

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ФІЗИКО - ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ ТА ВУГЛЕХІМІЇ
ім. Л.М. ЛИТВИНЕНКА

На правах рукопису

САПУНОВ Віктор Андрійович

ТЕРМОДЕСТРУКЦІЯ ТА ОКСИДАЦІЯ
МОДИФІКОВАНОГО ВУГІЛЛЯ

02.00.13 – Нафтохімія та вуглехімія

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора хімічних наук

Донецьк - 1997



Робота виконана в Інституті фізико-органічної хімії та вуглекімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України.

Офіційні опоненти:

член-кор. НАН України,
доктор хімічних наук,
професор

БАРАНОВ
Сергій Микитович

доктор технічних наук,
професор

ПАШКОВСЬКИЙ
Петро Семенович

доктор хімічних наук,
професор

ТАРАСЕНКО
Юрій Олександрович

Провідна організація - Донецький державний технічний
університет, Міністерство освіти
України, м. Донецьк

Захист відбудеться " 17 " Вересня 1997р. на
засіданні спеціалізованої вченої ради Д 06.10.01 в Інституті
фізико-органічної хімії та вуглекімії ім. Л. М. Литвиненка НАН
України (340114, м. Донецьк, вул. Р. Люксембург, 70).

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Інститу-
ту фізико-органічної хімії і вуглекімії ім. Л. М. Литвиненка НАН
України(340114, м. Донецьк, вул. Р. Люксембург, 70).

Автореферат розісланий " 14 " серпня 1997 р.

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради, доктор хімічних наук,
старший науковий співробітник

ШЕНДРИК О. М.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність проблеми. На долю вугілля припадає біля 90% глобальних запасів викопного органічного палива.

Для одержання низки продуктів та матеріалів вугілля-більш перспективна сировина, ніж нафта. До таких продуктів відносяться речовини бідні на водень і збагачені іншими елементами, зокрема, киснем. Це, перш за все, гумінові, фульвинові, бензолкарбонові кислоти та їх похідні, що застосовуються або являють інтерес для інтенсифікації (гумати) багатьох сільсько-господарських та промислових технологій, а також як сировина (бензолкарбонові кислоти та їх ангідриди) для виробництва термостійких полімерів, як стверджувачі епоксидних смол та ін.

Прогрес в цьому напрямку можливий тільки на основі поглиблених уявлень про будову вугілля, розробки простих способів зміни його структури та реакційної здатності.

Мета роботи. Формування нового напрямку: "Будова та властивості вугілля, модифікованого іонними та полярними речовинами". Інтенсифікація на цій основі процесів переробки вугілля, зокрема, термо- та оксидеструкції з одержанням різноманітних цільових продуктів.

Наукова новизна (вноситься на захист). Напрацьований комплекс відновлювальних методів аналізу кисневмісних функціональних груп (КФГ), одержані нові дані про зміни складу КФГ вугілля в процесі метаморфізму і в залежності від умов оксидзації.

Показані структурні зміни вугілля при його взаємодії з луками.

Запропоновано два механізми дужної активації: для вугілля низького ступеня метаморфізму (СМ) активується вуглевод-

ЛНБ ім. В. Стефаника

1 11/11

ний фрагмент, зв'язаний з КФГ; для вугілля високого СМ активуються полікон'юговані структури.

Досліджена кінетика каталітичної термодеструкції бурого вугілля та запропонований спосіб кількісного переведення органічної маси бурого вугілля в гумати.

Розроблений метод кількісного аналізу різних вуглецевих структур в коксівних відкладах цеолітних каталізаторів на основі каталітичної окситермогравіметрії.

Визначені умови утворення комплексів з переносом заряду (КПЗ) при оборотній взаємодії вугілля з кислотними системами HNO_3 + карбонова кислота ($[\text{HNO}_3] < 10\%$ мольн.), а також комплексоутворення з кислотними системами HNaI + карбонова кислота.

Розроблена методика та досліджена кінетика оксидації вугілля газофазною HNO_3 . Запропоновано два механізми оксидації.

Досліджений процес оксидації при T 420–450 К антрациту системою $\text{O}_2 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ з одержанням мелітової кислоти (вихід до 19%).

Виявлений ефект орієнтувального впливу низки речовин в газоподібному стані на протікання реакції термічної дегідратації МК. Вивчена кінетика дегідратації МК та показана можливість одержання індивідуальних: 1, 2, 4, 5 - диангідриду МК, триангідриду МК та піромелітового диангідриду.

Показана спільність запропонованої моделі для лужної активації (каталізу) термічної деструкції, оксидації та газифікації вугілля, а також спільність механізмів лужної та кислотної активації вугілля.

Практична цінність роботи. Зміна реакційної здатності модифікованого вугілля обумовлює можливість удосконалення низки процесів переробки вугілля.

Розроблений спосіб кількісного переведення бурого вугілля в гумати.

Запропоновані способи одержання модифікованих гуматів для:

- підвищення ефективності флотації мідно-цинкових руд та фосфорвмісної сировини;
- одержання низькозольних висококонцентрованих водовугільних суспензій та компоненту розрідження керамічного шлікеру.

Розпрацьована методика кількісного дериватографічного аналізу різних вуглецевих структур в коксівних відкладах цеолітних катализаторів.

Розроблені способи одержання мелітової кислоти, диангідриду МК, триангідриду МК, піромелітового диангідриду (ПМДА).

Випробування та реалізація роботи. Всі названі вище способи одержання та використання гуматів, способи одержання МК та ангідридів випробувані на стендових установках. Способи одержання МК запроваджені на дослідному виробництві ІнФОВ НАН України. Нароблений та переданий на дослідження зразок МК > 100 кг. Із одержаного ПМДА в НВО "Пластмассы" (м. Москва) синтезований поліімідний лак, з якого виготовлена та випробувана термостійка поліімідна плівка.

Особистий вклад автора. Автору належить ідея роботи: структурна перебудова вугілля за присутності лугів та кислот; зміна внаслідок перебудови реакційної здатності модифікованого вугілля; активація (катализ) лугами та кислотами процесів термо- та оксидеструкції.

При вивченні лужної активації автором досліджена термодеструкція модифікованого вугілля; показана спільність моделі активації із двох механізмів для каталізу термодеструкції, окси-

дації та газифікації вугілля. У визначенні умов кількісного перетворення модифікованого NaOH бурого вугілля в гумати та в проведенні прикладних досліджень з використанням гуматів автору належать основоположні ідеї.

При дослідженні кислотної активації автором сконструйовані та зібрані кінетичні установки (ТКУ, УВС), розроблена методика дослідження взаємодії вугілля з газофазними кислотними системами. Під керівництвом та з участю автора виконані дослідження комплексоутворення в системах вугілля - кислотні системи та окисація вугілля газофазною азотною кислотою. Автором виконані дериватографічні дослідження оксидованого вугілля, виготовлена установка та досліджений процес одержання мелітової кислоти (МК) окисацією антрациту повітрям в системі HNO_3 - H_2SO_4 . Під керівництвом автора досліджена кінетика дегідратації декарбоксилювання МК і одержання ангідридів.

Апробація роботи. Матеріали роботи доповідались: на V Нараді з хімії та технології твердого палива "ХТТТ", м. Москва, 1988 р.; II Всесоюзнім семінарі "Структура твердых горючих ископаемых", м. Донецьк, 1989 р.; International symposium on structure, properties and Reactivity of coal "Coal Structure '89". Warsaw, 1989 р.; Всесоюзній конференції "Гуминовые вещества в биосфере, народнохозяйственное значение и экологическая роль", м. Москва, 1990 р.; Міжнародній науково-технічній конференції "Ecological Aspects in Chemical Industry", м. Северодонецьк, 1994 р.; Міжнародному семінарі 1993-1995 "Углеродные материалы и охрана окружающей среды", м. Москва, Звенигород, 1995 р.; VII конференції з хімії та технології твердого палива Росії та держав СНД, Звенигород, 1996 р.

