

**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

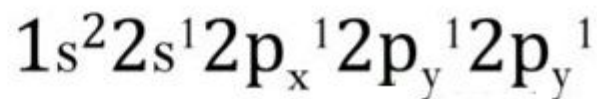
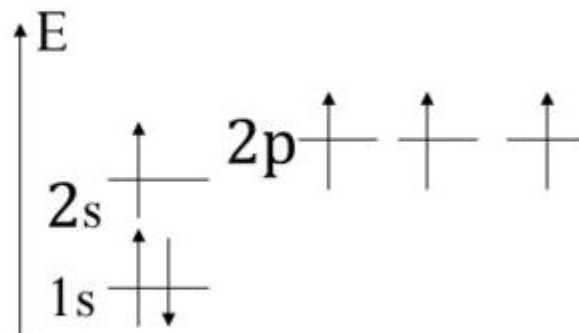
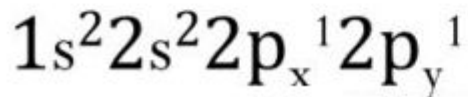
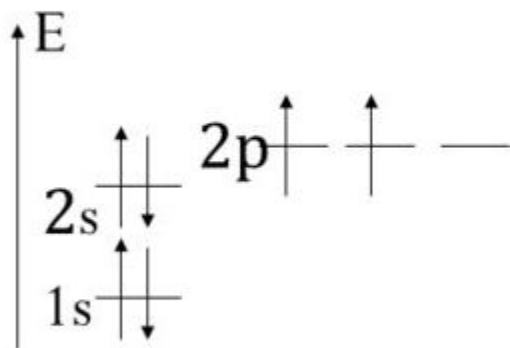
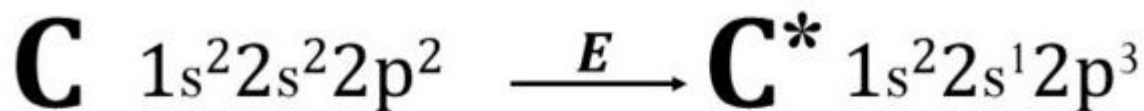
1. Углерод и углеродные материалы.
2. Твердые горючие ископаемые (ТГИ).
3. Нефть и природный газ.
4. Основные процессы технологии природных энергоносителей и углеродных материалов.

