

Федеральное государственное образовательное учреждение высшего образования «Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева»

На правах рукописи

Ушаков Константин Юрьевич

**ПРОЦЕССЫ ПЕРЕРАБОТКИ НИЗКОМЕТАМОРФИЗОВАННЫХ
БАРЗАССКИХ УГЛЕЙ В ЖИДКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ**

Специальность 2.6.12 – Химическая технология топлива и
высокоэнергетических веществ

1.3.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель
доктор технических наук, доцент
Богомолов Александр Романович

Кемерово 2022

Оглавление

Введение.....	3
Глава 1. Анализ современного состояния исследований и реализации технологий термической переработки углей.	13
1.1. Процессы ожижения угля.....	15
1.2. Обзор технологий и сырьевой базы для DCL-процессов в России.	34
Глава 2. Материалы и методы исследований.....	43
2.1. Характеристики исследуемых типов углей.....	43
2.2. Методика экспериментального исследования и обработки результатов.	56
Выводы по главе.....	64
Глава 3. Исследование термических превращений низкометаморфизованных кузбасских углей при температурно-программированном разложении в различных средах и прогнозирование их гидрируемости в процессах прямого ожижения	65
Выводы по главе.....	81
Глава 4. Исследование процессов термообработки углей низкой степени метаморфизма.....	83
4.1. Изучение процессов термообработки низкометаморфизованных кузбасских углей (караканский длиннопламенный уголь, итатский бурый уголь, барзасский сапромиксит) и сопоставление выходов жидких продуктов процесса термообработки с параметрами гидрируемости.	88
4.2. Исследование термических превращений Барзасских углей и изменения выходов продуктов термообработки в углекислотной и водородной средах в зависимости от температурных и барических условий.	92
Выводы по главе:.....	114
Основные результаты и выводы	116
Заключение	119
Список литературы	121

Введение

В связи с сокращением легкодоступных ресурсов ископаемого жидкого и газообразного углеводородного сырья и, как следствие, удорожанием его добычи становится все более острой проблема дефицита топливных и химических продуктов, получаемых из этих углеводородов, а также рост их стоимости на мировых рынках. В наибольшей степени это отражается на повышении стоимости продукции химической и нефтехимической промышленности, где цены на товарные химические продукты только за последние несколько десятилетий возросли в 1,5 – 2 раза. В будущем одним из важнейших дополнительных источников углеводородов и химического сырья для отечественной промышленности могут стать продукты ожижения твердых топлив, получаемые при термической переработке низкометаморфизованных и высокозольных углей в различных средах.

На протяжении нескольких столетий уголь как энергетическое и химическое сырье вносит значительный вклад в построение современной цивилизации. Однако обострение экологических требований к энергетическому твердотопливному сырью в развитых странах Европы и Азии, наряду с активным поиском альтернативных источников энергии, становятся одними из основных факторов падения мирового потребления угля. Перспективы значительного сокращения добычи угля вследствие снижения спроса на него как на сырье для энергетического сектора могут привести в Кузбассе к крайне негативным экономическим и социальным последствиям. Экономически обоснованным и технически реализуемым вариантом решения данной проблемы может явиться широкое внедрение в регионе комплексных технологий переработки угля в жидкие товарные продукты (моторные топлива, ценные химические соединения), пользующиеся спросом на мировом и внутреннем рынках. На данный момент в России ни одна из известных технологий переработки углей в синтетические жидкие топлива в промышленном масштабе не используется,

хотя успешному внедрению таких технологий в нашей стране может способствовать наличие на территории Российской Федерации (включая Кузбасс) значительных запасов низкометаморфизованных и высокозольных углей, которые не пригодны для использования в коксохимическом секторе и имеют весьма ограниченное применение в энергетике, поскольку характеризуются сравнительно невысокой теплотой сгорания. Между тем, согласно многочисленным литературным данным, низкометаморфизованные и низкосортные угли могут с успехом применяться в качестве сырья для производства жидких топлив и ценных химических соединений. С точки зрения термической эффективности, такого рода переработку удобнее проводить в процессах так называемого прямого ожижения углей (DCL), которые обычно осуществляют в условиях повышенных температур (~ 400 – 500°C) и давлений водорода (~ 7 – 27 МПа) в присутствии водорододонорных растворителей и катализаторов. Поэтому исследования, направленные на выяснение возможности использования низкометаморфизованных углей в этих процессах, а также анализ и изучение основных закономерностей термических превращений данных углей в жидкие продукты, актуальны для разработки теоретических основ формирования углехимических кластеров, особенно на территориях регионов, экономическое благополучие которых во многом зависит от развития угольной отрасли. Создание подобных углехимических производств в местах добычи угольного сырья заложено в Программе развития угольной промышленности России на период до 2035 года и в Стратегии развития Кемеровской области до 2035 года. Кузбасс является одним из крупнейших угольных регионов в мире и основным поставщиком твердого топлива для отечественной промышленности и энергетики. Однако удаленность Кузбасса от промышленных центров, расположенных как в европейской части России, а также на Урале и на Востоке нашей страны, так и от основных зарубежных потребителей угля, зачастую делает экспорт кузбасских углей экономически невыгодным, что

существенным образом сдерживает экономическое развитие региона. Разработка и внедрение комплексных безотходных технологий нетопливного использования кузбасских углей низкой степени метаморфизма с получением ценных химических продуктов, имеющих высокую добавленную стоимость, могло бы значительно улучшить экономическую и экологическую ситуацию в регионе и позволило бы преодолеть усилившийся в последнее время крен в сторону преимущественно сырьевого характера развития промышленности Кузбасса.

Выполнение задач по увеличению объемов добычи угля на 13 % к 2030 года., а также достижение целей, обозначенных губернатором Кемеровской области С.Е. Цивилевым, по обеспечению более высокого уровня развития и комфорта жизни населения Кузбасса по сравнению со всеми регионами за Уралом, и реализации концепции «Чистый уголь – чистый Кузбасс», возможно только за счёт развития всей производственной цепочки угольной промышленности Кузбасса от добычи до способов переработки угля в энергоресурсы и химические продукты. В этом отношении ожижение угля, которое в настоящий момент в России находится на стадии НИОКР, может стать одним из инструментов преодоления ограничений экстенсивного развития Кузбасского угольного региона, таких как дорогая и неэффективная логистика, жесткая конкуренция в международной торговле углем и спорные перспективы роста потребления угля как энергетического топлива (по сравнению с его нетопливным использованием) на внутреннем рынке.

Создание эффективных DCL-технологий переработки низкометаморфизованных углей в жидкие продукты во многом зависит от правильного выбора угольного сырья и условий проведения процесса ожижения, в первую очередь, от температуры и давления процесса превращения угля в жидкие продукты. Однако к настоящему времени в доступной литературе имеется весьма разрозненная информация о термических превращениях низкометаморфизованных углей и продуктов их

термораспада в зависимости от температурных и барических условий их термообработки, что не дает возможности заранее прогнозировать термическое поведение низкометаморфизованного угольного сырья в ходе получения из него жидких топливных фракций и тем самым затрудняет выбор научно обоснованных технических решений при создании процессов прямого ожижения того или иного конкретного вида твердого топлива.

Научно-исследовательские и проектные работы по созданию Завода с получением жидких топлив из кузбасских углей были начаты в СССР в тридцатые – сороковые годы прошлого столетия, которые имели определенные перспективы, но не были завершены в связи с объективными обстоятельствами. С тех пор систематические экспериментальные исследования по созданию процессов ожижения низкометаморфизованных кузбасских углей ни в нашей стране, ни за рубежом не проводились, и должного внимания вопросам комплексной переработки этого вида сырья с получением высококалорийного энергетического топлива и ценных химических соединений до настоящего времени не уделялось.

Научно-техническая проблема

Сокращение потребления угольной продукции в традиционных формах требует перехода к технологиям его глубокой переработки. Отсутствие в данное время в России внедренных процессов глубокой углехимической переработки низкометаморфизованных углей в жидкие углеводороды и ценные химические соединения связано со сравнительно низкой экономической эффективностью и неконкурентоспособностью известных технологий получения жидких продуктов из угля по сравнению с технологиями их получения из сырья нефтяного происхождения.

Объект исследования: процессы термического и барического воздействия на сапропелитовые и гумусовые угли низкой степени метаморфизма в различных средах.

Предмет исследования: закономерности термических превращений ряда низкометаморфизованных углей Кузбасса в жидкофазные, газофазные и твердые топливные и химические продукты в зависимости от температуры и давления в различных средах.

Цель работы: достижение максимального выхода жидких фракций углеводородов в процессе термообработки низкометаморфизованных кузбасских углей путем определения оптимальных параметров и закономерностей их термических превращений в различных средах (CO_2 , H_2), выбора оптимального угольного сырья и условий его термоконверсии.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1) разработка методики определения выходов и анализа продуктов термических превращений углей, планирование и проведение экспериментов по изучению процессов термической конверсии ряда низкометаморфизованных кузбасских углей (барзасские сапромикситы, Итатский бурый уголь и Караканский длиннопламенный уголь) в автоклаве при различных условиях процесса термообработки;

2) исследование термических превращений низкометаморфизованных кузбасских углей (барзасские сапромикситы, Итатский бурый уголь и Караканский длиннопламенный уголь) при их температурно-программированном разложении в различных средах;

3) выделение и определение состава «угольных жидкостей» (мальтенов и асфальтенов), содержащихся в продуктах термических превращений исследуемых углей, путем последовательной экстракции твердых продуктов термообработки углей в аппарате Сокслета;

4) анализ состава образующихся газообразных соединений и жидких продуктов термолиза (представляющих собой водные растворы органических веществ), а также изменений, происходящих в твердых остатках термоконверсии углей.

5) изучение влияния технологических параметров процесса термообработки низкометаморфизованных углей Кузбасса в различных атмосферах (углекислотная и водородная среды; температура 400 – 550°С и конечные давления 7,0 – 9,0 МПа) на выходы и состав продуктов их термопревращений с целью оценки возможности получения из них ценных химических и топливных продуктов, а также прогнозирование гидрируемости исследуемых углей в процессах прямого ожижения и выбор оптимального сырья для практической реализации данных технологий.

Научная новизна работы:

1. Установлено, что температура максимумов скоростей разложения барзасских сапромикситов выше (для плитчатого угля – 454°С, а для продукта его выветривания – 485°С), чем для Итатского и Караканского углей (соответственно 397 и 393°С), что обусловлено более низкой долей относительно слабых углерод-кислородных связей и более высокой долей углерод-углеродных связей в барзасских сапромикситах по сравнению с их содержанием в Итатском и Караканском углях.

2. Впервые предложен новый независимый параметр $(D_{2920}+D_{2860})/D_{1600}$, характеризующий гидрируемость углей и представляющий собой отношение суммы оптических плотностей ИК-полос поглощения валентных С-Н-колебаний алкильных групп $(D_{2920}+D_{2860})$ к оптической плотности ИК-полосы поглощения С=С-связей ароматических колец (D_{1600}) . Показано, что значения этого параметра в исходных углях (как и значения их атомных отношений Н/С, выходов летучих веществ и величин относительной максимальной скорости пиролиза в интервале 300-500°С) линейно возрастают с увеличением выходов жидких продуктов термообработки исследуемых углей в среде водорода в ряду: караканский длиннопламенный уголь < итатский бурый уголь < барзасский сапромиксит.

3. Установлено, что максимальный выход (~ 37,7 масс.%) «угольных жидкостей» (мальтенов и асфальтенов) наблюдается при термообработке

плитчатой модификации барзасских сапромикситов в атмосфере водорода при $T = 475^{\circ}\text{C}$ в интервале конечных давлений от 7,0 до 9,0 МПа. При этом при термообработке барзасских углей в водородной среде водород в большей степени, чем в среде CO_2 , расходуется на образование общего количества мальтенов и асфальтенов, увеличивая тем самым выход «угольных жидкостей».

4. Установлена антибатная зависимость между выходом газов, образующихся при разложении барзасского угля (как в углекислотной, так и в водородной средах) и атомным отношением Н/С в смолосодержащих твердых продуктах его термообработки. Это свидетельствует о том, что с усилением процессов газообразования при терморазложении барзасского угля происходит уменьшение количества водородсодержащих структур в твердых продуктах его термопревращений, что связано с переходом данных структур в газовую фазу. Указанные процессы сопровождаются также одновременным переносом водорода от мальтенов к асфальтенам.

Теоретическая значимость работы заключается в расширении знаний о процессах термических превращений кузбасских углей низкой степени метаморфизма в различных средах и возможности оценки гидрируемости этих углей в процессах их прямого ожижения с получением энергетических и химических товарных продуктов.

Практическая значимость работы:

Показано, что барзасские сапромикситы могут быть использованы в качестве удобного модельного сырья для изучения термического поведения и отработки технологических параметров процессов прямого ожижения низкометаморфизованных углей с получением из них продуктов энергетического и химического назначения.

Предложенный параметр гидрируемости углей $(D_{2920}+D_{2860})/D_{1600}$, получаемый из данных ИК-спектроскопического анализа исходного угольного сырья, может быть рекомендован для экспресс-оценки

пригодности углей в процессах получения из них жидких продуктов. Получен акт о практическом применении результатов диссертационной работы на ООО «Завод Углехимии».

Созданная экспериментальная установка и методика экспериментальных исследований используется в образовательном процессе студентами и учащимися, обучающимися по направлению 13.03.01 Теплоэнергетика и теплотехника в Кузбасском государственном техническом университете имени Т.Ф. Горбачева (КузГТУ) и направлению «Науки о земле» Центра детского научного и инженерно-технического творчества при КузГТУ «УникУм».

Полученные результаты легли в основу формирования методики дальнейших исследований термических превращений барзасских сапромикситов в присутствии водорододорного растворителя, на результате которых планируется разработать принципиально новую технологическую схему ожижения низкометаморфизованных твердых топлив с получением сырья для химической промышленности, а также подготовить технико-экономическое обоснование для работы полигенерирующего комплекса глубокой конверсии углей в кузбасском регионе.

Методология работы и методы исследования

Методологической основой диссертационного исследования является последовательное проведение экспериментальных работ, связанных с изучением физико-химических свойств ряда исходных образцов низкометаморфизованных кузбасских углей, определение параметров их гидрируемости, анализа состава образующихся продуктов, а также изменений в твердых остатках процесса термического воздействия на эти угли. В работе использовались стандартные методы анализа исходных углей и твердых, жидких и газообразных продуктов их термоконверсии с применением современного сертифицированного научно-аналитического оборудования, а также выполнялись эксперименты на установке по

исследованию термических превращений углей в различных средах под высоким давлением.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты температурно-программированного разложения барзасских сапромикситов, а также Итатского и Караканского углей, в инертной среде: основные различия этих данных и причины расхождений.

2. Корреляции между атомными отношениями Н/С, выходами летучих веществ, величинами относительных максимальных скоростей пиролиза в интервале 300-500°C и отношениями $(D_{2920}+D_{2860})/D_{1600}$ в исходных низкометаморфизованных кузбасских углях и выходами жидких продуктов при термообработке исследуемых кузбасских углей в среде водорода.

3. Зависимость выхода «угольных жидкостей» (мальтенов и асфальтенов), образующихся при термообработке барзасских сапромикситов в различных газовых средах (CO_2 и H_2), от температуры и давления.

4. Взаимосвязь между выходами газов, образующихся при разложении барзасского угля в различных средах (CO_2 и H_2), и атомными отношениями Н/С в смолосодержащих твердых продуктах его термообработки.

Степень достоверности результатов исследования подтверждается использованием современных методов анализа с применением аттестованных приборов и методик (масс-спектрометрический и элементный анализы, методы инфракрасной спектроскопии, термического анализа, хромато-масс-спектрометрии и другие), многократным повторением экспериментов и высокой воспроизводимостью получаемых результатов.

Личный вклад автора состоит в проведении анализа научной литературы в области существующих технологий ожижения углей и критической оценке последних достижений в развитии угольной отрасли; в постановке и планировании экспериментальных исследований по термическому воздействию на образцы углей; проведении экспериментов. Обработка и анализ полученных результатов, а также формулирование

защищаемых научных положений и выводов, проводились совместно с научным руководителем.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в соответствии с дополнительным соглашением №075-03-2021-138/3 о предоставлении субсидии из Федерального бюджета на финансовое обеспечение выполнения государственного задания на оказание государственных услуг (внутренний номер 075-ГЗ/Х4141/687/3).

Глава 1. Анализ современного состояния исследований и реализации технологий термической переработки углей.

Уголь является одним из первых видов ископаемого топлива, которое начало использовать человечество, и в настоящее время он является одним из самых распространенных в мире энергоресурсом. Объем только промышленно разрабатываемых его месторождений составляет почти 700 миллиардов тонн, которых при нынешних темпах добычи хватит более чем на 100 лет (аналогичные цифры для ресурсов нефти и природного газа составляют 42 года и 58 лет, соответственно), а прогнозируемых мировых запасов угля, по оценкам некоторых экспертов, может хватить человечеству почти на 1800 лет [1]. Уже с середины XIX века, т.е. с начала индустриальной эры развития человечества, доля угля в мировом потреблении энергии непрерывно росла, и к началу XX века она достигла 60%, занимая ведущее место среди различных источников энергии. В последующие десятилетия бурное развитие добычи нефти и природного газа значительно снизили вклад угля в мировой баланс энергопотребления (до менее чем 30% к началу XXI века [1, 2]). Однако, по прогнозам Всемирного Института угля (World Institute of Coal) [1], во второй половине XXI доля угля в структуре мирового потребления энергии существенно возрастет, тогда как доли нефти и природного газа при этом резко уменьшатся, в первую очередь, вследствие ожидаемого истощения запасов и повышения стоимости разработки месторождений жидких и газообразных углеводородов, а также за счет увеличения вклада в энергопотребление возобновляемых источников энергии (рисунок 1).

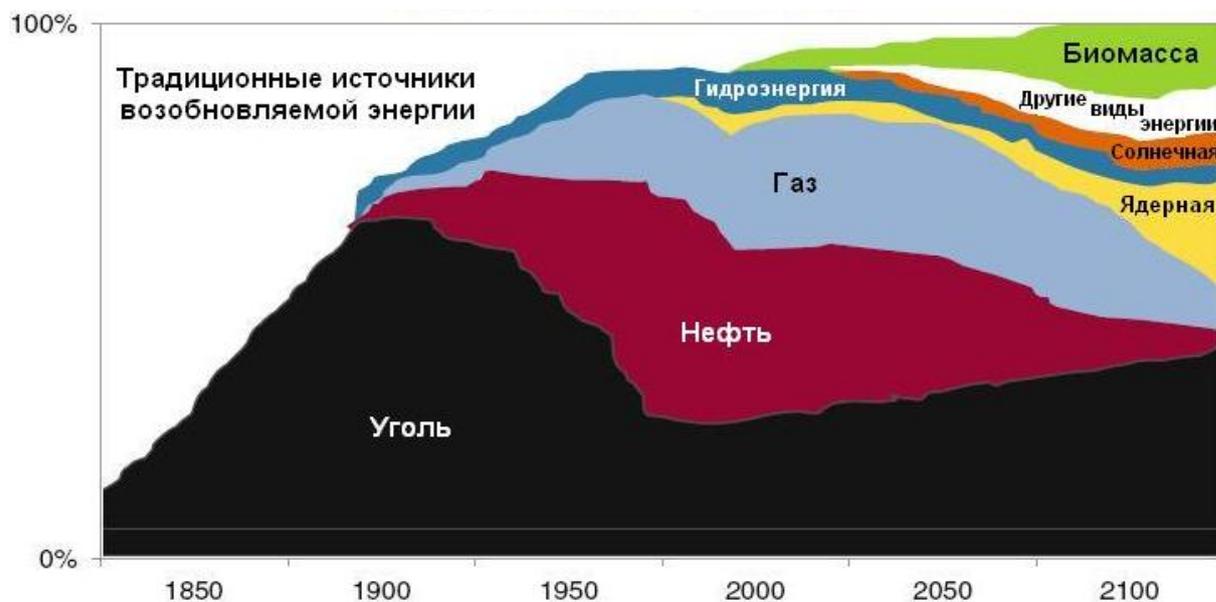


Рисунок 1. Структура мирового потребления энергии за последние 200 лет в перспективе до 2100 г. [1].

Неизбежное в связи с этим сокращение поставок на мировые рынки ископаемых жидких и газообразных углеводородов может привести в будущем к существенному их дефициту и росту цен на углеводородное сырье и продукты его переработки. А высокая зависимость современной промышленности от добычи и поставок нефтяных продуктов создает многочисленные риски для устойчивого развития мировой экономики, что усиливает интерес исследователей к поиску альтернативных видов сырья для получения жидкого топлива и химических продуктов, получаемых сегодня преимущественно из нефтяного и газового сырья. За почти 300-летнюю историю промышленного освоения угля в России угольная отрасль непрерывно участвовала в социально-экономическом становлении и развитии регионов и страны в целом, обладающей огромными запасами минеральных ресурсов. Развитие экономики всегда было связано с ростом добычи и потребления топливно-энергетических ресурсов, поэтому вопрос развития технологий использования угля во всей истории был напрямую связан с эффективным использованием минерально-сырьевого богатства с формированием интеллектуально промышленного потенциала. Кузбасс –

один из крупнейших по запасам угля и объемам его добычи бассейнов России и главный, а по некоторым позициям единственный, в стране поставщик технологического сырья для российской промышленности. Поэтому регион может стать площадкой для реализации одного из наиболее очевидных и реалистичных способов решения проблемы дефицита углеводородного сырья и, в особенности, продуктов его переработки за счет перевода в жидкое состояние ископаемых твердых топлив [2, 3]. Стоит отметить, что общие геологические запасы угольного сырья Кузнецкого бассейна превышают 700 млрд. т, что составляет около 70% всех запасов угля в России [4].

1.1. Процессы ожижения угля

Процессы ожижения угля (Coal-to-Liquids или CTL-процессы) – это процессы, используемые для превращения угля или иного твердого топлива в заменитель типичных жидких топлив, таких как дизельное топливо, бензин или мазут [2, 3, 5–8]. С химической точки зрения, ожижение угля – это превращение отдельных групп его макромолекулярных структур в более мелкие углеводородные фрагменты или молекулы других жидких соединений, которые затем направляются на разделение по различным классам или молекулярным массам путем дистилляции. Ожижение угля исторически разрабатывалось и практиковалось в странах, в которых отсутствовали стабильные поставки нефти, таких как Германия (в годы Второй мировой войны) или Южная Африка (с начала 1970-х годов). Причем технология получения жидких продуктов путем пиролиза угля известна с конца 19-го столетия. Однако ожижение угля может получить более широкое применение в будущем для производства «искусственной нефти» (сырья для получения моторных топлив и химических соединений), а также для энергетических целей, если поставки традиционной сырой нефти будут существенно уменьшены или вообще прекращены [3, 5]. Другим важным обстоятельством, которое в будущем может оказать значительное влияние на

развитие процессов ожижения твердых топлив, является тот факт, что при сжигании угля выделяется большее количество выбросов углекислого газа, чем при сжигании нефти и природного газа; это связано с существенно более низким атомным отношением водород/углерод ($H/C \leq 1$) в угле по сравнению с нефтью ($H/C \sim 2$) и природным газом ($H/C = 4$) [6]. Поэтому в мире сложилась активная климатическая политика, проводимая странами для предотвращения изменения климата, которая предполагает постепенный переход от использования углеводородных источников энергии, в особенности углей, к развитию технологий возобновляемой энергетики (рисунок 2).

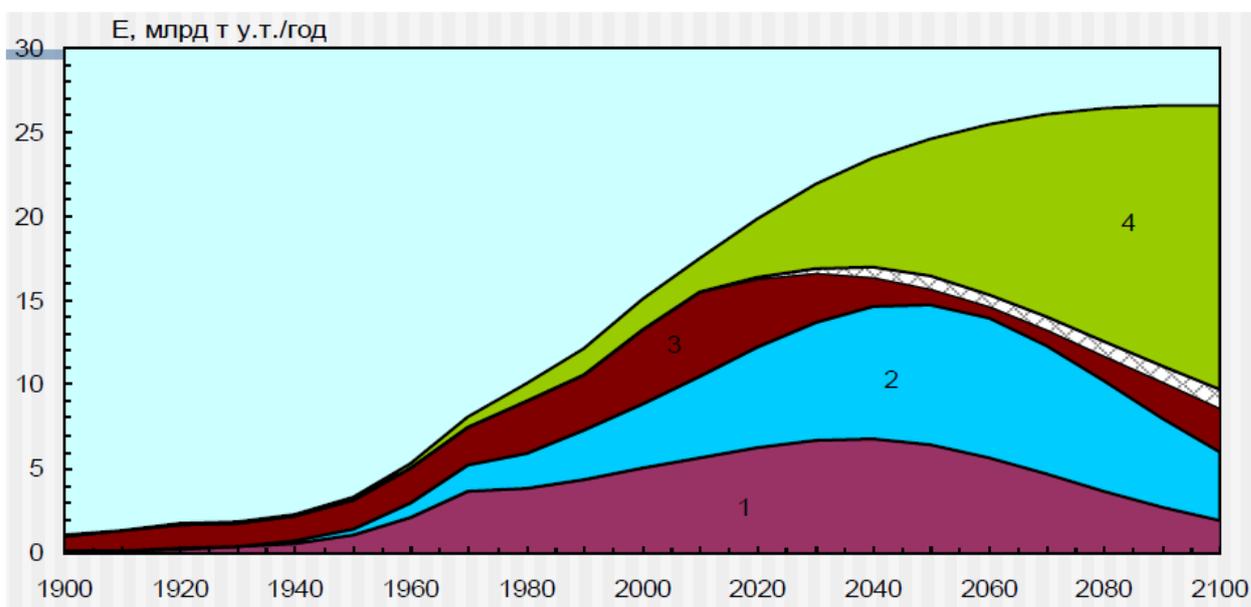


Рисунок 2. Изменения структуры мирового энергопотребления при выполнении Парижского соглашения: 1– нефть, 2 — природный газ, 3 — уголь, 4 — источники энергии, не связанные с выбросами CO_2 . Заштрихованная область – дополнительное снижение объемов потребления угля для удержания глобального потепления в XXI столетии в пределах 2 градусов [9]

Такая трансформация энергетического баланса заложена в основу парижского соглашения по климату [9–12]. Учитывая растущую концентрацию углекислого газа в атмосфере Земли и ее последствия для изменения климата нашей планеты, это также может служить

дополнительным аргументом в пользу разработки и внедрения процессов превращения угля в жидкое топливо.

Основные технологии ожижения угля (рисунок 3) в целом можно условно разделить на четыре категории [2,3,5–8]: 1) *пиролиз*, 2) *экстракция растворителем (термическое растворение)*, 3) *каталитическое прямое ожижение* (Direct Coal Liquefaction или DCL) и 4) *непрямое ожижение* (Indirect Coal Liquefaction или ICL) угля через промежуточное получение синтез-газа ($\text{CO}+\text{H}_2$).

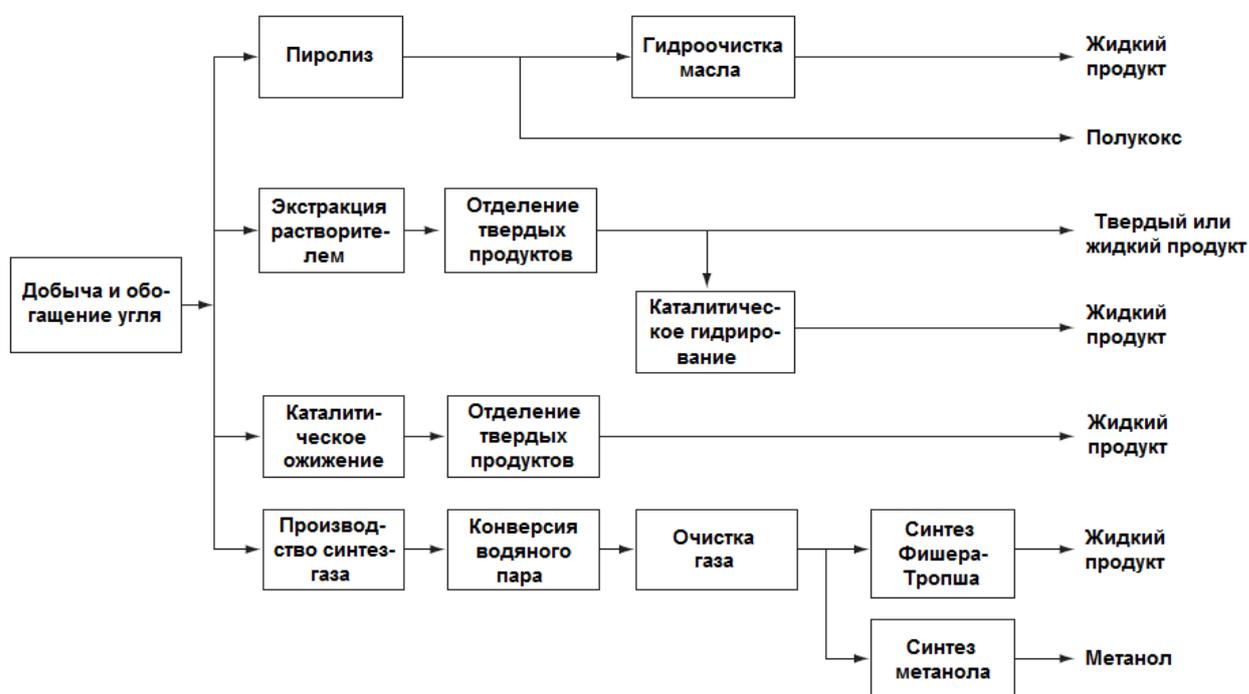


Рисунок 3. Основные технологии ожижения угля [3].

В процессах *пиролиза* уголь нагревают в отсутствие воздуха (или кислорода) до температур выше 400°C , что приводит к превращению его в газы, жидкости и твёрдый высокоуглеродистый остаток (полукокс, кокс) [3, 7, 13–15]. Поскольку уголь является материалом, дефицитным по водороду, в ходе его термообработки протекают процессы меж- или внутримолекулярного переноса водорода, что в результате позволяет получать относительно богатые водородом газы и жидкости. Подобные процессы можно осуществлять также в присутствии водорода; тогда их

называют процессами *гидропиролиза* или *гидрокарбонизации*. Состав и относительные количества образующихся продуктов здесь во многом зависят от выбора технологических параметров процесса, таких как скорость нагрева, давление, время пребывания угля (и продукта его превращений) в зоне реакции, размер частиц угля и конфигурация реактора. В таблице 1 представлены характеристики некоторых из наиболее известных процессов пиролиза и гидропиролиза, реализованных в промышленном масштабе [3].

Таблица 1. Характеристики промышленных процессов пиролиза и гидропиролиза [3]

Процесс	Разработчик	Тип реактора	Температура (°C)	Давление (МПа)	Время контакта	Выход продуктов (масс.%)		
						Полукокс	Жидкие	Газообразные
Lurgi-Ruhrgas	Lurgi-Ruhrgas	Механический миксер	450-600	0,103	20 с	45-55	15-25	30
COED	FMC	Множественный псевдооживленный слой	290-815	0,138-0,172	1-4 ч	60,7	20,1	15,1
Occidental Coal Pyrolysis	Occidental	Увлеченный поток	580	0,103	2 с	56,7	35,0	6,6
Toscoal	Tosco	Реторта	425-540	0,103	5 мин	80-90	5-10	5-10
Clean Coke	US Steel	Псевдооживленный слой	650-750	0,690-1,034	50 мин	66,4	13,9	14,6
Union Carbide Corporation	Union Carbide	Псевдооживленный слой	565	6,895	5-11 мин	38,4	29,0	16,2

К сожалению, количество образующегося полукокса в этих процессах, как правило, превышает 45% от массы исходного угля, что заметно снижает выход жидких продуктов (обычно он составляет не более 30–35%). Кроме того, получаемые жидкие фракции требуют дальнейшей глубокой обработки, прежде чем они могут быть использованы в качестве товарных моторных топлив или химических продуктов. Поэтому такие процессы обычно

рассматриваются как весьма неэкономичный или малоэффективный метод получения жидких продуктов из угля [3, 13 – 15].

Процессы *экстракции растворителем* или *термического растворения* угля – это процессы, в которых уголь смешивают с органическим растворителем, способным осуществлять перенос водорода от растворителя к углю при температурах до 500°C и давлениях до ~ 34,5 МПа [3, 13]. В качестве таких органических растворителей (которые называют *водорододонорными*) обычно используются гидроароматические соединения (тетралин, гидронафталин и т. д.), но часто также применяются жидкие ароматические продукты, получаемые при переработке угля. Общий результат – увеличение (по сравнению с процессами пиролиза) степени конверсии угля, превращаемого в низкомолекулярные, то есть растворимые, продукты. Процессы экстракции жидким растворителем уникальны тем, что они опираются преимущественно на донорный водород растворителя, причем первичные продукты конверсии угля превращаются в жидкие дистилляты, как правило, на второй стадии данной технологии посредством каталитической гидрообработки первичных продуктов ожижения [5]. В ходе экстракционной обработки угля может также использоваться молекулярный водород, который обычно применяется (под давлением) на отдельной стадии гидрогенизации растворителя перед процессом экстракции. Такой водород может быть получен как из непрореагировавшего угля, так и из исходного угля или из побочных газообразных продуктов его переработки [3].

Процессы высокотемпературной экстракции угля растворителем были разработаны в трех различных технологических конфигурациях: (1) экстракция в отсутствие водорода, но с использованием рециркулируемого растворителя, который гидрируется на отдельной стадии процесса, (2) экстракция в присутствии водорода рециркулируемым растворителем, который перед экстракцией не подвергается гидрированию, и (3) экстракция в присутствии водорода с использованием рециркулируемого растворителя,

подвергаемого перед экстракцией предварительному гидрированию (таблица 2).

Таблица 2. Характеристики промышленных процессов экстракции углей растворителями

Процесс	Разработчик	Тип реактора	Температура(°С)	Давление (МПа)	Время контакта (ч)
Consol Synthetic Fuel (CSF)	Conoco	Проточный реактор с мешалкой	400	1,03-3,10	< 1
Solvent-Refined Coal (SRC)	Pittsburgh and Midway Mining Co.	Реактор со струйным слоем	450	6,89-10,34	< 1
Solvent-Refined Lignite (SRL)	University of North Dakota	Реактор со струйным слоем	370-480	6,89-20,68	1,4
Costeam	ERDA	Проточный реактор с мешалкой	375-450	13,79-27,58	1-2
Exxon Donor Solvent (EDS)	Exxon Research and Engineering Co.	Реактор со струйным слоем	425-480	10,34-13,79	0,25-2,00

В каждой из этих концепций в качестве рециркулируемого растворителя успешно используются дистилляты технологических «угольных» жидкостей, которые непрерывно регенерируются в ходе процесса. Экстракция растворителем может также проводиться и в более мягких условиях, но при этом образующиеся продукты часто представляют собой твердые вещества с высоким содержанием азота или тяжелые жидкости с низким содержанием легких фракций и газов [16]. Более жесткие условия экстракции, как правило, повышают эффективность удаления серы и

азота с получением «более легких» жидких продуктов, которые лучше поддаются последующей переработке [3].

Эффективность процессов экстракции сильно зависит от характеристик исходного угольного сырья (чем выше отношение Н/С в угле, тем лучше), а также от свойств используемого водорододonorного растворителя; в частности, гидроароматические растворители (такие как тетралин или 9,10-дигидроантрацен), легче отдающие водород углю, здесь более предпочтительны. Относительно новым аспектом экстракционных технологий ожижения углей является использование в них в качестве технологического «растворителя» битума и/или тяжелых нефтей. Такие технологии фактически представляют собой совместную переработку угля с разнообразным сырьем на нефтяной основе (например, тяжелыми маслами), и в последнее время эти процессы привлекают все большее внимание. Является ли подобный вариант совместной обработки средством получения большего количества жидкости, или уголь здесь должен выступать в качестве поглотителя металлов и азотных соединений нефтяного сырья, – все это зависит от условий процесса.

Другая категория процессов ожижения основана на концепции *непрямого* (или *косвенного*) *ожижения* угля (рисунок 4). Непрямое ожижение угля (метод ICL) включает двухступенчатую операцию его конверсии, в ходе которой уголь сначала газифицируется (обычно путем реакции с паром и кислородом) при умеренном давлении и температурах, превышающих 800°C, с образованием так называемого синтез-газа, состоящего в основном из смеси монооксида углерода и водорода по реакции:



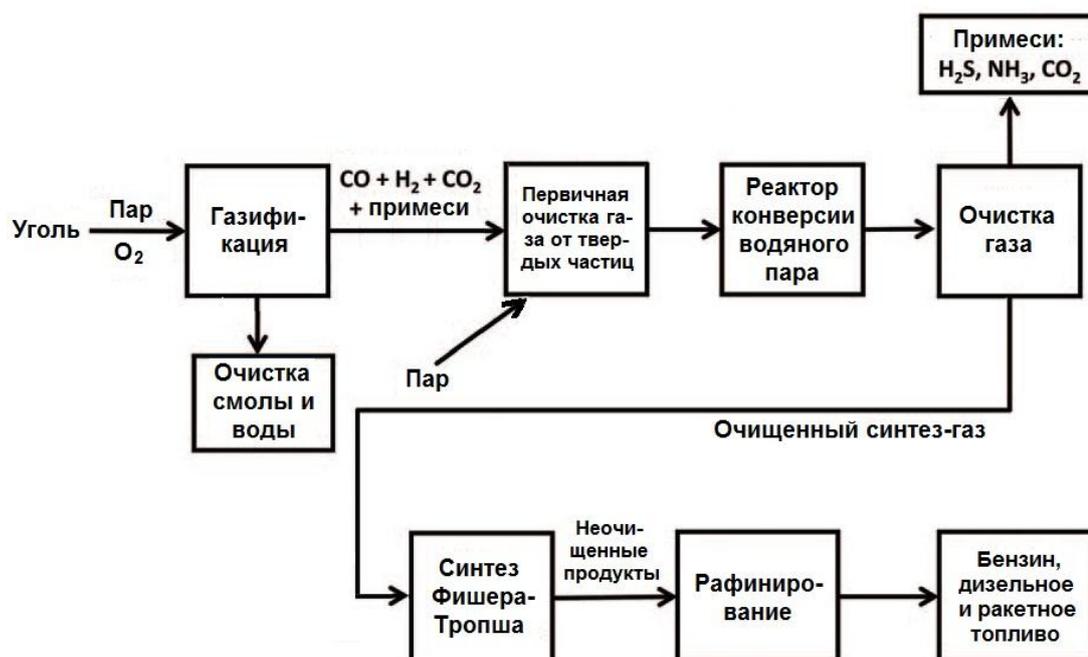
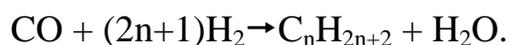


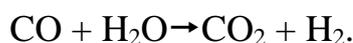
Рисунок 4. Блок-схема процессов непрямого ожижения углей (ICL) [5].