Публікації. За темою дисертації опубліковано 92 роботи, із них 1 брошура, 1 колективна монографія, 60 статей, 12 авторських свідоцтв та 18 тез доповідей на конференціях.

Обсяг та структура дисертації. Дисертаційна робота складається із вступу, основної частини, що включає п'ять розділів, висновків та списку літератури. Дисертація викладена на 245 сторінках машинописного тексту, містить 56 малюнків, 32 таблиці, список літератури, який містить 222 найменувань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

1. Існуючі уявлення про будову та хімічну активність вихідного вугілля; нові дані про кисневмісні структури.

Існуючі методи аналізу КФГ маловірогідні, тому одержати надійну картину розподілу кисню у вугіллі досить проблематично. Через те нами велику увагу було приділено удосконаленню аналізу КФГ. Результатом цих досліджень стала розробка комплексу відновлювальних методів аналізу КФГ. Для послідовного відновлення КФГ вибрані наступні реактиви (в черзі підсилення їх відновлювальної здатності) :

1) Fe^{2+} + триетаноламін. Це слабкий відновник. Він відновлює тільки хіноїдні групи.

2) $\text{NaBH}_4 + \text{OH}^-$. Відновлює хінони та карбоніли (кетони та альдегіди).

3) $\text{NaBH}_4 + \text{EtOH}$. Відновлює хінони, карбоніли та лактони.

4) $\text{NaBH}_4 + \text{LiCl}$. Відновлює хінони, карбоніли, лактони та складні ефіри.

Протоногенні групи ($-\text{OH}$; $-\text{COOH}$) достатньо надійно визначаються іонообмінними методами.

Розпрацьовані методи аналізу використані для характеристики вихідного та окисованого вугілля.

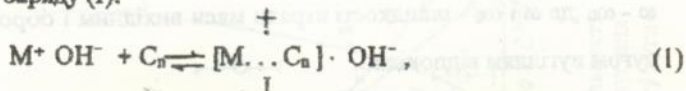
2.Зміна будови та реакційної здатності імпрегнованого лугами вугілля.

Зміна рентгеноструктурних характеристик вугілля та антрацитів. Лужна обробка в найбільшій мірі позначається на РС-характеристиках вугілля низького СМ. При $C^{daf} < 87\%$ міжшарові відстані (d_{002}) після обробки (КОН, 2 моль/кг) збільшуються. Залежність $d_{002} = f(C^{daf})$ має коефіцієнт кореляції $r_{x,y} = 0,948$. Таке високе значення $r_{x,y}$ можна пояснити залежністю міжшарових відстаней не тільки від ступення упорядкованості вуглецю, а й від кількості зв'язаного з вуглецевими ґратками кисню. Через те збільшення d_{002} після лужної обробки явно є наслідком розклинючої дії КФГ (жорстко пов'язаних з поліареновими ґратками) після заміщення в них H^+ на об'ємніший K^+ . Такі зміни ведуть до дестабілізації ПКС, пов'язаних з КФГ, що позначається також на збільшенні середнього розміру ароматичного циклу ($\Delta d_{10} = 0,02$ нм) і еквівалентно зниженню енергії розриву ароматичних С-С зв'язків.

ЕПР-сигнали вугілля та антрацитів, оброблених лугами. ЕПР-спектри вихідного вугілля звичайно представлені одинокою синглетною лінією з g-фактором близьким до g-фактору електрону та шириною $(1-8) \cdot 10^{-4}$ Тл.

ЕПР-спектри вугілля низького та середнього СМ, імпрегнованих лугами, змінюються незначно. В той же час в спектрах вугілля ОС, Т та антрациту, оброблених гідроксидами лужних металів, поруч з відомим сигналом нами виявлений широкий сигнал (ШС) $(0,02-0,6$ Тл), що має високу інтегральну інтенсивність. Для антрациту, обробленого КОН (2 моль/кг), $[PMQ] = 10^{21}$ спін. $г^{-1}$, що за порядком величини відповідає кількості введеного луку. Золи вугілля дають ЕПР-сигнали шириною 0,01 Тл. Ефект появи ШС характерний для КОН, RbOH та CsOH; для LiOH та NaOH - відсутній. Параметри ШС стабільні на повітрі і в вакуумі.

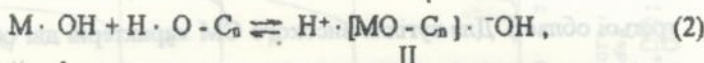
Припущено, що носіями нових парамагнітних властивостей систем "Вугілля-МОН" є комплекси з частковим переносом заряду (I):



де: C_n - поліареновий фрагмент; M^+ - катіон лужного металу. Де-локалізовані по ПКС e^- стабілізуються біля M^+ , що сприяє зниженню часу спин-решітчастої релаксації та відповідно збільшенню ΔH . Рухливість електронів ПКС зростає в ряду метаморфізму. Через те ШС характерні для вугілля високого СМ і, особливо, для антрацитів.

Описані структурні перетворення при взаємодії вугілля з лугами можна представити наступними модельними механізмами.

Механізм I характерний для вугілля низького СМ. При заміні Н катіоном лужного металу активується вуглеводневий фрагмент (C_n), зв'язаний з КФГ:



де: \dot{C}_n - активований стан вуглеводневого фрагменту, зв'язаного з КФГ.

Механізм II, характерний для вугілля високого СМ, пов'язаний з безпосередньою активацією ПКС (C_n) за рівнянням I.

Перерозподіл електронної густини при взаємодії вугілля з лугами обумовлює зміну його реакційної здатності (РЗ) у різних процесах. Зміну РЗ вугілля досліджено нами на прикладах реакцій термічної та оксидаційної деструкції.

Втрату маси (ΔG) та швидкість втрати маси (ω) вугіллям при нагріванні вивчали на дериватографі ОД - 105 МОМ (Угорщина).

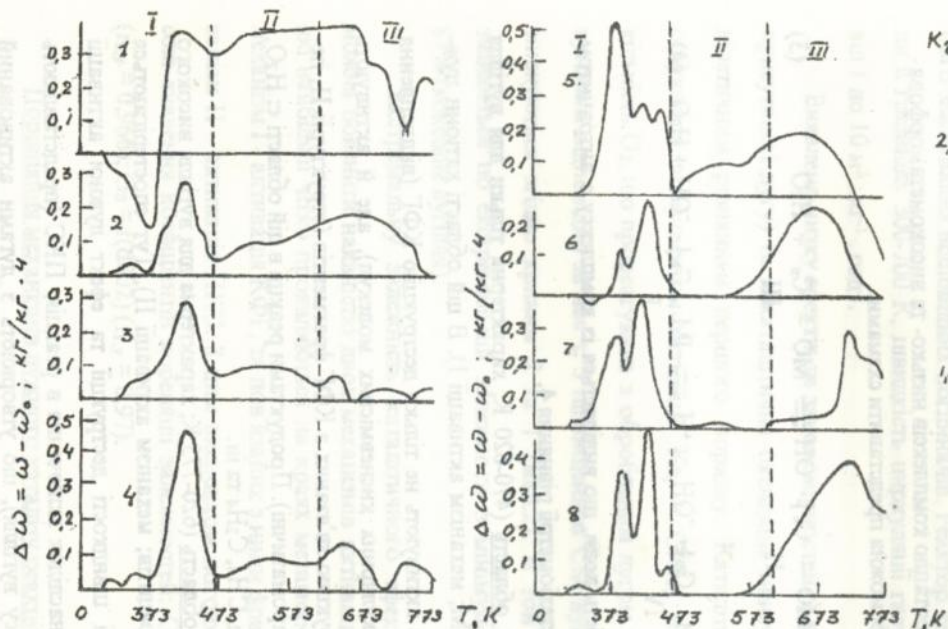
Для виявлення каталітичних ефектів найбільший інтерес представляє порівняння поточних швидкостей втрати маси: $\Delta\omega = \omega - \omega_0$, де ω і ω_0 - швидкості втрати маси вихідним і обробленим лугом вугіллям відповідно.

