитное пространство. Это, по-видимому, облегчает взаимную переориентацию кристаллитов и диффузию неупорядоченных атомов углерода в плоскость кристаллической решетки.

Принято считать, что перекристаллизация через расплав играет основную роль при формировании кристаллической структуры наиболее трудно графитирующихся веществ (например, стеклоуглерода), а опережающая диффузия облегчает графитацию тел с высокоупорядоченным расположением углеродных слоев и развитой текстурой. За счет действия повышенного давления и каталитического эффекта металла удается практически полностью ликвидировать в рекристаллизованном графите пористость и значительные дефекты решетки, доведя тем самым его плотность и прочность на сжатие почти до теоретических значений.

### ***Синтез алмаза из конденсированной фазы***

Процесс получения искусственного графита фактически сводится к изменению системы связей между атомами более или менее упорядоченного углерода под воздействием внешних факторов с образованием совершенной кристаллической гексагональной решетки. В связи с этим можно прогнозировать возможность искусственного формирования решетки алмазного типа.

Первоначально предпринимались попытки получения алмаза из графита с использованием высоких давлений, исходя из принципа Ле-Шателье (плотность алмаза  $3,51 \text{ г/см}^3$ , графита  $2,25 \text{ г/см}^3$ , поэтому реакция графит-алмаз идет с уменьшением мольного объема). Однако эти попытки оказались неудачными, и опыты возобновились только после создания фазовой диаграммы углерода, согласно которой равновесие графит-алмаз осуществляется в области давлений, превышающих  $1000 \text{ МПа}$ . При этом увеличение температуры процесса требует и возрастания давления синтеза.

Казалось бы, при умеренных температурах синтез алмаза возможен при более низких давлениях. Однако температуру процесса приходится повышать для увеличения скорости перестройки связей между атомами. Синтез алмазов с приемлемой скоростью оказался возможным при  $T > 1400 - 1500$  К и  $p \approx 1,5-6,0$  ГПа. Существуют фазовые равновесия с алмазом и для других углеродистых веществ, однако вследствие большей термодинамической устойчивости графита, они также дают графитовую фазу при структурных переходах.

Превращение графита в алмаз происходит путем полиморфного перехода «твердое-твердое» с изменением типа связи  $sp^2 - sp^3$ . Под действием высокого давления графит сжимается по оси, перпендикулярной слоям. Наблюдается их сдвигка и уменьшение расстояния между слоями. После этого плоские слои атомов углерода гофрируются, превращаясь в структуру алмаза с образованием связей между слоями.

Размеры получающихся кристаллов, как правило, существенно меньше, чем природных, и прямой связи между ними и условиями процесса пока не установлено. Можно предположить, что, как и в случае формирования графитовой фазы, эти размеры определяются числом зародышей кристалла, продолжительностью процесса и выбором температуры и давления. Например, при синтезе алмаза взрывом в условиях кратковременного резкого скачка температуры и давления образуется сажеобразная алмазная пыль с частицами микроскопических размеров.

Получение алмаза принципиально возможно не только из природного или искусственного графита, но и из углеродсодержащих веществ, таких как углеводороды (антрацен, нафталин), углеводы и др. Однако следует иметь в виду, что выбор сырья для получения алмазов играет определяющую роль в повышении их качества. Чем ближе структура исходного углеродистого тела к кристаллической решетке идеального графита, тем выше прочность и больше средний размер кристаллов синтезируемого алмаза.

Процесс получения алмаза до сих пор относительно слабо изучен, что не позволяет предсказывать в каждом конкретном случае количество и качество целевых продуктов.

Давление и температура синтеза могут быть заметно снижены путем применения катализаторов процесса. Как правило, это металлы переменной валентности - карбидообразователи и их сплавы (Mn, Cr, Ta, Ni, Mg-Cu, Mg-Sn, Al-Cu).

Каталитическое действие металла пытаются объяснить по аналогии с катализом графитации карбонизованных углеродистых веществ. Например, предполагается более высокая растворимость графита в расплаве металла, чем алмаза. Тогда даже ненасыщенный по графиту раствор будет пересыщен по алмазу, и последний выделится в твердую фазу. Иногда к объяснению

алмазообразования привлекают представления о промежуточном образовании карбидов, в которых атомы углерода оказываются в  $sp^3$ -гибридном состоянии, облегчающем формирование алмазной решетки. Эти гипотезы объясняют многие наблюдаемые при синтезе алмаза явления, но существуют и факты катализа, им противоречащие.

## 1.2. 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 общепризнано, 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.

### 1.2.1. Исходный растительный материал

Химический состав живых организмов, в частности растений, исключительно разнообразен. Хотя свыше 90 % сухой массы растений построено только из атомов углерода, водорода и кислорода, сами их соединения весьма многочисленны, входят в состав трудноразделимых смесей и часто плохо идентифицируются. По этой причине состав растительного материала характеризуют как групповой.

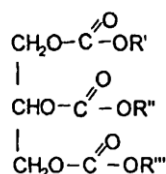
Для разделения множества органических соединений растений на группы пользуются тем же приемом, что и при установлении фракционного состава пеков, т.е. применяют экстракцию набором селективных растворителей. В результате образуется сравнительно небольшой набор групп химических соединений. Однако, если фракции пеков качественно мало отличались друг от друга, то различные группы веществ растительного происхождения содержат компоненты, химическая природа которых характерна для данной группы и отличается от других групп. Внутри каждой группы разделение компонентов затруднено тем, что они образуют непрерывный набор веществ различной молекулярной массы с близкими химическими свойствами.

Как основные группы веществ, составляющих растительные организмы, часто рассматривают липиды, углеводы, лигнин и белки.

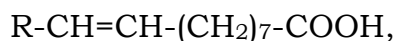
#### *Липиды*

Липиды - это вещества, растворимые в органических растворителях, в основном неполярных. Наиболее широко используются бензол, хлороформ, этанол, ацетон и их смеси. К этой группе относятся жиры, воски, смолы и др.

Жиры - сложные эфиры глицерина и высших жирных кислот с четным числом атомов углерода (C<sub>14</sub>-C<sub>24</sub>). Кислоты могут быть предельными и непредельными. Общая формула жиров:



Наиболее часто встречаются предельные кислоты линейного строения с 14-18 атомами углерода, для непредельных кислот характерна группировка

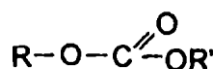


в которой радикал R также может содержать двойные связи.

В процессе углеобразования ненасыщенные кислоты вступают в реакции полимеризации, окисления и декарбоксилирования. Насыщенные кислоты

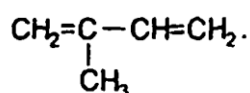
оказываются более устойчивыми и обнаруживаются в составе ТГИ в практически неизменном виде.

Воски - в основном, сложные эфиры высших монокарбоновых кислот (C<sub>24</sub>-C<sub>34</sub>) нормального строения и высших первичных одноатомных спиртов (C<sub>24</sub>-C<sub>34</sub>) нормального ряда:



Кроме того, в состав воска входят насыщенные углеводороды с нечетным числом атомов углерода (C<sub>25</sub>-C<sub>31</sub>). Воски и жиры относятся к простым липидам. Их аналоги - сложные липиды кутин и суберин - представляют собой соединения дикарбоновых и оксикислот со спиртами жирного ряда нормального строения. Эти вещества полимеризованы и растворяются в указанных растворителях только после их частичного разрушения. Соединения восков исключительно устойчивы и сохраняются в почти неизменном виде на достаточно глубоких стадиях углеобразования.

Смолы - соединения с так называемым полиизопреновым скелетом с общей формулой (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>)<sub>n</sub> разнообразной природы - спирты, альдегиды, кислоты и эфиры, построенные на основе фрагмента изопрена:

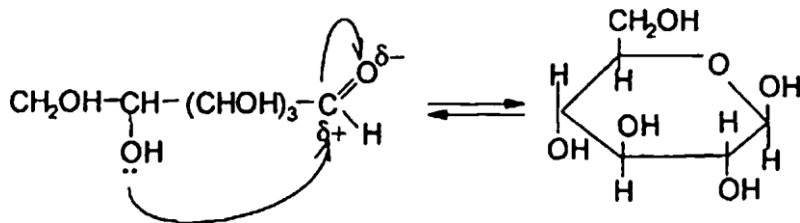


Углеводороды этого ряда называются терпенами и могут быть моно- олиго- и полимерными в зависимости от числа изопреноидных звеньев, составляющих их скелет. Терпены включают соединения с открытой цепью и содержащие углеродные циклы. Понятно, что разнообразные химические вещества смол относятся к группе липидов только по общей растворимости в неполярных растворителях и сравнительно низкой молекулярной массе, поэтому их часто выделяют в отдельную подгруппу липоидов.

Терпены относительно реакционноспособны и участвуют в процессах изомеризации, конденсации, окисления и др., давая в результате достаточно устойчивые ароматические структуры.

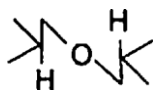
### **Углеводы**

Такое название связано с общей формулой углеводов C<sub>n</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>m</sub>, например, глюкоза C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>. Многие углеводы могут существовать в линейной и циклической формах:



Как и терпены, углеводы по числу таких фрагментов подразделяются на моно-, олиго- и полисахариды. Химические свойства и строение отдельных представителей этой группы достаточно близки. Отличия между ними объясняются, в основном, влиянием увеличения молекулярной массы, аналогичным изменению свойств искусственных полимеров по мере увеличения числа элементарных звеньев. Олигосахариды нестойки и растворимы в воде, поэтому они быстро удаляются из отмерших растительных остатков в ходе углеобразования. Полисахариды (прежде всего целлюлоза), как и в процессах получения ГЦ-волокна, вступают в реакции деструкции и конденсации с формированием твердого обуглероженного остатка.

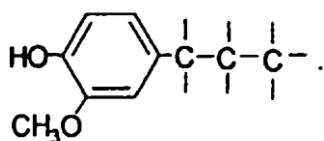
Структура целлюлозы как продукта конденсации моносахаридных фрагментов представляет собой цепочку шестичленных циклов, соединенных  $\alpha$ -гликозидными связями



и совпадает со структурой гидратцеллюлозы (разд. 1.1.5). Степень полимеризации превышает 10000. Цепочки макромолекул ориентированы параллельно друг другу и связаны водородными связями через гидроксильные группы, что обуславливает высокую механическую прочность целлюлозы и ее устойчивость к гидролизу.

### *Лигнин*

Лигнин, как и целлюлоза, - полимер, но на основе ароматических фрагментов, причем обладающий нерегулярным строением. Собственно, термин "лигнин" относится не к индивидуальному веществу, а к группе структурно родственных полимеров - полилигнолов. Полилигнолы различных растений построены из фрагментов фенилолпропана с различным числом метоксильных заместителей в ядре:

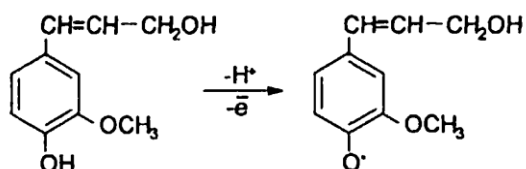


В тканях растений макромолекулы лигнина прочно связаны с целлюлозой, поэтому его можно выделить только с разрушением химических связей. В

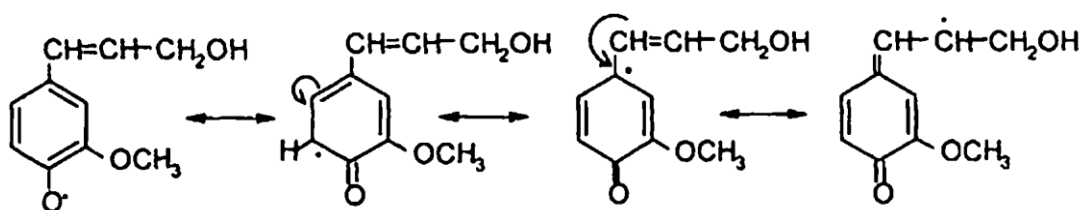
таким образом состав и свойства продукта меняются в зависимости от способов выделения. Эти способы делятся на две группы:

1) перевод целлюлозы в растворимые соединения гидролизом ее концентрированными кислотами с получением лигнина в виде нерастворимого остатка и 2) растворение лигнина селективным растворителем (диоксаном) с последующим переосаждением из экстракта.

Синтетический лигнин впервые был получен окислительной полимеризацией кониферилового спирта:



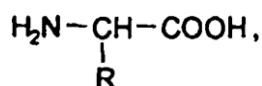
Образующийся радикал способен существовать еще в трех мезомерных формах хиноидной природы:



Рекомбинации подобных радикалов в различных сочетаниях приводят к образованию синтетического лигнина. Следует заметить, что эти продукты носят фенольный характер, а потому придают лигнину заметную окисляемость. С другой стороны, его макромолекулы сильно ароматизированы и в восстановительной атмосфере способны к образованию обширных ароматических структур.

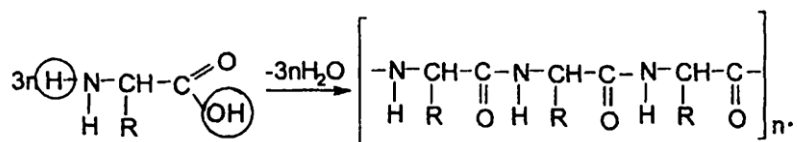
### Белки

Белки - природные высокомолекулярные соединения, образованные путем поликонденсации α-аминокислот:

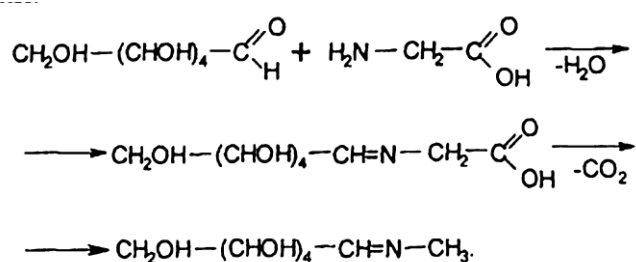


где R - остаток алифатического или ароматического углеводорода или гетероцикла, содержащий серу или азот. В построении природных белков участвуют 20 аминокислот из более чем двухсот, известных к настоящему времени.

Аминокислоты соединяются в белки посредством полипептидных связей:



Фрагменты цепочки за счет внутримолекулярной водородной связи располагаются в пространстве определенным образом, формируя по отношению к линейной макромолекуле надмолекулярную структуру. Последняя легко разрушается при  $t = 80-100\text{ }^\circ\text{C}$  или под действием мягких окислителей, кислот, щелочей без деструкции полипептидных связей. В результате белок необратимо денатурируется. Белки легко гидролизуются с образованием водорастворимых кислот или подвергаются глубокой деструкции с выделением газообразных азота или аммиака. Однако часть азота участвует в реакциях конденсации с углеводами, переходя в более стабильные соединения. Например, при конденсации аминокислот с альдегидами образуются меланоидины:



Подобные структурные единицы встречаются в ТГИ. Вероятно, часть содержащегося в них азота может иметь белковое происхождение, хотя более значительное количество вносится в горючие ископаемые извне за счет деятельности бактерий.

Рассмотренные нами вещества не исчерпывают все разнообразие химических соединений растительного мира. Важную роль в жизнедеятельности растений играют хиноны, каротиноиды, порфирины, флавоноиды. Они входят в состав пыльцы, цветов, хлорофилла, но доля их в общей растительной массе мала и не играет существенной роли в процессе углеобразования. Интерес к этим соединениям вызван, в первую очередь, тем, что надежно идентифицируемые продукты их превращений обнаруживаются в веществе ТГИ и могут служить свидетельством их происхождения и условий превращения в ходе углеобразовательного процесса.

В заключение приведем табл. 1.1 примерной оценки элементного состава групп углеобразователей.

Таблица 1.1

Элементный состав групп веществ растений-углеобразователей

Наименование	Элементы, мас.%				
	C	H	O	N	S



Липиды	80	11	9	-	-
Целлюлоза	44	6	50	-	-
Лигнин	60	7	33	-	-
Белки	54	8	21	16	1

В низкоорганизованных формах растений (водоросли, бактерии) преобладают липиды и белки - их общее содержание может достигать 70-80 мас.%, лигнина нет совсем. В высших растениях основные компоненты - это целлюлоза и лигнин (80-90 мас.%), остальные группы играют подчиненную роль. Следует заметить, что для водной растительности морей и океанов характерны преимущественно низкоорганизованные растения, а для наземной - высшие. Этим обусловлено коренное различие в их составе.

Атомное отношение Н/С для наземной растительности составляет 1-1,5, что вызвано высокой ароматичностью ее компонентов, а водной - 1,7-1,9, ее составляют, в основном, алифатические и алициклические структуры. Происходящие из различного растительного материала ТГИ заметно отличаются по своему составу и свойствам независимо от условий и продолжительности их преобразования в природе.

### **1.2.2. 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. 1.2.

Таблица 1.2

Углеобразование	Фазы	Части	Степени
Отмершие растения ↓ Торф	Гумификация		
↓ Бурый уголь		Диагенез	Низшая
↓ Каменный уголь	Углефикация	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  $V_t$ .

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 физико-химические 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 перестроения 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 литотинами и образованы разными мацералами. Они различаются по блеску, цвету, излому, структуре, наличию и форме трещин. В частности, литотипы каменных углей обладают следующими свойствами (табл. 1.3).

Таблица 1.3

Литотип	Внешний вид	Состав
Витрен	Литотип в виде узких блестящих линзообразных прослоек с хорошо выраженной трещиноватостью	Нацело состоит из витринита
Фюзен	Литотип в виде линз 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
Дюрен	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. 1.11).

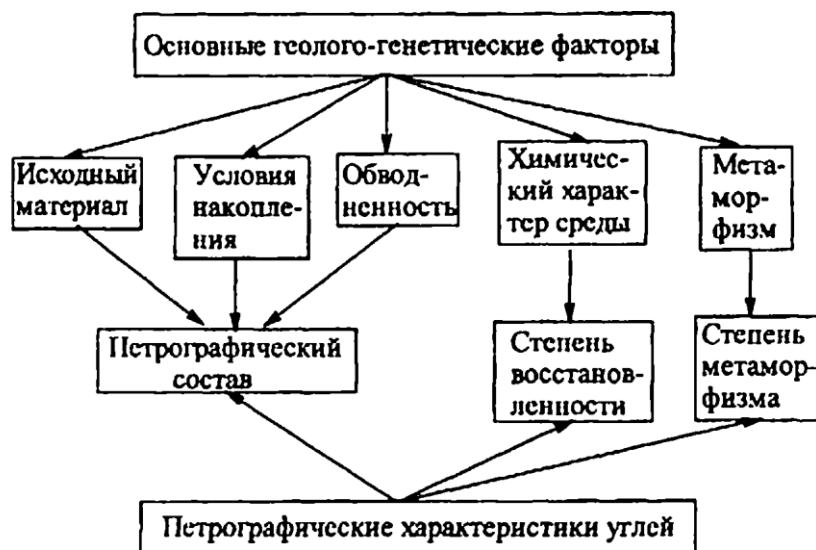


Рис. 1.11. Основные факторы, определяющие формирование петрографических характеристик углей

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:

$$Y = Y_{VI} \cdot a_{VI} + Y_I \cdot a_I + Y_L \cdot a_L,$$

где  $Y$  - свойство угля определенной стадии углефикации;

$Y_{VI}$ ,  $Y_I$ ,  $Y_L$  - соответствующее свойство микрокомпонента (витринита, инертинита, липтинита) той же стадии углефикации.

$a_{VI}$ ,  $a_I$ ,  $a_L$  - массовая доля микрокомпонента в веществе угля.

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.

### 1.2.3. Виды ТГИ

Преобразования, которые претерпевает исходный растительный материал, могут быть охарактеризованы с разных точек зрения. В предыдущем разделе речь шла о подходе с позиций петрографии, т.е. о путях образования и развития микрокомпонентного состава углей - в сущности, скорее физических образований, нежели химических соединений. Эти превращения могут быть также рассмотрены и на основе химического подхода. В этом случае следует обратиться к групповому составу растений-углеобразователей и проследить его изменение при переходе от торфов к углям и антрацитам. Основные группы органических веществ растений претерпевают изменения общего характера, связанные с окислительно-восстановительными реакциями, а также процессами деструкции и конденсации макромолекул. Последние приводят к результату, сходному с получающимся при термодеструкции и конденсации углеродистых тел при получении углеродных материалов. При увеличении степени углефикации в веществе угля формируются ядра конденсированной ароматики, объединяющиеся в графитоподобные образования. Одновременно в макромолекулах снижается число функциональных групп с параллельным возрастанием средней молекулярной массы соединений.

#### *Элементный и групповой состав ТГИ*

Ранее было отмечено, что первая стадия углеобразования - гумификация - приводит к накоплению торфа. В нем обнаруживается, с одной стороны, достаточно много неразложившихся остатков растений, которые содержат свойственные им компоненты, а с другой - продукты превращения растительных остатков, содержащие группы органических веществ, характерных для ТГИ. При переходе торфа в уголь вещества, свойственные растениям, постепенно исчезают из группового состава. Высокоуглефицированные угли их практически не содержат.

При гумификации и углефикации растительный материал и продукты его превращения теряют неуглеродные атомы, и, соответственно, в элементном составе ископаемого возрастает доля углерода.

В табл. 1.4 приведена оценка среднего элементного состава ряда гумитов.

Таблица 1.4

Элементный состав гумитов (мас. %)

Элемент	Горючее ископаемое				
	Древесина	Торф	Бурый уголь	Каменный уголь	Антрацит
C	50	55	70	85	96
H	6	6	5	6	2
O+S+N	44	39	25	9	2

По содержанию углерода в органическом веществе ТГИ можно приближенно оценить степень его углефикации, хотя состав отдельных представителей генетического ряда углей может отклоняться от этой зависимости. В процессе углеобразования наиболее заметно изменяется доля кислорода, который фактически определяет количество функциональных групп и, соответственно, групповой состав углей и торфов. Последний, как и для растений, устанавливается по растворимости компонентов рассматриваемого вещества в ряде растворителей. Химические свойства таких компонентов будут рассмотрены ниже, а оценочный групповой состав ТГИ различной степени углефикации представлен в табл. 1.5.

Таблица 1.5

Групповой состав ТГИ (мас. %)

Группы веществ	Горючее ископаемое				
	Торф	Угли			
		Бурые мягкие	Бурые твердые	Каменные	Антрациты
Битумоиды (битумы)	8	12	6	5	2
Полисахариды	29	3	-	-	-
Гуминовые кислоты	47	65	22	-	-
Гумин (остаточный уголь)	16	20	72	95	98

Привлекая данные по групповому составу древесины, можно графически изобразить связь между групповым составом гумитов и стадией углеобразования (рис. 1.12).

Форма кривых позволяет предположить возможную последовательность образования групп веществ, входящих в состав ТГИ, и пути их превращения. Безусловно, для окончательного решения этих вопросов необходимы специальные исследования, но полученные к настоящему времени экспериментальные данные не противоречат приведенному графику.



Рис. 1.12. Изменение группового состава гумитов в процессе углеобразования

В групповом составе ТГИ выделены соединения, которые представляют собой продукты превращений, в основном, вполне определенных групп веществ растительного материала. Например, битумы содержат воски и смолы, которые на начальных стадиях углефикации сравнительно мало изменены относительно их растительных аналогов, входивших в состав липидов и липоидов, особенно это касается восков.

В принципе можно говорить о генетической преемственности соединений, извлекаемых спирто-бензольной смесью из ТГИ различной степени углефикации, но не об их идентичности, хотя в экстрактах разных образцов ТГИ часто содержатся одинаковые конкретные соединения. При этом спирто-бензольные экстракты, извлекаемые из таких образцов, часто называют по-разному: липоиды, битумоиды и битумы. Липоиды - это растворимые в неполярных растворителях компоненты растительного материала, битумы - компоненты каменного угля, а их аналоги, извлекаемые из торфа и бурых углей, могут называться и битумами, и битумоидами. К сожалению, в научной и технической литературе такая неоднозначность понятий встречается достаточно часто. Мы будем в дальнейшем при обсуждении свойств спирто-бензольных экстрактов придерживаться термина "битум".

