

**Химическая  
технология  
природных  
энергоносителей и  
углеродных  
материалов**

**Преподаватель  
Дучко Мария Александровна,  
ассистент кафедры ХТТ**

# Природные энергоносители

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

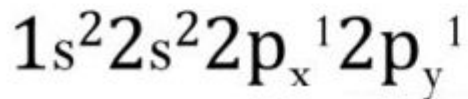
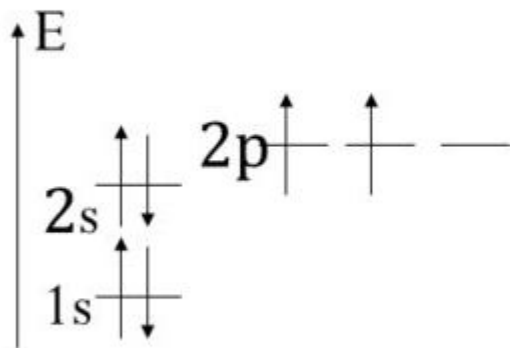
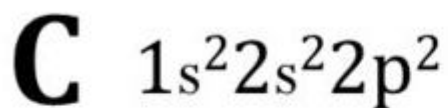
# Содержание курса

1. Углерод и углеродные материалы.
2. Твердые горючие ископаемые (ТГИ).
3. Нефть и природный газ.
4. Основные процессы технологии природных энергоносителей и углеродных материалов.