Кам'яне вугілля. На мал. 1 представлені залежності $\Delta\omega = f(T)$. Для кожного вугілля нульова лінія, паралельна осі температур, відповідає початковій точці кривої.

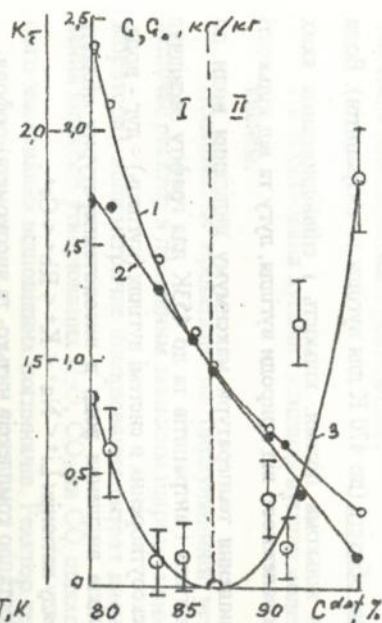
У всіх випадках ефект лужної обробки позитивний. Лише для вугілля Д (крива 1) спостерігається від'ємний пік при 360К, що можна пояснити меншою кількістю оклюдованих газів в обробленому КОН вугіллі Д порівняно з вихідним.

Аналіз залежностей $\Delta\omega = f(T)$ показує наявність наступних характерних областей активації втрати маси: 1) < 470 К (віднесено до виділення води); 2) 470-620 К (руйнування КФГ та аліфатичних структур); 3) 620-775 К (деструкція ПКС). Для вугілля низького СМ характерна наявність всіх трьох областей втрати маси і лужної активації в цих областях, мінімальної для третьої області. Для вугілля високого СМ характерні дві області виділення летких продуктів: < 470 К та 620-775 К. На коксівному вугіллі (середній СМ) ефект лужної активації мінімальний (мал.1).

Антрацити (мал. не приведений). В присутності КОН вода виділяється двома піками: при 380 та 420 К. Температура початку масової деструкції органічної речовини (ПКС) зміщується на 150° С (від 773 К до 623 К). Зміна кількості луку від 2 до 20 моль/кг не позначається на швидкості термодеструкції. Енергії активації цього процесу (630 К) для вихідного антрациту (C^{daf} 94,6%) і обробленого КОН (2 моль/кг) - 145 і 105 кДж/моль відповідно.



Мал.1. Залежності $\Delta\omega=f(T)$ для вугілля різного СМ; I - вугілля II ($C^{daf} 80,0\%$); 2 - Г ($C^{daf} 81,0\%$); 3 - Г ($C^{daf} 83,5\%$); 4 - III ($C^{daf} 85,0\%$); 5 - К ($C^{daf} 86,3\%$); 6 - К ($C^{daf} 90,0\%$); 7 - СС ($C^{daf} 90,8\%$); 8 - Т ($C^{daf} 91,2\%$).

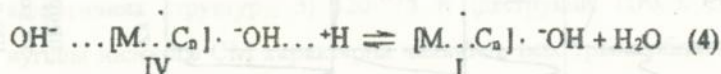
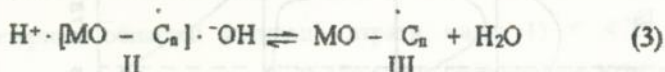


Мал.2. Залежності кількості прореагованого кисню (криві 1,2; G, G_0 , кг/кг вугілля) та коефіцієнта активації (K_a , крива 3) від вмісту вуглецю у вугіллі ($T = 573 \text{ K}$, $\tau = 1 \text{ год}$).

Механізм та характерні особливості термодеструкції вугілля та антрацитів.

Перша область (до 470 К для вугілля та антрацитів). Вода виділяється кількома піками, кількість і співвідношення яких міняється в залежності від природи вугілля, лугу та від кількості лугу. Підвищення температури максимуму виділення води до 420К для вугілля і антрацитів та до 453К для графіту засвідчує про комплексоутворення в системі вугілля (вуглець) - луг - вода. Зміщення піків виділення води в високотемпературну область зростає в ряду катіонів: $Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$.

Дегідратацію комплексів низько- та високометаморффованого вугілля можна представити схемами:



Кількість води, що виділяється із комплексу з антрацитом, відповідає стехіометрії рівняння 4.

Друга область (470-620 К; характерна тільки для вугілля низького СМ; механізм активації I). В цій області катіони лужних металів активують не тільки деструкцію КФГ (відщеплення низькомолекулярних кисневмісних молекул), але й активують також деструкцію зв'язаних з КФГ фрагментів (структури II, переважно неароматичні). Продуктами реакції в цій області є: H_2O , CO_2 , CO , H_2 , CH_4 , C_2H_4 та ін.

Третя область (620-775 К; характерна для вугілля високого СМ та антрацитів; механізм активації II). Тут спостерігаються максимальні швидкості деструкції та ефект лужної активації (каталізу) внаслідок включення в реакцію ПКС (представляють основну масу вугілля), що утворюють з лугами активований

комплекс I. На відміну від другого інтервалу в даному випадку значення збільшуються з ростом СМ.

2.2. Активована лугами оксидація вугілля молекулярним киснем.

Дослідження проведено на циркуляційній установці, що включає реактор з прохідним завислим шаром (з використанням вібратора), волюметричне вимірювання витрат кисню та визначення кількості утворюваних H_2O , CO_2 та CO шляхом періодичного зважування відповідних поглиначів. Реактор термостатували в границях 300-700 К, швидкість циркуляції газу змінювали від 1 до $10 \text{ м}^3 \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{год}^{-1}$.

Виявлено низку ефектів та закономірностей. Каталітична (в присутності луку) та некаталітична оксидація описується топокінетичним рівнянням першого порядку. Каталітичні ефекти оцінювали коефіцієнтом активації $K_t = G/G_0$, де G і G_0 - кількість O_2 , що прореагувала з обробленим лугом та вихідним вугіллям відповідно за час τ . З підвищенням СМ вугілля G і G_0 знижуються згідно кривим 2 та 1 (мал.2). В той же час K_t змінюється по екстремальній залежності з мінімумом при C^{daf} 87% (коксівне вугілля).

Екстремальну залежність каталітичного ефекту від C^{daf} можна пояснити наявністю двох механізмів активації оксидації, які найбільш чітко проявляються на краях метаморфного ряду: механізм I - активація КФГ, та пов'язаних з ними фрагментів; механізм II - активація ПКС. З цим висновком погоджуються високі значення коефіцієнтів кореляції залежностей: $G_0 = f(O^{daf})$ ($r_{xy} = 0,966$); $G_0 = f(d002)$ ($r_{xy} = 0,97$).

Порівняння механізмів лужного каталізу реакцій термолізу, оксидації та газифікації вугілля.

Зроблений огляд літератури показує, що ні один із великої кількості запропонованих механізмів не характеризує в достатній мірі лужний каталіз газифікації вугілля. Майже всі запропоновані механізми можна розділити на дві групи. В одній групі визначальну роль відводять активації хіноїдних, фенольних та інших кисневмісних структур. В другій групі механізмів розглядають різні види переносу електронів від вуглецевої підкладки до катіону лужного металу. Таким чином запропонована нами модель поєднання двох незалежних механізмів: I - лужної активації кисневмісних структур (схема 2) та II - активація поліаренів (схема 1) найбільш адекватно характеризує лужний каталіз не тільки термолізу та оксидації вугілля, але й лужний каталіз газифікації вугілля, тобто для всіх цих процесів спостерігається спільність механізмів лужної активації.

2.3. Використання виявлених ефектів та закономірностей лужної активації вугілля та вуглецевих речовин в прикладних розробках.