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	H 1 ВОДОРОД 1,008															He 2 ГЕЛИЙ 4,003
2	2	Li 3 ЛИТИЙ 6,941	Be 4 БЕРИЛЛИЙ 9,0122	B 5 БОР 10,811	C 6 УГЛЕРОД 12,011	N 7 АЗОТ 14,007	O 8 КИСЛОРОД 15,999	F 9 ФТОР 18,998									Ne 10 НЕОН 20,179
3	3	Na 11 НАТРИЙ 22,99	Mg 12 МАГНИЙ 24,312	Al 13 АЛЮМИНИЙ 26,992	Si 14 КРЕМНИЙ 28,086	P 15 ФОСФОР 30,974	S 16 СЕРА 32,064	Cl 17 ХЛОР 35,453									Ar 18 АРГОН 39,948
4	4	K 19 КАЛИЙ 39,102	Ca 20 КАЛЬЦИЙ 40,08	Sc 21 СКАНДИЙ 44,956	Ti 22 ТИТАН 47,956	V 23 ВАНАДИЙ 50,941	Cr 24 ХРОМ 51,996	Mn 25 МАРГАНЕЦ 54,938	Fe 26 ЖЕЛЕЗО 55,849	Co 27 КОБАЛЬТ 58,933	Ni 28 НИКЕЛЬ 58,7						
	5	Cu 29 МЕДЬ 63,546	Zn 30 ЦИНК 65,37	Ga 31 ГАЛЛИЙ 69,72	Ge 32 ГЕРМАНИЙ 72,59	As 33 МЫШЬЯК 74,922	Se 34 СЕЛЕН 78,96	Br 35 БРОМ 79,904									Kr 36 КРИПТОН 83,8
5	6	Rb 37 РУБИДИЙ 85,468	Sr 38 СТРОНЦИЙ 87,62	Y 39 ИТРИЙ 88,906	Zr 40 ЦИРКОНИЙ 91,22	Nb 41 НЙОБИЙ 92,906	Mo 42 МОЛИБДЕН 95,94	Tc 43 ТЕХНЕЦИЙ [99]	Ru 44 РУТЕНИЙ 101,07	Rh 45 РОДИЙ 102,906	Pd 46 ПАЛЛАДИЙ 106,4						
	7	Ag 47 СЕРЕБРО 107,868	Cd 48 КАДМИЙ 112,41	In 49 ИНДИЙ 114,82	Sn 50 ОЛОВО 118,69	Sb 51 СУРЬМА 121,75	Te 52 ТЕЛЛУР 127,6	I 53 ИОД 126,905									Xe 54 КСЕНОН 131,3
6	8	Cs 55 ЦЕЗИЙ 132,905	Ba 56 БАРИЙ 137,34	57-71 ЛАНТАНОИДЫ	Hf 72 ГАФНИЙ 178,49	Ta 73 ТАНТАЛ 180,948	W 74 ВОЛЬФРАМ 183,85	Re 75 РЕНИЙ 186,207	Os 76 ОСМИЙ 190,2	Ir 77 ИРИДИЙ 192,22	Pt 78 ПЛАТИНА 195,09						
	9	Au 79 ЗОЛОТО 196,967	Hg 80 РУТУТЬ 200,59	Tl 81 ТАЛЛИЙ 204,37	Pb 82 СВИНЕЦ 207,19	Bi 83 ВИСМУТ 208,98	Po 84 ПОЛОНИЙ [210]	At 85 АСТАТ [210]									Rn 86 РАДОН [222]
7	10	Fr 87 ФРАНЦИЙ [223]	Ra 88 РАДИЙ [226]	89-103 АКТИНОИДЫ	Rf 104 РЕЗЕРФОРДИЙ [261]	Db 105 ДУБНИЙ [262]	Sg 106 СИВОРГИЙ [263]	Bh 107 БОРИЙ [262]	Hn 108 ХАНИЙ [265]	Mt 109 МЕЙТНЕРИЙ	110						
Л А Н Т А Н О И Д Ы																	
57	La ЛАНТАН 138,906	58 Ce ЦЕРИЙ 140,12	59 Pr ПРАЗЕОДИМ 140,908	60 Nd НЕОДИМ 144,24	61 Pm ПРОМЕТИЙ [145]	62 Sm САМАРИЙ 150,4	63 Eu ЕВРОПИЙ 151,96	64 Gd ГАДОЛИНИЙ 157,25	65 Tb ТЕРБИЙ 158,926	66 Dy ДИСПРОЗИЙ 162,5	67 Ho ГОЛЬМИЙ 164,93	68 Er ЭРБИЙ 167,26	69 Tm ТУЛИЙ 168,934	70 Yb ИТТЕРБИЙ 173,04	71 Lu ЛЮТЕЦИЙ 174,97		
А К Т И Н О И Д Ы																	
89	Ac АКТИНИЙ [227]	90 Th ТОРИЙ 232,038	91 Pa ПРОТАКТИНИЙ [231]	92 U УРАН 238,29	93 Np НЕПТУНИЙ [237]	94 Pu ПЛУТОНИЙ [244]	95 Am АМЕРИЦИЙ [243]	96 Cm КЮРИЙ [247]	97 Bk БЕРКЛИЙ [247]	98 Cf КАЛИФОРНИЙ [251]	99 Es ЭЙНШТЕЙНИЙ [254]	100 Fm ФЕРМИЙ [257]	101 Md МЕНДЕЛЕВИЙ [258]	102 No НОБЕЛИЙ [259]	103 Lr ЛОУРЕНСИЙ [260]		

Строение атома углерода

основное (стационарное)
состояние

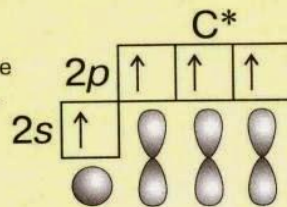
возбужденное
состояние



ЭЛЕКТРОННАЯ КОНФИГУРАЦИЯ АТОМА УГЛЕРОДА. ТИПЫ ГИБРИДИЗАЦИИ



возбуждение атома



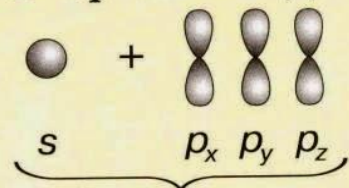
Электронная конфигурация атома углерода в возбужденном состоянии

