

## Научно-исследовательская программа «Уголь»

### 1. Название мероприятия:

Развитие научной деятельности в сфере технологий использования добываемого в Кузбассе сырья и разработки новых материалов и продукции на их основе.

### 2. Обоснование необходимости реализации проекта

Проект направлен на решение подцели *Стратегии развития Кемеровской области до 2025 г.*: 2. Повышение глубины переработки добываемого сырья, его комплексное и эффективное использование; пункта 3.2.2.3. Развитие углехимии в Кемеровской области и пункта 3.2.2.4. Добыча метана из угольных пластов главы 3.2.2.

### 3. Название проекта

Структурные, электронные, термодинамические свойства и реакционная способность соединений, моделирующих фрагменты органической массы углей

### 4. Цель проекта.

Проект направлен на развитие научной базы процессов переработки угля с целью полного использования его химического потенциала, который может быть эффективно реализован на основе фундаментальных представлений о структуре и свойствах угля

### 5. Задачи проекта

Задача теоретического исследования состоит в установлении взаимосвязи структуры и свойств углей, научно-обоснованной интерпретации результатов физико-химических исследований молекулярной структуры и надмолекулярного строения на базе современного представления о строении вещества.

### 6. Результаты проекта

Будут рассчитаны структурно-химические параметры, необходимые для прогнозирования различных физико-химических свойств угля, в том числе его реакционной способности, что в дальнейшем может быть использовано для построения моделей управления процессом переработки, обеспечивающим эффективность и селективность получения целевых продуктов, обладающих известными практически интересными характеристиками.

### 7. Этапы реализации проекта (по годам на 2012-2016 гг.).

Этап 1 (2012-2013 г.). Установление набора модельных по отношению к органической массе углей (ОМУ) соединений и определение для них пространственной структуры, электронного энергетического спектра, колебательного спектра, термодинамических потенциалов и термодинамических функций энтропии и теплоемкости, уравнений состояния в координатах давление-объем с параметрами сжимаемости.

Этап 2 (2014 г.). Определение надмолекулярной структуры ОМУ, построение твердофазной среднестатистической структурной единицы органической массы угля и Установление взаимосвязи структуры и свойств углей, научно-обоснованная интерпретация результатов физико-химических исследований углей.

Этап 3 (2015-2016 г.). Вычисление структурно-химических и термодинамических параметров различных фрагментов органической массы углей для моделирования реакционной способности, в том числе реакций сорбции и десорбции метана и реакций, обеспечивающих селективность получения целевых конечных продуктов, обладающих известными практически интересными характеристиками.

## ПРИЛОЖЕНИЕ к проекту «Структурные, электронные, термодинамические свойства и реакционная способность соединений, моделирующих фрагменты органической массы углей»

**Обоснование проекта.** Уголь является одним из основных энергоносителей органического происхождения, а также альтернативным источником сырья для химической промышленности. Уголь представляет собой комплексную гетерогенную породу, состоящую из органических и неорганических включений и отличается развитой пористостью, имеет как химическую, так и физическую структуру. По химическому составу каменный уголь представляет смесь высокомолекулярных полициклических ароматических соединений: бензол  $C_6H_6$ , толуол  $C_6H_5CH_3$ , ксилол  $C_6H_4(CH_3)_2$ , нафталин  $C_{10}H_8$ , антрацен  $C_{14}H_{10}$ , пирен  $C_{16}H_{10}$  и их производные, с высокой массовой долей углерода, а также воды и летучих веществ с небольшими количествами минеральных примесей. По содержанию углерода угли подразделяются на бурые (65—70 % углерода), каменные (прядка 80 % углерода), антрациты (до 96 % углерода). Физическая структура углей определяется их надмолекулярным строением, размерами и распределением в ней пор. Размер пор в угле по данным рентгеноструктурного анализа колеблется от 5 до 1000 Å с максимумом в распределении 80-100 Å.