Затем газовый поток очищается (для удаления серы, азота и любых твердых частиц), его состав модифицируют, чтобы получить требуемое соотношение H_2 и CO , после чего он на стадии синтеза Фишера-Тропша каталитически превращается в смесь жидких углеводородных продуктов (бензина, дизельного и реактивного топлива) по реакции [3, 5, 7, 13, 17 – 20]:



В ходе этой стадии образуются в основном алифатические соединения с низкой и средней температурой кипения; настоящие коммерческие цели здесь сосредоточены на подборе условий процесса, которые приводят к формированию углеводородов линейного строения. Этому процессу должно способствовать высокое давление и относительно низкая температура реакции. На практике реакцию Фишера-Тропша проводят при температурах $200\text{--}350^\circ\text{C}$ и давлениях $\sim 0,5\text{--}27,6$ МПа; соотношение H_2/CO обычно составляет $\sim 2,2\text{--}2,5:1$. Поскольку для стадии производства углеводородных жидкостей может потребоваться до трех объемов H_2 , желаемый уровень

водорода может быть достигнут путем дополнительного превращения синтез-газа по реакции конверсии водяного пара:



Технологии непрямого ожижения угля с получением углеводородов по методу Фишера-Тропша к настоящему времени в промышленном масштабе реализованы только в ЮАР компанией South African Coal, Oil & Gas Corp. [Suid-Afrikaanse Steenkool-, Olie- en Gasmaatskappy Ltd. (SASOL)]. Первый завод SASOL I был запущен в 1955 году с проектной мощностью ок. 800 м³ синтез-газа/день. Затем были введены в эксплуатацию еще два завода: SASOL II в 1980 году и SASOL III в 1982 году. Мощность каждого из них составляет ок. 8000 м³ синтез-газа/день. В 1998 и 1999 годах старые реакторы Фишера-Тропша на предприятиях SASOL II и SASOL III были заменены на реакторы SASOL Advanced Synthol; в результате этого и других технологических усовершенствований мощность данных заводов увеличилась примерно на 20% при одновременном снижении эксплуатационных расходов [20]. В последние годы ведется также строительство нескольких крупных предприятий по непрямому ожижению угля в КНР производительностью от 1 до 4 млн. т угля/год [19].

Следует отметить, что и сам синтез-газ является высококалорийным газообразным энергетическим топливом, который может использоваться в качестве энергетического сырья, как в самой технологии непрямого ожижения угля, так и для других применений [3, 5, 7, 13, 17–19]. Помимо энергетических целей, синтез-газ из угля можно также использовать и для производства различных химических продуктов, включая аммиак, а также (используя реакции оксосинтеза) метанол, диметиловый эфир, уксусный ангидрид и другие оксигенаты [3, 18, 20]. Хотя все топлива и химические вещества, получаемые методом ICL, являются по своей природе чистыми продуктами, практически не содержащими азот, серу, а также примесей

тяжелых металлов и ароматических соединений, и при этом сама технология характеризуется относительно небольшими выбросами вредных веществ, метод ICL представляет собой довольно сложную многоступенчатую технологию, использующую огромное количество пара для превращения угля в синтез-газ, что требует значительных затрат энергии [7].

Однако уголь может также реагировать с водородом напрямую с разрывом С-С-связей и удалением гетероатомов (О, N и S) в присутствии различных каталитических добавок (соединений железа, молибдена, цинка и других металлов); такие технологии раньше назывались *гидрированием углей*, а сейчас, с учетом того, что эти процессы в большинстве своем осуществляют в присутствии органических растворителей (доноров водорода) и катализаторов, их чаще объединяют под терминами *прямое ожижение* или *каталитическое прямое ожижение углей* [2, 3, 5–7, 21–22]. Эта категория процессов (или метод DCL) использует, как правило, концепцию каталитического ожижения, в которой подходящий катализатор способствует присоединению водорода к углю. Характеристики некоторых промышленных каталитических процессов прямого ожижения углей приведены в таблице 3.

Таблица 3. Характеристики промышленных процессов прямого ожижения углей [3]

Процесс	Разработчик	Реактор	Катализатор	Температура (°C)	Давление (МПа)
<i>а) Процессы каталитического ожижения</i>					
-Coal	Hydrocarbon Research, Inc.	Реактор с кипящим слоем	Co-Mo/Al ₂ O ₃	450	15,51-20,68
Synthoil	ERDA	Реактор с неподвижным слоем	Co-Mo/Al ₂ O ₃	450	13,79-27,58
CCL	Gulf	Реактор с неподвижным	Co-Mo/Al ₂ O ₃	400	13,79

слоем					
Реактор с					
Multistage	Lumus	расширенным	Co-Mo/Al ₂ O ₃	400-430	6,89
слоем					
<i>(б) Процессы каталитического гидрирования</i>					
Реактор со					
Bergius	Bergius	струйным	Оксид железа	480	20,68-68,95
слоем					
Реактор с					
Университет Юта	Университет Юта	увлеченным	ZnCl ₂ , SnCl ₂	500-550	10,34-17,24
слоем					
Реактор с					
Schroeder	Schroeder	увлеченным	(NH ₄) ₂ MoO ₄	500	13,79
слоем					
Жидкофазный					
Zinc Chloride	Сопосо	процесс	ZnCl ₂	360-440	10,34-24,13

Такие процессы обычно требуют жидкой среды с распределенным катализатором, но могут также проводиться в реакторе с неподвижным слоем. Они протекают при температурах 400–500°С и давлениях ~ 7–27 МПа [21–24]. Кроме того, в ряде схем катализатор диспергируется на поверхности угля, после чего комбинированная система уголь-катализатор может быть введена в реакционную зону. Указанные процессы можно также рассматривать как процессы термического растворения углей или их экстракции растворителями в присутствии катализаторов. При этом в некоторых вариантах технологии прямого ожижения отсутствует необходимость добавления к реагирующей системе растворителя-донора водорода (и последующей стадии его регидрирования), но сохраняется потребность в достаточном количестве расходуемого молекулярного водорода. Подобные процессы, в которых уголь и катализатор находятся в тесном контакте в присутствии газообразного водорода, но в отсутствие водорододонорного растворителя, иногда называют твердо-газовой

каталитической гидрокарбонизацией или *сухим гидрированием* угля. Их основными особенностями являются: (1) быстрый нагрев до температур порядка 450 – 600°C, (2) короткое время пребывания и (3) охлаждение выходящего потока реактора. Вместо использования системы подачи суспензии, уголь здесь увлекается быстро движущимся потоком водорода и находится в реакционной зоне обычно в течение менее 20 с при 500°C и 13,79 МПа [3].

Ключевые стадии процессов DCL изображены на рисунке 5. Образующиеся в DCL жидкости обладают гораздо более высоким качеством, по сравнению с жидкими продуктами пиролиза угля, и в ряде случаев могут быть использованы без дальнейшей обработки, как при производстве электроэнергии, так и в различных химических процессах в качестве синтетической «нефти» для получения моторных топлив и ценных химических соединений. Однако, учитывая жесткие требования по содержанию серы, фактических смол, ароматических соединений, а также другие показатели бензина, реактивных и дизельных топлив, в DCL-процессах за одну стадию, как правило, практически невозможно конвертировать уголь в товарные виды жидкого топлива. Как и в случае синтеза Фишера-Тропша, для производства такого рода продукции требуется дополнительная доочистка (гидрообработка) получаемых углеводородных фракций. Поэтому в большинстве современных технологических схем процессов прямого ожижения применяется многостадийная (2-х или даже 3-х-стадийная) последовательная обработка жидких фракций, выделяемых из продуктов превращения угля, прежде чем они могут быть использованы в качестве товарных моторных топлив или сырья для производства ценных химических соединений.



Рисунок 5. Ключевые стадии процессов прямого ожижения угля (DCL).

Согласно оценкам Международного энергетического агентства (IEA), в настоящее время процессы получения жидких продуктов из угля могут составить конкуренцию процессам нефтепереработки лишь при цене выше 40 – 50 USD за баррель нефти [1]. С целью успешного соперничества с нефтеперерабатывающими предприятиями компании Headwaters Inc. и Axens недавно организовали стратегический альянс для обеспечения единого источника решения по производству синтетического топлива путем прямого ожижения угля (DCL), как в виде отдельной технологии, так и в сочетании ее с переработкой тяжелых нефтяных остатков или биомассы [25]. Обе компании объединили свои технологии и лицензионную деятельность для осуществления проектов по превращению угля в жидкие продукты (coal-to-liquids– CTL) в различных странах мира. Компании используют два подхода к превращению угля в синтетическое жидкое топливо: прямое ожижение угля и гидрибный процесс, сочетающий преимущества прямой (DCL) и непрямой (ICL) технологии получения жидких продуктов. Сравнительные показатели различных вариантов технологий ожижения угля представлены в таблице 4.

Таблица 4. Сравнение различных технологических конфигураций процессов ожижения угля [25]

Показатели	Процессы			
	DCL	ICL с рисайклом	ICL за один проход	Гибридный DCL/ICL
Расход угля (т/день на сухое топливо)	23,027	29,307	34,450	23,146
Продукты (баррель/день):				
Дизельное топливо	45,812	47,687	47,687	46,750
Нафта	18,863	22,313	22,313	20,591
Сжиженный нефтяной газ	5,325	0	0	2,660
Сумма	70,000	70,000	70,000	70,000
Производство электроэнергии (МВт)	0	399	1,139	45
Термическая эффективность, (%)	60,1	48,4	47,4	58,7
Выход продуктов (баррелей на 1 т сухого угля)	3,04	2,39	2,03	3,02
Заводское производство CO ₂ (кг CO ₂ /1 баррель продукта)*	434	706	894	458

* Приблизительно 80% CO₂ в концентрированной форме может быть уловлено и утилизировано.

В процессе DCL получают специфицированное дизельное топливо и высокооктановую нефту, тогда как гибридный процесс DCL/ICL позволяет производить бензин премиум-класса и дизельное топливо с минимальной степенью очистки. Опираясь на многолетний опыт работы с DCL и базу данных по широкому спектру углей, обе компании продолжали в последнее время совершенствовать свои технологии, увеличивая выход жидких углеводородов, повышать энергоэффективность, снижать производственные затраты и уменьшать вредное воздействие на окружающую среду (выбросы CO₂ и сточные воды) [25].

В последние годы достигнуты значительные успехи в повышении выхода жидких углеводородов при ожижении углей методом DCL (до ~ 4 баррелей на тонну угля) [22]. Тем не менее, при текущих ценах на нефть технологиям прямого ожижения угля очень сложно конкурировать на мировом рынке с предприятиями нефтепереработки. Экономическая конкурентоспособность процесса прямого ожижения угля во многом зависит от издержек производства, которые включают в основном затраты на сырье, эксплуатационные расходы и капитальные вложения, причем определяющим фактором стоимости рассматриваемого производства являются именно затраты на капиталовложения [26]. Вместе с тем, экономические расчеты группы корейских исследователей для предприятий по ожижению угля (с производительностью по жидким продуктам ~ 50 000 баррелей в день) показывают [27], что первоначальные инвестиционные затраты для запуска ICL-процесса на 25% выше, чем это имеет место в случае DCL-процесса, тогда как первоначальная стоимость гибридной DCL/ICL-технологии всего лишь на 3% выше, по сравнению с DCL-процессом. Значения NPV (чистой приведенной стоимости, характеризующей общую прибыль инвестора) оказались положительными для всех трех исследованных процессов и составили 4,720 млн. долл. США, 3,811 млн. долл. США и 4,255 млн. долл. США соответственно для DCL-, ICL- и DCL/ICL-технологий, что подразумевает их экономическую эффективность. Рассчитанные показатели IRR (внутренней нормы рентабельности) для DCL-, ICL- и DCL/ICL-процессов оценены в размере соответственно 22,26%, 18,43% и 20,90%, а соответствующие сроки их окупаемости составили 3,3 года, 4,2 года и 3,6 года [27]. Таким образом, с экономической точки зрения процессы прямого ожижения угля можно рассматривать как достаточно перспективные и рентабельные технологии глубокой переработки угольного сырья.

Термическая эффективность различных способов ожижения углей показана в таблице 5 [24]. Основное преимущество процессов DCL и

экстракции растворителями над процессами непрямого ожижения углей заключается в более высоком термическом КПД (эффективность $\geq 60\%$), что, в свою очередь, означает более низкий выход CO_2 в ходе реакции и соответственно меньшие выбросы парниковых газов. Обычно это объясняется более мягкими условиями осуществления процессов прямой конверсии и экстракции [20, 28].

Таблица 5. Термическая эффективность различных промышленных технологий ожижения углей [18]

Способ ожижения	Процесс	Термическая эффективность (%)	
		общая	по жидким продуктам
Экстракция растворителем	SRC II	77	56
	CSF	64	50
Каталитическое прямое ожижение (DCL)	Synthoil	68	65
	H-Coal	60	55
Непрямое ожижение (ICL) (синтез Фишера-Тропша)	Sasol I	31	22
	Sasol II	35	32

Однако следует соблюдать осторожность при проведении таких сравнений, так как эффективность прямого ожижения относится к частично или не полностью очищенным продуктам, в отличие от аналогичных показателей для непрямого пути переработки [5]. Также необходимо иметь в виду, что жидкие продукты процессов DCL обычно имеют соотношение Н/С порядка 1,2:1, тогда как соотношение Н/С для процессов ICL на основе синтеза Фишера-Тропша составляет порядка 2:1 [24]. Тем не менее, перспективность промышленной реализации процессов прямого ожижения угля вполне очевидна. И подтверждением этому является успешная эксплуатация в течение уже более 10 лет демонстрационной установки Shenhua Group в г. Ордос (Внутренняя Монголия, КНР) мощностью примерно 1 млн. т угля/год с получением до 180 тыс. т «угольного масла» в год [29, 30]; гидрогенизационная переработка угля здесь осуществляется с

использованием двух последовательных реакторов при 455°C и давлении 17,0 МПа в присутствии катализатора FeOОН с добавками серы в мольном соотношении S/Fe = 2 [30]. Эффективность процессов прямого ожижения угля может быть значительно улучшена при совместной гидрообработке углей и отходов переработки биомассы или полимеров; такие технологии активно разрабатываются компаниями Frontier Applied Sciences, Nippon Steel Chemical Co. и Synfuels China [31]. В целом Китайскую народную республику сегодня можно относить к одним из лидеров в отрасли глубокой переработки угля и углехимии. Согласно «Статистическому обзору мировой энергетики ВР 2019» [32] мировая добыча угля в 2018 году выросла на 4,3%, что значительно выше 10-летнего среднего показателя в 1,3%. Причем рост производства был сосредоточен в Азиатско-Тихоокеанском регионе (163 миллион тонн нефтяного эквивалента) и на Китай приходится половина мирового роста. Из-за отсутствия достаточных запасов газа и нефти на уголь приходится около 92,6% валовых запасов эксплуатируемых ископаемых энергетических ресурсов в Китае. В конечном итоге именно торговый баланс как решающий фактор заставляет Китай превращать уголь в энергетические продукты, такие как чистые жидкие топлива (CTL) и синтетический природный газ (SNG). К основным исследовательским институтам в направлении углехимии Китая относится Институт химии угля (ICC) - это высокотехнологичный институт исследований и разработок, связанный с Академией наук Китая (CAS). Среди публикаций авторов периодического журнала института, наряду с изучением свойств получаемого сырья при глубокой переработке углей, имеется большое количество работ, направленное на исследование процессов переработки углей. При этом в Китае резко развивается процесс глубокой переработки угля, в основном, низкого класса в жидкости, которая может заменить нефтяные дистиллятные топлива и повысить эффективность использования угля. При этом предпочтение отдаётся технологиям DCL, так как при добавлении донора

водорода при сжижении угля достигается высокое качество жидкого топлива, а также химических веществ, при высокой термической эффективности 65 – 70% [16, 33].

Одним из главных препятствий широкого использования технологии прямого гидрирования углей в промышленной практике является отсутствие необходимых ресурсов водородного сырья вблизи мест добычи и переработки ископаемых твердых топлив. Производство водорода для этих целей методом электролиза или в ходе переработки природного газа или нефти в угольных регионах нереально в связи с неоправданно высокими затратами энергии и отсутствия крупных предприятий по переработке нефти и газа вблизи районов эксплуатации угольных месторождений. Экономически более целесообразным в данном случае представляется получение водорода и других восстанавливающих агентов (синтез-газа, CO) путем газификации низкосортных углей водяным паром и/или паро-углекислотной смесью. Эта технология достаточно хорошо отработана и широко используется в процессах глубокой переработки твердых, жидких и газообразных топлив во многих странах мира, включая Россию [34–37]. Более того, получаемый в процессе паровой газификации углей синтез-газ (смесь CO и H₂) может применяться не только для производства водорода, но может использоваться еще и как химическое сырье для получения углеводородов (синтез Фишера-Тропша) и различных оксигенатов (оксосинтез), а также как сырье для производства тепла и электроэнергии в энергоблоках с внутрицикловой газификацией [38].

Анализ основных способов термохимической обработки: 1) *пиролиза*, 2) *экстракции растворителем (термического растворения)*, 3) *каталитического прямого ожижения (DCL)* и 4) *непрямого ожижения (ICL)* позволил сделать вывод о целесообразности исследования в направлении применения углей Кузбасса в процессах прямого ожижения. Метод *прямого ожижения* угля (DCL) использует, как правило, концепцию каталитического

ожижения, в которой подходящий катализатор способствует насыщению структуры угля водородом. Это реализуется путем добавления водорода в угольное сырье при высоких температурах (400 – 500°C) и давлениях (7 – 27 МПа), что позволяет избежать необходимости промежуточной стадии конверсии углерода в газообразные продукты, присутствующей в технологии ICL. Образующиеся в DCL жидкости обладают гораздо более высоким качеством, по сравнению с жидкими продуктами пиролиза угля и в ряде случаев могут быть использованы без дальнейшей обработки, как при производстве электроэнергии, так и в различных химических процессах в качестве синтетической «нефти» для получения моторных топлив и ценных химических соединений. С целью интенсификации реакций гидрирования и обеспечения менее жестких условий конверсии угля процессы прямого ожижения, как и процессы термического растворения, часто проводят в присутствии водорододонорных растворителей. Термическая эффективность DCL-процессов (КПД $\geq 60\%$) превосходит термическую эффективность процессов непрямого ожижения угля; однако жидкие фракции, выделяемые в DCL процессах из продуктов превращения углей, требуют, как правило, дополнительной очистки от примесей серы, азота или ароматических соединений, прежде чем они могут быть использованы в качестве товарных моторных топлив или сырья для производства ценных химических соединений. Анализ технологий в мире показывает практическую реализуемость и перспективность промышленного применения технологий прямого ожижения углей. Стоит отметить, что в представленных работах и технологиях отмечается особая важность водорода в процессах ожижения углей. Помимо этого, во всех технологиях прямого ожижения угля важную роль играют характеристики ожижаемого угольного сырья, в частности ранг угля (степень углефикации), его петрографический состав и содержащиеся в нем неорганические компоненты [20, 39]. В том числе одной из характеристик угольного сырья, влияющих на увеличение выхода жидких

продуктов, является отношение Н/С в составе органической массы угля (ОМУ), которое для углей в вышеперечисленных примерах не превышает единицы.

1.2. Обзор технологий и сырьевой базы для DCL-процессов в России.

В России история исследований по созданию технологий переработки твёрдых полезных ископаемых в продукты топливного и химического назначения насчитывает порядка 100 лет [40]. За это время было реализованы химико-технологические исследования, показавшие перспективы использования углей с высоким содержанием водорода в органической массе в качестве сырья для химической, нефте- и газохимической отраслей [40, 41]. Кроме традиционных добываемых углей (антрациты, каменные угли и бурые угли) в Кузбассе присутствуют угли сапропелевой породы. Подобные угли являются результатом трансформации в анаэробных условиях озёр и мелководья морей органической массы планктона, спор и пыльцы растений, что явилось следствием формирования особенности этих углей – высокое содержание водорода до 12% и высокий выход летучих веществ (50–60%) [42]. Исследования показали [43], что такое сочетание свойств сапропелевого вещества при залегании на глубине нескольких километров при температуре 100–150 °С обеспечивает содержание значительного количества липидного материала (10–20%): масел, угольных жидкостей, из которых могут образовываться углеводороды, входящие в состав нефти. Поэтому угли сапропеливой породы уже длительное время привлекают внимание исследователей [40]. Так, на территории Кузнецкого угольного бассейна известны запасы Барзасского сапромиксита суммарные, запасы которых насчитывают порядка 207 млн. тонн [44]. Крупномасштабные исследования привели к созданию в 1931 году двух полузаводских установок для полукоксования сапромикситов (одна в Москве, вторая в Кемерово) [45]. При перегонке сапромикситов при температурах 500–550 °С было получено до 40% смолы и 20% надсмольной воды, что давало выход 103 кг бензина и 45

кг керосина с 1 тонны сапромиксита [46]. На основе полупромышленных экспериментов было принято решение о создании завода по ожижению углей мощностью 100 тыс. тонн угля в год, по производству моторных топлив – бензина и керосина. Однако, в этот временной период были открыты крупные месторождения нефти и развивалось активное применение углей в энергетике, что в совокупности с репрессиями и необходимостью перепрофилирования завода в годы Великой Отечественной войны привело к полной ликвидации углеперегонного завода [40, 45]. С учетом ограниченности запасов нефти, описанной ранее, и увеличения расходов на её добычу, в последние годы отмечается возобновление исследований по использованию горючих сланцев и низкосортных углей для получения жидких продуктов, по своему составу сопоставимыми с нефтяными. Так, научным коллективом под руководством А.Л. Лapidуса выполнены исследования состава и свойств горючих сланцев различных месторождений [47]. Отмечено, что жидкие сланцевые масла и газ различной калорийности являются целевыми для технологий, основанных на полукоксовании и коксовании горючих сланцев разработанных в России. В обзоре [48] представлены технологические подходы для комплексной переработки сланцев Волжского бассейна, направленные на получение из них продуктов, наиболее востребованных высокотехнологичными отраслями промышленности. Горючие сланцы характеризуются высоким содержанием водорода в органической массе, при этом их состав и свойства существенно отличаются в зависимости от месторождения, а также к негативным признакам следует относить значительное содержание осадочных пород и повышенное содержание серы (до 8 – 11%). При этом стоит отметить, что имеется большое количество исследовательских работ, которые посвящены определению влияния состава минеральной части углей на их использование в процессах ожижения [49 – 61], так как в некоторых случаях минералы могут оказывать благотворное влияние на ожижение угля. Помимо горючих

сланцев среди твердых полезных ископаемых повышенным содержанием водорода в составе ОМУ отличаются молодые угли. Зрелость угля обычно определяется его классом или рангом; последний, в свою очередь, тесно связан с его элементным составом, который на графике Ван Кревелена выражается в виде зависимостей атомных отношений Н/С и О/С (рисунок 6) [62,63].

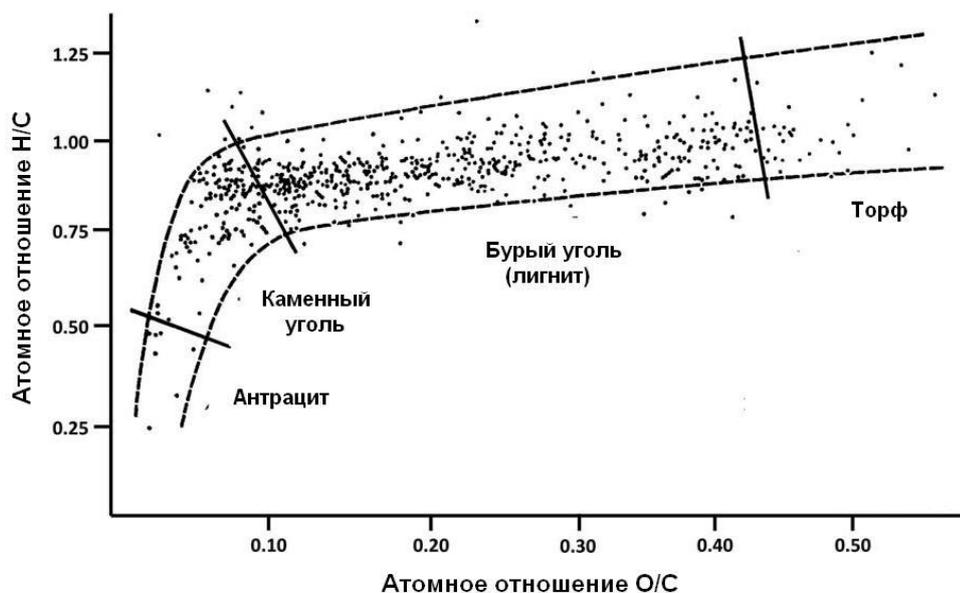


Рисунок 6. Диаграмма Ван Кревелена, отражающая взаимосвязь степени зрелости угля и его элементного состава [62].

Как видно из рисунка 6, по мере повышения степени углефикации, относительная концентрация углерода в углях возрастает, в то время как относительная доля водорода падает; так, если в бурых углях содержится ~ 70 масс.% С и около 8 масс.% Н, то в антраците их содержание углерода возрастает до > 92 масс.%, а водорода падает до < 3 масс.% [6]. В работах [1, 64, 65] представлены типичные зависимости степени превращения углей, а также выходов жидких и твердых продуктов, от состава угольного сырья. Отмечается, что если содержание углерода изменяется в диапазоне 65 – 87%, то отмечается сравнительно небольшой выход твердого органического остатка (т.е. степень конверсии в жидкие продукты довольно высокая). Максимальный выход дистиллируемых жидкостей наблюдается при

содержании углерода $\sim 80 - 85\%$, что соответствует битуминозным (каменным) углям [6, 20]. В то же время около 41% органического вещества битуминозного угля при ожигении не обладает заметной реакционной способностью, тогда как для лигнита количество инертного органического вещества составляет лишь 26% [6]. Когда содержание углерода превышает 90% (как это имеет место в случае антрацитов), то выход жидкостей вновь резко снижается. Поэтому антрацитовый уголь неэкономично использовать в качестве сырья для процесса DCL. В связи с этим интересы исследователей в последние годы преимущественно направлены на изучение методов использования в процессах ожигения углей низкой степени метаморфизма.

Сегодня значительное внимание отечественных исследователей в области совершенствования технологий переработки углей уделяется также повышению производительности процессов получения жидких продуктов. Поэтому существует большой перечень исследовательских работ в направлении термokatалитических превращений ископаемых твердых топлив [1, 22, 23, 66 – 75]. Исследователи из Института химии и химической технологии СО РАН (Б.Н. Кузнецов, В.И. Шарыпов и др.) отмечают, что по затратам угля на производство 1 тонны жидкого продукта и энергетическому КПД процесса технологии прямого ожигения угля наиболее привлекательны в реализации по сравнению с другими способами переработки углей в синтетические топлива. К настоящему времени разработано более 30 технологических схем прямого ожигения углей, которые прошли отработку на демонстрационных установках, однако уступающие по своей эффективности процессам производства аналогичных продуктов из нефти [70 – 73]. В работе исследователей института в качестве сырья для переработки выбраны угли низкой и средней степени метаморфизма Канско-Ачинского угольного бассейна: бурые угли, и каменные угли марки «Д» и «Г» с атомным отношением Н/С 0,75–0,85. Для выбранных углей показано влияние использования железорудных катализаторов, прошедших предварительную

механическую активацию, что увеличивает их каталитическую активность [74]. В результате исследований авторами были предложены технологии получения синтетических топлив из бурых Канско-Ачинских углей в процессах автотермического пиролиза, авторы выделяют одним из актуальных направлений переработку угольного сырья совместно с различными органическими отходами (нефтяные остатки и отходы синтетических полимеров) [76]. При этом авторы сопоставляют результаты термопревращения бурых углей и барзасских сапромикситов в среде остатков дистилляции нефти [77, 78]. Показано, что по некоторым жидким продуктам выходы в 7 раз больше при термической переработки барзасских сапромикситов по сравнению с бурыми углями. Авторами установлена оптимальная температура переработки барзасского сапромиксита для наибольшего выхода жидких продуктов, которая составляет около 450°C. При этом в работах авторов [77, 78] не показана связь температуры процесса и выходов твердых, жидких и газообразных продуктов термической обработки углей, в том числе и для барзасских сапромикситов. Стоит отметить, что в [40] также приведено сопоставление выхода смол при термообработке барзасских сапромикситов и бурых углей, которое показывает что при аналогичных условиях эксперимента выходы смол у барзасских сапромикситов в 2,5 –3,0 раза выше, чем у гумусового Канско-Ачинского угля, и приведена зависимость выхода продуктов пиролиза барзасских углей от температуры процесса, однако выбранная область температур термообработки 500–900°C выше области оптимальной температуры переработки барзасский углей отмеченной выше. Однако при подобных сопоставлениях необходимо учитывать отличия в характере превращения угольного вещества, которая вызывает различия и в составе конечного продукта. Систематические сравнения свойств различных типов барзасских углей и углей низкой степени метаморфизма до сих пор не проводились. Определение причин, повышающих ценные качества

барзасских углей, определение признаков этих качеств будут способствовать рационализации их использование в практике. Также, среди имеющейся в свободном доступе литературе, автору диссертации не удалось обнаружить информацию о влиянии давления (барических условий) на выходы продуктов ожигения барзасских углей. В работах по сопоставлению результатов термообработки бурых углей и барзасских сапромикситов не содержится информация по механизмам и стадиям их термических превращений. В том числе нет результатов исследований по качественным изменениям составов продуктов термообработки барзасских углей, и все зависимости выхода продуктов от температуры процесса пиролиза сапромиксита, как в [40], представлены только для доли органической массы угля в продуктах.

Перспективность переработки в топливные и химические продукты барзасских сапромикситов и горючих сланцев Дмитриевского месторождения Барзасского горно-экономического района неоднократно отмечалась в ряде работ Патракова Ю.Ф. и других сотрудников Сибирского отделения РАН [79–83]. Для сланцев Барзасского месторождения в рамках проекта «Научное обоснование концепции комплексного освоения месторождений высокозольных твердых горючих ископаемых на принципах кластерного подхода (на примере месторождений сапропелитовых углей и горючих сланцев Кузбасса)» была разработана модель углеэнергетического кластера с получением полукокса, смолы, топливного газа, тепловой и электрической энергии [84–86]. Важным фактором, ограничивающим широкое применение барзасских сапромикситов в промышленности, являются на сегодняшний день горно-геологические условия их залегания (рисунок 7) [87].

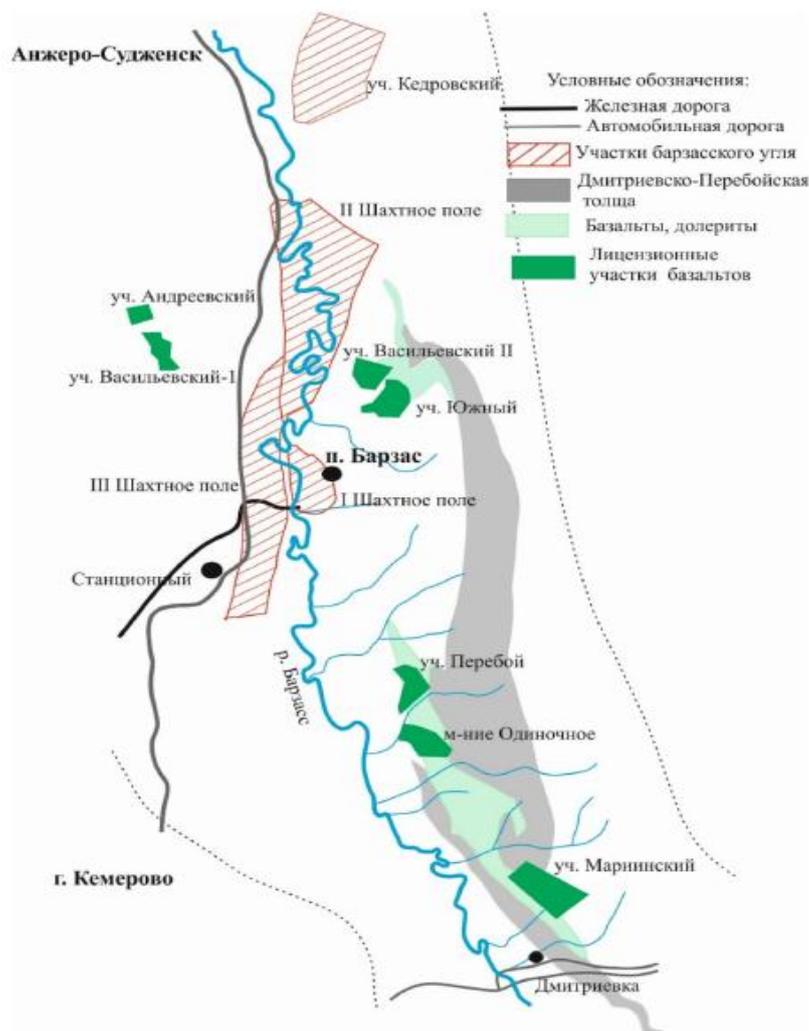


Рисунок 7. Схема Барзасского месторождения [87]

Запасы барзасских сапромикситов, сосредоточенные на трех наиболее детально изученных участках (I, II и III шахтные поля), числятся на государственном балансе в объеме 30,9 млн. т. Горно-геологические условия разведанных запасов позволяют отрабатывать их только подземным способом ввиду расположения основных запасов этих месторождений под поселком (I шахтное поле) и рекой Барзас (II шахтное поле) [88]. Кроме сапромикситов, на территории этого горно-экономического района присутствуют также горючие сланцы Дмитриевского месторождения, условия разработки которых можно охарактеризовать как благоприятные [87]. Возможному освоению данного месторождения может способствовать усиление тенденции сокращения численности населения п. Барзас, которая

наблюдается с 1960 года и по результатам Всероссийской переписи населения в 2010 году составляет 2111 человек [89]. Вместе с тем, развитие технологий извлечения полезных ископаемых в нетрадиционных горно-геологических условиях [40, 90 – 94], сокращение численности населения, прогнозируемый дефицит продуктов из углеводородного сырья в совокупности с планами развития углехимических кластеров, отмеченных в программе развития угольной отрасли РФ до 2035 года и в программе развития Кемеровской области - Кузбасса в перспективе ближайших 10 – 15 лет может способствовать началу разработки месторождения барзасских сапромикситов. При этом трудности добычи и неочевидные перспективы разработки месторождения указанные выше способствовали падению интереса у исследователей для изучения поведения барзасских сапромикситов в процессах термического воздействия на них с целью ожижения. Доступные в открытой печати литературные данные по химико-технологическому исследованию углей Барзасского месторождения датируются публикациями в период с 30-го по 80-го десятилетия прошлого столетия [95]. Затем работы по Барзасскому геолого-экономическому району велись преимущественно для горючих сланцев Дмитриевского месторождения. На сегодняшний день, несмотря на широкий спектр исследований и технологий переработки углей низкой степени метаморфизма, отсутствуют обоснованные технологии для ожижения именно сапропелей Барзасского месторождения. Процесс переноса отработанных технологий по ожижению углей низкой степени метаморфизма и горючих сланцев на сырьё Барзасского месторождения сложен ввиду отличий по составу и свойствам. Поэтому исследования, направленные на установление основных физико-химических закономерностей термических превращений Барзасского сапропелевого угля в процессах его прямого ожижения, актуальны для разработки теоретических основ в развитии углехимического кластера на территории Кузбасса. Опыт работы завода по ожижению

кузбасских углей в 1930-е годы [46, 95] позволил выявить ограничения в работе промышленных установок, связанные с повышенной склонностью барзасских углей к спеканию. Но в исследовании процесса полукоксования на установке с твёрдым теплоносителем, проводимые коллективом ЭНИНа по руководством академика Э.П. Волкова на уровне патента [96] показана возможность полностью избавиться от слипания частиц в реакторе при переработке такого сырья как барзасский сапромиксит. Поэтому необходимость проведения более глубоких исследований поведения вещества сапропелей в процессах их термической переработки, в том числе обоснование параметров и стадий процесса их переработки в химические продукты является актуальной.

Глава 2. Материалы и методы исследований

2.1. Характеристики исследуемых типов углей

На территории Кемеровской области (Кузбасса) имеется большое количество различных полезных ископаемых, но главным из них является уголь. В частности, территория Кузбасса включает Кузнецкий каменноугольный бассейн и западную часть Канско-Ачинского бурогоугольного бассейна [97]. Уголь представляет собой сложную гетерогенную пористую «органическую породу», содержащую некоторые неорганические включения. Общепринято [2], что органическое угольное вещество сформировалось из первичных растительных остатков. На первой, в основном биохимической стадии, из этих остатков образовался торф, который на более поздней геохимической стадии под влиянием геологических процессов (давления и температуры), происходящих в более глубоких слоях земной коры под вышележащими неорганическими осадочными породами, подвергался углефикации в течение нескольких сотен миллионов лет. Образовавшаяся таким образом органическая осадочная порода состоит из окаменелых растительных остатков (мацералов) и неорганических минерализованных включений. Кузбасские угли уникальны по своему качеству и представлены практически всеми технологическими марками и группами – от бурых углей до антрацитов. Такое разнообразие угольного вещества способствовало созданию в Федеральном исследовательском центре угля и углехимии СО РАН (ФИЦ УУХ СО РАН) «Банка углей Кузбасса». Цель создания банка углей – проведение глубоких систематических научных исследований образцов углей, добываемых на территории Кузнецкого угольного бассейна. На сегодняшний день в банке насчитывается более 100 образцов. Среди этих образцов есть топлива, относящихся к коксующимся углям, но преобладают энергетические марки, которые используются в качестве сырья для производства тепловой и

электрической энергии. Стоит отметить, что развитию марочного разнообразия углей способствовали эволюция флоры и фауны, а так же геотектонические характеристики соответствующего периода углеобразования [98]. Однако не все угли по своим физико-химическим свойствам и технологическим показателям подходят для эффективного получения энергетической продукции, хотя подобное угольное сырьё может быть использовано в процессах термической переработки с получением продуктов топливного и химического назначения, описанных в предыдущей главе. Анализ литературных данных [23, 34, 99] показывает, что для эффективного осуществления процесса термической переработки в жидкие продукты наиболее целесообразно применять угли, содержащие 65–85% углерода, $\geq 5\%$ водорода (массовое соотношение C/H не выше 16–17), $\geq 30\%$ летучих веществ в пересчете на органическую массу при содержании золы не более 5,5% для каменных и $\leq 10\%$ для бурых углей (если зольность превышает указанные значения, то уголь следует обогащать) и при содержании фюзенизированных микрокомпонентов до 15% и влажности до 12%. Среди углей, встречающихся в пределах Кузнецкого угольного бассейна, вышеперечисленным требованиям соответствуют следующие виды низкометаморфизованных твердых топлив: 1) барзасские сапромикситы (известны 3 основных вида); 2) бурые угли Итатского месторождения, а также 3) длиннопламенные и газовые каменные угли из месторождений Беловского и Ленинск-Кузнецкого районов Кемеровской области, в частности, длиннопламенные угли разреза Караканский-Западный. Эти виды твердых топлив были выбраны для изучения возможности их применения в качестве сырья для процессов термической переработки в восстановительной и нейтральной средах. При этом, среди трех основных видов барзасских углей (плитчатый, плотный и камжальский) [40] плитчатый барзасский уголь является наиболее распространенным; он образован крупными, достаточно тонкими плитками, состоящими из легко расслаивающихся листовидных

слоев [100]. Эти слои сформированы из плотно прилегающих друг к другу лентовидных тел, образующих при выветривании так называемую «рогожку» - объемную слоистую массу с легко отщепляющимися тонкими угольными пластинками. В настоящей работе в качестве объектов исследования для изучения процессов гидроожижения были выбраны две наиболее распространенных модификации барзасских углей: плитчатый уголь и продукт его выветривания («рогожка»). Внешний вид этих модификаций представлен на рисунках 8 и 9. В настоящее время проведено детальное изучение Барзасского месторождения сапропелитовых углей. Разведанные запасы, которые уже сегодня можно выгодно отрабатывать и получать из них продукты топливного и химического назначения, составляют более 30 миллионов тонн. Угли залегают на глубинах от 50 до 200 м, что позволяет применять эффективные технологии добычи угля шахтами-модулями с применением современной техники. Главный пласт месторождения – Основной – имеет толщину от 1,5 до 2,5 м с запасами до 20 миллионов тонн.