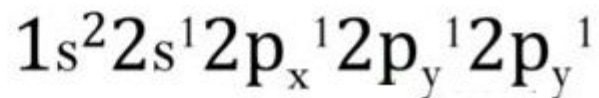
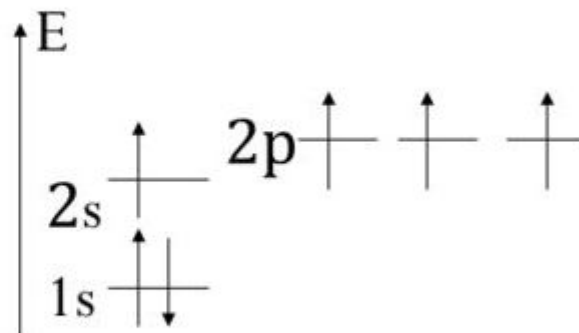
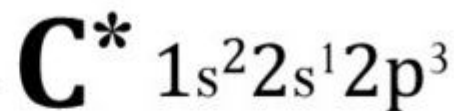
Периоды	Ряды	Г Р У П П Ы Э Л Е М Е Н Т О В																
		I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII		
		а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	б		а		
1	1	<b>H</b> 1 ВОДОРОД 1,008															<b>He</b> 2 ГЕЛИЙ 4,003	
2	2	<b>Li</b> 3 ЛИТИЙ 6,941	<b>Be</b> 4 БЕРИЛЛИЙ 9,0122	<b>B</b> 5 БОР 10,811	<b>C</b> 6 УГЛЕРОД 12,011	<b>N</b> 7 АЗОТ 14,007	<b>O</b> 8 КИСЛОРОД 15,999	<b>F</b> 9 ФТОР 18,998									<b>Ne</b> 10 НЕОН 20,179	
3	3	<b>Na</b> 11 НАТРИЙ 22,99	<b>Mg</b> 12 МАГНИЙ 24,312	<b>Al</b> 13 АЛЮМИНИЙ 26,992	<b>Si</b> 14 КРЕМНИЙ 28,086	<b>P</b> 15 ФОСФОР 30,974	<b>S</b> 16 СЕРА 32,064	<b>Cl</b> 17 ХЛОР 35,453									<b>Ar</b> 18 АРГОН 39,948	
4	4	<b>K</b> 19 КАЛИЙ 39,102	<b>Ca</b> 20 КАЛЬЦИЙ 40,08	<b>Sc</b> 21 СКАНДИЙ 44,956	<b>Ti</b> 22 ТИТАН 47,956	<b>V</b> 23 ВАНАДИЙ 50,941	<b>Cr</b> 24 ХРОМ 51,996	<b>Mn</b> 25 МАРГАНЕЦ 54,938	<b>Fe</b> 26 ЖЕЛЕЗО 55,849	<b>Co</b> 27 КОБАЛЬТ 58,933	<b>Ni</b> 28 НИКЕЛЬ 58,7							
	5	<b>Cu</b> 29 МЕДЬ 63,546	<b>Zn</b> 30 ЦИНК 65,37	<b>Ga</b> 31 ГАЛЛИЙ 69,72	<b>Ge</b> 32 ГЕРМАНИЙ 72,59	<b>As</b> 33 МЫШЬЯК 74,922	<b>Se</b> 34 СЕЛЕН 78,96	<b>Br</b> 35 БРОМ 79,904										<b>Kr</b> 36 КРИПТОН 83,8
5	6	<b>Rb</b> 37 РУБИДИЙ 85,468	<b>Sr</b> 38 СТРОНЦИЙ 87,62	<b>Y</b> 39 ИТРИЙ 88,906	<b>Zr</b> 40 ЦИРКОНИЙ 91,22	<b>Nb</b> 41 НЙОБИЙ 92,906	<b>Mo</b> 42 МОЛИБДЕН 95,94	<b>Tc</b> 43 ТЕХНЕЦИЙ [99]	<b>Ru</b> 44 РУТЕНИЙ 101,07	<b>Rh</b> 45 РОДИЙ 102,906	<b>Pd</b> 46 ПАЛЛАДИЙ 106,4							
	7	<b>Ag</b> 47 СЕРЕБРО 107,868	<b>Cd</b> 48 КАДМИЙ 112,41	<b>In</b> 49 ИНДИЙ 114,82	<b>Sn</b> 50 ОЛОВО 118,69	<b>Sb</b> 51 СУРЬМА 121,75	<b>Te</b> 52 ТЕЛЛУР 127,6	<b>I</b> 53 ИОД 126,905										<b>Xe</b> 54 КСЕНОН 131,3
6	8	<b>Cs</b> 55 ЦЕЗИЙ 132,905	<b>Ba</b> 56 БАРИЙ 137,34	<b>57-71</b> ЛАНТАНОИДЫ	<b>Hf</b> 72 ГАФНИЙ 178,49	<b>Ta</b> 73 ТАНТАЛ 180,948	<b>W</b> 74 ВОЛЬФРАМ 183,85	<b>Re</b> 75 РЕНИЙ 186,207	<b>Os</b> 76 ОСМИЙ 190,2	<b>Ir</b> 77 ИРИДИЙ 192,22	<b>Pt</b> 78 ПЛАТИНА 195,09							
	9	<b>Au</b> 79 ЗОЛОТО 196,967	<b>Hg</b> 80 РУТУТЬ 200,59	<b>Tl</b> 81 ТАЛЛИЙ 204,37	<b>Pb</b> 82 СВИНЕЦ 207,19	<b>Bi</b> 83 ВИСМУТ 208,98	<b>Po</b> 84 ПОЛОНИЙ [210]	<b>At</b> 85 АСТАТ [210]										
7	10	<b>Fr</b> 87 ФРАНЦИЙ [223]	<b>Ra</b> 88 РАДИЙ [226]	<b>89-103</b> АКТИНОИДЫ	<b>Rf</b> 104 РЕЗЕРФОРДИЙ [261]	<b>Db</b> 105 ДУБНИЙ [262]	<b>Sg</b> 106 СИВОРГИЙ [263]	<b>Bh</b> 107 БОРИЙ [262]	<b>Hn</b> 108 ХАНИЙ [265]	<b>Mt</b> 109 МЕЙТНЕРИЙ	110							
<b>Л А Н Т А Н О И Д Ы</b>																		
57	<b>La</b> ЛАНТАН 138,906	58 <b>Ce</b> ЦЕРИЙ 140,12	59 <b>Pr</b> ПРАЗЕОДИМ 140,908	60 <b>Nd</b> НЕОДИМ 144,24	61 <b>Pm</b> ПРОМЕТИЙ [145]	62 <b>Sm</b> САМАРИЙ 150,4	63 <b>Eu</b> ЕВРОПИЙ 151,96	64 <b>Gd</b> ГАДОЛИНИЙ 157,25	65 <b>Tb</b> ТЕРБИЙ 158,926	66 <b>Dy</b> ДИСПРОЗИЙ 162,5	67 <b>Ho</b> ГОЛЬМИЙ 164,93	68 <b>Er</b> ЭРБИЙ 167,26	69 <b>Tm</b> ТУЛИЙ 168,934	70 <b>Yb</b> ИТТЕРБИЙ 173,04	71 <b>Lu</b> ЛЮТЕЦИЙ 174,97			
<b>А К Т И Н О И Д Ы</b>																		
89	<b>Ac</b> АКТИНИЙ [227]	90 <b>Th</b> ТОРИЙ 232,038	91 <b>Pa</b> ПРОТАКТИНИЙ [231]	92 <b>U</b> УРАН 238,29	93 <b>Np</b> НЕПТУНИЙ [237]	94 <b>Pu</b> ПЛУТОНИЙ [244]	95 <b>Am</b> АМЕРИЦИЙ [243]	96 <b>Cm</b> КЮРИЙ [247]	97 <b>Bk</b> БЕРКЛИЙ [247]	98 <b>Cf</b> КАЛИФОРНИЙ [251]	99 <b>Es</b> ЭЙНШТЕЙНИЙ [254]	100 <b>Fm</b> ФЕРМИЙ [257]	101 <b>Md</b> МЕНДЕЛЕВИЙ [258]	102 <b>No</b> НОБЕЛИЙ [259]	103 <b>Lr</b> ЛОУРЕНСИЙ [260]			

