

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ТОПЛИВА И ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

DOI: 10.26730/1999-4125-2020-5-33-46

УДК (66.092.094.25.097+66.061):552.57

### КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОЖИЖЕНИЕ УГЛЕЙ – ПЕРСПЕКТИВНЫЙ СПОСОБ ПРОИЗВОДСТВА МОТОРНЫХ ТОПЛИВ И ЦЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. ЧАСТЬ 2. СТРУКТУРА УГЛЕЙ И ХИМИЗМ ПРОЦЕССОВ ИХ ПРЯМОГО ОЖИЖЕНИЯ

### 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

**Петров Иван Яковлевич**<sup>1</sup>,

канд. хим. наук, научный сотрудник, e-mail: ipetrov@kemcity.ru

**Ivan Y. Petrov**<sup>1</sup>, C. Sc. in Chemistry, Research Scientist,

**Ушаков Константин Юрьевич**<sup>2</sup>,

старший преподаватель, e-mail: as1sa2@mail.ru

**Konstantin Y. Ushakov**<sup>2</sup>, Senior Lecturer,

**Богомолов Александр Романович**<sup>2,3</sup>,

доктор техн. наук, профессор, заведующий кафедрой,

ведущий научный сотрудник, e-mail: barom@kuzstu.ru

**Alexander R. Bogomolov**<sup>2,3</sup>, Dr. Sc. in Engineering, Professor,

Head of the Department, Leading Research Scientist,

**Трясунов Борис Григорьевич**<sup>1,2</sup>,

доктор хим. наук, профессор, ведущий научный сотрудник,

e-mail: btryasunov@mail.ru

**Boris G. Tryasunov**<sup>1,2</sup>, Dr. Sc. in Chemistry, Professor,

Leading Research Scientist

<sup>1</sup>Институт углехимии и химического материаловедения Федерального исследовательского центра угля и углехимии СО РАН, 650000, Россия, г. Кемерово, Советский проспект, 18

<sup>1</sup>Institute of Coal Chemistry & Chemical Materials Science, Federal Research Center of Coal & Coal Chemistry, SB RAS, 18 Soviety sky Ave., Kemerovo 650000, Russian Federation

<sup>2</sup>Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, 650000, Россия, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28

<sup>2</sup>T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, 28 Vessennyaya Street, Kemerovo, 650000, Russian Federation

<sup>3</sup>Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, 630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 1

<sup>3</sup>Kutateladze Institute of Thermophysics, SB RAS, 1 Lavrentiev Ave., Novosibirsk, 630090, Russian Federation

#### **Аннотация:**

*В обзоре рассмотрены основные цели, концептуальные особенности и химические аспекты процессов прямого ожигения углей. Обсуждаются современные представления о составе и структуре углей,*

реакции, протекающие в ходе их термических превращений, а также проблемы, стоящие перед исследователями при разработке данных процессов. Прямое ожигение угля часто описывается как пиролизный свободнорадикальный процесс. У прямого ожигения и пиролиза есть идентичный начальный этап – термическое образование радикалов из угля путем гомолитического разрыва связей. При пиролизе эти радикалы либо блокируются переносимым изнутри водородом, либо соединяются с углеродом с образованием материала с более высокой молекулярной массой (полукокс или кокс) в ходе так называемых ретроградных (или обратных) реакций. В отличие от процесса пиролиза, при ожигении угля отщепившиеся угольные фрагменты (радикалы), как правило, покрываются водородом и растворяются растворителем. С химической точки зрения основные цели процесса ожигения угля заключаются в следующем: 1) превратить уголь в растворимую форму (обеспечить распад макромолекул); 2) уменьшить размер образующихся первичных молекул угля, сделав его доступным для проникновения в поры катализатора; 3) обеспечить распад «ключевых» ароматико-алифатических и ароматико-ароматических связей (включая гидрирование ароматических соединений и раскрытие цикла насыщенных колец), а также различных углерод-гетероатомных связей (т.е. связей углерода с азотом, кислородом и серой) внутри угля с образованием более мелких фрагментов; 4) примерно вдвое повысить атомное отношение водород/углерод для получения жидкого продукта, сопоставимого по составу с традиционной сырой нефтью, бензином или битумом.

**Ключевые слова:** состав и структура углей, процессы прямого ожигения углей, пиролиз, радикалы, водород, водорододonorный растворитель.

#### **Abstract:**

*This review considers the main objectives, conceptual features and chemical aspects of direct coal liquefaction processes. The modern concepts of coal compositions and structures, reactions occurring during their thermal transformations, as well as the problems to be solved by researchers in the development of these processes are discussed. Direct coal liquefaction is often described as a pyrolytic free radical process. Direct liquefaction and pyrolysis share an identical initial step – the thermal generation of radicals from coal by homolytic bond cleavages. During the pyrolysis, these radicals are either capped by an internally transferred hydrogen or they combine with carbon to form material of heavier molecular weight (char or coke) in the course of so-called retrograde (or reverse) reactions. Unlike the pyrolysis process, when coal is liquefied, the split off carbon fragments (radicals), as a rule, are covered with hydrogen and dissolve with a solvent. From a chemical point of view, the main goals of coal liquefaction process are as follows: 1) converting coal into a soluble form (to ensure the disintegration of macromolecules); 2) reducing the size of the primary coal molecules formed, making them accessible for penetration into pores of the catalyst; 3) cleavage of "key" aromatic-aliphatic and aromatic-aromatic bonds (including hydrogenation of aromatics and ring opening of saturated rings), as well as various carbon-heteroatomic bonds (i.e., bonds of carbon with nitrogen, oxygen, and sulfur) within the coal with the formation of smaller fragments; 4) increase in the atomic H/C ratio to about 2:1 to obtain a liquid product comparable in composition to traditional crude oil, gasoline or bitumen.*

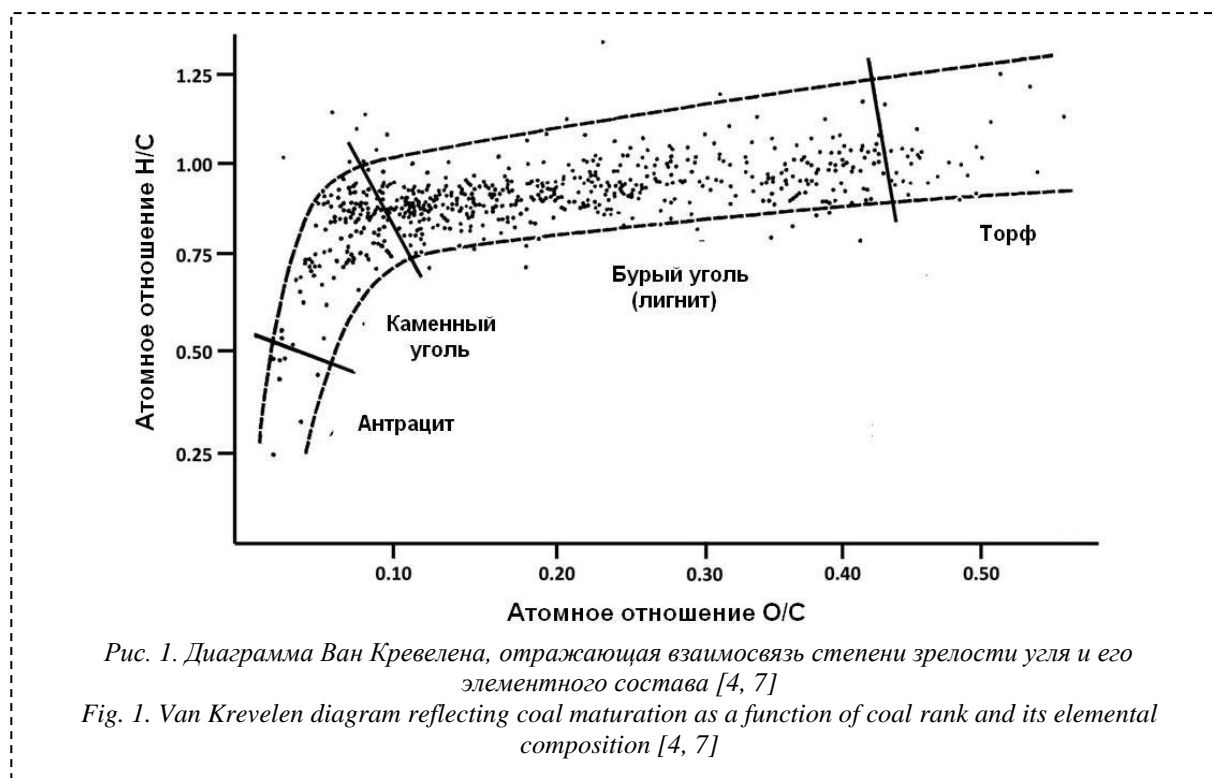
**Key words:** coal structures and compositions, direct coal liquefaction processes, pyrolysis, radicals, hydrogen, hydrogen donor solvent