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

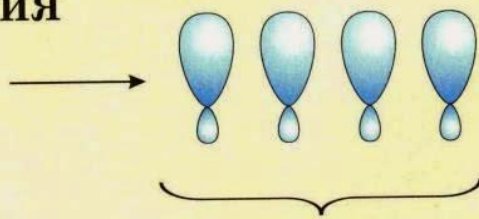


Л. Полинг
(1901–1994)

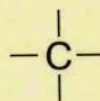
1 sp^3 -ГИБРИДИЗАЦИЯ



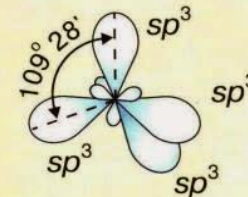
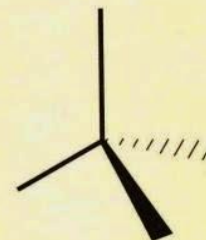
четыре негибридизованные орбитали ($s+3p$)



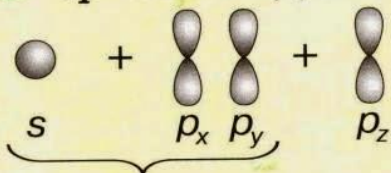
четыре гибридные орбитали (sp^3)



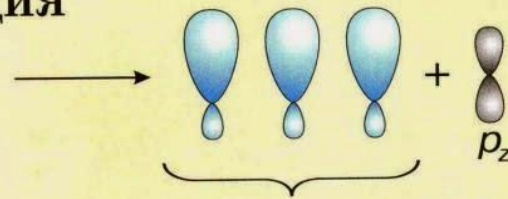
$\chi = 2,5$



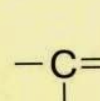
2 sp^2 -ГИБРИДИЗАЦИЯ



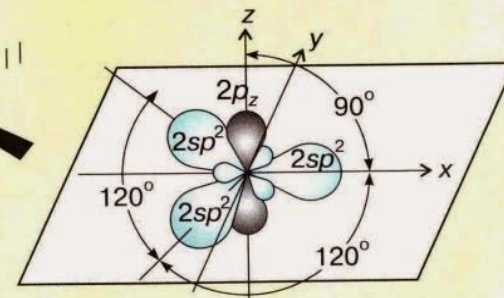
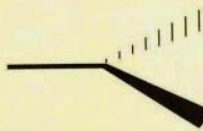
три негибридизованные орбитали ($s+2p$)



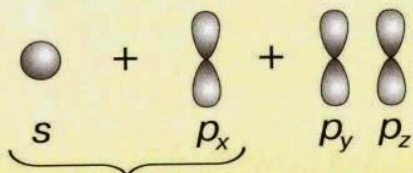
три гибридные орбитали (sp^2)



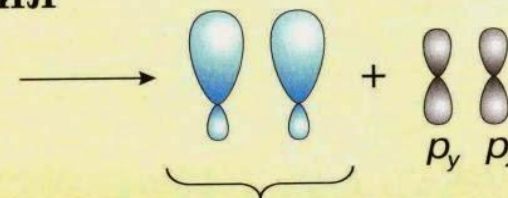
$\chi = 2,8$



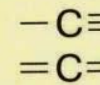
3 sp -ГИБРИДИЗАЦИЯ



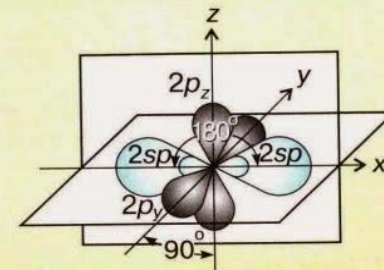
две негибридизованные орбитали ($s+p$)



две гибридные орбитали (sp)



$\chi = 3,2$



Аллотропные модификации углерода

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

Аллотропные модификации углерода:

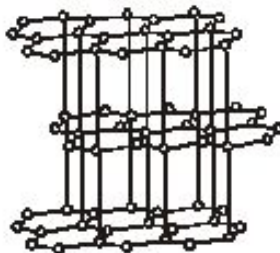
- | | | |
|--------------|-----------------------|-----------------------|
| 1. Алмаз | sp^3 – гибридизация | |
| 2. Графит | } — | |
| 3. Фуллерены | | sp^2 – гибридизация |
| 4. Карбин | | sp – гибридизация |