### **Полисахариды**

Полисахариды (в основном, целлюлоза) достаточно быстро разлагаются микроорганизмами, причем из них образуется набор продуктов разной средней молекулярной массы, находящихся в различных агрегатных состояниях: газы  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ , вода, моно- и олигосахариды, твердые высокомолекулярные соединения непостоянного состава. Газообразные и водорастворимые фрагменты покидают формирующийся угольный пласт, а твердые вещества переходят в состав вещества угля. При этом в макромолекулах сохраняются гетероциклические и функциональные группировки атомов. Последние частично участвуют в реакциях конденсации, за счет которых постепенно увеличивается средняя молекулярная масса соединений угля, а доля гетероатомов падает.



## *Гуминовые кислоты*

Гуминовые кислоты (ГК) - природные высокомолекулярные соединения углей, имеющие кислотный характер и выделяющиеся при обработке ТГИ щелочами после экстракции битумов. Предшественниками их, по-видимому, являются целлюлоза и лигнин, поэтому ГК содержат ароматические циклы, фенольные и спиртовые гидроксилы, метоксильные группы, хиноидные и карбоксильные группы, азот- и кислородсодержащие гетеро-циклы. Карбоксильные группы образуются при окислении органических веществ исходного растительного материала. Молекулярная масса ГК распределена в интервале 300-10000 у.е.

Набор ГК, выделенных даже из одного образца горючего ископаемого, включает в себя непрерывный спектр высокомолекулярных веществ с кислой реакцией, причем их молекулярная масса распределена в некотором интервале значений. Средняя молекулярная масса ГК возрастает с ростом степени углефикации ТГИ, из которого они выделены. Как и в случае рассмотренных ранее (раздел 1.1.5) компонентов пеков, ГК могут быть разделены на группы с различной средней молекулярной массой по их растворимости в экстрагентах. Для этого используют последовательную обработку смеси ГК водой и этанолом.

Растворимые в воде - это фульвокислоты с наименьшей средней молекулярной массой, в спирте - гиматомелановые, и нерастворимые - наиболее высокомолекулярные гумусовые кислоты. С ростом степени углефикации доля гумусовых кислот возрастает, и уменьшается содержание фульвокислот, что позволяет предположить их последовательное превращение в процессе углеобразования по схеме: фульвокислоты → гиматомелановые → гумусовые.

Все ГК растворимы в щелочах, гуматы (соли ГК) щелочных металлов растворимы в воде, гуматы остальных металлов нерастворимы. ГК термически нестойки, в температурном интервале 100-200 °С они декарбоксилируются и теряют растворимость. С ростом степени углефикации в составе ГК возрастает доля углерода, связанного в ароматические циклы, которые формируют конденсированные структуры, включающие большое число колец.

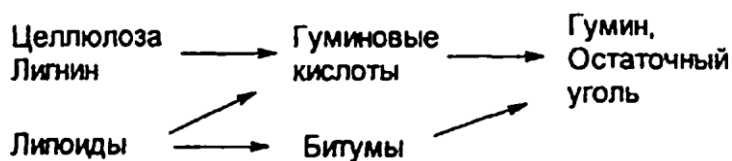
Из физических свойств ГК следует упомянуть об их развитой поверхности, определяющей ряд их качеств как биологически активных веществ и коллекторов тяжелых металлов. Оценка удельной поверхности составляет примерно 900 м<sup>2</sup>/г, что сравнимо с удельной поверхностью, например, активированных углей. Эти свойства ГК усиливаются наличием в их молекулах функциональных групп, характерных для эффективных комплексообразователей (например, -COOH, -OH и др.). Строение ГК позволяет предположить, что их присутствие в составе углей и торфов приводит к концентрированию последними ионов тяжелых металлов, которое вызвано комплексообразованием, сорбцией и ионным обменом.

## Гумины

После отделения растворимых в воде и щелочах компонентов ТГИ их обрабатывают 80 %-й  $H_2SO_4$ . Нерастворившуюся часть считают гуминами (в торфе, в бурых углях) или остаточным углем (в бурых углях).

Гумины и остаточный уголь рассматривают как продукты превращения ГК, причем химизм этих процессов в общем аналогичен химизму термодеструкции ГК и сопровождается потерей функциональных групп, в первую очередь карбоксильных и метоксильных. В каменных углях, содержащих не более 2,5 мас.% кислорода, определяется почти исключительно карбонильная функциональная группа. За счет преимущественной потери кислорода в каменных углях по сравнению с бурыми часто возрастает доля водорода. Гумины и остаточный уголь могут быть превращены в ГК. Этот процесс при определенных условиях протекает в природе, но может быть воспроизведен и искусственно. Вещество каменного угля, оказавшееся в окислительной атмосфере (например, на поверхности земли), поглощает кислород, подвергается деструкции и приобретает функциональные группы, характерные для ГК. Продукты окисления угольного вещества такими окислителями, как  $H_2O_2$ ,  $KMnO_4$ ,  $O_3$ ,  $HNO_3$ , идентичны по составу и свойствам природным ГК.

Рассмотрев превращения компонентов ТГИ при углеобразовании, вернемся к графику на рис. 1.12. Становится ясно, почему приведенные на нем кривые напоминают кривые, отвечающие схемам последовательно-параллельных реакций. Состав и химические свойства различных компонентов гумитов, по-видимому, позволяют представить схему их превращений следующим образом:



Горизонтальными стрелками указаны пути превращения, достаточно очевидные из приведенных данных, косыми - ожидаемые на основе химических свойств соответствующих групп веществ.

Эти превращения протекают непрерывно на всем протяжении процесса углеобразования в течение гумификации, диагенеза и метаморфизма. При этом исходный растительный материал последовательно переходит в торф, бурый и каменный угли, а затем в антрацит. Вследствие непрерывности такого преобразования провести четкие и однозначные границы между членами генетического ряда невозможно.

Не существует общих критериев их разделения, есть только частные показатели, часто весьма субъективные, позволяющие разграничить торф и

бурый уголь, бурый уголь и каменный, каменный уголь и антрацит. Тем не менее, свойства типичных представителей этих групп могут быть описаны достаточно дифференцированно.

### **Гумиты**

Первый представитель гумитов - торф. Это смесь продуктов превращения растительных остатков и минеральных включений различного происхождения, которая характеризуется наличием мало измененных химически (или почти неизмененных) фрагментов растений (стебли, листья, корни и т.д.), распределенных в общей аморфной массе. В природе торф находится в виде вязкой темной массы, становящейся ломкой при высушивании. Он используется как топливо, удобрение, подвергается химической и термической переработке.

Следующий представитель генетического ряда - бурые угли, продукт диагенеза торфа. Отдельные представители группы бурых углей внешне могут отличаться друг от друга очень сильно, намного более заметно, чем представители любых других групп. Бурые угли делятся на землистые (мягкие) и плотные (твердые). Первые похожи на свежевыкопанную землю или торф. Это бесструктурная масса бурого цвета, легко растираемая в руке. Вторые - черного цвета, становятся бурыми при измельчении, бывают блестящие и матовые, т.е. напоминают каменные угли. Между ними лежит набор промежуточных по внешнему виду и составу представителей группы бурых углей. Бурые угли используются как энергетическое топливо и сырье для химической и термической переработки.

Далее бурые угли в процессе метаморфизма переходят в каменные. Это серо-черные или черные вещества. В зависимости от составляющих их литотипов каменные угли бывают блестящие, матовые, а также полублестящие и полуматовые. Они находят промышленное применение как топливо и химическое сырье. В результате высокотемпературной переработки специальных сортов каменного угля получают металлургический кокс.

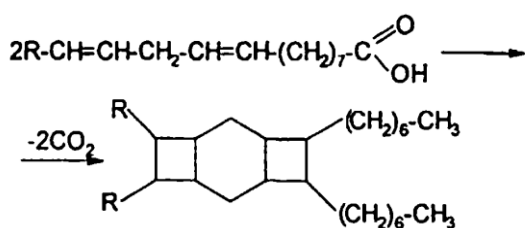
Наиболее углефицированы антрациты, состоящие из почти чистого углерода. Они блестящие, плотные и твердые; проявляют электрическую проводимость в отличие от других углей. Наиболее метаморфизованные антрациты по своим свойствам приближаются к графиту. Антрациты используются как топливо и в производстве углеграфитовых изделий в качестве наполнителя.

Углеобразовательные процессы были изложены ранее на примере гумитов. Превращения липтобиолитов и сапропелитов подчиняются общим с гумитами закономерностям, но обладают весьма существенными особенностями, связанными с составом исходного растительного материала и условиями его накопления и диагенеза.

## Сапропелиты

Сапропелиты - продукты превращения биомассы низших растений соленых водоемов, содержащей больше водорода и меньше кислорода, чем исходный растительный материал гумитов. Это различие сохраняется на всем протяжении углефикации сапропелитов, включая антрацитовую стадию. Следует заметить, что чистые сапропелиты встречаются в природе достаточно редко, обычно в них наличествует большая доля гумусовых составляющих, особенно в сапропелитах, сформировавшихся в условиях пресноводных водоемов.

Первая стадия образования сапропелитовых ископаемых, отвечающая гумификации гумолитов, - брожение, происходящее в анаэробных условиях (восстановительная атмосфера). Отмершие остатки придонных организмов (бентоса) скапливаются на дне водоема и подвергаются биохимическому разложению под действием анаэробных бактерий. В результате образуется сапропель - смесь насыщенных жирных кислот, кетонов, ангидридов, углеводов. Исходный растительный материал практически не содержит ароматических соединений. В восстановительной атмосфере не происходит ароматизации нафтеновых циклов, возникающих при полимеризации ненасыщенных кислот:



В связи с этим в сапропелитовых ТГИ доля углерода, связанного в графитоподобные структуры, крайне мала.

Сапропелиты образуются из отмерших микроорганизмов, формирующих макроскопически однородную массу. Внешне их поверхность представляется бесструктурной, и только под микроскопом в некоторых образцах обнаруживаются остатки низших растений.

В природе сапропелиты существенно более редки, чем гумиты, хотя и встречаются среди бурых, каменных углей и антрацитов. Следует заметить, что сапропелиты буро- и каменноугольной стадий часто трудно различимы как внешне, так и по своим физико-химическим свойствам. В качестве конечного члена метаморфического ряда сапропелитов можно рассматривать шунгит, состоящий из почти чистого углерода. Он обладает структурой, аналогичной структуре стеклоуглерода, т.е. не содержит обширных областей графитоподобной упорядоченности. Различают два крайних литотипа сапропелитовых углей: кеннельские угли (кеннели) и богхеды (жировые угли). Кеннели по сравнению с богхедами обогащены спорами, а богхеды

образованы, в основном, массой водорослей. Кеннели черного цвета, матовые или с легким жирным блеском. Богхеды внешне похожи на них, но имеют бурый оттенок. По сравнению с гумусовыми углями сапропелитовые более плотные и твердые.

К сапропелитовым горючим ископаемым относятся горючие сланцы, отличающиеся высоким содержанием минеральных примесей и обычно содержащие заметную долю гумусовых составляющих.

Групповой состав сапропелитов более беден, чем у гумитов. Спирто-бензольная смесь извлекает из них битумы, количество которых снижается с ростом степени метаморфизма в среднем с 30 до 5 мас.%. Гуминовые кислоты в чистых сапропелитах не обнаружены, поэтому разбавленные растворы щелочей на сапропелиты, как правило, не действуют. Концентрированные же щелочи извлекают из них смесь жирных кислот.

### *Липтобиолиты*

Чистые липтобиолиты еще более редки, чем сапропелиты, и также встречаются на всех стадиях углеобразования. Они содержат преимущественно мало реакционноспособные соединения, плохо поддающиеся экстракции органическими растворителями и слабыми растворами кислот и щелочей. Часто получить экстракт липтобиолитового угля удастся только после частичной деструкции его макромолекул под действием окислителей, концентрированных растворов горячих щелочей и т.д.

Внешне липтобиолиты весьма разнообразны по текстуре и окраске (от почти белой до черной). Например, липтобиолитом бурогоугольной стадии является янтарь.

Из-за ограниченной распространенности чистые сапропелитовые и липтобиолитовые угли достаточно редко рассматриваются в качестве самостоятельного энергетического или химического сырья. В последнее время, однако, разработаны некоторые направления их промышленного использования. В частности, представляется перспективным получение пластификаторов, материалов для лакокрасочной промышленности, синтетического жидкого топлива на их основе.

#### **1.2.4. Гетероатомы в органической массе углей**

В органической массе растений-углеобразователей содержится некоторое количество гетероатомов, доля которых (не считая кислорода) может достигать нескольких массовых процентов. В основном, эти атомы входят в состав соединений, наименее устойчивых в условиях углеобразовательного процесса, например белков. Основное количество их серы и азота теряется до наступления фазы метаморфизма.

Почти не разлагаются при углеобразовании упомянутые ранее порфириновые и им подобные комплексы, в составе которых гетеросоединения нередки, однако доля таких комплексов в растительной массе мала и не может объяснить количество серы и азота в любых углях. Считается, что сернистые и азотистые соединения ТГИ главным образом являются продуктами биохимических реакций связывания неорганических атомов S и N в организме аэробных и анаэробных бактерий.

Гетероатомы ТГИ, включая кислород, входят в состав наиболее реакционноспособных групп. При этом легче всего вступают во взаимодействие с реагентами или подвергаются деструкции концевые функциональные группы; несколько более устойчивы связи углерод-гетероатом в середине алифатической цепочки или в составе неароматического гетероцикла, и почти не отличаются по прочности связи углерод-углерод и углерод-гетероатом в ароматических циклах. Содержание кислорода в углях разной степени углефикации сильно изменяется с ее ростом, а доля других гетероатомов почти постоянна. Наличие неуглеродных атомов, с одной стороны, расширяет возможности химической переработки ТГИ, а с другой - вызывает необходимость считаться с тем, что при их переработке или сжигании выделяются высокоактивные и токсичные летучие вещества. Последние, например  $SO_2$ ,  $HCN$ ,  $CS_2$ ,  $NH_3$ ,  $H_2S$ , опасны для биосферы и вызывают активную коррозию аппаратуры и оборудования. Оценка содержания гетероатомов в гумитах приведена в табл. 1.6.

Таблица 1.6

Содержание гетероатомов в гумитах

Вид ископаемого	Массовая доля, %		
	O	N	S
Торф	35	2,0	0,3
Бурый уголь	25	1,5	0,2-12
Каменный уголь	10	2,5	0,2-12
Антрацит	1	0,9	0,2-12

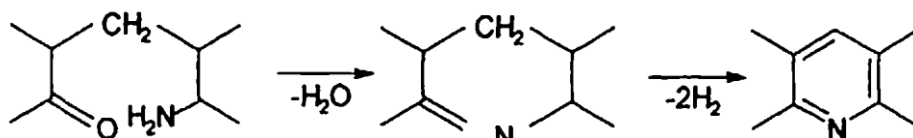
Гетероатомы угля - более электроотрицательные элементы, чем углерод. Они содержат свободные электронные пары, что позволяет им участвовать в образовании ковалентных, донорно-акцепторных и водородных связей. Они могут входить не только в состав органической, но и минеральной частей ТГИ (азот в меньшей степени, чем сера и кислород).

### *Кислород*

Кислород в состав ТГИ попал как из исходного растительного материала, так и в результате процессов окисления. Основные кислородсодержащие группы следующие:  $-OCH_3$ ,  $-COOH$ ,  $-OH$  (фенольные и спиртовые),  $>C=O$  (кетонные и хиноидные). Значительная доля кислорода входит в состав пяти- и шестичленных гетероциклов.

## Азот

Аминный азот может участвовать в процессах конденсации с альдегидами, кетонами и спиртами, аналогичных образованию меланоидинов. Часть продуктов конденсации может приводить к гетероциклам, которые приобретают ароматический характер, теряя водород:

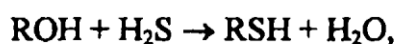
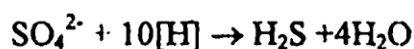


Большая часть азота, особенно в низкометаморфизированных углях, входит в состав первичных, вторичных и третичных аминогрупп.

## Сера

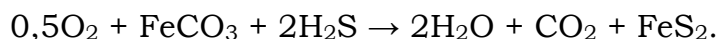
Сера содержится в органической и минеральной частях углей. В отличие от кислорода минеральная сера частично может участвовать в реакциях, которыми сопровождаются процессы углепереработки, например коксования, полукоксования и др., поэтому ее содержание важно при оценке качества ТГИ.

Минеральные пиритная ( $FeS_2$ ) и сульфатная ( $CaSO_4$ ,  $FeSO_3$ ) сера не связана с органическим веществом угля и часто встречается в виде включений. Органическая сера входит в состав молекул органической массы угля. Большая часть серы имеет микробиологическое происхождение. В ходе биосинтеза серосодержащих соединений происходит переход органической серы в минеральную и наоборот, например:



где  $[H]$  - водород органического вещества.

Выделяющийся сероводород может реагировать с карбонатами, образуя пирит и другие сульфиды:



Соединения органической серы весьма разнообразны. Как и в случаях кислорода и азота, в низкоуглефицированных углях сера содержится в концевых группах, а в углях высоких степеней метаморфизма она входит в состав тиоэфирных групп и в гетероциклы. Достаточно легко вступают в реакции меркаптаны ( $RSH$ ), арилсульфиды ( $ArSH$ ), тиоэфиры ( $R'-S-R$ ). Важной особенностью серы является ее способность создавать мостиковые связи  $R-S-S-R'$ , соединяя между собой фрагменты макромолекул угля. Наконец, часть серы находится в свободном состоянии в виде элементарной серы.

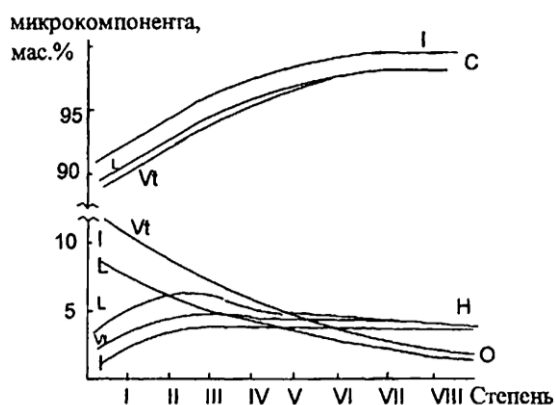


Завершая обзор элементного состава углей, заметим, что как и многие другие свойства, он связан с их микрокомпонентным составом. Последний, в свою очередь, определяется групповым составом исходного растительного материала и стадией метаморфизма ТГИ, т.е. совокупностью первичных и вторичных факторов углеобразовательного процесса.

В целом, элементный состав групп микрокомпонентов, находящихся на одинаковых стадиях углефикации, подчиняется следующим закономерностям.

1. Содержание углерода: витринит < липтинит < инертинит;
2. содержание водорода: инертинит < витринит < липтинит;
3. содержание кислорода: липтинит < инертинит < витринит.

С ростом степени углефикации элементный состав микрокомпонентов выравнивается, в основном, за счет потери кислорода и одновременного снижения числа и разнообразия функциональных групп, как показано на рис. 1.13.



### 1.2.5. Структура углей

Рассматривая элементный состав ТГИ, мы до сих пор обращали внимание на распределение атомов, образующих скелет молекул и входящих в состав функциональных групп. Для первичного знакомства с химическими свойствами углей и углеобразователей этого бывает достаточно. Часто такое знание вполне определяет направление переработки угля или его энергетическую ценность.

Когда ставится задача получения твердого продукта, в первую очередь металлургического кокса, встает проблема синтеза упорядоченных структур углеродных атомов, т.е. аналог задач, решаемых при создании углеродных материалов. Угольные коксы с упорядоченной структурой образуются тогда, когда исходный уголь содержит "зародыши" такой структуры, формирующиеся в результате взаимодействия макромолекул угольного вещества.



В связи с этим при обсуждении строения углей на разных стадиях углефикации рассматривают два уровня его организации:

- 1) последовательность и кратность соединения атомов в макромолекулах (молекулярная структура) и
- 2) пространственные формы, которые приобретают сами макромолекулы и их ассоциации (обычно называемый надмолекулярной структурой).

Достаточно нестрогое понятие надмолекулярной структуры часто вводится для удобства обсуждения строения и свойств природных и искусственных полимеров.

Остановимся на молекулярной структуре углей любых стадий метаморфизма. Прежде всего следует отметить, что макромолекулы угля не содержат повторяющихся фрагментов, как большинство высокомолекулярных веществ. Невозможно выделить в их составе структурную единицу, по которой можно было бы судить о свойствах полимера в целом. Можно говорить только о соотношении доли атомов углерода и гетероатомов, входящих в ароматические, нафтеновые или алифатические, а также функциональные группы. Такое положение потребовало нового подхода к моделированию вещества угля и привело к созданию обобщенной модели его органической массы (рис. 1.14).

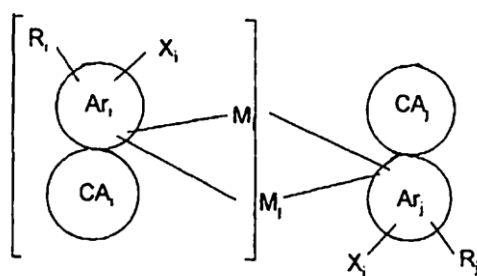


Рис. 1.14. Обобщенная модель органической массы угля

Модель содержит следующие структурные фрагменты, относящиеся к различным классам соединений и отличающиеся по физико-химическим свойствам: Ar - ароматические, CA - циклоалкановые (нафтеновые), X - функциональные группы (-OH, -COOH, -NH<sub>2</sub>, -SH), R - алкильные заместители (C<sub>1</sub>-C<sub>n</sub>), M - "мостик" [-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-, -O-, -O-CH<sub>2</sub>-, -NH-, -S-, -CA-].

Ароматические фрагменты состоят из конденсированных колец и образуют жесткую плоскую структуру с единой π-электронной системой, атомы углерода которой находятся в sp<sup>2</sup>-гибридном состоянии. Боковые заместители в этих фрагментах принадлежат к различным классам соединений: алкильные (R-), циклоалкановые (CA), функциональные группы (X), а связи между атомами углерода в них относятся к sp<sup>3</sup>-гибридным. Мостиковые связи связывают друг с другом ароматические фрагменты (включающие и боковые заместители) либо одинарной связью Ar-Ar, либо через атомы или группы атомов. В ряду

метаморфизма количество фрагментов Ar в усредненной молекуле угля растет, а R, CA, X и M снижается.

Такое представление о строении угольного вещества позволяет применять аддитивный подход к расчету свойств углей. Для этого с помощью физико-химических методов в средней молекуле угля определяют число атомов углерода и водорода, связанных в ароматические и алифатические структуры:

$$C = C_{Ar} + C_{Alk}, H = H_{Ar} + H_{Alk}$$

и число различного типа связей между ними. Для низкометаморфизированных углей учитывается также количество углерода и водорода, входящих в функциональные и мостиковые группы Cf и Hf. Каждая из связей вносит свой вклад в определенное свойство угля (например, плотность, теплоту сгорания, механическую прочность и др.). Тогда расчетная формула для определения свойств угля как углеводорода (без учета влияния функциональных групп) будет иметь вид:

$$\rho_{HC} = \rho_1 n_{CC}^{Alk,Alk} + \rho_2 n_{CC}^{Ar,Ar} + \rho_3 n_{CC}^{Alk,Ar} + \rho_4 n_{CH}^{Alk} + \rho_5 n_{CH}^{Ar}$$

где  $\rho_{HC}$  - свойство угля без учета вклада функциональных групп;

$n_{CC}^{Alk,Alk}$ ,  $n_{CC}^{Ar,Ar}$  и  $n_{CC}^{Alk,Ar}$  - число связей, соединяющих два алкильных, два

ароматических или алкильный и ароматический атомы углерода соответ-

ственно;  $n_{CH}^{Alk}$  и  $n_{CH}^{Ar}$

- число связей между атомом водорода и алифатическим или ароматическим атомом углерода;  $\rho_1$ - $\rho_5$  - вклад в свойство  $\rho_{HC}$  связи данного типа.

Для углей, содержащих значительные количества гетероатомов, следует учитывать и вклады функциональных групп:

$$\rho = \rho_{HC} + \sum \rho_i n_i$$

где  $\rho$  - свойство угля;  $\rho_{HC}$  - вклад углеводородной части в свойство;  $\rho_i$  - вклад  $i$ -й функциональной группы;  $n_i$  - количество функциональных групп данного вида.