В первой части этой серии обзоров [1] были рассмотрены основные способы ожигения углей и было отмечено, что термическая эффективность процессов прямого ожигения (DCL) выше, чем процессов непрямого ожигения углей (ICL), а с экономической точки зрения у процессов прямого ожигения как альтернативного метода получения жидких углеводородов в будущем может даже быть больше перспектив в плане промышленной реализации, чем у процессов на основе синтеза Фишера-Тропша. В этой части обзоров обсуждаются основные превращения углей в ходе их прямого ожигения и ключевые проблемы, которые необходимо решить при практическом осуществлении данного способа ожигения углей. Для более глубокого понимания этих процессов необходимо сначала более подробно рассмотреть

состав и структуру ископаемых углей и основные превращения, которым они могут подвергаться в ходе термической обработки.

#### **Состав и структура углей**

Уголь представляет собой сложную гетерогенную пористую «органическую породу», содержащую некоторые неорганические включения. Общеизвестно [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, называемых мацералами, и неорганических минерализованных включений. Мацералы представляют собой микроскопически различные области, которые делятся на три основные группы: витринит, экзинит (или липтинит) и инертинит (микринит, фюзинит). Среди этих мацералов чаще всего встречается витринит, который, как полагают, происходит из древесного растительного материала (главным образом, лигнина), тогда как экзинит, по-видимому, образуется из липидов и воскообразных растительных субстратов [2-5]. Поскольку химическое поведение инертинита сходно с химическим поведением полукоксов, то его происхождение, вероятно, связано с эволюцией древесного угля, образованного в результате процессов пиролиза, протекавших в ходе доисторических лесных пожаров [2, 4, 5].

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 меньшими количествами азота и серы и являются результатом комбинированного воздействия температуры и давления на остатки древней биомассы в геологических временных масштабах. В процессе формирования/созревания

угля (или так называемой *углефикации*) остатки высших растений в виде торфа превращаются сначала в бурый уголь и лигнит, затем – в суббитуминозные и битуминозные (полукаменные и каменные) угли, а в конечном счете в антрацит [2].

Зрелость угля обычно определяется классом или рангом угля; последний, в свою очередь, тесно связан с его элементарным составом, который на графике Ван Кревелена выражается в виде зависимостей атомных отношений H/C и O/C (рис. 1) [6, 7]. Как видно из рис. 1, по мере повышения степени углефикации, относительная концентрация углерода в углях возрастает, в то время как относительная доля водорода падает; так, если в лигнитах содержится ~ 70 масс.% C и около 8 масс.% H, то в антраците их содержание углерода возрастает до > 92 масс.%, а водорода падает до < 3 масс.% [3]; одновременно с этим в зрелых углях существенно уменьшается концентрация кислородсодержащих структур (от 25 масс.% O в лигните до ≤ 2 масс.% O в антраците) [2-4]. Считается [3], что органическая матрица угля состоит из конденсированных ароматических и гетероциклических колец, связанных между собой алифатическими мостиками с функциональными группами OH, CO, COOH, NH<sub>2</sub>, CN, S, SH и др., которые являются неотъемлемыми частями исходной молекулы. Около 70% углерода содержится в конденсированных многоядерных кластерах (со средним числом колец на один кластер от 3 до 5); кольца являются замещенными, и лишь 23% водорода связано с этими кольцами.

Таким образом, химический состав угля имеет

Таблица 1. Классификация углей по ASTM [8]

Table 1. ASTM classification of coals [8]

Класс	Группа	Фиксированный углерод, FC (% , dmmf <sup>a</sup> )	Летучие вещества, VM (% , dmmf <sup>a</sup> )	Теплотворная способность, Q (МДж/кг, mmmf <sup>b</sup> )
Антрацит	Метаантрацит	> 98	< 2	
	Антрацит	92-98	2-8	
	Полуантрацит	86-92	8-14	
Битуминозный (Каменный)	Низколетучие	78-86	14-22	
	Среднелетучие	69-78	22-31	
	Высоколетучие А	< 69	> 31	> 32,6
	Высоколетучие В			30,2-30,6
	Высоколетучие С			26,7-30,2
Суббитуминозный (Полукаменный)	Суббитуминозный А			24,4-26,7
	Суббитуминозный В			22,1-24,4
	Суббитуминозный С			19,3-22,1
Лигнит (Бурый)	Лигнит А			14,7-19,3
	Лигнит В			< 14,7

<sup>a</sup> в пересчете на сухую безминеральную массу<sup>b</sup> в пересчете на влажную безминеральную массу

Таблица 2. Российская классификация основных марок углей по выходу летучих веществ, содержанию углерода и теплоте сгорания [9]

Table 2. Russian classification of the main coal ranks by the yields of volatiles, carbon contents and heat of combustion values [9]

Марка угля	Обозначение	Летучие вещества, V <sup>daf</sup> (%) <sup>a</sup>	Содержание углерода, C <sup>daf</sup> (%) <sup>a</sup>	Теплота сгорания, Q <sup>af</sup> <sub>s</sub> (МДж/кг) <sup>b</sup>
Бурый	Б	≥ 41	< 76	28,87-31,38
Длиннопламенный	Д	> 39	76	31,38-33,47
Газовый	Г	36	83	33,05-35,98
Жирный	Ж	30	86	34,73-36,40
Коксовый	К	20	88	35,16-36,40
Отощенно-спекающийся	ОС	15	89	36,35-36,74
Тощий	Т	12	90	30,54-36,61
Антрацит	А	< 8	> 91	33,89-36,62

<sup>a</sup> в пересчете на сухую беззольную массу<sup>b</sup> в пересчете на влажную беззольную массу

в значительной степени ароматический характер, и при этом в угле присутствуют различные кислородсодержащие функциональные группы; по мере увеличения ранга или зрелости угля, т.е. в процессе постепенного созревания угольного вещества от стадии бурого угля через стадию каменноугольных отложений до стадии антрацита (рис. 1), доля ароматического углерода увеличивается, а доля кислородсодержащих функциональных групп падает [3, 4].

