

DOI: 10.26730/1999-4125-2020-6-74-81

УДК (66.092-977+66.092.097+66.094.25):662.65

## ОЖИЖЕНИЕ БАРЗАССКИХ УГЛЕЙ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА ОСНОВЕ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В УГЛЕКИСЛОТНОЙ И ВОДОРОДНОЙ СРЕДАХ

### LIQUEFACTION OF BARZAS COALS IN THE PRESENCE OF TRANSITION METAL-BASED CATALYTIC ADDITIVES IN CARBON DIOXIDE AND HYDROGEN ENVIRONMENTS

Ушаков Константин Юрьевич<sup>1</sup>,  
ст. преподаватель, e-mail: as1sa2@mail.ru

Konstantin Y. Ushakov<sup>1</sup>, Senior Lecturer

Петров Иван Яковлевич<sup>2</sup>,

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

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

Зябрев Александр Сергеевич<sup>1</sup>,

студент, e-mail: sany9841@gmail.com

Alexander S. Zybrev<sup>1</sup>, student,

Трясунов Борис Григорьевич<sup>1,2</sup>, доктор хим. наук, профессор, e-mail: btryasunov@mail.ru

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

Богомолов Александр Романович<sup>2,3</sup>, доктор техн. наук, профессор, e-mail: barom@kuzstu.ru

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

<sup>1</sup>Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, 650000, Россия, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28

<sup>1</sup> T. F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, 28, Vesennyaya St., Kemerovo, 650000, Russian Federation

<sup>2</sup>Институт углехимии и химического материаловедения Федерального исследовательского центра угля и углехимии СО РАН, 650000, Россия, г. Кемерово, Советский проспект, 18

<sup>2</sup>Institute of Coal Chemistry & Chemical Materials Science, Federal Research Center of Coal & Coal Chemistry, SB RAS, 18 Sovietyky Ave., 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:

Изучено влияние природы и концентрации каталитических добавок соединений переходных металлов на процессы ожижения двух форм барзасских сапромикситов [плитчатой модификации («плитки») и продукта ее выветривания («рогожки»)] в углекислотной и водородной средах. Эксперименты по ожижению барзасских углей проводились в микроавтоклаве (с рабочим объемом ~20 см<sup>3</sup>) при T = 475 °C и P ~7-9 МПа в присутствии соединений железа (0,3-7,0 масс.% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и молибдена (0,5-7,0 масс.% MoO<sub>3</sub>), которые предварительно наносились на образцы угля методом пропитки из водных растворов солей соответствующих металлов; продолжительность термообработки составляла ~20 мин. Для сравнения аналогичные эксперименты были также проведены с механическими смесями барзасского угля с добавками промышленного алюмокобальтмолибденового катализатора гидроочистки (2,4-20,0 масс.% AlCoMo-кт). Показано, что в присутствии различных каталитических добавок (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub>, AlCoMo-катализатор) наблюдается снижение выхода газообразных продуктов в обеих исследованных средах. При этом выходы газов при ожижении образцов на основе барзасской «рогожки» были заметно выше, а выходы жидких продуктов существенно ниже, чем в случае образцов на основе «плитки» (особенно в

атмосфере водорода). Концентрационные зависимости суммарных выходов продуктов ожижения (мальтенов и асфальтенов) в среде водорода от содержания исследуемых каталитических добавок имели экстремальный характер с максимальными значениями в области ~0,5 масс.%  $\text{MoO}_3$ , ~2-3 масс.%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и ~11 масс.%  $\text{AlCoMo}$ -кт. Наибольший выход мальтенов и асфальтенов (до 36-37 масс.% против ~29 масс.% в случае исходного угля) был получен при гидроожижении образцов плитчатого барзасского угля в присутствии добавок соединений железа (~2-3 масс.%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

**Ключевые слова:** Барзасские угли, термообработка, ожижение, катализатор, мальтены, асфальтены, элементный анализ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$