Указанный подход позволяет количественно прогнозировать физико-химические и технологические свойства углей разных стадий метаморфизма, если известны их элементный состав и структура.

Понятие средней макромолекулы или среднестатистической структурной единицы угля удобно для расчетов, но в действительности молекулярная масса макромолекул в любом образце угля изменяется в широком интервале. При этом более высокомолекулярные компоненты формируют жесткий скелет угольного вещества, а низкомолекулярные размещаются в межмолекулярном

пространстве. Последние могут быть извлечены органическими растворителями при более или менее высоких температурах и давлениях. Эту часть угольного вещества иногда называют подвижной фазой, а неизвлекаемую - неподвижной (или угольной матрицей).

Молекулярная структура угля в заметной мере определяет и его надмолекулярную структуру. По мере увеличения доли углерода, входящего в ароматические фрагменты, возрастает степень их конденсированности, и за счет ван-дер-ваальсовых сил начинают формироваться кристаллоподобные образования.

Рост ароматичности происходит за счет диспропорционирования водорода между дегидрирующимися нафтеновыми структурами и подвергающимися гидрогенолизу мостиковыми связями и функциональными группами. В результате средняя молекулярная масса снижается и достигает минимума примерно при 75 мас.% углерода в органической массе угля, а затем начинает возрастать за счет процессов конденсации. Потеря функциональных групп приводит к ослаблению межмолекулярных донорно-акцепторных и водородных связей, что облегчает переориентацию макромолекул и формирование кристаллитов.

Таким образом, изменение молекулярной структуры вещества приводит к изменению и надмолекулярной структуры угля в ходе углефикации. Углям различных степеней углефикации могут быть приписаны следующие надмолекулярные структуры (рис. 1.15).

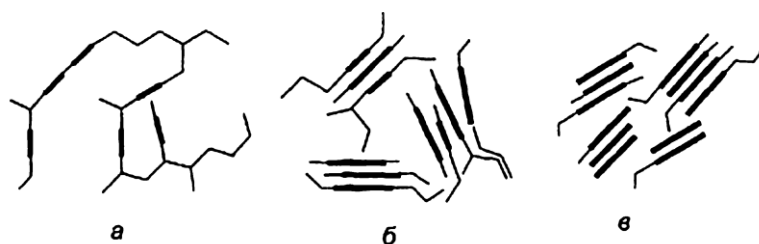


Рис. 1.15. Структура углей низшей (а), средней (б) и высшей (в) степени углефикации: — - ядро конденсированной ароматики, ~ - алифатическая или нафтеновая цепь

На ранних стадиях углефикации ориентированные плоские слои практически отсутствуют, макромолекулы находятся в форме глобул (свернуты в клубки), содержащих хаотически разбросанные изолированные бензольные кольца. Угли средней степени углефикации включают частично ориентированные в пространстве слои конденсированных ядер, а доля неароматических атомов углерода снижается. Наконец, вещество наиболее унифицированных антрацитов образовано практически только графитоподобными слоями, организованными в турбостратные кристаллиты. Области графитоподобной упорядоченности оказываются столь обширными, что антрациты проявляют ряд физико-химических свойств, присущих графиту: тепло- и электропроводность, характерный блеск и т.д. Очевидно,

что связанное с метаморфизмом изменение структуры угольного вещества отвечает структурным преобразованиям компонентов углеродных материалов при термообработке.

Следует отметить, что надмолекулярная структура мацералов углей по-разному меняется с метаморфизмом. Содержащие относительно большое количество водорода витринит и липтинит легко расщепляют мостиковые связи и перегруппировывают формирующиеся ароматические системы в кристаллиты, а в более сильно ароматизированном инертините такая перегруппировка оказывается затрудненной.

Увеличение содержания конденсированных ароматических структур в угле по мере углефикации приводит к формированию более или менее обширных областей делокализации электронов. В результате изменяются физические свойства угля, в частности способность поглощения и преломления света его поверхностью. Эти свойства выражаются показателем отражения  $R_o$ . Он представляет собой отношение интенсивности отраженного света  $I_{отр.}$  к интенсивности света, падающего на поверхность образца  $I_{пад.}$ :

$$R_o = \frac{I_{отр.}}{I_{пад.}} \cdot 100\%$$

и является простой функцией показателей преломления и поглощения света поверхностью:

$$R_o = \frac{(n - n_0)^2 + n^2 k^2}{(n + n_0)^2 + n^2 k^2},$$

где

$n$  - показатель преломления вещества;

$n_0$  - показатель преломления иммерсионной среды;

$k$  - показатель поглощения вещества.

Иммерсионная среда - прозрачная жидкость, помещаемая между веществом и объективом и служащая для повышения контрастности изображения. Если она отсутствует, то  $n_0$  - показатель преломления воздуха.

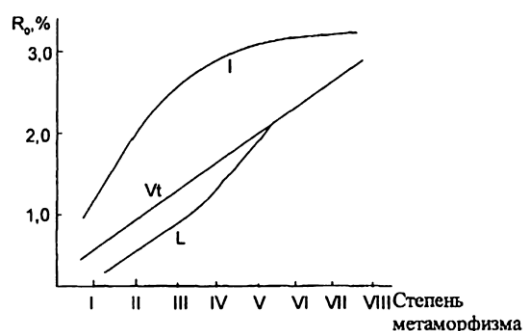


Рис. 1.16. Связь показателя отражения групп микрокомпонентов углей со степенью метаморфизма

Связанный с долей ароматических структур показатель отражения может служить однозначным индикатором степени метаморфизма угля. Этот показатель различен для разных мацералов и для каждого из них меняется с ростом метаморфизма, хотя и в разной мере (рис. 1.16).

Отражательная способность витринита изменяется с ростом метаморфизма почти линейно, поэтому она избрана основным классификационным параметром углефицированности гумолитов.

### **1.2.6. Технический анализ углей**

Мы кратко рассмотрели основные группы углей, встречающиеся в природе. Этот обзор показал, что с ростом степени углефикации возрастает содержание углерода в материале и резко снижается разнообразие химических соединений, содержащихся в нем. Понятно, что и подход к переработке разных горючих ископаемых должен быть неодинаковым. Очевидно, что чем более сложны и менее термостойки соединения, которые можно получить в результате переработки углей, тем более мягкими должны быть режимы процессов их выделения.

Все виды твердых горючих ископаемых объединяют в себе две составляющие: органическое вещество и минеральную компоненту, которую прежде рассматривали как балласт, но теперь все чаще считают источником ценного минерального сырья, в частности редких и рассеянных элементов. Для оценки возможностей и режимов переработки горючих ископаемых применяют технический анализ, позволяющий определить направления использования их как энергетического и химического сырья. Под техническим анализом понимается определение показателей, предусмотренных техническими требованиями на качество угля.

В технический анализ обычно объединяются методы, предназначенные для определения в углях и горючих сланцах зольности, содержания влаги, серы и фосфора, выхода летучих веществ, теплоты сгорания, спекаемости и некоторых других характеристик качества и технологических свойств. Полный технический анализ проводится не всегда, часто бывает достаточно провести сокращенный технический анализ, состоящий в определении влажности, зольности и выхода летучих веществ.

#### **Определение влажности**

В связи с тем, что молекулы воды могут быть связаны с поверхностью угля силами разной природы (абсорбция на поверхности и в порах, гидратирование полярных групп макромолекул, вхождение в состав кристаллогидратов минеральной части), при разных способах выделения влаги из угля получаются различные величины его обезвоженной массы и, соответственно, разные значения влажности.

Масса угля с содержанием влаги, с которым он отгружается потребителю, называется рабочей массой угля, а влага, которая выделяется из нее при высушивании пробы до постоянной массы при 105 °С, называется общей влагой рабочей массы угля.

Если пробу угля высушивают до постоянной массы при комнатной температуре, то выделяющаяся влага называется внешней, а проба приводится к воздушно-сухому состоянию. Масса такой пробы называется аналитической массой угля, если она размельчена до 0,2 мм. Влага, содержащаяся в ней - связанная влага угля, которая удерживается на его поверхности сорбционными и капиллярными силами. При удалении последней из пробы при 105 °С остается сухая масса угля. При более высоких температурах начинается разложение кристаллогидратов минеральной части, и происходит выделение гидратной влаги силикатов и гипса  $W_m$ .

Содержание влаги в горючем ископаемом характеризуется его влажностью. Эта величина выражается отношением массы выделившейся при температуре обезвоживания влаги к массе анализируемого образца. Влажность обозначается буквой W (Wasser). Тогда общая влажность:

$$W_t = \frac{m^r - m^a}{m^r} \cdot 100\%$$

влажность, обусловленная внешней влагой:

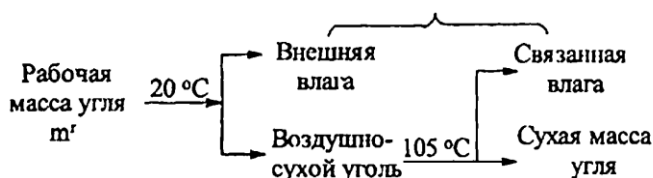
$$W_{ex} = \frac{m^r - m^a}{m^r} \cdot 100\%$$

и обусловленная связанной (гигроскопической) влагой:

$$W_h = \frac{m^a - m^d}{m^a} \cdot 100\%$$

Во всех уравнениях  $m$  - масса навески угля (г), определенная при различных условиях анализа. Показатели, относящиеся к рабочей массе угля, обозначаются верхним индексом  $r$ , к аналитической -  $a$  и сухой массе -  $d$ . В таком случае, если общая влага является простой суммой количеств внешней и связанной влаги, то соответствующие влажности не могут суммироваться и связаны более сложным соотношением, что следует из приведенных выше выражений  $W_{ex}$  и  $W_h$ .

Общую схему выделения влаги при анализе ТГИ можно представить следующим образом:



Влага угля снижает полезную массу при перевозках, на ее испарение тратится большое количество тепла при сжигании топлива, кроме того, зимой влажный уголь смерзается.

Общее содержание влаги меняется в зависимости от степени углефикации ископаемого в следующем ряду:

Торф > Бурые угли > Антрациты > Каменные угли.

Большая влажность антрацитов связана с тем, что для них характерны более мелкие поры, в которых сорбция воды происходит эффективнее, чем в сравнительно крупнопористых каменных углях. При равной степени углефикации влажность сапропелитов, как правило, меньше, чем гумитов. Этот факт можно объяснить меньшим содержанием гидрофильных групп на поверхности сапропелитов и их меньшей по сравнению с гумитами пористостью.

#### *Определение зольности*

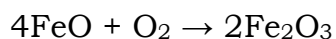
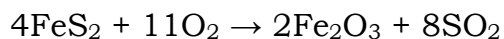
В ископаемых углях содержится значительное количество (2-50 мас.%) минеральных веществ, образующих после сжигания золу. Зольный остаток образуется после прокаливании угля в открытом тигле в муфельной печи при температуре  $850 \pm 25$  °С. Зола на 95-97 % состоит из оксидов Al, Fe, Ca, Mg, Na, Si, K. Остальное - соединения P, Mn, Ba, Ti, Sb и редких и рассеянных элементов.

По происхождению минеральные примеси делятся на три группы:

- 1) минеральные вещества первичных растений;
- 2) органоминеральные комплексы, сформировавшиеся в процессе углеобразования на ранних стадиях;
- 3) минералы, отложившиеся на стадии углефикации.

Ясно, что минеральные вещества, не связанные химически с органической частью и находящиеся в виде прослоек, легко отделяются от нее при обогащении. Также очевидно, что зольность угля даже одного месторождения может колебаться в широких пределах вследствие неодинаковых условий внесения неорганических компонентов при формировании угольного пласта. Заметим, что зольность, строго говоря, не отвечает массовой доле неорганической части угля, так как при прокаливании компоненты последней соединяются с кислородом или разлагаются и остаются в виде оксидов, например:





Зольность обозначается буквой Ad (Asche) и выражается в мас.%. Суммарное содержание влаги и золы называют балластом.

Содержание собственно минеральных веществ обозначается буквой M. Оно определяется с помощью физических и физико-химических методов (например, микроскопический, рентгеноскопический, радиоизотопный). При известном содержании минеральной части, органическая масса угля ( $G_{o.m.}$ , мас.% воздушно-сухой пробы) будет представлена как  $G_{o.m} = 100 - (W_h + M_a)$ ,

где  $M_a$  - массовая доля минеральной части воздушно-сухой пробы, определяемой физико-химическими методами анализа.

#### Определение выхода летучих веществ

Летучие вещества - паро- и газообразные продукты, выделяющиеся при разложении органического вещества ТГИ при нагревании в стандартных условиях. Выход летучих веществ обозначается символом V (volativ), выход на аналитическую пробу  $V^a$ , на сухое вещество  $V^d$ , сухое и беззольное  $V^{daf}$ . Эта характеристика важна для оценки термической устойчивости структур, составляющих органическую массу угля. Анализ проводят в закрытом тигле при температуре муфельной печи 850 °С, причем образуются летучие вещества и твердый остаток NV (нелетучий остаток). Выход летучих веществ  $V^{daf}$  падает в ряду гумусовых углей с ростом степени углефикации, а у сапропелитов эта связь не столь однозначна, иногда  $V^{daf}$  у них даже возрастает. Выход летучих веществ при прокаливании послужил основой для одной из классификаций углей по маркам. Например, для донецких углей различают марки, представленные в табл. 1.7.

Таблица 1.7

#### Марки углей Донбасса

Уголь	Марка	$V^{daf}$ , мас.%	Среднее содержание $C^{daf}$ , мас.%
Длиннопламенный	Д	≥35	76
Газовый	Г	35	83
Газовый жирный	1Ж	27-35	86
Жирный	Ж	27-35	88
Коксовый	К	18-27	88
Отощено- спекающийся	ОС	14-22	89
Тощий	Т	8-17	90



Антрацит	А	<8	91-96
----------	---	----	-------

Выход летучих веществ связан со степенью углефикации, но смешивать это понятие с маркой нельзя. Марка угля основана на его технологических свойствах, а степень углефикации связана с геологическими и физико-химическими условиями формирования данного угля.

#### Определение теплоты сгорания

Теплота сгорания - это основной энергетический показатель угля. Она определяется экспериментально путем сжигания навески угля в калориметрической бомбе или расчетным путем по данным элементного анализа.

Различают высшую теплоту сгорания угля  $Q_s$  как количество теплоты, выделившееся при полном сгорании единицы массы угля в калориметрической бомбе в среде кислорода, и низшую удельную теплоту сгорания  $Q_i$  как высшую теплоту сгорания за вычетом теплоты испарения воды, выделившейся и образованной из угля во время сгорания.

Высшая теплота сгорания часто определяется на беззольное состояние угля  $Q_{s^{af}}$ , а низшая на рабочее состояние  $Q_i^r$ .

Д.И. Менделеевым была предложена формула для расчета высшей теплоты сгорания по данным элементного анализа (кКал/кг):

$Q_{saf} = 81C + 300H - 26(O-S)$ , где C, H, O, S - массовая доля элементов в веществе ТГИ, %.

Эта формула даст приблизительную оценку величины  $Q_{s^{af}}$ , причем наиболее точна она для малозольных топлив.

Высшая теплота сгорания основных твердых топлив:		
Торф	5500-5700 кКал/кг	23-24 МДж/кг
Бурый уголь	6100-7700	26-32
Каменный уголь	7700-8800	32-37
Антрацит	8000-8500	34-36

#### Определение спекаемости

Одним из наиболее важных, если не важнейшим, направлением использования каменного угля является его переработка в металлургический кокс - твердый продукт высокотемпературного (>900 °C) разложения каменного угля без доступа воздуха, обладающий определенными свойствами. Далеко не все угли способны спекаться, т.е. переходить при нагревании без

доступа воздуха в пластическое состояние с последующим образованием связанного нелетучего остатка. Если этот спекшийся остаток отвечает требованиям, предъявляемым к металлургическому коксу, то говорят о коксуемости угля. Таким образом, коксуемость есть спекаемость, но первое понятие более узкое. Спекаются угли марок Г, Ж, К, ОС, но металлургический кокс можно получить только из углей марки К или из смеси углей, которая по свойствам приближается к ним. Такая смесь называется шихтой.

Для оценки спекаемости применяют много методов, основанных на различных принципах. Их можно разделить на три основные группы:

- 1) основанные на характеристике нелетучего остатка после термического разложения углей;
- 2) основанные на способности углей спекать инертные примеси;
- 3) характеризующие пластичность размягченной угольной массы.

Примером метода, относящегося к первой группе, является определение типов кокса по Грей-Кингу. Оно проводится путем коксования образца угля в стандартных условиях и сравнения внешнего вида получившегося нелетучего остатка с эталонными образцами. Ко второй группе причисляется, например, установление индекса Рога. Испытуемый образец спекают в стандартных условиях с инертной добавкой (антрацит) и проверяют прочность на истирание получившегося твердого тела в барабане Рога. Отношение разрушившейся и неразрушившейся части образца характеризуют индексом Рога.

В нашей стране в качестве стандартного метода определения спекающей способности принят пластометрический метод Сапожникова-Базилевич. Принято считать, что чем больше толщина пластического слоя, тем больше спекающая способность данного угля. Этот метод, относящийся к третьей группе, позволяет оценить не только спекаемость данного угля, но и подобрать шихту для коксования. Это возможно потому, что толщина пластического слоя шихты - величина, близкая к аддитивной, и приближенно выражается следующей формулой:

$$y = \sum_{i=1}^n y_i a_i,$$

где

- ✓  $y$  - толщина пластического слоя шихты, мм;
- ✓  $y_i$  - толщина пластического слоя каждого компонента, мм;
- ✓  $a_i$  - содержание компонента в шихте, мас.%;
- ✓  $n$  - число компонентов.

Анализ спекающей способности проводится в пластометрическом аппарате Сапожникова, позволяющем оценить не только величину  $u$ , но и усадку шихты  $x$ , выражающуюся тоже в миллиметрах и характеризующую изменение объема шихты до и после коксования. Экспериментально показано, что толщина пластического слоя и, соответственно, спекающая способность углей проходит через максимум с ростом степени углефикации. Показатели спекаемости и коксуемости зависят от петрографического состава и метаморфизма углей.

Каждый из приведенных методов дает более или менее надежные результаты только для определенных технологических групп углей, а потому находит ограниченное применение. Надежность определения спекаемости данного угля можно повысить, используя параллельно несколько методов при исследовании одного образца.

Не все микрокомпоненты могут спекаться даже в случае углей, обладающих наиболее благоприятной для спекаемости степенью углефикации. Если метаморфизм угля допускает наличие у него спекаемости, то переходят в жидкоподвижное состояние витринит и липтинит, причем вязкость пластической массы последнего ниже, и, соответственно, ее текучесть выше, чем у витринита. Инертинит совсем не плавится. Микрокомпоненты промежуточной группы семивитринита размягчаются при нагревании, но пластического слоя не образуют. Не участвующие в спекании микрокомпоненты называют отошающими и относят к ним группу инертинита и условно  $2/3$  массы группы семивитринита.

### **1.2.7. Элементный анализ ТГИ**

Как уже говорилось, органическая масса всех видов ТГИ состоит из С, Н, О, S и N. Суммарное их количество превышает 99 мас.% в расчете на органическое вещество любого угля и торфа.

#### *Определение содержания углерода и водорода*

Углерод и водород определяют по выходу  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  при сжигании навески угля в токе кислорода. Эти оксиды улавливают в поглотительных аппаратах, заполненных растворами  $\text{KOH}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  соответственно. Последние взвешивают до и после сжигания навески и по разности масс рассчитывают содержание С и Н в пробе, обычно в мас.%. Надо отметить, что при этом результаты могут быть искажены за счет поглощения воды и углекислого газа, имеющих неорганическое происхождение и образовавшихся за счет термического разложения минеральных компонентов угля.

#### *Определение содержания азота*

Содержание азота в углях невелико, обычно не превышает 1 мас.%, изредка достигая 3-4 мас.%. Азот определяют по Кьельдалю кипячением навески угля с концентрированной серной кислотой до полного разложения его. Азотсодержащие соединения при этом переходят в  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , который

затем разлагают щелочью до аммиака, улавливаемого титрованным раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

### *Определение содержания серы*

В целом более распространена в углях сера. Ее содержание составляет от долей процента до 10-12 мас.%. Различают сульфатную ( $S_{\text{SO}_4}$ ), пиритную ( $S_{\text{p}}$ ) и органическую серу ( $S_{\text{o}}$ ) суммарное содержание их называется общей серой ( $S_{\text{t}}$ ):

$$S_{\text{t}} = S_{\text{SO}_4} + S_{\text{p}} + S_{\text{o}},$$

которое выражается в мас.% от взятой на анализ навески угля.

Общее содержание серы определяется методом Эшка, при котором вся сера переводится в сульфатную при прокаливании навески угля с оксидом магния и карбонатом натрия. Образующиеся сульфаты магния и натрия переосаждают из водного раствора хлоридом бария. Осадок  $\text{BaSO}_4$  фильтруют, промывают, сушат и взвешивают.

Сульфатную серу определяют обычно путем растворения сульфатов дистиллированной водой при обработке ею навески угля, затем переосаждают сульфаты хлоридом бария и определяют массу полученного  $\text{BaSO}_4$ .

Содержание пиритной серы устанавливают путем окисления  $\text{S}_2^{2-}$  до  $\text{SO}_4^{2-}$  разбавленной азотной кислотой и далее определяют общее содержание  $\text{SO}_4^{2-}$  переосаждением  $\text{BaCl}_2$ . Из полученного результата вычитают сульфатную серу и разность принимают за содержание пиритной серы.

Содержание серы, устанавливаемое по данным элементного анализа, является важной характеристикой, которая определяет особые требования к переработке и использованию сырья, отличающегося ее высокой концентрацией. Выделяющиеся летучие серосодержащие продукты, такие как  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{SO}_2$ , крайне опасны при попадании в окружающую среду, а при проектировании производств следует учитывать их высокую коррозионную активность.

### **1.2.8. Определение группового состава ТГИ**

Рассмотрим теперь основные принципы выделения из угля различных его составляющих. Эти принципы определяет групповой анализ, который основан на разделении составных частей торфа и угля по их растворимости в различных растворителях. Растворитель должен отвечать следующему основному требованию: извлекать только те вещества, которые близки по химической природе, и это извлечение должно быть исчерпывающим. Групповой анализ состоит в последовательном извлечении из ТГИ следующих групп веществ:

- липоиды (битумы, битумоиды) - экстрагируются из торфа и углей низкокипящими органическими растворителями разной степени полярности (бензол, спирт, бензин, хлороформ и их смеси);

- моно- и олигосахариды - извлекаются обработкой 4 %-м водным раствором HCl;

- гуминовые кислоты - извлекаются 1 %-м водным раствором NaOH;

-целлюлоза - гидролизуется до глюкозы и экстрагируется 80%-м водным раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;

-лигнин (гумин) - негидролизуемый и неэкстрагируемый остаток после извлечения предыдущих групп.

### 1.2.9. Классификация углей

Многообразие ископаемых углей предъявляет серьезные требования к их классификации для правильной оценки свойств и установления рациональных направлений использования. Классификация - это подразделение большого числа веществ, имеющих какие-то общие свойства, по наиболее важным для них признакам. Такие признаки или показатели углей называют параметрами классификации.

Известны три основных вида классификации углей: генетические, промышленные и промышленно-генетические.

Генетическая классификация - это разделение углей на виды в зависимости от характеристики исходной растительности и условий углеобразования.

Промышленная классификация - это разделение углей на марки и технологические группы по показателям, характеризующим их основные энергетические и технологические свойства.

Промышленно-генетическая классификация - это такая классификация, в которой технологические свойства углей увязаны с их генетическими особенностями (исходным материалом и условиями углеобразования). Пример генетической классификации приведен в табл. 1.8.