В разных странах мира предложено большое количество различных классификаций углей, основанных как на их генетических признаках (показатель отражения витринита, содержание фюзенизированных компонентов, выход летучих

веществ и др.), так и на их технологических параметрах (пригодность для различных способов переработки). В качестве широко распространенных параметров для таких классификаций используются выход летучих веществ, теплота сгорания угля и содержание углерода в угле или содержание фиксированного (связанного) углерода в твердом остатке пиролиза данного угля в строго контролируемых условиях [8, 9]; примеры таких классификаций приведены в таблицах 1 и 2.

Неоднородность углей делает невозможным определение структуры какого-либо отдельного угля за исключением построения неких «усредненных структур», которые соответствуют

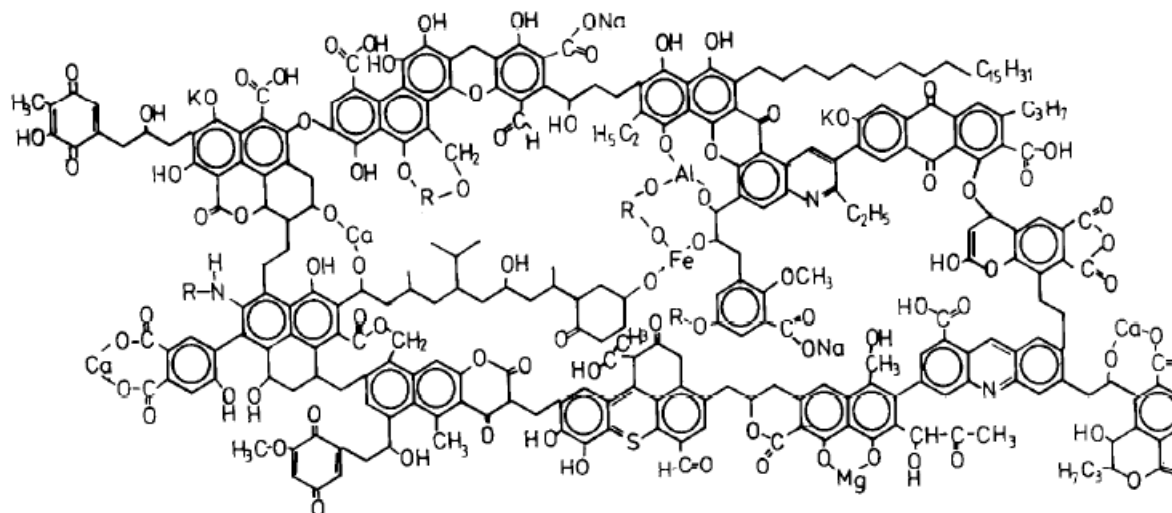


Рис. 2. Модель фрагмента молекулярной структуры бурого угля ( $C_{270}H_{240}N_3S_1O_{90}$ ) [14]  
Fig. 2. A molecular structure fragment model of brown coal ( $C_{270}H_{240}N_3S_1O_{90}$ ) [14]

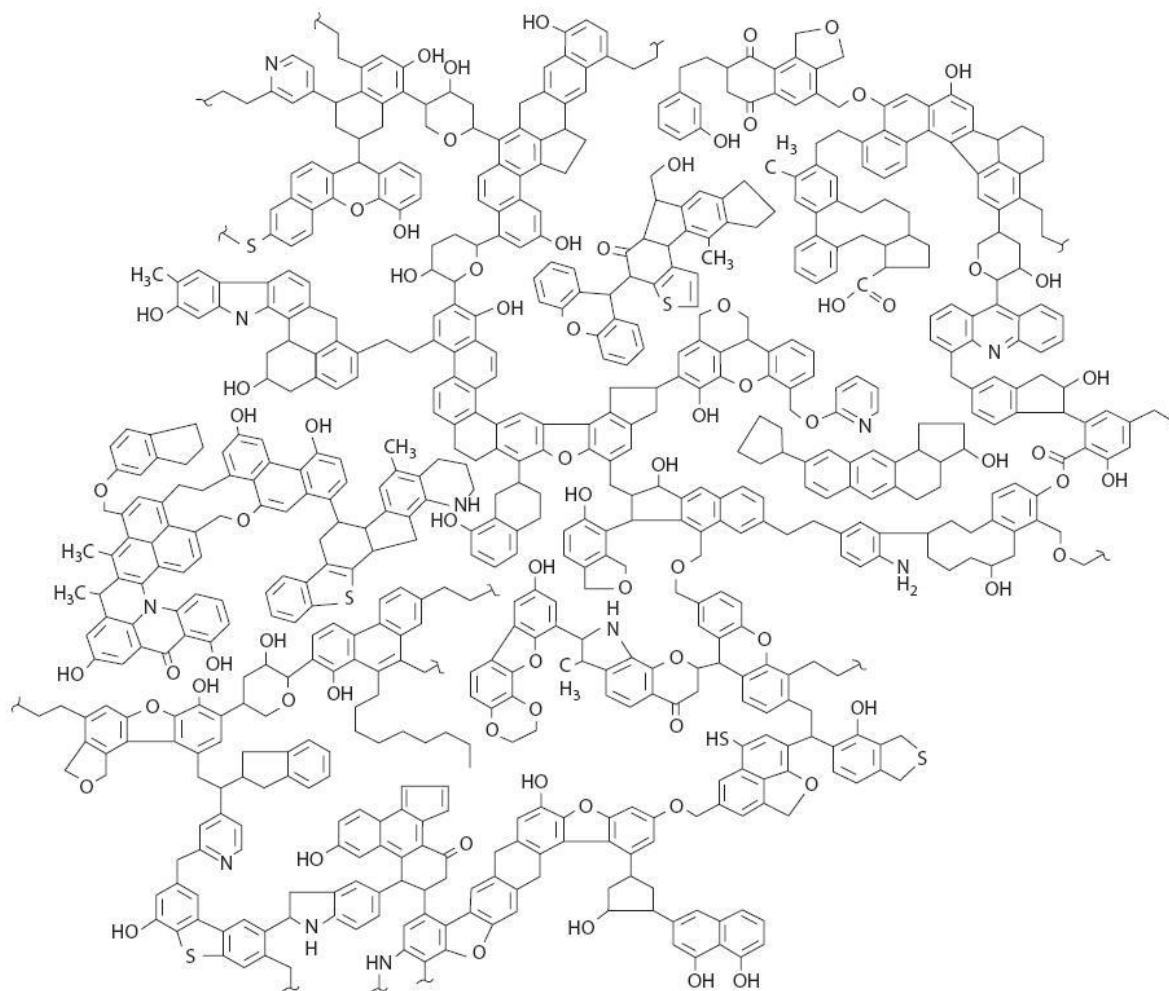
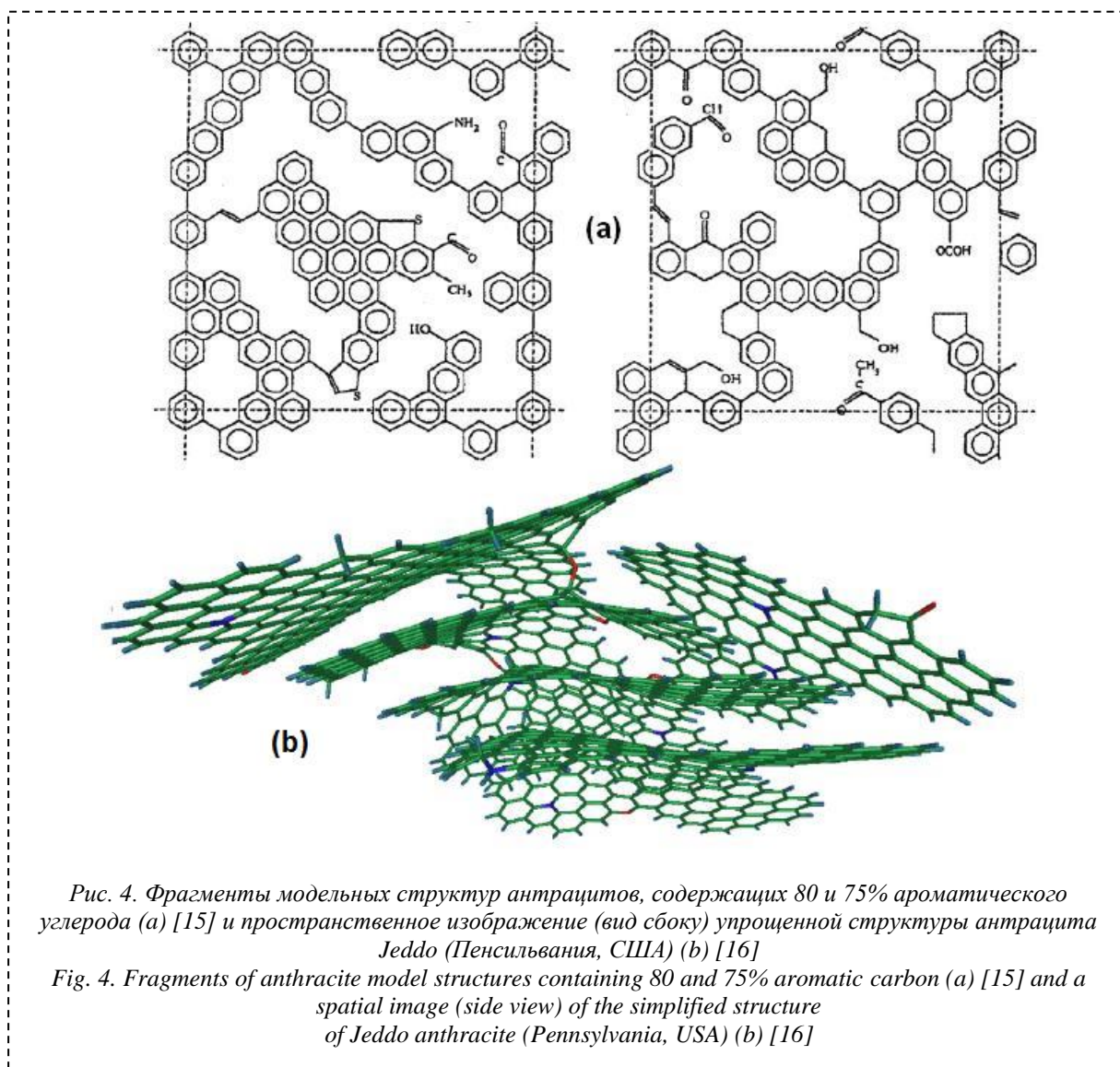


