

5. Гельперин Н.И., Носов Г.А., Макоткин А.В., Хоршев В.И. Исследование процесса разделения бинарных расплавов методом кристаллизации – плавления // Кокс и химия, 1973. — № 9. — С. 28–31.
6. Parmjit S. Bassi, G.P. Sachdev / Eutectic Solidification. Liquid Eutectic: Part I – Binary Mixtures of Naphthalene – Diphenyl // Indian Journal of Chemistry, 1974. — V. 12. — P. 727–731.
7. Мартинсон И.Г. Направленная кристаллизация эвтектики дифенил–нафталин в управляемом температурном поле // Ж. физ. химии, 1998. — Т. 72. — № 9. — С. 1698–1703.
8. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. — М.: Высшая школа, 2001. — 528 с.
9. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. — Новосибирск: Наука, 1966. — 506 с.
10. Гельперин Н.И., Носов Г.А. Основы техники кристаллизации расплавов. — М.: Химия., 1975. — 352 с.
11. Коулсон Ч. Валентность. — М.: Мир, 1965. — 426 с.
12. Скрышевский А.Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных сред. — М.: Высшая школа, 1980. — 328 с.
13. Зоркий П.М., Соколов Е.В., Маленков Г.Г., Ланшина Л.В. Компьютерное моделирование больших кластеров и квазипериодических моделей бензола, имитирующих структуру жидкой фазы // Журн. физ. химии, 2000. — Т. 74. — № 11. — С. 1951–1956.
14. Уббелодде А.Р. Расплавленное состояние вещества. — М.: Мет., 1982. — 376 с.

© Александров В.Д., Щебетовская Н.В., 2010

Поступила в редакцию 03.09.2009 г.

УДК 552.57:66.094.7

Тамаркина Ю.В. (Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины)

ТЕРМОИНИЦИИРУЕМЫЕ РЕАКЦИИ УГЛЯ С ГИДРОКСИДАМИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Рассмотрены реакции взаимодействия углей с гидроксидами щелочных металлов (МОН), реализующиеся в ходе химической активации — процесса получения адсорбентов с высокоразвитой пористой структурой. Термоинициируемые реакции с МОН ответственны за три основных процесса: 1) образование металл-содержащих поверхностных комплексов; 2) их трансформацию в карбонаты и оксиды (в основном, M_2CO_3 и M_2O) в реакциях с краевыми С-атомами на периферии графенов; 3) восстановление M_2CO_3 и M_2O до металла М и его интеркалирование в межслоевые пространства кристаллитов. Восстановление оксидов металла углеродом и интеркалирование — два наиболее значимых процесса для развития микропористости адсорбентов.

Ключевые слова: уголь, гидроксид щелочного металла, термодеструкция, конденсация, интеркалирование.

Химическая активация — нагревание ($\leq 900^\circ\text{C}$) углеродсодержащего сырья с гидроксидами щелочных металлов (МОН, где М — щелочной металл) представляет собой эффективный процесс получения активированных углей (АУ) с высокоразвитой пористой структурой [1]. Такие материалы обладают высокой величиной удельной поверхности (до $4500 \text{ м}^2/\text{г}$), значительным

суммарным объемом пор ($\leq 1,7 \text{ см}^3/\text{г}$) и объемом микропор ($\leq 1,45 \text{ см}^3/\text{г}$) [2, 3]. Они являются перспективными материалами для создания адсорбентов для улавливания экотоксикантов из водной и газовой сред [1], аккумуляторов водорода или природного газа [4, 5], электродов в ионисторах — высокоемких двойнослойных конденсаторах [6].

АУ можно получить практически из любого углеродсодержащего твердого вещества природного или искусственного происхождения: ископаемых углей разной степени метаморфизма [7–13], биомассы [1, 14–17], пеков [18, 19], коксов [20–23], нанотрубок [1, 24] и других высокоуглеродистых материалов. Характеристики АУ зависят от природы исходного вещества в меньшей степени, чем от условий активации. Если процесс проводить в оптимальных условиях (активаторы NaOH или KOH, 700–900°C, время 1–3 ч), то влияние сырьевых различий в значительной мере нивелируется. С другой стороны, характеристики АУ сильно зависят от соотношения MOH/субстрат и природы гидроксида. Вообще, в отсутствие щелочи практически невозможно получить высокопористый материал с развитой системой нанопор.

Ясно, что свойства АУ определяются совокупностью термоинициируемых реакций MOH с органическим веществом исходного субстрата. Их исследованию в последнее время уделяется пристальное внимание [11–16, 24], поскольку управляя ими, можно получать АУ с заранее заданными характеристиками нанопористой структуры.

Настоящая работа посвящена анализу данных, касающихся изучения реакций и процессов, протекающих при нагревании углеродсодержащих твердых веществ в присутствии гидроксидов щелочных металлов.