**Abstract:**

*Influence of the nature and concentration effects of transition metal-based catalytic additives on the liquefaction processes of two Barzas sapromixite forms [namely, a tile-like modification ("tile") and a product of its weathering ("gunny-like coal")] have been studied in carbon dioxide and hydrogen media. Experiments on liquefying Barzas coals were carried out in a micro-autoclave (with a working volume of ~ 20 cm<sup>3</sup>) at T = 475 °C and P ~ 7-9 MPa in the presence of iron and molybdenum compounds (0.3-7.0 wt. %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and 0.5-7.0 wt%  $\text{MoO}_3$ , respectively), which were preliminarily supported on the coal samples by impregnation from aqueous solutions of corresponding metal salts; the duration of thermal treatment was ~ 20 min. For comparison, similar experiments were also performed with mechanical mixtures of Barzas coal and the additions of commercial cobalt-molybdenum-alumina hydrotreating catalyst (2.4-20.0 wt. %  $\text{AlCoMo}$  catalyst). It has been shown that in the presence of various catalytic additives ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{AlCoMo}$  catalyst), a decrease in the yield of gaseous products was observed for both media investigated. At the same time, the gas yields during liquefaction of samples based on the "gunny-like coal" were noticeably higher, and the yields of liquid products were significantly lower than those of the samples based on the "tile-like" coal (especially, in a hydrogen atmosphere). The concentration dependences for the total yields of liquefaction products (maltenes and asphaltenes) in a hydrogen atmosphere on the content of the catalytic additives studied had an extreme character with maximum values in the range of ~0.5 wt.%  $\text{MoO}_3$ , ~2-3 wt.%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , and ~11 wt.%  $\text{AlCoMo}$  catalyst. The highest yield of maltenes and asphaltenes (up to 36-37 wt.% vs. ~29 wt.% for additive-free coal) was obtained during the liquefaction of Barzas tile-like coal samples in the presence of iron compounds (~2-3 wt.%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) in a hydrogen environment.*

**Key words:** Barzas coals, thermal treatment, liquefaction, catalyst, maltenes, asphaltenes, elemental analysis,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$

**Введение**

Одним из перспективных решений проблемы расширения сырьевой базы для производства углеводородов является широкое внедрение в промышленности технологий прямого ожижения низкометаморфизованных углей с повышенным содержанием водорода [1-4]. К такому виду сырья относятся, например, сапропелитовые угли, в частности сапромикситы Барзасского месторождения (Россия, Кузбасс). Эти угли содержат достаточно большое количество водорода (до 9-10 масс. % на органическую массу угля) и характеризуются высоким выходом летучих продуктов (> 50-60 масс. %) [5], а в неизотермических условиях уже при 425-450°C достаточно легко растворяются в гидроароматическом растворителе (тетралине) с выходом продуктов ожижения (асфальтенов, смол и масел) ~60-80 % от органической массы угля [6]. При этом значения параметров гидрируемости барзасских сапромикситов заметно превосходят аналогичные показатели для других низкометаморфизованных углей Кузбасса [7].

С целью интенсификации процессов ожижения твердых топлив конверсию последних обычно проводят в присутствии различных

каталитических добавок, содержащих переходные металлы, которые способствуют значительному усилению реакций гидрирования и крекинга угольного сырья, а также реакций удаления гетероатомов из ожидаемых углей [1-4, 8-10]. Наиболее распространенными каталитическими материалами являются композиции на основе оксидов, гидроксидов или сульфидов железа, а также различные соединения молибдена или Мо-содержащие катализаторы, широко используемые в нефтепереработке [1-3, 9, 10]. Так, показано [11], что в процессе гидрогенизации барзасского угля (Т ~400-430°C и Р ~7 МПа) в присутствии железосодержащего катализатора и нефтяного остатка (в качестве растворителя) в газообразные и жидкие продукты превращается 94-97% его органической массы; при этом выход легких жидких углеводородов (т. кип. < 200°C), которые состояли в основном из парафинов, достигает 24-28 масс.%.

Реакции терморазложения углей до более мелких фрагментов, происходящие в водородной среде при высоких температурах и давлениях, можно рассматривать как важную стадию процесса их прямого гидрирования [12]. Поэтому изучение термораспада угольного вещества в различных