# Строение атома углерода

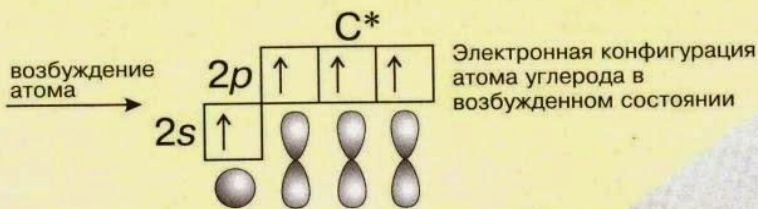
основное (стационарное)  
состояние



возбужденное  
состояние



# ЭЛЕКТРОННАЯ КОНФИГУРАЦИЯ АТОМА УГЛЕРОДА. ТИПЫ ГИБРИДИЗАЦИИ

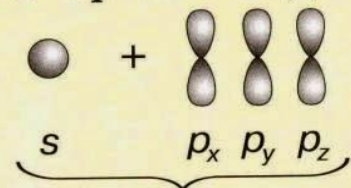


Американский физик и химик. Создатель теории химической связи и аминокислотной теории белка. Нобелевская премия по химии (1954). Нобелевская премия мира (1962).

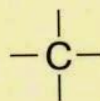
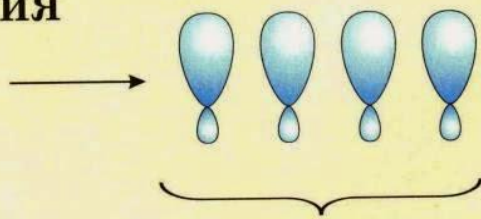


Л. Полинг  
(1901–1994)

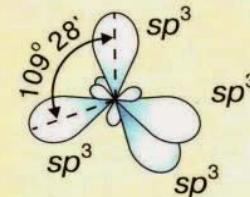
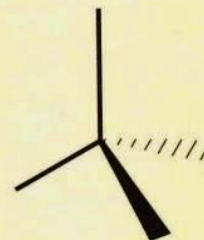
## 1 $sp^3$ -ГИБРИДИЗАЦИЯ