Збільшення виходу гуматів із бурого вугілля. При термолізі імпрегнованих зразків встановлено, що $[\epsilon^-]_{\max}$ відповідає $[\text{МОН}] = 10$ моль/кг (470 К, 1,5 год.), що еквівалентно $[\text{КФГ}]$ у вугіллі. Дослідження кінетики термохімічних перетворень дозволило розробити спосіб кількісного переведу бурого вугілля в гумат натрію (490 К, 2 год. $[\text{NaOH}] = 10$ моль/кг).

Одержання та застосування гуматних реагентів для збагачення руд. Синтезовано та випробувано біля 180 зразків гуматних препаратів. Синтез УПГ-5 (найефективніше працюючий зразок):

1-а стадія - обробка вугілля NaOH (4 моль/кг, 525 К, 3 год.);

2-а стадія - обробка Na_2SO_3 (4 моль/кг, 525 К, 3 год.).

Поліпшено процес колективної флотації сульфідної мідно-цинкової руди (Урал). При витраті УПГ-5 0,1г/кг відносний вміст Cu і Zn в концентраті збільшено на 15 і 12% при підвищенні ступеня видобування.

При флотації апатиту двоступінчастий процес удалось замінити на одноступінчастий. Витрати УПГ-5 0,1 г/кг.

Одержання низькозольної висококонцентрованої водовугільної суспензії (ВВВС). Гідротранспорт вугілля та пряме спалювання ВВВС - один із найважливіших напрямків сучасної енергетики. Для низькозольного вугілля практично відсутні реагенти-пластифікатори. Запропонований нами гуматний препарат (УПГ-5) при витраті 0,75% по відношенню до вугілля дозволяє одержати низькозольну (A^d 2,5%) ВВВС з вмістом твердої фази 67%. В'язкість суспензії 400 спз при швидкості зсуву $9c^{-1}$. Стабільність ВВВС > 30 діб.

Зниження в'язкості керамічного шлікеру. Застосування модифікованого вуглелужного реагенту, що випускається Семіновським заводом гірного воску, дозволило знизити в'язкість керамічного шлікеру на 40% та підвищити міцність плитки - сирцю на 20%.

Використання ефектів лужної активації для аналізу різних вуглецевих структур в закоксованих каталізаторах. Проведеними дослідженнями встановлено, що в присутності лугів піки вигорання різних вуглецевих речовин на кривих швидкості втрати маси (ДТГ) зміщуються в сторону низьких температур на різну величину (від 50 до 210 К), залежну від структури вуглецю, що вигорає. Цей ефект названо каталітичним зміщенням (ΔT). Якщо в суміші або у вуглецевому утворенні (коксі) є різні структури, що не розрізняються звичайною окситермогравиметрією, то після обробки лугами такі зразки, як правило, дають чітко розділені ДТГ піки та ступінчастість на кривій ТГ, придатні для кількісного

аналізу. Це явище названо нами "розсубним каталітичним ефектом" ($\Delta\Delta T = \Delta T_1 - \Delta T_2$) і покладено в основу розробки методики кількісного аналізу (при нанесенні 2 моль/кг КОН) легко і трудновипалюваного (внутріпорового) вуглецю на закоксованих цеолітних каталізаторах.

3. Оборотні структурні зміни вугілля в контактi з парофазними кислотними системами.

Використовували:

- донецький антрацит (W^a 3,8% ; A^d 3,4% ; C^{daf} 95,2%) крупністю 0,16-0,20 мм;

- два види кислотних систем:

а) на основі HNO_3 :

1 - $HNO_3 + He$; 2 - $HNO_3 + H_2O$; 3 - $HNO_3 + CH_3COOH$;

4 - $HNO_3 + CF_3COOH$;

б) на основі $HHal$ (мол.%):

1 - $HCl : H_2O = 22,8 : 72,2$; 2 - $HCl : CH_3COOH : H_2O = 15 : 22 :$

63 ; 3 - $HCl : CF_3COOH : H_2O = 15 : 22 : 63$; 4 - $HCl : HCOOH :$

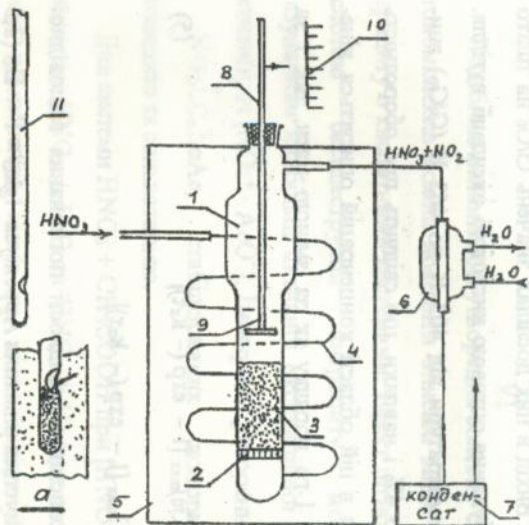
$H_2O = 15 : 22 : 63$; 5 - $HBr : CH_3COOH : H_2O = 10,8 : 16,2 : 73$; 6

- $HBr : CF_3COOH : H_2O = 10,8 : 16,2 : 73$; 7 - $HBr : HCOOH :$

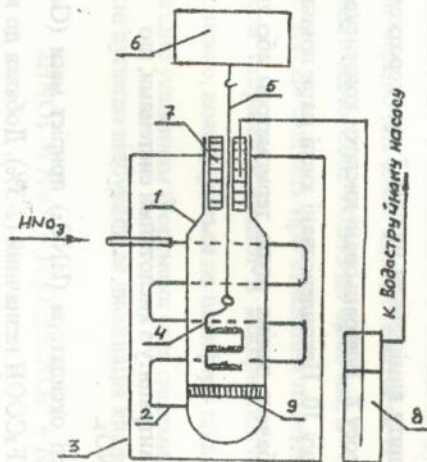
$H_2O = 10,8 : 16,2 : 73$.

Термовагова кінетична установка (ТКУ, мал. 3). Для таких цілей звичайно використовують вагу Мак Бена з кварцевою пружиною та оптичною індикацією в замкнутій герметичній системі. Нами запропоновано просте обладнання (шлюзовий змішувач, 7), що дозволяє досліджувати взаємодію у відкритій системі з використанням торсійної ваги чутливістю 0,5 мГ. Рідкі суміші кислот насосом-дозатором подавали у випарник повного випарювання 2.

Кінетична установка з псевдорозрідженим шаром (УВС, мал. 4). В основі установки - проточний за газом-реагентом ре-



Мал. 4. Принципова схема установки из завислым шаром (УЗШ). 1- реактор; 2- пориста перегородка; 3- зразок вугілля; 4- змійовиковий випарник; 5- термостат; 6- холодильник; 7- приймач конденсату; 8- шуп; 9- притисний диск; 10- вимірвальна лінійка; 11- пробовідбірник; а- принцип роботи пробовідбірника.



Мал. 3. Схема термогравіметричної кінетичної установки (ТКУ). 1- реактор; 2- випарник; 3- термостат; 4- вимірвальна чарунка; 5- нитка; 6- вага; 7- шлюзовий змішувач; 8- вбирач; 9- пориста перегородка.

актор 1 з пористим дном 2 та змійовиковим випарником 3, поміщеним в оболонку 4, що терmostатується парами киплячої рідини 5. Газ-реагент одержували повним випарюванням рідкої суміші заданого складу, що подається насосом 6.

Висоту шару антрациту вимірювали щупом 7 при короткочасному відключенні насосу 8. Відпрацьовані кислоти конденсували та збирали в збірнику 10. Неконденсовані кислі пари ловили у поглиначі 9. Передбачена заміна щупа термометром або пробовідбирачем 11.

3.1. Взаємодія антрациту з кислотними системами, що включають HNO_3 .