Таблица 1. Характеристики исследуемых образцов барзасских сапромикситов  
 Table 1. Characteristics of the studied samples of the Barzas sapromixite

| Образец<br>угля                          | Технический анализ<br>(масс.%) |                |                  | Элементный анализ (масс.%,<br>в пересчете на <i>daf</i> ) |      |      |      |                         | Атомное<br>отно-<br>шение<br>Н/С |
|--|--------------------------------|----------------|------------------|---|------|------|------|-------------------------|----------------------------------|
|  | W <sup>a</sup>                 | A <sup>d</sup> | V <sup>daf</sup> | С   | Н    | N    | S    | О (по<br>раз-<br>ности) |                                  |
| Барзасский<br>сапромиксит<br>(«рогожка») | 3.1                            | 29.2           | 69.6             | 81.71   | 8.73 | 0.47 | 0.89 | 8.20                    | 1.28                             |
| Барзасский<br>сапромиксит<br>(«плитка»)  | 1.7                            | 25.8           | 50.1             | 84.78   | 8.91 | 0.56 | 1.24 | 4.51                    | 1.26                             |

средах дает ценную информацию об основных закономерностях образования продуктов его превращений в зависимости от технологических параметров процесса термообработки твердого топлива. В настоящей работе изучалось влияние добавок соединений железа, молибдена и промышленного  $\text{CoO-MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализатора (AlCoMo-кт) на процессы превращений двух наиболее распространенных модификаций барзасских углей [плитчатой формы («плитки») и продукта ее выветривания («рогожки»)] при их ожигании в углекислотной и водородной средах.

#### Экспериментальная часть

Основные характеристики исследуемых модификаций барзасских углей приведены в табл. 1. Для проведения экспериментов по ожигению были приготовлены фракции этих 2-х модификаций с размерами частиц ~ 1-3 мм. Указанные фракции были использованы для приготовления 2-х серий образцов барзасских углей, содержащих различные каталитические добавки на основе переходных металлов: 1) 1 масс.%  $\text{MoO}_3$  (путем пропитки угольных частиц водными растворами димолибдата аммония с последующей сушкой импрегнатов при 120°C в течение 4 ч); 2) 5 масс.%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (путем пропитки угольных частиц водными растворами нонагидрата нитрата железа (III) с последующей сушкой импрегнатов при 120°C в течение 4 ч) и 3) ~11 масс.% промышленного AlCoMo-катализатора гидроочистки (путем смешивания частиц угля с частицами катализатора того же размера). Кроме того, на основе фракций образцов плитчатого угля были также приготовлены три серии барзасских углей с различными содержаниями  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (0,3-7,0 масс.%),  $\text{MoO}_3$  (0,5-7,0 масс.%) и AlCoMo-катализатора (2,4-20,0 масс.%).

Технический анализ углей проводили с использованием общепринятых методик [13, с. 116-143], а их элементный анализ выполнялся с помощью элементного анализатора Flash 2000 (Thermo Fisher Scientific, США). Эксперименты по ожигению исследуемых углей проводились в

атмосферах  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$  при температуре ~475°C и в интервале давлений газовой среды от 7,0 до 9,0 МПа (продолжительность термообработки – 20 мин) с использованием микровавтоклава объемом ~20 см<sup>3</sup> (более подробно детали экспериментов приведены в работах [14, 15]). В результате термической обработки барзасского сапромиксита обычно образуются три основных типа продуктов [14, 15]: 1) газообразные продукты; 2) твердые продукты, содержащие смолу, и 3) небольшие количества (около 3-5 масс.%) жидких продуктов, представляющих собой водные растворы органических веществ (последние иногда появлялись после термообработки сапромиксита при 475°C). Содержание «угольных жидкостей» (мальтенов + асфальтенов) в содержащих смолу твердых продуктах превращений углей определялось методом их последовательной экстракции в аппарате Сокслета, сначала химически чистым *n*-гексаном (для выделения мальтенов), а затем аналитически чистым бензолом (для разделения асфальтенов и неэкстрагируемого остатка). Предварительно было установлено, что в исходном барзасском угле (как в «плитке», так и в «рогожке») мальтены и асфальтены отсутствовали. Выходы продуктов превращений барзасских углей в пересчете на сухую беззольную массу (*daf*) или органическую массу угля (ОМУ) рассчитывались следующим образом:

$$Y_g = [(m_c - m_s - m_w)/m_c] \times 100/[100 - W^a - C_{\text{cat}} - (100 - C_{\text{cat}})A^d/100] \quad (1)$$

$$Y_w = [m_w/m_c] \times 100/[100 - W^a - C_{\text{cat}} - (100 - C_{\text{cat}})A^d/100] \quad (2)$$

$$Y_m = [m_m/m_c] \times 100/[100 - W^a - C_{\text{cat}} - (100 - C_{\text{cat}})A^d/100] \quad (3)$$

$$Y_a = [m_a/m_c] \times 100/[100 - W^a - C_{\text{cat}} - (100 - C_{\text{cat}})A^d/100] \quad (4),$$