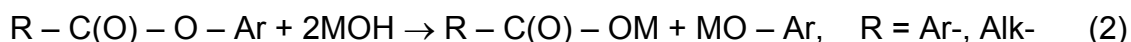
Процесс щелочной активации включает четыре основных стадии: 1) пропитку (импрегнирование) или смешение исходного материала с MOH (при соотношениях MOH/субстрат до 7 г/г), 2) термопрограммируемое (обычно 2–10 град/мин) нагревание до температуры активации (700–900°C), 3) изотермическую выдержку (1–7 ч) при температуре активации, 4) охлаждение реакционной смеси, выделение АУ отмывкой от щелочи и сушку [1–13]. Пористый материал — АУ создается уже к окончанию стадии 3 и является следствием совокупности процессов и реакций, реализующихся при комнатной температуре (стадия 1), последующем подъеме температуры (стадия 2) и изотермическом нагревании (стадия 3). Рассмотрим эти реакции более подробно.

Реакции при импрегнировании

Ионный обмен. Взаимодействие в системе уголь–MOH при низких ($\leq 100^\circ\text{C}$) температурах включает реакции образования фенолятов и карбоксилатов [25, 26]



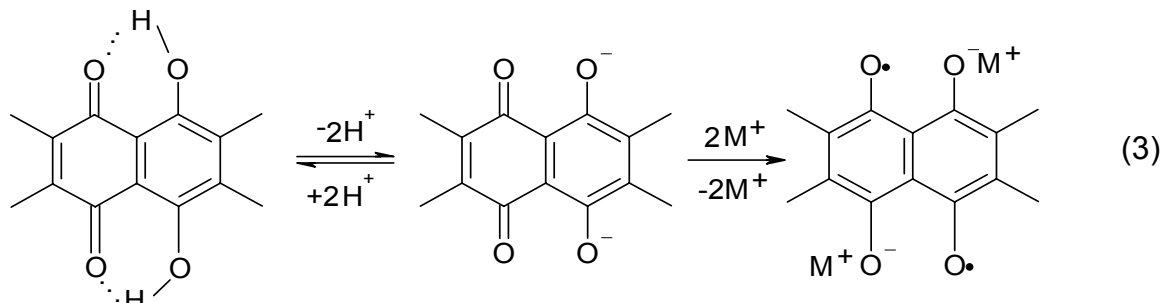
Гетеролиз C-O связей. Также происходит расщепление сложноэфирных групп и лактонов [25, 27]



Простые эфиры при температурах до 100°C не затрагиваются. Щелочи расщепляют поляризованные C-C связи при наличии определенных структурных предпосылок, что показано на индивидуальных соединениях и

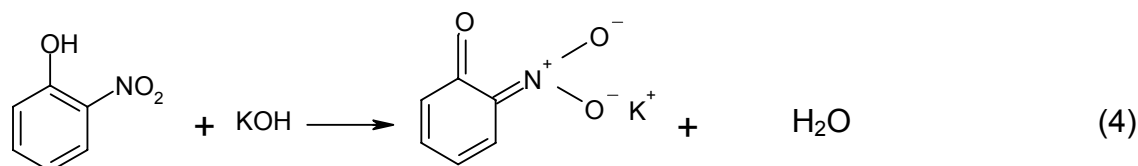
распространено на процессы окислительно-гидролитической деструкции углей [28].

Генерация парамагнитных центров. Щелочная обработка низкометаморфизованных углей и гуминовых кислот приводит к росту концентрации неспаренных электронов, что объяснено образованием семихинонных анион-радикалов [25, 29, 30]:

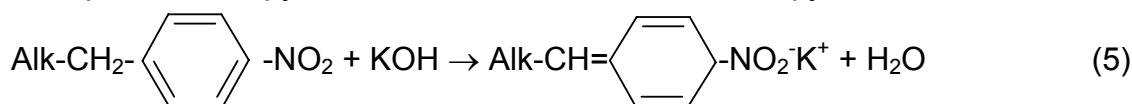


При импрегнировании высокометаморфизованных углей и антрацитов гидроксидами щелочных металлов также обнаружено [31] образование других типов парамагнитных центров, проявляющиеся в ЭПР-спектрах сигналами с шириной 100–1000 Гс и отнесенные к комплексам $\text{M}^+ \dots e^- \dots \text{C}_n(\text{OH})$ катиона щелочного металла с π -системой полиарена.

Образование нитрофенолятов. Для окисленных азотной кислотой углей значима еще одна реакция. При щелочной обработке происходит образование нитрофенолятов вследствие перехода нитросоединений в ацинитросоединения [32]. Это известно для индивидуальных соединений, например, орто-нитрофенола [33]:



Эта реакция сдвигается вправо за счет удаления воды при высушивании импрегнированного угля: в ИК-спектре исчезает полоса асимметричных (1540 см^{-1}) и симметричных (1350 см^{-1}) валентных колебаний NO_2 -групп, а появляется полоса поглощения хинонов (1654 см^{-1}) и наблюдается рост ее интенсивности при нагревании до 180°C [32]. Для реализации реакции (4) в структуре угля должен присутствовать донор подвижных H-атомов. Им может быть как фенольная группа, так и любая C-H кислотная функция:



Образование соединений включения. Образование соединений включения (СВ) с MOH показано на примере бурого угля [30]. С ростом соотношения $\text{KOH}/\text{уголь}$ до 10 ммоль/г межслоевое расстояние d_{002} увеличивается от 0,412 нм до 0,490 нм, высота кристаллитов L_C увеличивается от 0,80 до 1,52 нм. Увеличение объема кристаллитов (примерно в 1,5 раза) формально соответствует появлению одного дополнительного слоя. Изменение надмолекулярной структуры угля, обусловленное включением MOH в уголь, зависит от природы катиона щелочного металла. При переходе от LiOH к CsOH величина d_{002} возрастает от 0,464 нм до 0,508 нм, а величина L_C — от 1,26 до

1,66 нм [30]. Аналогичный процесс известен для родственного углю вещества — целлюлозы, которая в контакте с водным раствором МОН набухает, переходя в СВ с включенными молекулами МОН и H₂O. Внутривещеточные молекулы МОН фиксируются вблизи ОН-групп, принадлежащих одной или двум соседним макромолекулярным цепям целлюлозы [34].

