

# **ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПРИРОДНЫХ ЭНЕРГОНОСИТЕЛЕЙ И УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

**Преподаватель**  
**Левашова Альбина Ивановна, к.т.н.**  
**Францина Евгения Владимировна,**  
**ассистент кафедры ХТТ**

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

- Бухаркина Т.В., Дигуров Н.Г. Химия природных энергоносителей и углеродных материалов. – М.: РХТУ, 1999
- Потехин В.М., Потехин В.В. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки. Учебник для вузов.-С.-П.:Химиздат, 2007.-994 с. (гриф УМО).
- Ахметов А.С., Ишмияров М.Х., Кауфман А.А. Технология переработки нефти, газа и твердых горючих ископаемых. Учебное пособие. СПб Недра, 2009.–832 с (гриф УМО).
- Химия нефти и газа под ред. В.А. Проскурякова и А.Е. Драпкина. Учебное пособие для вузов.-Л.:Химия, 1995.-495с. (гриф УМО).
- Мановян А.К. Технология переработки природных энергоносителей, 2004
- Вержичинская С.В., Дигуров Н.Г. Химия и технология нефти и газа, 2007
- А.И.Левашова, А.В. Кравцов Химия природных энергоносителей и углеродных материалов. – Томск: ТПУ, 2008.-119 с.
- А.И.Левашова, Н.В. Ушева Химия природных энергоносителей и углеродных материалов. Примеры и задачи. – Томск: ТПУ, 2008-92 с.



# ВВЕДЕНИЕ

Химия природных энергоносителей и углеродных материалов рассматривает сырьевые материалы – природные энергоносители (горючие ископаемые ГИ):

- природный газ
- нефть
- твердые ГИ (торф, уголь, горючие сланцы и др.)
- материалы с высоким содержанием углерода (графиты, алмазы, коксы, нефтяные и каменноугольные пеки)



# ВВЕДЕНИЕ

В первом приближении фазовое состояние ГИ может быть сопоставлено с соотношением

$H/C$

**максимум** водорода содержат газы,  
**минимум** твердые вещества,  
нефти занимают **промежуточное** положение.

Чтобы перевести вещество из твердого состояния в жидкое необходимо его обогатить водородом.



# ОСНОВНЫЕ РАЗДЕЛЫ КУРСА:

- Физические и химические свойства углерода
- Термодинамика и основные стадии процессов термической деструкции
- Твердые природные энергоносители
- Характеристика нефти и газа
- Химизм и механизмы основных процессов технологии природных энергоносителей и углеродных материалов
- Термические процессы
- Каталитический крекинг и алкилирование у/в
- Процессы с переносом водорода
- Окисление углеродсодержащих веществ
- Синтезы на основе  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$



# УГЛЕРОД. АЛЛОТРОПНЫЕ МОДИФИКАЦИИ УГЛЕРОДА

**Аллотропия** – способность атомов одного и того же элемента существовать в виде нескольких простых веществ.

Аллотропные модификации углерода:

- |              |                       |
|--------------|-----------------------|
| 1. Алмаз     | $sp^3$ – гибридизация |
| 2. Графит    | } —                   |
| 3. Фуллерены |                       |
| 4. Карбин    | $sp$ – гибридизация   |

Различие физических и химических свойств этих модификаций обусловлено различием связей между атомами углерода в этих соединениях





# ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДА

## Векторные

Механические  
(упругость,  
хрупкость,  
пластичность)

Тепловые  
(теплопроводность,  
теплоемкость,  
тепловое расширение)

Электрические  
(электропроводность)

## Скалярные

Плотность, удельная  
теплоемкость, температура  
фазовых переходов





# ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДА

При низких температурах углеродные материалы достаточно инертны ко многим реагентам, однако при высоких температурах они способны к взаимодействию со многими веществами. Наиболее изучены реакции углерода:

- С газами (хемосорбция, катализатор, стравливание дефектов)
- Карбидообразование ( $\text{Al}_4\text{C}_3$ ,  $\text{Ca}_2\text{C}$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{B}_4\text{C}_3$ , с жидким металлом, модификация углеграфитовых материалов)
- Реакции с образованием слоистых соединений



# СЛОИСТЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

## Непроводящие:

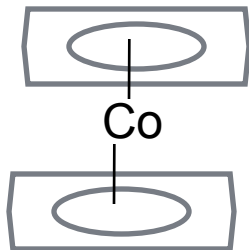
Получают при обработке графита смесью  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , дымящей  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или др. сильными окислителями



Получают при обработке графита прямым воздействием газообразного  $\text{F}_2$ :



## Проводящие:



Получаются нагреванием графита в присутствии  $\text{Me}$  до  $t$ , отвечающей определенному давлению паров  $\text{Me}$ .



# ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ

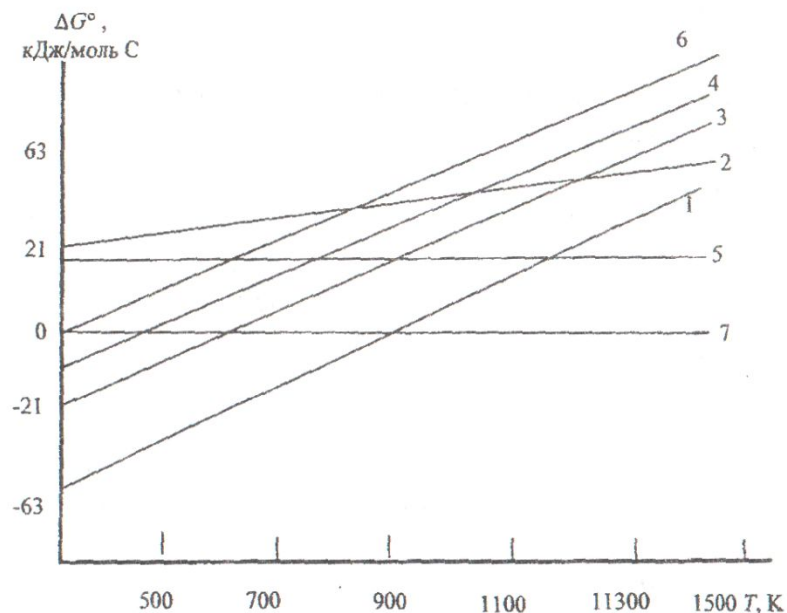
Термодинамическая вероятность протекания хим. реакции определяется величиной изменения свободной энергии Гиббса  $\Delta G$  (изобарно-изотермического потенциала):

$$\lg K_p = -\frac{\Delta G}{RT} \quad K_p = \frac{K_{np}}{K_{обр}}$$

- Реакция протекает в прямом направлении, если  $\Delta G < 0$
- Реакция протекает в обратном направлении, если  $\Delta G > 0$
- Процесс в состоянии равновесия, если  $\Delta G = 0$



# ЗАВИСИМОСТЬ $\Delta G$ СИНТЕЗА У/В ИЗ ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ



- 1 - CH<sub>4</sub>
- 2 - C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>
- 3 - C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>
- 4 - C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>
- 5 - C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>
- 6 - C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>
- 7 - C и H<sub>2</sub>

**Термодинамическая устойчивость веществ при  $t < 400^{\circ}\text{C}$ :**

парафины > нафтены > олефины > арены

**Термодинамическая устойчивость веществ при  $t > 700^{\circ}\text{C}$ :**

арены > олефины > нафтены > парафины

$\Delta G$  является характеристикой начального и конечного энергетического состояния системы и не учитывает скорости перехода от исх. веществ к продуктам.



# ЭНЕРГИЯ РАЗРЫВА СВЯЗЕЙ В ОРГАНИЧЕСКОМ ВЕЩЕСТВЕ

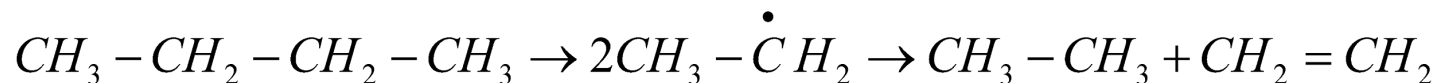
Энергия разрыва некоторых химических связей

Связь	Соединение	Энергия разрыва связей, кДж/моль
C – C	парафины	332
C = C	олефины	588
C ≡ C	ацетиленовые	823
C – C	нафтенy	385
C – C	ароматика	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 – COOH	кислоты	230
C – S	сульфиды	138
C <sub>ар</sub> – OH	фенолы	293
C – O	эфиры	376
C – N	амины	334

Из сравнения энергий связи следует, что в первую очередь будут рваться связи:

1. Углерод-гетероатом (NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub> и др.)

2. C-C и C-H (парафин, олефин)



# СИНТЕЗ УГЛЕРОДА

Материалы, состоящие из атомов углерода могут быть получены высокотемпературной обработкой углеродсодержащих веществ как в газовой фазе, так и в конденсированной.

## **Синтез углерода из газовой фазы**

Происходит из полностью неструктурированной системы при высоких температурах практически мгновенно, поэтому невозможно проследить формирование кристаллитов.

Таким образом получают сажу фуллерены, пироуглерод, алмаз.

## **Синтез углерода из конденсированной фазы (тяжелые остатки угле- и нефтепереработки)**

Протекает при более низких  $t$  и за более длительное время. Процесс проводят в области термодинамической стабильности высококонденсированных у/в. Их можно рассматривать как зародыши графитоподобных структур. Механизм -радикально-цепной.



# СИНТЕЗ УГЛЕРОДА ИЗ ПЕКОВ

**Пеки** - конденсированные ароматические и нафтеновые структуры.

**Стадии синтеза:**

- 1) Деструкция по связям С-С с образованием легких у/в радикалов и тяжелых макрорадикалов при  $t = 350-360^{\circ}\text{C}$ .



- 2) Конденсация макрорадикалов и образование пакетов (жидкая фаза) – мезофаза (промежуточное состояние).
- 3) При  $t = 500^{\circ}\text{C}$  переход реакционной массы в твердое состояние, называемое **коксом**.
- 4) Твердофазные процессы (термодеструкция, конденсация и упорядочение структуры).



# ТРЕБОВАНИЯ К СЫРЬЮ

1. Отсутствие в сырье **карбонидов** (фракции нерастворимые в орг. растворителях) – они являются множественными центрами роста мезофазных частиц, которые оказываются слишком мелкими для формирования крупных областей анизотропии. **Анизотропия** – различие физических свойств в разных направлениях

2. Отсутствие в сырье **легких фракций** – они снижают вязкость жидкой фазы при нагревании и разрушают частицы мезофазы

