

УДК 547.1-032.35

Sypramolecular Compounds as Precursors of Active Carbon (Review)

Yulia V. Tamarkina*,
Vladimir A. Kucherenko and Tatiana G. Shendrik
*Institute of Physical and Organic Chemistry
and Coal Chemistry NAS
70 R. Luxemburg Str., Donetsk, 831114, Ukraine*

Received 22.12.2014, received in revised form 10.01.2015, accepted 21.02.2015

Review of own and literature data, considering coal and products of coal reactions with different chemicals as supramolecular compounds of coal (SMC) was performed. Considered approaches to coal processing into porous carbon materials (PCM) include two main stages – the transformation of initial or modified coal into SMC by means of intercalation with alkali metals hydroxides and the following thermochemical conversion into PCM.

Analysis of literature data showed that the new methods of coal conversion into PCM are based on the following options: 1) formation of SMC with KOH (or NaOH) and following thermolysis in an inert atmosphere at ≤ 900 °C; 2) chemical modification of coal and following carbonization and physical activation by CO₂ or steam at ≤ 1000 °C; 3) coal intercalation by acids-oxidizers (H₃NO₃, etc.) and following treatment at conditions of heat stroke.

Mechanism of SMC formation at treatments of coals with different degree of metamorphism by HNO₃-Ac₂O mixture was discussed. The ability of coal to form SMC depends on the degree of coal metamorphism and the maximum ability have the coals with C^{daf} = 87–90 %. Supramolecular compounds of coal with KOH transform into high porosity carbon materials after thermal treatment at 800 °C.

Keywords: coal, chemical modification, supramolecular compounds, thermal treatments, porous carbon.

© Siberian Federal University. All rights reserved

* Corresponding author E-mail address: y_tamarkina@rambler.ru

Супрамолекулярные соединения в качестве предшественников активных углей (обзор)

Ю.В. Тамаркина,

В.А. Кучеренко, Т.Г. Шендрик

*Институт физико-органической химии и углехимии
им. Л.М. Литвиненко Национальной академии наук Украины
Украина, 83114, Донецк, ул. Р. Люксембург, 70*

Выполнен обзор литературных и собственных данных авторов, рассматривающих ископаемые угли и продукты их реакций с различными веществами как супрамолекулярные соединения угля (СМС). Подходы к переработке ископаемых углей в пористые углеродные материалы (ПУМ) включают две основные стадии – трансформацию угля (исходного или модифицированного) в СМС за счет интеркалирования гидроксидами щелочных металлов и последующую термохимическую конверсию СМС в ПУМ. Анализ литературных данных показал, что новые способы конверсии угля в ПУМ основаны на следующих вариантах: 1) образование СМС с КОН (или NaOH) и последующий термолиз в инертной атмосфере при ≤ 900 °С; 2) химическая модификация угля и последующие карбонизация и «физическая» активация CO_2 или паром при ≤ 1000 °С; 3) интеркалирование в уголь кислот-окислителей (HNO_3 и др.) и последующая обработка в условиях теплового удара.

Рассмотрен механизм образования СМС при обработке углей разной степени метаморфизма смесью HNO_3 – As_2O_3 . С ростом степени метаморфизма способность угля образовывать соединения включения угля изменяется экстремально с максимумом для углей с $S^{\text{daf}} = 87$ – 90 %. Супрамолекулярные соединения угля с КОН превращаются в высокопористые углеродные материалы в результате термообработки при 800 °С.

Ключевые слова: ископаемый уголь, химическая модификация, супрамолекулярные соединения, термообработка, пористый углерод.

Введение

Изучение реакций угля с позиций супрамолекулярной химии [1] – новое направление углехимии. Первым системным исследованием, по-видимому, является международный проект «Molecular Engineering of Coal: Supramolecular Structure and Novel Utilization Technology» (1996–2000) [2], рассматривающий уголь и продукты его реакций с различными веществами как супрамолекулярные соединения (СМС). В то же время частные случаи СМС – молекулярные комплексы «гость–хозяин» и соединения включения как структурные аналоги угля и некоторых угольных продуктов привлечены в углехимию достаточно давно. Это «двухфазная модель» [3] структуры углей, рассмотрение строения «соленого» угля как природно сформированного комплекса «гость–хозяин» [4], соединения включения углей (СВУ) как продуктов реакций со щелочными металлами и их галогенидами [5], а также окислителями (Br_2 , HNO_3 ,

HClO₄, и др.) [5–10]. Подходы к формированию СМС с последующей их конверсией в химические продукты также реализованы при импрегнировании углей щелочами [11], получении гуматов щелочных металлов [12] и адсорбентов на основе углерода [13–15].

В целом направление перспективно, но находится в начальной стадии накопления экспериментальных данных и разработки подходов к получению и исследованию СМС. Получение СМС осуществляют главным образом в процессе низкотемпературной (15–30 °С) химической модификации угля, подобной процессам интеркалирования [16] или образования молекулярных комплексов «гость – хозяин» [17]. Трансформация угля в СМС с реагентами или катализаторами является потенциально эффективным подходом к повышению активности угольного сырья во многих термохимических процессах.

В данной работе развит подход к переработке ископаемых углей, который предусматривает две основные стадии: 1) трансформацию угля (исходного или модифицированного окислением) в СМС за счет интеркалирования гидроксидов щелочных металлов и 2) термохимическую конверсию СМС в активированные угли (АУ).

Принудительное интеркалирование КОН в бурый уголь приводит к образованию СМС, в котором ионы K⁺, OH⁻ и молекулы КОН включены в полости пространственного каркаса угля и фиксируются в нем нековалентными связями [11]. При нагревании этих соединений (≤900 °С, ≤2 ч) их угольный каркас превращается в АУ с величиной удельной поверхности S_{ВЕТ} ≤ 1000 м²/г. Окислительная модификация угля способствует образованию СМС с КОН и улучшает его конверсию в адсорбенты, что экспериментально установлено на гумолитах [13] и сапропелитах [14,18].

Интеркалирование антрацита в NO₂⁺- и NO⁺ – содержащих системах (HNO₃, HNO₃-Ac₂O, NaNO₂-H₂SO₄, 20–80 °С) реформирует его структуру и дает материал с существенно большей активностью по отношению к водяному пару (700–900 °С) [15]. Образование антрацитом СМС типа «гость – хозяин» реализуется в небольшой степени, касаясь лишь аморфной части угля, но ускоряет образование АУ с S_{ВЕТ} = 800–1000 м²/г.

Интеркалирование угля в системе HClO₄ (70 %) – H₂O (30 %) при 120–170 °С (2–4 ч) известно [7, 8] как первая стадия получения высокопористых адсорбентов из антрацита. Известно [16], что HClO₄ – сильный электроноакцептор и в реакции с графитом окисляет его полиареновые слои до катионов, а анионы ClO₄⁻ интеркалируются в графитовую матрицу. Такой путь, возможно, реализуется и в системе «антрацит–HClO₄», но дополнительно сопровождается оксидеструкцией алифатических и части ароматических структурных фрагментов антрацита. Как следствие, образуются газы СО и СО₂, а также карбоксильные, хиноидные и эфирные группы, для которых донором О-атомов являются внутривещеточные анионы ClO₄⁻ и молекулы HClO₄. Так же идентифицированы фрагменты со связями C_{ар}-Cl и ионы Cl⁻ как продукты многоэлектронного восстановления хлорной кислоты [7, 8]. Вызванная такими реакциями реорганизация структуры антрацита способствует развитию ультрамикрорпор (≤0,4 нм) и дополнительных каналов диффузии активирующего агента (СО₂).

Для синтеза СМС хлорная кислота использована как компонент тройной системы HClO₄-HNO₃-H₂O [9] в условиях (20 °С, 8 ч), аналогичных синтезу графитовых соединений интеркалирования, которые при термоударе (700–1200 °С) переходят в более пористый материал – термографенит [16]. Полученные таким образом СМС подробно не исследованы. Выявлено

[9, 10], что сочетание интеркалирования и термоудара ($700\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\leq 5\text{ с}$) переводит один уголь ($C^{\text{daf}} 91,9\%$; Вьетнам) в материал с высокой поверхностью $S_{\text{ВЕТ}} = 520\text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$; а другой уголь ($C^{\text{daf}} 91,9\%$; Франция) нечувствителен к термоудару ($S_{\text{ВЕТ}} = 10\text{--}20\text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$). Можно предположить, что структура первого угля максимально подготовлена к интеркалированию в системе $\text{HClO}_4\text{--HNO}_3\text{--H}_2\text{O}$, и, как следствие, при термоударе СМС наблюдаются эффекты, которые характерны для СИГ.

Анализ литературных данных [19] показал, что новые способы конверсии угля в АУ сфокусированы на трех вариантах: 1) образование СМС с КОН (или NaOH) с последующим термолизом ($\leq 900\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\leq 2\text{ ч}$, в инертной атмосфере); 2) химическая модификация угля в режиме интеркалирования с последующей карбонизацией и «физической» активацией (CO_2 , H_2O , $\leq 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$); 3) интеркалирование в уголь кислот-окислителей с последующим скоростным нагревом – термоударом. Можно считать установленным, что интеркалирование (химическая модификация) угля, формирование СМС с КОН (или окислителями) и их термолиз в различных газовых средах являются высокоэффективными стадиями конверсии углей в адсорбенты. В то же время закономерности образования и термолиза СМС из угля разной степени метаморфизма (СМ), а также свойства СМС и продуктов их термолиза изучены явно недостаточно.

Структурные превращения угля при интеркалировании

Низкотемпературное ($\sim 20\text{ }^{\circ}\text{C}$) интеркалирование угля разной СМ выполняли обработкой эквимольной смесью $\text{HNO}_3\text{--Ac}_2\text{O}$ [20, 21], в которой количественно образуется ацетилнитрат ($\text{HNO}_3 + \text{Ac}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_2\text{AcO} + \text{AcOH}$). В контакте с углем ацетилнитрат диссоциирует ($\text{NO}_2\text{AcO} \leftrightarrow \text{NO}_2^+ + \text{AcO}^-$), катионы нитрония окисляют угольные полиарены C_n до катион-радикалов ($\text{C}_n + \text{NO}_2^+ \rightarrow \text{C}_n^+ + \text{NO}_2$), ацетат-анионы интеркалируются в уголь и нейтрализуют позитивный заряд. Параллельно коинтеркалируются молекулы уксусной кислоты. С феноменологической точки зрения такая модель образования СМС идентична модели образования акцепторных соединений интеркалирования графита [6] и описывается упрощенным уравнением:



Угльное соединение включения является радикалом и может окисляться с образованием дикатиона:



Также возможны реакции присоединения, электрофильного замещения и оксидеструкции органического угольного каркаса.

Взаимодействие в системе «уголь– $\text{HNO}_3\text{--Ac}_2\text{O}$ » сопровождается выделением NO_2 , набуханием угля, а также изменением его веса (Δm , %), принятого как количественная мера глубины структурной модификации при заданном времени (τ), соотношении реагент/уголь (R , моль/кг) и содержании углерода (C^{daf} , %). Изменение веса любого угля в ходе реакции описывается кривой с максимумом, как на рис. 1, или с выходом на плато, приближаясь к определенному «стационарному» значению Δm , обусловленному природой угля [22, 23]. Кроме изменения веса также наблюдается набухание угля: относительное увеличение объема (V/V_0) является функцией СМ.