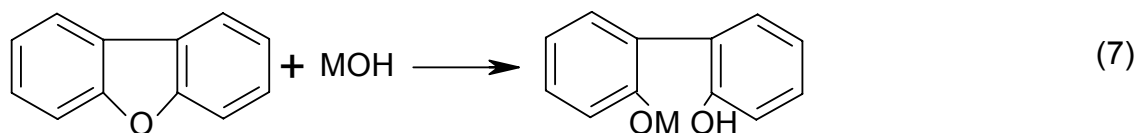
При смешении угля с МОН, которое часто является первой стадией щелочной активации, протекают, вероятно, те же реакции, что и при импрегнировании. Поскольку время смешения обычно мало (минуты), некоторые реакции могут не протекать или идти не до конца. Ионнообменные реакции и генерация парамагнитных центров установлены [35], а образование СВ при смешении угля со щелочью не доказано.

Термоиницируемые реакции с участием МОН

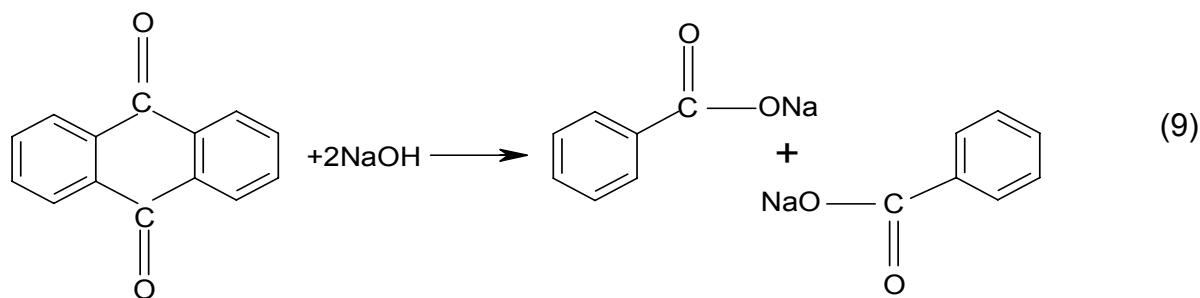
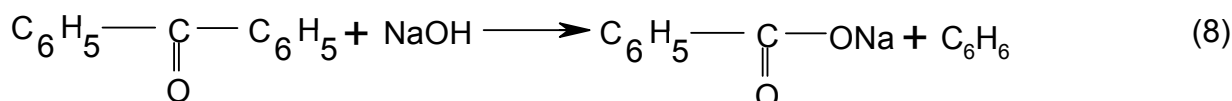
Расщепление С-О и С-С связей. При нагревании угля с МОН происходит расщепление С-О и С-С связей пространственного угольного каркаса [30]. В интервале 200–400°С разрушаются простые эфирные группы



и О- и S-содержащие гетероциклы [36, 37]



При этих же температурах происходит щелочной гетеролиз поляризованных С-С связей, ведущий к фрагментации каркасообразующих органических цепей. Аналогами таких реакций является расщепление С-С связей ароматических кетонов и антрахинона при $t > 100^\circ\text{C}$ [33]



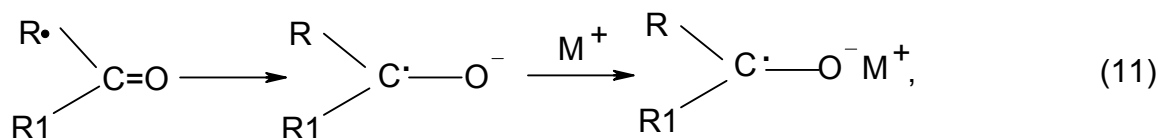
Судя по возрастанию выхода метана при термолизе угля с МОН (например, от 23 г/кг до 57 г/кг при $R_{\text{KOH}}=1$ г/г [38]), а также алканов C_nH_{2n+2}, где $n \leq 4$ [39], щелочь способствует расщеплению C_{ar}-C_{alk} и C_{alk}-C_{alk} связей, например



При расщеплении этих связей, вероятно, также образуется карбид щелочного металла. Его присутствие в твердых продуктах активации

обнаружено [15] по выделению ацетилена $\text{Na}_2\text{C}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{C}_2\text{H}_2$ при отмывке водой АУ от щелочи.