Рисунок 8. Плитчатая модификация барзасских углей



Рисунок 9. Продукт выветривания плитчатой модификации барзасских углей («рогожка»)

Основные характеристики выбранных кузбасских углей (данные технического и элементного анализов) приведены в таблице 6. Технический

анализ углей проводили с использованием общепринятых методик (стандартных методов по ГОСТ), а их элементный анализ, а также элементный анализ продуктов термообработки выполнялся с помощью элементного анализатора Flash 2000 (Thermo Fisher Scientific, США). Для определения теплоты сгорания исходных углей и твёрдых продуктов термообработки определялась с использованием автоматического изопериболического калориметра AC-500 (LECO, США).

Таблица 6. Характеристики исследуемых образцов кузбасских углей

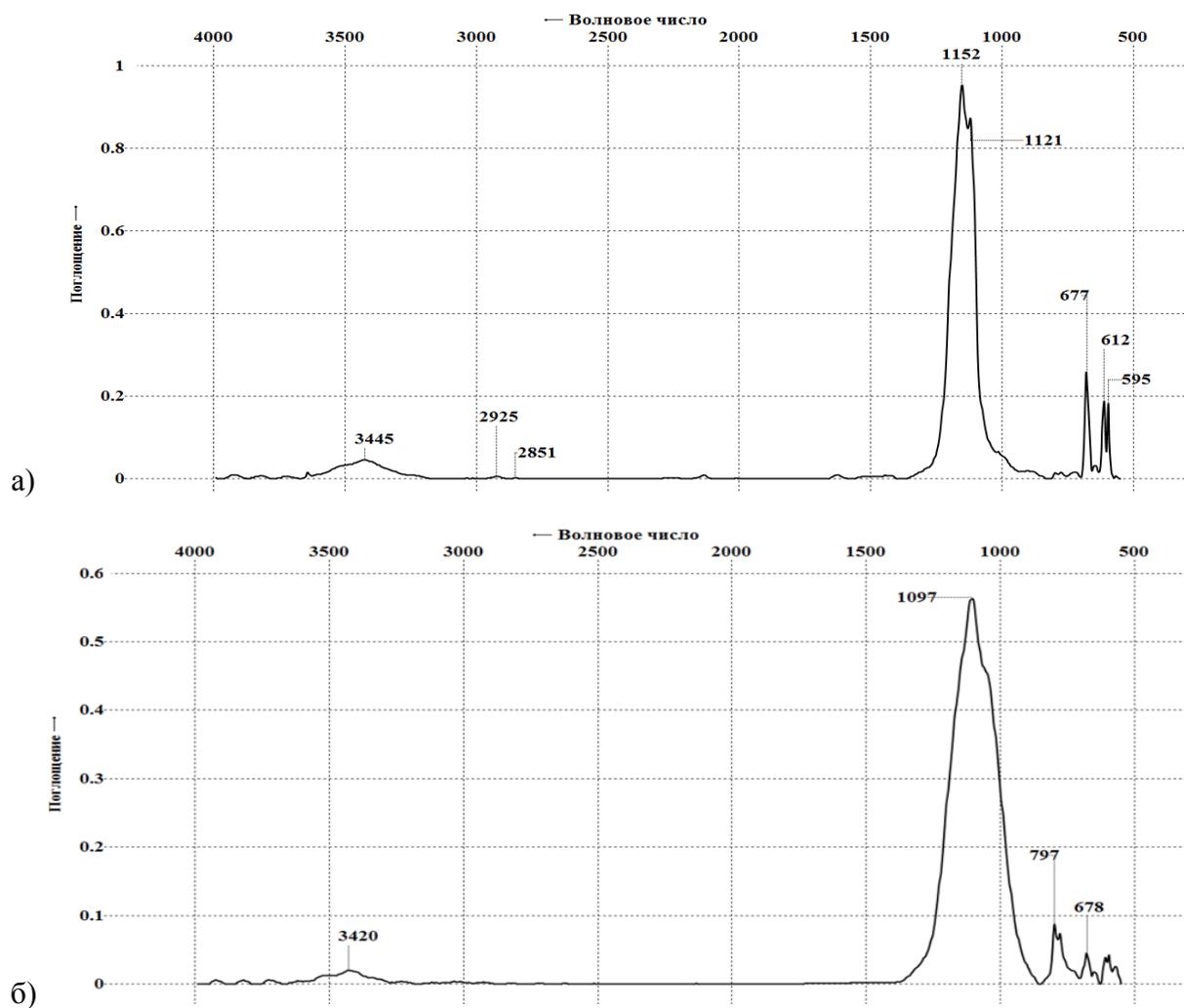
Образец угля	Технический анализ (масс.%)			Элементный анализ (масс.%, в пересчете на <i>daf</i>)					Q_n^p МДж/кг
	W ^a	A ^d	V ^{daf}	C	H	N	S	O*	
Барзасский сапромиксит («рогожка»)	3,1	29,2	69,6	81,71	8,73	0,47	0,89	8,20	14,2
Барзасский сапромиксит («плитка»)	1,7	14,8	54,6	82,33	8,64	0,60	1,32	7,11	20,1
Итатский бурый уголь	12,1	15,8	52,4	80,48	6,26	1,03	0,89	11,34	19,4
Караканский длиннопламенный уголь	7,7	13,6	41,3	81,39	5,84	2,22	0,42	10,13	18,7

* По разности.

Как видно из таблицы 6, химический состав органической массы у «рогожки» и плитки практически одинаков; однако зольность и выход летучих продуктов у исследуемых образцов «рогожки» были значительно выше. Вероятно, это связано с расположением продукта выветривания плитчатого угля в верхних слоях, т.е. ближе к поверхности земной коры. Влажность «рогожки» также выше, чем плитчатого типа угля, так как она менее плотная, т.е. порозность и способность к удержанию влаги выше листоподобными слоями.

В ходе термической конверсии углей в жидкие продукты, минеральные вещества, входящие в состав углей, могут выступать как в качестве катализаторов, так и в качестве ингибиторов процессов ожижения (в случае, когда минеральные компоненты закупоривают поры катализатора и образуют отложения в реакторах) [6, 51, 52]. Для определения возможного влияния

минеральной составляющей углей на процесс их термического разложения были записаны ИК-спектры зольных остатков, приготовленных по ГОСТ Р 55661-2013 для выбранных низкометаморфизованных углей Кузбасса (рисунок 10), а при использовании сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6390 LV (Япония), снабженного энергодисперсионным анализатором JED 2300, были получены изображения поверхности частиц зол барзасских углей и Итатского бурого угля с картированием распределения их элементного состава (рисунок 11), а также данные по общему элементному составу поверхности для всех исследуемых зол (таблица 7).



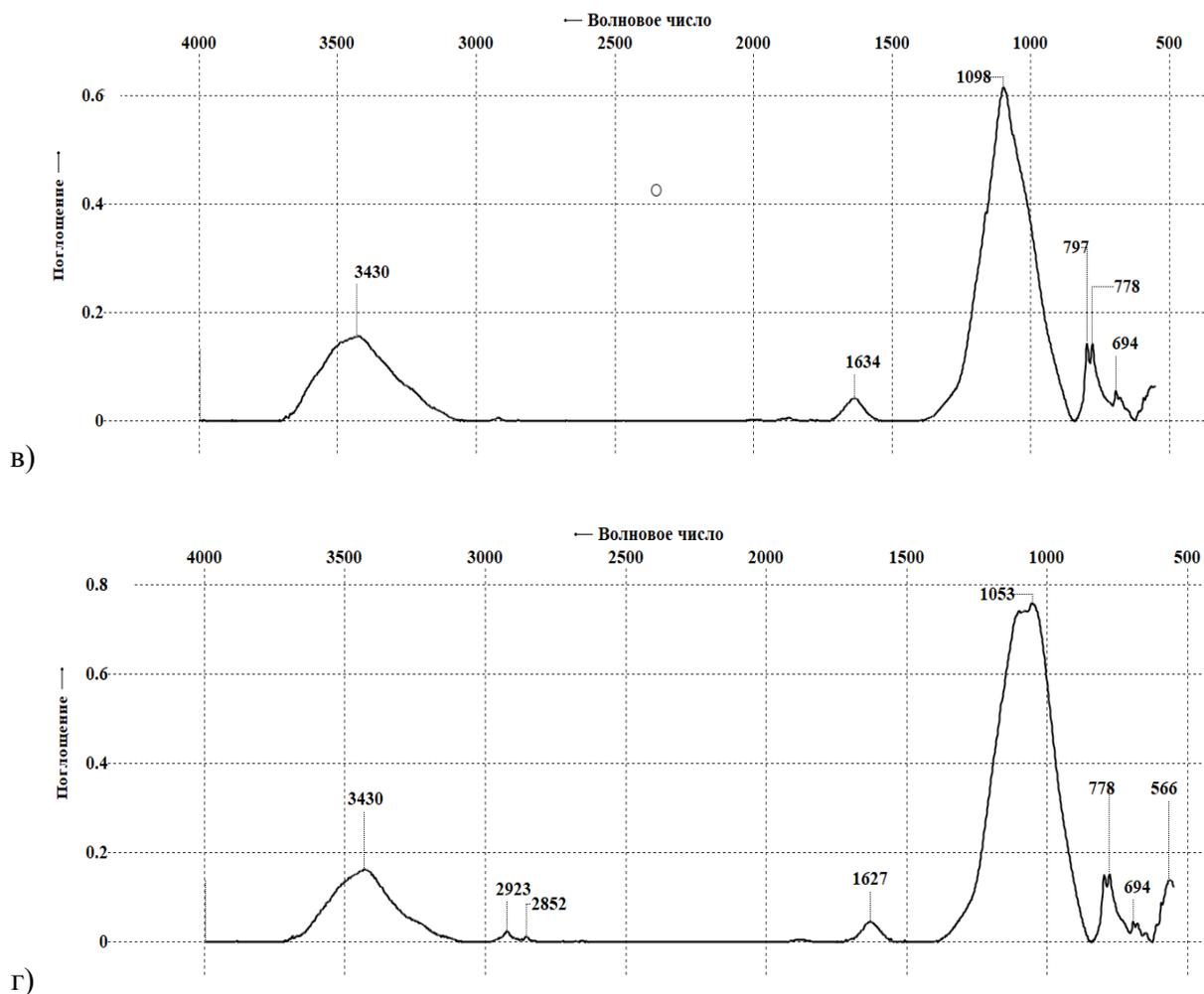


Рисунок 10. ИКФП-спектры зольного остатка: а) Итатского угля; б) Караканского длиннопламенного угля; в) Барзасской сапромиксита («рогожка»); г) Барзасского сапромиксита («плитка»).

Интерпретация ИКФП-спектров минеральной части углей проводилась по литературным данным [101, 102]. На спектрах зол Караканского и барзасских углей преобладающими спектральными линиями являются широкий интенсивный пик в диапазоне 900–1100 см⁻¹, относящийся к валентным колебаниям O=Si=O, и полосы поглощения в области 750–830 см⁻¹, связанные с деформационными колебаниями Si-O-Si групп кремнекислородных тетраэдров SiO₄, которые характерны для структуры α-кварца (α-SiO₂). При этом некоторые отличия рассматриваемых спектров от эталонного спектра α-кварца в области 800–700 см⁻¹ указывает на замещение

части ионов кремния ионами алюминия с образованием алюмосиликатов (т. е. на появление связей типа Si–O–Al).

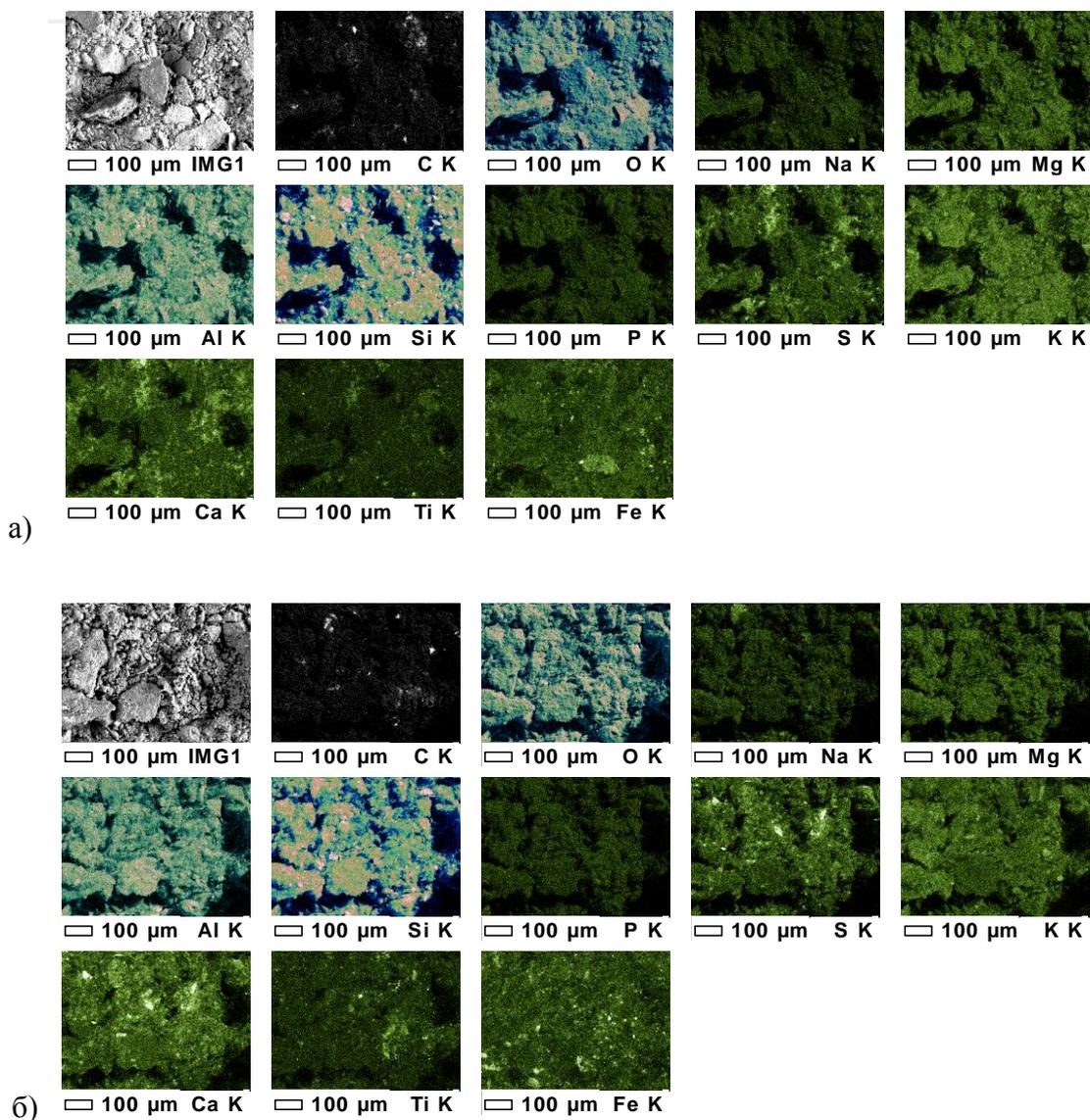


Рисунок 11. Карты распределения химических элементов и электронно-микроскопические изображения поверхности (IMG1) образца зольного остатка: а) Барзасского сапромиксита («рогожка»); б) Барзасского сапромиксита («плитка»).

Это, в частности, также подтверждается схожестью электронномикроскопических изображений поверхностей зол барзасских углей с распределением в них атомов кремния, алюминия и кислорода, что наглядно продемонстрировано на микрофотографиях, фиксирующих одновременное присутствие соответствующих рентгенофлуоресцентных

сигналов от данных элементов (рисунок 11). Кроме того, в области 1630–1600 см^{-1} проявляются деформационные колебания Н–О–Н и соответствующие валентные колебания ОН-групп (в диапазоне 3500 – 3400 см^{-1}), характерные для полос поглощения адсорбированной и/или кристаллизационной воды. Пики полос поглощения, наблюдаемые в области 500–700 см^{-1} , могут относиться к валентным колебаниям Fe–O связей в оксидах железа. Однако в этой области спектра могут присутствовать полосы поглощения от других оксидных соединений (например, Al-O-Al, Al-O-Fe и т.д.), и поэтому произвести однозначное отнесение этих линий без дополнительной информации о фазовом составе зол не представляется возможным.

Отличительной особенностью ИКФП-спектра золы Итатского бурого угля (рисунок 10, а) является отсутствие в нем полос поглощения, характерных для структуры α -кварца, но при этом наблюдается характерный набор полос поглощения сульфатных групп (1040-1200, 680 и дублет при ~ 615 и 600 см^{-1}), указывающий на присутствие в золе Итатского бурого угля заметных количеств сульфата кальция в виде ангидрита (CaSO_4), гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и/или полуводного гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) [101]. Дополнительным аргументом в пользу присутствия сульфата кальция в указанной золе могут служить данные по распределению кальция и серы на поверхности исходного Итатского бурого угля (рисунок 12). Одновременное присутствие рентгенофлуоресцентных сигналов от Ca и S, практически полностью повторяющих форму поверхностных частиц угля (рисунок 12, б и в), свидетельствует о тесном химическом взаимодействии между этими элементами в составе исследуемого угля.

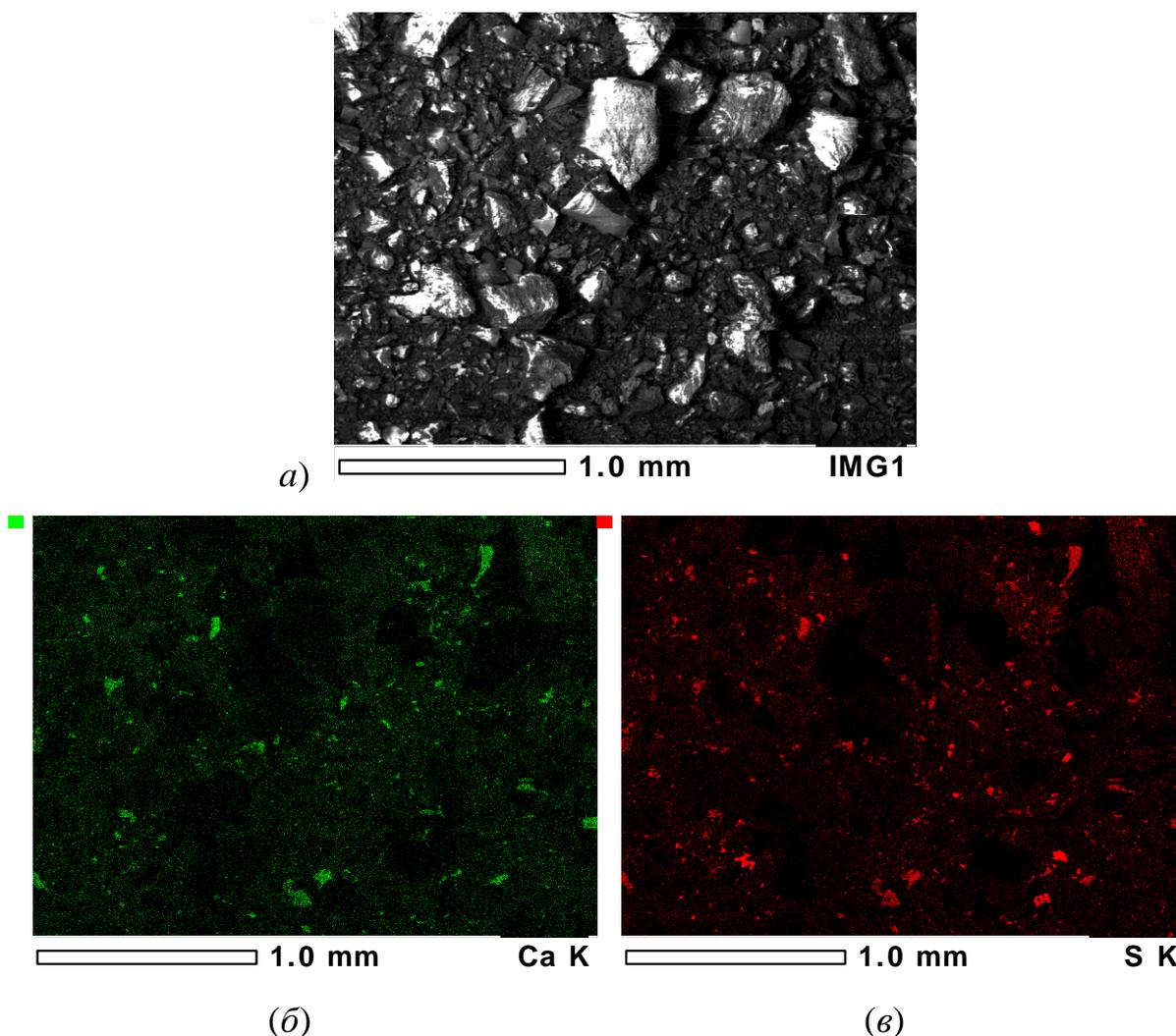


Рисунок 12. Электронно-микроскопическое изображение поверхности Итатского бурого угля (*a*) и карты распределения на ней кальция (*б*) и серы (*в*)

С учетом данных элементного состава исследуемых зол (таблица 7), можно предположить, что минеральная часть в образцах зол Караканского и барзасских углей представлена преимущественно силикатными и алюмосиликатными минералами (например, α -кварцем в смеси с алюмосиликатами). Известно, что с увеличением содержания глинистых материалов в структуре угля степень его превращения в процессе ожижения заметно возрастает; но одновременно с этим глинистые минералы ускоряют реакции ароматизации, конденсации и коксообразования продуктов ожижения [57, 54] и, следовательно, присутствие в углях таких минеральных компонентов нежелательно для процессов, направленных на получение жидких продуктов [54]. Образцы являются малосернистыми, так как

содержание серы составляет величину менее 2 масс.%. Относительно низкие значения концентраций кальция и магния в образцах зол данных углей указывают на незначительное присутствие в их составе силикатов, сульфатов и карбонатов этих щелочноземельных металлов.

Для химического состава исследуемой золы Итатского бурого угля характерно довольно высокое содержание кальций- и серосодержащих соединений (таблица 7). Известно, что наличие СаО оказывает каталитическое влияние на пиролиз углей. Так, выход газа заметно увеличивается при добавлении этих оксидов, а выход смолы сначала увеличивается, а затем уменьшается [39, 57]. В свою очередь, ионы Ca^{2+} , присутствующие в угле в ионообменной форме, ускоряют образование фрагментов CO_2 и свободных радикалов на стадии пиролиза угольного вещества, что усиливает дисбаланс между скоростью образования свободных радикалов и их взаимодействием с донорами водорода. Это свидетельствует об увеличении количества высокомолекулярных соединений, что, в конечном счете, приводит к снижению выхода продуктов ожижения. С учетом приведенных выше литературных данных, можно предположить, что повышенное содержание соединений кальция в составе Итатского бурого угля является одной из причин отсутствия жидких продуктов при его термообработке в среде водорода ($T = 475^\circ\text{C}$, $P \sim 7\text{-}9$ МПа, $t = 20$ мин), несмотря на заметный выход при этом газообразных продуктов его разложения (рисунок 21, а).

Железо и титан, содержащиеся во всех образцах исследуемых зол, могут оказывать каталитическое воздействие на гидрирование соответствующих углей, увеличивая общую степень их конверсии [51, 53,55]. Однако следует учесть, что в исследуемых зольных остатках низкометаморфизованных кузбасских углей значения концентрации оксида титана не превышали 2,5 масс.% (таблица 7). Поэтому можно полагать, что

присутствие сравнительно небольших количеств соединений титана в составе исследуемых кузбасских углей, вероятно, не будет вносить существенного вклада в каталитическую активность минеральной части этих углей при их ожижении. Железо в составе ископаемых углей обычно присутствует в виде пирита (FeS_2), который обладает заметной гидрирующей активностью [56]. Однако концентрации оксида железа в золах исследуемых углей были сопоставимы и находились в пределах $\sim 7,0\text{-}10,5$ масс.% в пересчете на Fe_2O_3 (таблица 7); поэтому можно ожидать, что каталитическое влияние соединений железа на процесс ожижения в данном случае было примерно одинаковым для всех образцов исследуемых кузбасских углей.

Таблица 7. Химический состав минеральных компонентов золы исследованных образцов низкометаморфизованных кузбасских углей

Образец золы*	Содержание оксидов (масс.%)									
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	SO_3	P_2O_5
Барзасский сапромиксит («плитка»)	55,95	19,51	8,45	2,45	3,91	1,87	2,58	1,00	3,71	0,57
Барзасский сапромиксит («фрогожка»)	57,92	20,87	7,08	1,65	3,11	2,06	3,07	0,45	3,38	0,41
Караканский Длиннопламенный уголь	44,58	24,96	7,63	1,26	8,43	3,09	1,18	0,96	5,80	2,09
Итатский бурый уголь	10,61	4,93	10,56	0,31	35,82	4,95	1,18	-	32,81	-

*Потери при прокаливании равны нулю.

Необходимо также отметить, что каталитическое влияние минеральной части углей на процессы их термических превращений зависит от концентрации минеральных компонентов. Так, известно [6], что с увеличением содержания золы в буром угле (лигните) возрастают как общая степень его конверсии при ожижении, так и выход продуктов, растворимых в тетрагидрофуране (ТГФ), толуоле или гексане. Учитывая достаточно близкий

химический состав зол от сжигания двух форм барзасских углей («плитки» и «рогожки»), можно предположить, что более высокая зольность (таблица 6) и, следовательно, более высокое содержание минеральных компонентов в составе выветренной формы Барзасского сапромиксита будет оказывать большее каталитическое влияние на процесс ожигения его органического вещества по сравнению с невыветренной плитчатой модификацией данного угля. С другой стороны, зольности Караканского и Итатского углей, а также плитчатой формы Барзасского сапромиксита, имели сопоставимые значения (таблица 6); поэтому различия в их реакционной способности при ожигении могут быть обусловлены, в первую очередь, химическим составом их органической и минеральной части.

Органический материал угля представляет собой почти нелетучую, обычно более или менее нерастворимую, некристаллическую и очень сложную смесь органических молекул различного размера и с разной структурой [3]. С точки зрения элементного состава, эти молекулярные структуры состоят в основном из углерода, водорода и кислорода с незначительными включениями азота и серы и это является результатом комбинированного воздействия температуры и давления в ходе генезиса остатков древней биомассы в геологических временных масштабах. Состав органической массы углей Барзасского месторождения отличается от элементного состава ОМУ Итатского и Караканского углей повышенным содержанием водорода и пониженным содержанием кислорода, что напрямую связано с особенностями сырья, из которого происходило их углеобразование, а также с условиями генезиса данных углей. Так, начало процесса формирования барзасских сапромикситов относится к девонскому периоду, поэтому эти угли преимущественно образовались из первых наземных растений (псилофитов) и низших животных организмов в условиях озёрных или заболоченных территорий. При этом барзасские сапромикситы, являются органическим веществом смешанного (гумусового и

сапропелевого) состава, находящегося на низкой стадии углефикации. Длиннопламенные угли формировались во времена верхнего палеозоя. Верхнепалеозойский этап углеобразования отличался главным образом наличием папоротникообразных видов, а также мхов, хвощей и хвойных групп растений. Период образования и генезиса исходного материала Итатского бурого угля относится к юрскому периоду, для которого было характерно появление кордаитов – прообразов современных хвойных растений. Поэтому при формировании бурого угля, исходным материалом для образования бурого угля, кроме древовидных папоротников, хвощей и плаунов, заметный вклад в углеобразование вносили остатки первых голосеменных и торфяных растений, а также лиственных деревьев [103].

Несмотря на то, что барзасские сапромикситы относятся к наиболее древним отложениям, степень их углефикации можно рассматривать как относительно низкую. Одним из критериев оценки степени метаморфизма является показатель отражения витринита (R_o) [104]. Для барзасских углей значение этого параметра варьируется от 0,3 до 0,5% [40, 105,106], что соответствует буроугольной стадии катагенеза. Для Итатского бурого угля – 0,45–0,54, для длинноапламенных – 0,5–0,6% [107]. Показатель отражения витринита используется как для описания физико-химических свойств углей в ряду метаморфизма, так и для их классификации по направлению использования. По значению параметра отражения витринита угли делятся на три группы, характеризующие степень их пригодности к ожижению: наиболее пригодные; пригодные; малопригодные или практически не пригодные [104]. Согласно данной квалификации, выбранные в настоящей работе угли относятся к категории пригодных/наиболее пригодных, что подтверждает сделанный ранее вывод о целесообразности изучения возможности переработки рассматриваемых низкометаморфизованных кузбасских углей в жидкие углеводороды.

2.2 Методика экспериментального исследования и обработки результатов

Для проведения экспериментов по ожижению были приготовлены фракции измельченных и просеянных частиц углей размером 1–3 мм. Термическая обработка исследуемых углей проводилась с использованием специально сконструированной установки (рисунок 13) на основе микрореактора автоклава (объемом $\sim 20 \text{ см}^3$), способного работать при высоких давлениях и температурах в атмосферах CO_2 и H_2 (в диапазоне температур от 400 до 550°C и давлений до 12,0 МПа). Скорость нагрева образцов в реакторе составляла 10-12 °C/мин; продолжительность процесса при достижении определенной температуры составляла 20 минут, после чего реактор вынимали из муфельной печи и охлаждали до комнатной температуры. Температура процесса контролировалась хромель-алюмелевой термопарой, а давление в системе контролировалось манометром, количество газа, образовавшегося после охлаждения реактора, измеряли с помощью барабанного счетчика газа; твердые и жидкие продукты, оставшиеся после реакции, отбирали и взвешивали с целью составления материального баланса.

Количество загружаемого измельченного угля (в г) определялось экспериментально по барзасскому сапромикситу, как наименее плотному углю (исходя из объема реактора). В дальнейшем эта величина навески использовалась во всех экспериментах.

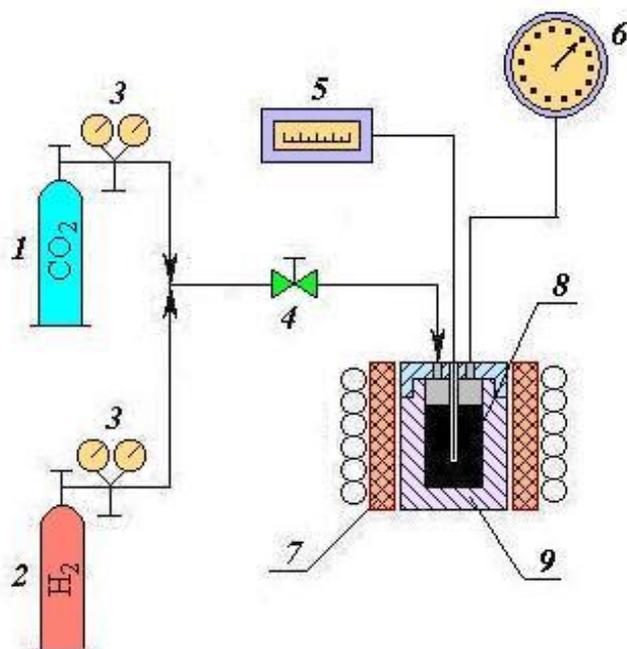


Рисунок 13. Схема установки для исследования процесса ожижения углей под высоким давлением: 1 – баллон с углекислым газом; 2 – баллон с водородом; 3 – газовый редуктор; 4 – вентиль; 5 – терморегулятор; 6 – манометр; 7 – электрическая печь; 8 – образец угля; 9 – микроавтоклав

В результате термической обработки низкометаморфизованных углей были получены три основных типа продуктов: 1) газообразные продукты; 2) содержащие смолу твердые продукты и 3) небольшие количества (около 3–5 масс.%) жидких продуктов, представляющих собой водные растворы органических веществ (последние были получены только после термообработки сапромиксита при 475°C). Все твердые и жидкие продукты, оставшиеся после реакции, отбирали, взвешивали и отправляли для проведения ИК-спектроскопических и хроматографических анализов соответственно. Кроме того, определяли концентрации «угольных жидкостей» (мальтенов и асфальтенов), присутствующих в содержащих смолу твердых продуктах, путем их последовательной экстракции в аппарате Сокслета (рисунок 14). В качестве экстрагентов использовались химически чистый *n*-гексан (для выделения мальтенов), а затем аналитически чистый бензол (для разделения асфальтенов и неэкстрагируемых остатков).

Предварительно было установлено, что в исходных углях мальтены и асфальтены отсутствуют.

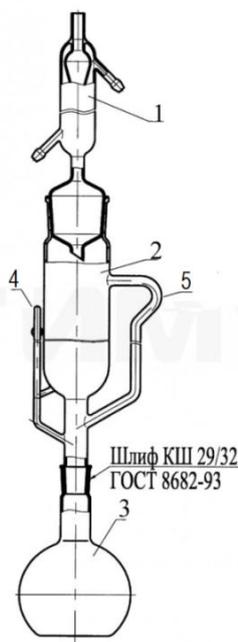


Рисунок 14. Аппарат Сокслета:

1 – обратный холодильник; 2 – экстрактор; 3 – колба; 4 – сифон; 5 – отводная трубка.

Принцип работы аппарата Сокслета (рисунок 14) следующий: экстрактор Сокслета (2) устанавливается на круглодонную колбу (3), в которой находится экстрагирующий растворитель (последовательно *n*-гексан, бензол), и снабжается обратным холодильником (1). В центр аппарата загружается образец, предварительно помещенный в конверт из фильтровальной бумаги, из которого будет производиться экстракция. Растворитель нагревается до температуры кипения, он испаряется и, проходя по отводной трубке (5), попадает на обратный холодильник, где конденсируется и стекает в аппарат. Пока аппарат заполняется растворителем, происходит экстракция целевого вещества в этот растворитель. Как только уровень жидкости в гильзе достигает верхнего уровня сифона (4), аппарат опустошается: раствор вещества сливается в исходную колбу и цикл повторяется снова. Таким образом, прибор позволяет производить многократную экстракцию за счёт повторного использования

относительно небольшого объёма растворителя, при этом экстрагируемое вещество накапливается в основной колбе. Эффективность экстракции дополнительно увеличивается за счёт того, что образец находится непосредственно над колбой и нагревается парами кипящего растворителя.

С целью изучения функционального состава исследуемых углей и продуктов процесса термического и барического воздействия на них был использован метод фотоакустической ИК-спектроскопии (ФАС). ФАС представляет собой простой и быстрый метод анализа, позволяющий без особой пробоподготовки и деструкции исследовать образцы. В данном методе сигнал вызывается только поглощённой образцом энергией, это позволяет избежать нежелательных помех. Фотоакустические инфракрасные спектры с Фурье-преобразованием (ИКФП-спектры) исходных кузбасских углей регистрировались на ИК-Фурье-спектрометре Perkin Elmer 2000 FT-IR (США) с фотоакустическим детектором МТЕС (Model 200). В качестве образца сравнения использовался высокочистый электродный графит. ИКФП-спектры твердых образцов Барзасского сапромиксита, подвергнутых термической обработке в водородной и углекислотной средах при различных температурах и давлениях, регистрировались на ИКФП-спектрометре «Инфралюм» (Симекс, Россия) в спектральном диапазоне $500\text{--}4000\text{ см}^{-1}$; при записи спектров использовалась методика прессования образцов с KBr.

После термической обработки барзасского угля при 475°C образовывалось некоторое количество жидких продуктов (растворы органических веществ в водной фазе). Органические соединения, растворенные в водной фазе продуктов пиролиза барзасского сапромиксита, анализировали методом газовой хроматографии с использованием прибора Agilent 6890N (Agilent Technologies, США) с масс-селективным детектором Agilent 5973. Для этих анализов использовалась капиллярная колонка (HP-5ms), нагреваемая в программируемом температурном режиме; органические продукты для анализа экстрагировали из водного раствора метиленхлоридом.

Для определения зависимостей в термической обработке углей низкой степени метаморфизма был разработан предварительный план экспериментов по гидрированию низкометаморфизованных кузбасских углей, который представлен в таблице 8.

Таблица 8. План экспериментальных исследований по ожижению выбранных кузбасских углей

Исследуемый уголь	Температура (°С)	Давление среды (МПа)	Продолжительность эксперимента (мин)
Барзасский сапромиксит	400	7.0	10
			20
			30
Барзасский сапромиксит	400	7.0	20
	475		
	550		
Барзасский сапромиксит	475	7,0	20
		9,0	
		11,0	
Итатский бурый	475	7,0	20
Караканский длиннопламенный	475	7,0	20

План экспериментов условно можно разделить на четыре характерные серии. В рамках первой серии планировалось определить влияние продолжительности процесса на выходы продуктов реакции, во второй - температуры, при реализации третьей экспериментальной серии было запланировано определение влияния конечного давления на выходы продуктов, а также было проведено исследование на выявление влияния природы угольного сырья на эффективность процесса ожижения путем сравнения выходов жидких продуктов при ожижении в одинаковых условиях 3 разных типов углей, описанных ранее.

В ходе экспериментов контролировался материальный баланс процесса, т.е. определялся выход (по массе) газов, твердого остатка и жидких продуктов. Основной показатель эффективности процесса – выход жидких продуктов на ОМУ. Для определения выходов продуктов при термической обработке углей была использована следующая методика, основанная на

определении разницы масс навесок до и после экстракции, в которой выходы продуктов термообработки углей определялись в пересчете на 1 г органической массы конвертируемого угля:

$$Y_g = [(m_c - m_s - m_w)/m_c] \times 100/(100 - A^d - W^a)/100;$$

$$Y_w = [m_w/m_c] \times 100/(100 - A^d - W^a)/100;$$

$$Y_m = [m_m/m_c] \times 100/(100 - A^d - W^a)/100;$$

$$Y_a = [m_a/m_c] \times 100/(100 - A^d - W^a)/100;$$

$$Y_{sr} = 100 - (Y_g + Y_w + Y_m + Y_a),$$

где Y_g , Y_w , Y_m , Y_a и Y_{sr} – выходы газов, водной фазы, мальтенов (веществ, растворимых в *n*-гексане), асфальтенов (веществ, растворимых в бензоле, но не растворимых в *n*-гексане) и твердого углеродного остатка в пересчете на сухую беззольную массу (*daf*) или органическую массу исходного угля (ОМУ), масс.%, соответственно; A^d и W^a – содержания золы (в пересчете на сухую массу) и аналитической влаги в исходном угольном сырье, масс. %, соответственно; m_c , m_w , m_s , m_m и m_a – количества угольного сырья, водной фазы, твердых смолосодержащих продуктов превращений углей, мальтенов и асфальтенов, г, соответственно.

Эффективность процесса ожижения углей оценивалась по суммарным выходам «угольных жидкостей» (мальтенов и асфальтенов), т. е. по значениям ($Y_m + Y_a$), масс. % (в пересчете на ОМУ), а также по изменениям относительных оптических плотностей полос поглощения алкильных групп в твердых смолосодержащих продуктах термообработки углей. Относительные интенсивности этих ИК-полос определялись как суммы оптических плотностей ИК-полос поглощения CH_3 - и CH_2 -групп ($D_{\text{CH}_3} + D_{\text{CH}_2}$) в области 2800-2970 cm^{-1} , отнесенные к оптической плотности полосы поглощения $\text{C}=\text{C}$ -связей ароматических колец ($\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$), т. е. по отношениям $(D_{\text{CH}_3} + D_{\text{CH}_2})/D_{\text{C}=\text{C}_{\text{ar}}}$.