При відсутності оксидатора (HNO_3) приріст маси (G/G_0) для CH_3COOH та CF_3COOH незначний (2-3%). Добавка до карбонової кислоти азотної (< 10%) збільшує значення G/G_0 . Найбільший приріст маси (19,6%) відповідає $[\text{HNO}_3] = 10\%$ мольних в суміші. Вихід в цих дослідах значень G/G_0 на шпато свідчить про інгибування оцтовою кислотою оксидації вугілля. При підвищенні температури від 403 К до 463 К (G/G_0) знижується з 19,6% до 4% і навпаки, що свідчить про оборотність процесу. Взаємодія в цій області концентрацій описується кінетичним рівнянням 1-го порядку як за зміною маси, так і за зміною об'єму:

$$\Delta G/G_0 = (\Delta G/G_0)_{\max} [1 - \exp(-k_x \tau)] \quad (5)$$

$$\Delta V/V = (\Delta V/V)_{\max} [1 - \exp(-k_x \tau)],$$

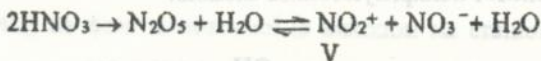
де k_x - умовна константа швидкості поглинання відповідної суміші парів. Виконується рівняння Арреніуса $\lg k_x = F + E_0 / (2,3 RT)$. Процес екзотермічний, $E_0^{\text{ef}} = 43 \pm 5 \text{ кДж/моль}$.

Вилученням кислот із антрациту (водною промивкою і віддувкою при 463 к) з наступним потенціометричним титруван-

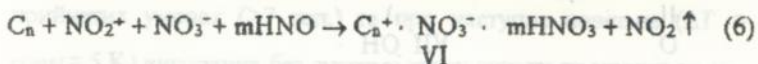
ням встановлено, що співвідношення кислот (HNO_3 : CH_3COOH), вкорінених в антрацит близько до 1:1.

Рентгено-структурними дослідженнями продуктів вкорінення показано, що в порівнянні з вихідним вугіллям міжшарові відстані, середні значення висоти пакетів та їх діаметру зменшуються відповідно: d_{002} з 0,395 до 0,385 нм; L - з 1,6 до 1,4 нм; L_z з 2,1 до 2,0. Це свідчить про стиснення пакетів, котре може бути наслідком вкорінення кислот в міжкристалічний простір. Іони кислот, певно, локалізуються на периферії поліаренових ґраток.

Згідно уявленням Форсмана (для системи графіт - HNO_3) на поверхні вуглецю відбувається дисоціація кислоти:



Далі ПКС графіту (C_n) взаємодіють з компонентами по схемі:



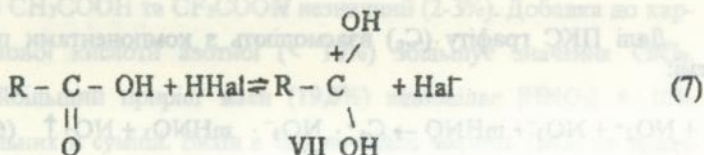
Подібним механізмом утворення солевих сполук та їх сольватоконплексів можна пояснити описані вище ефекти взаємодії антрациту з кислотними системами. Ефект інгибування оптовою кислотою оксидеструкції антрациту можна пояснити зв'язуванням найбільш активної оксидативної частини NO_2^+ в ацетилнітрат ($\text{NO}_2^+ \cdot \text{AcO}^-$). Імовірно і утворення комплексів типу $\text{NO}_2^+ \cdot \text{C}_n \cdot \text{OAc}^-$, стабілізованих донорно-акцептованою взаємодією та сольватацією.

Для системи $\text{HNO}_3 + \text{CH}_3\text{COOH}$ при $[\text{HNO}_3] > 10\%$, а також для систем $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ та $\text{HNO}_3 + \text{He}$ при будь-якому співвідношенні компонентів вихід на плато відсутній та характерні екстремальні залежності $\Delta G/G = f(\tau)$, що свідчить про проходження реакції оксидатії через утворення первинних активованих комплексів за схемою 6.

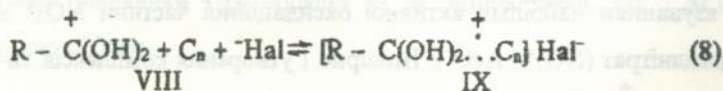
3.2. Взаємодія антрациту з кислотними системами на основі HNaI.

Так як для сумішей HNO₃+ карбонова кислота при [HNO₃] < 10% мольн. парофазні суміші галогенводневих та карбонових кислот при 403 К вкорінюються в антрацит. Спостерігається приріст маси з виходом кінетичних кривих на плато через 60 - 120 хвилин контакту. Значення (ΔG/G) нижчі, ніж у випадку з HNO₃, але все ж досягають 12,6% (для системи HBr : HCOOH : H₂O = 10,8 : 16,2 : 73 мольн.%), що свідчить про ефективне комплексоутворення.

Відомо, що карбонові кислоти в присутності сильних мінеральних кислот поляризуються за схемою:



В той же час поліарени (C_n), що мають переважно донорні властивості (за рахунок рухливості π-електронів), можуть комплексуватися з протонними кислотами:



Зменшення міжшарових відстаней (d002) в поліаренових пакетах з 0,395 до 0,376, а також висоти (Lc) та діаметру (La) пакетів свідчить про локалізацію скомплексованих з поліаренами частинок та сольватуєчих молекул в міжкристалітному просторі.

Утворення комплексів з переносом заряду зумовлює зміну реакційної здатності модифікованого кислотами вугілля в різних реакціях, зокрема, в реакції окисдації.

4. Оксидация вугілля та антрацитів азотною кислотою: кінетика, механізми, продукти.

Досліджені процеси з рідиннофазним та парофазним оксидатором. Розробка апаратури для оксидації парофазною кислотою дозволила суттєво розширити можливості дослідження кінетики та механізмів протікаючих реакцій.

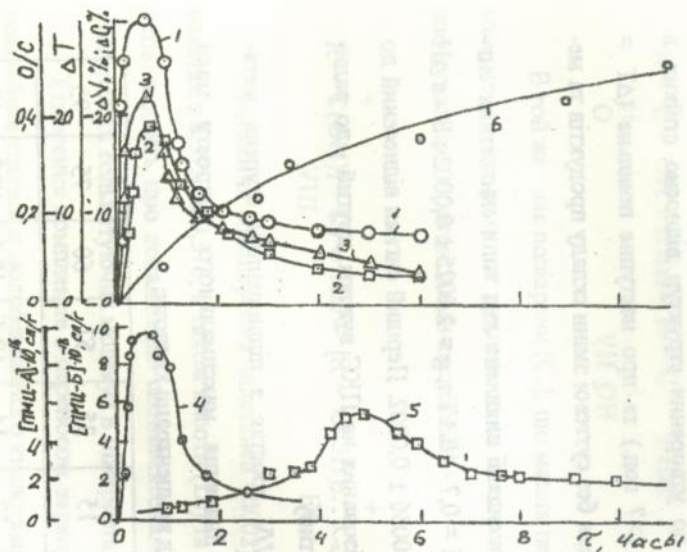
4.1. Оксидация антрациту парофазною HNO_3 .

Процес здійснювали на установці з завислим шаром (УВС) та в термоваговій установці (ТКУ). Реакція відрізняється незвичайною кінетикою. Екстремальні зміни об'єму, маси, температури та [ПМЦ] на фоні монотонної (з виходом на стаціонарний стан) залежності $O/C = f(\tau)$ (мал.5) свідчать про стадійний характер оксидеструкції до утворення структур відносно стійких в прийнятих умовах (>7 год.) та про наступне повільне ($\Delta T = \text{const} = 5 \text{ K}$) вигорання без суттєвої зміни складу продуктів та механізму процесу.