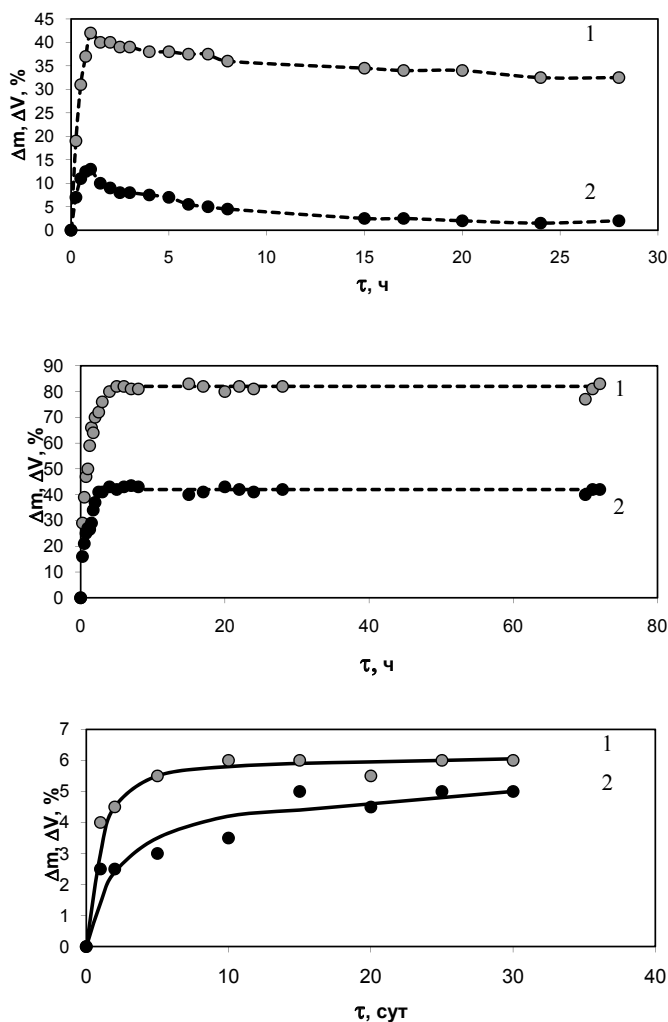


Рис. 1. Прирост объема (1) и массы (2) угля Д (C^{daf} 80,0 %), К₂ (C^{daf} 88,6 %) и антрацита А₁ (C^{daf} 93,3 %) при взаимодействии со смесью $HNO_3 - As_2O$ ($R_{ox} = 100$ моль·кг⁻¹)

Величины Δm и ΔV зависят от соотношения R_{ox} (рис. 2). Для низкометаморфизованного угля (марка Д, C^{daf} 80,0 %) Δm и ΔV изменяются экстремально [24], причем значения группируются в узком интервале. Четко различаются область I (увеличение Δm и ΔV при $R_{ox} \leq 20$ моль·кг⁻¹) и область II ($R_{ox} \geq 20$ моль·кг⁻¹), что характеризуется снижением величин Δm и ΔV и их приближением к стационарным значениям $\Delta V = 62 \pm 2$ % и $\Delta m = 70 \pm 2$ %. В области I уголь быстро (минуты) и полностью поглощает реагент, что сопровождается набуханием, выделением NO_2 и исчезновением жидкой фазы; уголь становится визуально сухим. В области II жидкая фаза наблюдается в течение всего времени реакции ($\tau=24$ ч). Если предположить, что весь реагент количественно интеркалируется в уголь по реакции $C_n + NO_2^+As^- \rightarrow C_n^+AsO^- + NO_2^-$, то зависимость $\Delta m - R_{ox}$ будет передаваться прямой линией на рис. 2а. Превышение экспериментальных данных над расчетными свидетельствует о протекании других реакций, например химической модификации угля и коинтеркалирования молекул $AsOH$.

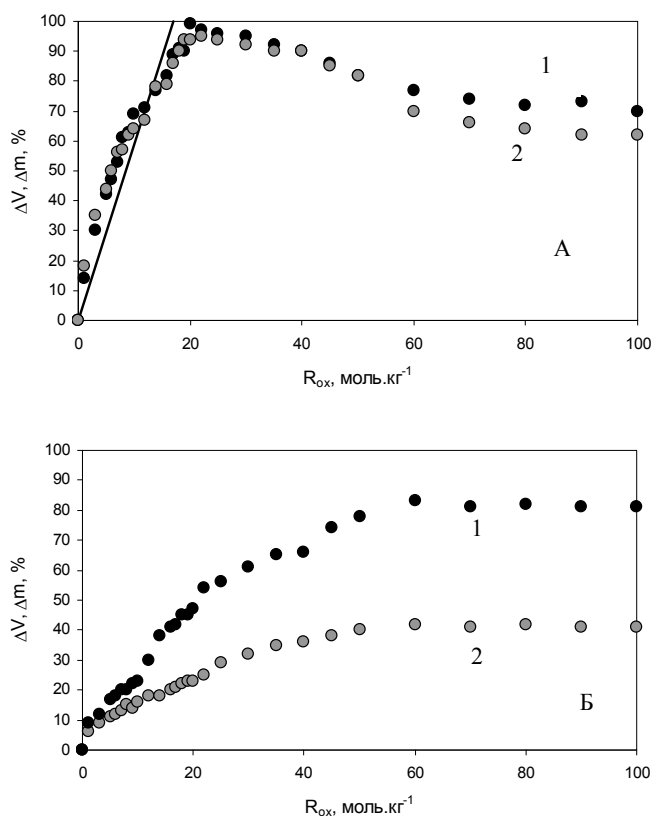


Рис. 2. Зависимости ΔV (1) и Δm (2) от соотношения R_{ox} для угля Д (А) и К₂ (Б) [24]

Изменение Δm и V/V_0 и выделение NO_2 практически завершаются за 18–24 ч, и уголь полностью реорганизуется в новое угольное вещество – структурно-модифицированный уголь, обозначенный как СМС.

Глубина модификации экстремально зависит от СМ, как видно из рис. 3: максимальные Δm показывают уголь средней СМ ($C^{daf} 90 \pm 2 \%$). Увеличение веса обусловлено внедрением и присоединением реакционных частиц к каркасу, что вызывает реорганизацию надмолекулярной и молекулярной структуры угля.

Интеркалирование частиц-гостей приводит к изменениям надмолекулярной структуры угля (табл. 1), установленных методом рентгеноструктурного анализа (РСА) [25]. Межслоевые расстояния в «кристаллитах» СМС больше, чем у исходного угля, и только для антрацитов ($C^{daf}=93,3\text{--}95,2 \%$) они приблизительно одинаковы. Общая тенденция снижения параметра d_{002} с ростом СМ исходного угля сохраняется и для СМС. Как видно на рис. 4, высота (L_c) и диаметр (L_a) «кристаллитов» угля монотонно увеличиваются с ростом C^{daf} ; характер зависимостей (линии 1 и 4) приблизительно совпадает с данными других исследований надмолекулярной структуры угля Донецкого бассейна [26]. Обработка угля смесью $\text{HNO}_3 - \text{As}_2\text{O}$ при $R_{ox} = 20$ моль кг^{-1} приводит к увеличению высоты L_c (рис. 4, линия 2).

При большем соотношении $R_{ox}=50$ моль кг^{-1} изменения надмолекулярной структуры более заметны. Как видно на рис. 4, линии 3 и 6, значения L_c и L_a уменьшаются, причем особенно

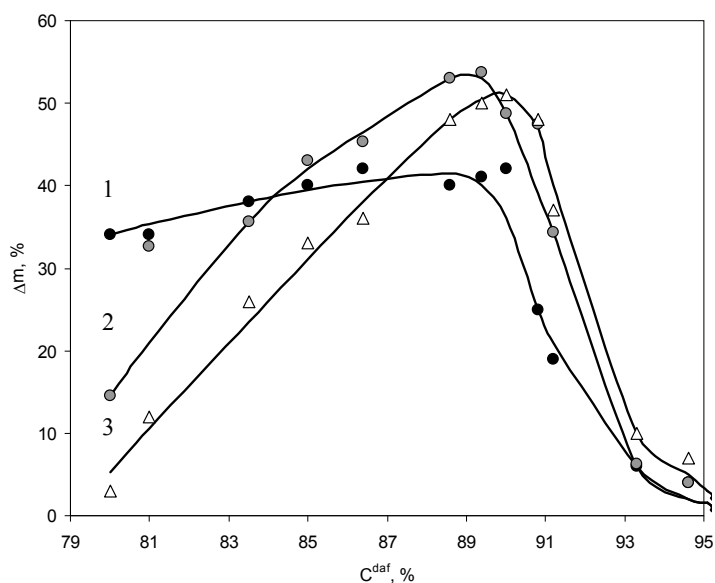


Рис. 3. Зависимость прироста массы угля от C^{daf} при $R_{ox} = 20$ моль·кг⁻¹ (1), $R_{ox} = 50$ моль·кг⁻¹ (2) и $R_{ox} = 100$ моль·кг⁻¹ (3)

Таблица 1. Структурные параметры углей и твердых продуктов их взаимодействия со смесью $HNO_3 - As_2O$

Образец	C^{daf} , %	d_{002} , нм			L_c , нм			L_a , нм		
		уголь	СВУ ¹⁾	СВУ ²⁾	уголь	СВУ ¹⁾	СВУ ²⁾	уголь	СВУ ¹⁾	СВУ ²⁾
БУ	70,4	0,416	0,448	0,439	0,78	0,88	0,41	1,39	1,19	0,55
КАУ	73,7	0,412	0,451	0,437	0,80	0,91	0,43	1,46	1,31	0,55
Д	80,0	0,407	0,447	0,436	0,87	0,99	0,47	1,68	1,64	0,56
Г ₁	81,0	0,417	0,450	0,435	0,84	0,94	0,47	1,54	1,52	0,56
Г ₂	83,5	0,395	0,438	0,410	0,89	1,03	0,48	1,59	1,59	0,57
Ж	85,0	0,393	0,440	0,401	0,93	1,11	0,50	1,68	1,66	0,59
К ₁	86,4	0,388	0,434	0,402	0,93	1,13	0,52	1,61	1,63	0,65
К ₂	88,6	0,383	0,431	0,394	0,97	1,20	0,72	1,53	1,55	0,95
ОС ₁	89,4	0,377	0,431	0,386	1,04	1,23	0,85	1,51	1,52	1,21
ОС ₂	90,0	0,375	0,432	0,381	1,17	1,28	0,92	1,57	1,57	1,33
ОС ₃	90,8	0,377	0,420	0,378	1,15	1,24	0,92	1,56	1,55	1,44
Т	91,2	0,365	0,408	0,361	1,16	1,21	1,10	1,74	1,77	1,68
А ₁	93,3	0,369	0,376	0,357	1,41	1,47	1,38	1,89	1,90	1,88
А ₂	94,6	0,365	0,369	0,363	1,44	1,45	1,48	1,90	1,88	1,90
А ₃	95,1	0,366	0,370	0,364	1,46	1,50	1,48	1,93	1,91	1,95
А ₄	95,2	0,368	0,370	0,353	1,47	1,49	1,48	1,94	1,93	1,93
А ₅	95,2	0,367	0,368	0,368	1,55	1,57	1,53	1,92	1,95	1,92
А ₆	95,6	0,368	0,370	0,368	1,51	1,56	1,54	1,91	1,94	1,92

¹⁾ СВУ получены при $R_{ox} = 20$ моль·кг⁻¹.

²⁾ СВУ получены при $R_{ox} = 50$ моль·кг⁻¹.

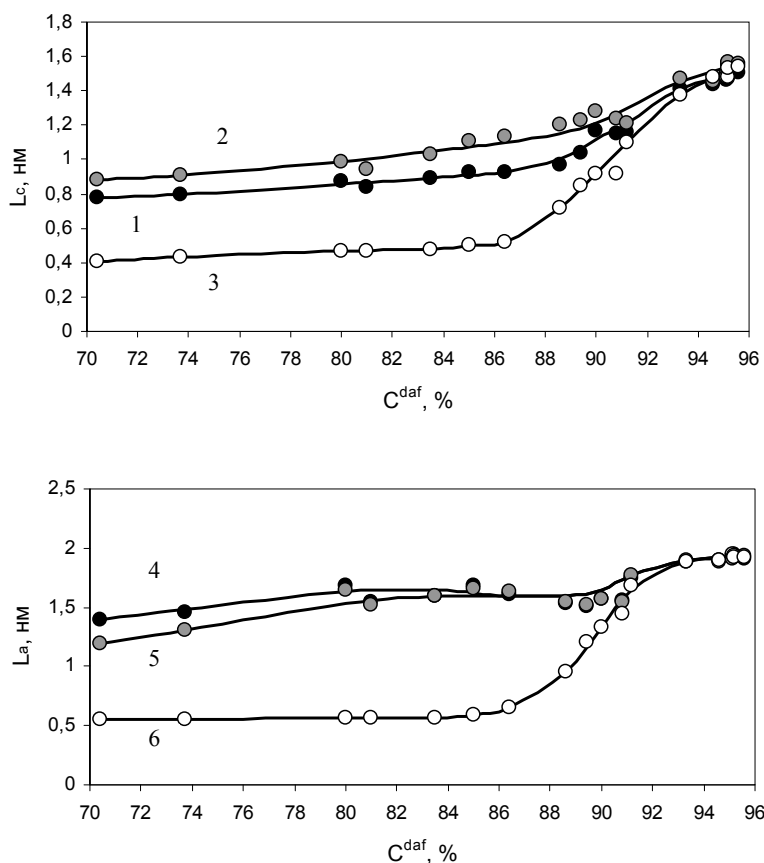


Рис. 4. Зависимость высоты L_c (1, 2, 3) и среднего диаметра L_a (4, 5, 6) «кристаллитов» от C^{daf} : 1, 4 – исходный уголь; 2, 5 – СВУ, полученные при $R_{ox} = 20$ моль·кг⁻¹; 3, 6 – СВУ, полученные при $R_{ox} = 50$ моль·кг⁻¹

сильно для угля в интервале $70 < C^{daf} \leq 86$ %; структурные параметры антрацитов практически не изменяются. Объем ($V_{кр}$) кристаллитов СМК, полученных при $R_{ox} = 20$ моль·кг⁻¹, передается линией 2 на рис. 5. Для СМК из каменного угля ($C^{daf} \geq 80$ %) значения $V_{кр}$ больше в сравнении с исходными образцами, а для СМК из бурого угля ($C^{daf} 70-75$ %) – меньше. Линия 3 на рис. 5 отвечает значению $V_{кр}$ и для твердых продуктов, полученных при $R_{ox} = 50$ моль·кг⁻¹, $V_{кр}$ существенно меньше, особенно для образцов с $C^{daf} \leq 85$ %.

Таким образом, для большинства углей наблюдается следующая закономерность: с ростом R_{ox} объем $V_{кр}$ увеличивается (что и ожидалось из модели интеркалирования), а потом уменьшается.