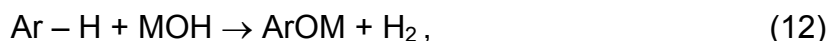
Деструкция С-О и С-С связей при повышенных температурах также происходит гомолитическим путем. При нагревании бурого угля с МОН до 250°C обнаружено существенное увеличение концентрации радикалов, зависящее от природы катиона щелочного металла [40]. Это объясняют генерацией семихинонных анион-радикалов и образованием металл-кетиллов [41, 42]



а также расщеплением связей С-О с образованием хинон-гидрохинонной группировки, далее реагирующей по реакции (3). Прямое участие МОН в гомолизе внутрирешеточных ковалентных связей проблематично, но взаимодействие катионов M^+ с радикалами наблюдается. Наиболее вероятно, что частицы M^+ и МОН стерически препятствуют рекомбинации радикалов и образованию шшивок углеродного каркаса.

Дегидрирование. При термоллизе углей в присутствии МОН существенно увеличивается выход водорода, причем максимум скорости выделения H_2 сдвигается в низкотемпературную область [38]. Температура начала выделения водорода находится в интервале $200\text{-}600^\circ\text{C}$ и зависит от реакционной способности углеродного предшественника [13]: чем выше степень метаморфизма угля, тем выше температура.

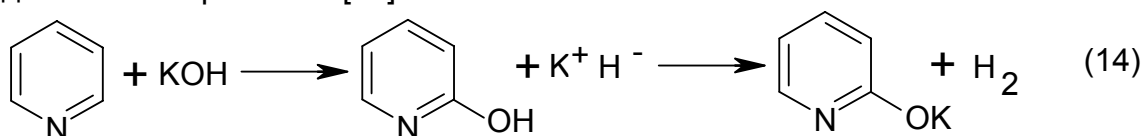
Выделение H_2 является следствием протекающей при повышенных температурах реакции дегидрирования [11, 18] угольных полиаренов



а также дегидрирования алифатических фрагментов угольного каркаса



Реакции (12) и (13) ведут к образованию фенолятных и алколятных групп, что также отмечено при термоллизе биомассы [43] и для реакций пиридина с КОН при 400°C [33]



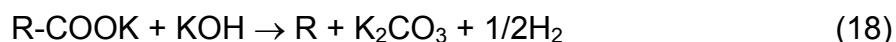
Дегидрирование может происходить и при взаимодействии двух органических фрагментов угольного каркаса:



Участие МОН в этом процессе строго не доказано, хотя его можно представить как последовательное протекание реакции (12) и последующее взаимодействие

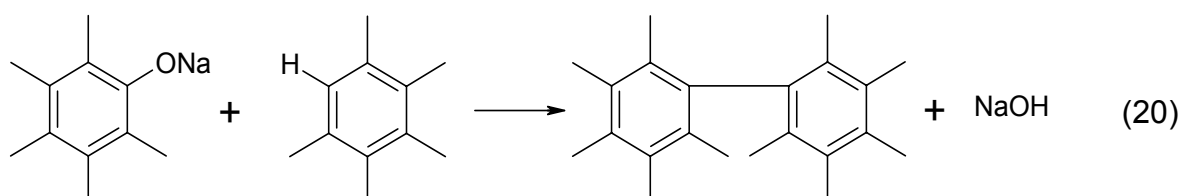


В условиях химической активации также вероятно взаимодействие щелочи с фенолятами и карбоксилатами, образованными на стадии импрегнирования по реакциям (1) и (2). Для его описания предложены [23] следующие реакции

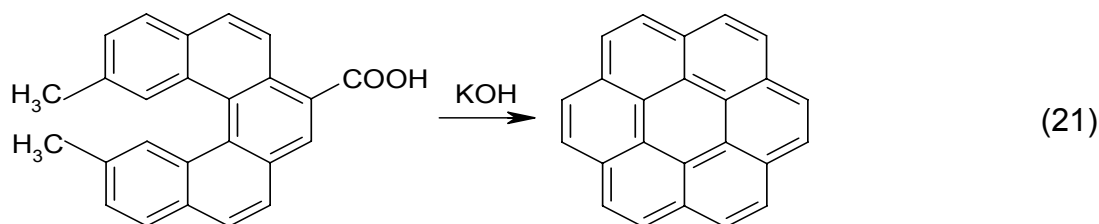


Эти реакции также предполагают образование водорода и метана, наряду с реакциями (10), (12)–(15).

Реакции конденсации, всегда протекающие при повышенных температурах, приводят к образованию высокоуглеродистого трехмерносшитого макромолекулярного каркаса. Это происходит при термолизе угля и без участия щелочи, однако присутствие MOH инициирует реализацию дополнительных маршрутов конденсации. Один из них — сочетание реакций (12) и (16), ведущее к укрупнению ароматических фрагментов вторичного каркаса за счет образования мостиковых C-C связей [27]

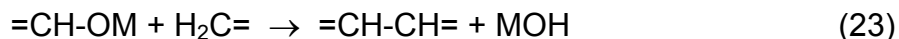
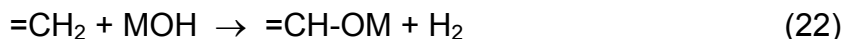


Это известно для реакций индивидуальных соединений, например для синтеза коронена сплавлением производного диметилпентацена с KOH при 320°C [44]



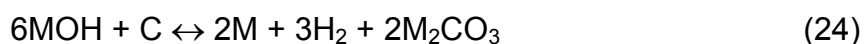
или конденсации бензантрона в виолантрон в присутствии KOH при 220–250°C [33, 44].