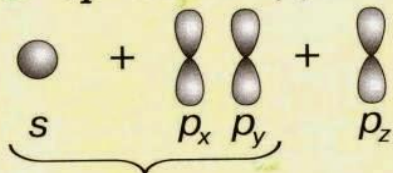
четыре негибридизованные орбитали ( $s+3p$ )



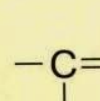
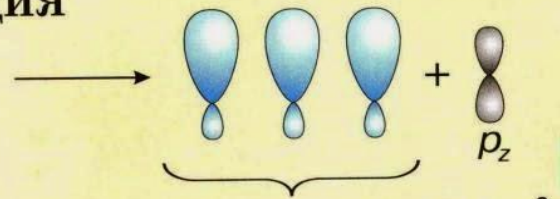
$\chi = 2,5$



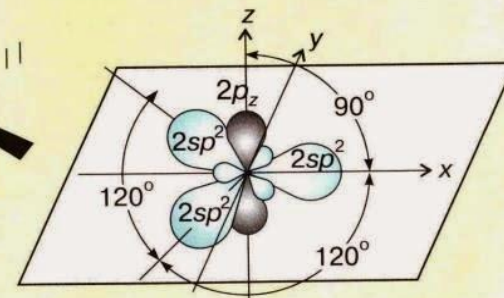
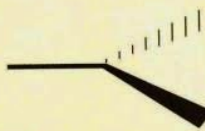
## 2 $sp^2$ -ГИБРИДИЗАЦИЯ



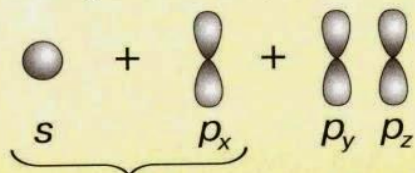
три негибридизованные орбитали ( $s+2p$ )



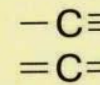
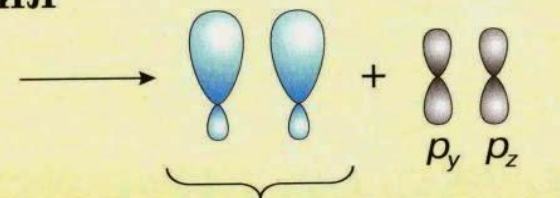
$\chi = 2,8$



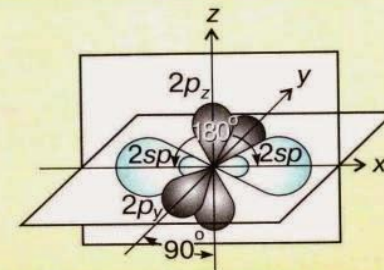
## 3 $sp$ -ГИБРИДИЗАЦИЯ



две негибридизованные орбитали ( $s+p$ )



$\chi = 3,2$



# Аллотропные модификации углерода

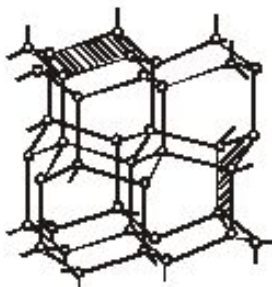
**Аллотропия** – способность атомов одного и того же элемента существовать в виде нескольких простых веществ.

## Аллотропные модификации углерода:

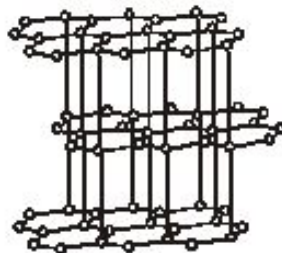
- |              |                       |                       |
|--------------|-----------------------|-----------------------|
| 1. Алмаз     | $sp^3$ – гибридизация |                       |
| 2. Графит    | } —                   |                       |
| 3. Фуллерены |                      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