Планарные слои частично оксидеструктурируются, что регистрируется как уменьшение площади единичного слоя ($S_{ар}$) «кристаллита», выраженного соотношением $Rs = S_{ар}(СМК) / S_{ар}(уголь)$. Оно наиболее значимо для угля с $C^{daf} < 85$ %, как показано на рис. 5, в то время как при $C^{daf} > 90$ % оксидеструкции «кристаллитов» почти не происходит.

Таким образом, увеличение значений d_{002} , L_c , $V_{кр}$ в СМК при невысоких R_{ox} обусловлено интеркалированием частиц реакционной среды, что также регистрируется по увеличению веса и визуально проявляется как набухание (см. рис. 1).

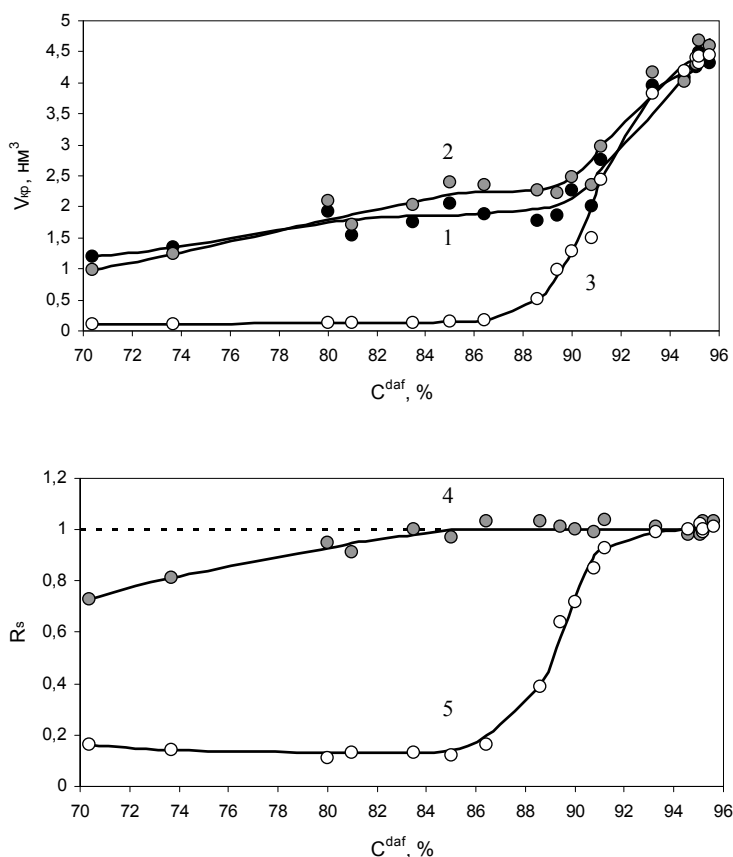


Рис. 5. Зависимости объема «кристаллитов» $V_{кр}$ (1, 2, 3) и соотношения R_s (4, 5) от C^{daf} : 1 – исходный уголь; 2, 4 – СВУ, полученные при $R_{ок} = 20$ моль·кг⁻¹; 3, 5 – СВУ, полученные при $R_{ок} = 50$ моль·кг⁻¹

В этом случае расщепление полиареновых планарных фрагментов почти не происходит. В то же время, судя по отсутствию новых рефлексов на дифрактограммах, в СМС нет отдельных двумерно упорядоченных слоев частиц-гостей, включенных в трехмерный угольный каркас. Параллельно интеркаливанию развивается оксидеструкция, что становится заметным при $R_{ок} > 20$ моль·кг⁻¹, и ведет к разрушению каркаса-хозяина с образованием аморфных оксипродуктов.

При интеркаливании в системе $\text{HNO}_3 - \text{Ac}_2\text{O}$ реализуются химические реакции, которые изменяют молекулярное строение каркаса-хозяина [13, 14, 22, 23, 27, 28]. Их совокупность определена как химическая модификация угля и сопровождается изменениями элементного состава (табл. 2).

Увеличение содержания азота свидетельствует о появлении нитрогрупп и, вероятно, других N-содержащих фрагментов. Если рост величин N^{daf} отнести только за счет NO_2 -групп, то расчетные значения O^{daf} составят 13,9 (K_2); 12,7 (OC_2) и 12,9 % (OC_3). Они ниже экспериментальных (см. табл. 2), т.е. нитрование отвечает лишь за некоторую часть (0,46–0,54) общего увеличения O^{daf} . Остальной кислород вводится в угольный каркас за счет реакций окисления. Исходя из материального баланса по углероду при переходе «уголь→СВУ», расчетные значения C^{daf}

Таблица 2. Элементный состав органического вещества исходного угля и СВУ

Уголь	Образец	Содержание элементов, % daf				
		C	H	S	N	O ^d
K ₂	Уголь	88,6	4,8	1,6	1,4	3,6
	СВУ ¹⁾	62,9	4,2	1,1	5,9	25,9
OC ₂	Уголь	90,0	4,4	0,9	1,6	3,1
	СВУ ¹⁾	66,4	4,1	0,9	5,8	22,8
OC ₃	Уголь	90,8	4,1	0,9	1,4	2,8
	СВУ ¹⁾	66,9	4,0	0,9	5,8	22,4
Сп	Уголь	82,6	9,5	0,3	0,7	6,9
	СВУ ²⁾	64,4	8,2	0,2	4,5	22,7

¹⁾ СВУ получены при R_{ок} = 50 моль·кг⁻¹, τ_{ок} = 24 ч.

²⁾ СВУ получены при R_{ок} = 20 моль·кг⁻¹, τ_{ок} = 24 ч.

составляют 57,9 (K₂); 60,4 (OC₂); 61,4 % (OC₃). Экспериментальные значения C^{daf} выше, что свидетельствует о протекании реакций, связанных с присоединением С-атомов, единственными донорами которых являются молекулы и анионы уксусной кислоты. Таким образом, химическая модификация включает изменения молекулярного строения каркаса-хозяина за счет образования новых функциональных групп.

Судя по данным ИК-спектроскопии (рис. 6), сопоставленным с описанными в литературе [29–32], все СВУ содержат ароматические фрагменты: регистрируется поглощение колебаний скелетных С=C-связей (1600 ± 4 см⁻¹) и валентных C_{ар}-H (3040–3030 см⁻¹) связей. Также регистрируются внеплоскостные деформационные колебания изолированных ароматических Н-атомов в аренах (900 см⁻¹) и многоядерных нитроаренах (836 ± 2 см⁻¹).

Область внеплоскостных колебаний C_{ар}-H связей СМС значительно отличается от таковой исходного угля, где четко идентифицируются изолированные (900–840 см⁻¹), два, три (840–780 см⁻¹) и четыре (780–720 см⁻¹) соседних Н-атома в ароматическом кольце.

Все СВУ содержат нитрогруппы: регистрируются асимметричные (1540 см⁻¹) и симметричные (1350 см⁻¹) валентные и деформационные (750 см⁻¹) колебания. Их содержание приблизительно одинаково для угля с C^{daf} ≤ 90 % и дальше резко снижается при переходе к антрацитам (рис. 7). В структуре низкометаморфизованных СВУ выявлены алифатические нитрогруппы (1554 ± 2 см⁻¹, 1373 ± 2 см⁻¹), ковалентные нитраты (1640, 1250 см⁻¹) и, вероятно, нитрозогруппы (1506 ± 2 см⁻¹).

В условиях модификации образуются карбонильные группы, которые идентифицируются по наличию сильной полосы при (1720 ± 5) см⁻¹. В СВУ они представлены главным образом карбоксильными группами: щелочная обработка приводит к исчезновению полосы при (1720 ± 5) см⁻¹ и появлению двух полос при 1570 и 1400 см⁻¹, что характерно для перехода карбоксильных групп в карбоксилаты калия. После удаления щелочи спектральная картина восстанавливается.

Некоторые СООН-группы находятся в 1,2-положении и в условиях мягкого нагревания (180 °С, 1 ч, Ag) образуют ангидриды, которые регистрируются как появление полос при

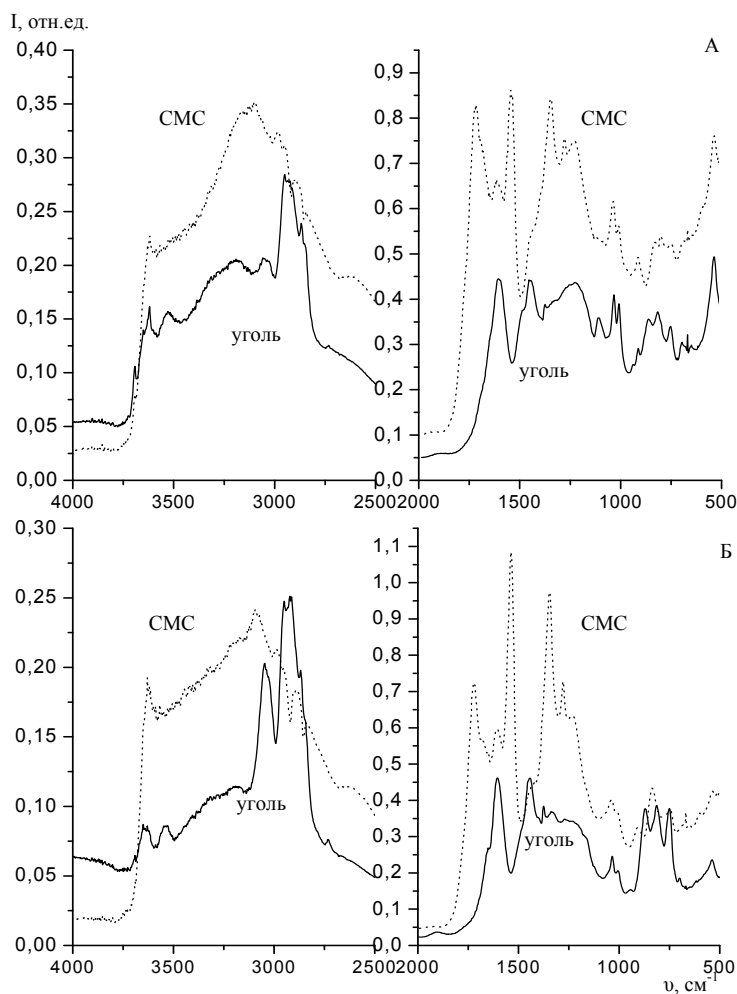


Рис. 6. ИК-спектры исходного и структурно модифицированного углей: А – уголь марки Г ($C^{daf}=81,0\%$); Б – уголь марки К ($C^{daf}=88,6\%$)

(1845 ± 5) cm^{-1} и (1775 ± 5) cm^{-1} . В СВУ идентифицированы хиноидные циклы (полоса при (1653 ± 4) cm^{-1}) и фенольные группы (поглощение при $3500\text{--}3400$ cm^{-1} и (1340 ± 4) cm^{-1}). При переходе «уголь→СВУ» также возрастает интенсивность поглощения валентных колебаний С-О-связей фенолов. В области С-О связей эфиров ($1300\text{--}1200$ cm^{-1}) наблюдаются две полосы при 1230 и 1270 cm^{-1} . Первая относится к С-О-связям сложных эфиров и исчезает после щелочной обработки вследствие гетеролиза и образования фенолятов. Полоса при 1270 cm^{-1} не реагирует на щелочную обработку СМС, потому она отнесена к С-О-связям простых эфиров.

Количество алифатических фрагментов в СВУ мало: наблюдается небольшое поглощение валентных ($3200\text{--}2800$ cm^{-1}) и деформационных (1440 ± 5 cm^{-1}) колебаний CH_3 - и -CH_2 -групп. Их количество меньше, чем в исходном угле, в ИК-спектрах которых регистрируются интенсивные полосы поглощения CH_3 -групп (2955 ± 7 и 2870 ± 2 cm^{-1}) и -CH_2 - групп (2925 ± 5 и 2865 ± 5 cm^{-1}) и также их деформационные колебания (1440 ± 5 cm^{-1}). Таким образом, количество алифатиче-

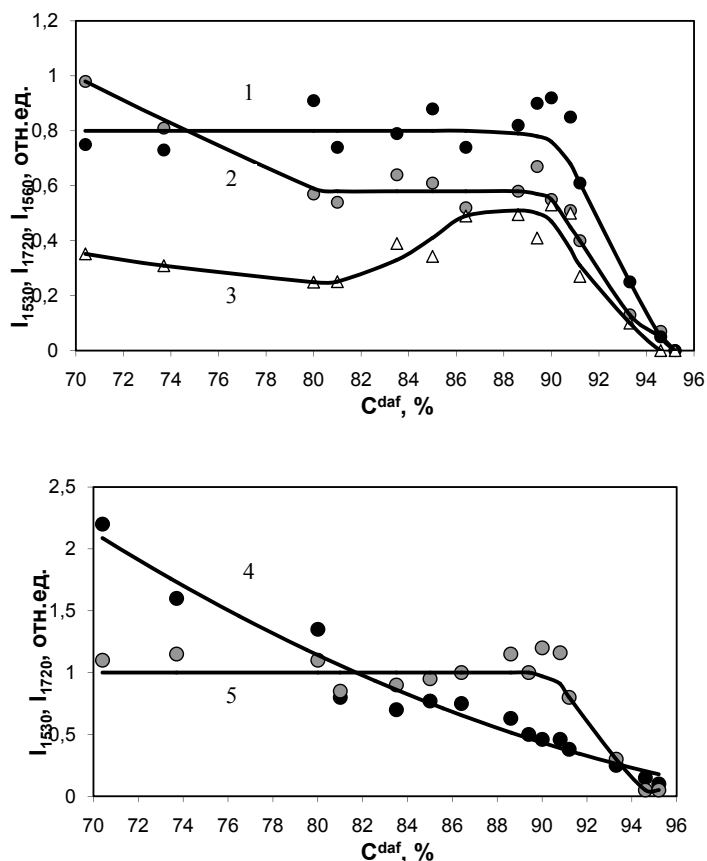


Рис. 7. Зависимости интенсивностей I_{1530} (1, 5), I_{1720} (2, 4) и I_{1560} (3) для СВУ, полученных из угля разной СМ от C^{daf} : 1, 2, 3 – $R_{ок} = 20$ моль·кг⁻¹; 4, 5 – $R_{ок} = 50$ моль·кг⁻¹

ских связей между нитроаренами СМС невелико, а основное количество межмолекулярных ковалентных связей осуществляется за счет сложноэфирных групп.