Дериватограммы исследуемых углей в инертной среде были получены на дериватографе Q1500D (Венгрия), конструкция которого была

модифицирована путем добавления модуля АЦП I-7018P (ICP DAS, Тайвань), для аналого-цифрового преобразования сигналов T, TG, DTA и DTG с последующей их регистрацией на персональном компьютере с использованием программы SIMP Light (SIMP Light SCADA, Россия) и окончательной математической обработкой полученных данных с помощью программного комплекса Origin Pro (OriginLab, США). Навеска образца составляла ~ 200 мг; скорость нагрева ~ 10°C/мин; в качестве образца сравнения использовался прокаленный при 1200°C α -оксид алюминия; эксперименты проводились в токе гелия (расход He ~ 450 см³/мин), углекислоты и воздуха.

На дериватограммах фиксируются изменение массы (линия TG), скорость изменения массы (DTG) образца и разность температур (DTA) между исследуемым и инертным образцом при непрерывном нагреве с одной скоростью. По линии TG трудно точно определить начало и конец процесса разложения, особенно в тех случаях, когда реакция разложения следуют одна за другой либо перекрывают друг друга. В свою очередь максимумы на кривой DTG соответствуют максимальной скорости изменения массы, то есть истинной температуре реакции. Поэтому с помощью кривых DTG наиболее точно определяют истинные температуры реакции, соответствующие максимальной скорости изменения массы вещества. Поэтому для определения энергии активации были проанализированы дериватограммы с использованием линий TG и DTG. Согласно [108] процесс пиролиза углей достаточно удовлетворительно описывается кинетикой реакции первого порядка. Расчет энергий активации процессов разложения исследуемых углей в интервале температур 350 – 550°C по данным термического анализа проводился методом Ингрэма-Мариера [109] с использованием логарифмической формы кинетического уравнения зависимости скорости потери массы образца от температуры. Согласно [109], для реакций первого порядка

$$\lg(dw/dT) = \lg T - \lg a + \lg C - E/2,303RT. \quad (1)$$

Отсюда энергии активации процессов разложения углей могут быть вычислены из зависимостей $[\lg(dw/dT) - \lg T + \lg a]$ от $1/T$, которые можно также представить в виде зависимостей $\lg[(a/T) \cdot (dw/dT)]$ от $1/T$. На полученных дериватограммах выбирались линейные участки потери массы образцов углей (кривые TG) в области температур их наиболее интенсивного пиролиза (300–500°C). Скорость изменения массы образца угля в определенном температурном интервале при линейном повышении температуры (dw/dT) на линейном участке кривой TG является величиной, пропорциональной потере массы этого образца, т.е. можно считать, что для линейного участка кривой TG : $dw/dT = \text{const} \cdot \Delta w$, где Δw – потеря массы при соответствующей температуре T ; а const можно считать коэффициентом пропорциональности b . Следовательно, выражение (1) для линейного участка кривой TG можно записать в виде уравнения:

$$\lg[(a \cdot b \cdot \Delta w/T)] = \lg C - E/2,303RT. \quad (2)$$

Так как все эксперименты проводились при постоянной скорости нагрева образцов углей ($a = 10\text{K/мин}$), то величину $\lg(a \cdot b)$ выражения (2) можно считать постоянной, поэтому уравнение (2) может быть представлено в виде

$$\lg(\Delta w/T) = \lg C - \lg(a \cdot b) - E/2,303RT,$$

которое после замены разности постоянных величин $[\lg C - \lg(a \cdot b)]$ на $\lg C'$ можно записать как

$$\lg(\Delta w/T) = \lg C' - E/2,303RT.$$

Таким образом, строя график линейной зависимости логарифма отношения потери массы образца угля при температуре T к значению этой температуры $[\lg(\Delta w/T)]$ от $1/T$, получаем прямую линию, из тангенса угла наклона которой можно легко вычислить значение энергии активации процесса разложения угля (E); эти результаты приведены в таблице 9.

Выводы по главе

1. Барзасские сапромикситы, бурые угли Итатского месторождения, а также длиннопламенные каменные угли разреза Караканский-Западный были выбраны для изучения возможности их применения в качестве сырья для процессов термической переработки в восстановительной и нейтральной средах.
2. Спроектирована и собрана установка для исследования процессов термической конверсии ряда низкометаморфизованных кузбасских углей в автоклаве при различных условиях процесса термообработки.
3. Разработана методика экспериментального исследования и обработки результатов, в том числе методика определения выходов и анализа продуктов термических превращений углей.

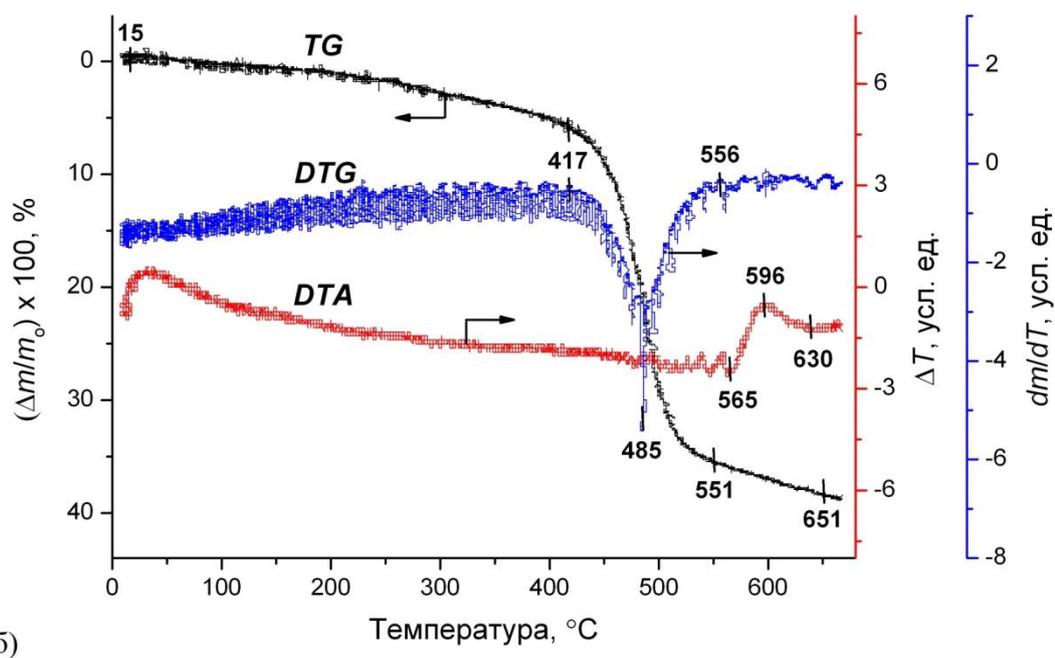
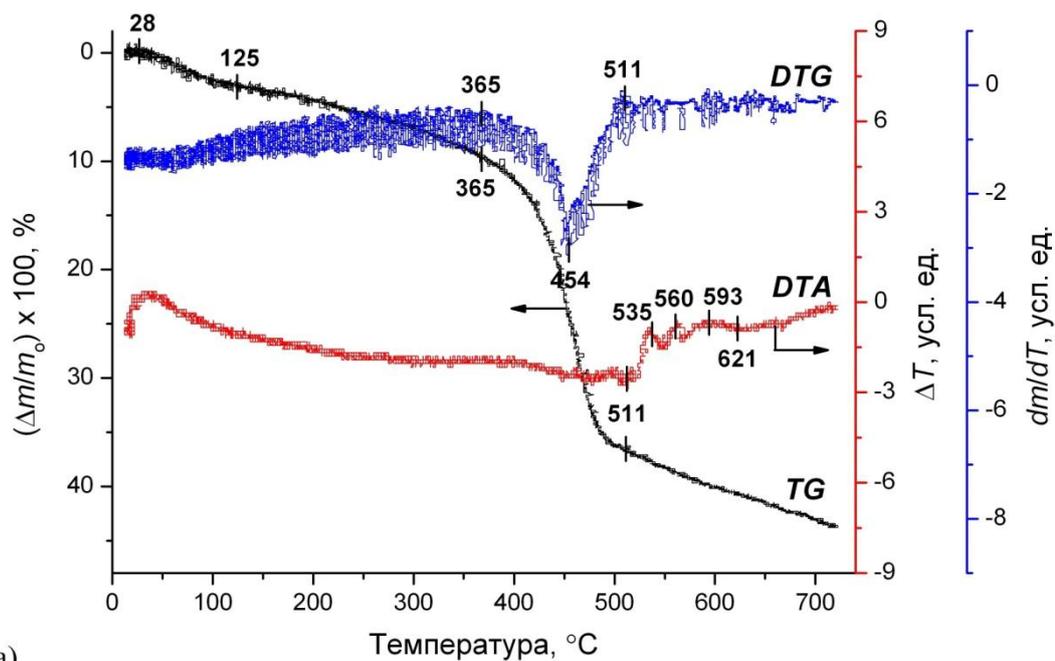
Глава 3. Исследование термических превращений низкометаморфизованных кузбасских углей при температурно- программированном разложении в различных средах и прогнозирование их гидрируемости в процессах прямого ожижения

Любой высокомолекулярный материал на углеродной основе со связями С–Х или поперечными связями, при термообработке может быть расщеплен на жидкие и/или газообразные продукты с меньшей молекулярной массой. Однако то, насколько хорошо твердое вещество будет подвергаться термораспаду, зависит как от природы и количества внутри- и межмолекулярных связей, так и от особенностей термического процесса, используемого для разрушения структуры высокомолекулярного материала (в частности, от возможности рекомбинации образующихся более мелких реакционноспособных фрагментов и протекания ретроградных реакций формирования вторичных высокомолекулярных продуктов) [1]. Несмотря на многочисленные сведения о взаимосвязи ожижаемости углей со степенью их метаморфизма, уже в относительно ранней публикации [110] на основании статистической обработки данных по ожижению в присутствии тетралина 68- и различных углей (в стандартных условиях, но без добавления катализатора или молекулярного водорода) был сделан вывод о том, что попытки построения линейных корреляций ожижаемости угля только с таким параметром степени метаморфизма, как содержание углерода, не могут считаться адекватными. Для получения более или менее удовлетворительных результатов по прогнозу ожижаемости угля необходимо учитывать различные характеристики угля. Если рассматривать выходы отгоняемых жидких продуктов, а не общие степени конверсии, то могут быть установлены вполне удовлетворительные корреляции с атомными отношениями Н/С в ожижаемых углях [5]. Например, в работах [111 – 114] приводятся достаточно убедительные доказательства наличия взаимосвязи между выходами продуктов ожижения углей и соотношениями в них

углерода и водорода (атомными отношениями Н/С). Аналогичные корреляции наблюдаются между ожигаемостью углей и содержанием в них летучих веществ (V^{daf}). В частности, с ростом значений Н/С и V^{daf} реакционная способность углей в процессах ожигения быстро возрастает. Однако, по данным Марко и др. [113], хорошая линейная корреляция имеет место только между степенью конверсии и соотношением Н/С, в то время как связь между степенью превращения и содержанием летучих веществ (V^{daf}), вероятно, лучше выражается криволинейной зависимостью.

Кроме того, для предварительной оценки возможности использования углей в процессах гидрогенизационной переработки активно применяются методы термического анализа, которые позволяют определить температурные интервалы и последовательность стадий термического разложения углей, а также оценить прочность в них химических связей [1, 115 – 119]. Как показано в работе [118], в ряде случаев важной характеристикой гидрируемости углей может служить величина относительной максимальной скорости пиролиза углей, т.е. скорости максимальной потери их массы на 1 г угля в инертной среде в интервале 300–500°C [$(1/m_0) \cdot dm/dT$], значение которой также коррелирует с выходом жидких продуктов в процессе гидрирования углей. На дериватограммах, записанных для исследуемых углей в инертной среде, (рисунки 15, 16, *a–z*) можно выделить три основные области термического разложения: 1) 20–25÷150–170°C (удаление адсорбированной воды), 2) 300–500°C (стадия первичного или быстрого пиролиза) и 3) >500–600°C (стадия вторичного или медленного пиролиза) [120]. Такая картина в целом характерна для процессов неизотермического пиролиза твердых топлив [116, 118, 119]. На стадии первичного пиролиза среди выделяющихся газообразных продуктов основными компонентами являются CO_2 , CO , H_2O , метан и его гомологи, а также легкие ненасыщенные углеводороды; эти продукты образуются в результате распада алифатических структур и отщепления боковых

заместителей от углеродного каркаса органической массы углей. На стадии вторичного (высокотемпературного) пиролиза происходит разрыв связей и перестройка углеродной матрицы самих углей; при этом основными выделяющимися газообразными продуктами здесь являются водород и CO, а также (в небольших количествах) CS₂ и HCN.



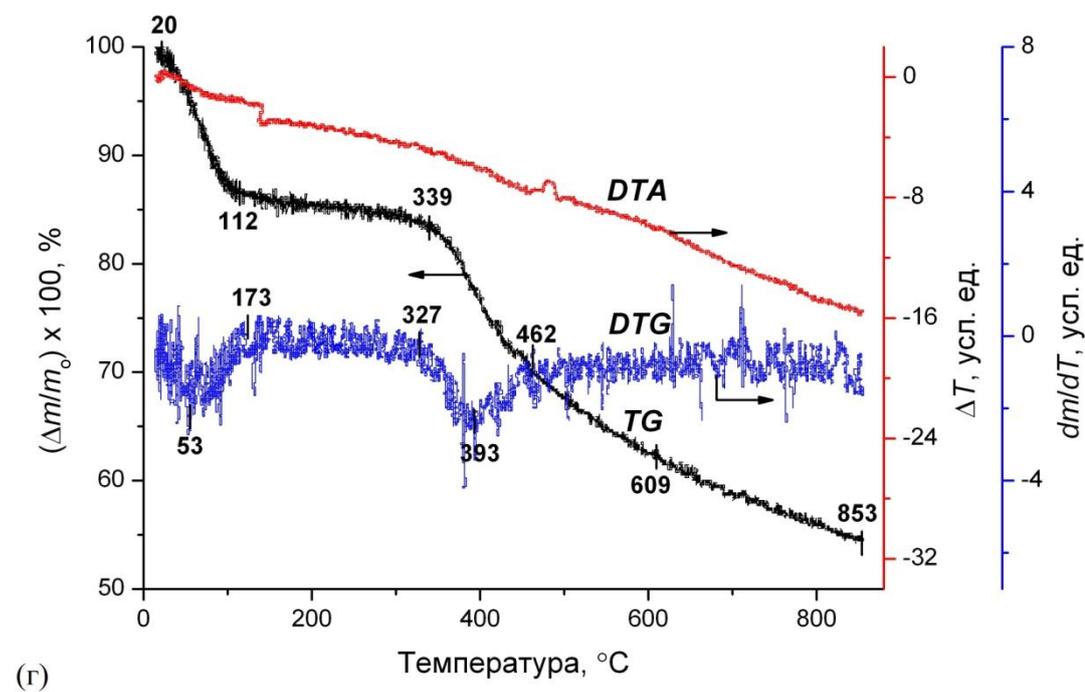
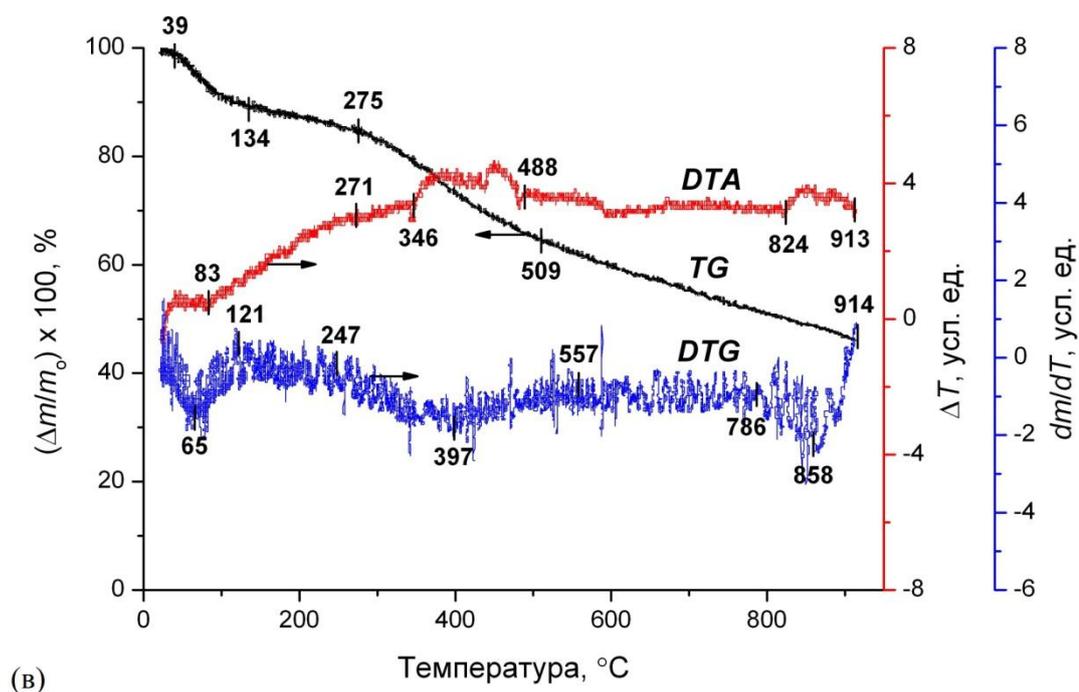
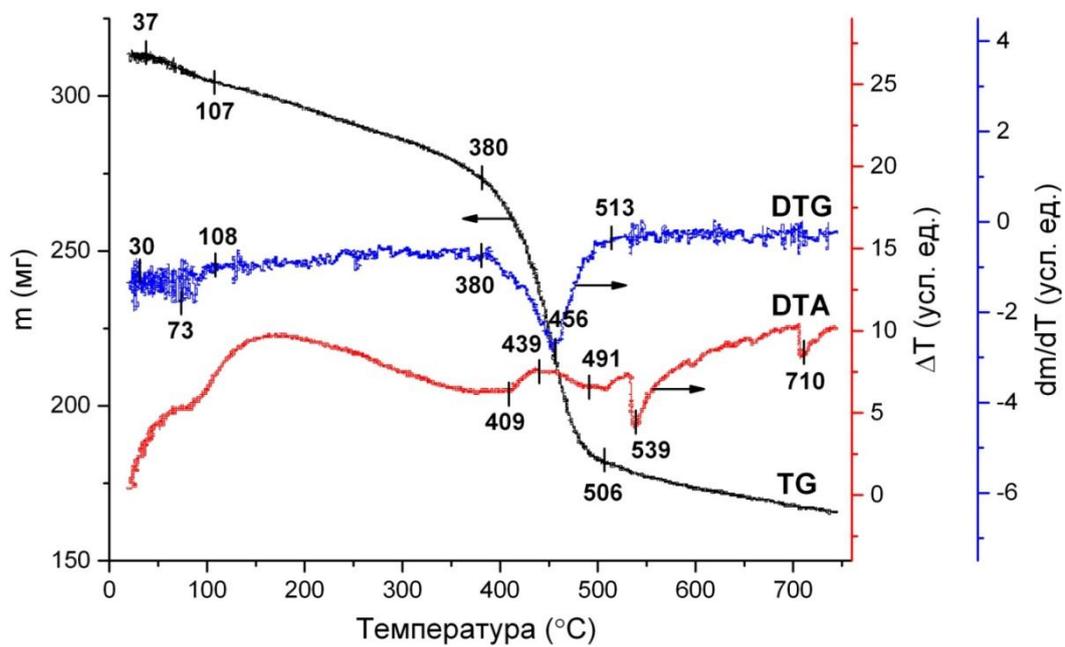
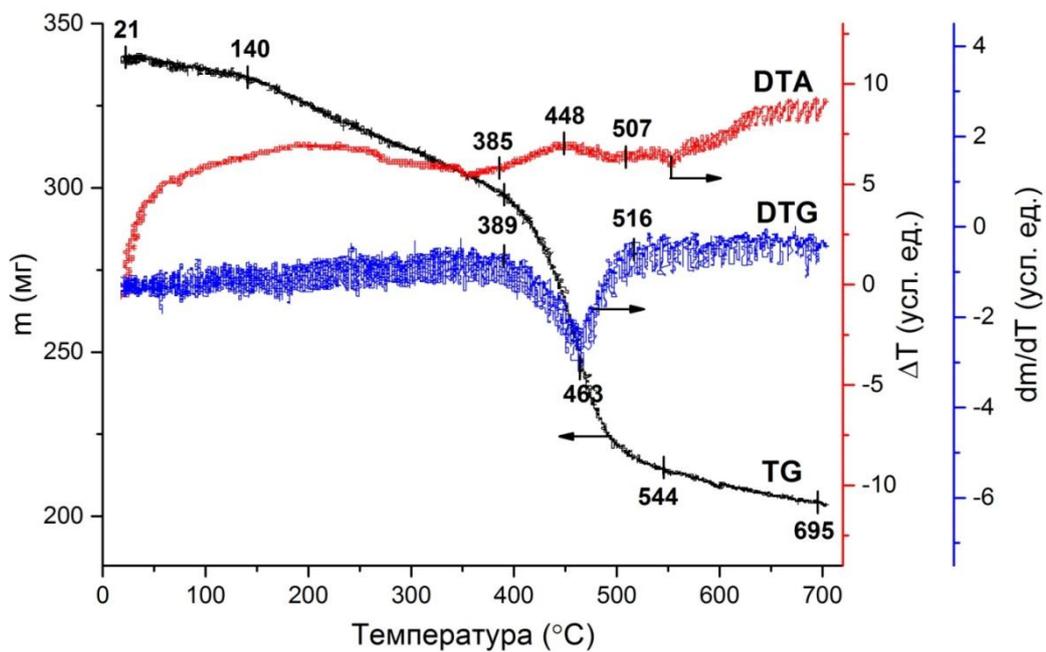


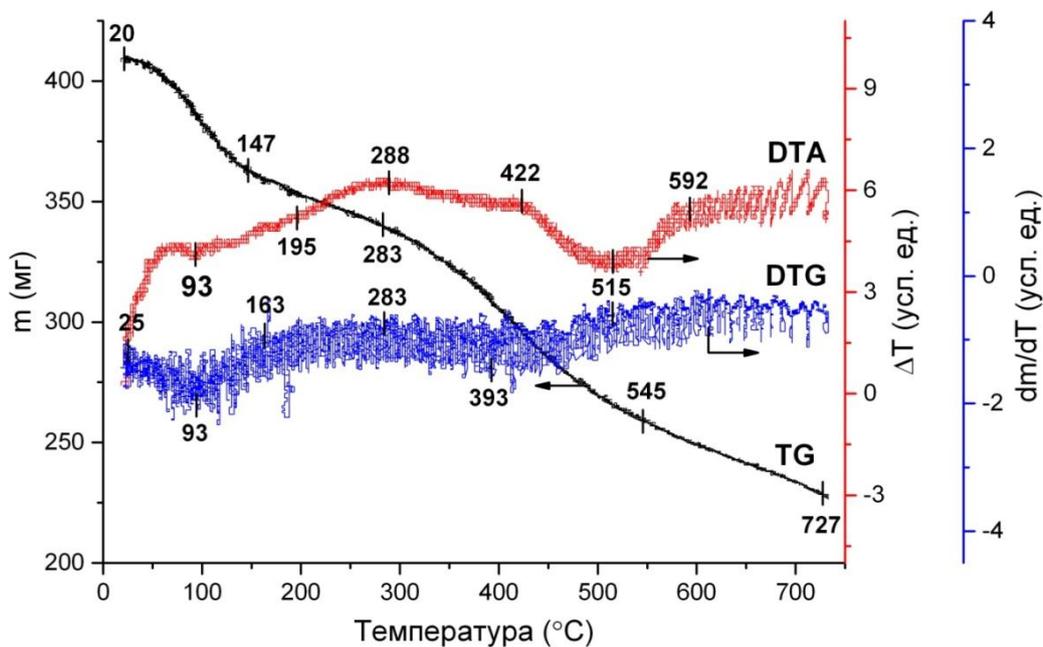
Рисунок 15. Дериватограммы кузбасских углей в инертной среде (гелий): (а) – выветренный плитчатый барзасский сапромиксит («рогожка»); (б) – плитчатый барзасский сапромиксит («плитка»); (в) – итатский бурый уголь; (г) – караканский длиннопламенный уголь.



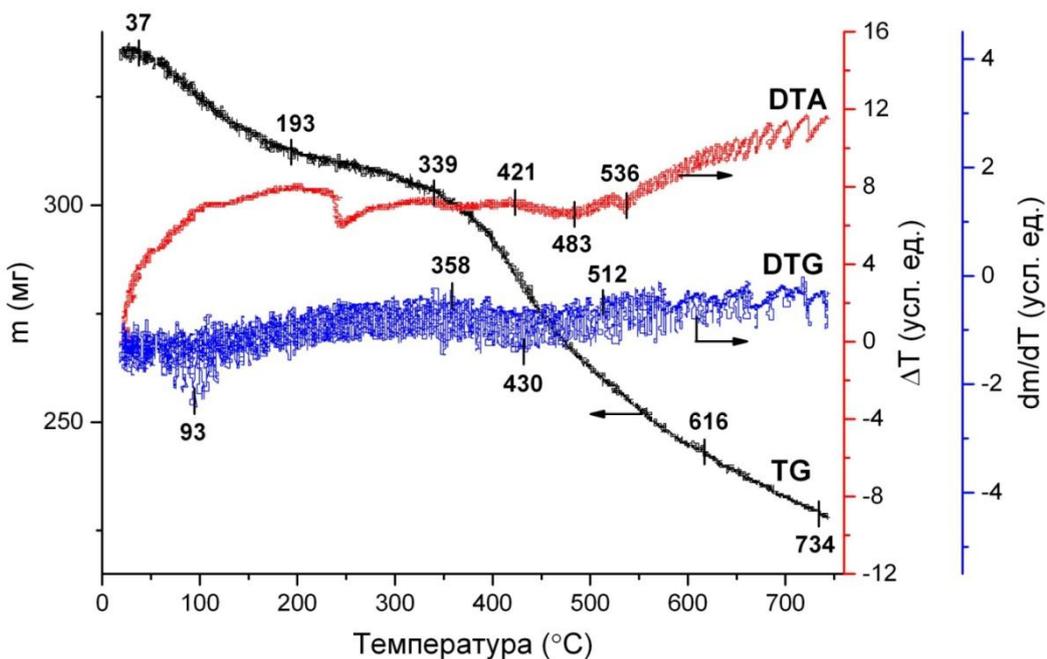
a)



б)



в)



г)

Рисунок 16. Дериватограммы кузбасских углей в токе CO_2 : (а) – выветренный плитчатый барзасский сапромиксит («рогожка»); (б) – плитчатый барзасский сапромиксит («плитка»); (в) – итатский бурый уголь; (г) – караканский длиннопламенный уголь.

Рассчитанные из полученных в инертной среде (токе гелия) дериватограмм значения относительных скоростей пиролиза исследуемых

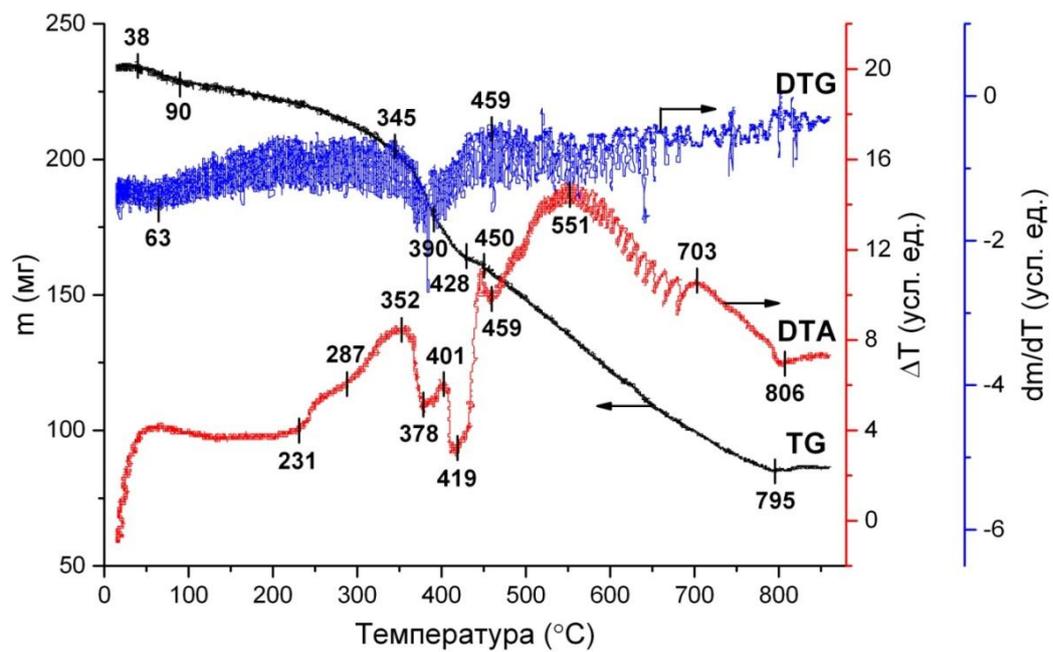
кузбасских углей в интервале 300–500°C, $[(1/m_o) \cdot dm/dT]$, приведены в таблице 9, из которой следует, что данные значения возрастают в ряду: караканский длиннопламенный уголь <итатский бурый уголь <барзасский сапромиксит.

Таблица 9. Значения различных параметров гидрируемости и энергий активации пиролиза для исследуемых углей

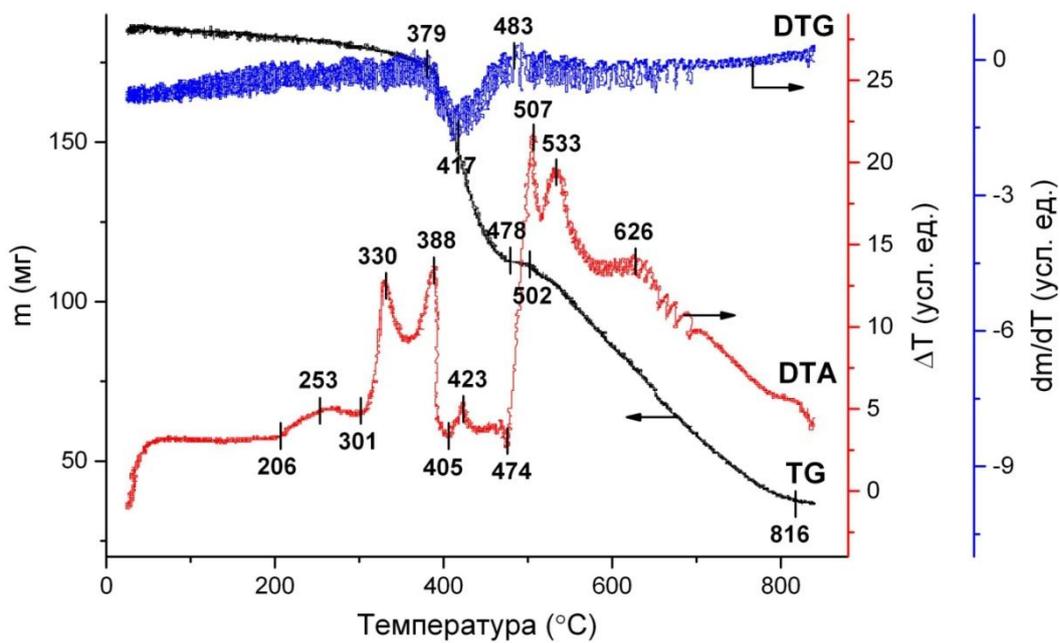
Исследуемый уголь	Атомное отношение Н/С	Выход летучих веществ, V_{daf} , мас. %	$[(1/m_o) \cdot dm/dT]$, $(1/\Gamma_{обр.}) \cdot \text{мг}/^\circ\text{C}$	$(D_{2920} + D_{2860}) / D_{1600}$	$E_a^{350-550}$, кДж/моль
Барзасский сапромиксит («рогожка»)	1,28	69,6	1,99	1,34	142,60
Барзасский сапромиксит («плитка»)	1,26	54,6	2,22	1,95	215,15
Итатский бурый уголь	0,93	52,4	0,85	0,68	37,83
Караканский длиннопламенный уголь	0,86	41,3	0,74	0,32	74,85

Применение термического анализа в инертной среде позволяет также определить кинетические параметры процессов термических превращений углей, в частности энергию активации пиролиза (таблица 9). Стоит отметить, что значения энергий активации для итатского бурого угля и караканского длиннопламенного угля оказались меньше аналогичных величин, полученных для двух модификаций барзасского сапромиксита. Однако следует учесть, что максимальные скорости разложения итатского и караканского углей фиксировались при более низких температурах (соответственно 397 °С и 393 °С) по сравнению с температурами термораспада (454 °С и 485 °С) барзасских углей (рисунок 15, кривые DTG), т.е. для разложения углей требовались меньшие затраты энергии. В свою очередь, более низкотемпературные максимумы скоростей разложения итатского и караканского углей (по сравнению с барзасскими углями), по-видимому, обусловлены более низким содержанием кислорода в

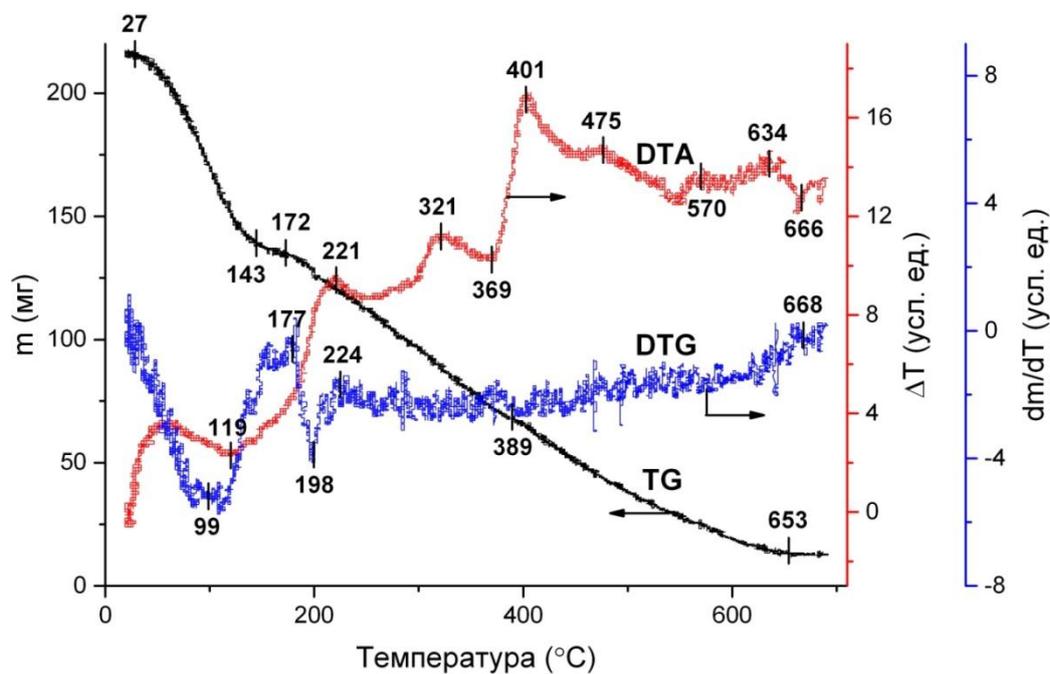
органической массе сапромикситов (таблица 6) и, следовательно, более высокой долей относительно слабых (по сравнению с углерод-углеродными) углерод-кислородных связей в итатском и караканском углях. Согласно литературным данным [20, 1], энергии образования эфирных С–О-связей имеют более низкие значения, по сравнению с энергиями образования других типов связей, такими как связи С–С; в результате чего эфирные связи разрываются раньше, чем происходит разрыв метиленовых связей [20, 6]. Данное обстоятельство (т. е. более высокое содержание С–О-связей), по-видимому, также объясняет и более низкие значения энергий активации, наблюдаемые при разложении итатского и караканского углей, по сравнению с аналогичными значениями для барзасских сапромикситов. Такая же картина наблюдалась и на дериватограммах, полученных в среде CO_2 . Это объясняется тем, что в исследованном интервале температур записи дериватограмм ($20 \div 700 - 750^\circ\text{C}$) углекислотная среда (как и гелиевая среда) в значительной степени является инертной по отношению к углям (рисунки 16, 17): заметная газификация углерода в среде CO_2 (с образованием CO) начинается лишь при температурах выше 750°C . В углекислотной атмосфере, как и в атмосфере гелия, температуры максимумов скоростей разложения образцов исследуемых углей были выше аналогичных значений, наблюдаемых при их разложении на воздухе (рисунок 17, а – г). Суммарная потеря массы после термообработки в среде углекислоты для «рогожки» и «плитки» составила соответственно 47,31 % и 40,01 %, что практически отвечает таким же потерям массы образцов после термообработки в среде гелия; для Итатского угля потеря массы была 35,1%, а для Караканского угля – 28,5%. Значения суммарных потерь массы образцов коррелируют со значениями в них атомных отношений Н/С и общего содержания алифатических структур, характеризуемого параметром $(D_{2920} + D_{2860})/D_{1600}$, описание которого представлено ниже.



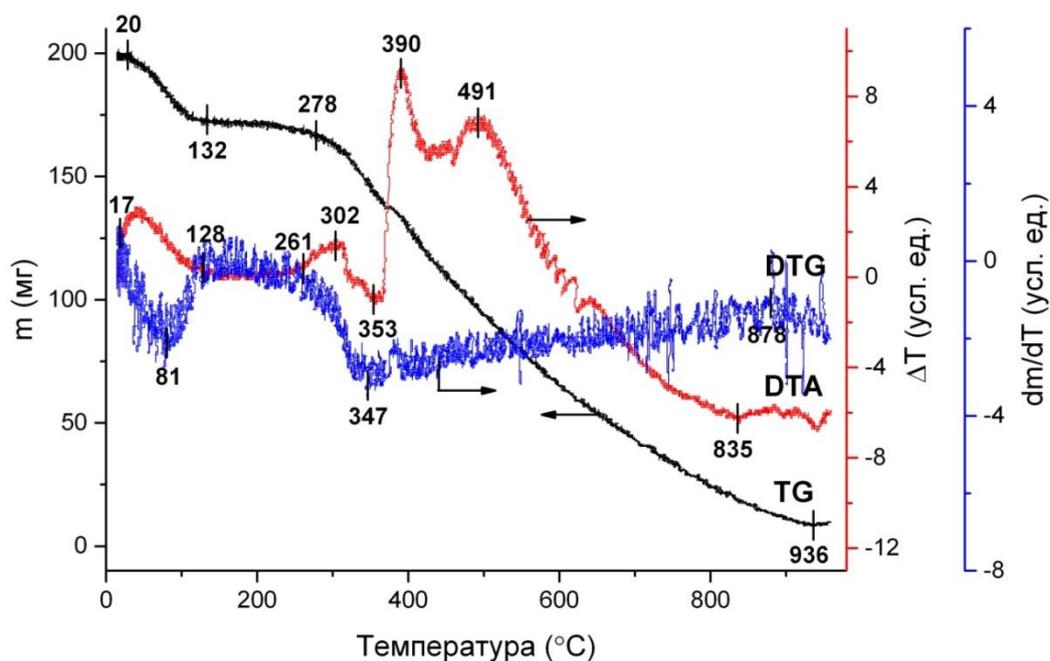
a)



б)



в)



г)

Рисунок 17. Дериватограммы кузбасских углей в окислительной среде (воздух): (а) – выветренный плитчатый Барзасский сапромиксит («рогожка»); (б) – плитчатый Барзасский сапромиксит («плитка»); (в) – Итатский бурый уголь; (г) – Караканский длиннопламенный уголь.