Рис. 3. Модель молекулярной структуры битуминозного (каменного) угля [10, 12]  
Fig. 3. A molecular structure model of bituminous (hard) coal [10, 12]

общим структурным характеристикам, включающим относительную долю ароматического углерода, определенную такими методами, как твердотельный ядерный магнитный

резонанс на ядрах углерода ( $^{13}C$ -ЯМР), и распределение кислородных функциональных групп, определенное методами титрования и спектроскопии [10, 11].



Предложено множество усредненных молекулярных моделей, описывающих структуру органического вещества угля определенной степени метаморфизма [10, 12-16], большинство из которых подробно рассмотрено в обзоре Мэтьюса и Чэффи [11]. Структуры, подобные показанным на рис. 2-4, представляют собой удобный способ передачи высокоароматической природы угля, содержащего кольцевые структуры различного размера с алифатическими заместителями, представляющими собой смесь коротких алкильных цепей, в которых преобладают метильные и циклические или нафтеновые группы. Лигниты (бурые угли) и суббитуминозные (длиннопламенные и газовые) угли содержат, как правило, бензолные и нафталиновые звенья, которые могут иметь в качестве заместителей более длинные алкильные группы; эти кольцевые структурные элементы являются в данных углях преобладающими, а более крупные ароматические фрагменты в них практически отсутствуют [3, 13].

При переходе от высоколетучих до низколетучих битуминозных (каменных) углей

(т.е. в интервале углей от марок «Д» и «Г» до «ОС» и «Т» по российской классификации) средний размер ароматических кластеров колеблется в диапазоне от трех до пяти колец, оставаясь примерно постоянным. Он лишь слегка возрастает в низколетучих битуминозных углях. Но при этом алкильные заместители становятся короче, а их размер постепенно уменьшается с повышением степени метаморфизма углей. При наивысших степенях углефикации твердых топлив (полуантрациты и антрациты) размер ароматических кластеров, по-видимому, резко увеличивается с образованием слоистых «графенов», состоящих из 100 и более атомов углерода [16-18].

В легколетучих каменных углях содержится обычно 75-80% ароматического углерода. Основным источником органического кислорода в каменных углях являются фенолы, тогда как азот и сера присутствуют в ароматических структурах, аза-основаниях и ароматических вторичных аминах, а также тиофенах соответственно. Причем наличие гетероатомных полярных

Таблица 3. Содержание углерода и водорода (ат. %) в каменном угле и различных жидких топливах [8]

Table 3. Contents of carbon and hydrogen (at. %) in bituminous coal and various liquid fuels [8]

Топливо	С	Н	Н/С
Бензин	86.0	14.0	1.95
Сырая нефть	85.8	13.0	1.82
Тяжелая нефть Lloyminster (штат Альберта, Канада)	83.7	10.9	1.56
Битуминозные нефтяные пески (месторождение Атабаска) (штат Альберта, Канада)	84.2	10.3	1.47
Каменный уголь с высоким содержанием летучих компонентов (штат Альберта, Канада)	77.7	4.9	0.76

функциональных групп указывает на значительную роль Н-связывания в формировании структуры угля [4]. Более подробную информацию об органической структуре угля можно найти в работах Ван Кревелена и других авторов [2-8].

#### Основные цели и задачи процессов прямого ожигения углей

Элементный анализ углей и нефти, помимо различий в составе минерального вещества, отражает также их существенные различия в составе органической части. Основное различие, которое влияет на конверсию топлив, – это отношение Н/С, как показано в табл. 3. Типичное атомное соотношение водорода и углерода в нефти Н/С ~ 2:1 или  $\text{CH}_2$ , т.е. на каждый атом углерода приходится два атома водорода [19], в то время как в углях это отношение, как правило,  $\leq 1$ . Поэтому угли являются твердыми веществами, состоящими преимущественно из высокомолекулярных компонентов, а нефть представляет собой жидкую смесь углеводородов с различной молекулярной массой [8, 19, 20]. Поскольку уголь имеет более низкое атомное отношение Н/С по сравнению с нефтью, чтобы превратить уголь в масла, которые затем можно перерабатывать как обычные нефтепродукты, необходимо либо уменьшить содержание С, либо увеличить содержание Н. Так, для повышения качества средних дистиллятов масла из угля до уровня, аналогичного нефтяным газойлям, требуется увеличить содержание Н до концентрации не менее 13% [20].

При рассмотрении процесса прямого ожигения с упрощенной точки зрения, 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 [19].