где  $Y_g$ ,  $Y_w$ ,  $Y_m$  и  $Y_a$  – выходы газов, водной фазы, мальтенов (веществ, растворимых в *n*-гексане) и асфальтенов (веществ, растворимых в бензоле, но не растворимых в *n*-гексане) в пересчете ОМУ, масс. %, соответственно;  $A^d$  и  $W^a$

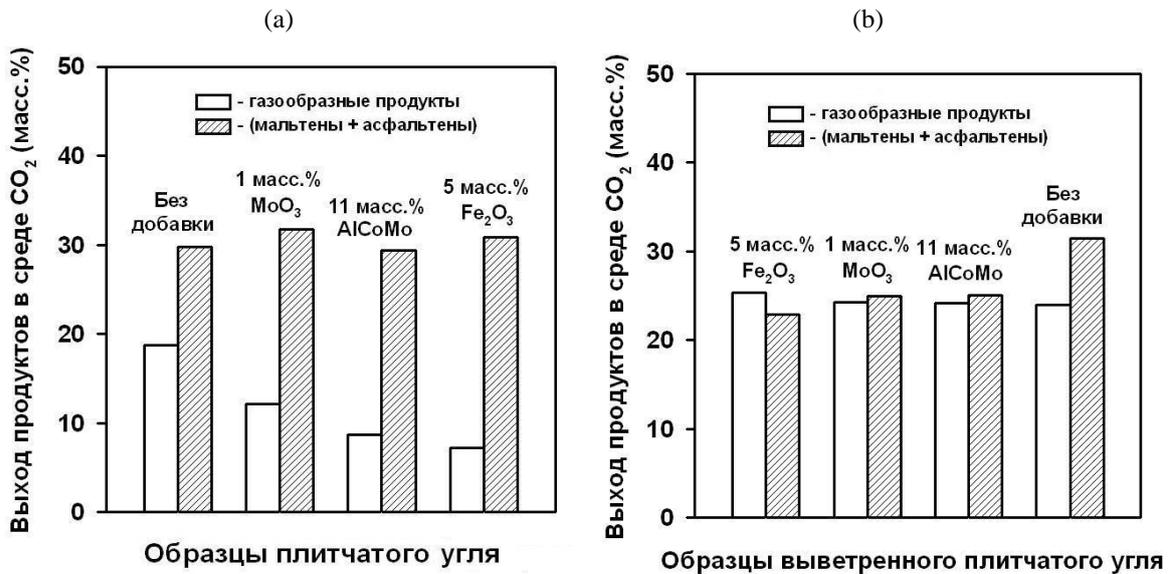


Рис. 1. Влияние каталитических добавок на выходы жидких (мальтены + асфальтены) и газообразных продуктов при ожижении плитчатого барзасского угля (a) и продукта его выветривания («рогожки») (b) в среде CO<sub>2</sub> (T = 475 °C, P ~ 7-9 МПа)

Fig. 1. Effects of catalytic additives on the yields of liquid (maltenes + asphaltenes) and gaseous products during liquefaction of Barzas tile-like coal (a) and the product of its weathering ("gunny-like coal") (b) in a CO<sub>2</sub> environment (T = 475 °C, P ~ 7-9 MPa)