В формировании трехмерного каркаса СВУ принимают участие межмолекулярные водородные связи: колебания ОН-групп СВУ поглощают в широкой области (3400–3200 см⁻¹), как это характерно для водородных связей в полимерах. Нитрогруппы образуют водородные связи типа Ar-N(O)=O...HO-R, как в твердых п-нитрофенолах. Это является причиной выхода NO₂-группы из площади нитроарена СМС и более высоких значений волновых чисел (1540 и 1350 см⁻¹) по сравнению с валентными колебаниями (1530 и 1330 см⁻¹) NO₂-групп на поверхности углеродных материалов.

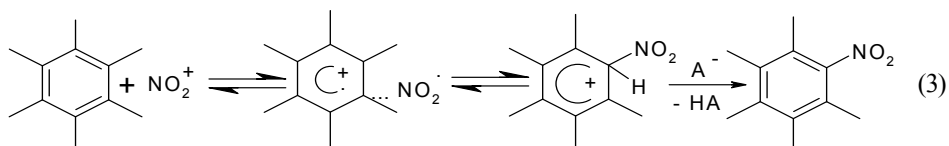
Таким образом, основными каркасообразующими элементами СВУ считаются нитроароматические фрагменты, размеры которых увеличиваются с ростом СМ. Фрагменты агрегированы в «кристаллиты» с приблизительно параллельной упаковкой слоев и связаны между собой эфирными и алифатическими мостиками, а также межмолекулярными нековалентными связями. Содержание ароматических NO₂-групп приблизительно одинаково для СВУ из угля в широком диапазоне СМ (C^{daf} 70–90 %) и резко снижается у СВУ из антрацитов. Алифатические нитрогруппы идентифицированы только в низкометаморфизованных углях ($C^{daf} \leq 80$ %). Все

СВУ содержат кислородные функциональные группы, состав которых варьируется с изменением СМ. Содержание СООН-групп снижается с ростом значений C^{daf} . Хиноидные циклы и эфирные группы присутствуют во всех образцах. Независимо от СМ часть нативных алифатических фрагментов разных типов сохраняется при модификации угля в системе HNO_3 - Ac_2O и принимает участие в формировании пространственного каркаса СВУ. Метильные группы, скорее всего, отсутствуют, поскольку легко окисляются до СООН-групп.

Модифицированные антрациты отличаются от других веществ. Глубина модификации и изменения структурных параметров незначительны. Ароматические нитрогруппы антрацитовых СВУ проявляются при $(1530 \pm 2) \text{ см}^{-1}$ и $(1385 \pm 2) \text{ см}^{-1}$, что не похоже на C_{ar} - NO_2 фрагменты других СВУ: асимметричные колебания NO_2 -групп наблюдаются в той же области, а полоса симметричных валентных колебаний сдвинута ($1340 \pm 2 \text{ см}^{-1}$ против $1385 \pm 2 \text{ см}^{-1}$) в область поглощения органических нитратов (1410 – 1350 см^{-1}). Антрацитовые СВУ также содержат карбонильные группы (поглощение при 1715 см^{-1}), которые относятся к ароматическим СООН-группам и сопряженным кетонам типа $Ar-C(O)-Ar$. Хиноидные группы проявляются полосой при $(1649 \pm 2) \text{ см}^{-1}$, что отвечает поглощению $C=O$ связей в многоядерных нитроаренах с хиноидными группами в разных кольцах. Кислород в антрацитовых СВУ представлен главным образом эфирными группами, поскольку интенсивность поглощения в области 1200 – 1100 см^{-1} выше, чем при 1750 – 1500 см^{-1} .

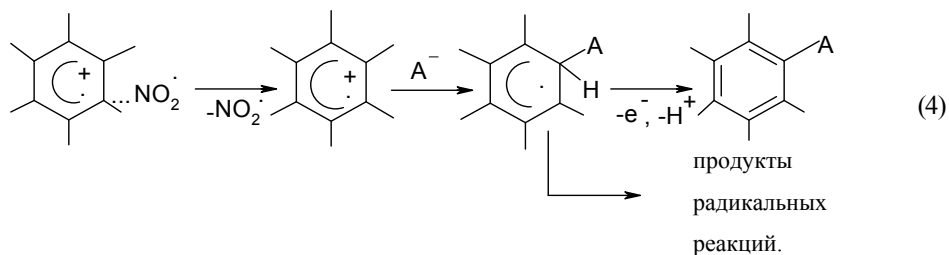
Результаты исследований позволяют предложить реакционные схемы превращений структурных фрагментов угля при модификации в системе HNO_3 - Ac_2O [22, 27, 28, 33, 34].

Электрофильное замещение в угольных аренах происходит аналогично нитрованию индивидуальных ароматических соединений:



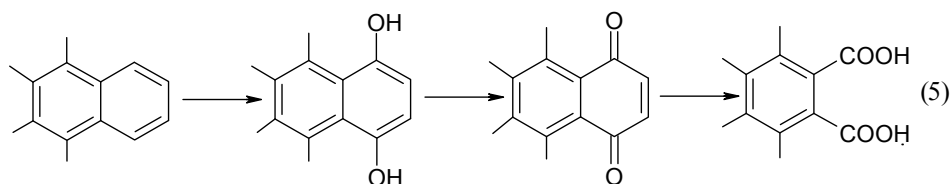
Взаимодействие идет через медленную стадию образования ион-радикальной пары, далее аренииевого иона с последующим отрывом протона основанием Бренстеда (AcO^-). Результатом является образование нитроарена и молекулы $AcOH$, которая удерживается в полости трехмерного угольного каркаса. Присутствие в СМС угольных аренииевых ионов экспериментально не зафиксировано, вероятно, вследствие их короткого времени жизни, обусловленного сильной нуклеофильностью ацетат-аниона.

Генерация угольных катион-радикалов проходит за счет распада ион-радикальной пары:



В пользу этого свидетельствует интенсивное выделение газообразного NO_2 , который фактически удаляет электроны угля во внешнюю среду. Накопление угольных радикалов при модификации в системе $\text{HNO}_3\text{-Ac}_2\text{O}$ не зарегистрировано. Они активны и быстро реагируют дальше с образованием более стабильных продуктов. Тут осуществляется компенсация положительного заряда, например в реакциях ацетоксилирования, а также вероятны радикальные реакции.

Частичная оксидеструкция аренов идет через последовательное образование фенольных, хиноидных групп, а также фрагментов орто-дикарбоновых кислот, образующих ангидриды при термической дегидратации:



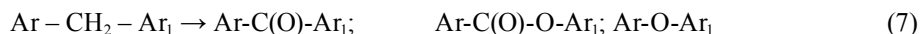
О разрыве ароматических колец также свидетельствует снижение средней площади (S_{ar}) ароматических слоев, которые составляют «кристаллиты» СВУ. Степень низкотемпературного выгорания «кристаллитов» велика для углей от бурого до коксового, но резко снижается практически до нуля при $C^{\text{daf}} \rightarrow 90\%$ (рис. 5). Уменьшение глубины оксидеструкции при переходе от угля ОС ($C^{\text{daf}} = 90,0\%$) к антрацитам также сопровождается снижением прироста массы Δm , степени нитрования и окисления. Модификация антрацита ($C^{\text{daf}} 95,2\%$) уже слабо реорганизует его структуру, не разрушает «кристаллиты», не расщепляет арены, но приводит к появлению хиноидных циклов, периферийных NO_2 - и COOH -групп и дополнительных межмолекулярных связей типа Ar-O-Ar_1 .

Окисление и нитрование алифатических фрагментов отображается схемами:



В соответствии с ними снижается интенсивность поглощения колебаний метильных групп (2955 ± 7 и $2870 \pm 2 \text{ см}^{-1}$), увеличивается концентрация карбонильных функций ($1720 \pm 5 \text{ см}^{-1}$) и проявляются полосы поглощения алифатических NO_2 -групп (1554 ± 2 и $1373 \pm 2 \text{ см}^{-1}$) и $-\text{CH}_2$ -групп в фрагменте $-\text{CH}_2\text{-NO}_2$ (1344 см^{-1}).

Окисление метиленовых фрагментов приводит к образованию кетонов и эфиров:



или оксидеструкции метиленовых мостиков между угольными макромолекулами:



которое становится возможным при условии пространственной подвижности фрагментов Ar и Ar_1 .

Схемы отражают изменение типа ковалентных связей между угольными аренами, а также разрыв внутрикаркасных связей при переходе «уголь \rightarrow СВУ» и подтверждаются снижением интенсивности поглощения колебаний $-\text{CH}_2-$ фрагментов (2925 ± 5 , 2875 ± 2 , $1440 \pm 2 \text{ см}^{-1}$) па-

раллельно с ростом интенсивности поглощения сопряженных кетонов и эфиров. Оксидеструкция метиленовых мостиковых связей или их замена на сложноэфирные мостики – причина повышения выходов продуктов щелочной фрагментации СВУ, что возможно только при наличии достаточно большого количества межмолекулярных связей, которые легко расщепляются щелочами при комнатных температурах.

Описанный набор реакций и обуславливает переход «уголь→СВУ», а образованные структурные элементы и функциональные группы формируют новый пространственный каркас с другим набором ковалентных связей и другим уровнем нековалентных межмолекулярных взаимодействий. Большинство СВУ по структуре и набору свойств резко отличаются от своих предшественников – ископаемых углей. Рассматривая их как новые, малоизученные угольные вещества, считаем целесообразным более подробно изучить термолит самого СВУ как основу для исследования термолита СВУ в присутствии щелочи, а именно в процессе получения АУ.

Термолит соединений внедрения углей

Все СВУ более термолабильны по сравнению с исходным углем [35]. Основная потеря массы осуществляется в области низких температур (рис. 8), что связано с разложением образованных вследствие модификации новых структурных центров. Это проявляется в виде дополнительных максимумов 2 и 3 (рис. 9) скоростей образования летучих продуктов (ω). Пик 1, который обычно относят к термодесорбции воды, наблюдается для СВУ и угля. Широкий пик 4 обусловлен развитием характерных для полукоксования процессов термодеструкции и формирования нового макромолекулярного каркаса.