Таблица 1.8

Генетическая классификация углей

Происхождение	Стадии углеобразования			
	Торфяная	Буроугольная	Каменноугольная	Антрацитовая
Гумиты	Торфы	Бурые угли	Каменные угли	Антрациты
Липтобиолиты	Продукты пре- вращения смола, восков, пыльцы	Янтарь	Кеннели	-

Сапропелиты	Сапропели	Кеннели, богхеды, кеннель-богхеды	Донецкие сапропелиты антрацитовый стадии
-------------	-----------	-----------------------------------	--

Эти классификации могут отличаться выделением тех или иных стадий, детализацией условий происхождения и накопления растительного материала, но принципиальных отличий между ними не имеется.

Промышленные классификации связаны с практическим использованием углей и позволяют решать, как правило, частные вопросы, связанные с применением угля для какого-то определенного направления его переработки. В качестве примера промышленной классификации углей можно привести подразделение каменных углей по маркам на основании выхода летучих веществ (табл. 1.7). Позднее она была дополнена величиной толщины пластического слоя. Эти параметры позволяют оценить пригодность углей для коксования, но ограничены рамками только определенного угольного бассейна, причем и набор марок в каждом бассейне оказывался индивидуальным, а одноименные марки разных бассейнов были неодинаковы по своим технологическим свойствам. Введение дополнительных, устанавливаемых в результате технического анализа параметров, хотя и расширило возможности промышленного классифицирования углей, но все-таки не позволило свести их признаки и свойства в единую систему.

Многих недостатков и трудностей использования промышленных классификаций удалось избежать, введя в качестве классификационных параметров генетические признаки ископаемых углей, которые успешно дополнили их основные технологические характеристики. Промышленно-генетическая классификация устанавливает связь между составом, химическим строением, происхождением, условиями образования и важнейшими свойствами углей, от которых зависит их технологическая ценность.

Разработанная и используемая в настоящее время промышленно-генетическая классификация подразделяет угли на виды в зависимости от величины среднего показателя отражения витринита  $R_0$ , теплоты сгорания на влажное беззольное состояние  $Q_s^{af}$  и выхода летучих веществ на сухое беззольное состояние  $V^{daf}$  (табл. 1.9).

Вид угля	$\bar{R}_o$ , %	$Q_s^{af}$ , МДж/кг	$V^{daf}$ , мас.%
Бурый уголь	$\leq 0,60$	$< 24$	-*
Каменный уголь	0,40-2,39	$\geq 24$	$\geq 9$
Антрацит	$\geq 2,40$	-*	$< 9$

\*Бурые и каменные угли различаются по  $\bar{R}_o$  и  $Q_s^{af}$ , каменные угли и антрациты по  $\bar{R}_o$  и  $V^{daf}$ .

Далее в зависимости от генетических особенностей угли разных видов делят на классы по среднему показателю отражения витринита и категории по содержанию отошающих компонентов  $\Sigma OK$ , мас.%. Более детальное подразделение углей разных классов и категорий производится по параметрам, характерным для каждого вида угля и отражающим направления его технологического использования.

Бурые угли делятся на типы по максимальной влагоемкости на беззольное состояние  $W_{max}^{af}$ , каменные угли по выходу летучих веществ на сухое беззольное состояние -  $V^{daf}$ , а антрациты - по объемному выходу летучих веществ  $V_{об}^{daf}$  (нмл/г).

Каждый тип углей всех видов делится на подтипы: бурые угли - по выходу смолы полукоксования на сухое беззольное состояние  $T_{sk}^{daf}$ ; каменные угли - по толщине пластического слоя  $y$  и индексу Рога RI; антрацит - по анизотропии отражения витринита  $Ar$ , которая связана с неодинаковой интенсивностью отражения поляризованного света, падающего параллельно и перпендикулярно слоям ароматических колец.

В соответствии с правилами классификации уголь кодируется семи-значным числом, в котором две первые цифры указывают класс угля, третья цифра - категорию, четвертая и пятая - тип, шестая и седьмая - подтип, например:

	4 - $\Sigma OK/10$	среднему показателю для данного класса, категории, типа и подтипа
	29 - $V^{daf}$	
	15 - $y$	
0343013 - бурый уголь	03 - $10R_o$	
	4 - $\Sigma OK/10$	
	30 - $W_{max}^{af}$	
	13 - $T_{sk}^{daf}$	
4011675 - антрацит	40 - $10R_o$	
	1 - $\Sigma OK/10$	
	16 - $V_{об}^{daf}/10$	
	13 - $A_R$	

Величина  $R_0$  умножается на 10, а  $\Sigma OK$  и  $V_{00}^{daf}$  делятся на 10 с тем, чтобы в коде угля они выражались двузначными и однозначными числами.

В зависимости от сочетания технологических свойств угли различных кодовых номеров объединяют в технологические марки, группы и подгруппы. Предусматривается 14 технологических марок, наименования которых аналогичны названиям марок промышленной классификации:

Б	бурый	КО	коксовый отощенный
Д	длиннопламенный	КС	коксовый спекающийся
		Н	низкометаморфизированный
Г	газовый	КС	коксовый слабоспекающийся
ГЖО	газовый жирный отощенный	ОС	отощенный спекающийся
ГЖ	газовый жирный	СС	слабоспекающийся
Ж	жирный	Т	тощий
К	коксовый	А	антрацит

Таким образом, оказывается, что технологические свойства углей могут быть достаточно надежно поставлены в соответствие ряду показателей, характеризующих происхождение и условия формирования углей в природе. Принципы, на которых построена данная классификация, были положены в основу международной кодификации углей, являющихся предметом международной торговли.

### 1.3. Нефть и природный газ

Основная масса природных ископаемых органических веществ сосредоточена в углях, преимущественно в гумитах. Запасы жидких и газообразных горючих ископаемых менее значительны, но их энергетическая ценность вполне сопоставима с ценностью углей, а возможности химической переработки неизмеримо больше. При атмосферном давлении в жидком состоянии находится нефть, в газообразном - природный газ. Границы между химическими составами и свойствами этих природных образований достаточно условны. Разные агрегатные состояния этих ископаемых объясняются только соотношением их средних молекулярных масс.

Нефть - природная дисперсная система жидких органических соединений, главную часть которых составляют углеводороды различной молекулярной массы. В небольшом количестве в ней обнаружены также гетеросоединения, содержащие серу, кислород и азот. Элементный состав нефти по сравнению с углем изменяется в более узких пределах: в ней содержится углерода 83-87 мас.%, водорода 12-14 мас.% и около 1-2, иногда до 4 мас.% S, O и N. Минеральных примесей нефть почти не содержит, поэтому зольность ее крайне мала.

Природный газ - смесь газообразных углеводородов  $C_1-C_4$ , причем основным компонентом является метан. Кроме них в состав природного газа



часто входят заметные количества неуглеводородных газов, в том числе легкие гетероатомные соединения, например CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>, He, H<sub>2</sub>O.

Нефть и газ - это природные образования сапропелитового или гумусо-сапропелитового происхождения, часто образующие совместные месторождения, в которых газ частично растворен в нефти под давлением, и, наоборот, в газовой фазе присутствует некоторое количество паров углеводородов C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>.

Существуют представления об образовании нефти из той же массы отмерших растений, что и угля. При этом из липоидной части с высоким содержанием водорода образуются нефтеподобные вещества сравнительно низкой молекулярной массы, способные вследствие своей подвижности к миграции на достаточно большие расстояния из формирующегося угольного пласта в полости, образованные непроницаемыми для жидких и газообразных продуктов породами. Кроме того, часть природного газа выделяется при метаморфизме угля за счет отщепления концевых групп макромолекул.

Такие представления об образовании нефти характерны для специалистов в области процессов углеобразования. Геологи-нефтяники склонны считать, что нефть имеет самостоятельные источники исходного органического вещества в виде накапливающихся на дне соленых водоемов низших микроорганизмов. В целом такие представления не противоречат, а, скорее, дополняют друг друга.

Первичным продуктом в процессе нефтеобразования является мальта - первичная нефть, содержащая до 10 мас.% кислорода. В восстановительной атмосфере происходит потеря кислорода и части углерода в виде CO<sub>2</sub>. Дальнейшее преобразование компонентов нефти сводится к перераспределению состава жидких углеводородов нефти. В ней уменьшается количество полициклических нафтеновых и ароматических углеводородов, которые переходят в моноциклические нафтеновые, а затем в парафиновые углеводороды. Таким образом, самыми старыми нефтями являются парафинистые, а молодые нефти тяжелее и богаче высокомолекулярными соединениями (табл. 1.10). Правда, встречаются и представления об обратном ходе эволюции нефтей, в котором доминируют окислительные процессы.

Таблица 1.10

Состав нефтей, мас.%

	Возраст	Алканы	Нафтены	Арены
Увеличение	Кайнозой	26	52	22
возраста	Мезозой	37	50	13
↓	Палеозой	55	28	16

### 1.3.1. Фракционный состав

В отличие от твердых горючих ископаемых нефть легко поддается разделению на фракции по их температурам кипения. Этот метод разделения является неразрушающим для веществ, входящих в состав нефти, по крайней мере, для тех углеводородов, которые отгоняются при атмосферном давлении. Это даст возможность исследовать строение большинства низкомолекулярных компонентов нефти и разделить ее на более или менее узкие фракции, как правило, подлежащие дальнейшей переработке.

Под фракционным составом нефти понимают количественное содержание в ней веществ, выкипающих в определенных температурных границах. В результате прямой перегонки при атмосферном давлении из нефти выделяются следующие светлые фракции:

бензиновая	40-200 °С;
лигроиновая	150-250 °С;
керосиновая	180-300 °С;
газойлевая	250-350°С.

Остаток от атмосферной перегонки, называемый мазутом, далее подвергается вакуумной перегонке для получения смазочных масел. Фракции мазута различаются не по температуре кипения, а по вязкости. В порядке возрастания вязкости различают дистилляты: соляровый, трансформаторный, веретенный, машинный, автоловый, цилиндрический. Остаток после разгонки мазута - гудрон или полугудрон.

Количество и соотношение фракций, содержащихся в разных сортах сырой нефти, различно. Как правило, содержание светлых фракций составляет 30-50 мас.%, хотя известны легкие светлые нефти, содержащие, в основном, бензино-керосиновые фракции. Как следует из приведенных температурных интервалов выкипания, фракции перекрываются по температурам кипения и по входящим в них углеводородным компонентам. Это означает, что знание фракционного состава нефти недостаточно для ее характеристики и установления классов входящих в нее компонентов и, соответственно, перспектив переработки. Для решения этой задачи изучают структурно-групповой состав нефти. Под групповым составом понимают результаты анализа по классам углеводородов: при этом определяют содержание аренов, циклоалканов и алканов. Структурно-групповой анализ - выражение состава в виде содержания структурных групп в среднестатистической молекуле образца.

### 1.3.2. Групповой состав

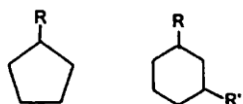
*Алканы  $C_nH_{2n+2}$*

Парафиновые углеводороды составляют значительную часть нефти и попутного газа. Из них выделены все алканы нормального строения от  $CH_4$  до

$C_{33}H_{68}$ . Кроме них встречаются и разветвленные алканы в количествах, составляющих доли процента. Предполагается, что они образовались в результате деструкции изопреноидных структур. По агрегатному состоянию парафины делятся на газообразные ( $C_1-C_4$ ), жидкие ( $C_5-C_{15}$ ) и твердые ( $C \geq 16$ ), кристаллизующиеся при  $20^\circ C$ . Все они находят применение как топливо и химическое сырье.

### Циклоалканы $C_nH_{2n}$

Нафтены составляют большую часть нефти, в ней встречаются как моно-, так и полициклические циклоалканы. Среди первых выделены, в основном, циклопентаны и циклогексаны с числом заместителей от 1 до 3, например:



Их количество в нефти почти одинаково. Полициклические нафтены могут иметь следующее строение:

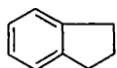


Нафтены склонны к структурным изменениям в процессе нефтепереработки. Они положительно влияют на качество топливных фракций и масляных дистиллятов.

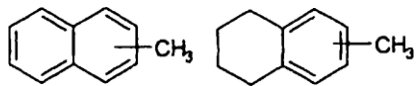
В легких фракциях нефтепродуктов содержатся, в основном, циклопентан, циклогексан и метилциклопентан. С увеличением температуры выкипания фракций в них увеличивается количество углеводородов с большим числом циклов в молекулах и длиной боковых цепей заместителей. В тяжелых фракциях появляются нафтены с заместителями  $C_{14}$  и выше с изопреноидным типом строения.

### Арены

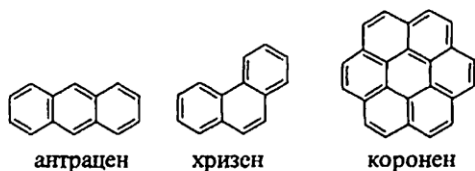
В нефтях содержится большое количество аренов, относящихся к различным гомологическим радам. В бензиновых фракциях присутствуют все теоретически возможные арены  $C_6-C_9$  в соотношении  $C_6:C_7:C_8:C_9 = 1:3:7:8$ . Больше всего обнаружено термодинамически устойчивых 1,3-ди- и 1,2,4-триалкилбензолов. В этой фракции присутствует простейший гибридный нафтено-ароматический углеводород индан:



В керосиновой фракции обнаружены его метилпроизводные. Там же имеются нафталин, тетралин и их метил замещенные:



В более тяжелых фракциях арены содержат больше ароматических нафтеновых ядер, при этом увеличивается число и длина заместителей, среди которых обнаружены и изопреноидные. В высококипящих фракциях найдены полициклические ароматические соединения, например:



Ароматические углеводороды играют исключительно важную роль в качестве химического сырья и как компоненты моторного топлива, повышающие его детонационную стойкость (октановое число).

### 1.3.3. Гетероатомные соединения нефти и природного газа

Газообразные соединения гетероатомов, встречающиеся в природе, не отличаются разнообразием и содержат, в основном, кислород (CO<sub>2</sub>), серу (H<sub>2</sub>S), а также элементарный азот. Их количество в природном газе может достигать 25-30 мас.%. Углекислый газ, как правило, является продуктом декарбонизации. Остальные газы образованы, по-видимому, в результате жизнедеятельности микроорганизмов.

При переработке природного газа требуется учитывать присутствие в нем неуглеводородной части, которая, с одной стороны, ухудшает его энергетические характеристики, а с другой - может служить самостоятельным химическим сырьем.

Массовое содержание гетероатомов в составе нефти существенно меньше, чем в углях, а часто и в газах. Кроме того, и соотношение между количеством разных гетероатомов в угле и нефти различно. Это связано с тем, что углеобразовательный процесс (в первую очередь, это относится к гумолитам) происходит в окислительной среде, а нефтеобразовательный - в восстановительной. В результате гетероатомный состав нефти включает минимум кислорода и содержит относительно больше серы и азота.

Технологические свойства нефти во многом определяются содержанием в ней сернистых соединений, которое составляет в среднем 0,14 мас.%. Из низкомолекулярных соединений серы следует упомянуть элементарную серу и сероводород, но основное количество ее входит в меркаптаны и сульфиды, как циклические, так и ациклические. Они достаточно активны химически, что позволяет организовать сероочистку путем экстракции кислотами и

щелочами. Более сложно удаляется сера, входящая в ароматические гетероциклы (тиофены).

Общее содержание азота в нефтях колеблется от 0,02 до 0,6 мас.%. В подавляющем большинстве случаев азот входит в состав гетероцикла или ароматического амина, например пиридина, анилина, пиррола и их аналогов.

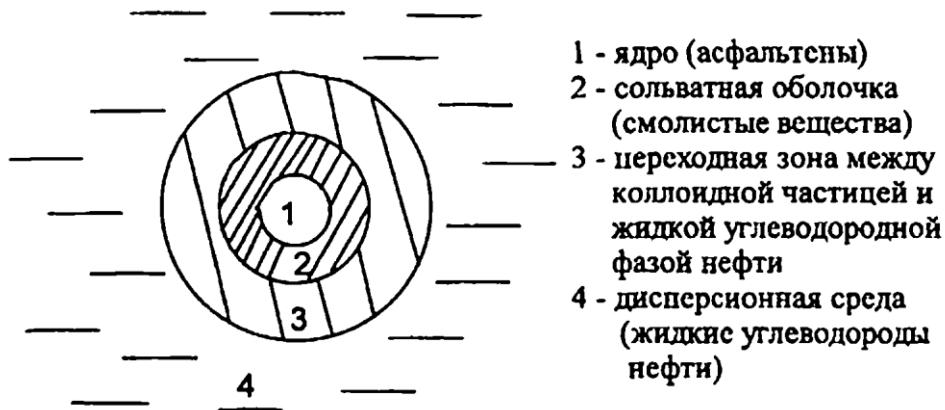
Кислородсодержащие соединения нефти содержат принципиально те же функциональные группы, какие обнаруживаются в углях. В данном случае речь идет о кислотах, фенолах, спиртах, кетонах, эфирах. Общее содержание кислорода в нефтях составляет 1 - 2 мас.%. Основное количество кислорода содержится в высококипящих фракциях нефти.

К гетероатомным соединениям нефти следует отнести смолисто-асфальтеновые вещества. Они содержат до 88 мас.% углерода, 10 мас.% водорода и до 14 мас.% гетероатомов. Между смолами и асфальтенами нет четкой границы, как и между подвижной и неподвижной фазами угля.

Считается, что наиболее существенным отличием между ними является растворимость смол в углеводородах нефти и нерастворимость в них асфальтенов. При переходе от смол к асфальтенам увеличивается средняя молекулярная масса их компонентов, возрастает доля ароматических, и снижается количество неароматических соединений.

Смолисто-асфальтеновые вещества почти не отличаются от тяжелых остатков нефтепереработки, которые были рассмотрены в качестве сырья для получения углеродных материалов. Как и нефтяные, и каменноугольные пеки смолисто-асфальтеновые вещества нефти по растворимости в органических растворителях делятся на четыре группы: мальтены, асфальтены, карбены и карбоиды. При этом следует иметь в виду, что две последние группы, как правило, из сырой нефти практически не выделяются и обнаруживаются только в тяжелых фракциях нефтепереработки. По-видимому, карбены и карбоиды - это продукты термической конденсации компонентов исходной смолисто-асфальтеновой фракции (первичных или нативных асфальтенов и смол), поэтому высокомолекулярные соединения мазутов и гудронов считают вторичными.

Химические свойства и молекулярное строение высокомолекулярных компонентов нефти, близкие аналогичным свойствам макромолекул угля, приводят к формированию надмолекулярных структур, подобных имеющимся в веществе ТГИ. Плоские участки молекул, сформированные несколькими конденсированными ароматическими ядрами, собираются в пакеты из 24 слоев. В эти пакеты входят нерастворимые в углеводородах нефти асфальтены. Их окружают молекулы смол, образующие сольватную оболочку асфальтенов. Такие ассоциаты диспергированы в жидкой фазе в форме коллоидных частиц (рис. 1.17).



Таким образом, в веществе нефти и нефтепродуктов могут быть выявлены частицы, схожие с частицами мезофазы. Это объясняется тем, что ядром тех и других образований являются пакеты слоев конденсированной ароматики. Очевидно, что такие слои независимо от их происхождения могут формировать кристаллитоподобные структуры, особенно в условиях повышенной подвижности молекул или их фрагментов.

Наличие коллоидных частиц в нефти означает то, что она является метастабильной системой, способной при определенных условиях к расслаиванию на фазы. Эту возможность следует учитывать при добыче, хранении и транспортировке нефти, а также при переработке ее самой и ряда нефтепродуктов.

#### 1.3.4. Техническая характеристика нефтей

Как и в случае углей, показатели, по которым характеризуются технологические свойства нефтей, весьма разнообразны. Основные показатели качества - это фракционный и химический состав, плотность, вязкость, молекулярная масса, температура вспышки, самовоспламенения и застывания. Конкретный набор определяемых показателей зависит от ожидаемого направления переработки нефти. Существуют стандартные методы установления величин таких показателей, а также полуэмпирические зависимости, позволяющие их рассчитать.

Часть технических характеристик нефтей используется для построения их классификации. В частности, в основу российской классификации положены следующие показатели качества: содержание серы, выход светлых фракций (выкипающих до 350 °С), содержание базовых масел, индекс вязкости базовых масел, суммарное содержание парафина.

##### *Содержание серы*

Общее содержание серы в нефти определяется путем сжигания навески образца в кварцевой трубке, улавливания сернистого газа (SO<sub>2</sub>) и окисления

его до  $\text{SO}_3$ . Метод Эшка применяется только при анализе твердых нефтепродуктов и нефтяных коксов.

### Выход фракций, выкипающих до 350 °С

Светлые фракции, отгоняющиеся из нефти при атмосферном давлении, характеризуют ее свойства как источника моторного топлива. Выход фракций определяется в виде массовой доли дистиллятов ректификации нефти, отгоняющихся в интервале температур от начала кипения до 350 °С. Характеристики, определяющие фракционный состав нефтей, часто оценивают по кривой истинной температуры кипения (ИТК) нефти, связывающей выход отгоняемых фракций с температурой кипения. Для оценки выхода тяжелых фракций кривая ИТК дополняется зависимостью вязкости нефтепродуктов от содержания фракций (рис. 1.18).

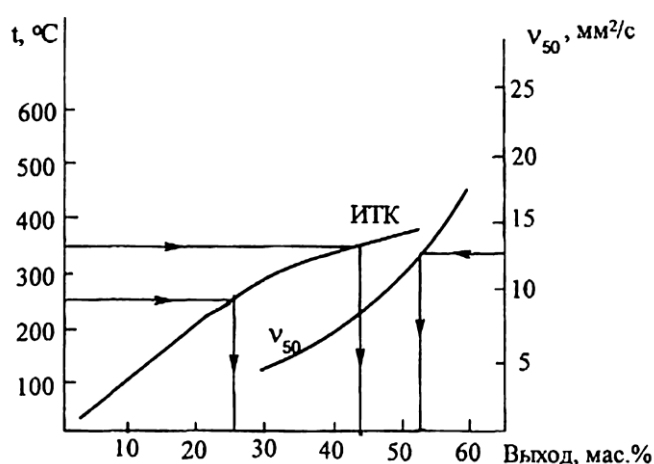


Рис. 1.18. Связь истинной температуры кипения (ИТК) и вязкости фракции при 50 °С ( $v_{50}$ ) с выходом фракций

Ордината точки на кривой ИТК — температура, при которой отгоняется массовая доля исходной нефти, выраженная ее абсциссой. Например, из нефти, которой отвечает приведенная кривая ИТК, при  $t=350$  °С отгоняется 44 мас.% светлых фракций. Если нас интересует, каков возможный отбор определенной фракции, то надо задаться интервалом температур ее выкипания и найти соответствующий интервал выходов. Например, как видно из рис. 1.18, для газойлевого дистиллята температура начала кипения 250 °С, а выход суммы более легких фракций 26 мас.%. Тогда отбор газойля при температуре конца кипения 350 °С составит  $44-26=18$  мас.%.

### Потенциальное содержание и индекс вязкости базовых масел

Потенциальное содержание базовых масел определяется с помощью кривой ИТК. В данном случае основным показателем является вязкость отбираемых фракций. Например, если необходим отбор первой масляной фракции с максимальной вязкостью при 50 °С 12,5 мм<sup>2</sup>/с, обращаются к кривой  $v_{50}$ . Точке 12,5 мм<sup>2</sup>/с для кривой вязкости, приведенной на рис. 1.18, отвечает выход 52 мас. % отгона. Считая выход всех предыдущих фракций (до первой

масляной), который включает и газойлевою, равным 44 мас.%, получим выход первой масляной фракции, составляющий  $52-44=8$  мас.%.

Потенциальное содержание масляных фракций существенно превышает реальный отбор как вследствие нечеткости ректификации, так и за счет термических превращений, связанных с деструкцией и конденсацией молекул компонентов нефти. В результате этих реакций фактически меняется фракционный состав.

Кроме общего выхода базовых масел важной характеристикой нефтей и нефтепродуктов, служащих сырьем для получения смазочных масел, является индекс вязкости базовых масел. Известно, что вязкость жидкости меняется с температурой. Чем менее выражена эта зависимость, тем выше качество смазочного масла. Безразмерный индекс вязкости характеризует изменение вязкости жидкости при нагревании ее при стандартных температурах (как правило, при 50 и 100 °С).