С химической точки зрения основные цели процесса ожигения угля заключаются в следующем: 1) превратить уголь в растворимую

форму (обеспечить распад макромолекул); 2) уменьшить размер образующихся первичных молекул угля, сделав его доступным для проникновения в поры катализатора; 3) обеспечить распад «ключевых» ароматико-алифатических и ароматико-ароматических связей (включая гидрирование ароматических соединений и раскрытие цикла насыщенных колец), а также различных углерод-гетероатомных связей (т.е. связей углерода с азотом, кислородом и серой) внутри угля с образованием более мелких фрагментов; 4) повысить атомное отношение водород/углерод примерно с 0,8 (эквивалент для угля, содержащего ~ 6 масс.% водорода, daf) до атомного отношения Н/С ~ 1,7 для получения жидкого продукта, сопоставимого по составу с традиционной сырой нефтью, бензином или битумом [3, 8].

Однако, чтобы достичь конечной цели производства жидкого топлива из угля, содержание водорода в угле, как следует из таблицы 6, необходимо практически удвоить. Таким образом, как уже отмечалось, водород может представлять собой основную статью затрат процесса ожигения, и, соответственно, было разработано несколько вариантов процесса для ограничения (или регулирования) расхода водорода или даже для увеличения атомного отношения водород/углерод в продуктах ожигения без необходимости добавления дополнительного газообразного водорода [8].

#### Термические реакции и продукты превращений углей в процессах их прямого ожигения

Во многих отношениях ожигение тесно связано с пиролизом, поэтому стало уже почти аксиомой рассматривать прямое ожигение угля как пиролитический свободнорадикальный процесс [3, 12, 21]. У прямого ожигения и пиролиза есть идентичный начальный этап – термическое образование радикалов из угля путем гомолитического разрыва связей. При пиролизе эти

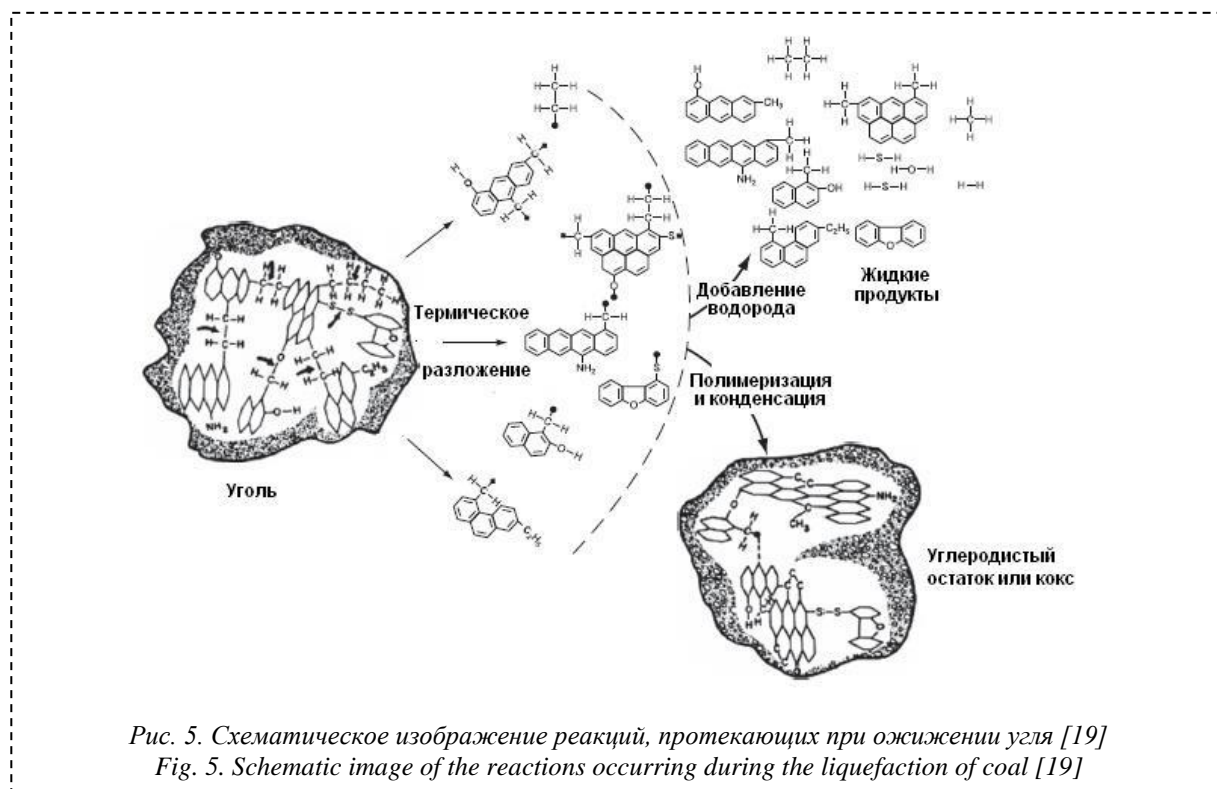
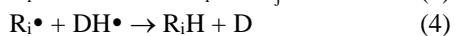


Рис. 5. Схематическое изображение реакций, протекающих при ожигении угля [19]  
Fig. 5. Schematic image of the reactions occurring during the liquefaction of coal [19]

радикалы либо блокируются переносимым изнутри водородом, либо они соединяются с углеродом с образованием материала с более высокой молекулярной массой (полукокса) [12].

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 ожигения [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 ( $\text{DH}_2$ ) с образованием других радикалов. Различные реакции рекомбинации обрывают эти цепные реакции. Такая точка зрения подтверждается общим наблюдением, согласно которому реакции свободных радикалов характерны для химии пиролиза большинства органических веществ [22].

Детальное рассмотрение химической структуры угля и продуктов его превращений также убедительно свидетельствует о том, что свободнорадикальные реакции определяют

химизм процессов ожигения 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 разложения угля ( $T \sim 350^\circ\text{C}$ ) [12]. 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. На рис. 5 схематично изображены процессы расщепления угля в ходе его ожигения, которые включают разрыв алкильных и эфирных связей внутри угля при его термической обработке и образование более мелких фрагментов угля (радикалов) с последующим гидрированием радикалов в присутствии водорода, а также образование различных продуктов, способных растворяться в органическом растворителе, или последующую полимеризацию и конденсацию этих радикалов с образованием углеродного остатка или кокса [19]. Общий консенсус здесь заключается в том, что, если фрагменты угля будут оставаться небольшими, то термообработка приводит как к разрушению связей в угле, так и к «плавлению» некоторых участков структуры угля; при этом отщепившиеся угольные фрагменты покрываются водородом и растворяются растворителем.