Термическое разложение новых центров практически завершается до температуры $\sim 400^\circ\text{C}$, что обуславливает более высокий выход летучих продуктов термолита СВУ по сравнению с исходным углем. Суммарный выход летучих веществ при нагревании до 400°C принят в качестве условного параметра термолабильности и обозначен нами в этой работе как V_{400}^a . Исходя из зависимостей значений V_{400}^a от C^{daf} (рис. 10), выход летучих продуктов термолита исходного угля резко уменьшается от бурого угля к коксовому (от 46 до 5–6 %) и далее изменяется мало –

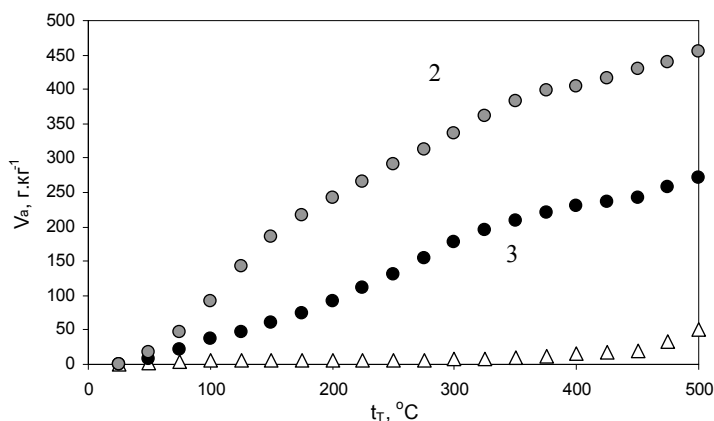


Рис. 8. Температурные зависимости выходов летучих веществ V^a при нагревании угля К₂ (1), СВУ (2) и продукта гидролиза СВУ (3); СВУ получены при $R_{\text{ок}} = 20$ моль·кг⁻¹

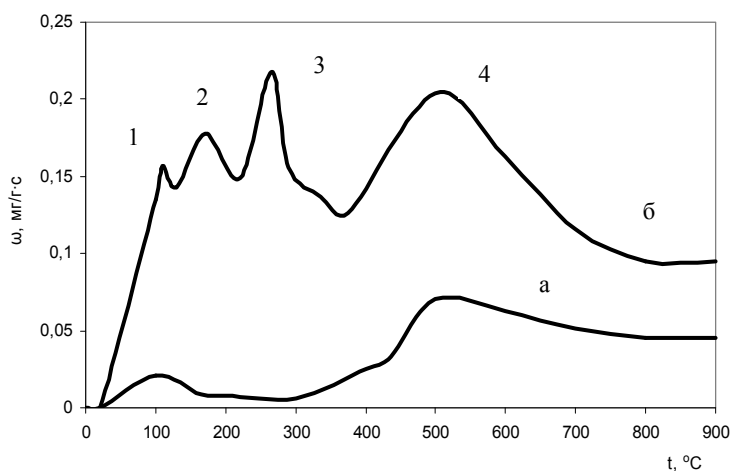


Рис. 9. Температурные зависимости скоростей образования летучих веществ (ω) при нагревании исходного (а) и структурно-модифицированного (б) угля марки ОС ($C^{\text{daf}} = 90,0\%$)

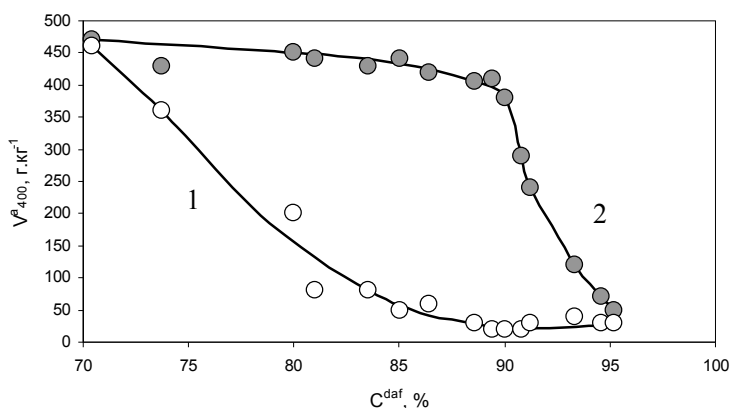


Рис. 10. Зависимость выхода летучих продуктов V^a_{400} от C^{daf} при нагревании исходного угля (1) и СВУ (2), полученных при $R_{\text{ox}} = 20$ моль·кг⁻¹

в пределах 0,7–5 %. При нагревании СВУ (рис. 10) наблюдается другая картина: термолабильность достаточно велика ($V^a_{400} = 30\text{--}46\%$) для СВУ из угля с C^{daf} от 70,4 до 91,2 %, а при переходе к антрацитам значения V^a_{400} резко падает. На рис. 11 видно, что наиболее значительный эффект дает модификация угля средней СМ ($C^{\text{daf}} = 89\text{--}91\%$): их термолабильность в 10–36 раз выше по сравнению с исходными образцами.

Положение пиков 1–4 на рис. 9 и максимальные скорости разложения ω_n структурных центров, отвечающих за эти пики, зависят от СМ угля. В целом, значения ω_n уменьшаются с увеличением C^{daf} , как и общий выход летучих продуктов, но значения параметра ω_2 снижаются с метаморфизмом быстрее, чем ω_3 . Температуры (T_n , где n – номер пика) максимальных скоростей разложения растут (рис. 12) с метаморфизмом. Параметры T_1 и T_2 слабо изменяются с ростом C^{daf} , а T_3 существенно зависит от СМ. Причем в диапазоне углей с C^{daf} от 70,4 до 90,0 %

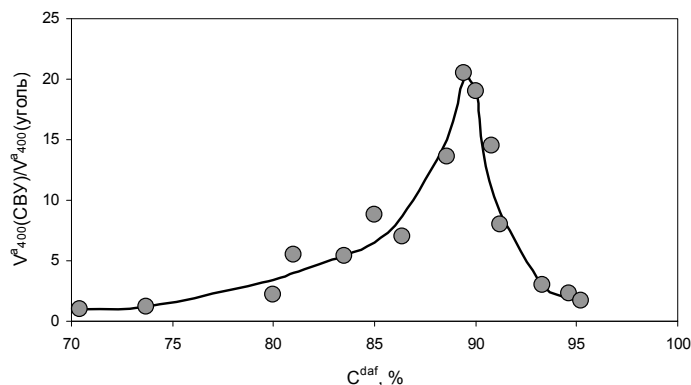


Рис. 11. Соотношения выходов летучих продуктов СВУ и угля как функция C^{daf}

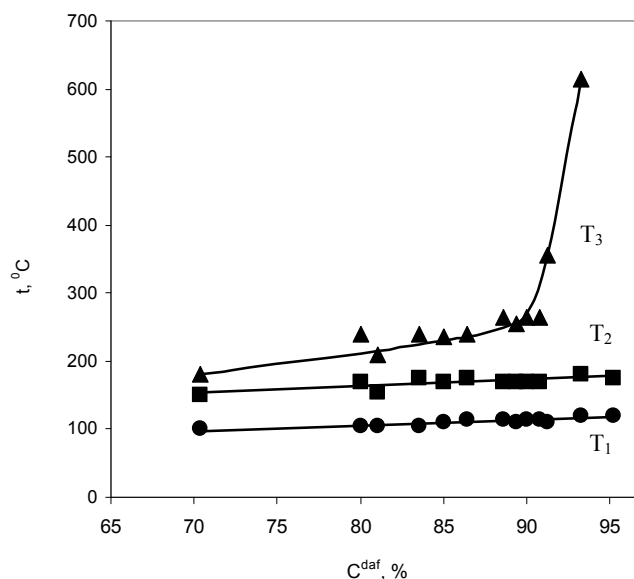


Рис. 12. Температуры максимумов скоростей образования летучих веществ при нагревании СВУ из углей разной степени метаморфизма

значения T_3 увеличиваются умеренно, а далее резко растут к антрацитам (C^{daf} 95,2 %). Можно сделать вывод, что структура исходного угля в значительной степени определяет термолабильность новых центров, введенных при модификации.

Термолиз СВУ приводит к существенной реорганизации их структуры (рис. 13). С ростом температуры в ИК-спектрах СВУ появляются полосы валентных колебаний С=О-групп ангидридов (1843 ± 2 и 1776 ± 2 cm^{-1}). Интенсивность поглощения карбонильных функций при (1720 ± 5) cm^{-1} , что отвечает пику 2 на рис. 9, снижается особенно сильно при нагревании от 175 до 320 $^\circ\text{C}$, но полностью не пропадает вследствие сохранения части карбоксильных групп или их перехода в лактонные структуры. Интенсивные полосы валентных колебаний (1540 ± 5 и 1350 ± 5 cm^{-1}) нитрогрупп почти не изменяются при нагревании СВУ до 175 $^\circ\text{C}$. При дальней-

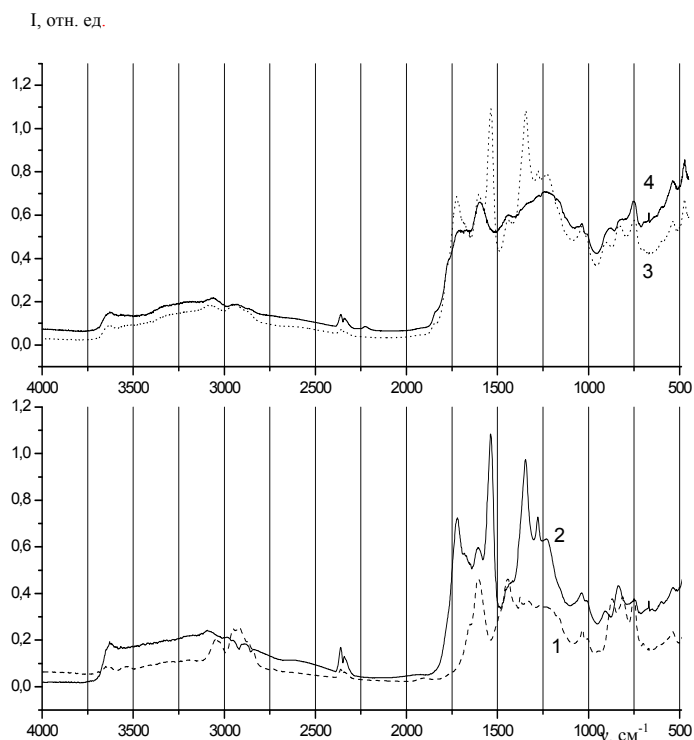


Рис. 13. ИК-спектры угля K_2 (1), СВУ- K_2 (2) и продуктов термолитза СВУ- K_2 при 175 °С (3) и 320 °С (4)

шем нагревании (до 320 °С) нитрогруппы полностью разлагаются, параллельно образуются нитрильные группы, судя по появлению и увеличению интенсивности полосы колебаний $C\equiv N$ -связей при (2226 ± 2) cm^{-1} . Полосы скелетных колебаний $C=C$ -связей СВУ смещаются в область более низких частот: с 1612 до 1586 cm^{-1} (уголь Д) и с 1608 до 1598 cm^{-1} (уголь К), что может быть следствием появления в цепи π -сопряжения гетероциклических азотсодержащих фрагментов.

Термолитз вызывает изменения области колебаний $C_{ar}-H$ -связей (вследствие термодеструкции электроноакцепторных заместителей: $-NO_2$, $-COOH$), а также области поглощения эфирных и фенольных групп (1300–1050 cm^{-1}). Вероятно, OH -группы принимают участие в термоиницированных реакциях, например в образовании лактонных групп в процессе конденсации с карбоксильными функциями или эфирных групп: $2Ar-OH \rightarrow Ar-O-Ar + H_2O$. В целом, интенсивность поглощения эфирных групп повышается с ростом температуры нагревания. Алифатические фрагменты СМС существенно не изменяются до температур 300–320 °С и сохраняются как мостиковые $-CH_2-$ связи между ароматическими структурными фрагментами. Другими словами, образование ангидридных и эфирных групп при мягком нагревании (до 200 °С), как и полное разложение NO_2 -групп при более высоких (≤ 320 °С) температурах, можно считать общим явлением для всех СВУ.

С ростом температуры изменяется качественный состав газообразных продуктов термолитза, установленный ИК-спектроскопией (отнесения выполнены по данным [36]). Первым (≥ 500 °С) продуктом регистрируется вода (полосы при 3700, 3660 и 1600 cm^{-1} с тонкой вращательной структурой в областях 3800–3400 и 1800–1600 cm^{-1}). Ее выделение регистрируется во

всем диапазоне температур (≤ 400 °C), но наиболее интенсивно при 80–110 °C. Выше 100 °C заметно выделение CO_2 (полосы при 2350 ± 10 и 1340 ± 2 cm^{-1}). С повышением температуры количество CO_2 в газе увеличивается; выделение CO_2 наиболее интенсивно в области 200–300 °C. Выше 250 °C заметны реакции с образованием оксида углерода (полоса поглощения колебаний CO при 2143 ± 4 cm^{-1}).

Оксиды азота зафиксированы в газоподобных продуктах при температурах выше 200 °C по появлению в ИК-спектрах полос поглощения при 1620, 1320 и 750 (NO_2), 1900–1880 (NO), 2220 и 1290 cm^{-1} (N_2O).

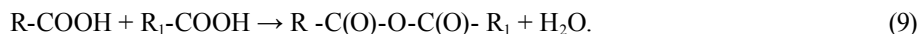
Независимо от СМ выделяются (см. рис. 9) три области термолитизации СВУ, в каждой из которых доминирует собственный (отличный от других областей) набор термоинициированных реакций, отвечающих за появление пиков на температурных зависимостях выделения летучих продуктов.

Область 1 (≤ 130 °C) обусловлена удалением повторно адсорбированной влаги, которая удерживается пространственным каркасом СВУ. Процесс сопровождается эндоэффектами, прочность удерживания H_2O увеличивается с метаморфизмом, что обуславливает сдвиг максимума скорости термодесорбции в сторону больших температур (рис. 12).

Область 2 (130–200 °C) характерна только для СВУ и связана с термодеструкцией структурных центров, образованных в условиях модификации угля эквимольной смесью HNO_3 – As_2O_3 .

Здесь идентифицированы несколько типов термоинициированных реакций.

1. Ангидризация карбоксильных групп:

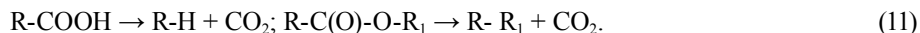


В СМС появляются ангидридные группы (1770–1780 и 1840–1850 cm^{-1}); в летучих продуктах идентифицирована H_2O . Поэтому мы считаем, что образуются как циклические, так и межмолекулярные ангидриды, но однозначно различить их в ИК-спектрах трудно.