#### *Суммарное содержание парафина*

Суммарное содержание твердого парафина в нефти определяют путем его осаждения или экстракции селективными растворителями. Твердый парафин - ценное сырье для химической промышленности, но нефти, содержащие его большие количества, легко застывают при низкой температуре. Это ухудшает условия их транспортировки. Кроме того, высокопарафинистые нефти дают топливные фракции худшего качества.

### **1.3.5. Классификация нефтей**

Классификации нефтей, как и классификации ТГИ, строятся на различной основе. Как правило, это генетические и технологические классификации. Первые из них учитывают состав исходного материала и условия его преобразования, а вторые характеризуют нефть как сырье для производства тех или иных нефтепродуктов.

Генетическая классификация делит нефти на гумито-сапропелитовые, сапропелитовые и сапропелито-гумитовые типы по соотношению остатков высших и низших растений в их составе. Типы подразделяются далее на классы и группы по степени преобразования компонентов в анаэробной среде.

Принятая в России технологическая классификация делит их на три класса по содержанию серы ( $I < II < III$ ), три типа по выходу фракций, перегоняющихся до 350 °С ( $T_1 > T_2 > T_3$ ), четыре группы по потенциальному содержанию базовых масел ( $M_1 > M_2 > M_3 > M_4$ ) две подгруппы по индексу вязкости ( $N_1 > N_2$ ) и три вида по содержанию твердого парафина ( $P_1 < P_2 < P_3$ ). В целом нефть характеризуется шифром, составленным последовательно из обозначения класса, типа, группы, подгруппы и вида, которым соответствует данная нефть (табл. 1.11).

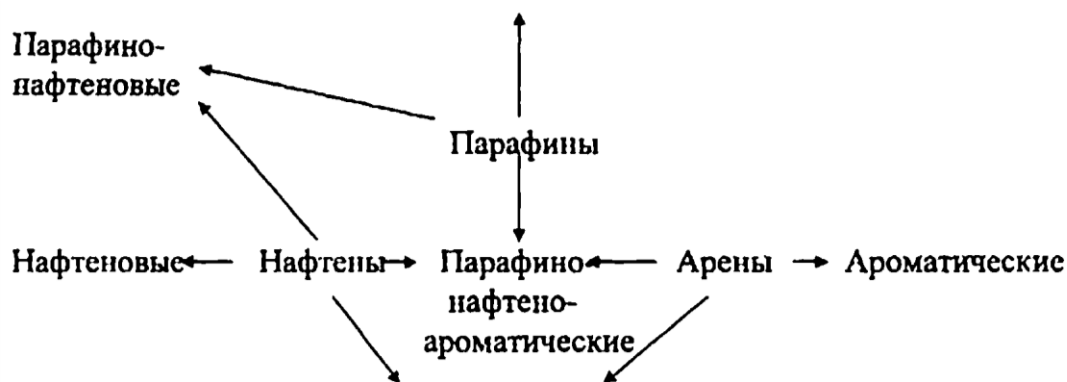


Таблица

Классификация нефтей России

Класс	Содержание серы, мас.%	Тип	Выход светлых нефтепродуктов мас.%	Группа	Содержание базовых масел, мас.%	Подгруппа	Индекс вязкости базовых масел	Вид	Содержание парафина, мас.%
I мало-сернистая	≤0,50	T <sub>1</sub>	≥45,0	M <sub>1</sub>	>25	I <sub>1</sub>	>85	П <sub>1</sub> малопарафинистая	≤1,50
II сернистая	0,51-2,00	T <sub>2</sub>	30,0-44,9	M <sub>2</sub>	15-25	I <sub>2</sub>	40-85	П <sub>2</sub> парафинистая	1,51-6,00
				M <sub>3</sub>	15-25				
III высоко-сернистая	>2,00	T <sub>3</sub>	<30,0	M <sub>4</sub>	<15			П <sub>3</sub> высокопарафинистая	≥6,00

Классификация, имеющая признаки и научной, и технологической, была построена на основе группового состава нефти. В соответствии с ней нефти делятся на шесть классов: парафиновые, парафино-нафтеновые, нафтеновые, парафино-нафтенно-ароматические, нафтенно-ароматические, ароматические. Каждый класс включает нефти с преобладанием одного-двух компонентов группового состава или с их примерно равным содержанием (рис. 1.19).



Промышленно-генетическая классификация нефтей, аналогичная разработанной к настоящему времени для углей, пока отсутствует. Вероятно, это связано с тем, что разнообразие жидких горючих ископаемых намного меньше, чем ТГИ, а их свойства легче стандартизуются по сравнительно просто определяемым кривым ИТК и групповому составу. Принятые в разных странах национальные системы классификаций можно достаточно успешно применять в международной торговле нефтью и нефтепродуктами и с их помощью планировать направления переработки нефти конкретного месторождения.

## 2. Химизм и механизмы основных процессов технологии природных энергоносителей и углеродных материалов

### 2.1 Термические процессы

#### 2.1.1. 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. 2.1).

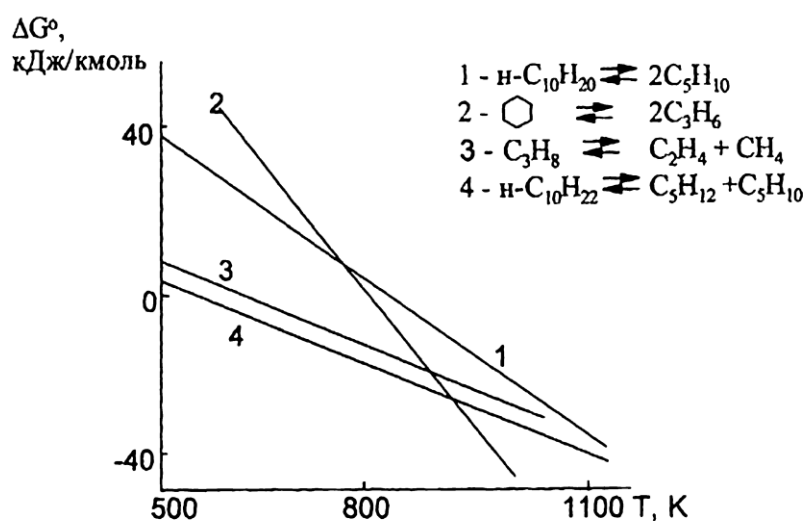


Рис. 2.1. Изменение изобарно-изотермического потенциала реакций деструкции с температурой

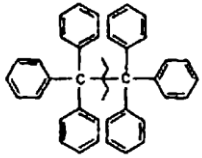
Из рисунка видно, что при повышении температуры равновесие реакций сдвинуто влево до температур 500-600 К, и в этих условиях доля расщепления

приведенных углеводородов мала. При более высоких температурах  $\Delta G^\circ$  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).

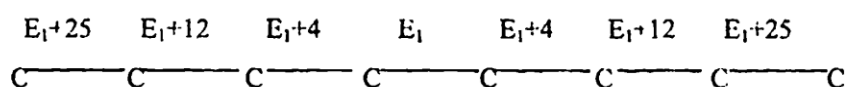
Из приведенной ранее табл. 1 следует, что у углеводородов надо ожидать, в первую очередь, разрыва С-С-связи. Энергия разрыва этой связи ( $E_{св}$ ) в конкретном соединении зависит от структуры молекулы и положения связи в ней. Энергия связи С-С может достаточно сильно различаться для молекул с разным строением скелета, как это видно из табл. 2.1.

Таблица 2.1

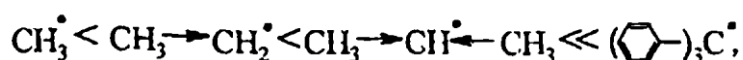
Энергия связи С-С в молекулах парафинов

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 С-С менее прочны (кДж/моль):



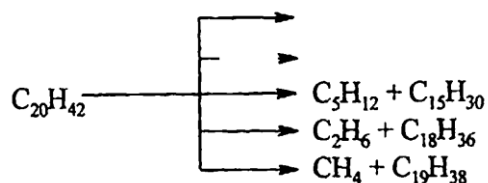
Энергия связи С-С в разветвленной молекуле снижена вследствие стабилизации получающихся при ее деструкции радикалов. Стабилизация происходит за счет эффектов сопряжения и сверхсопряжения связей С-С и С-Н. Устойчивость радикалов меняется в ряду:



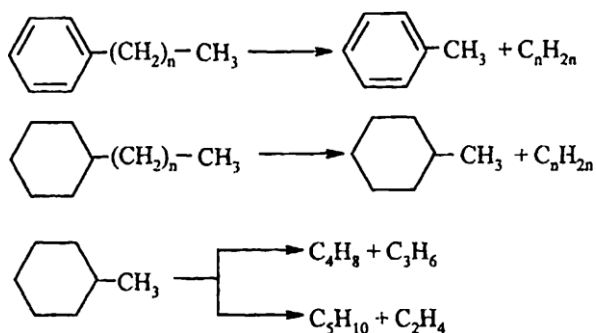
т.е. в направлении, противоположном изменению энергии связи.

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, например:



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



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.

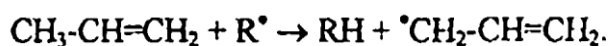
Относительный выход жидких продуктов (бензин, крекинг-остаток или смола пиролиза), газа (крекинг-газ или газ пиролиза) и твердого остатка (кокс или сажа) зависит от вида сырья, температуры и времени контакта.

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

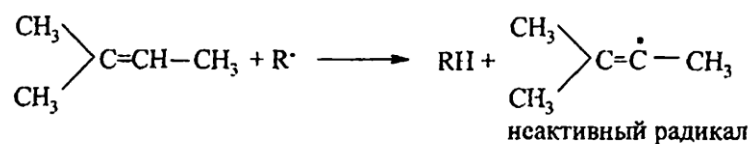
реакциям расщепления способствует снижение давления, поэтому для получения более низкомолекулярных продуктов процесс следует проводить при низком давлении или разбавлении реакционной массы инертным веществом. Чаще всего пиролиз проводят в присутствии паров воды, которые не только понижают парциальную 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:

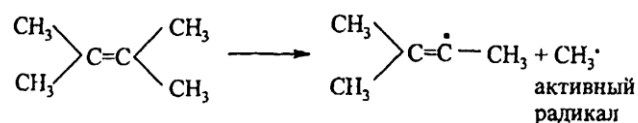


Аллильный радикал весьма устойчив из-за стабилизирующей его делокализации электрона. Он значительно медленнее вовлекает в цепь парафины, чем это делают радикалы, образовавшиеся при деструкции исходного сырья.

Часть углеводородов может выполнять ингибирующую или инициирующую функцию. Это, например, замещенные олефины. Так, триметилэтилен является ингибитором пиролиза пропана:



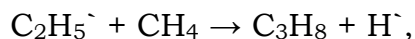
Тетраметилэтилен инициирует такой процесс из-за достаточной легкости распада на два радикала, один из которых очень активен:



### 2.1.2. Сажеобразование

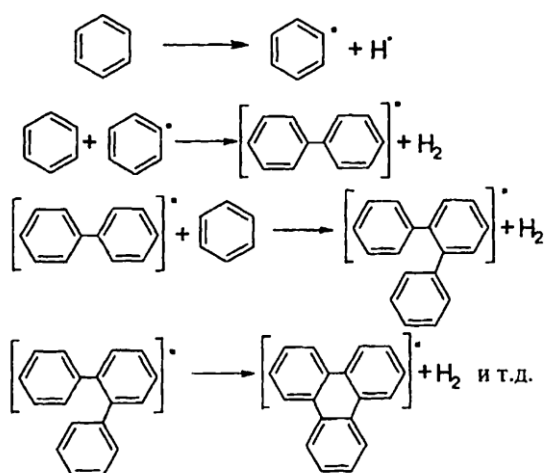
Сажа и пироуглерод - продукты высокотемпературного пиролиза углеводородных газов, протекающего как радикально-цепной процесс. Конечные продукты этого процесса термодинамически наиболее устойчивые при





но этот путь оказывается термодинамически невыгодным из-за очень высокой неустойчивости атомарного водорода.

Последующая полициклизация бензола, образовавшегося по этой схеме, сопровождается отщеплением водорода и ассоциацией фенильных радикалов. Она приводит к формированию полициклических конденсированных углеводородов. Образование плоских конденсированных молекул из ароматических колец, по-видимому, представляет собой цепной радикальный процесс, протекающий через промежуточное образование углеводородных радикалов с высокой степенью делокализации неспаренного электрона с их последующей конденсацией:



Полициклические углеводороды разрастаются и все дальше к периферии оттесняют имеющийся в них водород, относительное содержание которого становится все меньшим и меньшим. Происходит формирование кристаллитов, а последние затем объединяются в сажевые частицы. При их соударении формируются сажевые структуры.

### 2.1.3. Полукоксование и коксование ТГИ

Полукоксование и коксование - процессы термической деструкции ТГИ под влиянием нагрева без доступа воздуха. Эти процессы отличаются уровнем температурного воздействия на вещество горючего ископаемого. Полукоксование проводят до 500-550 °С, а коксование до 1100 °С. Принципиально их можно рассматривать как единый процесс преобразования вещества ТГИ под действием температуры подобно крекингу и пиролизу углеводородов. Термическая деструкция ТГИ сочетает необратимые процессы разложения нагреваемого вещества с выделением низкомолекулярных продуктов и конденсации с образованием твердых высокоуглеродистых веществ. Как и в случае крекинга и пиролиза, общее направление термодеструкции ТГИ определяется величинами  $\Delta G^\circ$  и  $E_{ca}$ .

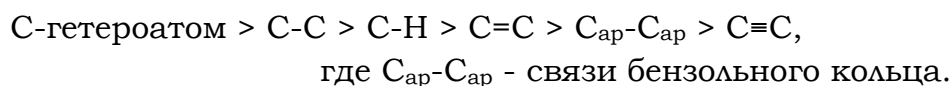
При полукоксовании и коксовании образуется твердый остаток (полукокк и кокс соответственно) и выделяются газообразные летучие продукты, часть которых после охлаждения конденсируется в жидкость. В случае полукоксования они называются "первичный газ" и "первичная смола", так как при этих температурах можно считать, что их компоненты не реагируют друг с другом и с твердой фазой.

В этих условиях продукты, из которых состоит смола, в заметной мере содержат фрагменты исходных макромолекул ТГИ, что позволяет применять полукоксование не только в промышленных, но и аналитических целях. При коксовании летучие продукты подвергаются более глубокой деструкции, давая ограниченный набор термодинамически более устойчивых веществ, входящих в состав смолы коксования (каменноугольной смолы) и коксового газа.

Процессы формирования твердого остатка полукоксования и коксования в целом аналогичны явлениям, происходящим при получении углеродистых материалов.

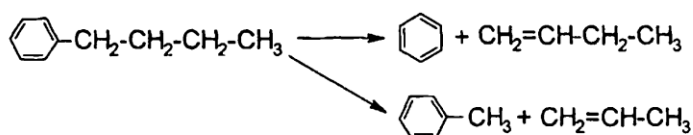
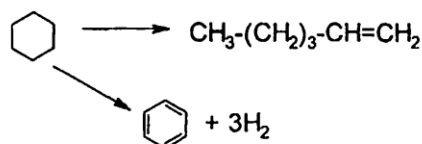
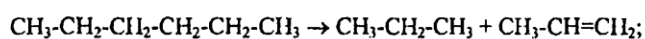
### **Направление реакций и состав продуктов термодеструкции ТГИ**

Распад вещества ТГИ начинается с разрыва наименее прочных химических связей. При дальнейшем повышении температуры подвергаются деструкции все более прочные связи. Из табл. 1 следует, что очередность разрыва связей меняется в ряду:

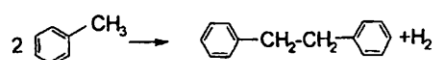
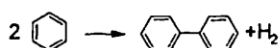


Термодинамически выгодными оказываются следующие превращения фрагментов вещества горючих ископаемых при температурах полукоксования:

а) деструктивные процессы, например:

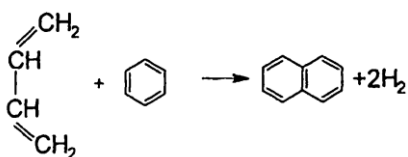
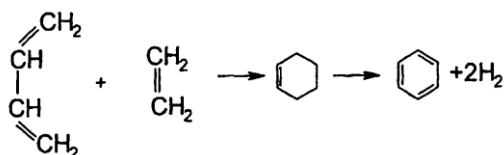
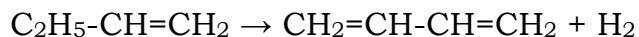
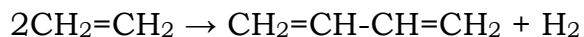


б) процессы конденсации, например:

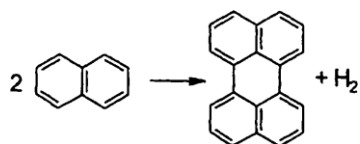




При температурах коксования заметно увеличивается доля реакций, приводящих к ароматизации летучих продуктов. В результате каменноугольная смола состоит почти исключительно из незамещенных ароматических соединений. В заметной мере ароматизация летучих продуктов связана с реакциями диенового синтеза и возрастанием доли дегидрирования при высоких температурах, например:



Полиядерные ароматические соединения образуются и без участия диенов за счет конденсации ядер, например:



Отсюда следует, что в образовании летучих продуктов участвуют неароматические структуры, а ароматические фрагменты молекул в большей степени формируют твердый остаток.

Анализ кинетики и термодинамики термических превращений органических веществ позволяет сделать ряд общих выводов о направлении реакций и составе продуктов полукоксования и коксования углей различного происхождения и степени углефикации. Следует ожидать более легкого распада низкоуглефицированных горючих ископаемых из-за повышенного содержания гетероатомов и одинарных связей С-С в их веществе по сравнению с высокометаморфизированными углями. То же относится и к углям различного происхождения: сапропелиты менее термостойки, чем гумолиты из-за большей ароматичности последних. Температура начала деструкции (°С) различных гумолитов такова:

Торф:	~100
бурые угли:	160-200
каменные угли:	200-300
антрациты:	~380

Вследствие более легкого расщепления связей углерод-гетероатом летучие продукты обогащены последними, например в газах термодеструкции содержатся  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2S$ ,  $NH_3$ , а в твердом остатке повышено содержание углерода.

Составы продуктов термодеструкции гумолитов и сапропелитов резко различаются. Оценка состава продуктов полукоксования различных ТГИ приведена в табл. 2.2.

Таблица 2.2

Состав продуктов полукоксования ТГИ

Исходное вещество	Оценка состава, мас.% на сухое вещество			
	Полукоккс	Первичная смола	Пирогенетическая вода**	Первичный газ
Торф	47	13	19	21
Бурый уголь	65	12	8	15
Каменный уголь	81	9	4	6
Балхашит*	10	66	8	16
Горючий сланец	25	56	7	12

\* Сапропелит торфяной стадии углеобразования

\*\* Вода, получающаяся при термическом разложении исходного вещества.

Наивысший выход летучих продуктов характерен для сапропелитов, у гумусовых углей он существенно ниже и закономерно снижается с ростом углефицированности. Такое же снижение выхода летучих веществ наблюдается и у сапропелитов, хотя и менее ярко выраженное. Эта зависимость может быть объяснена ароматизацией вещества ТГИ в процессе углефикации, с которой связано формирование конденсированного твердого остатка термодеструкции.

При переходе от полукоксования к коксованию меняется соотношение находящихся в разных агрегатных состояниях продуктов процесса. Например, для каменных углей это соотношение приведено в табл. 2.3.

Таблица 2.3

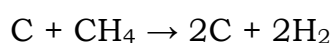
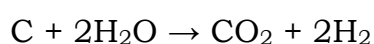
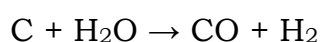
Оценка выходов продуктов полукоксования и коксования каменных углей

Продукты	Выход, мас.%	
	Полукоксование, 550°C	Коксование, 1100°C
Твердые	81	78
Жидкие:		
смола	9	3
сырой бензол	-	1
пирогенетическая вода	4	1
Газообразные	6	17

Снижение выхода твердого остатка связано с разложением полукокса. До температуры ~700 °С происходит его деструкция с отщеплением газообразных продуктов, обогащенных H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>, и потерей гетероатомов. Каменноугольный кокс претерпевает превращения, аналогичные происходящим при термообработке, например, нефтяных коксов.

Высокомолекулярные первичные летучие продукты деструкции в процессе коксования подвергаются пиролизу с образованием ароматических углеводородов и гетероциклов и отщеплением легких молекул. По этой причине в составе летучих продуктов коксования снижается доля жидких и повышается количество газообразных веществ.

Углеродистое твердое тело полукокса и кокса способно реагировать с газообразными продуктами, например:



В результате снижается выход пирогенетической воды, а за счет реакций разложения углеводородов на поверхности кокса происходит отложение пироуглерода.

### ***Характеристика продуктов коксовании и полукоксования***

#### *Первичные смолы*

Первичные смолы - сложная многокомпонентная система органических соединений разных классов. Поэтому для удобства изучения ее разделяют на группы. Рассмотрим кратко эти группы для гумолитовых ТГИ:

1) органические основания - сложная смесь ароматических, гидроароматических, гетероциклических соединений с кислородсодержащими заместителями, в основном с пиридиновыми, хинолиновыми, пиримидиновыми и пиррольными кольцами;

2) органические карбоновые кислоты - жирного и ароматического ряда, фенолокислоты и хиноны. Содержат до 70 мас.% монокарбоновых алифатических кислот нормального строения;

3) фенолы - кроме собственно фенолов содержат хиноны, спиртовые, кетонные, алкоксильные группы, кислород гетероциклов;

4) углеводороды - многокомпонентные смеси углеводородов с примесью нейтральных кислородных соединений. Преобладают n- и изо- алканы до C<sub>40</sub>;

5) нейтральные кислород-, серо- и азотсодержащие соединения, у которых углеродный скелет молекул построен из ароматических или нафтеновых циклов с большим количеством длинных алифатических цепочек.

Из функциональных групп в них присутствуют кетоны, сложные эфиры, лактоны, хиноны; алкоксилы, кислород и азот в гетероциклах;

б) асфальтены - полифункциональные соединения повышенной ароматичности со средним числом конденсированных ядер 1-10, содержащих большое количество гетероциклов.

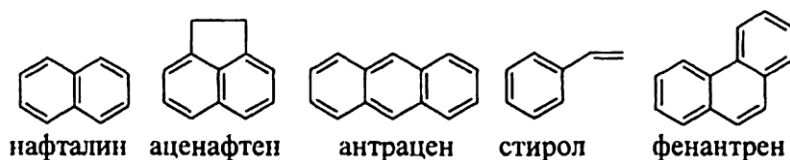
В смолах полукоксования чистых сапропелитов часто почти нет фенолов и асфальтенов. Сланцевые же смолы, образующиеся и выделяющиеся при температурах выше 300 °С, содержат значительное количество фенолов.

### *Первичный газ*

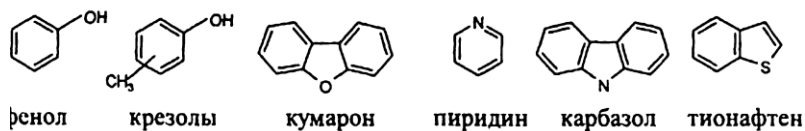
Первичный газ состоит, в основном из метана, а также водорода, непредельных углеводородов и летучих гетеросоединений.

### *Смола коксования*

Состав смолы коксования относительно проще, чем состав первичной смолы. В нее входят почти незамещенные конденсированные ароматические соединения, например:



Гетероатомы сосредоточены в фенолах и гетероциклических соединениях:



"Сырой" бензол, выделяемый из парогазовых продуктов коксования, включает бензол, толуол и ксилолы.

### *Коксовый газ*

Коксовый газ содержит  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  и некоторое количество летучих гетеросоединений. По сравнению с газом полукоксования он обогащен водородом и обеднен углеводородами.

Состав продуктов термодеструкции различен для различных петрографических компонентов угля и может быть связан с их химическим со-

ставом и степенью метаморфизма. Температура начала термодеструкции групп микрокомпонентов меняется в ряду:

липтинит < витринит < инертинит,

а выход летучих веществ меняется в противоположном направлении. По мере нарастания метаморфизма выход летучих веществ снижается для всех микрокомпонентов (рис. 2.2).