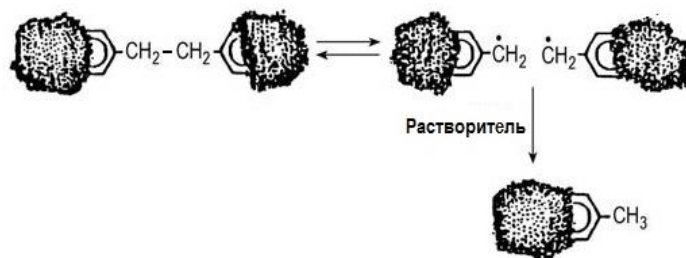


Рис. 6. Обычный механизм ожигения угля в присутствии растворителя: Н-донорный растворитель стабилизирует термически сгенерированные свободные радикалы [24]

Fig. 6. Conventional mechanism of coal liquefaction in the presence of a solvent: H-donor solvent stabilizes thermally generated free radicals [24]

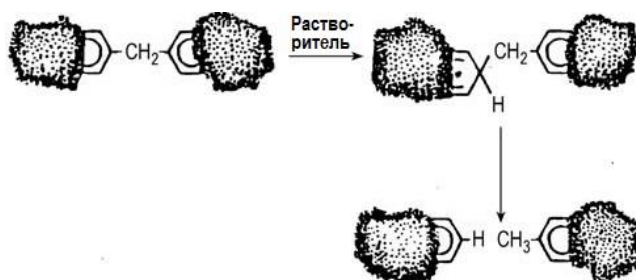


Рис. 7. Гидрогенолиз в присутствии растворителя: Н-донорный растворитель способствует разрыву связи [24]

Fig. 7. Solvent-mediated hydrogenolysis: H-donor solvent promotes bond cleavage [24]

В зависимости от условий проведения процесса при ожигении угля образуется целый набор различных продуктов, включающий *легкие газы, жидкие дистилляты, недистиллируемые жидкости* (которые могут быть твердыми при комнатной температуре) и *солубилизованные фрагменты непрореагировавшего угля*. Недистиллируемые продукты характеризуются по своей растворимости в растворителях с различной полярностью с использованием методов фракционирования, первоначально разработанных в нефтяной промышленности. Различие между этими фракциями основано исключительно на растворимости и не связано напрямую с их химическим строением. Указанные фракции обычно подразделяются на *масла* (растворимые в *n*-пентане или *n*-гексане), *асфальтены* (растворимые в бензоле или толуоле, но нерастворимые в *n*-пентане или *n*-гексане) и *преасфальтены* (растворимые в пиридине или тетрагидрофуране, но нерастворимые в бензоле или толуоле). Преасфальтены имеют такое же содержание гетероатомов, как и исходный уголь, и, как полагают, состоят из относительно крупных органических фрагментов, образованных на начальной стадии ожигения в результате термического разрыва нескольких наиболее реакционноспособных связей. Асфальтены представляют собой более мелкие и менее полярные фрагменты, но их химический состав зависит от природы исходного угля и условий обработки. Длительная гидрообработка

увеличивает степень ароматичности и уменьшает молекулярную массу продуктов ожигения, а также снижает концентрацию полярных функциональных групп [3, 21].

В процессе нагрева угольного вещества до 400-450°C мостиковые связи, соединяющие циклические блоки внутри макромолекулярной структуры угля, разрываются, причем сначала происходит разрыв эфирных связей, а затем метиленовых мостиков [3, 21]. На ранних стадиях ожигения гидроксильные группы, по-видимому, отщепляются медленнее, чем эфирный кислород. Энергии эфирных С-О-связей имеют более низкие значения (53 ккал/моль) по сравнению с другими типами связей, такими как связи С-С; поэтому эфирные связи разрываются при более низкой температуре [19]. Установлено также [23], что при температурах ниже 500°C рвутся преимущественно алифатические углеродные связи (C<sub>al</sub>-C<sub>al</sub>) и (в меньшей степени) связи алифатических структур с ароматическими кольцами (C<sub>al</sub>-C<sub>ar</sub>), но углеродные связи внутри ароматических колец (C<sub>ar</sub>-C<sub>ar</sub>) остаются стабильными.

При разрыве связей высвобождаются свободные радикалы, которые могут быть стабилизированы путем присоединения к ним атома водорода. Отколовшиеся низкомолекулярные фрагменты далее диспергируются в растворителе. Процесс ожигения угля сильно зависит от поступления атомов водорода в реагирующую систему.

Источниками водорода могут быть как водорододонорный растворитель или газообразный  $H_2$ , так и сам уголь. При этом растворитель в одних случаях может стабилизировать образовавшиеся радикалы, отдавая им свой водород (рис. 6), а в других (как правило, при более высоких температурах) – он сам может гидрировать углерод-углеродные связи в угле (рис. 7), способствуя протеканию реакций гидрогенолиза [24].

Если же захват водорода радикалами не происходит, то образовавшиеся радикалы могут вновь объединяться с образованием стабильных высокомолекулярных продуктов, что в конечном итоге приводит к образованию полуккокса или кокса (рис. 5) [21]. Хорошо известно, что такие ретроградные (или обратные) реакции происходят не только при обычном пиролизе, но также и в ходе ожигения угля, и они отрицательно влияют на выход жидких продуктов [25, 26]. В частности, ретроградные реакции существенно затрудняют ожигение низкосортных углей, причем кислородсодержащие функциональные группы, присутствующие в структуре угля, являются основными участниками этих реакций. Карбоксильные функциональные группы участвуют в сшивании углей в процессе их нагревания при относительно низких температурах [27-30], причем эти процессы заметно усиливаются в присутствии ионов щелочных и щелочноземельных металлов [31]. Радикалы бензильного типа также могут приводить к ретроградным реакциям, и эти реакции могут быть вызваны разложением кислородсодержащих функциональных групп и конденсацией полигидроксильных структур, таких как ароматические полифенолы и ароматические карбоновые кислоты [32].

С целью снижения отрицательного влияния кислородсодержащих структур и ретроградных реакций на выход жидких продуктов на практике процесс ожигения часто проводят в две стадии (с низкотемпературным и высокотемпературным режимами термообработки для первой и второй стадии соответственно); такое двухступенчатое ожигение с использованием более низких температур на первой стадии предварительного нагрева более выгодно, чем одностадийное ожигение с той же продолжительностью реакции [33]. Кроме того, выход жидких продуктов можно увеличить при деминерализации угля, при использовании эффекта набухания угля в присутствии растворителя, осуществления процесса ожигения в присутствии катализаторов, а также в случае предварительного алкилирования угля [3, 21, 24]. Эти и другие факторы, влияющие на показатели процесса прямого ожигения, подробнее будут рассмотрены в последующих частях данной серии обзоров.

## Заключение

Уголь представляет собой сложную гетерогенную пористую «органическую породу», содержащую некоторые неорганические включения. Органический материал угля состоит из очень сложной смеси органических молекул различного размера и структуры. Предполагается, что в большинстве случаев органическая матрица угля состоит из конденсированных ароматических и гетероциклических колец, связанных между собой алифатическими мостиками с функциональными группами OH, CO, COOH,  $NH_2$ , CN, S, SH и др., которые являются неотъемлемыми частями исходной молекулы. Около 70% углерода содержится в конденсированных многоядерных кластерах (со средним числом колец на один кластер от 3 до 5); кольца являются замещенными, и лишь 23% водорода связано с этими кольцами.

С химической точки зрения основные цели процесса ожигения угля заключаются в следующем: 1) превратить уголь в растворимую форму (обеспечить распад макромолекул); 2) уменьшить размер образующихся первичных молекул угля, сделав его доступным для проникновения в поры катализатора; 3) обеспечить распад «ключевых» ароматико-алифатических и ароматико-ароматических связей (включая гидрирование ароматических соединений и раскрытие цикла насыщенных колец), а также различных углерод-гетероатомных связей (т.е. связей углерода с азотом, кислородом и серой) внутри угля с образованием более мелких фрагментов; 4) примерно вдвое повысить атомное отношение водород/углерод для получения жидкого продукта, сопоставимого по составу с традиционной сырой нефтью, бензином или битумом. В зависимости от условий проведения процесса при ожигении угля образуется целый набор различных продуктов, включающий *легкие газы*, *жидкие дистилляты*, *недистиллируемые жидкости* (которые могут быть твердыми при комнатной температуре) и *солюбилизованные фрагменты непрореагировавшего угля*. Недистиллируемые жидкие продукты характеризуются по своей растворимости в растворителях с различной полярностью. Эти жидкие продукты обычно подразделяются на *масла* (растворимые в *n*-пентане или *n*-гексане), *асфальтены* (растворимые в бензоле или толуоле, но нерастворимые в *n*-пентане или *n*-гексане) и *преасфальтены* (растворимые в пиридине или тетрагидрофуране, но нерастворимые в бензоле или толуоле).