2. Образование эфиров за счет реакций поликонденсации:



3. Декарбоксилирование:



Концентрация карбоксильных групп снижается в 1,5 раза; интенсивность поглощения валентных колебаний С=О-связей (1720 ± 5 cm^{-1}) и С-О-связей (1260–1300 cm^{-1}) сложных эфиров и фенолов изменяется. В летучих продуктах термолитизации регистрируется диоксид углерода (2349 cm^{-1}).

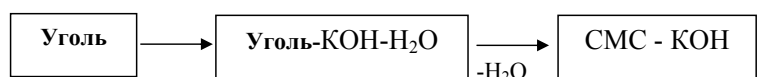
Область 3 (> 200 °C) термолитизации СМС обусловлена распадом нитрогрупп. В образцах СМС, прогретых до 350 °C, NO_2 -группы отсутствуют, а в летучих продуктах появляются оксиды азота. Количество азотсодержащих продуктов невелико, азот нитрогрупп переходит в газоподобные оксиды частично, в термолитизованных СМС присутствуют другие N-содержащие группы, в частности нитрильные (полоса $\text{C}\equiv\text{N}$ -связей при 2226 ± 2 cm^{-1}) и, вероятно, гетероциклы. Нужно отметить, что и при температурах выше 300 °C происходят процессы, связанные с выделением

CO₂, H₂O и летучих низкомолекулярных продуктов с С=О- и С-О-группами. Термоиницированные реакции в области 3 наиболее зависимы от структуры исходного угля как предшественника СВУ. Очевидно, усложнение структуры нитропроизводных угля с метаморфизмом требует большей энергии для их разложения, что и вызывает сдвиг значений T₃ в область низких температур, как показано на рис. 12.

Термодеструкция функциональных групп СВУ в соединении с вторичными конденсационными процессами (образование связей типа R-R₁, R-O-R₁, R-N-R₁) формирует новый трехмерный макромолекулярный каркас. Существенно более высокая реакционная способность СВУ обусловлена термоиницированными реакциями структурных центров, введенных при модификации угля системой HNO₃ – Ac₂O.

Образование СМС угля с гидроксидом калия

Обработка угля либо СВУ гидроксидом калия осуществляется из водных растворов при температурах ≤100 °С [13]. Обязательным этапом выступает выдерживание образца заданное время в контакте с водным раствором КОН. Заключительный этап – удаление водной фазы при высушивании, когда образуются условия принудительного интеркалирования щелочи в угольный каркас. Результатом интеркалирования является образование СМС, что передается следующей схемой:

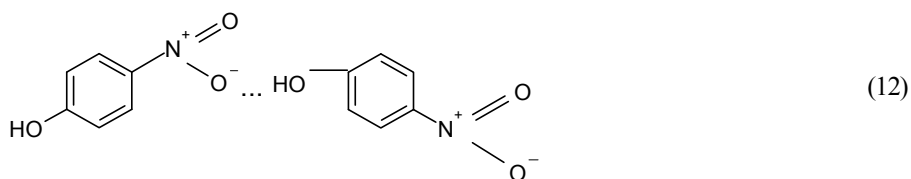


Иногда используют механическое смешение угля с твердой щелочью [37]. Если принять во внимание, что и уголь, и щелочь всегда содержат кристаллизационную воду, то механическое смешение отличается от приведенной схемы импрегнирования только весовым соотношением уголь/КОН/Н₂O.

Взаимодействие угля с КОН включает следующие процессы и реакции.

1. Диффузия ионов K⁺ и OH⁻ в угольный каркас и их пространственное закрепление вблизи поляризованных С-С и С-О связей каркаса по аналогии с образованием ассоциатов. Количество поляризованных С-С связей в СВУ, очевидно, достаточно велико, потому что NO₂-группа является электрооакцепторным заместителем. Щелочная обработка сопровождается набуханием СВУ и реорганизацией пространственного каркаса. Последняя наблюдается для угля, структурные фрагменты которого конформационно подвижны, поскольку связаны между собой нековалентными взаимодействиями или небольшим числом алифатических или кислородных мостиков. Например, интеркалирование (R_{кон} = 0,56 г/г) бурого угля (C^{daf} = 73,7 %) вызывает увеличение значений d₀₀₂ (с 0,412 до 0,489 нм), L_с (с 0,802 до 1,515 нм), объема «кристаллитов» V_{кр} (с 1,3 до 2,0 нм³) и среднего числа слоев в «кристаллите» (с 3,0 до 4,5) [11].

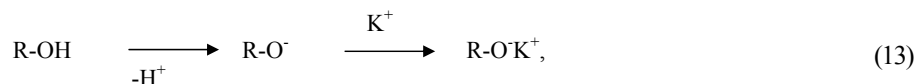
2. Разрушение межмолекулярных нековалентных (водородных, электронодонорно-акцепторных) связей с образованием новых связей в «СМС-КОН» при удалении воды после высушивания. Например, дополнительное количество межмолекулярных водородных связей в угольной решетке может образовываться при участии нитрогрупп по аналогии с водородными связями в твердом паранитрофеноле [38]:



Межмолекулярные связи в СМС могут осуществляться за счет образования комплексов с переносом заряда (КПЗ), в которых нитроареновые фрагменты играют роль электроноакцептора при взаимодействии с алкилареновыми фрагментами в «кристаллите» (по аналогии с КПЗ нитроаренов с конденсированными ароматическими углеводородами).

3. Реакции КОН с функциональными группами.

А) Образование фенолятов и карбоксилатов калия:



где R=Ar, Ar-C(O)-, Alk-C(O)-.

Как следствие такого рода реакций в ИК-спектрах аддуктов СМК с КОН, что видно на рис. 14, исчезает полоса карбонильного поглощения ($1720 \pm 2 \text{ см}^{-1}$) и появляются полосы поглощения асимметричных ($1579 \pm 2 \text{ см}^{-1}$) и симметричных ($1388 \pm 2 \text{ см}^{-1}$) валентных колебаний

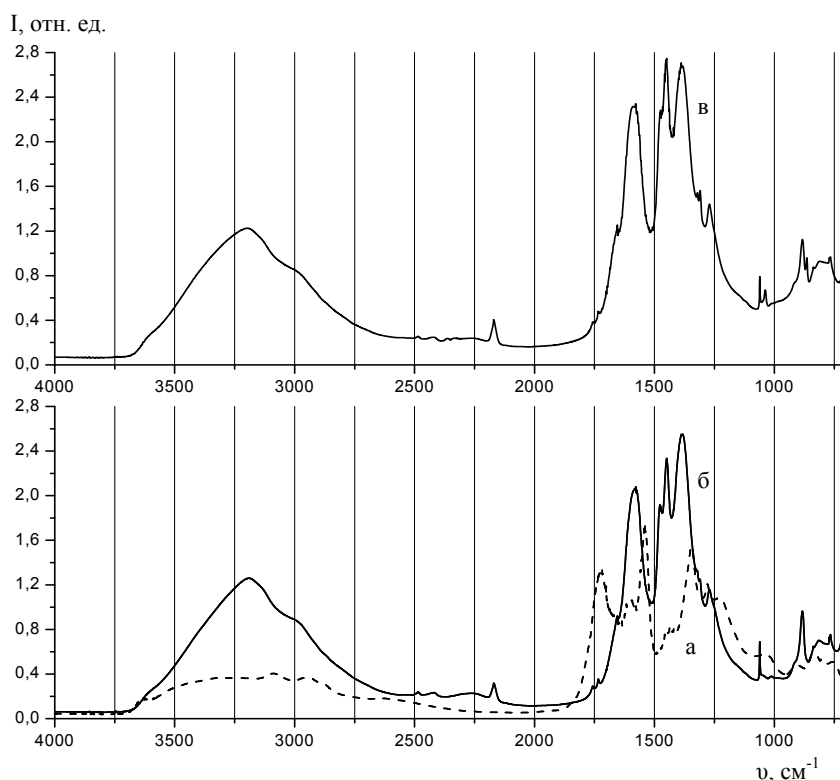
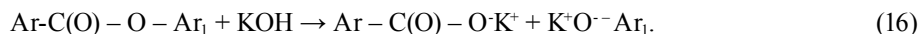


Рис. 14. ИК-спектры модифицированного угля марки ОС ($C^{\text{daf}} = 90,0 \%$): а – СВУ; б – СМС-КОН ($R_{\text{КОН}} = 1,0 \text{ г/г}$); в – СМС-КОН, прогретый при $180 \text{ }^\circ\text{C}$ (2 ч)

карбоксилатных групп. Этот процесс обратим, и после удаления KOH (соляной кислотой и водой) спектральная картина восстанавливается.

Качественно идентичные изменения происходят и при щелочной обработке гуминовых кислот [31], окисленных углеродных материалов [39] и отвечают изменениям в ИК-спектрах при образовании солей индивидуальных органических кислот [29].

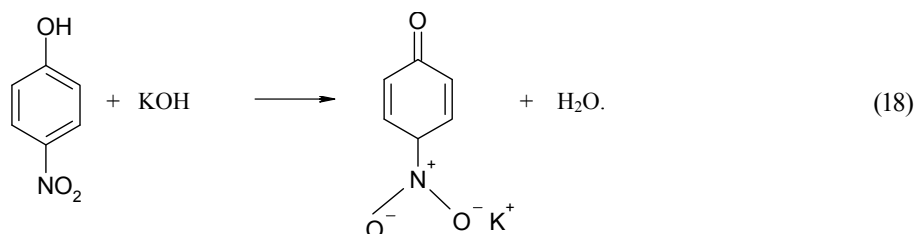
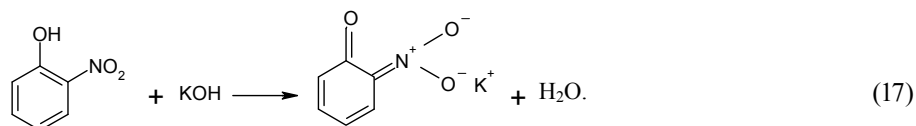
Б) Расщепление сложноэфирных (в том числе лактонных) групп:



Реакции (2) и (3) приводят к частичной структурной фрагментации органического каркаса СМК (по крайней мере, за счет разрыва сложноэфирных С-О-С-связей) с образованием калиевых солей нитрогуминовых кислот, которые можно выделить из СМК как самостоятельные продукты.

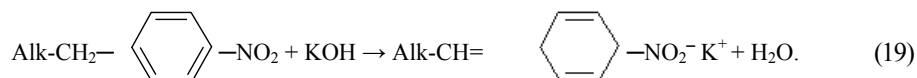
В) Переход нитросоединений СМК в ацинитросоединения.

Такие реакции хорошо известны для нитрофенолов [38]:



Эти реакции смещаются вправо за счет удаления воды при высушивании СМС. В подтверждение образования калиевых солей ацинитросоединений в ИК-спектрах «СМС – KOH» исчезает полоса асимметричных (1540 см^{-1}) и симметричных (1350 см^{-1}) валентных колебаний

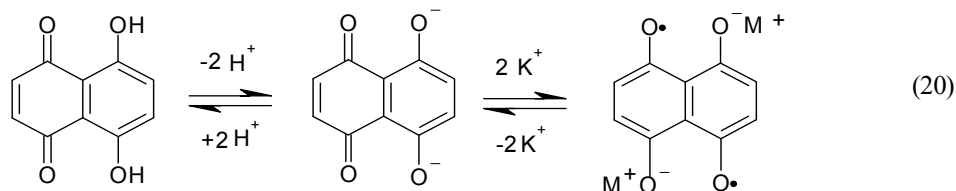
Кроме того, в спектрах появляются полосы поглощения хинонов (1654 см^{-1}) и наблюдается увеличение их интенсивности при нагревании до $180 \text{ }^\circ\text{C}$. Необходимо отметить, что для реализации перехода по реакциям 17 и 18 в структуре СМС должен присутствовать донор подвижных Н-атомов. Им может быть как фенольная группа, так и любая С-Н кислотная функция:



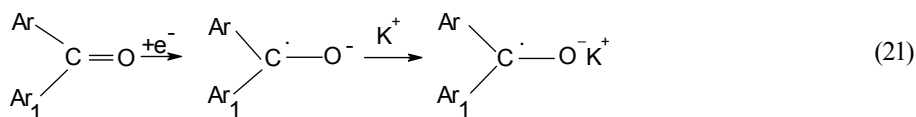
В твердой фазе (особенно при наличии в структуре угля конформационной подвижности отдельных структурных фрагментов) и сильного электронного взаимодействия (на уровне КПЗ) таких внутрикаркасных доноров Н-атомов может быть много.

Г) Реакции с участием радикалов.

По данным метода ЭПР, для СВУ из угля К₂ (C^{daf} = 88,6 %) при модификации смесью HNO₃ – Ac₂O (R_{ox}=10–20 моль/кг) выявлено, что концентрация неспаренных электронов снижается (с 40·10¹⁸ до 3,5·10¹⁸ г⁻¹), а после образования СМС с КОН увеличивается до 9,5·10¹⁸ г⁻¹, или в 2,7 раза [13]. Такой эффект обычно наблюдается при образовании семихинонных анион-радикалов [40] и характерен для гуминовых кислот и низкометаморфизованных углей:



Угольные радикалы также могут образовываться при генерации металл-кетилов [11]:



Судя по ИК-спектрам, в СМС есть сопряженные кетонные группы, а источником электронов могут служить структурные фрагменты СМС. Кроме того, внутрикаркасный катион К⁺ взаимодействует с угольным радикалом, что подтверждается влиянием природы катиона (при варьировании щелочей от LiОН до CsОН) на характеристики спектров ЭПР угольных радикалов: ширину линии – ΔН и величину g-фактора [11].