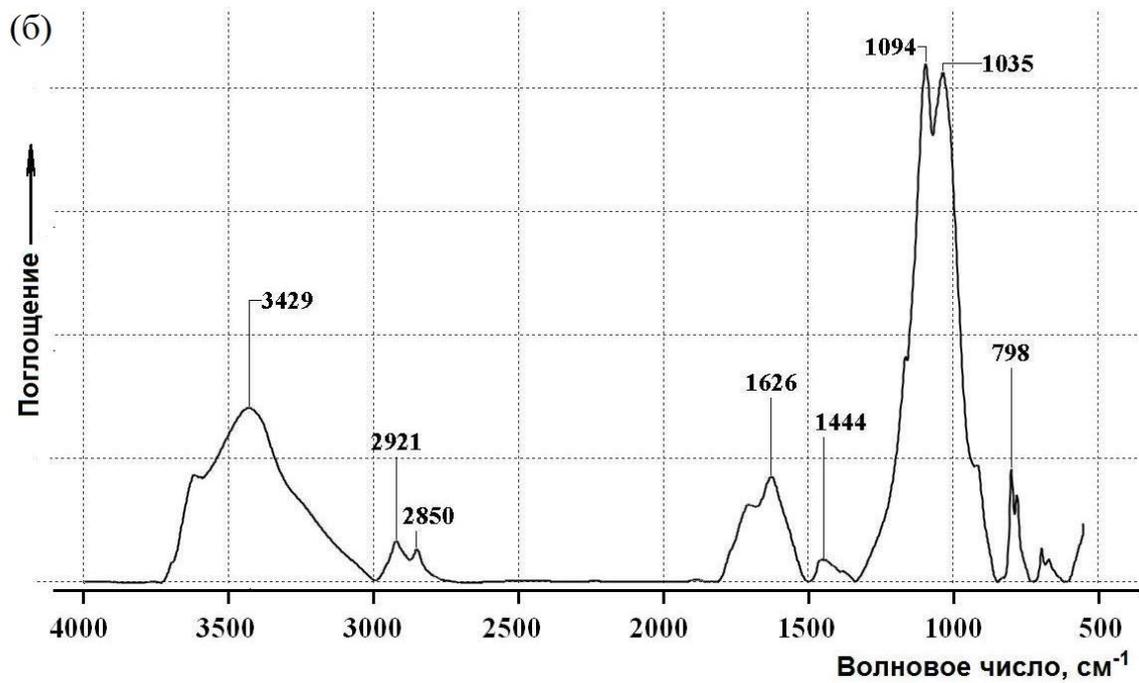
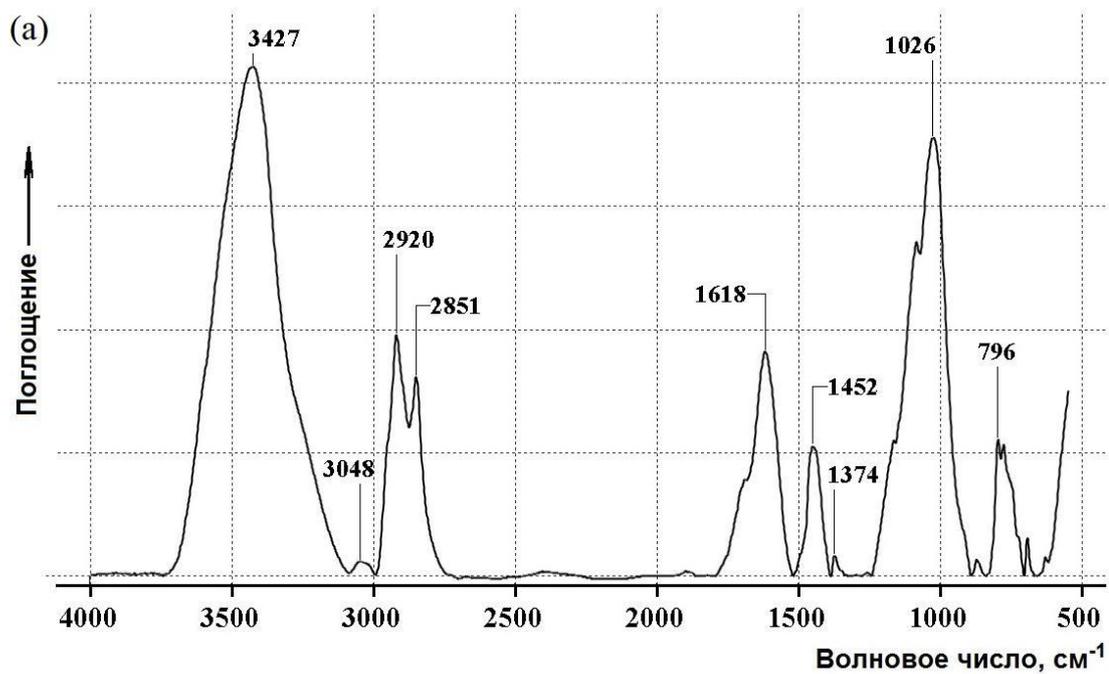
Несмотря на отмеченную выше близость элементного состава органической массы у двух исследуемых форм барзасских углей (таблица 6), характер их термического разложения в окислительной среде несколько отличается. Так, возгорание выделяющихся низкомолекулярных летучих продуктов плитчатого сапромиксита при разложении на воздухе начиналось при более низких температурах (экзопики при 330 и 388 °С на рисунке 17, *а*) по сравнению возгоранием «рогожки» (экзоэффект при 352 и 401 °С на рисунке 17, *б*). Уменьшение массы обоих образцов (кривые TG) наблюдается с началом нагрева, но более интенсивно это происходит в угле типа «рогожка». В случае плитчатого угля (начальная масса 233 мг, масса остатка 85,7 мг) происходит монотонное уменьшение массы образца, а для «рогожки» (начальная масса 183 мг, масса остатка 34,5 мг) при нагреве от 20 до 90 °С потеря массы составила 7,4 мг, что практически совпадает с данными технического анализа по влажности – 3,1%. При этом на кривой ДТА для «рогожки» наблюдается эндоэффект в области температур 50 – 150 °С, который, по-видимому, связан с поглощением тепла при испарении воды. Таким образом, в интервале температур 20 – 150 °С протекал процесс сушки образца с удалением вначале свободной, а затем адсорбированной влаги. Кривая ДТА для «плитки» в интервале температур 40 – 200 °С показывает практически адиабатный характер происходящего процесса, что связано с незначительной влажностью – 1,7%, т.е. затраты энергии на испарение компенсируются протеканием экзотермической реакции окисления угля. При нагреве «рогожки» до 345 °С потеря массы составила 32,6 мг, а при нагреве «плитки» до 379 °С – 9,3 мг. Этот факт можно объяснить бóльшим выходом летучих веществ из «рогожки» (таблица 6). Известно, что при указанных температурах происходит размягчение (разложение) углеводородных молекулярных фрагментов и образование гетерогенной фазы: густой смолистой фракции с твердой углеродной решеткой. При повышении температуры образца «рогожки» выше 345 °С и

образца «плитки» – 379 °С начинается переход высокомолекулярных соединений (смолистых) в газовую фазу. При этом, для «рогожки» характерны два эндотермических эффекта: от температуры 352 °С до температуры 401 °С и далее – до 419 °С, а для «плитки» – один эндотермический эффект в диапазоне температур 388–474 °С с незначительным пиком при температуре 423 °С. В приведенных диапазонах температур происходит интенсивное размягчение смолообразных тяжелых углеводородов и переход в газообразное состояние, требующее подвода тепловой энергии. Газообразные продукты при контакте с воздухом начинают гореть с экзотермическим эффектом с максимумами пиков для «рогожки» при температурах 450 °С, 551 °С и 703 °С, а для «плитки» – с максимумами температур 507 °С, 533 °С и 626 °С (рисунок 17, а, б). Интенсивность экзотермических процессов снижается при температурах выше 450 °С (для «рогожки») и 507 °С (для «плитки»). Это связано с окончанием горения газообразных продуктов разложения углеводородов и началом горения углерода коксового остатка. Горение практически заканчивается при температуре 795 °С для «рогожки» и 816 °С – для «плитки». Недожог углерода в «рогожке» составил 7,6 %, а в «плитке» 4,1 %.

Соответственно, процент общей потери массы при разложении на воздухе для плитчатого барзасского угля был значительно выше, чем при разложении «рогожки» (81,11 % против 63,2 %). Эти различия, очевидно, связаны с меньшей зольностью плитчатой формы барзасского угля и, следовательно, более высоким содержанием в ней органической части, а также с более выраженным влиянием минеральной части угля в составе «рогожки» (вследствие ее повышенной зольности) на процессы ее термоллиза (таблица 6).

Известно [119, 121], что стадия первичного пиролиза твердых топлив в температурном интервале ~ 300–500 °С связана в основном с термораспадом

алифатических структур в углях. Поскольку алифатические структуры легко идентифицируются в ИК-спектрах поглощения углей (в виде полос поглощения валентных колебаний CH_3 - и CH_2 -групп в диапазонах волновых чисел $2840\text{--}2860\text{ см}^{-1}$ и $2960\text{--}2920\text{ см}^{-1}$ [122]), то относительное содержание этих структур в исследуемых углях (оцениваемое по данным ИК-спектров) может служить дополнительным независимым параметром, характеризующим гидрируемость углей, наряду со значениями относительных максимальных скоростей пиролиза этих углей в интервале $300\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$. В частности, удобным параметром для такой оценки может быть отношение суммы оптических плотностей ИК-полос поглощения валентных С-Н-колебаний алкильных групп ($D_{2920}+D_{2860}$) к оптической плотности ИК-полосы поглощения при $\sim 1600\text{--}1630\text{ см}^{-1}$, относящейся к валентным колебаниям С=С-связей ароматических колец (D_{1600}), т. е. отношение $(D_{2920}+D_{2860})/D_{1600}$, которое по своему физическому смыслу отражает соотношение алифатических и ароматических структур в исследуемых углях. С целью проверки этого предположения, были записаны ИКФП-спектры исследуемых углей (рисунок 18, *a–z*).



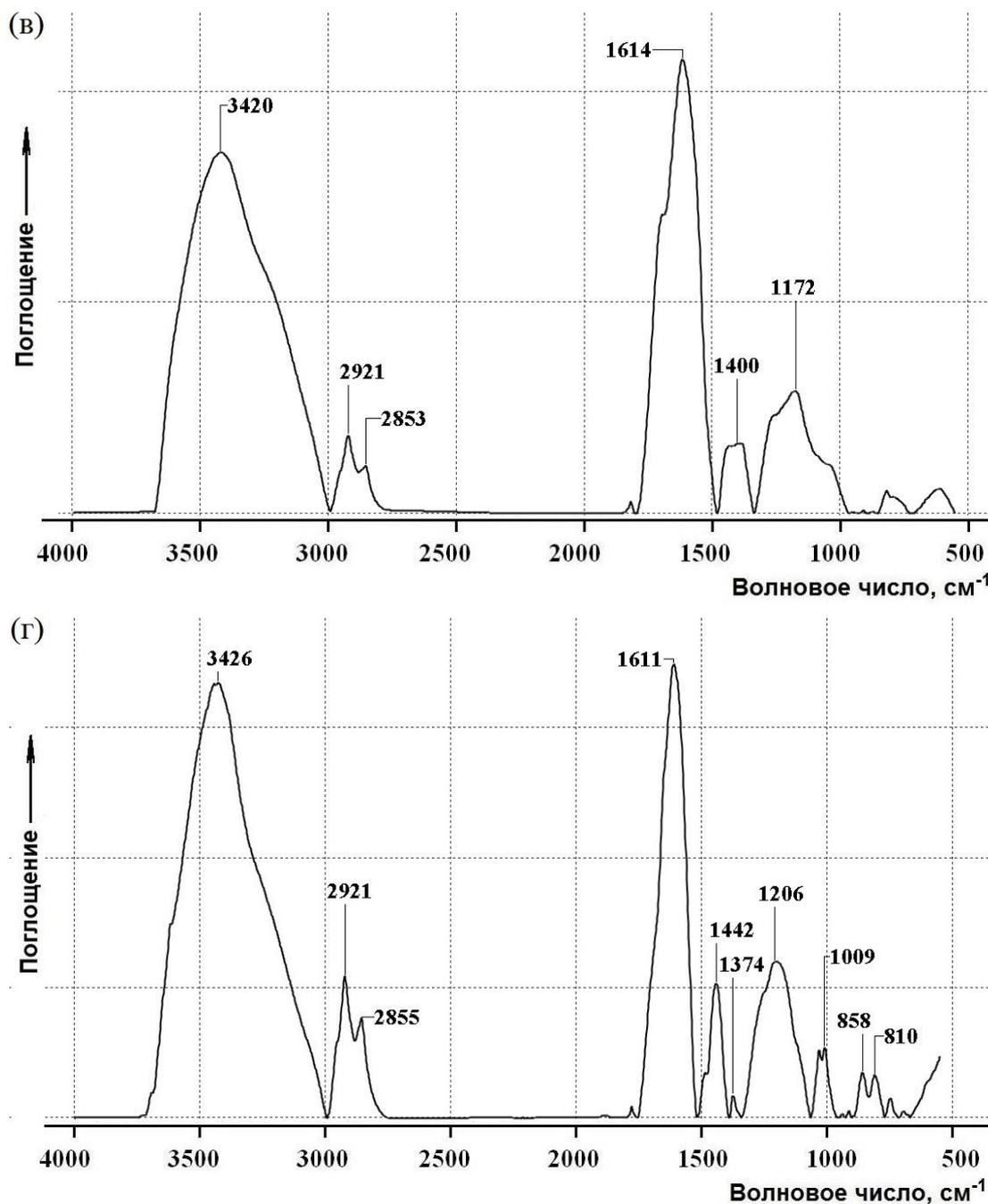


Рисунок 18. Типичные ИКФП-спектры исходных кузбасских углей: (а) – плитчатый барзасский уголь («плитка»); (б) – выветренный плитчатый барзасский уголь («рогожка»); (в) – итатский бурый уголь; (г) – караканский длиннопламенный уголь

Основные группы полос ИК-поглощения кузбасских углей, связанные с валентными колебаниями С-Н- и С-С-связей алифатических и ароматических структур, проявляются в следующих частотных диапазонах [122]: 3080–3020 см^{-1} (валентные колебания ароматических С-Н-групп); 2960–2920 см^{-1} с максимумом около 2947 см^{-1} (валентные колебания метиленовых С-Н-связей

СН₂-групп и асимметричные валентные колебания С-Н-связей СН₃-групп); 2880–2840 см⁻¹ (симметричные валентные колебания групп СН₃); интенсивная полоса поглощения при ~ 1600 см⁻¹ (валентные колебания ароматических групп С=C), частично перекрывающиеся с полосой поглощения деформационных (ножничных) колебаний воды (δ_{Н-О-Н}), проявляющейся в области 1650 – 1630 см⁻¹; группа полос поглощения в диапазоне 700–900 см⁻¹, которые связаны с внеплоскостными колебаниями связей С-Н ароматических колец. Как следует из данных таблицы 9, рассчитанные значения отношений (D₂₉₂₀+D₂₈₆₀)/D₁₆₀₀ для исследуемых углей возрастали в том же порядке, что и величины относительных скоростей пиролиза этих углей в интервале 300–550°С [(1/m_o)·dm/dT]: караканский длиннопламенный уголь < итатский бурый уголь < барзасский сапромиксит.

На рисунках 19 и 20 полученные в настоящей работе значения предложенных параметров гидрируемости исследуемых углей, [(1/m_o)·dm/dT] и (D₂₉₂₀+D₂₈₆₀)/D₁₆₀₀, были сопоставлены с атомными отношениями Н/С и выходами летучих веществ (V^{daf}) для данных материалов. Анализ этих результатов показывает, что в низкометаморфизованных кузбасских углях очень хорошие корреляции (практически идеальные линейные зависимости) наблюдаются между относительными максимальными скоростями их пиролиза в интервале температур 300–500°С, отношениями оптических плотностей ИК-полос поглощения алифатических и ароматических структур и атомными отношениями Н/С в этих материалах (рисунок 19).

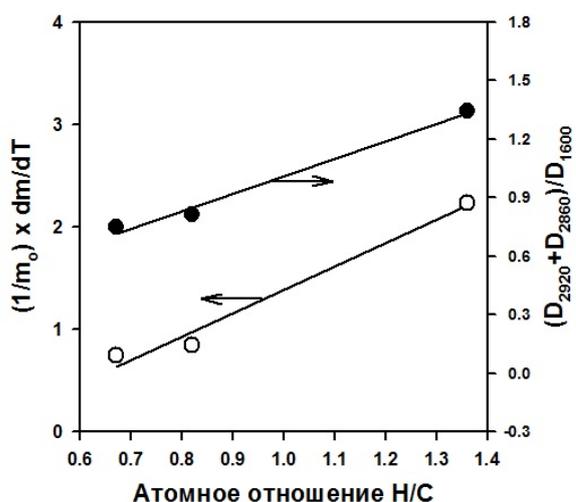


Рисунок 19. Корреляции между атомными отношениями Н/С в кузбасских углях, относительными максимальными скоростями их пиролиза в интервале 300–500°C (O) и отношениями оптических плотностей ИК-полос поглощения алифатических и ароматических структур $[(D_{2920}+D_{2860})/D_{1600}]$ в этих материалах (●)

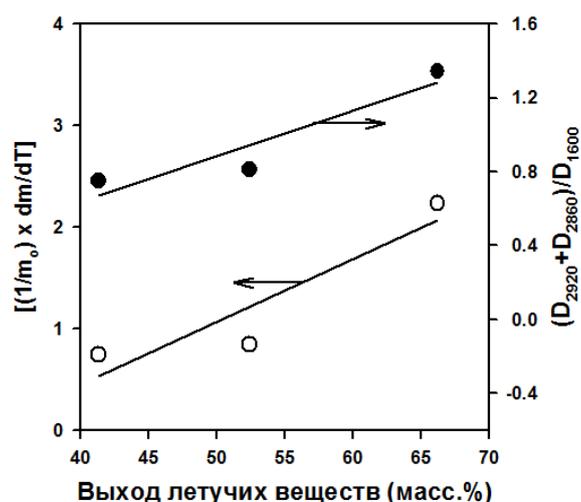


Рисунок 20. Корреляции между выходами летучих веществ в кузбасских углях, относительными максимальными скоростями их пиролиза в интервале 300–500°C (O) и отношениями оптических плотностей ИК-полос поглощения алифатических и ароматических структур $[(D_{2920}+D_{2860})/D_{1600}]$ в этих материалах (●)

Несколько менее удовлетворительные (но вполне приемлемые) линейные зависимости отмечаются между предложенными параметрами гидрируемости и выходами летучих веществ в исследуемых углях (рисунок 20). Это означает, что рассмотренные в данной работе параметры $[(1/m_o) \cdot dm/dT]$ и $[(D_{2920}+D_{2860})/D_{1600}]$ для характеристики реакционной способности исследуемых твердых топлив, наряду с общепринятыми параметрами гидрируемости углей (значениями атомных отношений Н/С и выходами летучих веществ), вполне могут быть использованы для экспресс-оценки возможности их применения в качестве сырья для процессов гидрирования.

Выводы по главе

Проведенные исследования показали, что при температурно-программированном разложении (10 °C/мин) плитчатого барзасского сапромиксита («плитки») и продукта его выветривания («рогожки»), как в

окислительной (воздух), так и в инертной (гелий) средах, можно выделить 4 основных температурных интервала протекания термических процессов: 1) $< 150^{\circ}\text{C}$ - удаление адсорбированной воды (эта температурная область более выражена для выветренной формы плитчатого барзасского сапромиксита); 2) $150\text{--}350^{\circ}\text{C}$ - удаление низкомолекулярных летучих компонентов углей в атмосфере гелия (с одновременным их возгоранием при разложении в воздушной среде); 3) $350\text{--}550^{\circ}\text{C}$ - температурная область первичного или быстрого пиролиза углей в инертной среде; в окислительной среде пиролиз на этой стадии сопровождается горением выделяющихся смолистых веществ; 4) $> 550^{\circ}\text{C}$ - температурная область вторичного или высокотемпературного пиролиза с образованием полукокса в атмосфере гелия, или область горения этого полукокса в воздушной среде.

При температурно-программированном разложении низкотемпературные максимумы скоростей разложения барзасских углей (для плитки - 454 и 485°C для «рогожки») выше, чем для итатского и караканского углей (соответственно 397 и 393°C) в связи с более низкой долей относительно слабых углерод-кислородных связей и более высокой долей углерод-углеродных связей в барзасских углях по сравнению с итатскими и караканскими углями.

На основании проведенных исследований предложен дополнительный независимый параметр, характеризующий гидрируемость углей, наряду со значениями относительных максимальных скоростей пиролиза этих углей в интервале $300\text{--}500^{\circ}\text{C}$, который представлен отношением $(D_{2920}+D_{2860})/D_{1600}$, т.е. это отношение суммы оптических плотностей ИК-полос поглощения валентных С-Н-колебаний алкильных групп $(D_{2920}+D_{2860})$ к оптической плотности ИК-полосы поглощения С=С-связей ароматических колец (D_{1600}) .

Глава 4. Исследование процессов термообработки углей низкой степени метаморфизма

При рассмотрении процесса прямого ожижения угля в упрощенной форме, чтобы превратить твердое угольное вещество в жидкость, крупные макромолекулы угля должны быть разбиты на более мелкие молекулы, а водород следует добавить в состав этих более мелких молекул для получения жидкого топлива с требуемым соотношением Н/С [1]. Во многих отношениях ожижение тесно связано с пиролизом. Поэтому прямое ожижение угля можно рассматривать как пиролитический свободнорадикальный процесс [6, 123, 20]. У прямого ожижения и пиролиза есть общий начальный этап – термическое образование радикалов из угля путем гомолитического разрыва связей. При пиролизе эти радикалы либо блокируются переносимым изнутри водородом, либо соединяются между собой с образованием материала (полукокса) с более высокой молекулярной массой [123].

Уже в 60-е годы прошлого века была отмечена взаимосвязь между степенью превращения молекул угля в растворимую форму и количеством водорода, перенесенного в жидкие угольные продукты. Курран и др. [22] предложили пятиступенчатую схему процесса ожижения [уравнения (1)-(5)], основанную на гомолизах углерод-углеродных связей в молекулах угля:



В этой последовательности реакций радикалы, образующиеся в начальной реакции (R_i), реагируют с другими молекулами угля или с молекулами донора атомов водорода и растворителя (DH_2) с образованием других радикалов. Различные реакции рекомбинации обрывают эти цепные реакции. Такая точка зрения подтверждается общим наблюдением, согласно которому реакции свободных радикалов весьма характерны для химии

пиролиза большинства органических веществ [124]. Детальное рассмотрение химической структуры угля и продуктов его превращений также убедительно свидетельствует о том, что свободнорадикальные реакции определяют химизм процессов ожижения угля. Известно, что ароматические и гидроароматические структуры, обнаруженные в каменноугольных смолах и жидкостях, которые предположительно являются также доминирующими конструкциями и в самом угле, обладают высокой реакционной способностью по отношению к свободным радикалам, легко образующимся при температурах начала разложения угля ($T \sim 350^\circ\text{C}$) [123]. Термообработка разрушает макромолекулярную сеть (в некоторых случаях растворитель и катализатор крекинга также могут дополнительно способствовать разрыву связей), а системы растворитель/катализатор/водород способствуют гидрированию и захвату радикалов, образующихся из угля при нагревании. Эти реакции в значительной степени определяют состав и свойства конечных продуктов ожижения. Поэтому ценная информация об основных закономерностях термических превращений угля в ходе его ожижения может быть получена при исследовании влияния температуры и давления на выходы и состав продуктов термических превращений углей в инертной (CO_2) и восстановительной (H_2) атмосферах. С использованием предложенных методик экспериментальных исследований и обработки результатов, которые описаны во 2-й главе этой диссертации, была проведена серия экспериментов на выбранных углях. Результаты некоторых, наиболее показательных экспериментов, приведены в таблице 11. Математическая обработка данных, полученных в этих экспериментах, проводилась стандартными методами математической статистики [125]. Ошибка при определении выходов продуктов в среднем составляла $\approx \pm 1,0 \div 3,0\%$. В качестве примера в таблице 10 приведены результаты статистической обработки данных измерений суммарных выходов угольных жидкостей при температуре 475°C и диапазоне давлений 7,5-9 МПа.

Таблица 10. Результаты статистической обработки данных измерений выходов угольных жидкостей

№ п/п	Y_i	$\bar{Y} - Y_i$	$(\bar{Y} - Y_i)^2$
1	5,26	0,64	0,414
2	6,33	-0,42	0,182
3	6,12	-0,21	0,047

$$\bar{Y} = 5,90; \sum (\bar{Y} - Y_i)^2 = 0,643$$

Здесь Y_i , \bar{Y} – соответственно значения выхода угольных жидкостей в i -том эксперименте (масс. %), и средние значения выхода для трёх измерений (масс. %).

Среднее квадратичное отклонение $S(\bar{Y})$ при определении выхода угольных жидкостей по данным таблицы 10 составляет:

$$S(\bar{Y}) = \sqrt{\frac{\sum (\bar{Y} - Y_i)^2}{n \cdot (n-1)}} = \sqrt{\frac{77,82 \cdot 10^{-2}}{3 \cdot 2}} \approx 0,327,$$

где n – количество измерений (в данном случае $n = 3$).

По таблице Стьюдента-Фишера [125] находим критерий Стьюдента t для числа степеней свободы $(n - 1)$ с доверительной вероятностью $P = 0,90$, который равен $t_{0,90} = 2,92$. Отсюда абсолютная ошибка в определении выхода угольных жидкостей составляет:

$$\Delta Y = \pm t_{0,95} \cdot S(\bar{Y}) = \pm 2,92 \cdot 0,327 = \pm 0,96\%$$

Таким образом, $Y = (5,90 \pm 0,96)\%$. Относительная ошибка при этом составляет:

$$\delta Y = \pm \frac{\Delta Y}{Y} \cdot 100\% = \pm \frac{0,96}{5,90} \cdot 100\% = \pm 16,27\%$$

Относительная ошибка при определении значений выходов угольных жидкостей была в основном обусловлена достаточно широким диапазоном давлений проведения экспериментов.

Отметим, что в ходе серии экспериментов было выявлено, что продолжительность выдерживания угольного сырья в реакционной среде (время контакта) в реакторе при заданных значениях температуры обычно

составляла 20 мин. Это связано с тем, что в течение первых 10 мин после достижения заданной температуры термообработки повышение давления внутри реактора не прекращается, что свидетельствует о продолжающейся реакции термораспада угольного сырья. Однако после 20-минутной термообработки угля при заданной температуре значение конечного давления в процессе стабилизируется и практически не изменяется вплоть до достижения длительности выдержки в 30 мин.

Таблица 11. Результаты термообработки низкометаморфизованных кузбасских углей при различных температурах и давлениях.

Уголь (№ опыта)*	Среда	T (°C)	P (МПа)	m ₀ (г)	m ₁ (г)	m ₂ (г)	m _m (г)	m _a (г)	m _{неэкстр.} (г)	Y _m (%)	Y _a (%)	Y _{total(a+m)} (%)	Y _{total OMY} (%)
Б (2)	CO ₂	400	9,0	3,70	3,30	2,15	0,10	0,10	1,95	4,15	4,15	8,30	12,23
Б (15)	CO ₂	476,51	7,085	3,95	3,30	2,00	0,20	0,15	1,65	8,35	6,27	14,62	21,60
Б (4)	CO ₂	545	11,0	3,90	2,80	2,00	0,05	0,00	1,95	1,79	0,00	1,79	2,64
Б (5)	H ₂	550	11,0	3,50	2,65	2,10	0,05	0,10	1,95	1,80	3,61	5,41	7,99
Б (6)	H ₂	480	7,10	3,85	3,25	2,10	0,25	0,20	1,65	10,05	8,04	18,09	26,72
Б (7)	H ₂	403	7,00	3,95	3,55	2,10	0,10	0,05	1,95	4,28	2,14	6,42	9,48
Б (8)	H ₂	475,86	9,88	3,85	2,85	1,95	0,10	0,00	1,85	3,80	0,00	3,80	5,61
Б (9)	H ₂	450	8,76	4,25	3,50	2,00	0,35	0,25	1,40	14,41	10,29	24,70	36,48
Б (10)	H ₂	500	9,03	4,00	2,85	2,05	0,10	0,05	1,90	3,48	1,74	5,22	7,71
Б (11)	H ₂	475,17	6,86	4,00	3,15	2,20	0,10	0,05	2,05	3,58	1,58	5,26	7,72
Б (13)	H ₂	475,61	8,51	3,95	3,00	2,25	0,00	0,05	2,20	0,00	1,69	1,69	2,50
Б (14)	H ₂	475,51	11,38	4,00	3,20	2,00	0,15	0,05	1,80	6,00	2,00	8,00	11,82
Б (21)	H ₂	476,33	9,70	4,15	3,15	1,80	0,10	0,05	1,65	4,22	2,11	6,33	9,35
Б (22)	CO ₂	476	6,955	4,00	3,05	2,05	0,20	0,05	1,80	7,44	1,86	9,30	13,74
Б (23)	H ₂	475,91	8,76	4,00	3,10	1,90	0,05	0,10	1,75	2,04	4,08	6,12	9,04
Б (26)	CO ₂	475,71	6,335	4,00	3,10	2,20	0,10	0,05	2,05	3,52	1,76	5,28	7,80
Б (27)	CO ₂	476,83	9,175	4,00	3,15	2,25	0,10	0,05	2,10	3,50	1,75	5,25	7,75
К (28)	H ₂	477,13	7,50	4,10	3,70	2,90	0,00	0,00	2,90	0,00	0,00	0,00	0,00
И (30)	H ₂	475,92	8,90	4,00	3,20	2,05	0,00	0,00	2,05	0,00	0,00	0,00	0,00
Б (31)	CO ₂	~ 475	7,50	4,10	3,25	2,05	0,35	0,15	1,55	13,53	5,80	19,33	28,55
Б _к (32)	H ₂	475	7	4,00	3,30	2,05	0,40	0,15	1,50	16,10	6,04	22,14	30,54

* Обозначения: Б – барзасский сапромиксит (в виде «рогожки»); Б_к – барзасский сапромиксит (каменистая форма); К – караканский длиннопламенный уголь; И – итатский бурый уголь.

4.1 Изучение процессов термообработки низкометаморфизованных кузбасских углей (Караканский длиннопламенный уголь, Итатский бурый уголь, барзасские сапромикситы) и сопоставление выходов жидких продуктов процесса термообработки с параметрами гидрируемости.

Данные по выходу продуктов термических превращений низкометаморфизованных углей Кузбасса, полученные в среде водорода, характеризующие влияние природы угольного сырья на выход продуктов процесса термического и барического воздействия на угли, а также аналогичные показатели для двух исследуемых форм барзасского угля в различных средах, представлены на рисунках 21, а и 21, б.

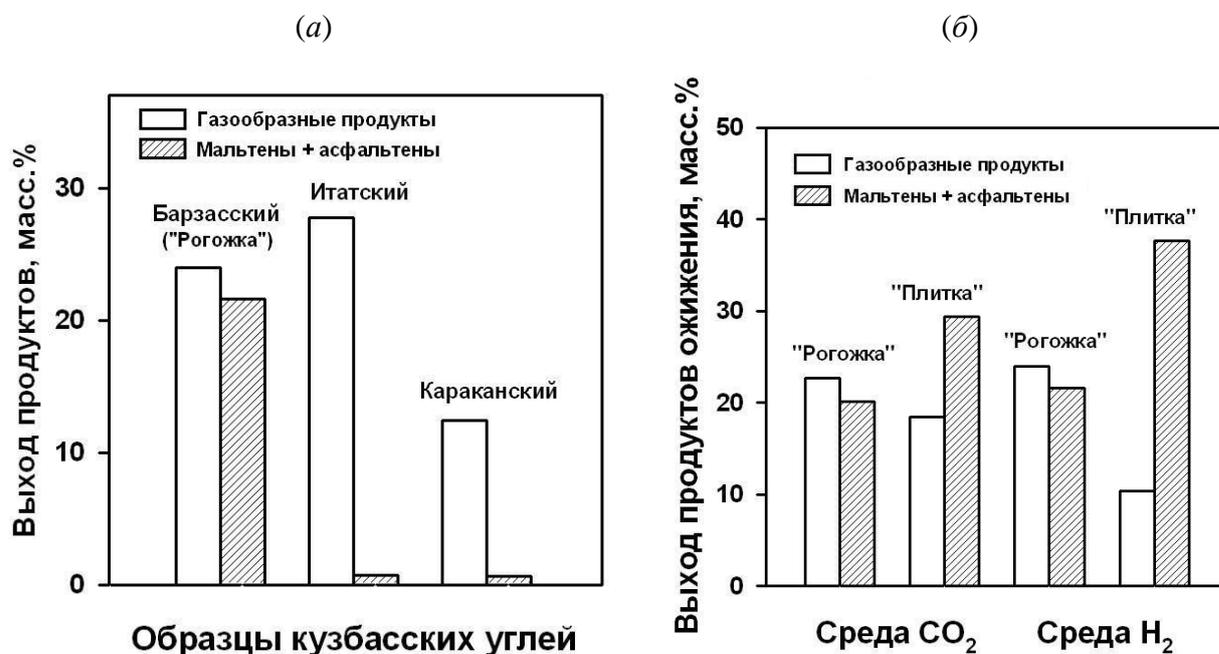


Рисунок 21. Выходы продуктов термических превращений углей: (а) – в зависимости от природы кузбасских углей в атмосфере водорода ($T \sim 475^\circ\text{C}$; $P_{\text{H}_2} \sim 7\text{--}9$ МПа; $t \sim 20$ мин); (б) – в зависимости от среды термообработки двух различных форм барзасских углей ($T \sim 475^\circ\text{C}$; $P \sim 7\text{--}9$ МПа; $t \sim 20$ мин) [выходы продуктов даны в пересчете на ОМУ].

Как видно из рисунка 21, а, наибольший выход жидких продуктов (мальтенов + асфальтенов) среди исследуемых твердых топлив наблюдался для барзасского угля. Теплота сгорания твёрдых продуктов термообработки содержащих «угольные жидкости» была выше теплоты сгорания исходных

барзасских углей (таблица 6) и составляла 21,55 МДж/кг. Количество «угольных жидкостей», образующихся в процессе превращений итатского и караканского углей при выбранных условиях гидроконверсии, было крайне незначительным (< 1 масс.%), а основными продуктами термопревращений этих материалов были преимущественно газообразные соединения (рисунок 21, а). То обстоятельство, что среди исследуемых углей только после термообработки барзасских сапромикситов наблюдался значительный выход жидких продуктов без применения растворителей – доноров водорода и катализаторов, делает возможным использовать их в качестве удобного модельного сырья для изучения термического поведения и отработки технологических параметров процессов прямого ожижения низкометаморфизованных углей Кузбасса с получением из них продуктов энергетического и химического назначения. Следует отметить, что при термообработке барзасских сапромикситов в среде водорода наблюдался более высокий выход «угольных жидкостей» (мальтенов и асфальтенов), по сравнению с углекислотной средой (рисунок 21, б), причем при термообработке плитчатой формы барзасского угля в среде водорода выход этих продуктов (37,7 масс.%) был более чем в 1,5 раза выше, а выход газов (10,3 масс.%) более чем в 2 раза ниже, чем в аналогичных экспериментах с «рогожкой» (рисунок 21, б). Водородная среда, как известно [126], способствует увеличению степени превращения углей по сравнению с их конверсией при аналогичных условиях в среде инертных газов, что указывает на то, что газообразный водород участвует в реакциях превращений угля даже в отсутствие водорододонорного растворителя или катализатора.

Считается [34, 112, 113, 119] что наиболее надежными показателями способности угольного сырья к гидрированию и ожижению являются соотношение в нем углерода и водорода (атомное отношение Н/С) и значения выхода летучих веществ (V^{daf}) в ожижаемом твердом топливе; с увеличением данных параметров реакционная способность углей в процессе

их гидрооживления возрастает. Поэтому в настоящей работе было проведено сопоставление значений выходов «угольных жидкостей» (мальтенов + асфальтенов), полученных при термообработке исследуемых кузбасских углей в среде водорода, как с известными параметрами их гидрируемости [атомными отношениями Н/С и выходами летучих веществ (V^{daf})], так и с величинами $\{(1/m_o) \cdot dm/dT\}$ и $(D_{2920}+D_{2860})/D_{1600}$, рассчитанными для данных материалов по результатам настоящего исследования. Все перечисленные параметры гидрируемости приведены в таблице 9, а результаты проведенных сопоставлений – на рисунке 21, а, б.

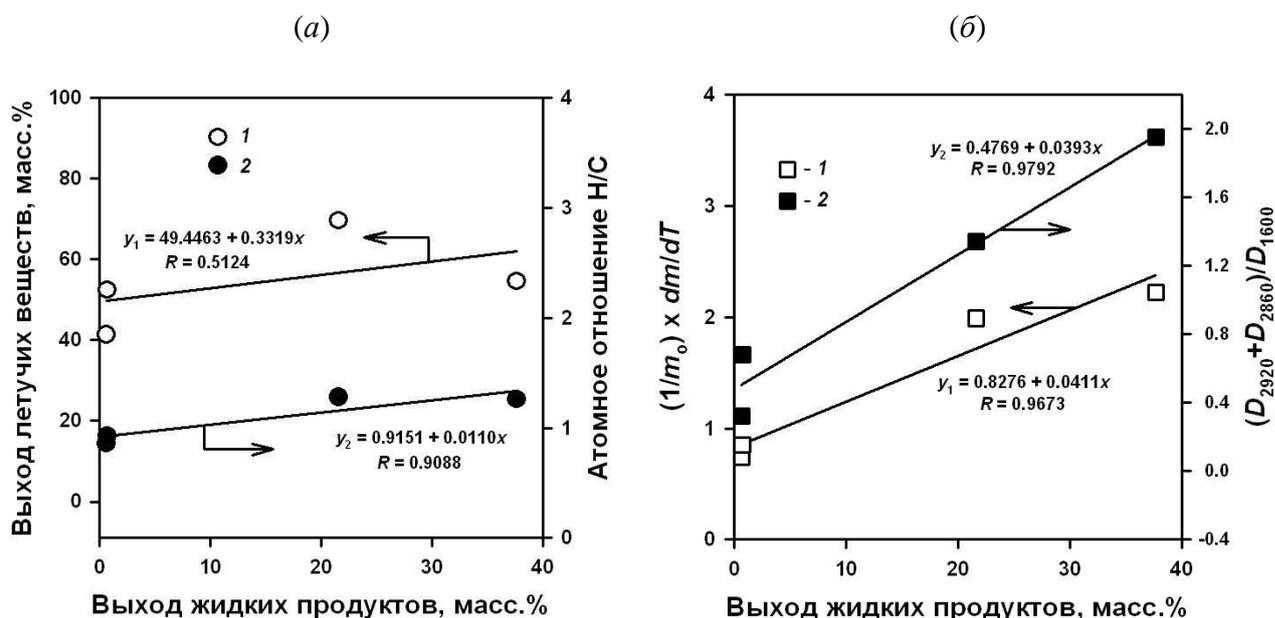


Рисунок 22. Корреляции выходов жидких продуктов (в пересчете на ОМУ) при термообработке кузбасских углей в среде H_2 ($T \sim 475^\circ C$; $P_{H_2} \sim 7-9$ МПа; $t \sim 20$ мин): (а) – 1 – с выходами летучих веществ; 2 – с атомными отношениями Н/С в этих углях; (б) – 1 – с относительными максимальными скоростями пиролиза кузбасских углей в интервале $300-500^\circ C$; 2 – с отношениями оптических плотностей ИК-полос поглощения алифатических и ароматических структур $[(D_{2920}+D_{2860})/D_{1600}]$ в этих материалах.