С участием MOH протекают реакции конденсации алифатических фрагментов [18]:



Алкановые фрагменты намного термолабильнее ароматических и их содержание в твердых продуктах термолиза угля при 600–800°C незначительно.

Окислительно-восстановительные реакции. При повышенных температурах (>400°C) происходит восстановление катионов M^+ до металла электронами углеродного каркаса. Это предложено [12] описывать реакцией



В случае NaOH реакция заметно протекает при $t \geq 570^\circ\text{C}$, в случае KOH – при $t \geq 400^\circ\text{C}$ [12, 24]. С повышением степени метаморфизма угля процесс сдвигается в область более высоких температур [13].

Согласно [9] механизм активации углеродсодержащего предшественника с гидроксидом калия включает:

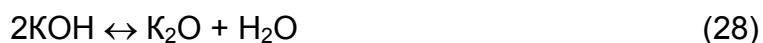
- 1) дегидрирование с образованием карбоната калия



- 2) взаимодействие K_2CO_3 с углем при $450\text{--}500^\circ\text{C}$ с выделением диоксида углерода и образованием поверхностных структур с фрагментом C-OK;
- 3) образование металлического калия при $650\text{--}700^\circ\text{C}$



По данным [22] начальная стадия — дегидратация щелочи (при $\sim 400^\circ\text{C}$)



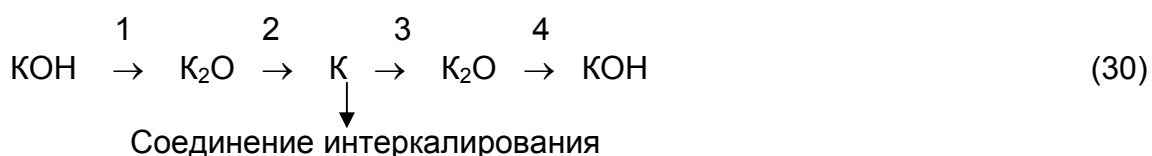
и последующее восстановление калия из оксида по реакции (26).

В работе [24] появление K_2O зафиксировано при $t \sim 700^\circ\text{C}$, для образования которого предложены следующие реакции:



Они подтверждены температурными зависимостями выделения CO и CO_2 [24], а также закономерностями образования K_2O [14]. Последующее восстановление K_2O ведет к образованию калия по реакции (26).

В целом, для превращений калиевых соединений при щелочной активации предложен «калиевый цикл» («potassium cycle») [14, 45]:



где 1 — дегидратация, 2 — восстановление, 3 — окисление, 4 — гидратация.

Восстановление ионов M^+ также рассматривают как одну из реакций в условиях газификации угля, катализируемой гидроксидами щелочных металлов [46]. Перенос электрона с угольного полиарена на катион M^+ должен приводить к образованию катион-радикала. Эта стадия, рассмотренная в работе [47], может существенно увеличить реакционную способность угольного каркаса. В то же время исследования [48] методом ЭПР in situ при $t \leq 700^\circ\text{C}$, не выявили существенных изменений содержания радикалов, вероятно, вследствие их низкой стационарной концентрации. Полагают [48, 49], что при нагревании угля с MOH происходит восстановление M^+ до M^0 ; комплексообразование за счет электростатического взаимодействия между M^0 , M^+ с π -электронами; образование структурных центров типа $\equiv\text{C}-\text{M}$, $\equiv\text{C}^-\text{M}^+$, $\equiv\text{C}-\text{O}^-\text{M}^+$.

Образование соединений интеркалирования. В условиях щелочной активации образовавшийся по реакциям (24), (26), (27) щелочной металл интеркалируется в пространственный каркас между полиаренами в

кристаллитах [1, 12, 13, 21, 22, 24]. Интеркалирование облегчает процесс разделения слоев, что генерирует микропоры и новые реакционные центры для окислительно-восстановительных процессов [24].

Более подробно интеркалирование углей и других углеродистых материалов при их термоллизе с МОН исследовано как один из маршрутов каталитической газификации. В качестве интеркаланта рассматривают щелочной металл как продукт восстановления катионов по реакции (27). В работах [50] предложен механизм, включающий образование щелочного металла и его интеркалирование в углеродный пространственный каркас



с образованием соединений, аналогичных соединениям интеркалирования графита [51]. Ионные взаимодействия также постулированы по ИК-спектрам *in situ*, полученных при нагревании ($\leq 800^\circ\text{C}$) угля с МОН [52]. Существование комплексов $C_n^- M^+$ (аналогичных комплексам, образованным в системах «уголь–калий» [27]) доказано способностью твердого продукта нагревания смеси «уголь– K_2CO_3 » алкилироваться при обработке метилиодидом ($\equiv C^- K^+ + CH_3I \rightarrow \equiv C-CH_3 + KI$). Причем, чем выше содержание K_2CO_3 , тем больше вводится CH_3 -групп (по данным ^{13}C -ЯМР-спектроскопии) [53]. В прогретых смесях уголь– K_2CO_3 ($820-830^\circ\text{C}$, N_2 , $[K_2CO_3]=5-40\%$) выявлены соединения, дифрактограммы которых похожи на графитовое соединение $C_{36}K$ [54]. Дополнительно установлена высокая степень кристалличности продуктов термоллиза, что объяснено промотированием надмолекулярного упорядочения угольных аренов интеркалированным калием [54]. Образование соединения включения типа «графит– K » установлено для паровой газификации бурого угля в присутствии соединений щелочных металлов [55].