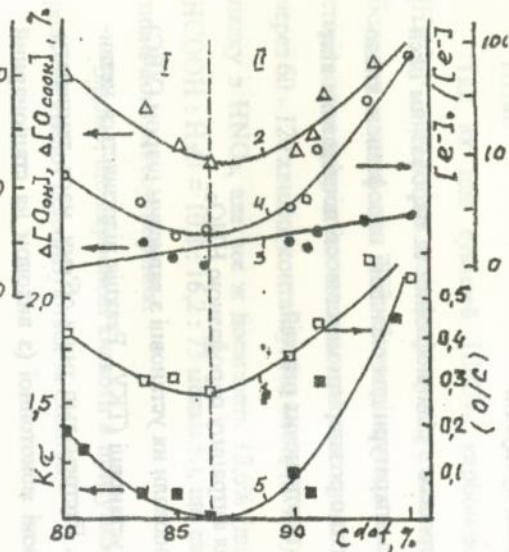
В продуктах оксидації виявлено два типи синглетних сигналів ЕПР: А - з $\Delta H = 0,7 \cdot 10^{-4} \text{ Тл}$, $g = 2,0025 \pm 0,0002$; Б - з $\Delta H = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ Тл}$, $g = 2,0036 \pm 0,0002$. Перший сигнал віднесений до електронів, делокалізованих на ПКС вугілля, другий - до радикалів ароксильного типу.

Величина $\Delta V/V$ зростає з підвищенням ступеня метаморфізму вугілля. Значення максимального приросту маси (ΔG_{max}) залежать від концентрації кислоти:

$[\text{HNO}_3], \%$	10	15	35	57	60	75	95
$\Delta G_{\text{max}}, \%$	7	12	14	19,4	18,4	17,8	17



Мал.5. Залежність приросту об'єму (ΔV) та маси шару (ΔG) антрациту A_4 (криві 1,2 відповідно), зміни температури (ΔT) шару відносно термостата (3), числа ПМЦ - А (4), ПМЦ - Б (5) та відношення O/C (6) від тривалості окисації газозфазною сумішкою HNO_3 (57% мас.) - H_2O при 413 К.



Мал.6. Залежність величини $\Delta(O/C)$ (1), $\Delta[O_{soH}]$ (2), $\Delta[OH]$ (3), відношення $[e]_o/[e^-]$ (4) та каталітичної активності гідроксиду калію K_c (5) (окисація в системі вугілля - KOH - H_2O) від вмісту вуглецю.

і найвищі при $[\text{HNO}_3] = 55 - 60\%$.

Накопичення кисню у вугіллі відповідає кінетичному рівнянню 1-го порядку, як і у випадку оксидації повітрям.

Механізми. Залежності різних характеристик (за виключенням $\Delta [O_{\text{он}}])$ оксидації азотною кислотою вугілля від СМ (мал.б) мають виражений екстремальний характер, подібний описаній раніше кривій $K\tau = f(C^{\text{дод}})$ (мал.б, крива д). Це свідчить про наявність двох незалежних механізмів оксидації. При оксидації вугілля низького СМ визначальну роль грають електрофільні та радикальні реакції. Глибина оксидеструкції лінійно залежить від вмісту КФГ (механізм I). У випадку високометаморфізованого вугілля аномально високі швидкості оксидації можна пояснити деструкцією активованого комплексу VI, що утворюється при взаємодії кислоти з ПКС за схемою б (механізм II).

4.2. Оксидація антрациту рідиннофазною HNO_3 ; одержання мелітової кислоти.

Згідно літературних даних при оксидації антрациту HNO_3 на протязі 1000 годин удасться одержати лиш сліди бензолкарбонових кислот (БКК); введення карбоксильних груп в бензолне ядро перешкоджає його наступній оксидації. Через те БКК, зокрема мелітову кислоту (МК), одержують або багатостадійним процесом з використанням HNO_3 в початковий період оксидації, або одностадійним процесом при температурі 470 К. До початку 60-х років запропоновано низку способів одержання МК оксидацією антрациту та вуглецевих матеріалів сумішко $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ при температурі 470 К. МК та супутні їй продукти випадають при охолодженні в виді м'яких світложовтих кристалів і легко відокремлюються фільтруванням. Дослідження цього процесу, проведені нами, показали можливість застосування 80-

100%-ї H_2SO_4 та 57-95%-ї HNO_3 . Крайні результати (вихід МК до 18-19%; вихід сумарного кристалічного продукту 35-40%) одержані в режимі ступінчастого нагрівання: 1 ст. - 420 К, 3 год.; 2 ст. - 450 К, 0,5-1,5 год. В присутності молекулярного кисню (в реактор подають повітря) відбувається регенерація HNO_3 . В цьому випадку HNO_3 виступає в ролі каталізатора з циклічним механізмом роботи.

Порівняння механізмів окисації антрациту газозафазною та рідиннофазною HNO_3 . Оксигутілля, одержане окисацією антрациту (C^{daf} 95,2%) азотною кислотою в газовій і рідкій (кип'ятіння при 385 К) фазах до однакового співвідношення О/С, за властивостями, елементним та функціональним складом близькі: вміщують більше 50% кисню в виді карбоксильних груп, мають подібні дериватограми та ВПР-спектри. Зроблений висновок про подібність механізмів окисації.

Спільність механізмів лужної та кислотної активації окисації вугілля.

Для взаємодії у відсутності рідкої фази екстремальні криві а, б, г (мал.б), що представляють окисацію вугілля азотною кислотою, симбатні кривій д (мал.б) або кривій з (мал.2), що характеризує каталіз окисації в системі вугілля - $\text{MOH} - \text{O}_2$, в сукупності відображають одне і те ж явище: 1 - активацію фрагментів, пов'язаних з КФГ (механізм I) при $\text{C}^{\text{daf}} < 87\%$; 2 - участь ПКС вугілля в комплексоутворенні з частковим (структури I, VII, IX) або повним (структура VI) переносом електрону при $\text{C}^{\text{daf}} > 87\%$. Основними продуктами окисації є H_2O , CO_2 , CO .

При наявності рідкої фази окисація в системі вугілля - $\text{MOH} - \text{O}_2$ (470 - 520 К, літературні дані) та в системі вугілля - HNO_3 (450 - 470 К) дає одні і ті ж продукти - низькомолекулярні гази та бензолкарбоніві кислоти.

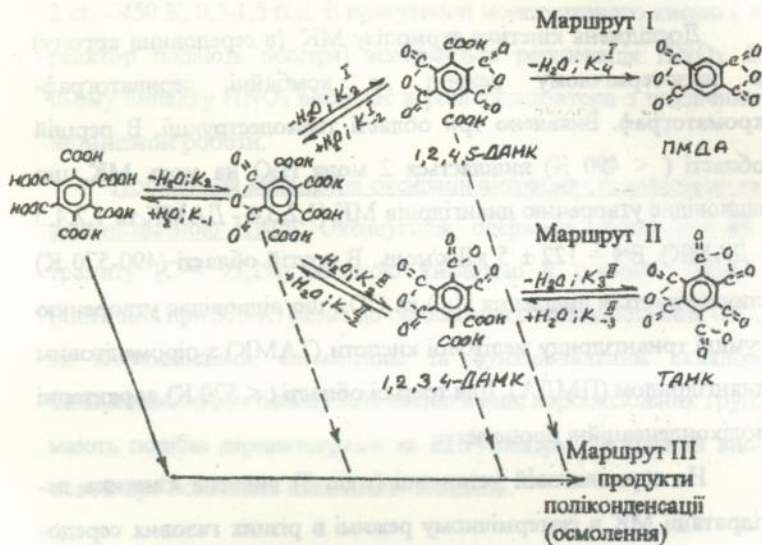
5. Термічна деструкція мелітової кислоти та вміщуючих її оксидатів: кінетика, механізми, одержання ангідридів мелітової та піромелітової кислот.