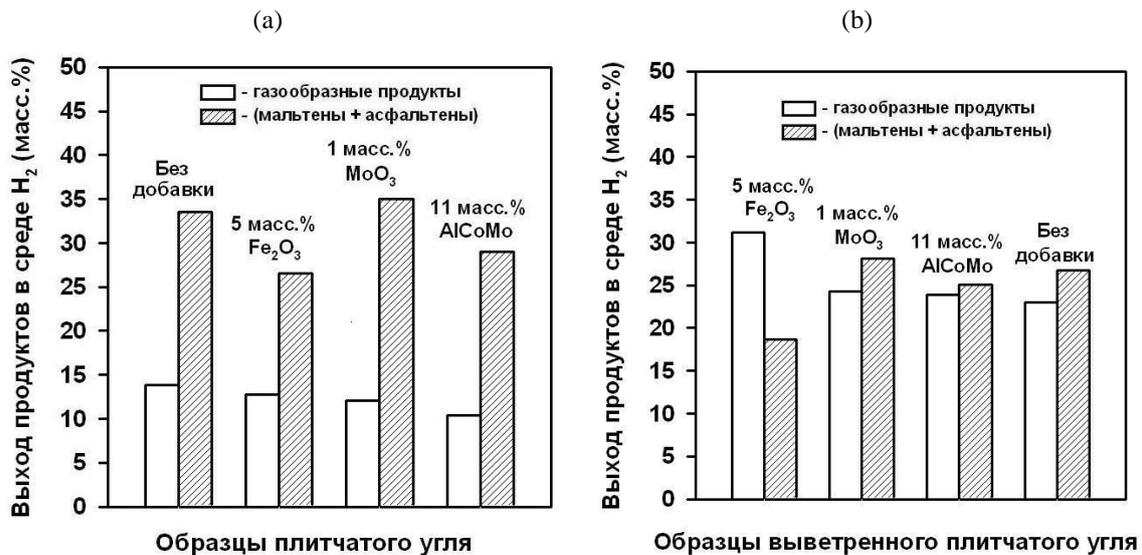


Рис. 2. Влияние каталитических добавок на выходы жидких (мальтенов + асфальтенов) и газообразных продуктов при ожижении плитчатого барзасского угля (a) и продукта его выветривания («рогожки») (b) в среде H<sub>2</sub> (T = 475 °C, P ~ 7-9 МПа)

Fig. 2. Effects of catalytic additives on the yields of liquid (maltenes + asphaltenes) and gaseous products during liquefaction of Barzas tile-like coal (a) and the product of its weathering ("gunny-like coal") (b) in an H<sub>2</sub> environment (T = 475 °C, P ~ 7-9 MPa)

– содержания золы и влаги в угольном сырье, масс. %, соответственно; C<sub>cat</sub> – концентрация каталитической добавки, масс. %; m<sub>c</sub>, m<sub>w</sub>, m<sub>s</sub>, m<sub>m</sub> и m<sub>a</sub> – количества угольного сырья, водной фазы, твердых смолосодержащих продуктов, мальтенов и асфальтенов, g, соответственно. Эффективность

процесса ожижения угля (выход «угольных жидкостей») определялся как сумма выходов мальтенов и асфальтенов, масс. % (daf).