В химически активированных углях (5г КОН на 1г угля, 900°C , 1 ч) обнаружены [19] соединения включения с межслоевым расстоянием $d_{002}=0,528$ нм, совпадающим с $d_{002}=0,530$ нм для соединения интеркалирования графита $C_n^- K^+$ [51]. Полагают [56], что интеркалирование ответственно за снижение скорости каталитической газификации в начальный период процесса из-за того, что часть катализатора (ионы M^+) выбывает из зоны реакции вследствие интеркалирования в углеродную матрицу. Щелочной металл зафиксирован внутри пространственного каркаса АУ даже в отмытых от щелочи образцах, что показано для взаимодействия кокса с NaOH методом ^{23}Na ЯМР [16]. Параллельно с этим частицы-гости M^0 и M^+ раздвигают полиареновые слои, способствуют пространственному разупорядочению фрагментов решетки и, как следствие, увеличивают объем микропор (≤ 2 нм) [47, 57].

Интеркалирование щелочных металлов в графит предполагает начальный перенос электронов с атомов М на графены C_n с образованием анионов или анион-радикалов [51]. Такая же модель принята и для взаимодействия ископаемых углей с щелочными металлами [27]. При нагревании ($\geq 400^\circ\text{C}$) угля с МОН предполагают обратный процесс — восстановление катионов M^+ до атомов металла М, которые затем интеркалируются в углеродную решетку [50]. Механизм интеркалирования не обсуждается, но, вероятно, предполагается "графитовая" модель. В то же время, экспериментально установлено, что при нагревании с МОН графит не интеркалируется, тогда как угли и коксы образуют соединения, похожие на графитовые [51, 57]. Очевидно, в сравнении с графитом термоиницируемое взаимодействие углей с щелочными металлами и их гидроксидами намного разнообразнее по маршрутам и продуктам реакций.

Связывание молекулярного азота. При проведении щелочной активации с NaOH или KOH в атмосфере азота установлено повышенное образование цианидов натрия и калия [15]. Например, при нагревании углеродного предшественника с KOH в присутствии азота образуется 0,16–0,40 г/г CN⁻ анионов, тогда как в атмосфере аргона — 0,04–0,08 г/г. На основании этих данных сделан вывод [15], что газообразный азот взаимодействует с углеродом в присутствии щелочи, хотя конкретные реакции с участием N₂ не идентифицированы.

Выводы

На основании установленных процессов и реакций угля с гидроксидами щелочных металлов, предложены различные механизмы щелочной активации, ведущие к получению адсорбентов с высокоразвитой пористой структурой [1, 12, 13, 21–24]. В общем случае они включают три основных процесса:

1) взаимодействие поверхностных функциональных групп с MOH с образованием интермедиатов — поверхностных структур с группой C-O-M;

2) их трансформацию в калий-содержащие соединения (в основном M₂CO₃ и M₂O) в реакциях с углеродом, особенно с краевыми C-атомами на периферии графенов;

3) восстановление M₂CO₃ и M₂O до металла M, который интеркалируется в межслоевые пространства кристаллитов.

Подробнее всего этот механизм изучен для KOH как активирующего агента. Восстановление оксида калия углеродом и интеркалирование металлического калия — два наиболее значимых процесса для развития микропористости АУ.

Последующая детализация механизмов взаимодействия активирующего агента MOH с углеродсодержащими предшественниками различного строения и выявление влияющих на механизм факторов является одним из условий совершенствования методов получения высокопористых адсорбентов с заранее заданными свойствами.

Литература

1. Marsh H., Rodriguez-Reinoso F. Activated carbon. — Amsterdam: Elsevier, 2006. — 542 p.
2. Evans M.J.B., Halliop E., MacDonald J.A.F. The production of chemically-activated carbons // Carbon, 1999. — V. 37. — № 2. — P. 269–274.
3. Yang S., Hu H., Chen G. Preparation of carbon adsorbents with high surface area and a model for calculating surface area // Carbon, 2002. — V. 40. — № 3. — P. 277–284.
4. Jorda-Beneyto M., Suarez-Garcia F., Lozano-Castello D., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A. Hydrogen storage on chemically activated carbons and carbon nanomaterials at high pressures // Carbon, 2007. — V. 45. — № 2. — P. 293–303.
5. Celzard A., Fierro V. Preparing a suitable material designed for methane storage: a comprehensive report // Energy & Fuels, 2005. — V. 19. — № 2. — P. 573–583.
6. Conway B.E. Electrochemical supercapacitors – scientific fundamentals and technological applications. — N.Y.: Kluwer Academic, Plenum. — 698 p.
7. Guy P.J., Perry G.J. Victorian brown coal as a source of industrial carbons: a review // Fuel, 1992. — V. 71. — № 10. — P. 1083–1086.
8. Amarasekera G., Scarlett M.J., Mainwaring D.E. Development of microporosity in carbons derived from alkali digested coal // Carbon, 1998. — V. 36. — № 7–8. — P. 1071–1078.
9. Ehrburger P., Addoun A., Addoun F., Donnet J.-B. Carbonization of coals in the presence of alkaline hydroxides and carbonates: formation of activated carbons // Fuel, 1986. — V. 65. — P. 1447–1449.
10. Verheyen V., Rathbone R., Jagtoyen M., Derbyshire F. Activated extrudates by oxidation and KOH activation of bituminous coal // Carbon, 1995. — V. 33. — № 6. — P. 763–772.