Можно предположить, что образование при импрегнировании дополнительного количества угольных радикалов, которые являются достаточно реакционными фрагментами, приведет к дополнительным радикальным маршрутам реакций, например радикальной полимеризации при образовании вторичного макромолекулярного каркаса.

Конверсия СМС с КОН в адсорбенты

При нагревании «СМС–КОН» происходят термоиницированные реакции структурных фрагментов СМС с КОН [11].

1. Деструкция и образование кислород- и азотсодержащих функциональных групп.

Термолиз карбоксилатов, фенолятов и нитрофенолятов калия происходит в диапазоне температур 180–400 °С: в ИК-спектрах пропадают полосы поглощения колебаний карбоксилатных групп (1579, 1388 см⁻¹). Карбоксилаты калия (–COO⁻K⁺) разрушаются с образованием СО₂, взаимодействие которого с КОН дает КНСО₃ (полоса при 1374 см⁻¹), который при дальнейшем нагревании переходит в К₂СО₃ (полоса при 1363 см⁻¹). Термолиз до 400 °С приводит к разрушению фрагментов –NO₂⁻K⁺. Хиноны присутствуют до температуры 600 °С (полоса при 1654 см⁻¹). Кроме термодеструкции возможно образование фенолятных групп при дегидрировании угольных полиаренов (350–600 °С) [41, 42]:



2. Реакции щелочной деструкции каркасообразующих цепей.

Это гетеролиз эфиров, щелочная деструкция поляризованных С-С связей и расщепление О-содержащих гетероциклов. Полоса поглощения (1270 см^{-1}) С-О- групп эфиров в ИК-спектрах продуктов термоллиза при 400 °C исчезает. Деструкция алифатических С-С-связей как в присутствии щелочи, так и без нее завершается до 600 °C . Реакции расщепления С-О- и С-С-связей составляют процесс структурной фрагментации каркаса до твердых и летучих продуктов термоллиза. Выход последних при нагревании соединения «СМС-КОН» приблизительно в 1,5 раза выше, чем при нагревании исходного угля с КОН, поскольку кроме образования высокомолекулярных фрагментов разрушаются и функциональные группы СМС, практически отсутствующие в исходном угле.

3. Инициированные щелочью реакции образования вторичного макромолекулярного каркаса.

Формирование вторичной решетки происходит за счет поликонденсации и полимеризации, которые конкурируют со щелочной деструкцией органических цепей. Эти реакции достаточно разнообразны и приводят к отличию структур твердых продуктов активации СМС и угля: скелетные колебания С=С-связей проявляются при 1593 см^{-1} (СМС) против 1580 см^{-1} (уголь). Область поглощения фенолов и эфиров активатов СМС более интенсивна и проявляется при более высокой частоте (1240 см^{-1}), чем у активатов исходного угля (1188 см^{-1}). Адсорбенты из СМС содержат фрагменты с С≡N-связями (2198 см^{-1}) и отличаются степенью замещения ароматического водорода и различными заместителями в ароматических и эфирароматических фрагментах.

Набор вышеперечисленных реакций приводит к формированию активированного угля (АУ), свойства которого зависят от основных факторов процесса – времени (τ_a), температуры (t_a) и весового соотношения щелочь – уголь ($R_{\text{КОН}}$). Зависимости изменений удельной поверхности ($S_{\text{ВЕТ}}$) от τ_a , t_a и $R_{\text{КОН}}$ установлены для СМС из угля марки ОС ($C^{\text{daf}} = 90,0\%$), который проявляет максимальную способность интеркалироваться (рис. 15). Его пространственная структура реорганизуется значительно, хотя полиареновые фрагменты остаются практически незатронутыми; вклад нитрования в перестройку макромолекулярного каркаса максимален.

Зависимости величин $S_{\text{ВЕТ}}$ и выходов активатов ($Y_{\text{АВ}}$) от времени показывают, что АУ из «СМС-КОН» характеризуются более высокими значениями удельной поверхности (рис. 15). Величина поверхности интенсивно развивается в первые 0,5 ч, далее (0,5–2 ч) увеличивается медленно и при $\tau_a \geq 2$ ч значения $S_{\text{ВЕТ}}$ в пределах ошибок постоянны. Стабильный выход активатов получен за 2 ч активации и далее практически не меняется. Соединение «СМС-КОН» образует АУ с более развитой поверхностью во всем диапазоне температур ($400\text{--}800\text{ °C}$) (рис. 16). С увеличением температуры значения $S_{\text{ВЕТ}}$ растут, достигая максимальных значений при $t_a = 800\text{ °C}$.

Выходы АУ из «СМС – КОН» ниже, чем выходы твердых продуктов из исходного угля, и с ростом температуры ($400\text{--}800\text{ °C}$) снижаются с 88 до 51 % (уголь) и с 64 до 32 % (СМС). Величина $S_{\text{ВЕТ}}$ зависит от соотношения КОН/уголь (табл. 3), и максимальные значения $S_{\text{ВЕТ}}$ достигаются при $R_{\text{КОН}} = 30\text{--}60$ моль/кг. В этих условиях СМС активируется в углеродные материалы с развитой поверхностью ($1500\text{--}2000\text{ м}^2/\text{г}$), тогда как поверхность АУ из исходного угля не превышает $200\text{ м}^2/\text{г}$.

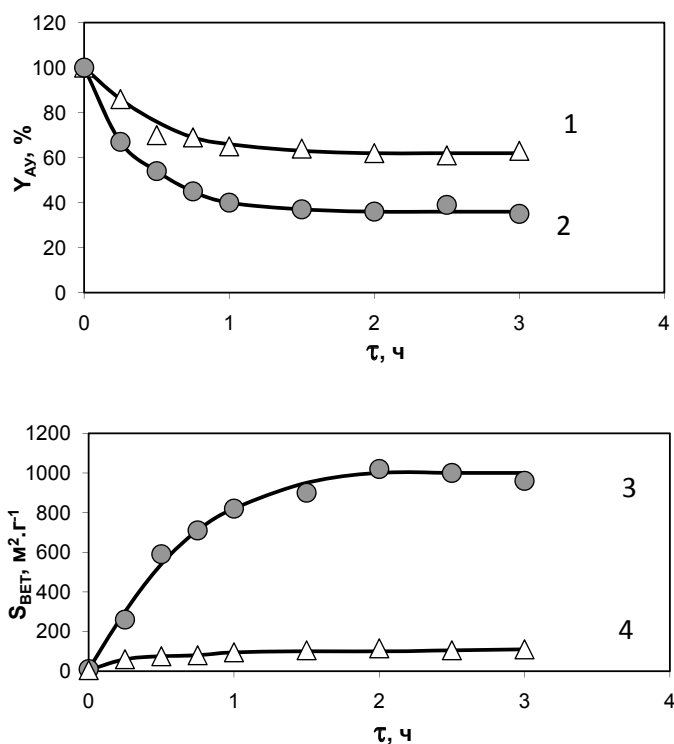


Рис. 15. Зависимости выхода (1, 2) и удельной поверхности (3, 4) активированного угля от времени активации угля K_2 (1, 4) и СМС (2, 3): $R_{\text{KOH}} = 20 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$; $t = 800 \text{ }^\circ\text{C}$

Таким образом, низкотемпературное интеркалирование в системе $\text{HNO}_3\text{-Ac}_2\text{O}$ повышает реакционную способность угля в процессе дальнейшей химической активации. Введенные при интеркалировании функциональные группы промотируют взаимодействие угольного каркаса со щелочью (способствуют образованию СМС-КОН), что при последующем нагревании вызывает дополнительные термоиницированные реакции с участием КОН, следствием которых является формирование пористого углеродного каркаса с высокоразвитой поверхностью.

Выводы

1. На основании данных об изменениях структуры и свойств углей разной степени метаморфизма в контакте с эквимолярной смесью $\text{HNO}_3\text{-Ac}_2\text{O}$ установлено образование соединений включения угля, основным структурным элементом которых являются ионные пары катионов угля и интеркалированных ацетат-анионов.

2. Ключевыми процессами, контролирующими трансформацию угля в СВУ, выступают: образование органических катионов через стадию катион-радикалов вследствие переноса электронов с полиаренов на частицы NO_2^+ , интеркалирование ацетат-анионов и их фиксация вблизи катионных структурных центров, химическая модификация угольного каркаса – группа реакций электрофильного ароматического замещения, окисления и оксидеструкции, которые ведут к образованию новых структурных фрагментов и функциональных групп.

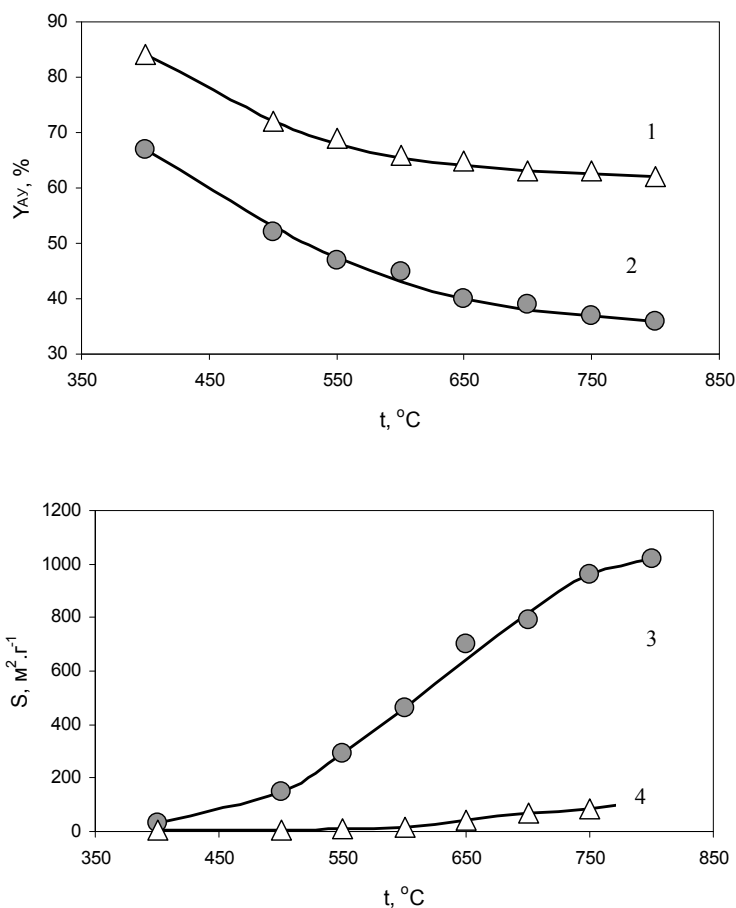


Рис. 16. Температурные зависимости выходов (1, 2) и удельной поверхности (3, 4) активированного угля из угля K_2 (1, 4) и СМК (2, 3): $R_{\text{KOH}}=20$ моль·кг $^{-1}$; $\tau_a=2$ ч

Таблица 3. Выход и величина удельной поверхности продуктов активации угля K_2 и СМК-КОН как функция соотношения КОН/уголь ($t_t=800$ °C, $\tau=2$ ч)

Образец	Параметр	$R_{\text{KOH}}, \text{моль} \cdot \text{кг}^{-1}$						
		0	10	20	30	40	50	60
K_2	$Y_{AV}, \%$	81	70	62	52	51	48	46
	$S_{\text{BET}}, \text{m}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	6	84	115	140	150	180	190
СМК	$Y_{AV}, \%$	59	47	36	32	31	32	30
	$S_{\text{BET}}, \text{m}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	23	670	1020	1530	1900	1980	1890

3. С ростом СМ способность угля образовывать СВУ изменяется экстремально с максимумом у угля с $S^{\text{daf}}=87-90$ %. Низкометаморфизованные угли более активны по отношению к электроноакцепторам, но доминирующим процессом является оксидеструкция. Интеркалирование антрацитов реализуется в поверхностном слое и не приводит к структурной реорганизации ароматических фрагментов каркаса.

4. Установлены основные закономерности термолитиза СВУ и их супрамолекулярных соединений с КОН, влияние на них СМ угля и концентрации щелочи. Определены физико-химические и структурные характеристики твердых продуктов термолитиза.

5. При термообработке (800 °С, 2 ч) супрамолекулярные соединения угля с КОН ($R_{\text{кон}}=30-60$ моль/кг) превращаются в высокопористые материалы (1500–2000 м²·г⁻¹).

Список литературы

1. Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия: концепции и перспективы / пер. с англ. Новосибирск: Наука, 1998. 334 с. [Lehn J.-M. Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives. Weinheim: VCH, 1995].

2. Iino M. Higher order structures of coal and their influence on coal reactivity // *Energy & Fuels*. 2002. Vol. 16(1). P. 1–2.

3. Marzec A. Towards an understanding of the coal structure: a review // *Fuel Processing Technology* 2002. Vol. 77–78. P. 25–32.