Известные параметры гидрируемости исследуемых углей (Н/С и V^{daf}) изменялись в той же последовательности, что предложенные параметры $\{(1/m_o) \cdot dm/dT\}$ и $(D_{2920}+D_{2860})/D_{1600}$: караканский длиннопламенный уголь < итатский бурый уголь < барзасский сапромиксит. Ясно, что чем выше

отношение $(D_{2920}+D_{2860})/D_{1600}$ для данного конкретного угля, тем больше в этом угле алифатических структур, по сравнению с ароматическими, и тем выше атомное отношение Н/С (поскольку алифатические структуры содержат больше водорода, чем ароматические). Вследствие этого становится понятным, почему параметры $(D_{2920}+D_{2860})/D_{1600}$ и Н/С хорошо коррелируют с выходами жидких продуктов (рисунок 22, а, б), поскольку известно [118, 126 – 130], что угли, содержащие большее количество водорода и алифатических структур, значительно легче гидрируются и дают больший выход жидких продуктов при термообработке в водородной среде и/или в присутствии водорододонорного растворителя.

Термодеструкция алифатических структур, представленных в углях в основном линейными углеводородными цепями и/или циклическими насыщенными кольцами, протекает более интенсивно и обычно при более низких температурах ($\sim 350\text{--}550^\circ\text{C}$), по сравнению с термораспадом ароматических структур углей ($>500\text{--}600^\circ\text{C}$) [131]. Следовательно, можно ожидать, что барзасские угли, содержащие больше водорода и больше алифатических структур, по сравнению с итатским и караганским углями, будут давать больший выход летучих веществ (V^{daf}) и иметь более высокие значения относительных скоростей разложения в интервале $350\text{--}550^\circ\text{C}$ $[(1/m_0) \cdot dm/dT]$, чем итатский и караганский угли, что в целом подтверждается экспериментально (таблицы 9, 11).

Анализ полученных данных показывает, что очень хорошие корреляции наблюдаются у выходов жидких продуктов, полученных при термообработке низкометаморфизованных кузбасских углей, с относительными максимальными скоростями пиролиза данных углей в интервале температур $300\text{--}500^\circ\text{C}$ (коэффициент корреляции $R = 0,9673$) и, особенно, с отношениями оптических плотностей ИК-полос поглощения алифатических и ароматических структур ($R = 0,9792$) в этих исходных материалах (рисунок 22, б). Несколько менее удовлетворительные линейные

зависимости отмечаются между выходами жидких продуктов и значениями атомных отношений Н/С кузбасских углей ($R = 0,9088$), а наименее приемлемая корреляция наблюдалась между выходами «угольных жидкостей» и выходами летучих веществ ($R = 0,5124$) в исследуемых углях (рисунок 22, а). Неудовлетворительная корреляционная зависимость в случае использования в качестве параметра гидрируемости углей выхода летучих веществ (V^{daf}), вероятно, объясняется тем фактом, что, помимо жидких продуктов, значительный вклад в значения V^{daf} дают также различные газообразные продукты, которые образуются в ходе проведения стандартного анализа определения данного показателя [132].

Таким образом, рассмотренные в данной работе параметры $[(1/m_o) \cdot dm/dT]$ и $[(D_{2920} + D_{2860})/D_{1600}]$ наряду со значениями атомных отношений Н/С для исследуемых углей вполне могут быть использованы для экспресс-оценки возможности применения низкометаморфизованных углей в качестве сырья для процессов гидрирования и ожижения, а также для характеристики реакционной способности этих твердых топлив.

4.2. Исследование термических превращений Барзасских углей и изменения выходов продуктов термообработки в углекислотной и водородной средах в зависимости от температурных и барических условий.

В предыдущем разделе было установлено, что среди исследуемых углей Кузбасса наиболее привлекательным сырьем для процессов прямого гидрирования в жидкие продукты являются барзасские сапромикситы. Поэтому эти угли были использованы в качестве модельного сырья для выявления закономерностей получения химических продуктов при термической переработке [133]. Результаты экспериментов по изучению влияния среды и параметров (температуры и давления) процесса термического превращения барзасских сапромикситов на их ИКФП-спектры, атомные отношения Н/С и выходы продуктов термообработки представлены на рисунках 23–29 (зависимости выходов продуктов превращений углей от

температуры и давления были получены для образцов выветренной формы плитчатых барзасских сапромикситов).

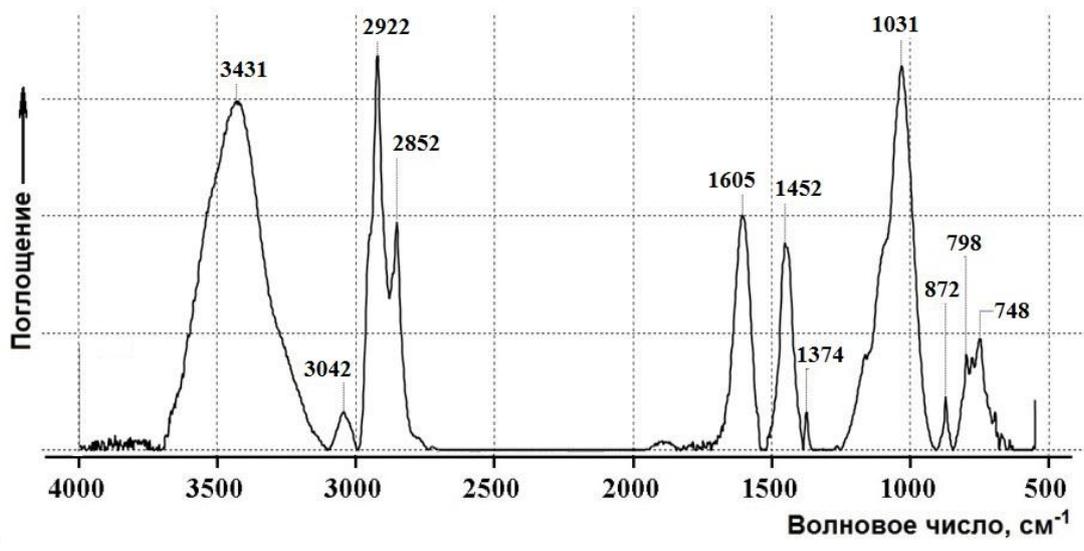
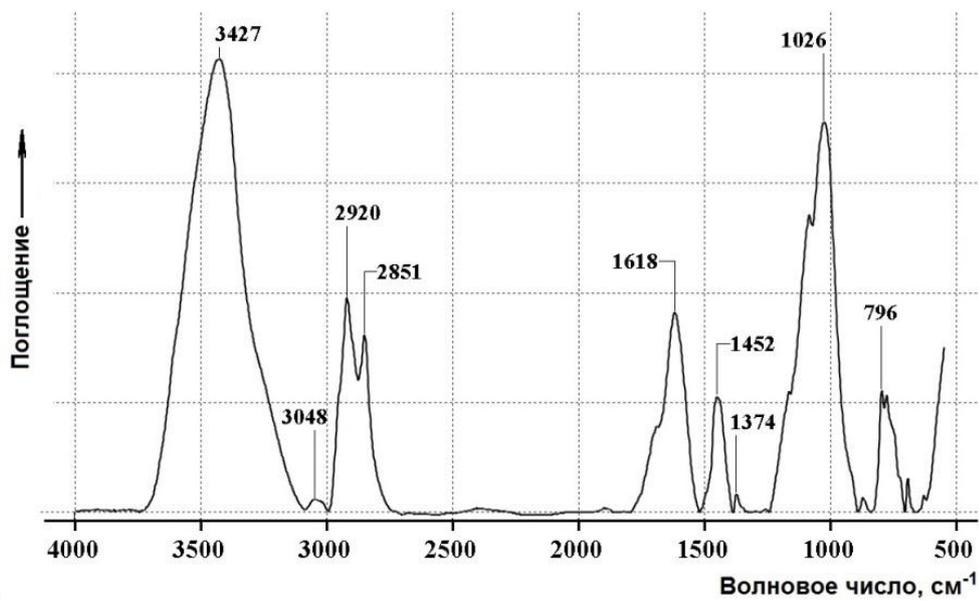


Рисунок 23. Типичные ИКФП-спектры исходного (а) и термообработанного в среде водорода (б) плитчатого барзасского угля (условия термообработки: среда – H_2 ; $T = 475^\circ C$; $P \sim 7$ МПа; $t = 20$ мин)

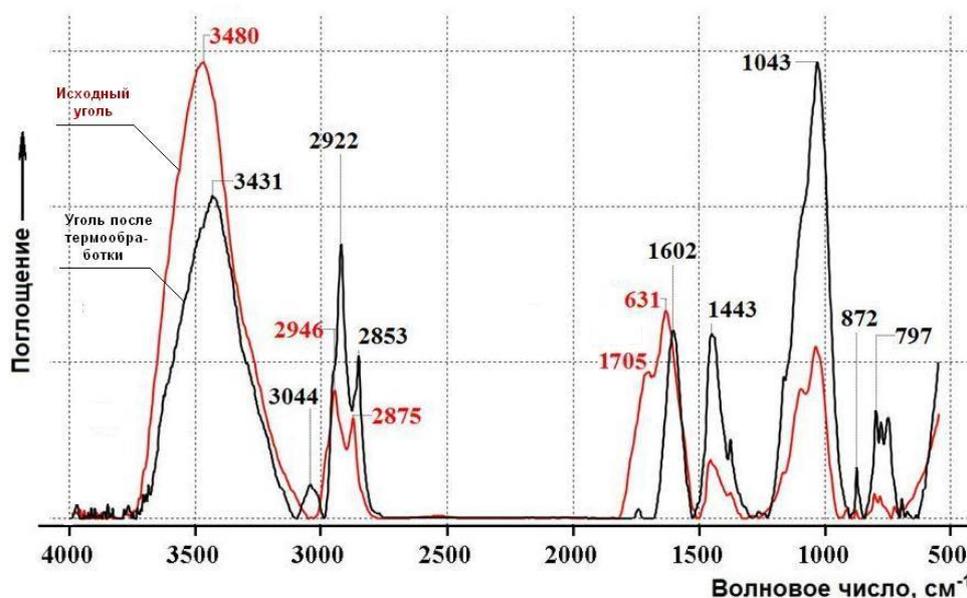


Рисунок 24. Типичные ИКФП-спектры исходной (красная линия) и подвергнутой термообработке в среде водорода (черная линия) выветренной формы плитчатого барзасского угля (условия термообработки: среда –H₂; T = 475°C; P ~ 7 МПа; t = 20 мин)

Обычно предполагается [6, 62], что органическая матрица углей образована в основном конденсированными ароматическими и гетероциклическими кольцами, связанными друг с другом алифатическими мостиками, которые, кроме углеводородных цепей, включают также O-, N- и S-содержащие функциональные группы (–OH, >C=O, C-O-C, –NH₂, –SH и др.). Термообработка углей приводит к разрушению их макромолекулярной структуры, что отражается в изменениях ИКФП-спектров угольного вещества. Типичные ИКФП-спектры исследуемых барзасских углей, как исходных, так и подвергнутых термообработке в различных средах, показаны на рисунках 23–25.

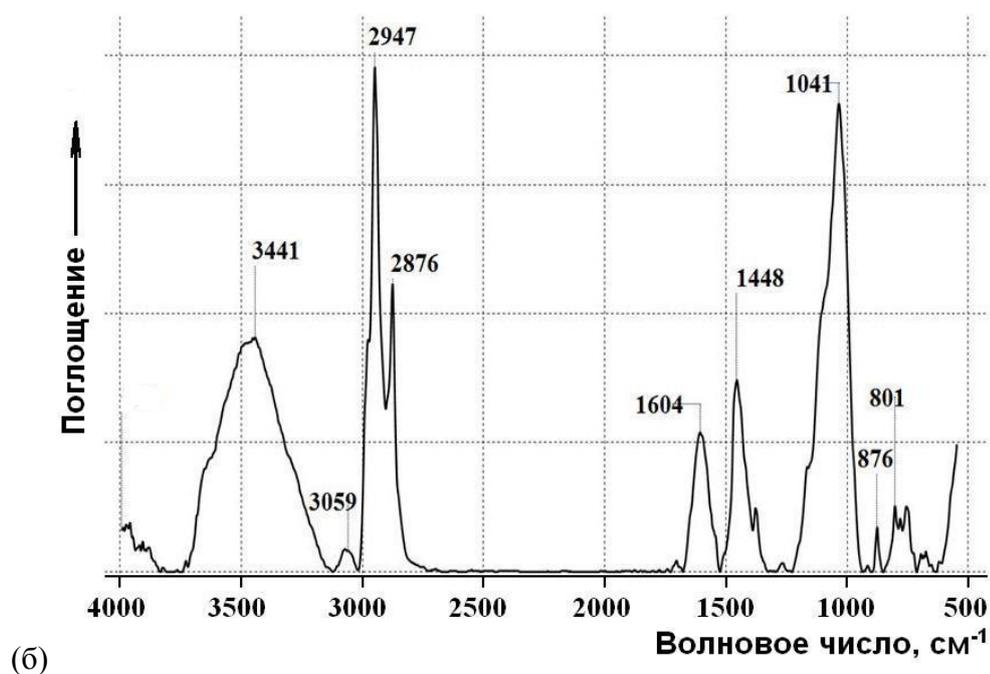
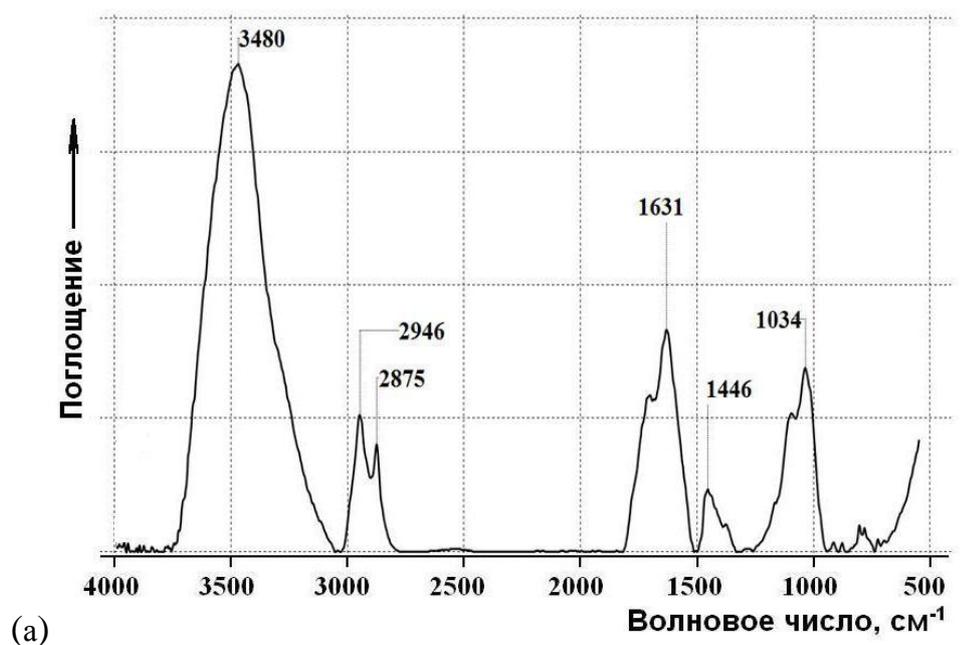


Рисунок 25. Типичные ИКФП-спектры исходной (а) и подвергнутой термообработке в среде углекислого газа (б) выветренной формы плитчатого барзасского угля (Условия термообработки: среда – CO₂; T = 475°C; P ~ 7 МПа; t = 20 мин)

Анализ изменений интенсивности характеристических полос поглощения в этих спектрах показывает, что термическая обработка барзасских углей под давлением в атмосфере водорода (рисунки 23, б и 22) или CO₂ (рисунок 25, б) приводит к заметному снижению интенсивности

поглощения кислородсодержащих групп, особенно полос поглощения, связанных с валентными колебаниями ОН-групп ($\sim 3430 \text{ см}^{-1}$), С=О-групп ($\sim 1700 \text{ см}^{-1}$) и С-О-С/С-О-Н-групп ($1000\text{--}1100 \text{ см}^{-1}$) (спектры исходных углей на рисунках 23, *a*, 24 и 25, *a*). При этом интенсивность ИК-полос поглощения валентных колебаний алкильных групп (пики при $2800\text{--}2970 \text{ см}^{-1}$) заметно возрастает, что, очевидно, связано с увеличением количества парафино-нафтеновых структур. Эти структуры могут появляться как в ходе термораспада угольной массы, так и в результате удаления О-содержащих функциональных групп и/или протекания реакций гидрирования углей. С повышением температуры и давления режима термообработки относительное содержание алкильных групп в твердых продуктах превращения «рогожки» сначала возрастает, но затем уменьшается (рисунок 26, *a*, *b*). Такого же рода (экстремального типа) зависимости наблюдались и для изменений выходов «угольных жидкостей» в зависимости с ростом температуры и давления в реакционной зоне при обработке барзасских углей; причем указанные закономерности проявлялись как в углекислотной, так и в водородной средах (рисунок 26, *a*, *b*). В случае температурных зависимостей (рисунок 26, *a*) подобное поведение может быть обусловлено тем, что на начальных этапах повышения температуры (т. е. в интервале $400\text{--}475^\circ\text{C}$) термораспад угольной массы сопровождается постепенным увеличением количества или накоплением алкилсодержащих «угольных жидкостей», содержащих парафино-нафтеновые структуры. Их выход достигает максимума при $\sim 475^\circ\text{C}$ в обеих исследованных средах термообработки. Однако при более высоких температурах выход «угольных жидкостей» снижается вследствие того, что они подвергаются либо пиролизу с образованием газообразных продуктов (и, возможно, полукокса), либо – гидрогенолизу с образованием газообразных углеводородов (особенно, если процесс протекает в водородной среде).

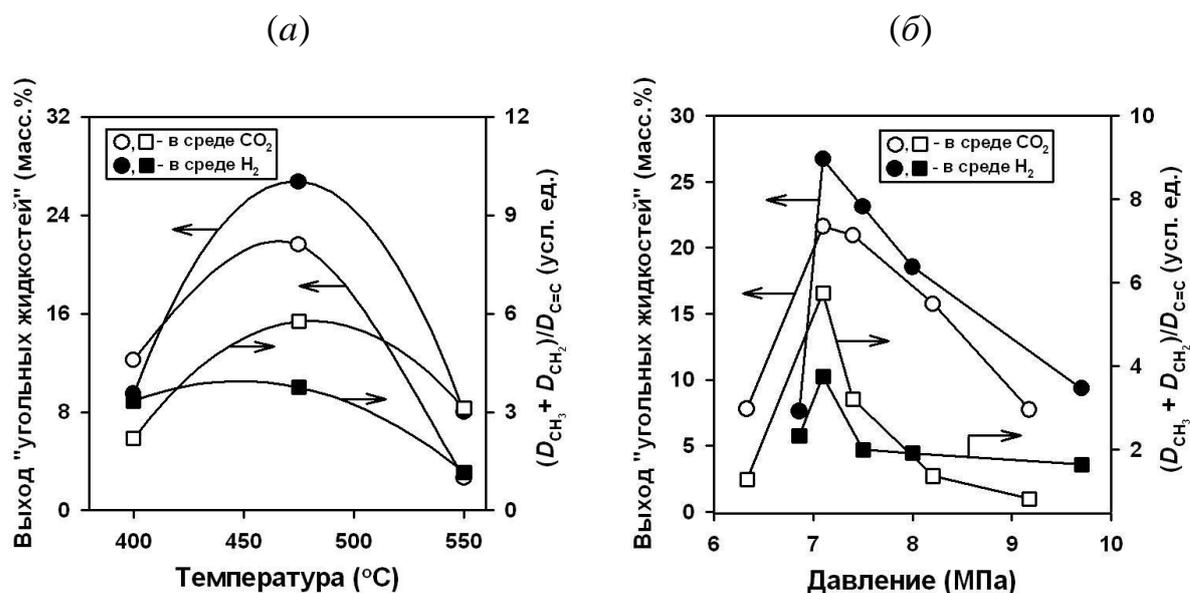


Рисунок 26. Влияние температуры (а) и давления (б) на выходы «угольных жидкостей» (○, ●) и относительную интенсивность инфракрасных полос поглощения алкильных групп в инфракрасных спектрах с Фурье-преобразованием барзасских сапромикситов («рогожки») (□, ■) после их термообработки в атмосферах CO_2 (○, □) и H_2 (●, ■) [Выходы газов и «угольных жидкостей» даны в пересчете на органическую массу угля (ОМУ); эксперименты по влиянию давления были выполнены при $T = 475^\circ\text{C}$.]

В обоих случаях (как в атмосфере CO_2 , так и в атмосфере H_2) это приводит к отрыву от мальтенов и асфальтенов алкильных фрагментов и их последующему переходу в газовую фазу, чем и объясняется падение относительной интенсивности ИК-полос поглощения CH_3 - и CH_2 -групп в твердых продуктах термообработки «рогожки» при $T > 475^\circ\text{C}$ (рисунок 26, а). Действительно, как следует из данных, представленных на рисунке 27, а, б, с увеличением температуры термообработки в интервале 400–500–550 °C выход газов в продуктах термопревращений углей непрерывно возрастает, а значения атомных отношений Н/С в твердых смолосодержащих угольных остатках, наоборот, быстро падают. Иными словами, в ходе проведенных экспериментов наблюдались явные антибатные зависимости между выходами газов, образующихся при разложении угля, и атомными отношениями Н/С в смолосодержащих твердых продуктах. Примечательно,

что аналогичная тесная взаимосвязь (такие же антибатные зависимости) прослеживается и при изменении давления среды термообработки (рисунок 28 а, б).

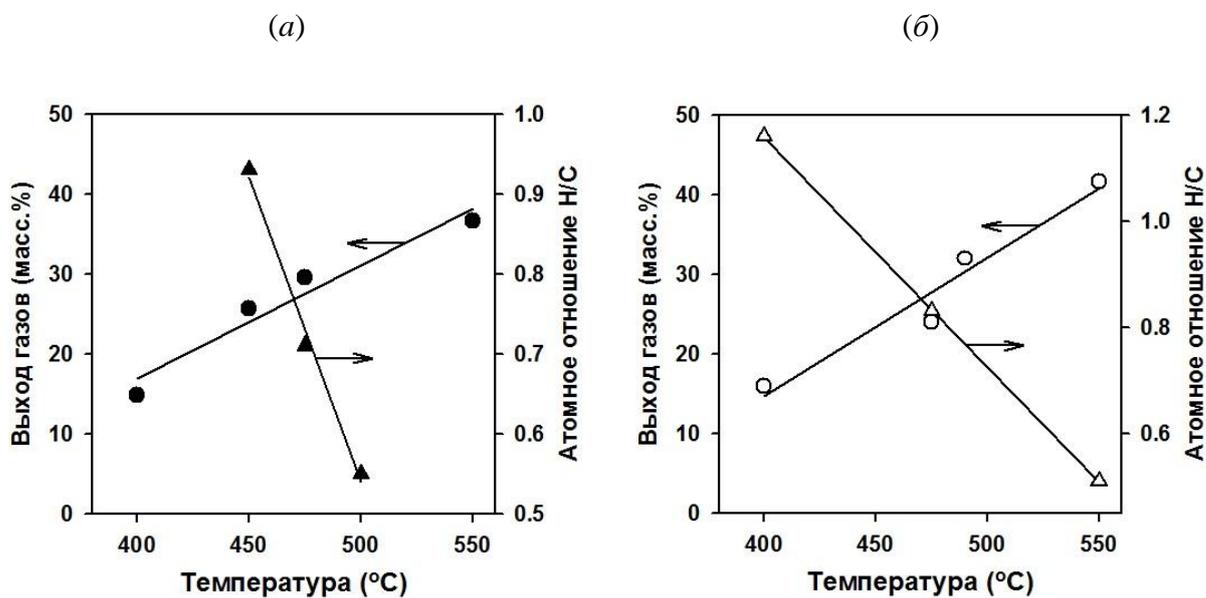


Рисунок 27. Влияние температуры на выходы газов и атомные отношения Н/С в твердых смолосодержащих продуктах, образующихся после термообработки барзасского угля в атмосферах H₂ (а) и CO₂ (б)

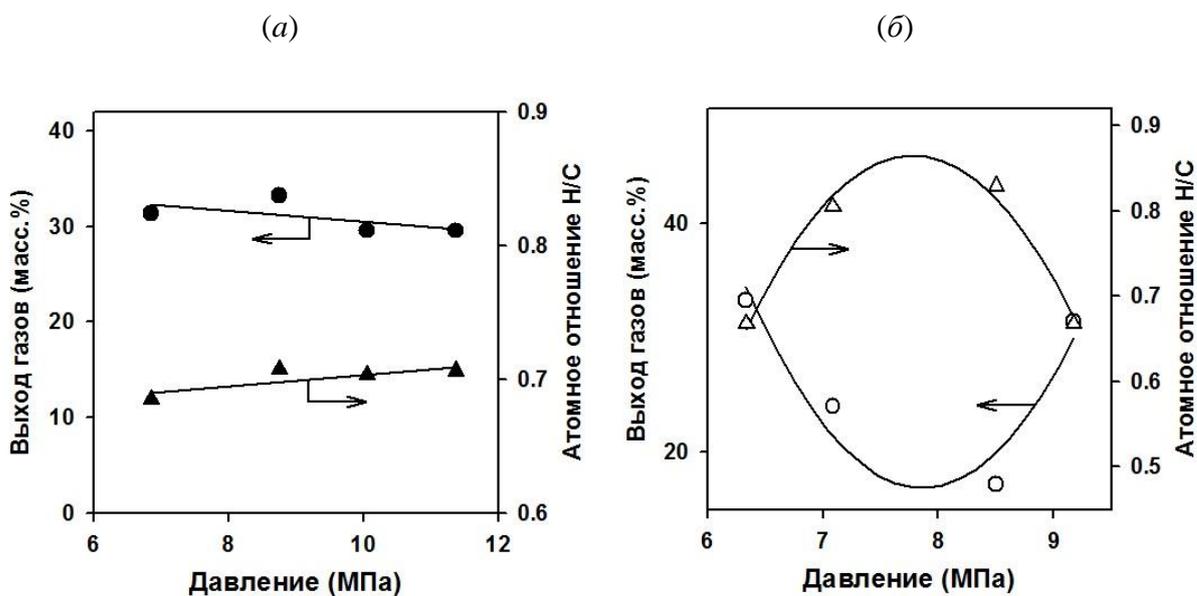


Рисунок 28. Влияние давления на выходы газов и атомные отношения Н/С в твердых смолосодержащих продуктах, образующихся после термообработки барзасского угля в атмосферах H₂ (а) и CO₂ (б) ($T = 475^{\circ}\text{C}; t = 20$ мин)

Отсюда следует вывод, что с увеличением выхода газообразных продуктов снижается атомное отношение Н/С в твердых смолосодержащих продуктах превращений барзасского угля. С учетом данных, представленных на рисунке 26, *a*, можно предположить, что уменьшение относительной доли водорода (атомных отношений Н/С) в твердых угольных остатках при $T > 475^\circ\text{C}$ связано с удалением из них водородсодержащих компонентов (в частности, алкильных групп), переходящих в состав газообразных продуктов. Необходимо отметить, что в водородной среде выходы «угольных жидкостей» были несколько выше аналогичных показателей, полученных в углекислотной атмосфере (рисунок 26, *a*). Водородная среда, как известно [136], способствует увеличению степени превращения углей по сравнению с их конверсией при тех же условиях в среде инертных газов. Поэтому более высокая эффективность ожижения барзасских углей в водородной среде может указывать на то, что газообразный водород участвует в реакциях превращений угля даже в отсутствие водорододonorного растворителя или катализатора.

Другой причиной снижения выхода «угольных жидкостей» при $T > 475^\circ\text{C}$ (помимо газообразования) могут быть так называемые ретроградные реакции, т. е. взаимодействия выделившихся летучих веществ с углем с образованием неэкстрагируемого *n*-гексаном и бензолом твердого углеродного остатка. Это связано с тем, что используемый в данной работе автоклав является замкнутой системой, и отвода продуктов реакции в нем не предусмотрено. Однако, как видно из рисунка 29, в углекислотной среде различий между выходами твердых продуктов, образующихся при 475 и 550°C , практически не наблюдалось. Это означает, что вклад ретроградных реакций в уменьшение выхода «угольных жидкостей» при 550°C в среде CO_2 практически отсутствует; следовательно, уменьшение выхода жидких продуктов в этом случае связано в основном с усилением реакций газообразования.

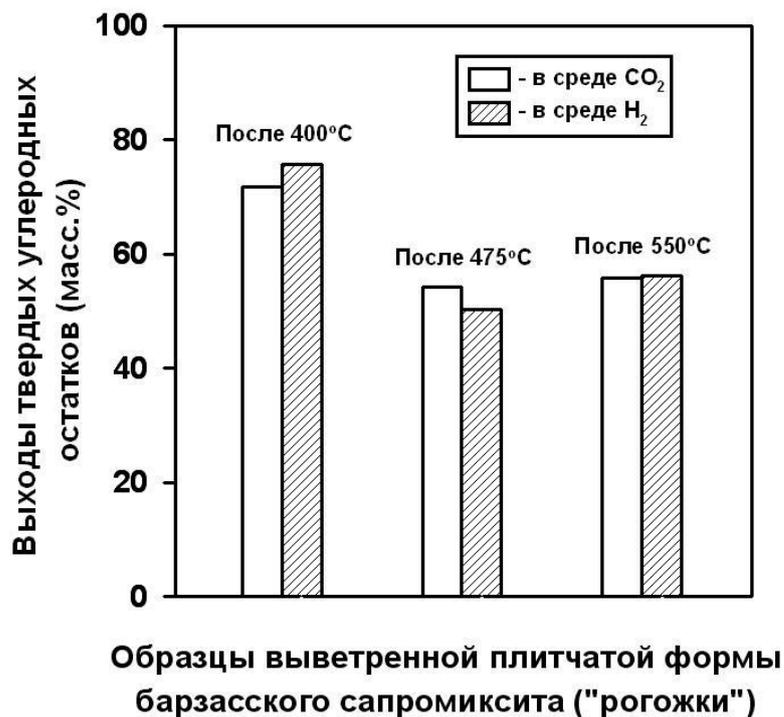


Рисунок 29. Влияние температуры на выходы твердых углеродных остатков при термообработке барзасского сапромиксита («рогожки») в различных средах (выходы твердых углеродных остатков даны в пересчете на органическую массу угля)

В среде водорода небольшое увеличение выхода твердых продуктов при 550°C, по сравнению с их выходом при 475°C, все же имеет место (рисунок 27); иными словами, в среде H₂ ретроградные реакции могут оказывать некоторое влияние на снижение выхода асфальтенов и мальтенов при $T = 550^\circ\text{C}$, хотя, как и в углекислотной среде (рисунки 26, а и 27, б), основной причиной падения выхода «угольных жидкостей» в атмосфере водорода при $T > 475^\circ\text{C}$ является усиление процессов газообразования (рисунки 26, а и 27, а). Добавим также, что некоторое уменьшение выхода жидких продуктов в среде водорода за счет протекания ретроградных реакций летучих веществ с углем при высоких температурах отмечалось ранее в литературе и другими авторами [136].

Как было продемонстрировано выше, экстремального типа зависимости выходов «угольных жидкостей» и изменений интенсивности ИК-поглощения алкильных групп наблюдались не только при увеличении

температуры процесса (рисунок 26, *а*), но и при повышении давления среды термообработки (рисунок 26, *б*). Наблюдаемый при этом максимум значений суммарного выхода мальтенов и асфальтенов и интенсивностей ИК-поглощения CH_3 - и CH_2 -групп в области $P \sim 7\text{--}7,5$ МПа, вероятно, объясняется оптимальными для выбранной температуры ($T \sim 475^\circ\text{C}$) при данном давлении условиями образования «угольных жидкостей» и алкилсодержащих структур. Процессы прямого ожижения углей очень тесно связаны с процессами их пиролиза (термораспада органической матрицы угольного вещества) [7, 134, 123]. Вместе с тем известно [135–139], что при пиролизе углей повышение давления в реакторе, как правило, препятствует удалению летучих веществ, снижает их выход и способствует протеканию вторичных реакций превращений смол и других жидких продуктов. Однако при относительно низких температурах ($T < 500^\circ\text{C}$), выходы летучих продуктов на начальных стадиях повышения давления сначала могут возрастать за счет усиления реакций крекинга и процессов термического разложения крупных фрагментов угольного вещества [140]. Возможно, этим и обусловлено повышение выхода «угольных жидкостей» и алкилсодержащих структур в интервале давлений $\sim 7\text{--}7,5$ МПа, наблюдаемое в ходе термообработки барзасских углей в различных средах (рисунок 26, *б*). Но при дальнейшем увеличении давления эти показатели падают вследствие того, что высокое давление в системе препятствует высвобождению крупных молекул предшественников жидких компонентов из угольной матрицы, способствуя тем самым протеканию реакций обугливания и реполимеризации продуктов термораспада угольного вещества [135 – 138].

Результаты масс-спектрометрических анализов составов газообразных продуктов, образующихся при термообработке выветренной плитчатой модификации барзасского угля при 475°C в различных средах, представлены в таблице 12. При интерпретации данных таблицы 12 основное внимание

уделялось анализу содержания компонентов, имеющих энергетическую ценность (в первую очередь, анализу содержания H_2 , CO и углеводородов).

Таблица 12. Состав газообразных продуктов (масс. %), образующихся после термообработки барзасского сапромиксита («рогожки») в различных средах при $T = 475^\circ C$ и $P \sim 7$ МПа (по данным масс-спектрометрического анализа)

Компонент	m/e	Среда термообработки	
		CO_2	H_2
Водород (H_2)	2	28,48	86,55
Метан (CH_4)	16	7,35	2,60
Вода (H_2O)	18	0,90	0,20
Азот (N_2)	28	15,78	1,50
Монооксидуглерода (CO)	28	0,60	1,30
Этан (C_2H_6)	30	6,52	1,75
Кислород (O_2)	32	2,75	0,50
Метанол (CH_3OH)	32	0,20	0,05
Сероводород (H_2S)	34	0,05	0,00
Диоксидуглерода (CO_2)	44	29,55	2,85
Пропан (C_3H_8)	44	3,37	1,70
Бутан + <i>изо</i> -бутан	58	4,45	1,00
Теплота сгорания	МДж/нм ³	18,36	14,38

Эти данные показывают, что среди углеводородных компонентов газовой фазы преобладали в основном насыщенные углеводороды состава C_1 – C_4 ; олефиновые углеводороды в составе этих продуктов отсутствовали, что, вероятно, объясняется недостаточно высокой температурой проведения эксперимента ($T < 500^\circ C$). В принципе, газообразные продукты процессов прямого ожижения углей могут рассматриваться как дополнительное высококалорийное сырье для производства тепла и электроэнергии.

Анализ ИКФП-спектров мальтенов и асфальтенов (рисунки 30, *а*, *б* и 31, *а*, *б*), выделенных из твердых продуктов термических превращений барзасских сапромикситов в среде водорода, указывает на существенные

отличия функционального состава экстрагируемых «угольных жидкостей» от функционального состава исходных углей (рисунки 23, *a* и 24).