Элементный состав органической массы углей (ОМУ), структура макромолекул и характер надмолекулярного структурирования определяют основные физико-химические свойства углей [Головин Г.С. Зависимость физико-химических и технологических свойств углей от их структурных параметров. – М.: изд. ИГИ, 1994.; Гюльмалиев А.М., Головин Г.С., Гладун Т.Г. теоретические основы химии угля. – М.: изд-во МГУ, 2002]. Определение пригодностей углей для конкретных технологических процессов невозможно без учета физико-химических особенностей строения угля. В связи с этим возникает необходимость в установлении связи между структурой и свойствами углей. Это – одна из основных проблем углехимии, суть которой заключается в прогнозировании физико-химических свойств ОМУ по данным структурно-химических показателей – элементного, функционального и фрагментного. Все физ.-хим. свойства ОМУ определяются внутри- и межмолекулярным взаимодействием. Внутримолекулярные взаимодействия обуславливают совокупность энергетических характеристик изолированной молекулы, а межмолекулярные взаимодействия – надмолекулярное строение твердого тела. Таким образом, основная задача теоретического исследования сводится к установлению взаимосвязи структуры и свойств углей, научно-обоснованной интерпретации результатов физико-химических исследований молекулярной структуры и надмолекулярного строения на базе современного представления о строении вещества.

Фундаментальные исследования состава органической массы углей можно разделить на два направления: молекулярная структура достаточно хорошо изучена, тогда как надмолекулярная является предметом современных исследований, в том числе настоящего проекта. Надмолекулярное строение ОМУ – это совокупность пространственного расположения молекул различной величины относительно друг друга в твердом теле угля, которая устанавливается по величине энергии межмолекулярного взаимодействия. Взаимодействие между ароматическими кластерами носят ванн-дер-ваальсов характер, и энергия их возрастает в зависимости от взаимной ориентации плоскостей ароматических кластеров.

Структурно-химические параметры необходимы для прогнозирования различных физико-химических свойств, в том числе реакционной способности угля, что в дальнейшем используется для построения моделей управления процессом переработки, обеспечивающим эффективность и селективность получения целевых продуктов.

В изучении физико-химических свойств и реакционной способности ОМУ большое значение имеет фундаментальное исследование модельных соединений, что позволяет более детально установить механизмы переработки и разработать научные методы прогноза их ведения. При выборе модельных объектов надо исходить также из конечной цели – повышения глубины переработки угля и как следствие получение из углей новых функциональных материалов. Программа *Стратегии развития Кемеровской области до 2025 г.* в качестве основных направлений глубокой переработки угля определяет его переработку в жидкое топливо, пиролиз углей, а также получение других продуктов химической переработки. Известно, что в процессе пиролиза образуется каменноугольная смола, которая является важнейшим источником ароматических углеводородов: бензола, толуола, нафталина, пирена и других. Кристаллические полициклические углеводороды: нафталин, антрацен, перилен,

каронен, пицен и др. обладают рядом уникальных свойств. Они являются перспективными материалами для создания дешевых полупроводниковых и оптоэлектронных приборов. Например, пентацен используется в качестве полупроводника в пластиковых микросхемах. Открытая в 2010 г. сверхпроводимость на допированном калием пицене ( $C_{22}H_{14}$ ) определяет их широкое использование в других областях электроники.

Кристаллический антрацен применяется как сцинтиллятор, является сырьем для получения многочисленных красителей, разнообразных производных нафталина, который в свою очередь используется в производстве взрывчатых веществ. Их стабилизатором является фенантрен  $C_{14}H_{10}$ . перилен  $C_{20}H_{12}$  используется в клеточной биологии в качестве флюоресцентного зонда, как молекулярный зонд для определения природы растворителя применяются коронен  $C_{24}H_{12}$  и пирен  $C_{16}H_{10}$ . Многочисленные применения в самых разнообразных областях и прежде всего открытая сверхпроводимость дали старт в получении и исследовании твердых углеводородов.

Исследование реакционной способности модельных ароматических углеводородов не решить, но внести ясность в вопрос, почему на угольных месторождениях Кузбасса большая часть метана находится в угольных пластах в связанном состоянии (до 90%), а физико-химическая связь «метан-уголь» гораздо прочнее чем, на зарубежных.