4. Шендрик Т.Г., Саранчук В.И. Соленые угли. Донецк: Східний видавн. дім, 2003. 296 с.

5. Рудаков Е.С., Кучеренко А.В. Соединения внедрения ископаемых углей с щелочными металлами, металлокомплексами, кислотами Льюиса и Бренстеда // Физико-химические свойства угля: сб. науч. тр. Киев: Наукова думка, 1992. С. 136–151. [Rudakov E.S., Kucherenko A.V. Intercalation compounds coals with alkali metals, metal complexes, Lewis and Bronsted acids. Physical and chemical properties of coal. Book of Scientific Papers. Kiev: Naukova Dumka, 1992. P. 136–151. (In Russ.)].

6. Chung D.D.L., Woychik C.G., Searching the evidence for the intercalation of bromine in high rank coal // *Fuel*. 1987. Vol. 66(6). P. 799–802.

7. Daulan C., Lyubchik S.B., Rozaud J.-N., Beguin F. Influence of anthracite pretreatment on the preparation of activated carbons // *Fuel*. 1998. Vol. 77(6). P. 495–502.

8. Lyubchik S.B., Benoit R., Beguin F. Influence of chemical modification of anthracite on the porosity of the resulting ACs // *Carbon*. 1996. Vol. 34(1), P. 1329–1334.

9. Albiniak A., Furdin G., Beguin D., Mareche J.F., Kaczmarczyk J., Broniek E. Exfoliation and textural modification of anthracites // *Carbon*. 1996. Vol. 34(1). P. 1329–1334.

10. Furdin G. Exfoliation process and elaboration of new carbonaceous materials // *Fuel*. 1998. Vol. 77(6). P. 479–485.

11. Кучеренко В.А., Зубова Т.И. Образование и термолитиз соединений включения угля гидроксидами щелочных металлов // *Журнал общей химии*. 1995. Т. 65(8). С. 1256–1264. [Kucherenko V.A., Zubova T.I. Formation and thermolysis of inclusion compounds of coal by alkali metal hydroxides. *Russian Journal of General Chemistry* 1995. Vol. 65(8). P. 1256–1264. (In Russ.)].

12. Кучеренко В.А., Сапунов В.А., Зубова Т.И., Чуприна В.С., Зайковский А.В. Термолитиз импрегнированного щелочами бурого угля // *Химия твердого топлива*. 1992. № 4. С. 96–101. [Kucherenko V.A., Sapunov V.F., Zubova T.I., Chuprina V.S., Zaikovskiy A.V. Thermolysis of brown coal impregnated by alkali. *Solid Fuel Chemistry* 1992. N 3. P. 96–101. (In Russ.)]

13. Кучеренко В.А., Хабарова Т.В., Чотий К.Ю. Окисление природного угля ацетилнитратом как первая стадия получения углеродных адсорбентов и гуминовых кислот // *Журнал*

прикладной химии. 1996. Т.69(9). С. 1462–1467. [Kucherenko V.A., Khabarova T.V., Chotii K.Yu. Oxidation of natural carbon by acetyl nitrate as the first step in the preparation of carbon adsorbents and humic acids. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 1996. Vol. 69(9). P. 1462–1467. (In Russ.)].

14. Bodoev N.V., Gruber R., Kucherenko V.A., Guet J.-M., Khabarova T.V., Cohaut N., Heintz O., Rokosova N.N. A novel process for preparation of active carbon from sapropelitic coals // *Fuel*. 1998. Vol. 77(6). P. 473–478.

15. Kucherenko V.A., Gruber R., Popov A.F., Duber S., Zubova T.I., Khabarova T.V. Active carbon from anthracite: influence of pre-oxidation resembling intercalation. *Ext. abstracts of the Int. Carbon conf.*, Newcastle (UK), 7–12 July, Newcastle, 1996. Vol. 2. P. 407–408.

16. Черныш И.Г., Карпов И.И., Приходько Г.П., Шай В.М. Физико-химические свойства графита и его соединений. Киев: Наук. думка, 1990. 220 с. [Chernysh I.G., Karpov I.I., Prikhodko G.P., Shai V.M. Physicochemical properties of graphite and its compounds. Kiev: Naukova Dumka, 1990. 220 с. (In Russ.)].

17. Химия комплексов «гость–хозяин». Синтез, структуры и применения / пер. с англ. М.: Мир, 1988. 511 с. [Host Guest Complex. Chemistry Macrocycles. Synthesis. Structure. Application. Eds. F. Vogtle, E. Weber. Berlin, Heidelberg, New York, Tokio: Springer-Verlag, 1988. 511 с.].

18. Бодоев Н.В., Кучеренко В.А., Шендрик Т.Г., Бальбурова Т.А. Активированные угли из химически модифицированных сапропелитов // *Журнал прикладной химии*. 2004. Т. 77(5). С. 754–759. [Bodoev N.V., Kucherenko V.A., Shendrik T.G., Bal'burowa T.A. Activated carbons prepared from chemically modified sapropelites // *Russian Journal of Applied Chemistry* 2004. Vol. 77(5). P. 750–755.]

19. Тамаркина Ю.В., Шендрик Т.Г., Кучеренко В.А. Окислительная модификация ископаемых углей как первая стадия получения углеродных адсорбентов // *Химия твердого топлива*. 2003. Т. 37(5). С. 38–50. [Tamarkina Yu.V., Shendrik T.G., Kucherenko V.A. Oxidative modification of fossil coals as the first stage of production of carbonaceous adsorbents // *Solid Fuel Chemistry* 2003. Vol. 37(5). P. 34–46].

20. Kucherenko V.A. Intercalation compounds formation in reactions of coals with acetylnitrate. *Proc. 7th Int. Conf. Coal Science*. 1993. Vol. 2. P. 458–461.

21. Kucherenko V.A., Zubova T.I., Khabarova T.I. Low temperature conversion of coals through intercalation in nucleophilic reactions. *Coal Science*. – Amsterdam: Elsevier Science B.V., 1995. Vol. 1. P. 865–868.

22. Кучеренко В.А., Чотий К.Ю., Зубова Т.И., Гребенюк Л.В., Хабарова Т.В. Окисление природного угля в системе HNO₃-уксусный ангидрид // *Журнал общей химии*. 1996. Т. 66(6). С. 888–893. [Kucherenko V.A., Chotii K.Yu. Zubova T.I., Grebenyuk L.V., Khabarova T.V. The oxidation of coal in a natural system HNO₃-acetic anhydride // *Russian Journal of General Chemistry*. 1996. Vol. 66(6). P. 888–893. (In Russ.)]

23. Тамаркина Ю.В., Шендрик Т.Г., Кучеренко В.А. Взаимодействие углей различной степени метаморфизма в реакции с ацетилнитратом // *Химия твердого топлива*. 2001. Т. 35(4). С. 38–44. [Tamarkina Yu.V., Shendrik T.G., Kucherenko V.A. Reaction of coals of various ranks with acetyl nitrate. *Solid Fuel Chemistry* 2001. Vol. 35(4). P. 34–40].

24. Кучеренко В.А., Лобачев В.Л., Зубова Т.И., Хабарова Т.В. Взаимодействие длиннопламенного угля с ацетилнитратом // *Химия твердого топлива*. 1993. № 4. С. 19–25. [Kucherenko V.A.,

Lobachev V.L., Zubova T.I., Khabarova T.V. Interaction of long-flame coal with acetyl nitrate. *Solid Fuel Chemistry* 1993. N 4. P. 19–25. (In Russ.).

25. Зверев И.В., Тутинас В.А., Долгова М.О., Соболева Д.В. Метод расчета структурных параметров углей. Прогноз и предотвращение опасных газопоявлений при разработке угольных месторождений. М.: ИПКОН АН УССР, 1990. С. 14–19. [Zverev I.V., Tutinas V.A., Dolgova M.O., Soboleva D.V. Method for calculating the structural parameters of coal. Prognosis and prevention of dangerous gas shows in the development of coal deposits. Moscow: IPKON AN USSR, 1990. P. 14–19].

26. Саранчук В.И., Айруни А.Т., Ковалев К.Е. Надмолекулярная структура и свойства угля. Киев: Наукова думка, 1988. 192 с. [Saranchuk V.I., Airuni A.T., Kovalev K.E. Above molecular structure and properties of coal. Kiev: Naukova Dumka, 1988. 192 p. (In Russ.).]

27. Tamarkina Y.V., Shendrik T.G., Krzton A., Kucherenko V.A. Reactivity and structural modification of coals in $\text{HNO}_3\text{-Ac}_2\text{O}$ system // *Fuel Processing Technology*. 2002. № 77–78. P. 9–15.

28. Кучеренко В.А., Тамаркина Ю.В., Шендрик Т.Г. Реорганизация структуры природных углей в системе $\text{HNO}_3\text{-Ac}_2\text{O}$ // *Углевхимический журнал*. 2004. № 3–4. С. 3–11. [Kucherenko V.A., Tamarkina Yu.V., Shendrik T.G. Reorganization of the structure of natural coals by a mixture of $\text{HNO}_3\text{-Ac}_2\text{O}$. *Uglekhimicheskii zhurnal* 2004. N 3–4. P. 3–11. (In Russ)].

29. Bellamy J.L. The infrared spectra of complex molecules. London: Chapman and Hall Ltd, third edition, 1975. 433 p.

30. Wang S.-H., Griffiths P.R. Resolution enhancement of diffuse reflectance i.r. spectra of coals by Fourier self deconvolution. 1. C-H stretching and bending modes // *Fuel*. 1985. Vol. 64(2). P. 229–236.

31. Орлов Д.С., Осипова Н.Н. Инфракрасные спектры почв и почвенных компонентов. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1988. 89 с. [Orlov D.S., Osipova N.N. Infrared spectra of soils and soil components. Moscow: Moscow University, 1988. 89 p. (In Russ.).]

32. Zavadski J. Infrared spectroscopy in surface chemistry of carbons // *Chemistry and physics of carbon*. New York: Marcel Dekker, 1989. Vol. 21. P. 147–380.

33. Кучеренко В.А., Хабарова Т.В., Тамаркина Ю.В. Активность природного угля в реакциях нитрования // *Украинский химический журнал*. 1999. Т.65(4). С. 124–129. [Kucherenko V.A., Khabarova T.V., Tamarkina Yu.V. Activity of natural coal in the nitration reaction. *Ukrainskii khimicheskii zhurnal* 1999. Vol. 65(4). P. 124–129. (In Russ.).]

34. Кучеренко В.А. Нитрование природного угля в системах $\text{HNO}_3\text{-(CH}_3\text{CO)}_2\text{O}$ и $\text{HNO}_3\text{-(CF}_3\text{CO)}_2\text{O}$ // Структура органических соединений и механизмы реакций: сб. науч. тр. Донецк: Компьютер норд, 1998. С. 73–79. [Kucherenko V.A. Nitration of natural coal in the systems $\text{HNO}_3\text{-(CH}_3\text{CO)}_2\text{O}$ and $\text{HNO}_3\text{-(CF}_3\text{CO)}_2\text{O}$. The structure of the organic compounds and the reaction mechanisms. Book of scientific papers. Donetsk: Komputer nord, 1998. P. 73–79. (In Russ.).]

35. Тамаркина Ю.В., Шендрик Т.Г., Галушко Л.Я., Кучеренко В.А. Термолиз ископаемых углей, модифицированных в системе $\text{HNO}_3\text{-Ac}_2\text{O}$ // *Химия твердого топлива*. 2002. № 4. С. 57–65. [Tamarkina Yu.V., Shendrik T.G., Galushko L.Ya., Kucherenko V.A. Thermolysis of fossil coals modified by a mixture of HNO_3 and Ac_2O . *Solid Fuel Chemistry* 2002. Vol. 36(4). P. 49–57].

36. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений: пер.с англ. М.: Мир, 1991, 536 с. [Nikamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and

Coordination of Inorganic and Coordination Compounds. New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore: Jon Wiley and Sons, 1986.].

37. Lillo-Rodenas M.A., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A. Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH. An insight into the chemical activation mechanism // *Carbon*. 2003. Vol. 41(2). P. 267–275.

38. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала неорганической химии. М.: Химия, 1974. Кн. 2. 744 с. [Nesmeyanov A.N., Nesmeyanov N.A. Beginning of Inorganic Chemistry. Moscow: Khimiya, 1974. Vol. 2. 744 p. (In Russ.)].

39. Mul J. Kapteijn F., Moulijn J.A. A DRIFTS study of the interaction of alkali metal hydroxides with carbonaceous surfaces // *Carbon*. 1999. Vol. 37(3). P. 401–440.

40. Steelink C. EPR studies of humic acid and related model compounds. Coal Science: Adv. chem. ser. Washington: ACS, 1966. Vol. 55. P. 80–90.

41. Yoshizawa N., K. Maruyama, Y. Yamada, E. Ishikawa, M. Kobayashi, Y. Toda, M. Shiraishi XRD evaluation of KOH activation process and influence of coal rank // *Fuel*. 2002. Vol. 81(5). P. 1717–1722.

42. Lillo-Rodenas M.A., Juan-Juan J., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A. About reactions occurring during chemical activation with hydroxides // *Carbon*. 2004. Vol. 42(7). P. 1371–1375.