11. Yoshizawa N., Maruyama K., Yamada Y., Ishikawa E., Kobayashi M., Toda Y., Shiraishi M. XRD-evaluation of KOH activation process and influence of coal rank // *Fuel*, 2002. — V. 81. — № 15. — P. 1717.
12. 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. — V. 41. — № 2. — P. 267–275.
13. Lillo-Rodenas M.A., Juan-Juan J., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A. About reactions occurring during chemical activation with hydroxides // *Carbon*, 2004. — V. 42. — № 7. — P. 1371–1375.
14. Diaz-Teran J., Nevskaia D.M., Fierro J.L.G. Lopez-Pienado A.J., Jerez A. Study of chemical activation process of a lignocellulosic material with KOH by XPS and XRD // *Microporous and Mesoporous Materials*, 2003. — V. 60. — P. 173–181.
15. Robau-Sanchez A., Cordero-de la Rosa F., Aguilar-Pliego J., Aguilar-Elguezabal A. On the reaction mechanism of the chemical activation of Quercus Agrifolia char by alkaline hydroxides // *J. Porous Mater*, 2006. — V. 13. — № 2. — P. 123–132.
16. Freitas J.C.C., Schettino M.A., Cunha A.G., Emmerich F.G., Bloise A.C., de Azevedo E., Bonagamba T.J. NMR investigation on the occurrence of Na species in porous carbons prepared by NaOH activation // *Carbon*, 2007. — V. 45. — № 5. — P. 1097–1104.
17. Tay T., Ucar S., Karagoz S. Preparation and characterization of activated carbon from waste biomass // *Journal of Hazardous Materials*, 2009. — V. 165. — P. 481–485.
18. Yamashita Y., Ouchi K. Influence of alkali on the carbonization process – II. Carbonization of various coals and asphalt with NaOH // *Carbon*, 1982. — V. 20. — № 1. — P. 47–53.
19. Xue R., Shen Z. Formation of graphite-potassium intercalation compounds during activation of MCMB with KOH // *Carbon*, 2003. — Vol. 41. — № 9. — P. 1862–1864.
20. Marsh H., Yan D.S., O'Grady T.M., Wennenberg A. Formation of active carbons from cokes using potassium hydroxide // *Carbon*, 1984. — Vol. 22. — № 6. — P. 603–611.
21. Chunlan L., Shaoping X., Yixiong G., Shuqin L., Changhou L. Effect of pre-carbonization of petroleum cokes on chemical activation process with KOH // *Carbon*, 2005. — № 11. — P. 2295–2301.
22. Qiao W., Yoon S.-H., Mochida I. KOH activation of needle coke to develop activated carbons for high-performance EDLC // *Energy & Fuels*, 2006. — V. 20. — № 4. — P. 1680–1684.
23. Lu C., Xu S., Wang M., Wei L., Liu S., Liu C. Effect of pre-oxidation on the development of porosity in activated carbons from petroleum coke // *Carbon*, 2007. — V. 45. — № 1. — P. 206–209.
24. Raymundo-Pinero E., Azais P., Cacciaguerra T., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A., Beguin F. KOH and NaOH activation mechanisms of multiwalled carbon nanotubes with different structural organization // *Carbon*, 2005. — V. 43. — № 4. — P. 786–795.
25. Касаточкин В.И., Ларина Н.К. Строение и свойства природных углей. — М.: Недра, 1975. — 159 с.
26. Kelemen S.R., Freund H., Mims C.A. The interaction of KOH with clean and oxidized carbon surface // *Journal of Catalysis*, 1986. — V. 97. — № 1. — P. 228–239.
27. Лазаров Л., Ангелова Г. Структура и реакции углей. — София: Изд-во Болгарской Академии наук, 1990. — 232 с.
28. Кухаренко Т.А. Окисленные в пластах бурые и каменные угли. — М.: Недра, 1972. — 216 с.
29. Steelink C. Electron paramagnetic resonance studies of humic acid and related model compounds // *Coal Science*. - Washington: ACS, 1966. — V. 55. — P. 80–90.
30. Кучеренко В.А., Зубова Т.И. Образование и термолит соединений включения угля с гидроксидами щелочных металлов / *Журн. общей химии*, 1995. — Т.65. — Вып. 8. — С. 1256–1264.
31. Рудаков Е.С., Кучеренко В.А., Полубояров В.А., Ануфриенко В.Ф., Сапунов В.А. Обнаружение широких ЭПР-сигналов высокометаморфизованных углей, активированных гидроокисью калия // *Доклады АН УССР*, 1983. — Сер. Б. — № 10. — С. 62–65.
32. Тамаркина Ю.В. Термолит и активация ископаемых углей, структурно модифицированных в системе $\text{HNO}_3\text{-AC}_2\text{O}$: дис. ... канд. хим. наук : 02.00.13 : защищена 24.03.03 / Донецк, 2002. — 150 с. — Библиогр.: С. 138–150.
33. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии. — М.: Химия, 1974. — Книга 2. — 744 с.
34. Гойхман А.Ш., Соломко В.П. Высокомолекулярные соединения включения. — Киев: Наук. думка, 1982. — 192 с.