**Задачи проекта.** Поскольку ОМУ состоит из наборов молекул различного строения и одной конкретной химической структурой их описать невозможно, то следует использовать среднестатистическую структурную единицу органической массы угля (ССЕ ОМУ), которая будет использоваться при установлении взаимосвязи структуры и физико-химических свойств углей. Согласно обобщенной модели ССЕ ОМУ состоит из пяти основных фрагментов: арильных, нафтеновых, алкильных. Функциональных и мостиковых группировок. Главными элементами такой структуры для нас будут являться ароматические кластеры, связь между которыми осуществляется через мостиковые группы. Кластеры из димеров, тримеров будут преимущественно выбираться из ароматических углеводородов, имеющих кристаллическую структуру и являющихся таким образом потенциальными продуктами углепереработки с известными практически привлекательными свойствами. Их установление и определение их электронного энергетического спектра, колебательного спектра, термодинамических потенциалов: внутренней и свободной энергии, потенциала Гиббса, энтальпии и термодинамических функций энтропии и теплоемкости, уравнения состояния в координатах давление-объем с параметрами сжимаемости и будет первым этапом проекта.

На основе вычисленных структурных, электронных и термодинамических свойств модельных соединений далее будет определена надмолекулярная структура ОМУ, т. е. предпринята попытка создания твердой фазы ССЕ ОМУ. Исходить при этом следует из плотности угольных минералов – физической величины, которая характеризует пространственную структуру и зависит от атомного состава, межмолекулярных расстояний и от упаковки в твердой фазе. Расчет плотности угля основывается на значениях плотности молекулярных кристаллов индивидуальных ароматических углеводородов. Другим критерием является коэффициент молекулярной упаковки, основанного на параметрах прочности углей: модуля сжатия и индекса дробимости. Также можно использовать термодинамические параметры ССЕ ОМУ, которые будут получены в рамках широко применяемого в таких системах аддитивного метода, в привязке к модели термолиза и ориентации на температуры начала интенсивной деструкции, стеклования и начала разложения.

Электронные и термодинамические параметры ССЕ ОМУ будут использоваться для установления реакционной способности. Термодинамическая модельная реакция сорбции молекул метана поверхностью ССЕ ОМУ будет рассмотрена в зависимости от состава, моделирующего реальные угли кузнецкого бассейна. Таким образом, определяется не только сама возможность сорбции, сколько механизмы десорбции.

Таким образом, в целом, проект направлен на развитие научной базы процессов переработки угля с целью полного использования его химического потенциала, который может быть эффективно реализован на основе фундаментальных представлений о структуре и свойствах угля. Вопрос о том, какой уголь использовать для того или иного процесса или на какие продукты целесообразно перерабатывать определенный уголь, предполагает с позиций фундаментальных исследований структуры и реакционной способности решение двух задач: оценку качества сырья и обеспечение эффективно-сти и селективности процесса с получением целевых продуктов.

**Методы исследования.** Основным методом исследования является компьютерное моделирование, основанное на современных подходах теории твердого тела и квантовой химии и реализованное средствами коммерческих и свободно распространяемых специализированных пакетов прикладных программ. Принципиальным моментом здесь является учет дисперсионных сил. Данная задача на сегодняшний день окончательно не решена. Дисперсионное взаимодействие играет важную роль в самой возможности существования макромолекул, молекулярных кластеров и твердых тел. Несмотря на малый вклад в полную энергию (~1%), отсутствие в модели дисперсионных дисперсионного слагаемого приводит к принципиально неверным результатам. Стандартная теория функционала не включает данное слагаемое, поэтому для устранения проблемы в настоящее время используют несколько способов: включение дисперсионного взаимодействия на уровне функционала, т. е. поправки; добавление эмпирической поправки. В рамках проекта предполагается использовать оба подхода. Конкретные вычисления будут проводиться программными кодами CRYSTAL09, Quantum ESPRESSO, GAUSSIAN03, WIEN2k, ABINIT.

Руководитель проекта, профессор

Ю.Н. Журавлев