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

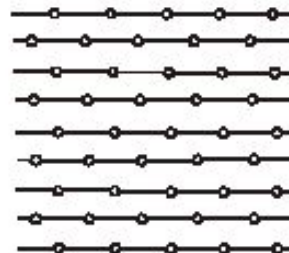
Аллотропные модификации углерода



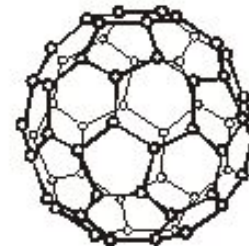
Алмаз



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 (Al_4C_3 , Ca_2C , SiC , B_4C_3 , с жидким металлом, модификация углеграфитовых материалов)
3. С газами (хемосорбция, катализатор, стравливание дефектов)

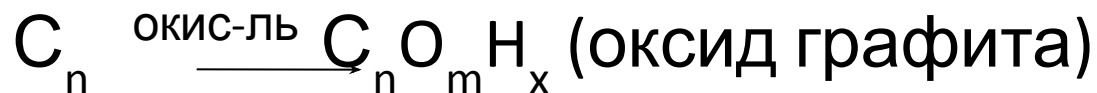
1. Образование слоистых соединений

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.

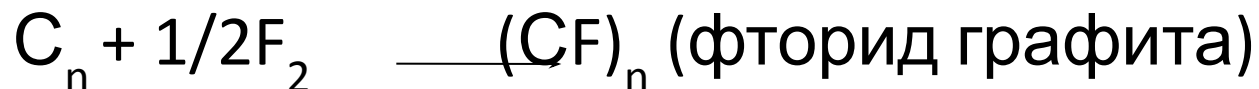
1. Непроводящие слоистые соединения с sp^3 -гибридными связями

Плоские слои изгибаются, π -электронное облако исчезает, электропроводность теряется

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

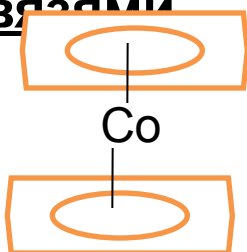


Получают при обработке графита прямым воздействием газообразного F_2 :



2. Электропроводящие слоистые соединения с sp^2 -гибридными

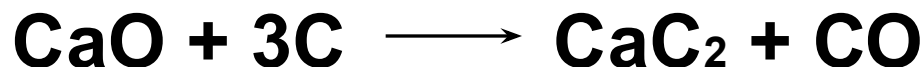
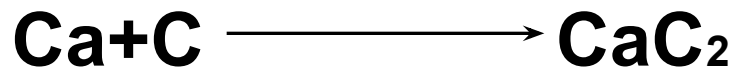
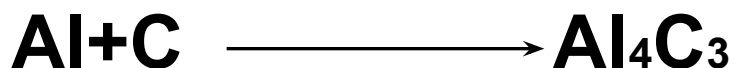
СВЯЗЬМИ



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 ΔG (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°C : парафины > нафтены > олефины > арены,
При температуре более 700°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 _{ар} – C _{алк}	C ₆ H ₅ – CH ₃	384
C – H	парафины	413
C _{ар} – H	ароматические	434
C – COOH	кислоты	230
C – S	сульфиды	138
C _{ар} – OH	фенолы	293
C – O	эфиры	376
C – N	амины	334

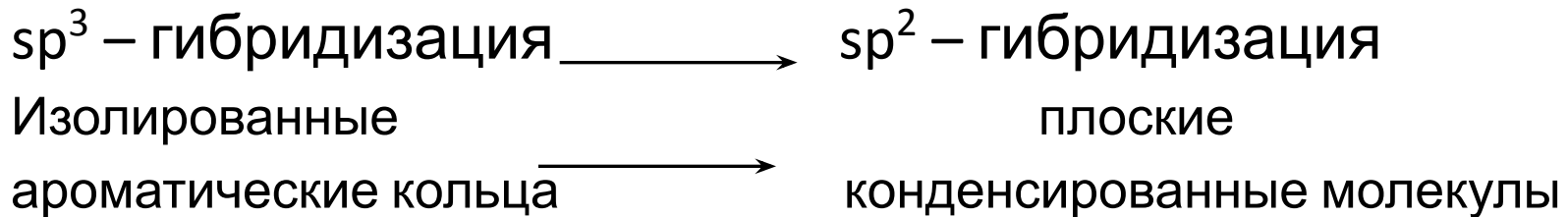
Синтез углеродных материалов

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 C_2H_2 , C_3H_4 макрорадикалов C_nH_m при $t = 350-360^\circ\text{C}$.

- 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