35. Зайковский А.В. Изучение структуры и свойств продуктов щелочного гидролиза соленых углей Западного Донбасса: дис. ... канд. хим. наук : 05.17.07 : защищена 17.03.94 / Донецк, 1993. — 139 с. — Библиогр.: С. 118–189.
36. Utz B.R., Nowak M.A., Fauth D.J. Nucleophilic properties of molten hydroxides in the desulfurization of coal and model compounds // Proc. International Conf. on Coal Science. - Tokyo (Japan), 1989. — V. 1. — P. 197–200.
37. Baltrus J.P., Diehl J.R., D'Este J.R., Ladner E.P. Surface characterization of alkali-treated coals // Fuel, 1990. — V. 69. — № 1. — P. 117–121.
38. Srivastava S.K., Saran T., Sinha J., Ramachandran L.V., Rao S.K. Hydrogen production from coal-alkali interaction // Fuel, 1988. — V. 67. — P. 1680–1682.
39. Бован Л.А., Тамко В.А., Тамаркина Ю.В., Кучеренко В.А. Газообразные продукты термолитиза бурого угля, импрегнированного гидроксидом калия // Химия тверд. топлива, 2009. — № 5. — С. 14–19.
40. Кучеренко В.А., Сапунов В.А., Зубова Т.И., Чуприна В.С., Зайковский А.В. Термолитиз импрегнированного щелочами бурого угля // Химия тверд. топлива, 1992. — №4. — С. 96–101.
41. Кучеренко В.А., Зубова Т.И., Шапранов В.В., Ярошенко А.П. Образование соединений внедрения в системах уголь - гидроксид щелочного металла // Укр. хим. журнал, 1992. — Т.58. — № 4. — С. 446–452.
42. Тодрес З.В. Ион-радикалы в органическом синтезе. — М.: Химия, 1986. — 240 с.
43. Karagöz S., Bhaskar T., Muto A., Sakata Y. Effect of Rb u Cs carbonates for production of phenols from liquefaction of wood biomass // Fuel, 2004. — V. 83. — № 17–18. — P. 2293–2299.
44. Клар Э. Полициклические углеводороды. Т.2. — М.: Химия, 1971. — 456 с.
45. Zhonghua Hu, Vansant E. F. Synthesis and characterization of a controlled-micropore-size carbonaceous adsorbent produced from walnut shell // Microporous materials, 1995. — V. 3. — № 6. — P. 603–612.
46. Mc Kee D.W. Mechanisms of catalysed gasification of carbon / Chemistry and Physics of Coal Utilization. — New York: APS, 1980. — P. 236–255.
47. Стрелко В.В., Герасименко Н.В., Картель Н.Т., Миронюк Т.И., Николайчук А.Д. Формирование пористой структуры при активировании термохимически обработанного антрацита // Химия тверд. топлива, 2003. — № 1. — С. 77–82.
48. Sancier K.M. Effects of catalysts and CO₂ gasification on the e.s.r. of carbon black // Fuel, 1984. — V. 63. — № 5. — P. 679–685.
49. Mochida I., Nakamura E., Maeda K., Takeshita K. Carbonization of aromatic hydrocarbons – III. Carbonization catalyzed by alkali metals // Carbon, 1975. — V. 13. — № 6. — P. 489–493.
50. Mc Kee D.W. Mechanisms of the alkali metal catalysed gasification of carbon // Fuel, 1983. — V. 62. — № 2. — P. 170–175.
51. Черныш И.Г., Карпов И.И., Приходько Г.П., Шай В.М. Физико-химические свойства графита и его соединений. — К.: Наук. думка, 1990. — 220 с.
52. Cerfontain M.B., Moulijn J.A. Alkali-catalysed gasification reactions studied by in-situ FTIR spectroscopy // Fuel, 1983. — V. 62. — № 2. — P. 256–258.
53. Mims C.A., Pabst J.K. Role of surface salt complexes in alkali-catalysed carbon gasification // Fuel, 1983. — V. 62. — № 2. — P. 730–735.
54. Kapteijn F., Jurriaans J., Moulijn J.A. Formation of intercalate-like structures by heat treatment of K₂CO₃-carbon in an inert atmosphere // Fuel, 1983. — V. 62. — № 2. — P. 249–251.
55. Воробьев В.Н., Федорова И.Б., Мартынов Ю.Н., Андрущенко Л.Н. Особенности химизма процесса газификации канско-ачинских углей в расплавах солей щелочных металлов // Исследование состава и свойств углей Восточной Сибири и продуктов их переработки. — Иркутск: Изд-во Иркутского ун-та, 1986. — С. 60–68.
56. Wigmans T., Goebel J.C., Moulijn J.A. The influence of pretreatment conditions on the activity and stability of sodium and potassium catalysts in carbon-steam reactions // Carbon, 1983. — V. 21. — № 3. — P. 295–301.
57. Otowa T., Tanibata R., Itoh M. Production and adsorption characteristics of MAXSORB: high-surface-area active carbon // Gas Separation and Purification, 1993. — V. 7. — № 4. — P. 241–245.

© Тамаркина Ю.В., 2010

Поступила в редакцию 22.12.2009 г.