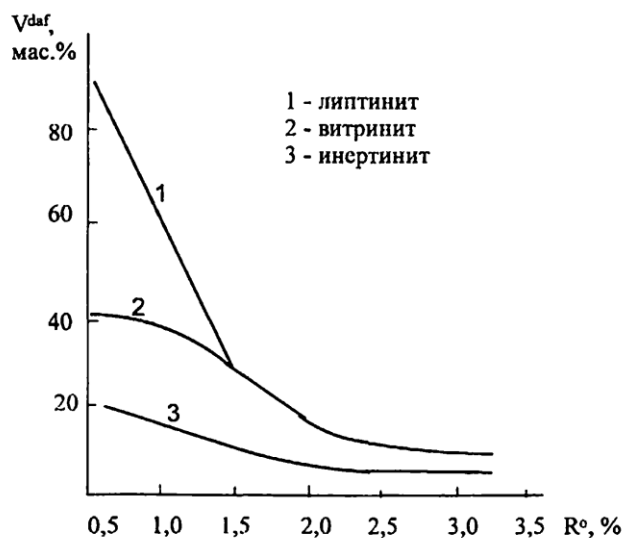


Рис. 2.2. Выход летучих веществ из микрокомпонентов углей разных степеней метаморфизма

### **Коксообразование**

В процессах полукоксования и коксования существенную роль играют превращения, протекающие в конденсированной фазе. Формирование твердого тела в этих условиях похоже на то, как это происходит в процессах получения углеграфитовых материалов, хотя и имеет ряд существенных особенностей. Главная из них - условия взаимодействия твердой и жидкой фаз. Для углеграфитовых материалов имеется граница их раздела, тогда как при коксообразовании ее трудно установить.

При нагревании ТГИ протекают процессы разного рода: с одной стороны, происходит размягчение части вещества без его распада за счет плавления, а с другой - термическая деструкция макромолекул по наиболее слабым связям. Образующиеся радикалы рекомбинируют или инициируют радикально-цепные реакции деструкции и полимеризации. Молекулярная масса осколков оказывается распределенной в широком интервале значений. В зависимости от нее отщепившиеся фрагменты остаются в твердой фазе, переходят в жидкое состояние или образуют летучие продукты. В результате возникает многофазная система, в которой находятся распределенные в объеме твердые, жидкие и газообразные компоненты, взаимодействующие между собой. Эта система, в которой практически невозможно выделить границы фаз, называется пластической массой. Пластическая масса существует в интервале

температур 300-550 °С, причем составляющие ее компоненты непрерывно изменяются по мере нагревания.

В процессе спекания различные петрографические компоненты угля ведут себя по-разному. В частности, плавкостью обладают липтинит и витринит, а инертинит не способен размягчаться даже за счет деструкции макромолекул.

Пластическая масса угля напоминает пластифицированный низкомолекулярным растворителем полимер, в котором молекулы жидкости проникли в пространство между молекулами твердой фазы. Пластификация угля приводит к разрушению его надмолекулярной структуры и повышению подвижности макромолекул, что способствует их взаимной переориентации.

Пластификация облегчается для углей с неупорядоченной структурой и большим количеством нерегулярно расположенных атомов углерода. Пластифицирование наблюдается при достаточно крупном размоле угольных частиц (1-3 мм). При мелком размоле (до 0,2 мм) жидкие нелетучие продукты легко покидают зерно, что приводит к расслоению фаз и гетерогенизации системы. Этот эффект можно подавить, если увеличить давление в системе, препятствующее удалению жидкости из твердых частиц.

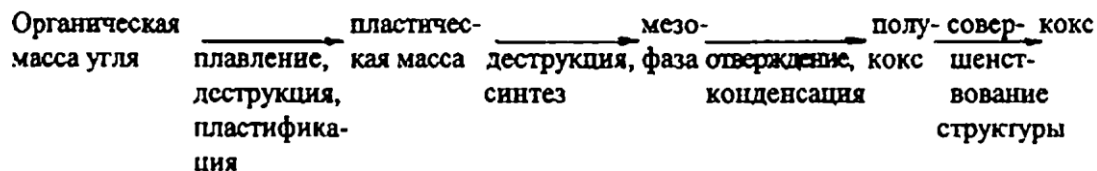
При увеличении температуры и продолжительности процесса начинается отверждение пластифицированной массы вследствие укрупнения молекул, входящих в жидкую фазу. Отверждение пластической массы в зоне контакта частиц приводит к их спеканию. Так как размер и свойства поверхности контакта частиц зависят от крупности частиц, последняя влияет на прочность спекания и свойства твердого тела. Существует определяемый эмпирически оптимальный для каждого угля размер частиц. Слишком крупные куски с низкой удельной поверхностью дают неоднородные полукокс и кокс, слишком мелкие плохо спекаются из-за возможного расслоения системы и низкого удельного количества жидких нелетучих продуктов на единицу поверхности.

Предъявляемым к качеству металлургического кокса требованиям отвечает кокс с анизотропной структурой, которая образуется, если отверждение пластической массы происходило после стадии мезофазных превращений. Как и при получении анизотропных углеграфитовых материалов мезофазу формируют преимущественно плоские молекулы с большой долей ароматических структур. При отверждении мезофазной пластической массы области структурной упорядоченности сохраняются, давая анизотропный полукокс при 500-550 °С.

Процесс отверждения происходит за счет укрупнения основных структурных единиц вещества, т.е. реакций синтеза. Следовательно, при образовании пластического слоя превалируют эндотермические процессы деструкции, а при формировании полукокса - экзотермические реакции конденсации и полимеризации. При дальнейшем повышении температуры углеродные блоки полукокса при 800-900 °С срачиваются в крупные угле-

родные системы кокса. При этих температурах происходит потеря почти всех гетероатомов, содержащихся в исходном угле. Материал кокса дополнительно упрочняется за счет пиролиза летучих продуктов, при котором образующийся углерод отлагается на поверхности твердого тела. Уменьшение объема кокса (усадка) по сравнению с полукоксом сопровождается его уплотнением.

В целом схема коксообразования может быть представлена следующими основными стадиями:



Металлургический кокс с заранее заданными свойствами могут давать каменные коксующиеся угли, однако их запасы ограничены. Поэтому доменный кокс получают в настоящее время, в основном, применяя смеси углей разных марок. Они способны давать твердый спекшийся остаток термодеструкции, по свойствам соответствующий получаемому из углей марки К. Такая смесь называется шихтой. Часто к шихте добавляют вещества, названные мезогенными, которые способны структурироваться в мезофазу. Обычно это продукты термической переработки нефти и угля (пеки).

Основные требования к коксу как восстановителю и энергоносителю в доменном процессе следующие:

- 1) достаточно высокая, но не превышающая допустимого уровня скорость горения и восстановления газов (химическая активность). При слишком высокой активности повышается расход кокса на 1 т металла. Химическая активность велика у изотропных коксов и понижена у анизотропных за счет меньшей дефектности их поверхности;
- 2) высокое содержание углерода. Наличие неуглеродных компонентов в коксе увеличивает его расход и ухудшает восстановительные свойства;
- 3) низкое содержание серы и фосфора, ухудшающих качество металла;
- 4) высокая механическая прочность кокса при температурах процесса, обеспечивающая высокую газопроницаемость рабочего слоя в домне.

Средний состав кокса на органическое вещество (мас.%) таков:

углерод	> 96
водород	< 0,5
азот	~ 0,7
кислород	~ 0,3
сера	< 2,
фосфор	< 0,015.

Содержание золы в общей массе кокса при этом не должно превышать 9 мас. %.

Существуют некоторые общие принципы выбора и оценки углей с высокой коксующей способностью:

1) наличие витринита, образованного в ходе гелификации, с высокой долей легко пластифицируемых глобулярных структур;

2) высокое отношение Н/О - обогащенные кислородом угли заметно менее плавки, а продукты их деструкции не образуют взаимно ориентированных элементов структуры;

3) наличие гидроароматических компонентов в пластической массе угля. Отсутствие ароматического углерода приводит к низкой спекаемости угля при отверждении. Легкоплавкие липтобиолиты не образуют кокс вследствие низкой ароматичности их вещества.

### ***Влияние режима на состав продуктов полукоксования и коксования***

Состав продуктов определяется не только природой исходного горючего ископаемого, но и условиями проведения процесса термической деструкции: размером зерен угля, скоростью нагрева, давлением в системе. Это связано с многофазностью системы, в которой протекают как первичные, так и вторичные реакции. Терморазложение твердой фазы и пластической массы, а также взаимодействие их с паро-газовыми продуктами протекает в трех зонах:

1) непосредственно в веществе угля и жидких нелетучих продуктах термодеструкции;

2) в порах угольных зерен, когда выделяющиеся из твердой фазы летучие компоненты взаимодействуют с их стенками;

3) в межзеренном пространстве (в слое).

Очевидно, что на все эти процессы внешние воздействия будут оказывать различное влияние. Если деструкция самого угольного вещества происходит практически без влияния диффузии и определяется, в основном, прочностью химических связей, то остальные процессы сильно зависят от условий, в которых паро-газовые продукты реагируют с веществами конденсированных фаз. В первую очередь, это относится к времени их контакта.

С точки зрения термодинамики, соотношение летучих и нелетучих продуктов полукоксования и коксования и доли простых и сложных компонентов в их составе определяет только конечная температура процесса. В принципе, при ее повышении доля летучих продуктов, особенно газа, должна возрастать в связи с их повышенной термодинамической устойчивостью в



области высоких температур. Это соответствует экспериментальным данным при проведении процесса при прочих равных условиях. Изменение других условий реакций приводит к значительному изменению времени пребывания летучих продуктов в порах зерен и в слое и, соответственно, к изменению выхода продуктов гетерогенных процессов.

Время контакта паро-газовых продуктов с твердой фазой будет увеличиваться при увеличении общего давления, размеров частиц ТГИ, высоты слоя и снижении скорости подъема температуры. В первом случае это вызвано уменьшением линейной скорости летучих продуктов в порах частиц и в слое. Увеличение размеров частиц и высоты слоя увеличивают путь, проходимый потоком из центра частиц до верхнего уровня слоя. Малая скорость подъема температуры увеличивает время достижения заданной температуры процесса и, как следствие, увеличивает время контакта газовой и твердой фаз. Изменение указанных параметров проведения процесса в противоположную сторону уменьшает время контакта фаз.

Таким образом, варьируя условия термодеструкции, можно управлять как составом ее продуктов, так и качеством твердого остатка, которое в заметной мере связано с протеканием вторичных процессов.

## **2.2. Каталитический крекинг и алкилирование углеводородов**

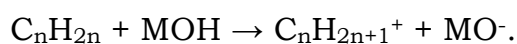
### **2.2.1. Каталитический крекинг**

Каталитический крекинг нефтепродуктов более широко применяется по сравнению с термическим для производства легких моторных топлив. Это вызвано несколькими причинами: получением бензина с более высокими октановыми числами, чем при термическом крекинге, большей удельной производительностью установок каталитического крекинга, более мягкими температурными условиями процесса.

Основное отличие каталитического процесса от термического состоит в том, что в присутствии ионных катализаторов наблюдается не гомолитический, а гетеролитический разрыв связей С-С. Происходит изменение механизма с радикально-цепного на ионный, также остающийся цепным.

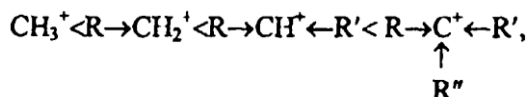
В качестве катализаторов крекинга используют вещества с кислотной функцией типа алюмосиликатов, оксиды алюминия и др.

Активные промежуточные частицы - ионы карбония - образуются при взаимодействии катализатором олефинами, которые, хоть и в небольшом количестве, могут образовываться вследствие термодеструкции исходного углеводородного сырья:



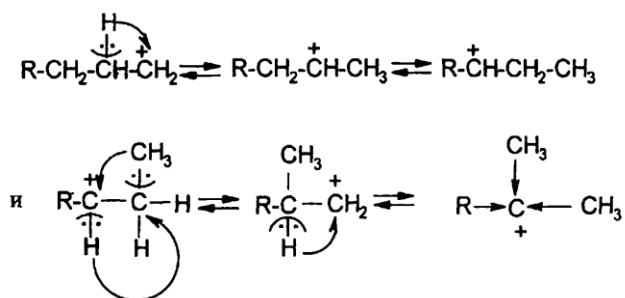
Ионы карбония  $C_nH_{2n+1}^+$  неустойчивы и способны распадаться на молекулы олефина и новый ион карбония, с более короткой углеродной цепью. Такой ион достаточно легко отрывает водород в виде гидрид-иона от исходных нейтральных молекул. В результате этой реакции образуется углеводород с короткой цепью, и регенерируется ион карбония. Таким образом, развивается цепной процесс расщепления парафинов.

Как и в случае радикалов, стабилизация карбокатионов осуществляется за счет сопряжения и сверхсопряжения связей. И те, и другие частицы электронодефицитны, поэтому стабилизирующие их факторы одинаковы. В частности, ряд стабильности катионов такой:

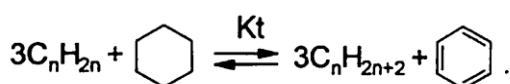


поэтому газ каталитического крекинга отличается по своему составу от газов термического крекинга. Вследствие малой устойчивости частиц  $CH_3^+$  и  $C_2H_5^+$  в газах каталитического крекинга преобладают углеводороды  $C_3-C_4$ .

Карбокатион менее стабилен, чем радикал равной молекулярной массы и той же структуры, поэтому для него облегчаются реакции изомеризации. Они связаны с перестройкой углеродного скелета молекулы и гидридным переносом. Изомеризация возможна и для радикалов, но в этом случае она происходит более медленно, чем другие реакции с их участием, а поэтому доля изомерных углеводородов среди продуктов некаталитической деструкции мала. В результате изомеризации карбокатиона образуются более разветвленные и, соответственно, более стабильные частицы, например:



В результате подобных превращений состав продуктов каталитического крекинга обогащен изомерными углеводородами, за счет чего октановое число бензина каталитического крекинга повышено по сравнению с бензином термического крекинга. Этот эффект усиливается вследствие каталитического перераспределения водорода между олефинами и нафтенами, присутствующими в реакционной массе:



Арены, как и разветвленные парафины, повышают детонационную стойкость моторных топлив, поэтому бензин каталитического крекинга оказывается более высококачественным, чем продукт термического крекинга с тем же интервалом температур кипения.

Обрыв цепи происходит при взаимодействии карбокатиона с основным центром катализатора, при этом карбокатион теряет протон и превращается в олефин.

Каталитический крекинг проводят при температуре 450-480 °С в течение ~1с, как правило, при атмосферном давлении и разбавлении водяным паром. Это способствует смещению равновесия идущей с увеличением объема реакции в сторону продуктов, а также снижает коксообразование. Осаждение твердых продуктов реакции на активных центрах катализатора отравляет его, и для очистки поверхности кокс выжигают горячим воздухом.

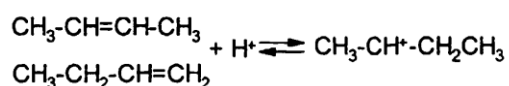
Как и в случае термодеструкции, при каталитическом крекинге повышение температуры приводит к увеличению выхода газообразных и снижению выхода жидких углеводородов. При этом средняя молекулярная масса веществ газовой и жидкой фаз снижается, а также увеличивается коксообразование.

Ингибиторы - соединения с основной функцией, которые могут связывать активные частицы, и уменьшать скорость процесса. Увеличить его скорость можно за счет дополнительного инициирования, используя небольшие добавки олефинов в реакционную массу.

### 2.2.2. Алкилирование парафинов олефинами

Алкилирование парафинов олефинами можно рассматривать как обратный каталитическому крекингу процесс, также проходящий как ионно-цепная реакция. С позиции термодинамики реакцию выгодно проводить при сравнительно низкой температуре (до 100 °С), когда она практически необратима. Высокая скорость при этом достигается применением катализаторов, в качестве которых используют серную и безводную фтористоводородную кислоты, а также треххлористый алюминий. Исходными веществами служат изобутан и н-бутилены, приводящие к образованию смеси изооктанов - компонентов высокооктанового моторного топлива. Для получения разветвленных углеводородов, выкипающих в тех же температурных пределах, что и авиационные бензины, изобутан и изопентан алкилируют не только индивидуальными олефинами, но и их смесями.

н-Бутилены легко протонируются кислотой, давая карбокатион:

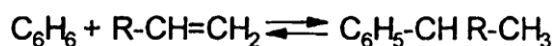




Температуру процесса выбирают так, чтобы подавить реакции деструкции при сохранении высокой скорости алкилирования. Поэтому, применяя достаточно активный катализатор ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), температуру поддерживают на уровне 0-10 °С. При менее активном катализаторе HF для увеличения скорости реакцию алкилирования проводят при 20-30 °С и повышают давление. Повышение давления увеличивает концентрацию газообразных реагентов, снижая вероятность деструктивных процессов.

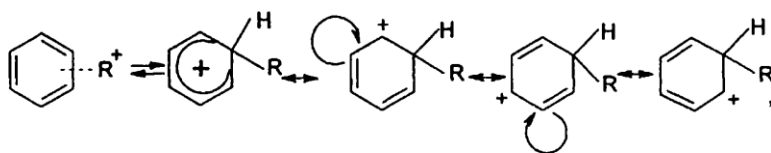
### 2.2.3. Алкилирование по ароматическому атому углерода

Алкилирование может осуществляться не только по алифатическому, но и по ароматическому атому углерода. Эта реакция протекает практически в тех же условиях, что и рассмотренная выше, по ионному механизму через промежуточное образование карбокатиона из олефина. Она также катализируется протонными и апротонными кислотами. В случае бензола катализатором, как правило, служит  $\text{AlCl}_3$ . Эта реакция, как и другие процессы алкилирования-деалкилирования, обратима:

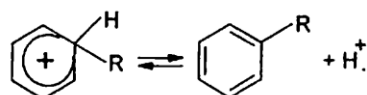


Вследствие высокой экзотермичности равновесие при обычно используемых условиях смещено вправо. Обратная реакция в заметной мере начинает идти только при ~ 300 °С.

Первая стадия процесса, как и при алкилировании парафинов, - протонирование двойной связи олефина с образованием наиболее устойчивого карбокатиона. Содержащие более трех атомов углерода катионы изомеризуются, поэтому в ядро ароматического углеводорода вводится только разветвленный радикал. В результате присоединения карбокатиона к атому углерода бензольного кольца ароматическая система разрушается, и образуется положительно заряженный промежуточный продукт с делокализованным зарядом ( $\sigma$ -комплекс):



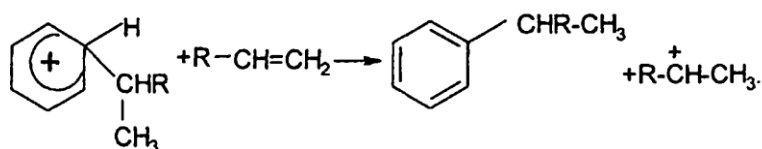
который стабилизируется за счет потери протона:



Алкилирование бензола - нецепной каталитический ионный процесс, в котором одна молекула продукта образуется на каждый акт возникновения активной частицы - карбокатиона. Сходство в механизмах алкилирования ароматических и парафиновых углеводородов заключается в том, что активной промежуточной частицей в обоих случаях являются карбокатионы.

Различие заключается в длине цепи: для ароматических углеводородов эта величина близка к единице, а для парафиновых - к нескольким десяткам.

Реализация цепного или нецепного путей алкилирования, по-видимому, определяется устойчивостью положительно заряженного продукта присоединения. Алифатический тон нестабилен, обладает большим запасом энергии и может отрывать протон от нейтральной молекулы. Ароматический катион сильно стабилизирован за счет делокализации связей, водород  $\sigma$ -комплекса достаточно прочно связан с атомом углерода кольца и не передается непосредственно нейтральной молекуле олефина по возможной реакции продолжения цепи:



Из рассмотренных выше примеров обратимых реакций алкилирования-деалкилирования видно, что общее направление процесса обусловлено его термодинамикой, т.е. изменением свободной энергии реагентов в данной области температур и давлений. В то же время конкретные пути перехода от исходных веществ к продуктам (механизмы реакций) могут быть различными. Совокупность стадий превращения определяется свойствами реагирующих веществ и реакционной среды.

### 2.3. Процессы, связанные с переносом водорода

В технологии переработки горючих ископаемых заметное место занимают процессы, связанные с перераспределением водорода между молекулами реагентов. Чаще всего это гидрогенизационные процессы, в которых в качестве донора водорода выступает газообразный водород или молекулы органических веществ, достаточно легко отщепляющие водород. Дегидрирование целевых продуктов встречается относительно редко, но имеет место как часть более сложных процессов, например риформинга.

#### 2.3.1. Гидрирование

Гидрирование - это процесс превращения органических соединений под действием молекулярного водорода. Реакции гидрирования экзотермичны. Для смещения равновесия вправо необходимо использование невысоких температур, но в этом случае и скорость его достижения будет невелика. Увеличение скорости возможно путем использования гетерогенных катализаторов. Наиболее часто применяемые катализаторы гидрирования - это металлы переменной валентности, их сульфиды и оксиды. Как правило, они являются проводниками или полупроводниками электричества.

Промышленные процессы гидрирования можно разделить на три группы:

- 1) присоединение водорода по ненасыщенным связям;
- 2) реакция гетероатомного соединения с водородом, приводящая к отщеплению веществ, не содержащих углерод;
- 3) реакции соединений с водородом, сопровождающиеся расщеплением углерод-углеродных связей (деструктивное гидрирование, гидрокрекинг).

Иногда две последних объединяют в одну группу реакций деструктивного гидрирования с расщеплением связей. Основное отличие реакций

*нет страницы 162*

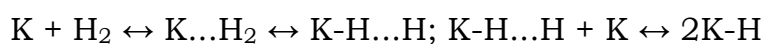
Эти реакции часто проводятся при переработке фракций нефти для снижения их средней молекулярной массы и повышения выхода светлых фракций, при удалении коксовых отложений в процессах крекинга, при получении химической продукции из углей и др.

Катализаторы гидрирования-дегидрирования обладают различной активностью и чувствительностью к каталитическим ядам. Наиболее сильные яды - это гетеросоединения, в первую очередь серосодержащие. От них сырье для гидрирования необходимо очищать по реакциям второй группы с применением катализаторов, устойчивых к действию серы и других гетероатомов. Такой процесс называется гидроочисткой и проводится в присутствии ряда оксидных и сульфидных катализаторов. Активность таких катализаторов ниже, чем металлических, но они практически не отравляются сернистыми соединениями.

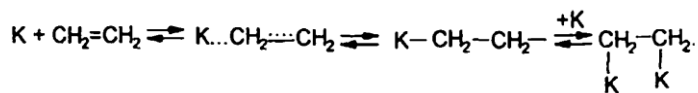
Следует заметить, что вообще более активные катализаторы одновременно более чувствительны к ядам, поэтому применение высокоактивного катализатора переработки углеводородного сырья требует глубокой сероочистки последнего, иногда до остаточного содержания серы 1 г/т углеводородов.

Механизм реакций гидрирования и дегидрирования обычно относят к типу гомолитических превращений с участием гетерогенного катализатора, то есть разрыв и образование связей происходит на поверхности твердого тела без возникновения заряженных частиц.

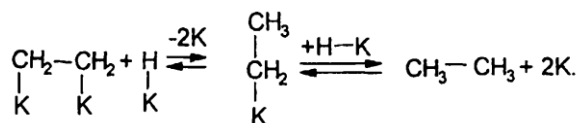
Первая ступень реакции - хемосорбция реагентов на активных центрах катализатора (К). При сорбции водорода металлами за физической сорбцией следует частичное ослабление связей и диссоциация молекулы H<sub>2</sub>:



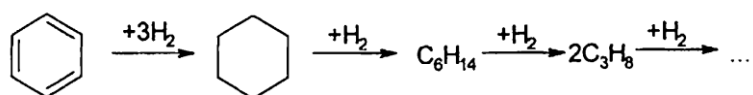
Олефины и ароматические соединения обладают высокой способностью к сорбции, которая протекает за счет π-электронов ненасыщенной связи с ее частичным и полным раскрытием:



Хемосорбированные молекулы водорода и олефина взаимодействуют друг с другом, после чего продукты десорбируются:



В адсорбированных молекулах углеводородов оказываются ослабленными не только  $\pi$ -, но и  $\sigma$ -связи. Это приводит к тому, что образуются продукты гидронолиза в результате деструкции углеродной цепи (реакции третьей группы):



В связи с этим катализаторы гидрирования должны подбираться таким образом, чтобы по возможности процессы деструкции были исключены. Выбор селективного катализатора гидрирования облегчается тем, что скорость гидрирования различных функциональных групп на большинстве применяемых катализаторов заметно отличается. По скорости гидрирования ненасыщенные углеводороды располагаются в ряд:

ацетиленовые > диены > олефины > нафталин > бензол.