Во многих отношениях ожигение тесно связано с пиролизом. Поэтому прямое ожигение угля часто рассматривается как пиролитический свободнорадикальный процесс. У прямого ожигения и пиролиза есть идентичный начальный этап – термическое образование радикалов из угля

путем гомолитического разрыва связей. При пиролизе эти радикалы либо блокируются переносимым изнутри водородом, либо соединяются с углеродом с образованием материала с более высокой молекулярной массой (полукокс или кокс) в ходе так называемых ретроградных (или обратных) реакций. В отличие от процесса пиролиза, при ожигении угля отщепившиеся угольные фрагменты (радикалы), как правило, покрываются водородом и

растворяются растворителем. Ретроградные реакции наблюдаются не только при обычном пиролизе углей, но также и в ходе их ожигения, причем эти реакции отрицательно влияют на выход жидких продуктов. В частности, ретроградные реакции существенно затрудняют ожигение низкосортных углей, а кислородсодержащие функциональные группы, присутствующие в структуре данных углей, являются основными участниками этих реакций.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петров И. Я., Ушаков К. Ю., Богомолов А. Р., Трясунов Б. Г. Каталитическое ожигение углей – перспективный способ производства моторных топлив и ценных химических соединений. 1. Основные принципы и способы ожигения углей // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2020. № 5.
2. Van Krevelen D. W. Coal: Typology - Physics - Chemistry - Constitution. 3<sup>rd</sup> Edition. – Amsterdam-New York: Elsevier Science, 1993. – 1002 p.
3. Haenel M. W. Catalysis in Direct Coal Liquefaction // Handbook of Heterogeneous Catalysis. (G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth and J. Weitkamp, Eds.). 2<sup>nd</sup> Edition. Weinheim (Germany): Wiley-VCH, 2008. – P. 3023-3036.
4. 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.
5. Scott A. C. Coal Petrology and the Origin of Coal Macerals: A Way Ahead? // Int. J. Coal Geol. – 2002. – V. 50. – NN 1-4. – P. 119-134. DOI: 10.1016/S0166-5162(02)00116-7.
6. 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.
7. 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.
8. Speight J. G. The Chemistry and Technology of Coal. 3<sup>rd</sup> Edition. – Boca Raton/London/New York: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2013. – 845 p.
9. ГОСТ 25543-2013. Угли бурые, каменные и антрациты. Классификация по генетическим и технологическим параметрам.
10. Shinn J. H. From Coal to Single-Stage and Two-Stage Products: A Reactive Model of Coal Structure // Fuel. – 1984. – V. 63. – N 9. – P. 1187-1196. DOI: 10.1016/0016-2361(84)90422-8.
11. Mathews J. P., A. L. Chaffee A. L. The Molecular Representations of Coal – A Review // Fuel. – 2012. – V. 96. – P. 1-14. DOI: 10.1016/j.fuel.2011.11.025.
12. 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, 2004. – 341 p.
13. 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.
14. Hüttinger K. J., Michenfelder A. W. Molecular Structure of a Brown Coal // Fuel. – 1987. – V. 66. – N 8. – P. 1164-1165. DOI: 10.1016/0016-2361(87)90319-X.
15. Vishnyakov A., Piotrovskaya E. M., Capillary Condensation and Melting/Freezing Transitions for Methane in Slit Coal Pores // Adsorption. – 1998. – V. 4. – NN 3-4. – P. 207-224. DOI: 10.1023/A:1008873414503.
16. Pappano P, Mathews J. P., Schobert H. H. Structural Determinations of Pennsylvania Anthracites // Proc. ACS Div. Fuel Chem. (218<sup>th</sup> Meeting, 22-28 Aug. 1999, New Orleans, LA). 1999. – V. 44. – P. 567-570. [http://pubsapp.acs.org/cgi-bin/preprints/display?div=fuel&meet=218&page=44\\_3\\_NEW%20ORLEANS\\_08-99\\_0567.pdf](http://pubsapp.acs.org/cgi-bin/preprints/display?div=fuel&meet=218&page=44_3_NEW%20ORLEANS_08-99_0567.pdf).

17. Sharma A., Kyotani T., Tomita A. Direct Observation of Raw Coals in Lattice Fringe Mode Using High-Resolution Transmission Electron Microscopy // *Energy & Fuels*. – 2000. – V. 14. – N 6. – P. 1219-1225. DOI: 10.1021/ef0000936.
18. Aso H., Matsuoka K., Sharma A., Tomita A. Evaluation of Size of Graphene Sheet in Anthracite by a Temperature-Programmed Oxidation Method // *Energy & Fuels*. – 2004. – V. 18. – N 5. – P. 1309-1314. DOI: 10.1021/ef030176x.
19. 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.
20. 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.
21. 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.
22. 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.
23. 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. – V. 240. – P. 84-91. DOI: 10.1016/j.fuel.2018.11.067.
24. 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. – P. 311-345. DOI: 10.1039/C0EE00097C.
25. Huang H., Wang K., Wang Sh., Klein M.T., Calkins W.H. Kinetics of Coal Liquefaction at Very Short Reaction Times // *Energy & Fuels*. – 1996. – V. 10. – N 3. – P. 641-648. DOI: 10.1021/ef950260f.
26. Mae K., Song C., Shimada M., Miura K. Observation of Retrogressive Reactions under Liquefaction Conditions Utilizing the Oxidized Coal Completely Dissolved in Solvent at Room Temperature // *Energy & Fuels*. – 1998. – V. 12. – N 5. – P. 975-980. DOI: 10.1021/ef980038l.
27. Suuberg E. M., Lee D. Larsen J. W. Temperature Dependence of Crosslinking Processes in Pyrolysing Coals // *Fuel*. – 1985. – V. 64. – N 12. – P. 1668-1671. DOI: 10.1016/0016-2361(85)90391-6.
28. Solomon P.R., Serio M.A., Despande G.V., Kroo E. Cross-Linking Reactions during Coal Conversion // *Energy & Fuels*. – 1990. – V. 4. – N 1. – P. 42-54. DOI: 10.1021/ef00019a009.
29. Manion J. A., McMillen D. F., Malhotra R. Decarboxylation and Coupling Reactions of Aromatic Acids under Coal-Liquefaction Conditions // *Energy & Fuels*. – 1996. – V. 10. – N 3. – P. 776-788. DOI: 10.1021/ef950219c.
30. Eskay T. P., Britt P. F., Buchanan III A. C. Does Decarboxylation Lead to Cross-Linking in Low-Rank Coals? // *Energy & Fuels*. – 1996. – V. 10. – N 6. – P. 1257-1261. DOI: 10.1021/ef960080l.
31. Li X., Li J., Ma Zh., Bai Z.-Q., Zhang J., Wu G.-G., Li W. Insight into Cross-Linking Reactions Induced by Carboxylates in Direct Coal Liquefaction Using Coal-Related Model Compounds and Hydrogen Transfer Calculation // *Fuel*. – 2019. – V. 239. – P. 484-490. DOI: 10.1016/j.fuel.2018.11.063.
32. Saini A. K., Coleman M. M., Song C., Schobert H.H. Antiliquefaction: Model Systems for Enhanced Retrogressive Cross-Linking Reactions under Coal Liquefaction conditions // *Energy & Fuels*. – 1993. – V. 7. – N 2. – P. 328-330. DOI: 10.1021/ef00038a026.
33. Inukai Y., Arita S., Hirose H. Effect of Preheat Treatment on Coal Liquefaction // *Energy & Fuels*. – 1995. – V. 9. – N 1. – P. 67-70. DOI: 10.1021/ef00049a010.