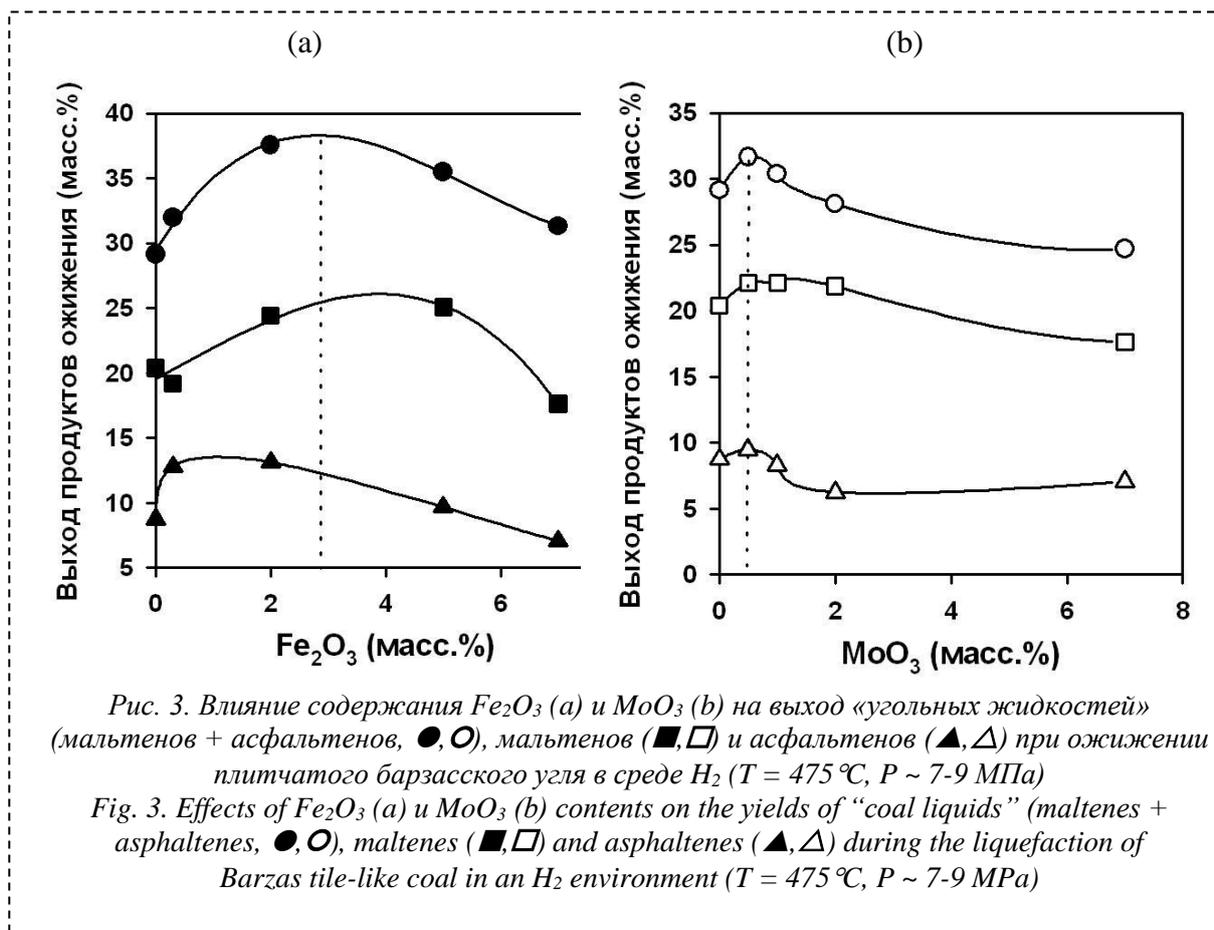


Рис. 3. Влияние содержания Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a) и MoO<sub>3</sub> (b) на выход «угольных жидкостей» (мальтенов + асфальтенов, ●, ○), мальтенов (■, □) и асфальтенов (▲, △) при ожигании плитчатого барзасского угля в среде H<sub>2</sub> (T = 475 °C, P ~ 7-9 МПа)  
 Fig. 3. Effects of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a) и MoO<sub>3</sub> (b) contents on the yields of "coal liquids" (maltenes + asphaltenes, ●, ○), maltenes (■, □) and asphaltenes (▲, △) during the liquefaction of Barzas tile-like coal in an H<sub>2</sub> environment (T = 475 °C, P ~ 7-9 MPa)

### Результаты и их обсуждение

Влияние природы каталитических добавок на выходы «угольных жидкостей» при ожигании барзасского угля в различных средах представлено в виде гистограмм на рис. 1 и 2.

Как видно из рис. 1, а и 2, а, при ожигании плитчатого барзасского угля в присутствии каталитических добавок, как в углекислотной, так и водородной средах, несколько снижается выход газообразных продуктов; кроме того, при введении в состав этого угля Мо-содержащей добавки немного возрастает, по сравнению с образцом угля без катализатора, выход жидких продуктов (мальтенов и асфальтенов).

Выходы газов при ожигании образцов барзасского угля на основе «рогожки» (рис. 1, б и 2, б) были заметно выше, а выходы жидких продуктов существенно ниже,

чем в случае образцов на основе плитчатой модификации (особенно в атмосфере водорода) (ср. рис. 2, а и рис. 2, б). Такой результат может быть связан как с более высоким содержанием кислорода в выветренном плитчатом барзасском угле, так и с более высокой его зольностью по сравнению с плитчатой модификацией (см. табл. 1). Повышенное содержание кислорода в органической массе угля предполагает наличие в нем большего количества более слабых (по

сравнению с углерод-углеродными) углерод-кислородных связей, для разрыва которых требуются меньшие затраты энергии и при расщеплении которых образуются в основном летучие газообразные продукты (CO<sub>2</sub>, CO и др.). С другой стороны, более высокая зольность «рогожки» означает более высокое содержание в ней минеральных компонентов, которые могут обладать заметной каталитической активностью в реакциях процессов крекинга органического вещества углей [16, 17]. Причем каталитическое влияние минеральной части углей на процессы их термических превращений усиливается с повышением концентрации минеральных компонентов [17]. Поэтому повышенное газообразование при терморазложении образцов на основе «рогожки» вполне объяснимо.