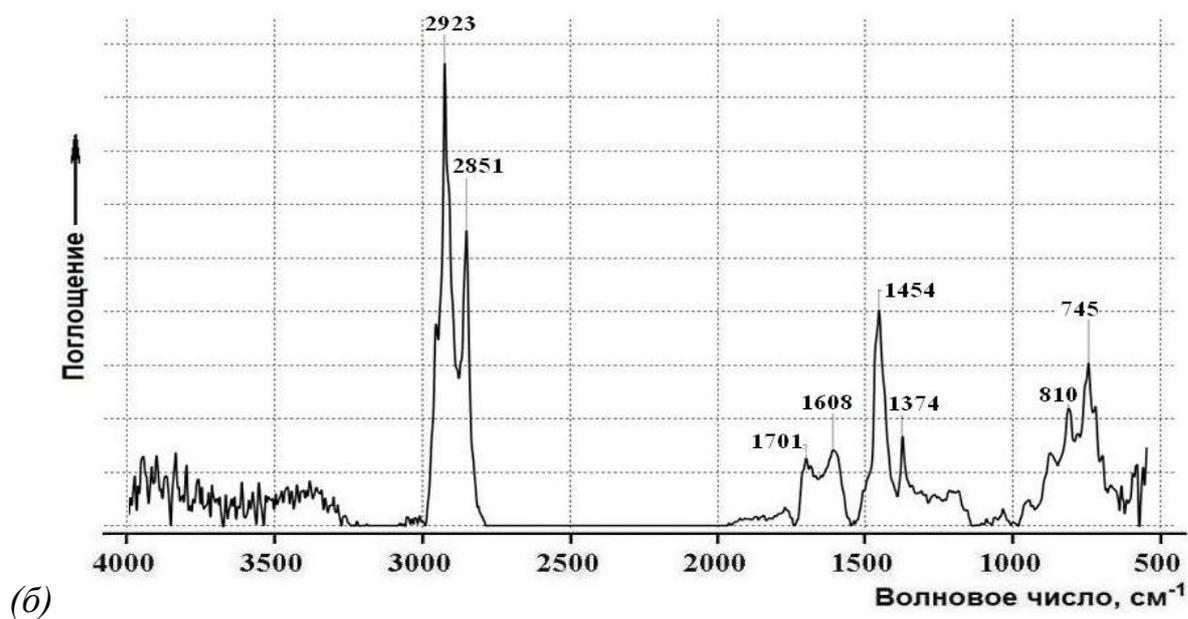
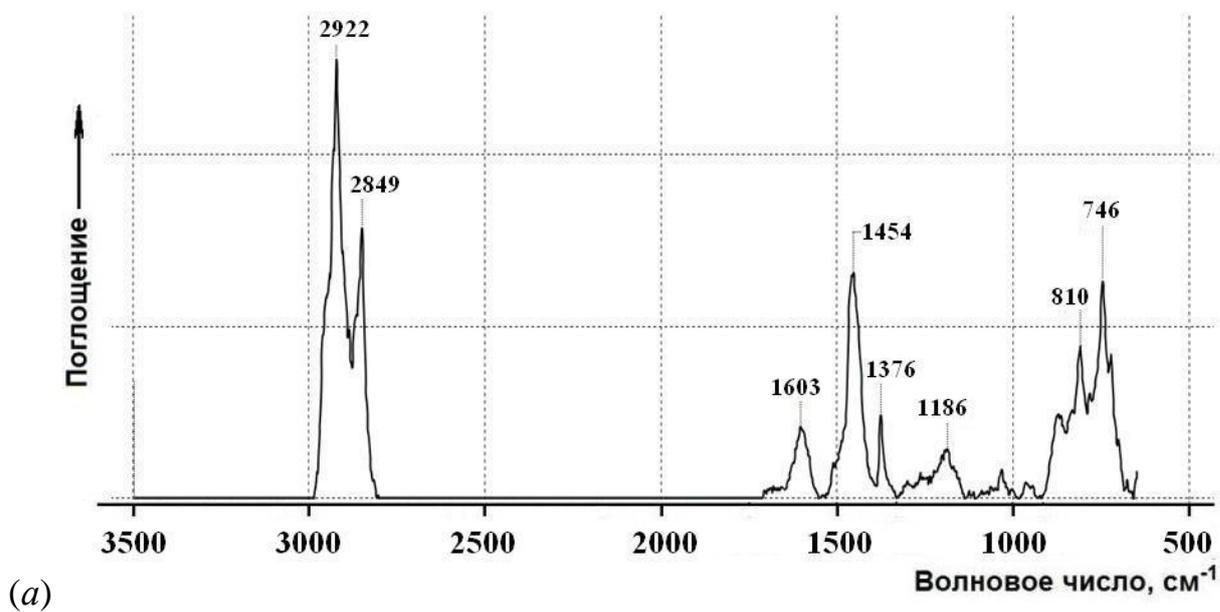


Рисунок 30. ИКФП-спектры мальтенов, экстрагированных из твердых продуктов термообработки плитчатого барзасского сапромиксита (*a*) и его выветренной формы (*б*) в среде водорода ($T = 475^{\circ}\text{C}$; $P \sim 7 \text{ МПа}$; $t = 20 \text{ мин}$)

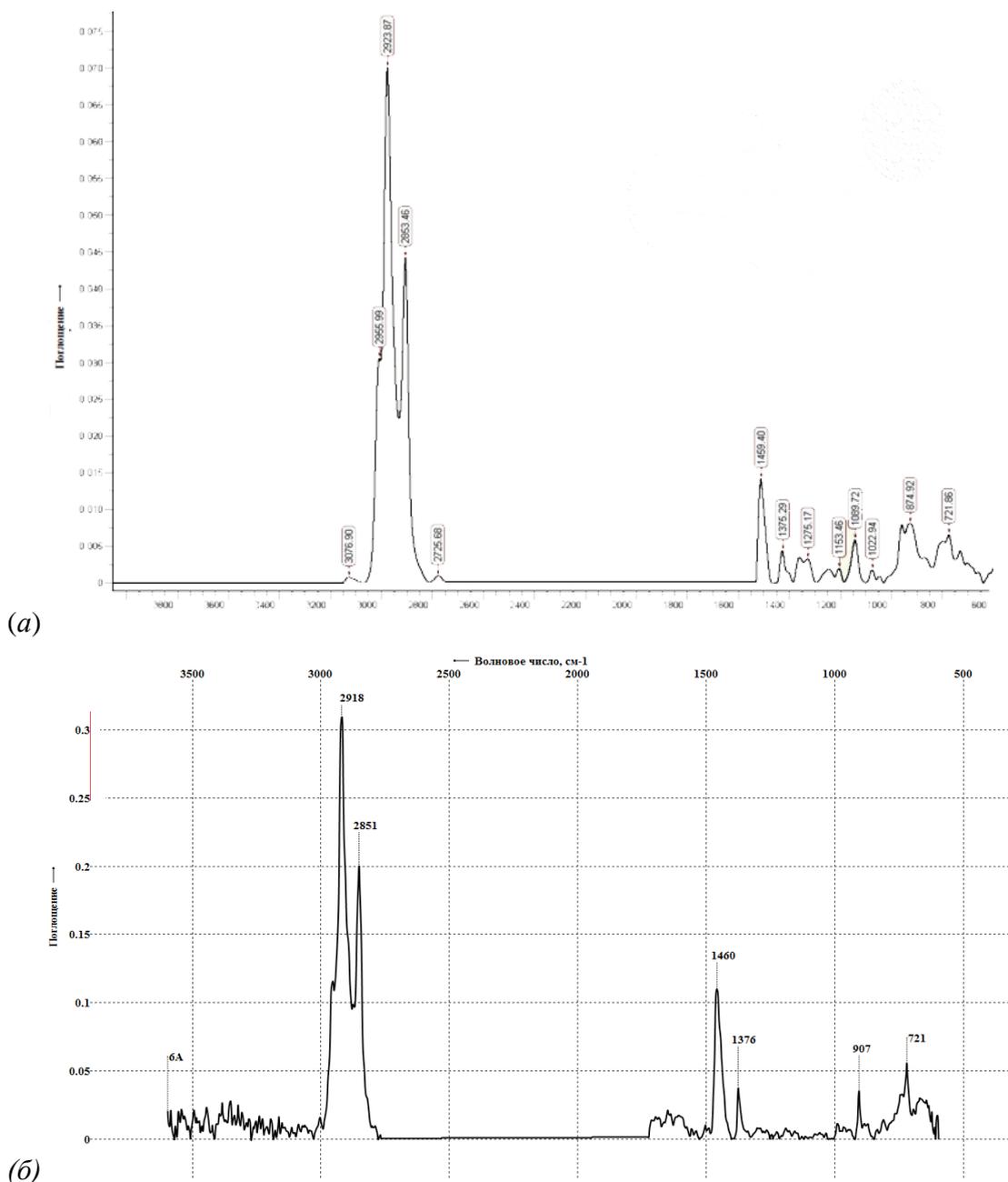
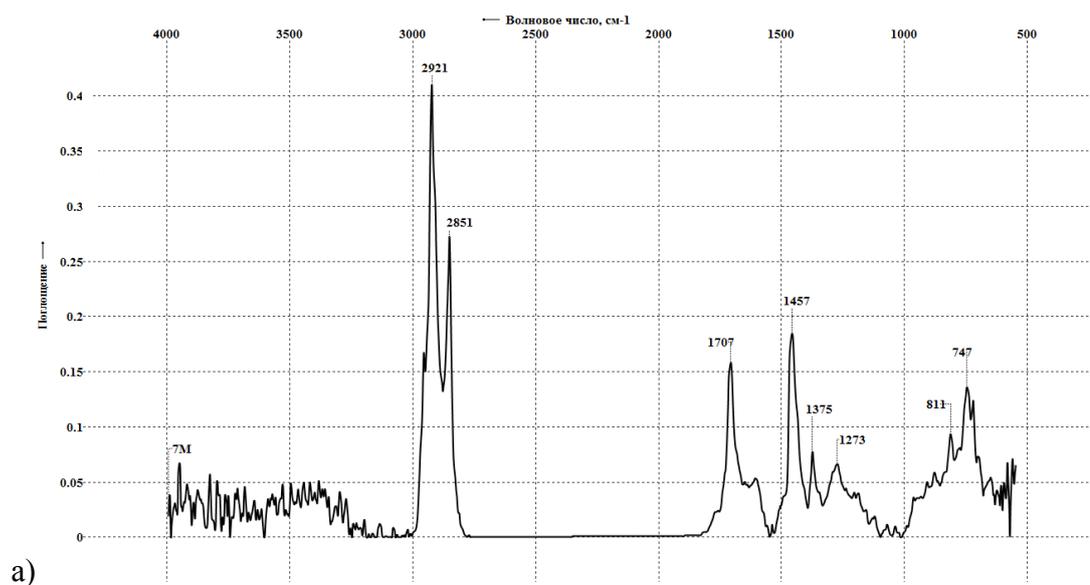


Рисунок 31. ИКФП-спектры асфальтенов, экстрагированных из твердых продуктов термообработки плитчатого барзасского сапромиксита (а) и его выветренной формы (б) в среде водорода ($T = 475^{\circ}\text{C}$; $P \sim 7 \text{ МПа}$; $t = 20 \text{ мин}$)

В частности, «угольные жидкости» характеризуются повышенным содержанием алкильных групп (полосы с максимумами при $\sim 2920\text{--}2940$, $2850\text{--}2875 \text{ см}^{-1}$), а также пониженным содержанием кислородсодержащих (полосы при ~ 3480 , 1700 , 1200 и 1100 см^{-1}) и ароматических структур (полоса поглощения $\text{C}=\text{C}$ -связей в области $\sim 1600 \text{ см}^{-1}$). В спектрах мальтенов (рисунок 30, а, б) эти изменения наиболее выражены; так, полосы

поглощения кислородсодержащих групп здесь практически отсутствуют, а интенсивность полос поглощения CH_3 - и CH_2 -групп очень высока. Такая же картина наблюдается и в спектрах асфальтенов (рисунок 31, а, б). ИКФП-спектры мальтенов и асфальтенов, экстрагированных из продуктов термообработки барзасских углей в углекислотной среде, практически не отличались от спектров их аналогов, полученных при термообработке сапромикситов в атмосфере H_2 .

ИКФП-спектры мальтенов и асфальтенов, выделенных из твердых продуктов термических превращений выветренной формы барзасских сапромикситов в среде водорода при различных температурах, представлены на рисунках 32, а–в и 33, а–в.



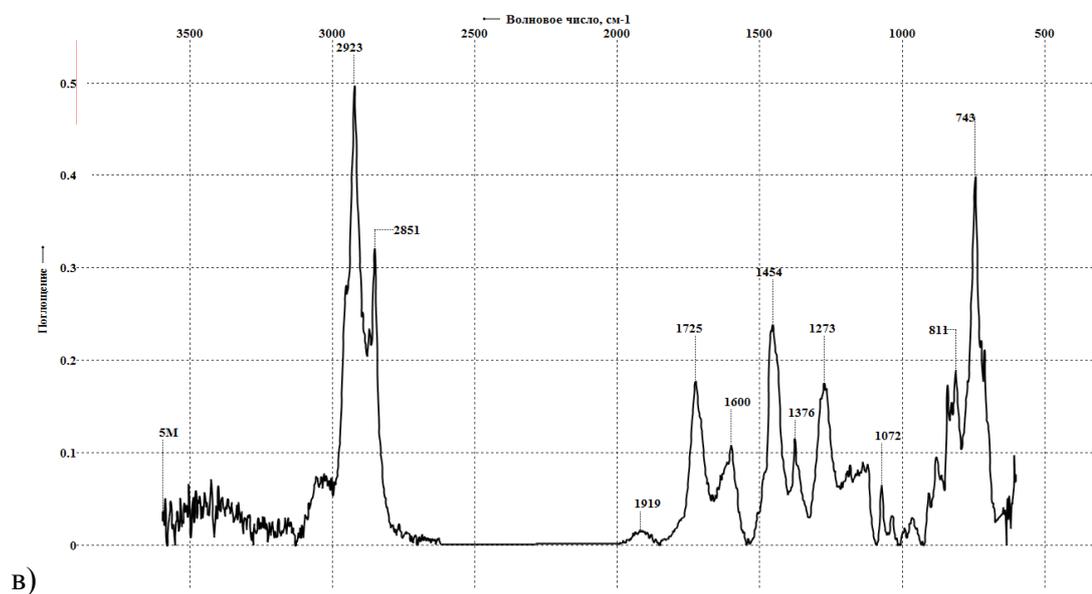
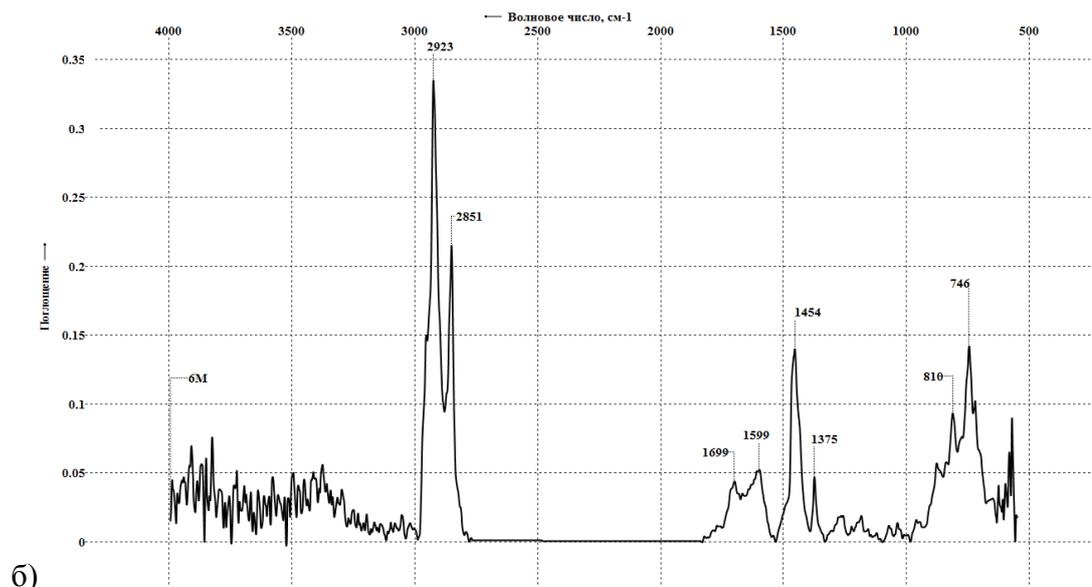


Рисунок 32. ИКФП-спектры мальтенов, экстрагированных из твердых продуктов термообработки выветренной формы барзасского сапромиксита в среде водорода при различных температурах: а) $T = 400^{\circ}\text{C}$; б) $T = 475^{\circ}\text{C}$; в) $T = 550^{\circ}\text{C}$.

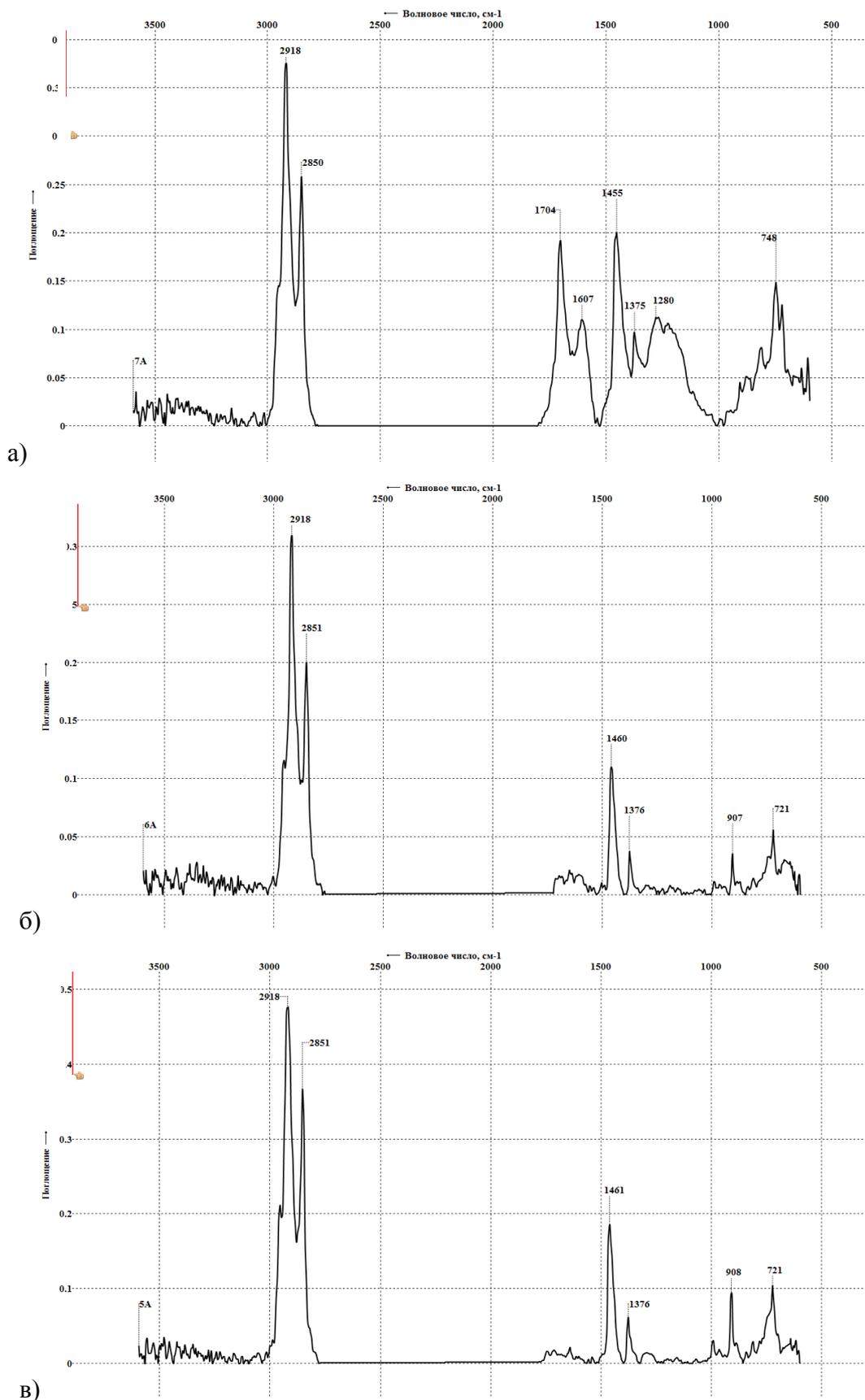


Рисунок 33. ИКФП-спектры асфальтенов, экстрагированных из твердых продуктов термообработки выветренной формы барзасского сапромиксита в среде водорода при различных температурах: а) $T = 400^{\circ}\text{C}$; б) $T = 475^{\circ}\text{C}$; в) $T = 550^{\circ}\text{C}$.

На основании ИКФП-спектров мальтенов и асфальтенов, полученных при различных температурах термообработки барзасского угля в водородной среде, были рассчитаны отношения оптических плотностей полос поглощения алкильных групп (суммы оптических плотностей валентных колебаний CH_2 - и CH_3 -групп в области $2800\text{-}2970\text{ см}^{-1}$) к интенсивностям (оптическим плотностям) полос поглощения гидроксильных групп ($\sim 3200\text{-}3600\text{ см}^{-1}$), $\text{C}=\text{O}$ -групп ($\sim 1700\text{ см}^{-1}$) и $\text{C}=\text{C}$ -связей ароматических колец ($\sim 1600\text{ см}^{-1}$), которые приведены в таблице 13.

Таблица 13. Изменения соотношений функциональных групп в мальтенах и асфальтенах в зависимости от температуры термообработки барзасского угля («рогожки») в водородной среде

Т, °С	$(D_{\text{CH}_2} + D_{\text{CH}_3})/D_{\text{C}=\text{C}}$		$(D_{\text{CH}_2} + D_{\text{CH}_3})/D_{\text{C}=\text{O}}$		$(D_{\text{CH}_2} + D_{\text{CH}_3})/D_{\text{OH}}$	
	мальтены	асфальтены	мальтены	асфальтены	мальтены	асфальтены
400	14,94	6,82	6,10	4,70	24,50	92,16
475	12,20	36,86	12,45	32,33	67,77	43,88
550	9,41	54,73	5,77	26,06	72,38	21,05

Как видно из представленных данных, с увеличением температуры термообработки наблюдается уменьшение отношения $(D_{\text{CH}_2} + D_{\text{CH}_3})/D_{\text{C}=\text{C}}$ (т. е. снижение интенсивности поглощения алкильных групп относительно интенсивности поглощения ароматических структур) в мальтенах, но одновременное увеличение этого соотношения в асфальтенах. При этом заслуживает внимания тот факт, что аналогичная закономерность имела место также и при термообработке барзасского сапромиксита в углекислотной среде, что отражено на рисунке 34.

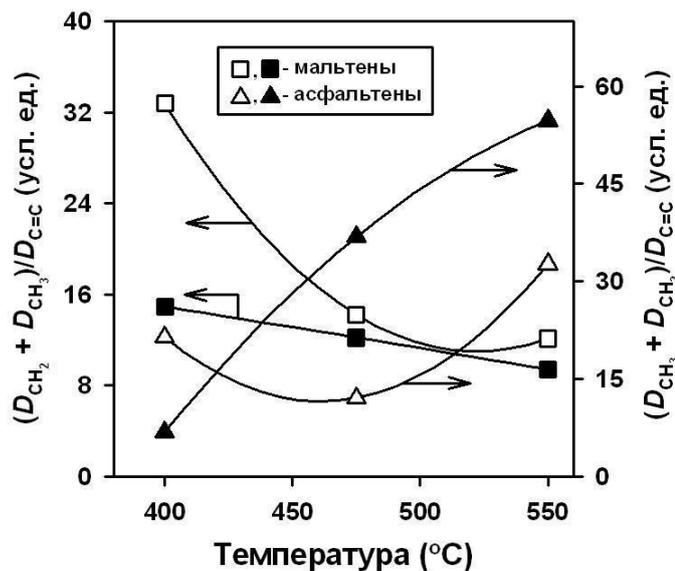


Рисунок 34. Влияние температуры на интенсивность поглощения алкильных групп в ИКФП-спектрах мальтенов (□, ■) и асфальтенов (△, ▲) экстрагированных из твердых продуктов термообработки барзасского сапромиксита («рогожки») в углекислотной (□, △) и водородной (■, ▲) средах

Данное явление может быть связано как с переносом водорода от мальтенов к асфальтенам, так и с ускорением отрыва водородосодержащих структур (алкильных групп) от мальтенов и их переходом в газовую фазу при повышении температуры процесса.

Известно [16, 141, 142], что когда уголь подвергается термообработке в присутствии растворителя-донора водорода, то растворитель вносит больше собственного водорода в гидрирование угля и в целом более эффективен при конверсии угля, чем газообразный H_2 . С этой точки зрения, мальтены, образующиеся при терморазложении сапромиксита, могут рассматриваться в качестве водородонорного растворителя, который гидрирует асфальтены в исследуемом барзасском угле.

Обратная зависимость наблюдается для отношения интенсивности алкильных групп к интенсивности ОН-связей, т. е. $(D_{CH_2} + D_{CH_3})/D_{OH}$ (таблица 13). С увеличением температуры термообработки барзасского угля в водородной среде доля алкилсодержащих структур относительно

гидроксилсодержащих компонентов растёт, тогда, как в асфальтенах, она падает. Это может означать, что в асфальтенах гидроксильные группы термически более стабильны, чем в мальтенах, в которых удаление ОН-групп происходит быстрее, чем переход алкильных структур в газовую фазу. Отношение $(D_{\text{CH}_2} + D_{\text{CH}_3})/D_{\text{C=O}}$ с ростом температуры термообработки в мальтенах и асфальтенах проходит через максимум при $\sim 475^\circ\text{C}$, но при более высоких температурах доля алкильных групп относительно карбонильных связей в мальтенах значительно ниже, чем в асфальтенах; это может свидетельствовать как о большей окисляемости мальтенов на воздухе, так и о более высокой термостабильности алкилсодержащих структур в асфальтенах.

В целом, как видно из спектров мальтенов и асфальтенов, представленных на рисунках 32 и 33, интенсивности полос поглощения кислородсодержащих ОН- и С=О-связей в них сравнительно невелики (в особенности, для гидроксильных групп, интенсивности которых близки к нулю), что говорит о низком относительном содержании кислородсодержащих соединений в жидких продуктах, образующихся при термообработке барзасских сапромикситов. При этом наблюдаемые высокие интенсивности полос поглощения CH_3 - и CH_2 - групп свидетельствуют о преобладании парафино-нафтеновых структур, содержащих данные группы, в составе исследуемых «угольных жидкостей». Наличие подобных структур должно способствовать эффективному формированию из них углеводородов в ходе дальнейшей термической и/или каталитической переработки первичных продуктов ожижения барзасских углей.

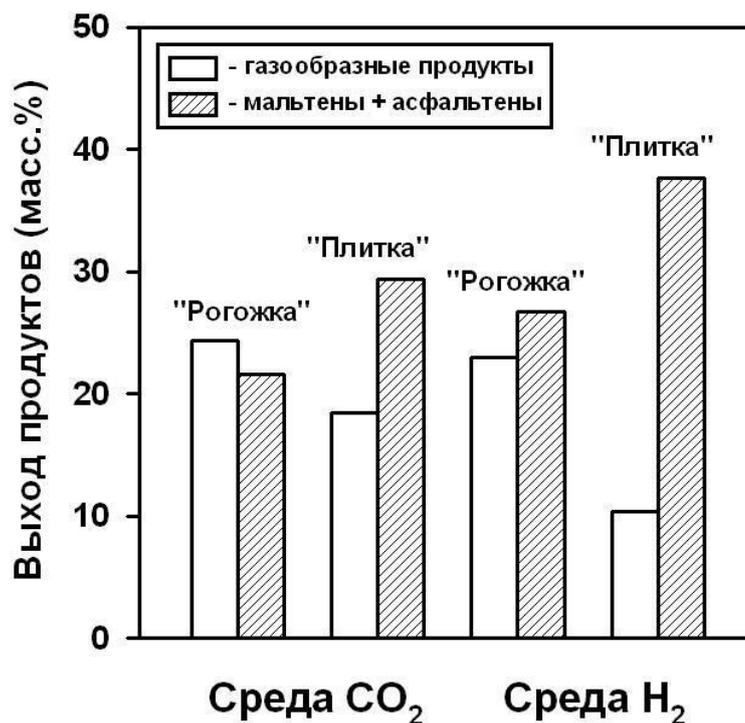


Рисунок 35. Выходы газов и «угольных жидкостей» для 2-х различных форм барзасских углей в зависимости от среды термообработки ($T = 475^{\circ}\text{C}$; $P \sim 7 \text{ МПа}$; $t = 20 \text{ мин}$)

[Выходы продуктов ожижения даны в пересчете на органическую массу угля]

На рисунке 35 приведены сравнительные данные по выходам газообразных и жидких продуктов при термообработке 2-х исследуемых модификаций барзасских углей в различных средах. Как видно из этого рисунка, термообработка обеих форм барзасских углей в водородной атмосфере приводила к более высоким выходам «угольных жидкостей» и меньшему количеству образующихся газов, по сравнению с этими показателями в углекислотной среде.

Кроме того, при ожижении в среде водорода плитчатой модификации барзасских сапромикситов выход «угольных жидкостей» ($\sim 37,7 \text{ масс.}\%$) был в 1,5 раза выше, а выход газов ($\sim 10,3 \text{ масс.}\%$) более чем в 2 раза ниже, чем при ожижении в аналогичных условиях выветренной формы этих углей (рисунок 35). Различия в термическом поведении рассматриваемых форм углей наблюдались ранее и при изучении их методом дериватографического анализа; причем указанные различия, вероятнее всего, обусловлены

каталитическим влиянием минеральных компонентов, содержащихся в данных углях, на процессы их термических превращений. Эти компоненты могли способствовать каталитическому разложению образующихся «угольных жидкостей». Действительно, как следует из таблицы 6, зольность (A^d) плитчатой модификации барзасских углей была существенно ниже зольности ее выветренной формы, и поэтому можно было ожидать, что минеральные компоненты в составе «рогожки» могли оказывать большее влияние на процессы крекинга и газообразования образующихся «угольных жидкостей», чем минеральные компоненты в составе плитчатой формы барзасских углей, что и приводило к более низким выходам мальтенов и асфальтенов при термообработке «рогожки» в обеих исследованных газовых средах (рисунок 34). Выходы и соотношения основных компонентов «угольных жидкостей», а также атомные отношения Н/С в этих компонентах, полученные для 2-х различных форм барзасских сапромикситов после их термообработки при 475°C в углекислотной и водородной средах, представлены на рисунке 36, *а*, *б*. Как видно из этого рисунка, хотя выходы мальтенов и асфальтенов в водородной атмосфере были в целом выше, чем выходы этих продуктов в углекислотной среде (рисунок 36, *а*), атомные отношения Н/С в мальтенах из углекислотной среды имели более высокие значения, а в асфальтенах из этой же среды – более низкие значения, чем аналогичные показатели в данных компонентах, полученных в водородной среде (рисунок 36, *б*). Причем подобные закономерности были характерны для обеих исследованных форм барзасских сапромикситов («рогожки» и «плитки»). Другими словами, результаты по термообработке барзасских углей в водородной среде, представленные на рисунке 36, косвенно подтверждают высказанное выше предположение о том, что мальтены выступают в качестве водорододonorного растворителя для асфальтенов, передавая им часть своего водорода. С учетом того, что при термоконверсии барзасских углей в водородной среде при 475°C выходы газообразных

соединений и углеродного остатка (рисунок 35) были ниже, а выходы жидких продуктов (рисунок 35) выше, чем аналогичные показатели, наблюдаемые в углекислотной среде, можно сделать вывод, что в водородной атмосфере водород в большей степени, чем в среде CO_2 , расходуется на образование общего количества мальтенов и асфальтенов, увеличивая тем самым выход «угольных жидкостей».

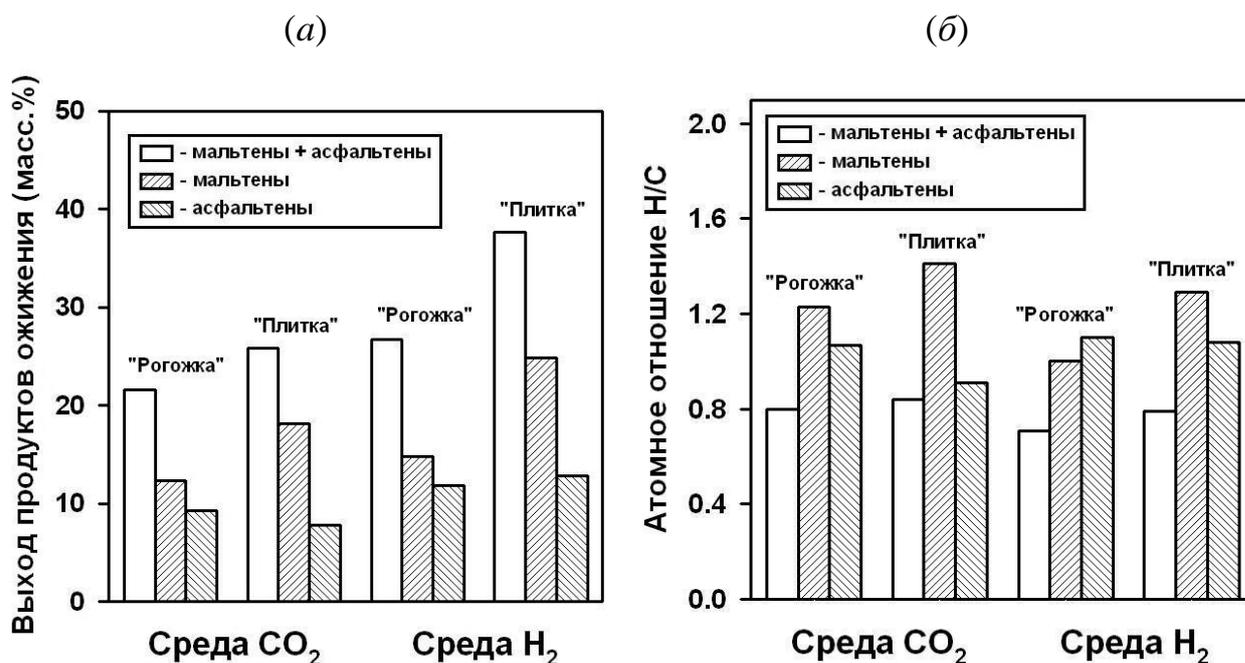


Рисунок 36. Выходы основных компонентов «угольных жидкостей» (а) и атомные отношения Н/С в этих компонентах (б) для 2-х различных форм исследуемых барзасских углей в зависимости от среды термообработки ($T = 475^\circ\text{C}$; $P \sim 7$ МПа; $t = 20$ мин) [Выходы продуктов ожигания даны в пересчете на органическую массу угля]

Достаточно высокие выходы «угольных жидкостей», получаемые при термообработке барзасских сапромикситов в водородной среде (до 37,7 масс.% в пересчете на ОМУ), даже в отсутствие катализаторов и водорододонорных растворителей, позволяют рассматривать барзасские угли как перспективное сырье для процессов прямого ожигания с целью производства моторных топлив и ценных химических продуктов.

Выводы по главе:

Показано, что выходы жидких продуктов в процессе превращений Итатского и Караканского углей при выбранных условиях гидроконверсии ($T \sim 475^\circ\text{C}$; $P_{\text{H}_2} \sim 7-9$ МПа; $\tau \sim 20$ мин) были крайне низкими (< 1 масс.%), при том что выходы жидких продуктов в процессе превращения Барзасских сапромикситов достигали до $\sim 37,7$ масс.%.

Сопоставление полученных данных по выходам продуктов термообработки угольного сырья показывает, что удовлетворительные корреляции наблюдаются у выходов жидких продуктов, полученных при термообработке низкометаморфизованных кузбасских углей, с относительными максимальными скоростями пиролиза данных углей в интервале температур $300-500^\circ\text{C}$ (коэффициент корреляции $R = 0,9673$) и, особенно, с отношениями оптических плотностей ИК-полос поглощения алифатических и ароматических структур ($R = 0,9792$) в этих исходных материалах. Приемлемые линейные зависимости отмечаются между выходами жидких продуктов и значениями атомных отношений Н/С кузбасских углей ($R = 0,9088$), а слабо подходящая корреляция наблюдалась между выходами «угольных жидкостей» и выходами летучих веществ ($R = 0,5124$) в исследуемых углях. Неудовлетворительная корреляционная зависимость выявлена в случае использования в качестве параметра гидрируемости углей выхода летучих веществ (V^{daf}), вероятно, объясняется тем фактом, что, помимо жидких продуктов, значительный вклад в значения V^{daf} дают также различные газообразные продукты, которые образуются в ходе проведения стандартного анализа определения данного показателя.

Атомные отношения Н/С, выходы летучих веществ, величины относительной максимальной скорости пиролиза углей в интервале $300-500^\circ\text{C}$ и отношения алифатических и ароматических структур $[(D_{2920}+D_{2860})/D_{1600}]$ в углях линейно возрастают параллельно с увеличением выходов жидких продуктов в ряду: караканский длиннопламенный уголь $<$

итатский бурый уголь < барзасский сапромиксит. Тем самым установлено, что среди сравниваемых низкосортных углей Кузбасса наиболее привлекательным сырьем для процессов прямого гидрирования в жидкие продукты являются барзасские сапромикситы.

Выявлено, что максимальный выход угольных жидкостей (мальтенов и асфальтенов) наблюдается при $T = 475^{\circ}\text{C}$ в интервале конечных давлений, как в водородной, так и в углекислотной средах, от 7,0 до 9,0 МПа. Установлено, что при термообработке барзасских сапромикситов [«плитки» и «рогожки»] в атмосфере водорода наблюдался более высокий выход угольных жидкостей по сравнению аналогичным показателем их термоконверсии в углекислотной среде.

Обнаружено, что с ростом температуры термообработки барзасских углей относительная интенсивность поглощения алкильных групп в мальтенах снижается, но в асфальтенах она возрастает, что является характерным для конверсии сапромикситов как в углекислотной, так и в водородной средах.

Определена антибатная зависимость между выходами газов, образующихся при разложении угля (как в углекислотной, так и в водородной средах) и атомными отношениями Н/С в смолосодержащих твердых продуктах, показывающая, что с повышением температуры и давления процесса происходит переход водородсодержащих структур от мальтенов в газовую фазу и/или с одновременным переносом водорода от мальтенов к асфальтенам.

Основные результаты и выводы

Установлены основные закономерности термических превращений низкометаморфизованных кузбасских углей. Так, показано, что повышение содержания слабых углерод-кислородных связей и снижение содержания сильных углерод-углеродных связей в ОМУ уменьшает температуру максимума скорости разложения при температурно-программируемом разложении углей; изменения ИК-интенсивностей алкильных групп в твердых продуктах конверсии сапромикситов, и выход «угольных жидкостей» имеют зависимость экстремального типа от температуры и давления как для углекислотной так и водородной средах, при этом в водородной среде водород в большей степени, чем в среде CO_2 , расходуется на образование общего количества мальтенов и асфальтенов, увеличивая выход «угольных жидкостей»; определено, что чем выше относительное содержание алкильных групп в углях, тем более интенсивно происходит его ожижение. Определено, что для исследуемых кузбасских углей параметры гидрируемости линейно возрастают параллельно с увеличением выходов жидких продуктов в ряду: Караканский длиннопламенный уголь < Итатский бурый уголь < Барзасский сапромиксит, что наряду с установленными закономерностями позволило рекомендовать барзасские угли в качестве модельного сырья для изучения процессов ожижения низкометаморфизованных углей и установить для них оптимальные условия гидроконверсии ($T \sim 475^\circ\text{C}$; $P_{\text{H}_2} \sim 7-9 \text{ МПа}$; $t \sim 20 \text{ мин}$), обеспечивающие достижение максимального выхода углеводородов в среде CO_2 и H_2 , при этом:

Для барзасских углей характерна более высокая температура максимума скорости пиролиза (в случае плитчатого угля – 454°C , а для продукта его выветривания – 485°C), по сравнению с аналогичными

показателями для Итатского и Караканского углей (соответственно 397 и 393°C).

Выход жидких продуктов в процессе превращений Итатского и Караканского углей при выбранных условиях гидроконверсии не превышает 1 масс.%; наибольший выход «угольных жидкостей» (мальтенов и асфальтенов) среди исследуемых твердых топлив при термообработке в одинаковых условиях был получен для барзасских сапромикситов. Максимум выхода «угольных жидкостей» наблюдался при $T \sim 475^\circ\text{C}$; $P_{\text{H}_2} \sim 7\text{-}9$ МПа; $t \sim 20$ мин в атмосфере водорода. При термообработке плитчатой модификации барзасских сапромикситов в водородной атмосфере выход «угольных жидкостей» ($\sim 37,7$ масс.%) в 1,5 раза выше, а выход газов ($\sim 10,3$ масс.%) более чем в 2 раза ниже, чем при ожижении в аналогичных условиях выветренной формы этих углей.

С усилением процессов газообразования при терморазложении барзасского угля происходит уменьшение количества водородсодержащих структур в твердых продуктах его термообработки, связанное с переходом данных структур в газовую фазу. Указанные процессы сопровождаются также одновременным переносом водорода от мальтенов к асфальтенам.

Газообразные и жидкие продукты термообработки барзасских сапромикситов имеют более высокие значения теплотворной способности по сравнению с аналогичными показателями у исходных углей. Поэтому продукты ожижения барзасских сапромикситов могут быть с успехом использованы в энергетике в качестве относительно дешевых высококалорийных топлив.

Результаты исследований являются исходными данными для разработки технологической схемы ожижения барзасских сапромикситов с получением сырья для химической и нефтехимической промышленности и

подготовки технико-экономического обоснования для создания полигенерирующего комплекса глубокой переработки низкометаморфизованных углей Кузбасса.