## REFERENCES

1. Petrov I. Y., Ushakov K. Y., Bogomolov A. R., Tryasunov B. G. Catalytic Liquefaction of Coals – A Promising Way to Produce Motor Fuels and Valuable Chemical Compounds. 1. Fundamental Principles and Methods of Coal Liquefaction // *Vestnik of Kuzbass State Technical University*. 2020. N . P. . (rus.).
2. Van Krevelen D. W. *Coal: Typology - Physics - Chemistry - Constitution*. 3<sup>rd</sup> Edition. – Amsterdam-New York: Elsevier Science, 1993. – 1002 p.
3. Haenel M. W. *Catalysis in Direct Coal Liquefaction // Handbook of Heterogeneous Catalysis*. (G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth and J. Weitkamp, Eds.). 2<sup>nd</sup> Edition. Weinheim (Germany): Wiley-VCH, 2008. – P. 3023-3036.
4. 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.

5. Scott A. C. Coal Petrology and the Origin of Coal Macerals: A Way Ahead? // *Int. J. Coal Geol.* – 2002. – V. 50. – NN 1-4. – P. 119-134. DOI: 10.1016/S0166-5162(02)00116-7.

6. Hook M., Aleklett K. A review on coal-to-liquid 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.

7. 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.

8. Speight J.G. The Chemistry and Technology of Coal. 3<sup>rd</sup> Edition. – Boca Raton/London/New York: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2013. – 845 p.

9. GOST 25543-2013. Brown Coals, Hard Coals and Anthracites. Classification According to Genetic and Technological Parameters.

10. Shinn J. H. From Coal to Single-Stage and Two-Stage Products: A Reactive Model of Coal Structure // *Fuel.* – 1984. – V. 63. – N 9. – P. 1187-1196. DOI: 10.1016/0016-2361(84)90422-8.

11. Mathews J. P., A. L. Chaffee A.L. The Molecular Representations of Coal – A Review // *Fuel.* – 2012. – V. 96. – P. 1-14. DOI: 10.1016/j.fuel.2011.11.025.

12. 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, 2004. – 341 p.

13. 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.

14. Hüttinger K. J., Michenfelder A. W. Molecular Structure of a Brown Coal // *Fuel.* – 1987. – V. 66. – N 8. – P. 1164-1165. DOI: 10.1016/0016-2361(87)90319-X.

15. Vishnyakov A., Piotrovskaya E. M., Capillary Condensation and Melting/Freezing Transitions for Methane in Slit Coal Pores // *Adsorption.* – 1998. – V. 4. – NN 3-4. – P. 207-224. DOI: 10.1023/A:1008873414503.

16. Pappano P, Mathews J. P., Schobert H. H. Structural Determinations of Pennsylvania Anthracites // *Proc. ACS Div. Fuel Chem.* (218<sup>th</sup> Meeting, 22-28 Aug. 1999, New Orleans, LA). 1999. – V. 44. – P. 567-570. [http://pubsapp.acs.org/cgi-bin/preprints/display?div=fuel&meet=218&page=44\\_3\\_NEW%20ORLEANS\\_08-99\\_0567.pdf](http://pubsapp.acs.org/cgi-bin/preprints/display?div=fuel&meet=218&page=44_3_NEW%20ORLEANS_08-99_0567.pdf).

17. Sharma A., Kyotani T., Tomita A. Direct Observation of Raw Coals in Lattice Fringe Mode Using High-Resolution Transmission Electron Microscopy // *Energy & Fuels.* – 2000. – V. 14. – N 6. – P. 1219-1225. DOI: 10.1021/ef0000936.

18. Aso H., Matsuoka K., Sharma A., Tomita A. Evaluation of Size of Graphene Sheet in Anthracite by a Temperature-Programmed Oxidation Method // *Energy & Fuels.* – 2004. – V. 18. – N 5. – P. 1309-1314. DOI: 10.1021/ef030176x.

19. 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.

20. 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.

21. 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.

22. 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.

23. 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. – V. 240. – P. 84-91. DOI: 10.1016/j.fuel.2018.11.067.

24. 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. – P. 311-345. DOI: 10.1039/C0EE00097C.

25. Huang H., Wang K., Wang Sh., Klein M.T., Calkins W.H. Kinetics of Coal Liquefaction at Very Short Reaction Times // *Energy & Fuels.* – 1996. – V. 10. – N 3. – P. 641-648. DOI: 10.1021/ef950260f.

26. Mae K., Song C., Shimada M., Miura K. Observation of Retrogressive Reactions under Liquefaction Conditions Utilizing the Oxidized Coal Completely Dissolved in Solvent at Room Temperature // *Energy & Fuels.* – 1998. – V. 12. – N 5. – P. 975-980. DOI: 10.1021/ef9800381.

27. Suuberg E. M., Lee D. Larsen J. W. Temperature Dependence of Crosslinking Processes in Pyrolysing

Coals // Fuel. – 1985. – V. 64. – N 12. – P. 1668-1671. DOI: 10.1016/0016-2361(85)90391-6.

28.Solomon P. R., Serio M. A., Despande G. V., Kroo E. Cross-Linking Reactions during Coal Conversion // Energy & Fuels. – 1990. – V. 4. – N 1. – P. 42-54. DOI: 10.1021/ef00019a009.

29.Manion J. A., McMillen D. F., Malhotra R. Decarboxylation and Coupling Reactions of Aromatic Acids under Coal-Liquefaction Conditions // Energy & Fuels. – 1996. – V. 10. – N 3. – P. 776-788. DOI: 10.1021/ef950219c

30.Eskay T. P., Britt P. F., Buchanan III A. C. Does Decarboxylation Lead to Cross-Linking in Low-Rank Coals? // Energy & Fuels. – 1996. – V. 10. – N 6. – P. 1257-1261. DOI: 10.1021/ef960080l.

31.Li X., Li J., Ma Zh., Bai Z.-Q., Zhang J., Wu G.-G., Li W. Insight into Cross-Linking Reactions Induced by Carboxylates in Direct Coal Liquefaction Using Coal-Related Model Compounds and Hydrogen Transfer Calculation // Fuel. – 2019. – V. 239. – P. 484-490. DOI: 10.1016/j.fuel.2018.11.063.

32.Saini A.K., Coleman M.M., Song C., Schobert H.H. Antiliquefaction: Model Systems for Enhanced Retrogressive Cross-Linking Reactions under Coal Liquefaction conditions // Energy & Fuels. – 1993. – V. 7. – N 2. – P. 328-330. DOI: 10.1021/ef00038a026.

33.Inukai Y., Arita S., Hirose H. Effect of Preheat Treatment on Coal Liquefaction // Energy & Fuels. – 1995. – V. 9. – N 1. – P. 67-70. DOI: 10.1021/ef00049a010.

Поступило в редакцию 24.11.2020

Received 24 November 2020