Большое различие в скоростях позволяет селективно гидрировать смеси углеводородов различных классов. Например, при получении этилена пиролизом углеводородного сырья в продукте образуются примеси ацетилена. При очистке этилена тройная связь ацетилена насыщается водородом до двойной, и при этом гидрирование олефина не происходит.

Селективность гидрирования определяется не только различием в скоростях гидрирования углеводородов и их производных разных классов, но и видом активных центров катализаторов, которые по-разному адсорбируют и активируют функциональные группы. Например, на катализаторах-полупроводниках высокими бывают скорости гидрирования функциональных групп, а катализаторы-проводники способствуют насыщению кратных связей. Это позволяет селективно удалять из веществ гетероатомы (гидроочистка), не затрагивая кратных связей, или, наоборот, получать гетероатомные соединения алифатического ряда из олефинов и аренов.

В зависимости от вида сырья, температуры и давления гидрирование может протекать как реакция с участием двух (газ-твердое) или трех (газ-жидкость-твердое) фаз. В связи с этим надо учитывать, что общая скорость



процесса может определяться не только скоростью химического превращения, но и скоростью физических процессов переноса молекул реагирующих веществ в зону реакции (к поверхности катализатора). Таким образом, при управлении гетерогенными процессами необходимо учитывать не только кинетические и термодинамические факторы, как в случае гомогенных реакций, но и условия массопередачи. Последние определяются, в основном, физическими свойствами реакционной среды: скоростью газового потока, размерами и формой частиц катализатора, величиной пористости и размерами пор, устройством аппарата и др.

### 2.3.2. Риформинг

Каталитический риформинг - это процесс, в результате которого происходит повышение октанового числа прямогонного бензина и лигроина за счет протекания реакций изомеризации, дегидроциклизации, ароматизации исходного сырья без существенного развития крекинга.

Выделяемые из продуктов риформинга ароматические углеводороды являются источником сырья для нефтехимического синтеза.

При риформинге в отличие от рассмотренных ранее каталитических процессов применяют бифункциональные катализаторы.

Первоначально каталитический риформинг был осуществлен с катализатором из оксида молибдена (гидроформинг). Потом преобладающее значение получил платиновый катализатор на высокопористом носителе из оксида алюминия (платформинг). В этом случае процесс осуществляется при 470-540 °С в атмосфере водорода под давлением 4-5 МПа.

В настоящее время применяют высокоактивные катализаторы, имеющие в своем составе рений. Такой вариант риформинга носит название рениформинг.

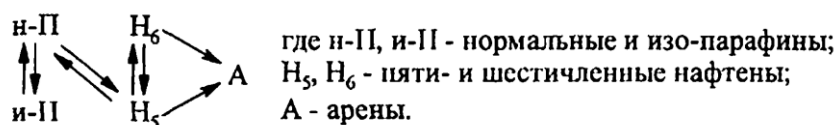
На кислотных центрах протекают, в основном, реакции изомеризации парафинов и пятичленных нафтенов, на металле (Pt, Pt+Re) развиваются, главным образом, реакции дегидрирования (например, шестичленных нафтенов). В принципе возможны два пути совершенствования каталитического риформинга: использование высокоактивных металлических катализаторов на носителях и подбор менее активных, но стойких к отравлению гетероатомными соединениями металлоксидных и металлсульфидных каталитических систем. Первый путь требует предварительной стадии практически полного гидрообессеривания сырья с последующим получением бессернистого продукта на дорогостоящем и недолговечном катализаторе. Второй вариант дешевле за счет использования упрощенного варианта сероочистки. В последнем случае получается менее дорогой продукт с большим содержанием гетероатомов. При его сжигании будут выделяться кислотные

оксиды, поэтому вводящиеся в настоящее время новые производства основаны на риформинге малосернистых нефтяных фракций (рениформинг).

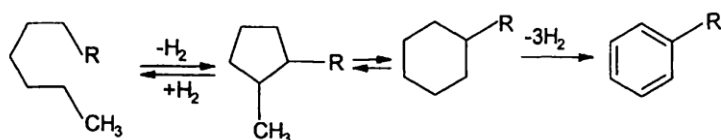
Взаимные переходы углеводородов при риформинге включают следующие реакции:

- 1) дегидрирование нафтенов;
- 2) изомеризация парафинов и нафтенов;
- 3) дегидроциклизация парафинов;
- 4) гидрокрекинг.

Кроме того, в результате дегидроконденсации аренов образуются отложения кокса, дезактивирующие катализатор. Риформинг проводят при таких температурах, чтобы сохранялась обратимость всех равновесных процессов, кроме дегидрирования парафинов и нафтенов в арены. В этих условиях на кислотных центрах идут реакции изомеризации сырья, а на металлических - реакции гидрирования-дегидрирования. Общая схема превращений может быть представлена следующим образом:



Часть парафинов и нафтенов подвергается медленному гидрокрекингу с образованием легких углеводородных газов. Медленно протекает и прямая ароматизация парафинов. Реакция  $H_5 \leftrightarrow H_6$  очень сильно сдвинута влево, однако необратимое дегидрирование  $H_6 \rightarrow A$  смещает равновесие этой реакции вправо. В таком случае наиболее вероятный путь превращения парафинов в ходе риформинга следующий:



Положительная роль водорода в этом процессе заключается, главным образом, в подавлении процессов дегидроконденсации аренов. Это препятствует отложению кокса на поверхности катализатора. В то же время избыток водорода ухудшает условия дегидроциклизации парафинов и усиливает деструктивные процессы. В результате растет доля газообразования и снижается выход целевых продуктов. Очевидно, что необходим выбор оптимального давления водорода для каждого вида сырья и каталитической системы.

### 2.3.3. Гидрокрекинг нефтяных остатков

Гидрокрекинг - это процесс деструктивной пирогазификации тяжелых нефтяных остатков, обедненных водородом, в легкие дистилляты. Тяжелые

остатки нефтепереработки подвергают гидрокрекингу при 250-400 °С под давлением до 10 МПа водорода.

Как правило, с помощью гидрокрекинга перерабатывают тяжелый газойль и мазут. Механизм этой реакции обычен для каталитического деструктивного гидрирования и включает стадии расщепления и изомеризации молекул исходного сырья с участием кислотных центров катализатора с насыщением образовавшихся осколков водородом из газовой фазы на катализаторе гидрирования. В состав катализатора обычно включают оксид алюминия и соединения кобальта, молибдена и никеля. Между крекирующей и гидрирующей функциями катализатора существует оптимальное соотношение. При слишком быстром крекировании образовавшиеся осколки молекул не успевают присоединив водород и конденсируются с образованием кокса и высокомолекулярных продуктов, отравляющих катализатор. В то же время ускоренное гидрирование подавляет реакции изомеризации промежуточных карбокатионов, ухудшая качество продуктов, предназначенных для производства моторного топлива.

Гидрокрекинг имеет много общего в технологическом отношении с риформингом. Оба процесса используют сходное оборудование, проводятся под давлением в присутствии водорода, хотя при гидрокрекинге водород - исходное вещество, а при риформинге - продукт дегидрирования сырья в арены.

Гидрокрекинг происходит с преобладанием экзотермических реакций гидрирования, тепловой эффект которых превышает поглощение тепла при деструкции углерод-углеродных связей.

Риформинг - в целом эндотермический процесс, обусловленный большой долей идущих с поглощением тепла реакций дегидрирования.

#### **2.3.4. Деструктивно-гидрогенизационная переработка ТГИ**

При переработке ТГИ и тяжелых остатков нефтепереработки широко применяются методы, позволяющие повысить отношение Н/С в продуктах по сравнению с сырьем. Одновременно снижается средняя молекулярная масса участвующих в реакции веществ. Образуется набор жидких и газообразных продуктов, по составу приближающихся к природному углеводородному сырью. В результате повышается топливная и химическая ценность веществ, подвергающихся гидрогенизации.

#### ***Экстракция углей***

При проведении экстракции уголь рассматривается как материал, состоящий из неподвижной и подвижной фаз, извлекаемой органическими растворителями. Количество подвижной фазы падает с ростом метаморфизма. В практических целях экстракцию растворимых веществ проводят только из торфа и бурых углей. С помощью спирто-бензольной смеси при сравнительно

низких температурах из этих ТГИ извлекают битумоидную часть, разделяемую затем на смолы и воски. Количество жидких продуктов, извлекаемых из углей, возрастает при использовании веществ - доноров водорода, кипящих при высоких температурах (фенантрен, антрацен, антраценовое масло, пек). При повышенной температуре и давлении весьма эффективен тетралин, обладающий высокой гидрирующей способностью. Применение водорододонорных растворителей увеличивает выход растворимых веществ из угля за счет деструкции макромолекул неподвижной фазы. В данном случае речь идет уже не только о собственно экстракции, а о более глубоком превращении угольного вещества, сближающемся по получаемым жидким и газообразным продуктам и механизму с процессами гидрокрекинга углеводородов. Высокотемпературная экстракция углей под давлением является неотъемлемой частью деструктивной переработки углей в присутствии восстановителей.

### ***Деструктивная гидрогенизация и термическое растворение углей***

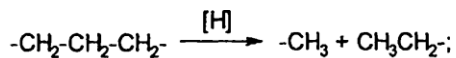
При разработке способов ожижения углей первоначально были предложены два пути гидрогенизаций угольного вещества: газообразным водородом и связанным водородом, содержащимся в составе жидкого в условиях реакции восстановителя. Первый способ был назван деструктивной гидрогенизацией, второй - термическим растворением. Эти два процесса проводят в присутствии растворителя (пастообразователя), и, как правило, катализатора. В качестве катализаторов применяют чаще всего оксиды и сульфиды металлов переменной валентности, стойкие к отравлению соединениями серы, которые могут содержаться в заметных количествах в углях. К таким катализаторам можно отнести оксиды и сульфиды молибдена и вольфрама, однако они дороги и дефицитны. В этой связи чаще всего используют хотя и малоактивные, но дешевые железные катализаторы. Их не подвергают регенерации, т.е. они являются катализаторами одноразового использования.

В дальнейшем оба процесса стали осуществляться в атмосфере водорода. В качестве пастообразователя начали использовать вещества, обладающие свойствами доноров водорода и эффективных экстрагентов угля, и граница между деструктивной гидрогенизацией и термическим растворением практически исчезла.

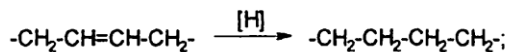
Процесс деструктивно-гидрогенизационной переработки угля всегда сопровождается экстракцией подвижной фазы исходного вещества и продуктов реакции, облегчая перераспределение связанного и газообразного водорода.

Типичные условия терморастворения в промышленности: 320-420 °С, давление водорода 5-15 МПа. Реакция проводится в многофазной системе, включающей в себя твердые, жидкие и газообразные компоненты, поэтому уголь требуется размельчить до частиц размером не более 100 мкм. Это обеспечивает достаточную поверхность контакта фаз.

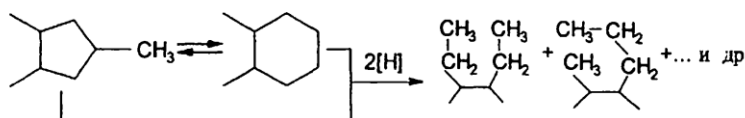
При этих условиях происходит реакция гидрирования фрагментов макромолекул угля с расщеплением последних, аналогично рассмотренным реакциям гидрирования индивидуальных углеводородов, изомеризации и др. В качестве гидрирующего агента выступает газообразный водород или связанный водород растворителя, условно обозначаемый как [H]. В частности, алифатические цепи расщепляются по связям С-С:



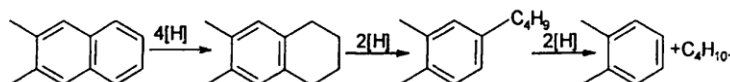
двойные связи насыщаются водородом до одинарных:



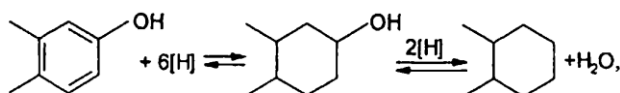
нафтеновые циклы изомеризуются и расщепляются:



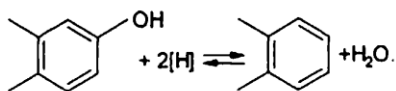
Конденсированные арены вступают в реакции гидрирования с последующим расщеплением и деалкилированием:



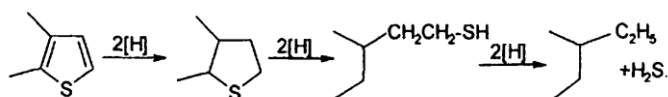
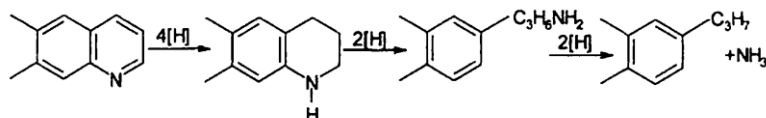
Гетероатомные соединения гидрируются с отщеплением гетероатомов в виде легких газов. Если гетероатом связан с ароматическим циклом, то при различных температурах оказываются термодинамически выгодны различные пути его отщепления. В частности, до 400 °С:



выше 400 °С:



Гетероциклические соединения гидрируются в кольцо, содержащее гетероатом, с последующим разрывом связи углерод-гетероатом и удалением последнего:

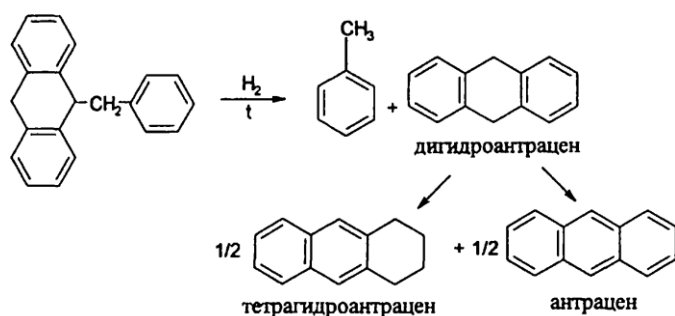
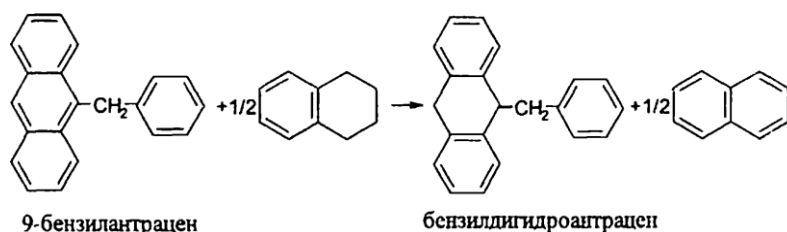


В примерах реакций предполагается, что гидрирование в условиях термического растворения происходит за счет перераспределения водорода между растворителем и фрагментом угольного вещества. Водорододонорная активность растворителя, как правило, возрастает с увеличением содержания в нем водорода. Однако, если в результате потери части водородных атомов молекула растворителя приобретает энергетически или стерически невыгодную конфигурацию, его донорная активность относительно снижается. Например, бициклические углеводороды C<sub>10</sub> меняют свою активность в ряду:



а содержание водорода в них меняется в противоположном направлении.

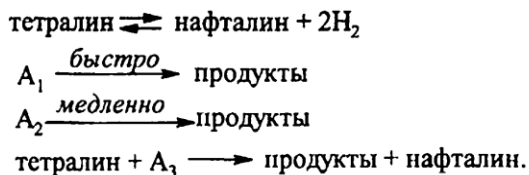
В качестве примера возможных реакций, протекающих в процессе гидрогенизации и терморазложения можно привести взаимодействие диарилметанов с тетралином в атмосфере водорода:



Из примера следует, что одновременно осуществляются реакции диспропорционирования водорода исходного реагента и растворителя, радикальной термической деструкции и гидрирования. Вследствие очень большого количества возможных реакций процесс приходится рассматривать упрощенно.

Результаты ряда исследований показали, что по скорости терморазложения уголь можно разделить на три компонента: растворяющийся быстро, без участия растворителя в обмене водорода (A<sub>1</sub>), растворяющийся медленно, без участия растворителя в обмене водорода (A<sub>2</sub>) и растворяющийся только за счет обмена водорода с растворителем (A<sub>3</sub>). Га-

зообразный водород по этой схеме взаимодействует с растворителем, не участвуя в прямом гидрировании угля:



Введение катализаторов гидрирования повышает скорость реакций, связанных с обменом водорода, и практически не влияет на растворение компонентов  $\text{A}_1$  и  $\text{A}_2$ .

Соотношение количеств компонентов  $\text{A}_1$ - $\text{A}_3$  для каждого вида и марки угля различно и связано с его происхождением и стадией метаморфизма.

Равновесие реакций расщепления нафтеновых и алифатических структур при температурах термического растворения смещено в сторону образования продуктов, тогда как гидрирование ароматических углеводородов термодинамически невыгодно. Поэтому при равных условиях проведения процесса выход жидких и газообразных веществ из сапропелитовых углей выше, чем из гумусовых, а в ряду гумолитов он снижается с ростом метаморфизма. Часть угольного вещества вообще не подвергается деструкции под действием свободного и связанного водорода. После окончания процесса нерастворившаяся часть оказывается обогащенной углеродом, особенно связанным в ароматические структуры, и обеднена водородом по сравнению с исходным углем.

Доля нерастворимой части зависит не только от свойств ожижаемого угля, но и от технологических параметров процесса. Чем более жестки условия, тем больше выход продуктов терморазложения, но для достижения этих условий необходимы повышенные затраты на оборудование и расход энергии. Поэтому наиболее экономичными процессами гидрогенизации оказываются те, которые используют сравнительно легко разрушающиеся угли с минимальным содержанием ароматического углерода, и проводятся до некоторой оптимальной конверсии исходного вещества при умеренных давлениях и температурах.

Следует заметить, что получающиеся по этой технологии жидкие продукты гидрогенизации угля не могут применяться в качестве сырья для производства моторного топлива из-за высокого содержания непредельных углеводородов и гетероатомных соединений по сравнению с аналогичными нефтяными фракциями.

## 2.4. Окисление углеродсодержащих веществ

Процесс окисления углеродсодержащих веществ может осуществляться кислородом воздуха и различными окислителями, содержащими кислород в связанном состоянии ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и др.).

Окисляемое вещество может быть газообразным, жидким или твердым, а окислитель используется в газовой или жидкой фазах. Таким образом, возможные комбинации фаз создают гомогенные, гетерогенные и гетерофазные системы.

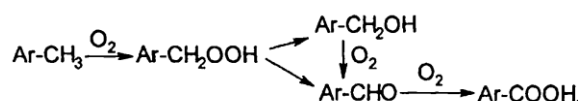
Широким является температурный интервал процессов окисления: от температуры окружающей среды, при которой происходят тление, выветривание, до температуры горения. Давление процесса может составлять от одной до нескольких десятков атмосфер.

Окислители, в которых кислород химически связан, используются преимущественно в аналитических и исследовательских целях. Например, органическую массу угля можно окислить до относительно низкомолекулярных продуктов, строение которых будет определяться структурой исходных макромолекул. В таком случае по составу и выходу продуктов окисления можно в заметной мере оценить происхождение и степень метаморфизма угля. Наиболее устойчивы к окислению ароматические структуры, ядра которых почти не разрушаются окислителем, поэтому гумиты дают, в основном, ароматические кислоты, а сапропелиты приводят к моно- и дикарбоновым алифатическим кислотам. При увеличении степени углефикации выход ароматических кислот гумитов возрастает, при этом возрастает и среднее число карбоксильных групп в молекулах кислот.

Предложено довольно много схем жидкофазного и газофазного окисления чистым кислородом или воздухом органических соединений. Они отличаются в деталях, но общие закономерности, определяющие набор и последовательность образования основных продуктов, можно считать установленными. В частности, первичным продуктом окисления является гидропероксид, разлагающийся на спирт и карбонильное соединение, причем оба продукта могут окисляться дальше. Получающийся набор веществ зависит от применяемого окислителя, наличия катализатора, природы исходных веществ, но общая схема процесса остается практически неизменной.

Рассмотрим ряд примеров жидкофазного окисления газообразным кислородом.

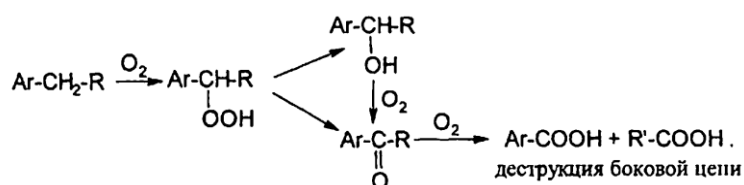
1. Метилзамещенные ароматические углеводороды:



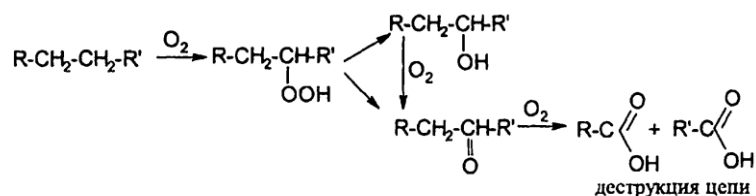
где Ar - ароматический радикал.



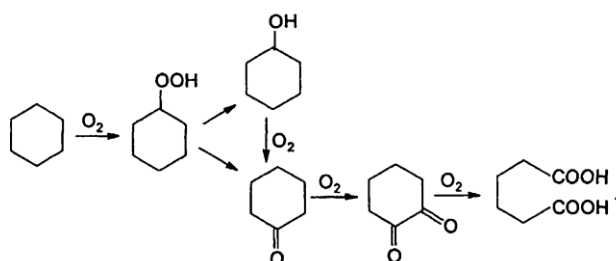
## 2. Алкилзамещенные ароматические углеводороды:



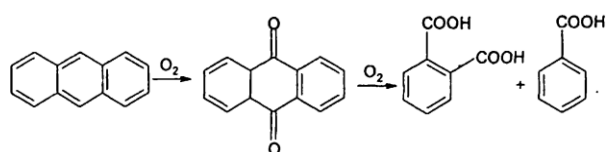
## 3. Парафины:



## 4. Нафтеновые углеводороды:

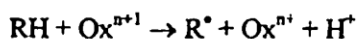


## 5. Окисление полиядерных конденсированных ароматических углеводородов:

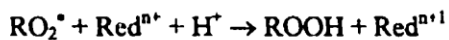
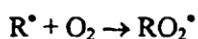


Последний процесс и его аналоги осуществляются только в присутствии катализаторов при повышенных температурах и давлениях. Органические кислоты, как алифатические, так и ароматические, находят широкое применение в качестве целевых продуктов и полупродуктов для органического синтеза.

Схема образования гидропероксида может быть представлена последовательностью окислительно-восстановительных и радикальных реакций на примере углеводорода:



(например,  $RH + M^{3+} \rightarrow R^\bullet + H^+ + M^{2+}$  или  $RH + O_2 \rightarrow R^\bullet + HO_2^\bullet$ )



(например,  $RO_2^\bullet + M^{2+} + H^+ \rightarrow ROOH + M^{3+}$ ),

где  $Ox^{n+}$ ,  $Ox^{n+1}$  - окислитель в восстановленной и окисленной форме;

$Red^{n+}$ ,  $Red^{n+1}$  - восстановитель в восстановленной и окисленной форме.