Досліджена кінетика термолізу МК (в середовищі аргону) в неізотермічному режимі на комбайні дериватограф-хроматограф. Виявлено три області термодеструкції. В першій області (< 490 К) виділяється 2 моля H_2O на моль МК, що відповідає утворенню дянгідриів МК (1,2,3,4 - ДАМК та 1,2,4,5 - ДАМК). $E_{ef} = 122 \pm 5$ кДж/моль. В другій області (490-570 К) спостерігається виділення H_2O та CO_2 , що відповідає утворенню суміші триангідриду мелітової кислоти (ТАМК) з піромелітовим дянгідридом (ПМДА). Для третьої області (< 570 К) характерні поліконденсаційні процеси.

На термоваговій установці (мал. 3) вивчена кінетика дегідратації МК в ізотермічному режимі в різних газових середовищах. Температурні залежності констант швидкості для всіх досліджених систем підпорядковуються рівнянню Арреніуса. Одержані наступні значення ефективної енергії активації дегідратації МК.

Газове середовище	Ar	H_2O	HNO_3	HCl	CH_3COOH	CO
E_{ef} кДж/моль	128 ± 6	260 ± 15	95 ± 5	100 ± 7	107 ± 8	91 ± 6

Виявлені ефекти селективного впливу ряду речовин в газовій фазі на маршрути дегідратації МК та показана можливість одержання 1,2,3,4 - ДАМК (в середовищі H_2O), ПМДА (в середовищі H_2O) та ТАМК (в середовищі CO_2) з кількісним виходом (мал. 7).



Мал.7. Модельний механізм термолізу МК

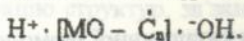
На основі цих результатів розроблені способи одержання ПМДА, 1,2,4,5 - ДАМК та ТАМК чистотою > 99,8% і виходом >95%. ПМДА, що одержується каталітичною оксидацією, є основою виробництва термостійких полімерів, широко використовується як комплексоутворювач, є одним з найефективніших тверднувачів епоксидних смол. На дослідному виробництві ІнФОВ НАН України освоєно одержання мелітової кислоти. Одержання ПМДА відпрацьовано на стендовій установці. На ВО "Пластмассы" (Москва) показана можливість одержання термостійкої поліімідної плівки на основі вуглекімічного ПМДА.

ВИСНОВКИ

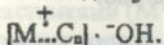
1. Структурні зміни, охарактеризовані методами рентгено-структурного аналізу, ВІР-спектроскопії та кінетики, різні для

вугілля низького та високого ступеня метаморфізму (СМ) при їх оборотній взаємодії з лугами.

Для вугілля низького СМ (механізм I) в результаті заміщення протону катіоном лужного металу (М) активується вуглеводневий фрагмент (C_n), пов'язаний з КФГ:



Для вугілля високого СМ (механізм II) переважає взаємодія лугів з ПКС та утворення комплексів типу:



Вказані структурні перетворення супроводжуються зміною реакційної здатності вугілля, що досліджено на прикладах реакцій термічної деструкції та оксидації.

2. Термодеструкція модифікованого лугами вугілля, антрацитів та графіту має три характерні області утворення летких продуктів.

До 470 К (перша область) спостерігається виділення води вільної та зв'язаної (в комплексах вугілля - луг - вода).

Інтервал 470 - 620 К (друга область) характерний деструкцією фрагментів, пов'язаних з КФГ.

Інтервал 620-775 К (третя область) відрізняється максимальною швидкістю деструкції та максимальним каталітичним ефектом внаслідок руйнування комплексів з поліаренами, що представляють основну масу органічної речовини вугілля.

3. При оксидації вугілля молекулярним киснем, так як і при термодеструкції, виявлено екстремальну зміну каталітичного ефекту K_t ($K_t = W/W_0$, де W та W_0 - швидкості оксидації модифікованого лугом та вихідного вугілля). При $S^{daf} = 87\%$ $K_t = 0$. При $S^{daf} = 80\%$ та 96% K_t рівняється відповідно 1,4 і 1,9 для КОН (2 моль/кг).

4. Показана спільність механізмів I та II активації вугільних структур в каталітичних процесах термодеструкції та окси-

дації молекулярним киснем. Модель із вказаних двох механізмів (I та II) найбільш адекватно інтерпретує дані каталізованої лугами газифікації вугілля.

У всіх вказаних процесах активність катіонів зростає в ряду: $Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$.

5. В результаті дослідження кінетики каталітичної термодеструкції бурого вугілля розпрацьований процес кількісного переводу органічної маси бурого вугілля в гумат натрію.

6. Розроблений метод кількісного аналізу різних вуглецевих структур в коксівних відкладах цеолітичних каталізаторів процесів конверсії вуглеводнів. В основу методу покладені дослідження каталітичної (в присутності лугів) оксидативної термогравиметрії вуглецевих речовин.

7. Розроблений ряд способів одержання термохімічно модифікованих гуматів натрію для інтенсифікації та покращення технологічних процесів:

- флотації сульфідних мідно-цинкових руд (ступінь видобування міді та цинку збільшена на 2% та 1% відповідно при одночасному зростанні їх вмісту у концентраті на 15% та 12% відносних;

- одержання низькозольної (A^d 2,5%) висококонцентрованої водовугільної суспензії (вміст вугілля 67% ; в'язкість 400 спз при швидкості здвигу 9 c^{-1} , стабільність > 30 діб, витрати гумату 0,7% по відношенню до вугілля);

- одержання розріджувача керамічного шлікеру (вологість шлікеру $29 \pm 1\%$, в'язкість 4,2-4,6 сек. за методом Бенглера).

8. Показана можливість утворення комплексів з переносом заряду (КПЗ) при оборотній взаємодії вугілля зі сумішкою кислот HNO_3 + карбонова кислота ($[HNO_3] < 10\%$ мольн.), а також комплексоутворення з кислотними системами $HNaI$ + карбонова кислота.

9. Показано, що при каталізованій лугами оксидації вугілля молекулярним киснем та при оксидації кислотними системами спостерігається спільність механізмів утворення активованих комплексів: механізм I в обох випадках реалізується через активацію структур, зв'язаних з КФГ; механізм II - через утворення комплексів з частковим або повним переносом заряду між ПКС (поліареновими фрагментами, C_n) і відповідними зарядженими частинками (M^+ ; NO_2^+ та ін.).

10. Досліджений процес оксидації антрациту системою $HNO_3-H_2SO_4$ до мелітової кислоти (МК) (вихід МК 10-19%). Показана можливість оксидації антрациту до МК системою $HNO_3 - H_2SO_4 - O_2$. В останньому випадку оксидатором є O_2 (повітря), а HNO_3 виступає в якості каталізатора - переносника кисню, працюючого за циклічним механізмом.

11. Виявлений ефект орієнтаційного впливу ряду речовин в газоподібному стані на протікання реакції термічної дегідратації мелітової кислоти до 1,2,4,5 - диангідриду (в присутності H_2O) або до триангідриду мелітової кислоти (в присутності CO_2). Вивчена кінетика реакції дегідратації МК в різних газових середовищах (HNO_3 , HCl , H_2O , CO_2 , CH_3COOH) та розроблені способи одержання 1,2,4,5 - диангідриду мелітової кислоти, піромелітового диангідриду та триангідриду мелітової кислоти з виходом $> 95\%$ та чистотою $> 98\%$.

Основні публікації за темою дисертаційної роботи.

1. Рудаков Е.С., Сапунов В.А. Уголь - источник химических продуктов. - Киев: Наук.думка. - 1981. - 64 с.

2. Сапунов В.А. О кислой смолке цеха ректификации сырого бензола. - Кокс и химия. - 1961, № 5. - С. 42,43.

3. Сапунов В.А. Исследование равновесия между жидкостью и паром в системе бензол - тиофен. - Кокс и химия. - 1967, № 8, - С. 28,29.

4. Сапунов В.А. Бензолкарбоновые кислоты из каменных углей и других высокоуглеродистых материалов. - Сб.научн.тр.- Киев,1979.- С. 56-85.