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

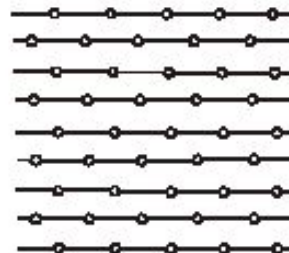
# Аллотропные модификации углерода



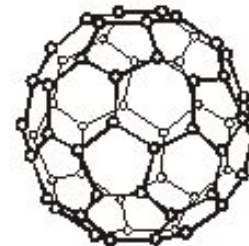
**Алмаз**



**Графит**



**Карбин**



**Фуллерен**



## **Алмаз**

Атомы углерода находятся в  $sp^3$ -гибридном состоянии, они связаны друг с другом тетраэдрическими связями. Главные отличительные черты алмаза — высочайшая твердость среди минералов, наиболее высокая теплопроводность среди всех твёрдых тел.

## **Графит**

Атомы углерода находятся в  $sp^2$ -гибридном состоянии, они образуют слои, связанные между собой силами Ван-дер-Ваальса.

## **Фуллерены**

Атомы углерода находятся в  $sp^2$ -гибридном состоянии, они образуют шарообразные молекулы различного размера ( $C_{24}$ ,  $C_{28}$ ,  $C_{32}$ ,  $C_{36}$ ,  $C_{50}$ ,  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ).

## **Карбин**

Атомы углерода находятся в  $sp$ -гибридном состоянии, они расположены линейно в виде цепочек.

# Физические свойства углерода

1. Механические свойства  
твердое тело меняет линейные размеры и форму под действием внешних сил в зависимости от величины и характера приложенных сил (упругость, хрупкость, пластичность).

Степень деформации  $\lambda = \frac{l - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0}$

$l$  и  $l_0$  - начальная и конечная длина образца.  
Деформация описывается законом Гука:

$$F = E \times S_1 \times \frac{\Delta l}{l_0}$$

$E$ -модуль Юнга

$S_1$ -площадь сечения образца.

- Деформационные процессы с разрушением твердого тела
  - Процессы структурообразования
2. Электрические (электропроводность)
  3. Тепловые (теплопроводность, теплоемкость, тепловое расширение)

# Химические свойства углерода

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

# 1. Образование слоистых

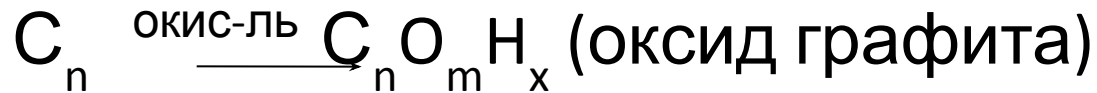
## соединений

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

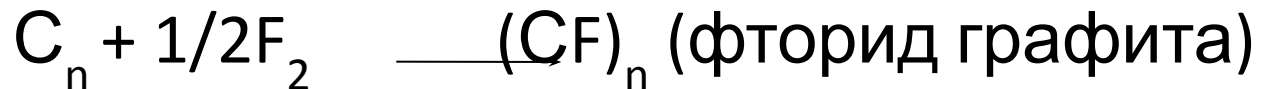
### 1. Непроводящие слоистые соединения с $sp^3$ -гибридными связями

Плоские слои изгибаются,  $\pi$ -электронное облако исчезает, электропроводность теряется

Получают при обработке графита смесью  $HNO_3$  и  $H_2SO_4$ , дымящей  $H_2SO_4$  или др. сильными окислителями

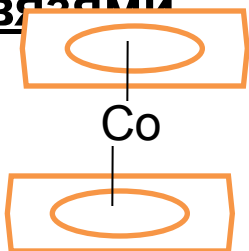


Получают при обработке графита прямым воздействием газообразного  $F_2$ :



### 2. Электропроводящие слоистые соединения с $sp^2$ -гибридными

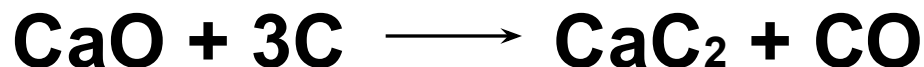
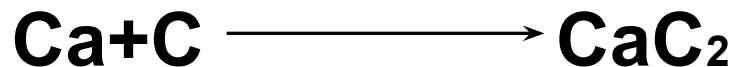
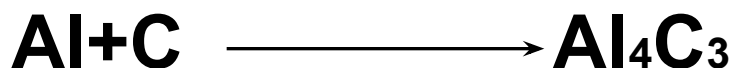
СВЯЗЯМИ



Атомы включаются между слоями углеродных атомов без разрушения плоской системы. Металлоценовые соединения получают нагреванием графита в присутствии Me.