Заключение

Развитие углехимических кластеров в центрах угледобычи является одной из задач стратегии развития угольной отрасли России. Анализ направлений альтернативного использования угольного сырья с учетом мировых тенденций и экспериментальных результатов, полученных в данной работе, позволил оценить имеющийся технико-экономический потенциал для развития в Кузбассе технологий прямого ожижения. Для расширения знаний о возможности использования кузбасских углей низкой степени метаморфизма в процессах их глубокой переработки в химические и топливные продукты была проанализирована сырьевая база углей Кузбасса. Среди многообразия видов низкометаморфизованных углей, встречающихся на территории Кемеровской области (Кузбасса), были выбраны угли, которые наиболее пригодны для использования в качестве сырья для процессов прямого ожижения – барзасские сапромикситы, Караканский длиннопламенный уголь и Итатский бурый уголь. Барзасские сапромикситы, благодаря своей сапропелевой природе, в настоящей работе были предложены к использованию в качестве модельного сырья для выявления закономерностей термических превращений низкометаморфизованных углей в зависимости от режимных характеристик и параметров их термообработки в различных средах с целью достижение максимального выхода фракций жидких компонентов. Отношение суммы оптических плотностей ИК-полос поглощения валентных С-Н-колебаний алкильных групп ($D_{2920}+D_{2860}$) к оптической плотности ИК-полосы поглощения С=С связей ароматических колец (D_{1600}) в углях было предложено в качестве одного из параметров для предварительной оценки гидрируемости углей (с высоким значением коэффициента корреляции). Предложенный параметр гидрируемости углей ($(D_{2920}+D_{2860})/D_{1600}$, получаемый из данных ИК-спектроскопического анализа исходного угольного сырья планируется к использованию сотрудниками ООО «Завод Углехимии».

С использованием метода температурно-программированного разложения, в работе было проанализировано термическое поведение исследованных кузбасских углей, особенности термораспада которых были объяснены, в первую очередь, различиями химического состава их органической и минеральной части.

В ходе выполнения работы была сконструирована и изготовлена экспериментальная установка по исследованию процессов термического и барического воздействия на угли разной степени углефикации в различных средах, а также предложена и отработана на практике методика оценки результатов термических экспериментов. Одной из основных составляющих технологической схемы для ожижения сапропелевых твердых горючих ископаемых, которая будет использоваться с целью получения сырья для химической и нефтехимической промышленности, являются технологические параметры процесса. На основании данных по изучению термических превращений модельного сырья (барзасских сапромикситов) в лабораторном автоклаве при различных условиях (углекислотная и водородная среды; температура 400–550°C; конечное давление в системе 7,0–9,0 МПа) были выявлены ключевые особенности термического поведения сапропелевых углей и определены оптимальные термодинамические и технологические параметры процесса их прямого ожижения, которые в дальнейшем могут быть использованы при формировании общего подхода к исследованиям термических превращений низкометаморфизованных кузбасских углей в присутствии растворителя и катализаторов. По результатам исследований планируется разработать технологическую схему ожижения барзасских сапромикситов с получением сырья для химической и нефтехимической промышленности и подготовить технико-экономическое обоснование для создания полигенерирующего комплекса глубокой переработки низкометаморфизованных углей Кузбасса.

Список литературы

1. Burgess Clifford C., Song C.. Direct Liquefaction (DCL) Processes and Technology for Coal and Biomass Conversion. Science and Technology // Advances in Clean Hydrocarbon Fuel Processing. – New Delhi (India): Woodhead Publ. Ltd., 2011. – P. 105-154.
2. Schernikau L. Economics of the International Coal Trade. Why Coal Continues to Power the World. 2nd Edition. –Cham (Switzerland): Springer International Publishing AG, 2016. – 463 p.
3. Speight J.G. The Chemistry and Technology of Coal. 3rd Edition. – Boca Raton/London/New York: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2013. – 845 p.
4. Перспективы развития Кузнецкого угольного бассейна на период до 2035 г / Плакиткина Л.С. //Горный журнал. 2015. № 12. С. 28-33.DOI: <http://dx.doi.org/10.17580/gzh.2015.12.06>
5. Snape C.E. Liquid Fuels and Chemical Feedstocks // Coal in the 21st Century: Energy Needs, Chemicals and Environmental Controls (R.E. Hester and R.M. Harrison, Eds.). – London (UK): The Royal Society of Chemistry, 2018. – P. 173-197. DOI: 10.1039/9781788010115-00173.
6. Haenel M.W. Catalysis in Direct Coal Liquefaction // Handbook of Heterogeneous Catalysis. V. 6. Energy-Related Catalysis (G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth and J. Weitkamp, Eds.). 2nd Edition. Weinheim (Germany): Wiley-VCH, 2008. – P. 3023-3036. DOI: [10.1002/9783527610044.hetcat0153](https://doi.org/10.1002/9783527610044.hetcat0153).
7. Hook M., Aleklett K. A Review on Coal-to-Liquid Fuels and Its Coal Consumption // Int. J. Energy Res. – 2010. – V. 34. – N 10. – P. 848-864. DOI: 10.1002/er.1596.
8. Каталитическое ожижение углей - перспективный способ производства моторных топлив и ценных химических соединений. Часть 1. основные методы ожижения углей / И. Я. Петров, К. Ю. Ушаков, А. Р. Богомолов, Б. Г. Трясунов // Вестник Кузбасского государственного технического

университета. – 2020. – № 5(141). – С. 20-32. – DOI 10.26730/1999-4125-2020-5-20-32.

9. Клименко, В. В. Парижское соглашение: осуществление под вопросом / В. В. Клименко, А. Г. Терешин // Энергия: экономика, техника, экология. – 2017. – № 4. – С. 2-11.

10. Михайличенко Т.А., Кокорин А.О. Анализ факторов и последствий быстрой ратификации Парижского соглашения ведущими странами и его вступления в силу // Использование и охрана природных ресурсов в России. - 2017. - № 2 [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://priroda.ru/lib/detail.php?ID=11741>

11. Парижское соглашение по изменению климата: задачи для Беларуси и России / Зенченко С.А. // В сборнике: Российско-белорусская интеграция: от идеи к воплощению. Сборник научных статей участников конференции. Составители В.Н. Кривцов, Н.Н. Горбачёв. 2016. С. 66-69.

12. Сценарии российского энергетического баланса с учетом парижского соглашения по климату /Луговой О.В., Поташников В.Ю. // В сборнике: Стратегическое управление: теория, практика и проблемы. Материалы XV Межрегиональной научно-практической конференции. 2018. С. 243-245.

13. Akash B.A. Thermochemical Liquefaction of Coal // Int. J. Therm. & Environ. Eng. – 2013. –V. 5. –N 1. –P. 51-60. DOI: 10.5383/ijtee.05.01.006.

14. Granda M., Blanco C., Alvarez P., Patrick J.W., Menendez R. Chemicals from Coal Coking // Chem. Rev. – 2014. – V. 114. – N 3. – P. 1608-1636. DOI: 10.1021/cr400256y.

15. You Q., Wu S.-Y., Y.-Q. Wu, Huang S., Gao J.-S., Shang J.-X. Product Distributions and Characterizations for Integrated Mild-Liquefaction and Carbonization of Low Rank Coals // Fuel Process. Technol. –2017. –V. 156. –P. 54-61. DOI: 10.1016/j.fuproc.2016.09.022.

16. Hao P., Baia Z., Houa R., Xua J., Baia J, Guoa Z., Konga L., Li W. Effect of Solvent and Atmosphere on Product Distribution, Hydrogen Consumption and Coal Structural Change during Preheating Stage in Direct Coal Liquefaction. *Fuel*, 2018, vol. 211, pp. 783-788. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.09.122.
17. Zhang Y., Davis B.H. Indirect Liquefaction – Where Do We Stand? // *Catalysis*. V. 15. – Cambridge (UK): The Royal Society of Chemistry, 2000. – P. 138-184.
18. Jin E., Zhang Y., He L., Harris H.G., Teng B., Fan M. Indirect Coal to Liquid Technologies // *Appl. Catal. A*. – 2014. – V. 476. – P. 158-174. DOI: 10.1016/j.apcata.2014.02.035.
19. Xu J., Yang Y., Li Y.-W. Recent Development in Converting Coal to Clean Fuels in China // *Fuel*. 2015. V. 152. P. 122-130. DOI: 10.1016/j.fuel.2014.11.059.
20. Kaneko T., Derbyshire F., Makino E., Gray D., M. Tamura M. Coal Liquefaction // *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. V. 9. – Weinheim (Germany): Wiley-VCH, 2012. – P. 311-389. DOI: [10.1002/14356007.a07_197](https://doi.org/10.1002/14356007.a07_197).
21. Ali A., Zhao C. Direct Liquefaction Techniques on Lignite Coal: A Review // *Chin. J. Catal.* – 2020. – V. 41. – N 3. – P. 375-389. DOI: 10.1016/S1872-2067(19)63492-3.
22. Vasireddy S., Morreale B., Cugini A., Song C., Spivey J.J. Clean Liquid Fuels from Direct Coal Liquefaction: Chemistry, Catalysis, Technological Status and Challenges // *Energy & Environ. Sci.* – 2011. –V. 4. – N2.–P. 311-345. DOI: 10.1039/C0EE00097C.
23. Малолетнев А.С., Шпирт М.Я. Современное состояние технологий получения жидкого топлива из углей // *Рос. хим. ж.* – 2008. –Т. 52. –№ 6. –С. 44-52.
24. De Klerk A. Coal Liquefaction and Processing // *Coal Production and Processing Technology* (Ed. by M.R. Riazi and R. Gupta). – Boca Raton (Fl, USA): CRC Press, Taylor & Francis Group, 2016. – P. 337-362.

25. [Headwaters Inc and Axens Form Direct Coal Liquefaction Alliance](https://www.greencarcongress.com/2010/01/headwaters-inc-and-axens-form-direct-coal-liquefaction-alliance.html). –Режим доступа: <https://www.greencarcongress.com/2010/01/headwaters-inc-and-axens-form-direct-coal-liquefaction-alliance.html>. –[21 January 2010].
26. Sun Q., Fletcher J.J., Zhang Y., Ren X. Comparative Analysis of Costs of Alternative Coal Liquefaction Processes // *Energy & Fuels*. – 2005. – V. 19. – N 3. – P. 1160-1164. DOI: [10.1021/ef049859i](https://doi.org/10.1021/ef049859i).
27. Bae J.-S., Hwang I.S., Kweon Y.-J., Choi Y.-C., Park S.J. Economic Evaluations of Direct, Indirect and Hybrid Coal Liquefaction // *Korean J. Chem. Eng.* – 2012. V. 29. – N 7. – P. 868-875. DOI: [10.1007/s11814-011-0266-3](https://doi.org/10.1007/s11814-011-0266-3).
28. Shobert H.H., Song C. Chemicals and Materials from Coal in the 21st Century // *Fuel*. 2002. V. 81. N 1. P. 15-32. DOI: [10.1016/S0016-2361\(00\)00203-9](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(00)00203-9).
29. Hao Z., Fei H., Hao Q., Liu L. Coal-to-Oil: China has Successfully Realized Large-Scale Industrial Production // *Acta Geol. Sin.* – 2017. – V. 91. – N 1. – P. 341-342 (Engl. Ed.). DOI: [10.1111/1755-6724.13081](https://doi.org/10.1111/1755-6724.13081).
30. Burnham A.K. *Global Chemical Kinetics of Fossil Fuels. How to Model Maturation and Pyrolysis*. – Cham (Switzerland): Springer International Publishing AG, 2017. – 315 p.
31. Higman C., Tam S. *Advances in Coal Gasification, Hydrogenation, and Gas Treating for the Production of Chemicals and Fuels* // *Chem. Rev.* – 2014. – V. 114. – N 3. – P. 1673-1708. DOI: [10.1021/cr400202m](https://doi.org/10.1021/cr400202m).
32. BP Statistical Review of World Energy 2019.
33. Jian Xu. Recent development in converting coal to clean fuels in China / Jian Xu, Yong Yang, Yong-Wang Li // *Fuel* 152 (2015) 122–130 с
34. Химия и переработка угля / под ред. В.Г. Липовича. – М.: Химия, 1988. – 336 с.
35. Bell D.A., Towler B.F., Fan M. *Coal Gasification and Its Applications*. – Oxford (UK): Elsevier, 2011. –399 pp.

36. Gräbner M. Industrial Coal Gasification Technologies Covering Baseline and High-Ash Coal. – Weinheim (Germany): Wiley-VCH, 2015. – 365 pp.
37. Fischer-Tropsch Synthesis, Catalysts, and Catalysis. Advances and Applications (B.H. Davis and M.L. Occelli, Eds.). – Boca Raton (USA): CRC Press, Taylor & Francis Group, 2016. –435 pp.
38. Poels E.K., Ponc V. Formation of Oxygenated Products from Synthesis Gas // Catalysis (G.C. Bond and G. Webb, Eds.). – V. 6. – Oxford-London-Northampton (UK): The Royal Society of Chemistry, 1983.– P. 196-234.
39. Каталитическое ожижение углей - перспективный способ производства моторных топлив и ценных химических соединений часть 3. Факторы, влияющие на процессы ожижения углей: степень углефикации и состав угля / И. Я. Петров, А. В. Осипов, К. Ю. Ушаков [и др.] // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2021. – № 3(145). – С. 58-73. – DOI 10.26730/1999-4125-2021-3-58-73.
40. Сапропелиты Барзасского месторождения Кузбасса / Г.И. Грицко, В.А. Каширцев, Б.Н. Кузнецов и др.; науч. Ред. Акад. А.Э. Конторович; Рос. Акад. Наук, Сиб. отд-ние, ин-т нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука. – Новосибирск: ИНГГ СО РАН, 2011. – 126 с. ISBN 978-5-4262-0007-4
41. Лapidус А.Л., Голубева И.А., Жагфаров Ф.Г. Газохимия: Учебник для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина, 2013.
42. Гюльмалиев А.М. Теоретические основы химии угля / А.М. Гюльмалиев, Г.С. Головин, Т.Г. Гладун – М.: Издательство Московского государственного горного университета, 2003. – 556 с.
43. Богомолов А.И, Гайле А.А. и др. Химия нефти и газа. – Спб.: Химия, 1995. – 448 с.

44. Патраков Ю.Ф., Писаренко М.В., Шаклеин С.В. Оценка ресурсов альтернативных твёрдых горючих ископаемых Кузбасса // ГИАБ. 2013. ОВ №6. С. 177-186
45. Сапропелитовые угли – ценное сырье для органического синтеза / Исхаков Х.А., Кочетков В.Н., Корнилова В.П. // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2004. № 1 (38). С. 62-63.
46. Барзасские сапропелиты: Сб. статей / Под ред. Н.М. Караваева. Л.: Госхимиздат, 1933. 130с.
47. Комплексная переработка горючих сланцев Волжского бассейна / Лapidус А.Л., Бейлина Н.Ю., Худяков Д.С., Жагфаров Ф.Г., Илясов В.Н. // Химия твердого топлива. 2018. № 2. С. 6-13.
48. Горючие сланцы - перспективное сырье для переработки твердых горючих ископаемых / Лapidус А.Л., Шпирт М.Я., Малиновская Ю.А., Мовсумзаде Э.М., Худяков Д.С. Химия твердого топлива. 2017. № 6. С. 15-21.
49. Finkelman R.B., Dai S., French D. The Importance of Minerals in Coal as the Hosts of Chemical Elements: A Review // Int. J. Coal Geol. – 2019. –V. 212. –Article 103251. DOI: [10.1016/j.coal.2019.103251](https://doi.org/10.1016/j.coal.2019.103251).
50. Ward C.R. Analysis, Origin and Significance of Mineral Matter in Coal: An Updated Review //Int. J. Coal Geol. –2016. – V. 165. – P. 1-27. DOI: [10.1016/j.coal.2016.07.014](https://doi.org/10.1016/j.coal.2016.07.014).
51. Gorbaty M.L. Prominent Frontiers of Coal Science: Past, Present and Future // Fuel. –1994. –V. 73. –N 12. –P. 1819-1828. DOI: [10.1016/0016-2361\(94\)90206-2](https://doi.org/10.1016/0016-2361(94)90206-2).
52. Mukherjee D.K., Chowdhury P.B. Catalytic Effect of Mineral Matter Constituents in a North Assam Coal on Hydrogenation // Fuel. – 1976. – V. 55. – N 1. – P. 4-8. DOI: [10.1016/0016-2361\(76\)90062-4](https://doi.org/10.1016/0016-2361(76)90062-4).
53. Guin J.A., Tarrer A.R., Prather J.W., Johnson D.R., Lee J.M. Effects of Coal Minerals on the Hydrogenation, Desulfurization, and Solvent Extraction of

Coal // Ind. Eng. Chem. ProcessDes. Dev. – 1978. –V. 17. –N 2. – P. 118-126.
DOI: [10.1021/i260066a003](https://doi.org/10.1021/i260066a003).

54. Li W., Bai Z.-Q., Bai J., Li X. Transformation and Roles of Inherent Mineral Matter in Direct Coal Liquefaction: A Mini-Review // Fuel. – 2017. – V. 197. – P. 209-216. DOI: [10.1016/j.fuel.2017.02.024](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.02.024).

55. Garg D., Givens E.N. Pyrite Catalysis in Coal-Liquefaction // Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. – 1982. – V, 21. – N 1. – P. 113-117. DOI: [10.1021/i200016a020](https://doi.org/10.1021/i200016a020).

56. Gözmen B., Artok L., Erbatur G., Erbatut O.. Direct Liquefaction of High-Sulfur Coals: Effects of the Catalyst, the Solvent, and the Mineral Matter // Energy & Fuels. –2002. –V. 16. –N5. –P. 1040-1047. DOI: [10.1021/ef0102667](https://doi.org/10.1021/ef0102667).

57. Fu Y. [Guo Y., Zhang K. Effect of Three Different Catalysts \(KCl, CaO, and Fe₂O₃\) on the Reactivity and Mechanism of Low-Rank Coal Pyrolysis](#) // Energy & Fuels. – 2016. – V. 30. – N 3. – P. 2428-2433. DOI: [10.1021/acs.energyfuels.5b02720](https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02720).

58. Oner M., Oner G., Bolat E., Yalin G., Kavlak C., Dincer S. The Effect of Ash and Ash Constituents on the Liquefaction Yield of Turkish Lignites and Asphaltites // Fuel. –1994. –V. 73. –N 10. –P. 1658-1666. DOI: [10.1016/0016-2361\(94\)90147-3](https://doi.org/10.1016/0016-2361(94)90147-3).

59. Li X., Bai Z.-Q., Bai J., Zhao B.-B., Li P., Han Y.-N., Kong L.-X., Li W. Effect of Ca²⁺ Species with Different Modes of Occurrence on Direct Liquefaction of a Calcium-Rich Lignite // Fuel Process. Technol. – 2015. – V. 133. – P. 161-166. DOI: [10.1016/j.fuproc.2015.02.001](https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.02.001).

60. Sugano M., Hirano K., Mashimo K. Comparison of Catalytic Effects of Metals Derived from Cation-Exchanged Coal and Oil Soluble Complex upon Liquefaction of Low Rank Coal // Ind. & Eng. Chem. Res. – 2010. – V. 49. – N 3. – P. 1138-1142. DOI: [10.1021/ie901251g](https://doi.org/10.1021/ie901251g).

61. Kou J.-W., Bai Z.-Q., Bai J., Guo Z.-X., Li W. Effects of Mineral Matter and Temperatures on Conversion of Carboxylic Acids and Their

Derivatives during Pyrolysis of Brown Coals // Fuel Process. Technol. – 2016. – V. 152. – P. 46-55. DOI: [10.1016/j.fuproc.2016.06.001](https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.06.001).

62. Van Krevelen D.W. Organic Geochemistry – Old and New // Org. Geochem. – 1984. – V. 6. – P. 1-10. DOI: 10.1016/0146-6380(84)90021-4.

63. Durand, B., & Paratte, M. Oil Potential of Coals: A Geochemical Approach // Petroleum Geochemistry and Exploration of Europe (Geological Society, London, Special Publications, Ed. by J. Brooks). 1983. – V. 12. – P. 255–265. DOI:10.1144/gsl.sp.1983.012.01.26.

64. Van Heek K.H., Strobel B.O., Wanzl W. Coal Utilization Processes and Their Application to Waste Recycling and Biomass Conversion // Fuel. – 1994. – V. 73. – N 7. – P. 1135-1143. DOI: [10.1016/0016-2361\(94\)90250-X](https://doi.org/10.1016/0016-2361(94)90250-X).

65. Derbyshire F.J., Whitehurst D.D. Study of Coal Conversion in Polycondensed Aromatic compounds // Fuel. – 1981. – V. 60. – N 8. – P. 655-662. DOI: [10.1016/0016-2361\(81\)90213-1](https://doi.org/10.1016/0016-2361(81)90213-1).

66. Mochida I., Sakanishi K. Catalysis in Coal Liquefaction // Adv. Catal. – 1994. – V. 40. – P. 39-85.

67. Weller S.W. Catalysis and Catalyst Dispersion in Coal Liquefaction // Energy & Fuels. – 1994. – V. 8. – N 2. – P. 415-420.

68. Derbyshire F.J. Role of Catalysis in Coal Liquefaction Research and Development // Energy & Fuels. – 1989. – V. 3. – N 3. – P. 273-277.

69. Mochida I., Sakanishi K., Suzuki N., Sakurai M., Tsukui Y., Kaneko T. Progresses of Coal Liquefaction Catalysts in Japan // Catal. Srv. Jpn. – 1998. – V. 2. – N 1. – P. 17-30.

70. Глубокая переработка бурых углей с получением жидких топлив и углеродных материалов // Кузнецов Б.Н., Шендрик Т.Г., Щипко М.Л., Чесноков В.Н., Шарыпов В.И., Осипов А.М. – Новосибирск, 2012. – монография

71. Катализ в получении жидких топлив из угля / Кузнецов Б.Н., Шарыпов В.И. // Катализ в промышленности. 2007. № 5. С. 51-60.
72. Процессы переработки Канско-Ачинских бурых углей в синтетические топлива / Кузнецов Б.Н., Щипко М.Л., Шарыпов В.И. // Химия в интересах устойчивого развития. 2010. Т. 18. № 3. С. 269-282.
73. Переработка углей в жидкие продукты методами гидрогенизации и гидропиролиза / Шарыпов В.И., Береговцова Н.Г., Кузнецов Б.Н. // Химия твердого топлива. 2014. № 2. С. 44.
74. Гидрогенизация бурого угля в присутствии высокодисперсных железосодержащих катализаторов / Шарыпов В.И., Береговцова Н.Г., Барышников С.В., Жижаев А.М., Кузнецов Б.Н. // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. 2011. Т. 4. № 4. С. 319-328.
75. Ожижение барзасских углей в присутствии каталитических добавок на основе переходных металлов в углекислотной и водородной средах / К. Ю. Ушаков, И. Я. Петров, А. С. Зябрев [и др.] // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2020. – № 6(142). – С. 74-81. – DOI 10.26730/1999-4125-2020-6-74-81.
76. Термические превращения смесей ископаемых углей и синтетических полимеров в жидкие углеводороды (обзор) / Шарыпов В.И., Береговцова Н.Г., Иванченко Н.М., Кузнецов Б.Н. // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. 2014. Т. 7. № 3. С. 439-454.
77. Жидкие продукты гидрогенизации и гидропиролиза Барзасского сапромиксита / Шарыпов В.И., Кузнецов Б.Н., Береговцова Н.Г., Васильева Н.Ю., Соколенко В.А., Павленко Н.И., Старцев А.Н., Пармон В.Н. // Химия в интересах устойчивого развития. 2006. Т. 14. № 1. С. 73-80.
78. Особенности переработки Барзасского сапромиксита методом полукоксования / Щипко М.Л., Рудковский А.В., Кузнецов Б.Н., Бутаков А.А., Никулин М.Я., Павленко Н.И., Скворцова Г.П., Терещенко Е.А. // Химия твердого топлива. 2005. № 4. С. 28-37.

79. Патраков Ю.Ф. Состояние и перспективы процессов глубокой переработки углей // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. Т. 13. № 4. С. 593-597

80. Сапропелиты Барзасского месторождения Кузбасса / Г.И. Грицко, В.А. Каширцев, Б.Н. Кузнецов и др.; науч. Ред. Акад. А.Э. Конторович; Рос. Акад. Наук, Сиб. отд-ние, ин-т нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука. – Новосибирск: ИНГГ СО РАН, 2011. – 126 с. ISBN 978-5-4262-0007-4

81. Оценка ресурсов горючих ископаемых Барзасского геолого-экономического района / Патраков Ю.Ф., Писаренко М.В., Шаклеин С.В. // В сборнике: Энергетическая безопасность России. Новые подходы к развитию угольной промышленности. Труды международной научно-практической конференции. Под редакцией В.И. Клишина, З.Р. Исмагилова, В.Ю. Блюменштейна, С.И. Протасова, Г.П. Дубинина. 2013. С. 231-236.

82. Оценка ресурсов альтернативных твердых горючих ископаемых Кузбасса // Патраков Ю.Ф., Писаренко М.В., Шаклеин С.В. // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2013. № S6. С. 177-185.

83. Альтернативные ресурсы углеводородного сырья Кузбасса / Патраков Ю.Ф. // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2009. № S7. С. 26-28.

84. Способ комплексного освоения месторождения горючих сланцев: Пат.2549951 РФ, МПК / Кузнецова Л.В., Патраков Ю.Ф., Анферов Б.А.; заявитель и патентообладатель: ФГБУН Институт угля СО РАН – Опубликовано: 10.05.2015 Бюл. № 13 .

85. Концептуальная модель углеэнергохимического кластера / Стародубов А.Н., Зиновьев В.В., Патраков Ю.Ф. // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2016. № 5 (117). С. 108-114.

86. Дмитриевское месторождение горючих сланцев Кузбасса - перспективы комплексного освоения / Патраков Ю.Ф., Кузнецова Л.В., Анфёров Б.А. // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2016. № 4 (116). С. 33-43.

87. Тыжнов А.В. Материалы по геологии Западной Сибири №3 (45). Геологический очерк барзасского района Кузнецкого бассейна. Томск, 1938. 155 с.

88. Перспективы комплексного освоения месторождений твердых полезных ископаемых / Ю.Ф. Патраков., М.В. Писаренко // Известия ТулГУ. Науки о Земле. 2017. Вып. 3 – с. 240-248

89. Отчет по Всероссийская перепись населения 2010 года. Кемеровская область. Пункт 1.6. Численность населения городских округов, муниципальных районов, городских и сельских поселений, городских населённых пунктов, сельских населённых пунктов

90. Илясов В.Н. Способ скважинной добычи твердых полезных ископаемых и устройство для его осуществления. Пат. 2236537 РФ // Б.И. 2004. No 26. 6 с.;

91. Илясов В.Н. Устройство для бурения наклонно-горизонтальных скважин. Пат. 2244795 РФ // Б.И. 2005. No 2. 6 с.;

92. Илясов В.Н. Мобильная буровая добывающая установка прямого и обратного действия. Пат. 2310731 РФ // Б.И. 2007. No 32. 8 с.; 5.

93. Щедрина Н. Н. Развитие методов оценки механических характеристик массивов осадочных пород на месторождениях с неизученным характером процесса сдвижения: дис. канд. техн. наук / Щедрина Н. Н. – Москва, 2014;

94. ZHANG Q B, ZHAO J. A review of dynamic experimental techniques and mechanical behaviour of rock materials [J]. Rock Mechanics and Rock Engineering, 2014, 47(4): 1411–1478.

95. Барзасские сапропелиты. Исторические сведения / Исхаков Х.А., Кочетков В.Н. // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2005. № 5 (50). С. 68-71.
96. Шнек с герметизирующей камерой: пат. РФ №RU2392044C2, МПК / Петров М.С., Гольмшток Э.И., и др. : заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «ТТУ» - Опубликовано: 20.06.2010 Бюл. № 17.
97. Администрация Кемеровской области [сайт]. Режим доступа:[<https://ako.ru/oblast/obshchaya-informatsiya/minerals.php>]
98. Восстановленность и петрографический состав углей Кузнецкого бассейна / В. П. Иванов и др. // Химия твердого топлива. – 2002. – № 4. – С. 3-19.
99. Speight J.G. The Chemistry and Technology of Coal. 3rd Edition. – Boca Raton / London / New York: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2013. – 845 pp.
100. Ергольская З.В. Петрографическое изучение барзасских углей // Труды Центрального научно-исследовательского геологоразведочного института цветных и благородных металлов (ЦНИГРИ).; Ленинград-Москва: ОНТИ НКТП СССР. – 1936. – Вып. 70. – С. 5 – 11.
101. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры минералов. – М.: МГУ, 1977. – 175 с.
102. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. - М.:Мир., 1965. - 216 с., ил.
103. Федорова, Н. И. Петрографический анализ бурых углей / Н. И. Федорова, Н. А. Грабовая, З. Р. Исмагилов // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2019. – № 4(134). – С. 70-76. – DOI 10.26730/1999-4125-2019-4-70-76.
104. Шпирт, М. Я. Критерии выбора угольных месторождений – сырьевой базы для создания в России заводов по производству

синтетических жидких топлив / М. Я. Шпирт, Е. Г. Горлов, А. В. Шумовский // Химия твердого топлива. – 2020. – № 1. – С. 16-20. – DOI 10.31857/S0023117720010089

105. Терпановые и стерановые углеводороды в углях различных генетических типов Сибири / В. А. Каширцев, В. И. Москвин, А. Н. Фомин, О. Н. Чалая // Геология и геофизика. – 2010. – Т. 51. – № 4. – С. 516-524

106. Патраков, Ю. Ф. Физико-химические превращения углей в неизотермических условиях и методы их активации : специальность 05.17.07 "Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ" : автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук / Патраков Юрий Федорович. – Москва, 2005. – 42 с.

107. Угольная база России. Угольные бассейны и месторождения Западной Сибири (Кузнецкий, Горловский, Западно-Сибирский бассейны; месторождения Алтайского края и Республики Алтай). М.: ЗАО «Геоинформцентр», 2003. Т. II. 604 с.

108. Бойко Е.А. Комплексный термический анализ твёрдых органических топлив: Монография. Красноярск: ИПЦ КГТУ, 2005. 383 с.

109. Ingraham T.R., Marier P. Activation Energy Calculation from a Linearly-Increasing-Temperature Experiment. Can. J. Chem. Eng. 1964. V. 42. N 4. P. 161-163. DOI: 10.1002/cjce.5450420406

110. Abdel-Baset M.B., Yarzab R.F., Given P.H. Dependence of Coal Liquefaction Behaviour on Coal Characteristics. 3. Statistical Correlations of Conversion in Coal-Tetralin Interactions // Fuel. – 1978. – V. 57. – N 2. – P. 89-94. DOI: 10.1016/0016-2361(78)90104-7

111. Ibrahim M.M., Seehra M.S., Kech R.A. Comparison of the Liquefaction Yields of Coals with Their Composition, Free Radical Density and Thermal Parameters // Fuel Process. Technol. – 1990. – V. 25. – N 3. – P. 215-226. DOI: [10.1016/0378-3820\(90\)90028-Q](https://doi.org/10.1016/0378-3820(90)90028-Q).

112. Gray D., Barrass G., Jezko J., Kershaw J.R. Relations between Hydroliquefaction Behavior and the Organic Properties of a Variety of South African Coals // *Fuel*. – 1980. – V. 59. – N 3. – P. 146-150. DOI: [10.1016/0016-2361\(80\)90157-X](https://doi.org/10.1016/0016-2361(80)90157-X)
113. Marco I., Chomon M.J., Legarreta J.A., Arias P.L. Relationship between Liquefaction Yield and Characteristics of Different Rank Coals // *Fuel Process. Technol.* – 1990. – V. 24. – P. 127-133. DOI: [10.1016/0378-3820\(90\)90049-X](https://doi.org/10.1016/0378-3820(90)90049-X).
114. Kök M.V. // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2008. V. 91. N 3. P. 763-773. DOI: [10.1007/s10973-006-8282-y](https://doi.org/10.1007/s10973-006-8282-y).
115. Kaljuvee T., Keelman M., Trikkel A., Petkova V. // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2013. V. 113. N 3. P.1063-1071. DOI: [10.1007/s10973-013-2957-y](https://doi.org/10.1007/s10973-013-2957-y).
116. Shi L., Liu Q., Guo X., Wu W., Liu Zh. // *Fuel Process. Technol.* 2013. V. 108. P. 125-132. DOI: [10.1016/j.fuproc.2012.06.023](https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.06.023).
117. Богомолов А.Р., Петров И.Я., Жалмагамбетова У.К. // *Теплоэнергетика*. 2020. № 3. С. 24-32. DOI: [10.1134/S0040363620030017](https://doi.org/10.1134/S0040363620030017).
118. Ibrahim M.M., Seehra M.S., Kesh R.A. // *Fuel Process. Technol.* 1990. V. 25. N 3. P. 215-226. DOI: [10.1016/0378-3820\(90\)90028-Q](https://doi.org/10.1016/0378-3820(90)90028-Q).
119. Janikowski S.K., Stenberg V.I. // *Fuel*. 1989. V. 68. N 1. P. 95-99. DOI: [10.1016/0016-2361\(89\)90018-5](https://doi.org/10.1016/0016-2361(89)90018-5).
120. Термическое разложение барзасских углей / И. Я. Петров, К. Ю. Ушаков, А. Р. Богомолов [и др.] // *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*. – 2021. – Т. 64. – № 3. – С. 92-99. – DOI [10.6060/ivkkt.20216403.6297](https://doi.org/10.6060/ivkkt.20216403.6297).
121. Ma S., Hill J.O., Heng S.A. // *J. Therm. Anal.* 1991. V. 37. N 6. P. 1161-1177. DOI: [10.1007/BF01913852](https://doi.org/10.1007/BF01913852).
122. Solomon P.R. // *Advances in Coal Spectroscopy* (Ed. by H.L.C. Meuzelaar). N.Y.: Springer, 1992. P. 341-371.

123. Kabe T., Ishihara A., Qian E.W., Sutrisna I.P., Kabe Y. Coal and Coal-Related Compounds: Structures, Reactivity and Catalytic Reactions (B. Delmon, J. T. Yates, and G. Centi, Eds.). (Studies in Surface Science and Catalysis, v. 150). Amsterdam, Elsevier Science & Technology Books, 2004, 341 p.

124. Curran G.P., Struck R.T., Gorin E. Mechanism of the Hydrogen-Transfer Process to Coal and Coal Extract // *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* – 1967. – V. 6. – N 2. – P. 166-173. DOI: [10.1021/i260022a003](https://doi.org/10.1021/i260022a003)

125. Чарыков А. К. Математическая обработка результатов химического анализа: Учеб. пособие для вузов. – Л.: Химия, 1984. – 168 с.

126. Tomić J., Schobert H.H. // *Energy & Fuels*. 1996. V. 10. N 3. P. 709-717. DOI: [10.1021/ef950137o](https://doi.org/10.1021/ef950137o).

127. Wang S., Tang Y., Schobert H.H., Jiang D., Sun Y., Guo Y., Su Y., Yang S. // *Fuel*. 2015. V. 162. P. 121-127. DOI: [10.1016/j.fuel.2015.09.010](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.09.010).

128. Wang S., Tang Y., Schobert H.H., Guo Q., Wang F. // *J. Fuel Chem. Technol.* 2010. V. 38. N 2. P. 129-133. DOI: [10.1016/S1872-5813\(10\)60025-4](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(10)60025-4).

129. Marshall C., Large D.J., Meredith W., Snape C.E., Uguna C., Spiro B.F., Orheim A., Jochmann M., Mokogwu I., Wang Y., Friis B. // *J. Coal Geol.* 2015. V. 143. P. 22-33. DOI: [10.1016/j.coal.2015.03.006](https://doi.org/10.1016/j.coal.2015.03.006).

130. Cudmore J.F. // *Fuel Process. Technol.* 1978. V. 1. N 3. P. 227-241. DOI: [10.1016/0378-3820\(78\)90021-8](https://doi.org/10.1016/0378-3820(78)90021-8).

131. Lin H., Lian J., Liu Y., Xue Y., Yan S., Han Sh., Wei W. Comprehensive Study of Structure Model, Pyrolysis and Liquefaction Behaviour of Heidaigou Lignite and Its Liquefied Oil. *Fuel*, 2019, vol. 240, pp. 84–91. DOI: [10.1016/j.fuel.2018.11.067](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.11.067).

132. Исследование термических превращений низкометаморфизованных кузбасских углей в различных средах и прогнозирование их гидрируемости в процессах прямого ожижения / К. Ю.

Ушаков, И. Я. Петров, А. Р. Богомолов // Химия твердого топлива. – 2021. – № 4. – С. 3-12. – DOI 10.31857/S0023117721040083.

133. Влияние технологических параметров на термические превращения барзасских углей в различных средах / К. Ю. Ушаков, И. Я. Петров, А. Р. Богомолов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2021. – Т. 332. – № 9. – С. 196-209.

134. Petrov I.Y., Ushakov K.Y., Bogomolov A.R., Tryasunov V.G. Catalytic Liquefaction of Coals – A Promising Way to Produce Motor Fuels and Valuable Chemical Compounds. Part 2. Coal Structures and Chemistry of Their Direct Liquefaction Processes. Bulletin of the Kuzbass State University, 2020, no. 5 (141), pp. 33–46. In Rus. DOI: 10.26730/1999-4125-2020-5-20-32. DOI: 0.26730/1999-4125-2020-5-33-46.

135. Lee C.W., Jenkins R.G., Schobert H.H. Mechanisms and Kinetics of Rapid, Elevated Pressure Pyrolysis of Illinois No. 6 Bituminous Coal. *Energy & Fuels*, 1991, vol. 5, no. 4, pp. 547–555. DOI: [10.1021/ef00028a004](https://doi.org/10.1021/ef00028a004).

136. Lee C.W., Scaroni A.W., Jenkins R.G. Effect of Pressure on the Devolatilization and Swelling Behavior of a Softening Coal during Rapid Heating. *Fuel*, 1991, vol. 70, no. 8, pp. 757-765. DOI: 10.1016/0016-2361(91)90051-b.

137. Wall T.F., Liu G.S., Wu H.W., Roberts D.G., Benfell K.E., Gupta S., Lucas J.A., Harris D.J. The Effects of Pressure on Coal Reactions during Pulverised Coal Combustion and Gasification. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2002, vol. 28, no. 5, pp. 405–433. DOI: [10.1016/S0360-1285\(02\)00007-2](https://doi.org/10.1016/S0360-1285(02)00007-2).

138. Scaroni A.W., Khan M.R., Eser S., Radovic L.R. Coal Pyrolysis. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. V. 9. Weinheim (Germany), Wiley-VCH, 2012, pp. 391–429. DOI: 10.1002/14356007.a07_245.

139. Bikane K., Yu J., Long X., Paterson N., Millan M. Linking Char Reactivity to Structural and Morphological Evolution during High Pressure Pyrolysis of Morupule Coal. *Chemical Engineering Science: X*, 2020, vol. 8, article 100072. DOI: [10.1016/j.cesx.2020.100072](https://doi.org/10.1016/j.cesx.2020.100072).

140. Chen H., Yang H., Ju F., Wang J., Zhang Sh. The Influence of Pressure and Temperature on Coal Pyrolysis/Gasification. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2007, vol. 2, no. 3, pp. 203-212. DOI:10.1002/apj.042.
141. Shan X., Shu G., Li K., Zhang X., Wang H., Cao X., Jiang H., Weng H. Effect of Hydrogenation of Liquefied Heavy oil on Direct Coal Liquefaction. *Fuel*, 2017, vol. 194, pp. 291–296. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.01.034.
142. Hao P., Bai Z.-Q., Zhao Zh.-T., Ge Z.-F., Hou R.-R., Bai J., Guo Zh.-X., Kong L.-X., Li W. Role of Hydrogen Donor and Non-Donor Binary Solvents in Product Distribution and Hydrogen Consumption during Direct Coal Liquefaction. *Fuel Processing Technology*, 2018, vol. 173, pp. 75–80. DOI: 10.1016/j.fuproc.2018.01.012.