

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 CO_2 и H_2



УГЛЕРОД. АЛЛОТРОПНЫЕ МОДИФИКАЦИИ УГЛЕРОДА

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

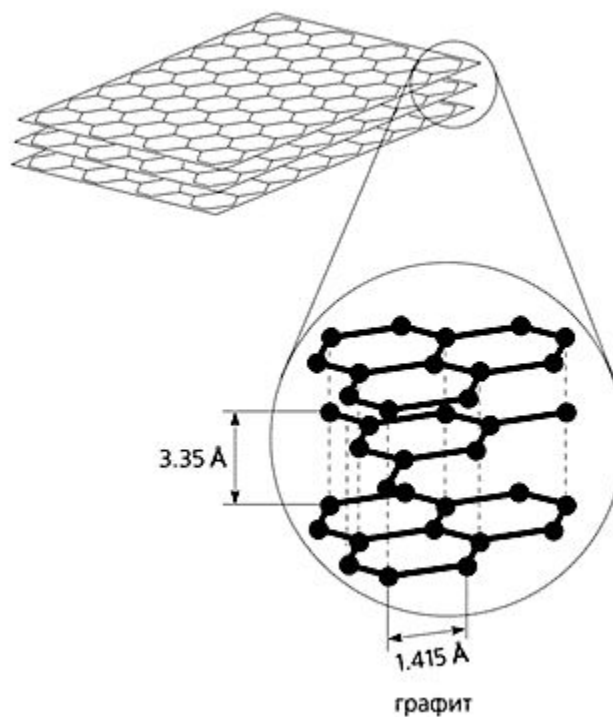
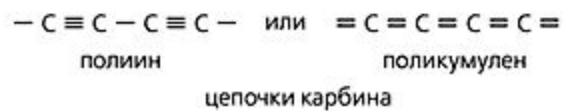
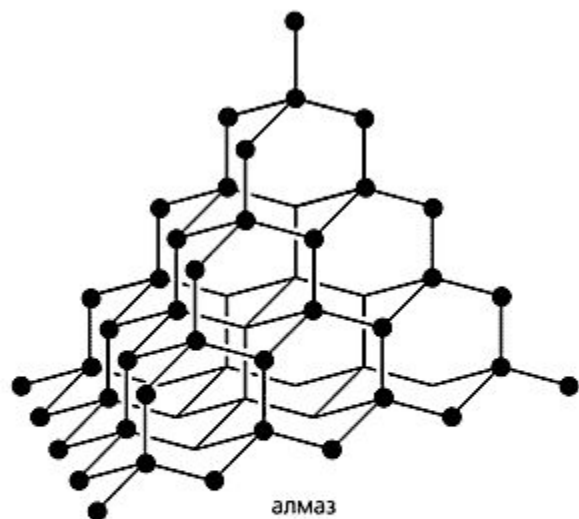
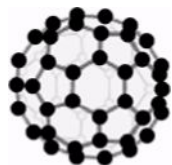
Аллотропные модификации углерода:

- | | |
|--------------|-----------------------|
| 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



СТРУКТУРНЫЕ ФОРМУЛЫ РАЗЛИЧНЫХ АЛЛОТРОПНЫХ МОДИФИКАЦИЙ УГЛЕРОДА



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 (Al_4C_3 , Ca_2C , SiC , B_4C_3 , с жидким металлом, модификация углеграфитовых материалов)
- Реакции с образованием слоистых соединений



СЛОИСТЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Непроводящие:

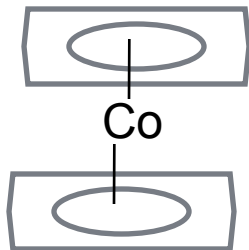
Получают при обработке графита смесью HNO_3 и H_2SO_4 , дымящей H_2SO_4 или др. сильными окислителями



Получают при обработке графита прямым воздействием газообразного F_2 :



Проводящие:



Получаются нагреванием графита в присутствии Me до t , отвечающей определенному давлению паров Me.



ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ

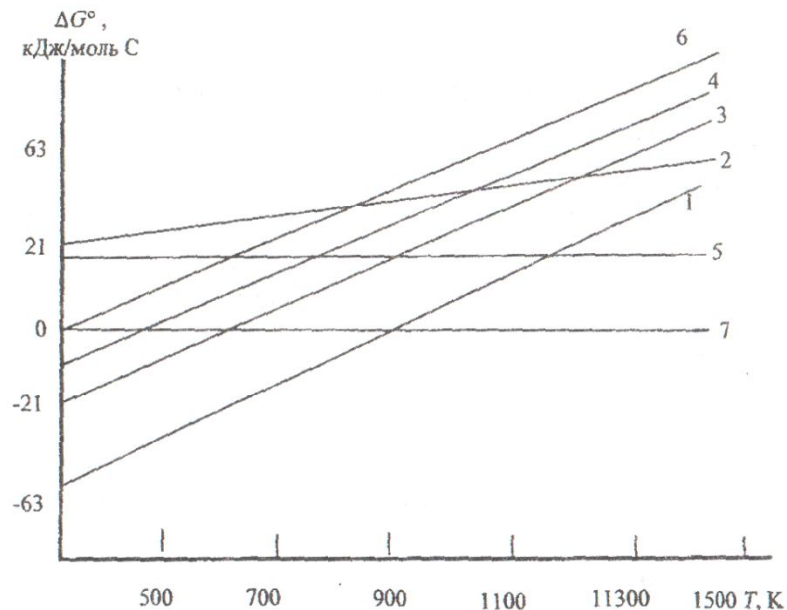
Термодинамическая вероятность протекания хим. реакции определяется величиной изменения свободной энергии Гиббса ΔG (изобарно-изотермического потенциала):

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

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



ЗАВИСИМОСТЬ ΔG СИНТЕЗА У/В ИЗ ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ



- 1 – CH_4
- 2 – C_2H_4
- 3 – C_2H_6
- 4 – C_3H_8
- 5 – C_6H_6
- 6 – C_6H_{12}
- 7 – C и H_2

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

ΔG является характеристикой начального и конечного энергетического состояния системы и не учитывает скорости перехода от исх. веществ к продуктам.



ЭНЕРГИЯ РАЗРЫВА СВЯЗЕЙ В ОРГАНИЧЕСКОМ ВЕЩЕСТВЕ

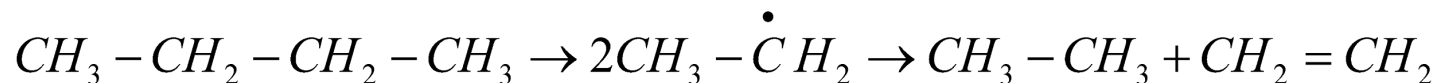
Энергия разрыва некоторых химических связей

Связь	Соединение	Энергия разрыва связей, кДж/моль
C – C	парафины	332
C = C	олефины	588
C ≡ C	ацетиленовые	823
C – C	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

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

1. Углерод-гетероатом (NH₃, H₂S, CO₂ 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.

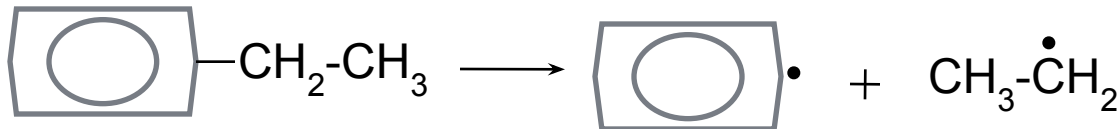


СИНТЕЗ УГЛЕРОДА ИЗ ПЕКОВ

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