5. Сапунов В.А. Окисловальна переробка виковного вугілля.- Вісник АН УРСР. - 1980, № 12.- С. 43-47.

6. Сапунов В.А. Получение пиромеллитового диангидрида из угля.- Сб. научн.тр.- Киев, 1983. - С. 19-27.

7. Сапунов В.А. Сера ископаемых углей и ее распределение между продуктами термической переработки. - Сб. научн. тр.- Киев, 1988. - С. 32-45.

8. О хиноидных группах ископаемых углей / В.А.Сапунов, В.А.Кучеренко // Химия твердого топлива. - 1982. № 3. - С. 62-66.

9. Окисление антрацита, активированного щелочами / В.С.Рудаков, В.А.Сапунов, В.А.Кучеренко, Г.В.Старостюк // Докл. АН УССР Сер.Б. - 1982. № 5. - С. 69-72.

10. Кучеренко В.А., Сапунов В.А. Эфиры в углях. - Сб.статей. - Киев,1982. - С. 52-71.

11. Обнаружение широких ЭПР-сигналов высокометаморфизованных углей, активированных гидроксидом калия / В.С.Рудаков, В.А.Кучеренко, В.А.Полубояров, В.Ф.Ануфриенко, В.А.Сапунов // Докл. АН УССР. Сер.Б. - 1983. - № 10. - С. 60-63.

12. Механизм активации углей низкой и высокой степени метаморфизма при их окислении в системе уголь- CO_2 - O_2 / В.С.Рудаков, В.А.Кучеренко, В.Ф.Ануфриенко, В.А.Полубояров, В.А.Сапунов // Украинский химический журнал. - 1984. - 50, № 2. - С. 55-59.

13. Термическая деструкция углей в присутствии гидроксида калия / В.А.Сапунов, В.А.Кучеренко, В.И.Братчун // Химия твердого топлива. - 1986. № 6. - С. 51-54.

14. Окисление углей парами азотной кислоты / В.А.Сапунов, Е.С.Рудаков, С.И.Гагаринова, В.А.Кучеренко // Украинский химический журнал. - 1986. - 52, № 8. - С. 832-835.

15. Совместное внедрение паров азотной, уксусной и трифтороуксусной кислот в антрацит / Е.С.Рудаков, В.А.Сапунов, Л.П.Метлова, В.А.Кучеренко, И.В.Зверев // Химия твердого топлива. - 1986. - № 6. - С. 99-104.

16. Кучеренко В.А., Сапунов В.А., Рудаков Е.С. Восстановительные методы анализа кислородосодержащих групп в углях // Украинский химический журнал. - 1986. - 52, № 11. - С. 1188-1192.

17. Рудаков Е.С., Сапунов В.А., Рудакова Р.И. Оксидеструкция углей под действием химических реагентов: продукты, кинетика, механизмы, каталитические эффекты. Сб.статей. - Киев: Наук.думка, 1987. - С. 48-62.

18. Изменение структуры антрацитов при их взаимодействии с гидроксидами щелочных металлов / В.И.Братчун, В.А.Сапунов, И.В.Зверев и др. // Химия твердого топлива. - 1987. № 6. - С. 23-27.

19. Кинетика газофазного окисления углей азотной кислотой в псевдоожженном слое / В.А.Сапунов, Е.С.Рудаков, В.А.Кучеренко и др. // Химия твердого топлива. - 1989, №2. - С. 62-67.

20. Сапунов В.В., Метлова Л.П. Взаимодействие антрацита с газофазными системами HNaI - карбоновая кислота - H_2O // Химия твердого топлива. - 1991, № 6. - С. 59-61.

21. Рудаков Е.С., Чуприна В.С., Сапунов В.А. Окислительная и окислительно-каталитическая термогравиметрия углерод-

ных веществ. 1. Аддитивная кинетическая модель окисления и анализ смеси активированный уголь - графит // Кинетика и катализ, 1991, т.32, вып.1. - С. 138-143.

22. Структурные изменения и катализ окси- и термодеструкции углей, импрегнированных щелочами / В.А.Сапунов, В.А.Кучеренко, Т.И.Зубова и др. - Сб.научн.тр. - Киев, 1992. - С. 113-133.

23. А.с. 558494 СССР МКИ С 07С 63/62 Способ получения меллитовой кислоты / В.А.Сапунов, В.В.Шапранов, Е.С.Ткаченко, А.И.Шаповалов, А.Л.Еремейчик (ССР). - Заявка № 2098754/04 от 24.02.75. - Оpubл. 23.02.75.

24. А.с. 1031121 ССР МКИ С 07С 63/313. Способ получения пиромеллитового диангидрида / В.А.Сапунов, В.С.Чуприна, В.В.Шапранов, В.А.Кучеренко (СССР). - Заявка № 3363847 от 4.12.81. - Оpubл. 22.03.83.

25. А.с. 1210395 СССР МКИ С 07С 63/313. Способ получения диангидрида меллитовой кислоты / В.С.Чуприна, Е.С.Рудаков, В.А.Сапунов, О.В.Косонова (СССР). - Заявка №3754461 от 12.04.84. - Оpubл. 8.10.85.

26. А.с. 1529521 МКИ С 01 G 55/0С. Способ обогащения фосфоросодержащих руд / А.Ю.Крупин, Б.М.Корюкин, В.А.Сапунов, В.А.Кучеренко, Л.Г.Павлова (СССР). - Заявка № 4411331 от 9.03.88. - Оpubл. 15.10.88.

27. А.с. 1543824 СССР МКИ С 10 В 49/16. Водоугольная суспензия / Ю.Ф.Власов, Т.И.Зубова, Т.В.Карлина, Н.Г.Корженевская, В.А.Кучеренко, В.И.Рыбаченко, В.А.Сапунов, Ю.Г.Свитлый, Е.В.Титов, С.Л.Хилько (СССР). - Заявка № 4304412 от 8.09.87. - Оpubл. 15.09.89.

28. А.с. 1530614 СССР, МКИ С 04 В 33/18. Способ приготовления разжижителя керамического шликера / Н.К.Неронин, В.А.Сапунов, Б.Г.Тищенко (СССР). - Оpubл. 23.12.89.

Sapunov V.A. Thermal destruction and oxidation of modified coals. The thesis (manuscript) submitted for the scientific degree of Ph. Doctor (Chemistry) on speciality 02-00-13 "Oil chemistry and coal chemistry", Litvinenco L.M. Institute of Physical Organic Chemistry and Coal Chemistry, National AS of Ukraine, Donetsk, 1997.

The complexes formation at coals interacting with alcalis and acids and changing of modified coals reability in processes of thermal destruction and oxidation have been demonstrated. The methods of humates obtaining for different applications and mellitic acid and anhydrides of mellitic and piromellitic acids have been proposed.

Сапунов В.А. Термодструкція и окислення модифіцированих углей.

Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.13 "Нефтехимия и углехимия", институт физико-органической химии и углехимии им.Л.М.Литвиненко НАН Украины, Донецк, 1997 г.

Показано комплексообразование при взаимодействии углей со щелочами и кислотами, а также изменение реакционной способности угля в процессах термической деструкции и окисления. Предложены способы получения гуматов для различных целей, а также меллитовой кислоты и ангидридов меллитовой и пиромеллитовой кислот.

БУТІЛЛЯ, ЛУГИ, КИСЛОТИ, КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ, ТЕРМО-ДЕСТРУКЦІЯ, ОКСИДАЦІЯ, КАТАЛІЗ, ПРОДУКТИ.

Формат 60x84¹/₁₆.
Папір офсетний. Ум. др. ар. 1,2. Ум. вид. ар. 1,26.
Тираж 100 прим.
Замовлення №40.

Віддруковано с готового оригінал-макета ТОВ "КІТІС".
м. Донецьк, пр. Б.Хмельницького, 102.

433690

AB 38.319