На практике в роли и окислителя, и восстановителя часто фигурирует катализатор, в качестве которого выбирают органические соли металлов переменной валентности (Co, Mn, Ni и др.). Ионы этих металлов присутствуют в реакционной массе в окисленной и восстановленной формах ( $M^{3+}$  и  $M^{2+}$ ), участвующих соответственно в первой и последней стадиях приведенной схемы. Катализаторы способствуют также распаду молекул пероксидных соединений на радикалы. Как и в других радикальных реакциях, образуется наиболее устойчивый из возможных радикал, поэтому при окислении парафинов в первую очередь реагируют вторичные и третичные атомы углерода, а ароматические углеводороды присоединяют кислород к атому, находящемуся в  $\alpha$ -положении относительно бензольного кольца.

Органические радикалы  $R^\bullet$  и  $RO_2^\bullet$ , а также радикальные продукты распада гидропероксидов, могут участвовать в цепном и нецепном вариантах окисления. Если радикал  $RO_2^\bullet$  быстрее взаимодействует с восстановителем, чем с углеводородом, длина цепи приближается к единице, и фактически по радикалам осуществляется нецепной процесс. Если же скорость этой реакции невелика, то происходит рост цепи окисления с регенерацией радикала  $R^\bullet$ . Подобная конкуренция цепного и нецепного механизмов имела место в рассмотренном ранее ионном алкилировании углеводородов (разд. 2.2.3).

Приведенная схема характерна для жидкофазных и газофазных некаталитических реакций или проводящихся в присутствии гомогенных катализаторов. Газофазное окисление органических веществ при гетерогенном катализе часто имеет механизм, близкий к рассмотренному механизму гидрирования. Селективность гетерогенного гетерофазного окисления может отличаться от селективности жидкофазного гомогенного окисления для одних и тех же окисляемых веществ. При этом избирательностью реакции можно управлять, используя катализаторы с различной сорбционной способностью по отношению к разным реакционным центрам молекулы субстрата.

Процессы окисления необратимы, поэтому управление селективностью жидкофазных реакций осуществляется путем подбора катализаторов, растворителей, давления газообразного окислителя и т.д., то есть за счет факторов, меняющих соотношение скоростей стадий процесса, но не влияющих на положение равновесия.

### 2.4.1. Выветривание и самовозгорание углей

При контакте угля с воздухом под действием атмосферной влаги и кислорода вещество горючего ископаемого претерпевает ряд необратимых изменений. Они особенно заметны в случае каменных углей по сильному изменению их технологических свойств. При выветривании уголь теряет блеск, раскалывается на куски, затем становится рыхлым и приобретает бурый цвет за счет образования гуминовых кислот. В результате снижается теплота сгорания, растет влажность, ухудшается спекаемость. Такой уголь называют окисленным.

В элементном составе окисленного угля падает содержание углерода и водорода с одновременным возрастанием доли кислорода. Таким образом, при выветривании угля его вещество претерпевает изменения, обратные тем, которым оно подвергается в ходе углефикации.

Высокая экзотермичность реакции, протекающих при выветривании, может вызвать разогрев окисляющейся массы угля (пласта, штабеля добытого ископаемого и т.д.) до температур, при которых последний загорается. Такое явление называется самовозгоранием.

Первая стадия окисления угля, как и других твердых углеродистых веществ - хемосорбция молекул  $O_2$  поверхностью, сопровождающаяся их активацией за счет ослабления связей кислород-кислород в адсорбате.

Активированная молекула реагирует с органическими соединениями угля, образуя пероксиды. Последние распадаются на радикалы, которые дополнительно инициируют процесс. Радикальный распад гидропероксидных соединений катализируется ионами металлов переменной валентности, прежде всего железа, присутствующими в минеральной части угля. Лавинообразное нарастание количества радикалов ускоряет поглощение кислорода (автоускорение реакции), соответственно увеличивается скорость выделения тепла, и рост температуры может приобрести экспоненциальный характер. Вследствие этого медленное окисление выветривания переходит в быстрое окисление самовозгорающегося угля.

Казалось бы, этот процесс должен происходить в любом случае, если уголь (или вообще горючее ископаемое) способен к сорбции кислорода, а время его контакта с последним достаточно велико. Но возгорание происходит не всегда. Это объясняется тем, что как только начинается реакция и связанное с ней выделение тепла, происходит не только его поглощение массой угля, но и его потери в окружающую среду через поверхность угольного пласта (штабеля).

Очевидно, если скорость теплопотерь будет меньше скорости тепловыделения, то произойдет саморазогрев, в противном случае процесс будет происходить без заметного повышения температуры поверхности угля.

Склонность к возгоранию в настоящее время определяют эмпирически, окисляя уголь в условиях, близких к адиабатическим. Для легко окисляющихся углей разработаны способы борьбы с возгоранием и его предупреждения, созданы пламягасящие и огнезащитные составы и предложены достаточно эффективные методы их применения.

Основные принципы выбора и применения таких составов:

1) связывание в химически неактивное состояние катализирующих окисление природных соединений железа добавками комплексообразователей (например, фосфатные соединения);

2) создание на поверхности угля пленок, не пропускающих воздух (например, на основе поливинилового спирта);

3) использование негорючих жидкостей, снимающих тепло с поверхности штабеля за счет их испарения (вода).

#### **2.4.2. Окисление и стабилизация топлив и масел**

Компоненты жидких топлив и масел способны к окислению при контакте с воздухом даже при комнатных температурах. В результате в технических органических смесях накапливаются гидропероксиды и кислородсодержащие продукты их разложения. Последние обнаруживают способность конденсироваться с образованием смолистых соединений. Гидропероксиды ухудшают детонационные свойства топлив, а смолы при сжигании топлива выделяют твердый углерод, осаждающийся на частях двигателя в виде нагара. Следует заметить, что наиболее склонны к окислению изомерные углеводороды, которые обладают высокими октановыми числами.

Современные топливные композиции стабилизируют добавками сернистых и азотистых соединений, ингибирующих окисление. Естественно, существуют нижний и верхний пределы содержания ингибиторов в топливе, обусловленные, с одной стороны, эффектом стабилизации, а с другой - экологически допустимой концентрацией гетероатомов в горючем. Способность жидких топлив к окислению обычно устанавливают по скорости окисления или температуре начала окисления, определенным в стандартных условиях. Эти характеристики могут быть перенесены с лабораторных на реальные условия хранения и эксплуатации топлив.

#### **2.5. Газификация горючих ископаемых**

Газификация - процесс высокотемпературного взаимодействия горючих ископаемых с парами воды, кислородом, диоксидом углерода или их смесями с целью получения горючих газов:  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ . Они могут использоваться как топливо и как сырье для химической промышленности. Газифицироваться

могут практически все виды газообразных, жидких и твердых топлив. Выбор сырья для процесса обычно бывает обусловлен экономическими соображениями, а иногда направлением дальнейшей переработки образующейся газовой смеси. Как правило, смесь оксида углерода и водорода для производства химической продукции (синтез-газ) получают газификацией (конверсией) метана и других углеводородов, а генераторные газы для получения синтетического жидкого топлива или непосредственно для сжигания вырабатывают из ТГИ.

Процессы, в которых образуются смеси продуктов газификации, очень разнообразны и составляют сложную систему последовательно-параллельных обратимых и необратимых реакций, среди которых есть экзо- и эндотермические. Для предварительной оценки состава продуктов газификации используют понятия «идеальных» генераторных газов, условно считая, что необратимой конверсии подвергается чистый углерод:

воздушный газ:	$2C + O_2 + 3,76N_2 \rightarrow 2CO + 3,76N_2 + 219 \text{ кДж/моль};$
водяной газ:	$C + H_2O \rightarrow CO + H_2 - 133 \text{ кДж/моль};$
полуводяной газ:	$3,65C + O_2 + 1,65H_2O + 3,76N_2 \rightarrow 3,65CO + 1,65H_2 + 3,76N_2;$
оксिवодяной газ:	$3,65C + O_2 + 1,65H_2O \rightarrow 3,65CO + 1,65H_2.$

Соотношение между количествами кислорода и воды для газификации выбрано таким, чтобы две последние реакции протекали в автотермическом режиме, т.е. поглощение тепла при образовании водяного газа компенсировалось его выделением при окислении углерода.

На практике подвергают газификации угли с достаточно большим содержанием гетероатомов, в частности бурые и низкометаморфизированные марки каменных, при температурах 1000-1400 °С. Считается, что в этих условиях реакциям собственно газификации предшествует пиролиз угля с выделением летучих веществ и образованием твердого обуглероженного остатка (кокса). Газифицирующие агенты реагируют затем с газообразными продуктами пиролиза и частицами кокса. Большая часть этих реакций обратима за исключением окислительных, с участием молекулярного кислорода. В связи с очень большим количеством возможных реакций при рассмотрении состава продуктов газификации в реальной системе прибегают к некоторым упрощениям.

Предполагается, что за время пребывания частицы в реакторе (газогенераторе) успевают установиться равновесие газофазных реакций. Время газификации частиц кокса определяется временем его пребывания в газогенераторе. На практике обычно упрощенным методом оценивают состав генераторного газа по известному составу угля и дутья (исходных газообразных веществ) при соответствующей температуре газификации. При этом считается, что окислитель расходуется почти мгновенно по сравнению с его

временем пребывания в аппарате, и практически весь углерод переходит в газообразные соединения.

Основные реакции, протекающие при газификации ТГИ после окончания пиролиза, могут быть представлены следующей схемой:

	$\Delta H_{298}^{\circ}$ , кДж/моль
1. $C + O_2 \rightarrow CO_2$	-395
2. $2C + O_2 \rightarrow 2CO$	-219
3. $C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$	133
4. $C + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 2H_2$	88
5. $C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$	176
6. $2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$	-571
7. $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$	-485
8. $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	-43
9. $2CO + 2H_2 \rightleftharpoons CH_4 + CO_2$	-247
10. $CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O$	-209

Для равновесных процессов указан тепловой эффект прямой реакции.

Возможны и другие реакции, наличие которых в каждой конкретной системе определяется составом сырья и мольным соотношением топлива и дутья, а также соотношением компонентов последнего.

Зависимость констант равновесия приведенных реакций представлена на рис. 2.3.

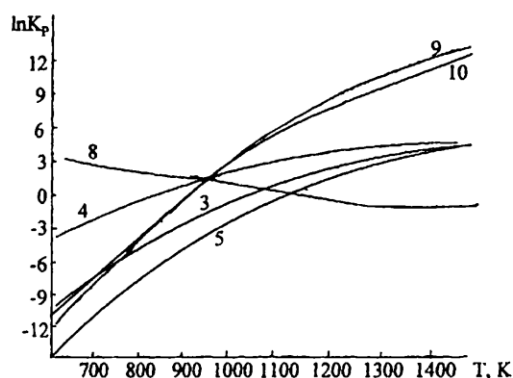


Рис. 2.3. Зависимость констант равновесия реакций газификации от температуры. Номера кривых соответствуют номерам реакций в схеме газификации. Для реакций 9 и 10 приведены величины  $-\ln K_p$

Из рис. 2.3 следует, что если необходимо получать газ, преимущественно содержащий водород и углеводороды, то газификацию надо проводить в области низких температур при избытке воды, когда равновесие реакции 3 (так называемое "равновесие водяного газа") смещено влево. Этот путь применяют, если газификация направлена на получение водорода. Если же стоит задача получения преимущественно оксида углерода, то процесс осуществляют при более высоких температурах.

В целом практически всегда газификация идет с увеличением объема. Очевидно, для смещения равновесия вправо (в сторону продуктов), процесс выгодно проводить при пониженном давлении. Однако удельная производительность газогенератора при низком давлении оказывается невысокой. Часто генераторные газы и особенно синтез-газ требуют затем последующего сжатия. Несмотря на дорогостоящую аппаратуру, в частности реактор, газификация под давлением оказывается экономически выгодной, хотя в этих условиях процесс проводят в неоптимальных, с позиций термодинамики, условиях.

Один из примеров изменения парциальных давлений реагентов при газификации кокса в изотермических условиях при постоянном объеме представлен на рис. 2.4.

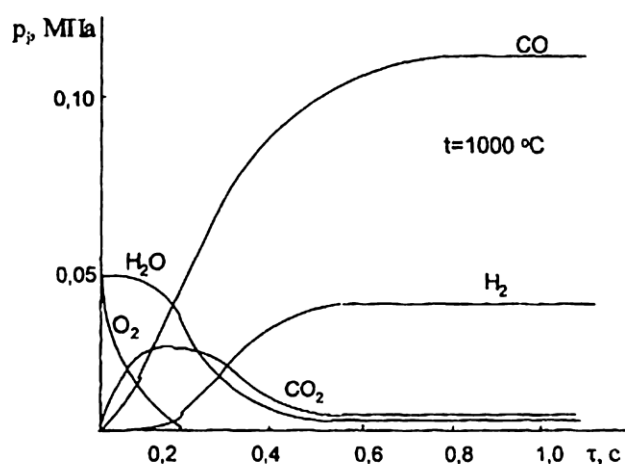


Рис 2.4. Парциальные давления продуктов реакции газификации при постоянном объеме системы

Расчет был выполнен в предположении большого избытка углерода и отсутствия диффузионных торможений, т.е. при протекании всех реакций в кинетической области.

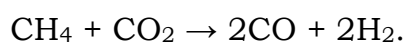
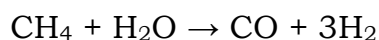
В табл.2.4 приведены расчетные равновесные давления компонентов генераторных газов при разном составе дутья в сравнении с парциальными давлениями компонентов идеальных генераторных газов (при  $t=800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Таблица 2.4.

Равновесные давления компонентов генераторных газов, рассчитанные для реакций 1-10 (1) и для составов идеальных газов (2)

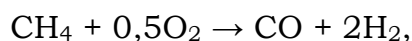
Газ	Парциальное давление, МПа									
	исходные вещества		продукты							
	H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub>	CO		H <sub>2</sub>		CO <sub>2</sub>		H <sub>2</sub> O	
			1	2	1	2	1	2	1	2
Водяной	0,100	0	0,075	0,100	0,091	0,100	0,008	-	0,009	-
Воздушный	0	0,021	0,032	0,042	0	0	0,005	-	0	-
Полуводяной	0,026	0,016	0,047	0,056	0,024	0,026	0,005	-	0,002	-
Полувоздушный	0,062	0,038	0,103	0,138	0,055	0,062	0,014	-	0,007	-

В настоящее время все более широкое применение находят способы получения синтез-газа из углеводородов, прежде всего из метана. Эти способы позволяют получать смеси CO и H<sub>2</sub> определенного состава, практически не загрязненные гетероатомными соединениями в отличие от синтез-газа на основе ТГИ. Процессы получения синтез-газа из метана и его гомологов называются конверсией. Они основаны на обратимых реакциях, например метана с парами воды и диоксидом углерода. Равновесие этих реакций смещается в сторону образования оксида углерода и водорода при температурах, превышающих 600 °С. При 750-850 °С и избытке воды и углекислого газа эти реакции практически необратимы:



В этих условиях реакциями водорода с оксидом и диоксидом углерода можно пренебречь. Объемное соотношение CO:H<sub>2</sub> при конверсии метана меняется от 1:3 до 1:1 в зависимости от газифицирующего агента. Используя смеси CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O в разных пропорциях, можно добиться любого соотношения компонентов синтез-газа в указанном интервале.

При неполном окислении метана кислородом также образуются смеси CO + H<sub>2</sub>:



причем эта реакция экзотермична ( $\Delta H^{\circ}_{298} = -49,3$  кДж/моль). Иногда ее используют совместно с реакцией конверсии метана водой для компенсации эндотермического эффекта последней.

Взаимодействие метана с водяным паром и диоксидом углерода протекает с приемлемой скоростью при температурах свыше 1100-1200 °С. Чтобы ее ускорить, применяют катализаторы. Наиболее распространен нанесенный на оксид алюминия никель, промотированный оксидами магния и хрома. При катализе этой системой конверсия метана протекает достаточно быстро уже при 500-600 °С, но для увеличения равновесной степени превращения температуру повышают до 800-900 °С.

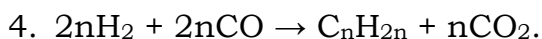
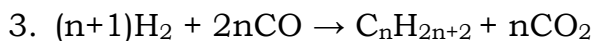
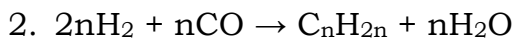
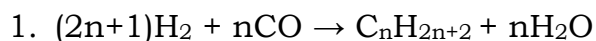
## **2.6. Синтезы на основе оксида углерода и водорода**

Синтезы на основе оксида углерода и водорода являются гетерогенно-каталитическими процессами, протекающими с выделением большого количества тепла. В зависимости от применяемых катализаторов из оксидов углерода и водорода можно получать широкий спектр предельных углеводородов (от метана до твердых парафинов), различные спирты (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), карбоновые кислоты, сложные эфиры, альдегиды, кетоны, олефины.



В качестве катализаторов чаще всего используются металлы восьмой группы. Синтез можно осуществлять при атмосферном и повышенном давлениях в интервале температур 160-325 °С.

Получение углеводородов из СО и Н<sub>2</sub> носит название синтез Фишера-Тропша (ФТ-синтез). Основными реакциями ФТ-синтеза являются:



При 200-300 °С и давлении 1,0-2,5 МПа реакцию можно считать практически необратимой. Состав продуктов определяется, главным образом, применяемым катализатором и временем контакта.

При катализе кобальтовым катализатором, нанесенным на кизельгур, преимущественно образуются парафины (75-80 мас.%) и вода. В то же время железный катализатор (гранулированный, порошкообразный, в виде стружки) приводит к образованию олефинов с положением двойной связи на конце молекулы (60-70 мас.%) и диоксида углерода. Это различие, по-видимому, можно объяснить более высокой гидрирующей способностью кобальтового катализатора по сравнению с железным.

На практике применяют почти исключительно железный катализатор. Во-первых, он много дешевле кобальтового. Во-вторых, теплопроводность железного катализатора заметно выше кобальтового. Это устраняет области локальных перегревов на железном катализаторе.

В состав катализаторов помимо основного (базового) металла входят различные добавки - промоторы. Промоторы способствуют образованию развитой поверхности катализатора, препятствуют рекристаллизации его активной фазы, увеличивают скорость реакции, повышают селективность процесса по целевым продуктам. Например, для железных катализаторов в качестве таких промоторов используют К<sub>2</sub>СО<sub>3</sub> в количестве до 1 мас.% по отношению к железу. При этом обнаруживается увеличение сорбции водорода на поверхности катализатора. Это приводит к снижению селективности по низшим парафинам и к возрастанию ее по олефинам.

Продукты, полученные в ФТ-синтезе, представляют собой набор газообразных (углеводороды С<sub>1</sub>-С<sub>4</sub>), жидких и твердых веществ. Твердые вещества - это синтетический парафин.

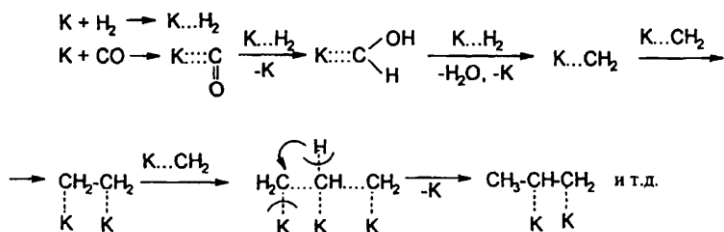
Жидкие продукты делятся на две фракции:

- 1) бензиновую или когазин-1 (пределы кипения от 40 до 180 °С);

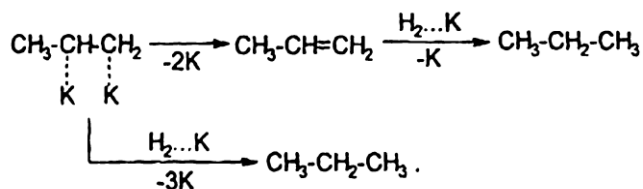
2) масляную или когазин-2 (пределы кипения от 180 до 320 °С). Образуется также до 5 мас.% кислородсодержащих соединений.

Предложено много вариантов механизма гетерогенно- каталитической реакции Фишера-Тропша. Практически все они предполагают образование метиленовых радикалов из CO и H<sub>2</sub> на поверхности катализатора и их последующую конденсацию, проходящую через хемосорбированные частицы.

В целом механизм включает стадии хемосорбции, превращения частиц на поверхности и десорбции продукта реакции, например:



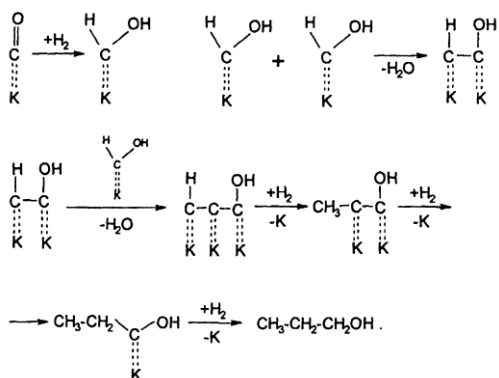
Сорбированная молекула углеводорода может или гидрироваться, давая парафин, или десорбироваться, образуя α-олефин, который, в свою очередь, способен к каталитическому гидрированию до парафина:



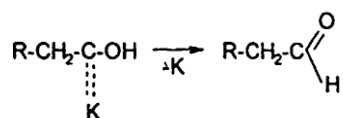
При избытке водорода рост цепи преждевременно прекращается, и получают более легкие насыщенные углеводороды.

При избытке оксида углерода образуется больше высших углеводородов с заметной долей олефинов, а также увеличивается выход кислородсодержащих веществ.

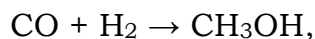
Применение катализаторов оксидного типа (ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub>) позволяет ориентировать процесс в сторону преимущественного образования спиртов:



Побочное образование карбонильных веществ может объясняться десорбцией поверхностных соединений без участия водорода:

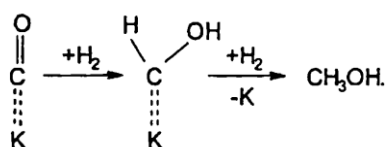


Частным случаем этого процесса является синтез метанола



который осуществляется при 370-420 °С и давлении 20-35 МПа с катализатором ZnO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Реакция образования метанола сильно экзотермична (ΔH°<sub>298</sub> = -110,8 кДж/моль). Ее равновесие при повышенных температурах смещено в сторону образования исходных веществ, и, чтобы повысить выход продуктов, приходится применять высокое давление. Новые катализаторы на основе соединений меди, активные при 250 °С, позволяют снизить его до 5 МПа.

Механизм гетерогенно-каталитической реакции образования метанола близок к реализуемому в синтезе высших спиртов, но не включает стадий конденсации на активных центрах катализатора:



Синтез углеводородов по Фишеру-Тропшу - один из вариантов получения жидкого топлива из твердого (через газификацию угля) или газообразного (через конверсию природного газа) сырья. По современным экономическим оценкам этот процесс более перспективен, чем гидрогенизация угля, хотя пока и не может конкурировать с топливной переработкой нефтяного сырья. Серьезным достоинством топливных фракций продуктов ФТ-синтеза является практически полное отсутствие в них серо- и азотсодержащих соединений. Это позволяет существенно сократить в себестоимости топлива долю затрат на его гидроочистку.

## Рекомендательный список литературы

1. Фиалков А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. М.: Аспект Пресс, 1997. 718 с.
2. Костиков В.И., Шипков Н.Н., Калашников Я.А. и др. Графитация и алмазообразование. М.: Metallurgy, 1991. 223 с.
3. Камнева А.И., Платонов В.В. Теоретические основы химической технологии горючих ископаемых. М.: Химия, 1990. 228 с.
4. Глушченко И.М. Теоретические основы технологии горючих ископаемых. М.: Metallurgy, 1990. 296 с.
5. Химия нефти/ Под ред. З.И. Сюняева М.: Химия, 1984. 360 с.
6. Химия нефти и газа/ Под ред. В.А. Проскуракова и А.Е. Дробкина Л.: Химия, 1981. 359 с.
7. Жоров Ю.М. Кинетика промышленных органических реакций. М.: Химия, 1989. 384 с.
8. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1988. 592 с.

## Список замеченных опечаток

Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать
84	3 сверху	Сплошными	Горизонтальными
84	4 сверху	пунктиром	косыми
54	1 снизу	верхности наполнителя:	верхности наполнителя: $\Delta K = \frac{K_H - K_O}{K_O} \cdot 100\%$
160	5 сверху	тон	ион