## 2. Образование карбидов

Карбиды – это соединения, связанные с элементами меньшей или примерно равной электроотрицательности. Карбиды образуются при контакте графита с жидким металлом. Реакции получения карбидов:



## 3. Реакции с газами

Протекают на поверхности графита с образованием и последующим разрушением поверхностного соединения. При этом графит выступает не только как реагент, но и как катализатор.

# 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  $\Delta G = 0$

Ряд термодинамической устойчивости веществ при температуре до  $400^\circ\text{C}$ : парафины > нафтены > олефины > арены,  
При температуре более  $700^\circ\text{C}$ :  
арены > олефины > нафтены > парафины.

# Энергия разрыва связей в органическом веществе

- Наименее прочные связи: углерод-гетероатом.
- Для парафинов наименее прочны связи углерод-углерод, а для аренов – углерод-водород.
- В термических процессах органических соединений разрыв связей носит вероятностный характер.

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	нафтены	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

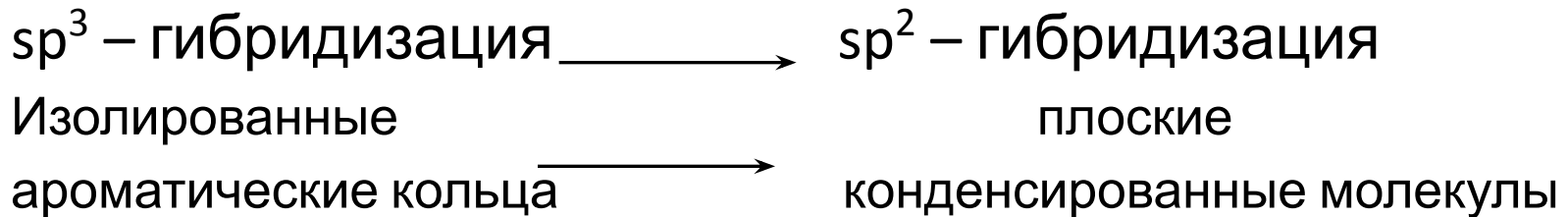
# Синтез углеродных материалов

## 1. Из газовой фазы

Упорядоченная структура формируется из полностью неструктурированной. Сажа и фуллерены получаются в процессах, протекающих в реакционном объеме, пироуглерод и алмазы – при охлаждении атомов углерода на твердой подложке.

## 2. Из конденсированной фазы

дегидроциклизация





# 3. Синтез углерода из пеков

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

## Стадии синтеза:

1) Деструкция по связям C-C с образованием легких у/в радикалов  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_3\text{H}_4$  макрорадикалов  $\text{C}_n\text{H}_m$  при  $t = 350\text{--}360^\circ\text{C}$ .

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

# Список литературы:

- А.И.Левашова, А.В. Кравцов Химия природных энергоносителей и углеродных материалов. – Томск: ТПУ, 2005
- А.И.Левашова, Н.В. Ушева Химия природных энергоносителей и углеродных материалов. Примеры и задачи. – Томск: ТПУ, 2005
- Бухаркина Т.В., Дигуров Н.Г. Химия природных энергоносителей и углеродных материалов. – М.: РХТУ, 1999
- Аронов С.Г., Нестеренко Л.Л. Химия твердых горючих ископаемых. – Харьков: Харьковский ун-т, 1960
- Нестеренко Л.Л. Основы физики и химии горючих ископаемых. – Киев: Вища школа, 1987
- Мановян А.К. Технология переработки природных энергоносителей, 2004
- Вержичинская С.В., Дигуров Н.Г. Химия и технология нефти и газа, 2007