В экспериментах по влиянию природы каталитических добавок на ожигание барзасских углей наибольшие выходы "угольных жидкостей" (~35 масс.% в пересчете на ОМУ) были получены при термообработке плитчатого барзасского сапромиксита в среде водорода с добавкой 1 масс.% MoO<sub>3</sub>.

В результате исследований серии образцов плитчатого барзасского угля с различными содержаниями MoO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и AlCoMo-катализатора были получены концентрационные зависимости влияния каталитических добавок на выходы продуктов ожигания (рис. 3 а, б и рис. 4);

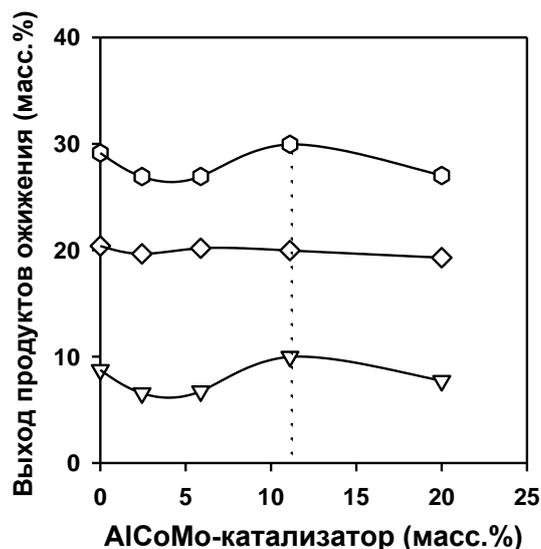


Рис. 4. Влияние концентрации AlCoMo-катализатора на выходы «угольных жидкостей» (мальтенов + асфальтенов, O), мальтенов (◇) и асфальтенов (▽) при ожижении плитчатого барзасского угля в среде водорода ( $T = 475\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P \sim 7\text{-}9\text{ МПа}$ )

Fig. 4. Effects of AlCoMo catalyst concentration on the yields of “coal liquids” (maltenes + asphaltenes, O), maltenes (◇) and asphaltenes (▽) during the liquefaction of Barzas tile-like coal in an  $H_2$  environment ( $T = 475\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P \sim 7\text{-}9\text{ МПа}$ )

эти зависимости имели экстремальный характер с максимальными значениями суммарного выхода «угольных жидкостей» в области  $\sim 0,5$  масс.%  $MoO_3$ ,  $\sim 2\text{-}3$  масс.%  $Fe_2O_3$  и  $\sim 11$  масс.% AlCoMo-кт, соответственно. В случае AlCoMo-катализатора этот максимум был выражен слабо (см. рис. 4), что, вероятно, объясняется недостаточной степенью контакта активных компонентов катализатора с реагирующим углем (образцы с добавками AlCoMo-кт готовились путем механического смешения с углем). Однако с учетом химического состава данного катализатора ( $\sim 12$  масс.%  $MoO_3$  и  $\sim 3,4$  масс.%  $Co_3O_4$ ), по содержанию молибдена ( $\sim 1$  масс.%  $MoO_3$ ) наблюдаемый слабый максимум на концентрационной зависимости выходов продуктов ожижения от содержания добавок AlCoMo-кт приблизительно соответствовал области максимальной активности молибденсодержащих образцов барзасских углей (см. рис. 3, b).

Заметное влияние небольших добавок молибдена на увеличение выхода продуктов ожижения, очевидно, связано с их высокой дисперсностью оксида молибдена (VI) (и, следовательно, с более высокой поверхностью активного компонента), что ранее отмечалось и другими авторами [2, 9, 10, 18]. При высоких концентрациях добавок молибдена ( $> 0,5$  масс.%  $MoO_3$ ) и, соответственно, меньшей их

дисперсности, активность молибденсодержащих добавок постепенно снижается (рис. 3, b). Изучение концентрационных зависимостей показало, что наибольшее влияние на суммарный выход «угольных жидкостей» (достигавший 36-37 масс.% против  $\sim 29$  масс.% в случае угля без катализатора) оказывали добавки соединений железа ( $\sim 2\text{-}3$  масс.%  $Fe_2O_3$ ) (рис. 3, a); причем максимумы выходов мальтенов наблюдались при более высоких концентрациях железа ( $\sim 4\text{-}5$  масс.%  $Fe_2O_3$ ), а асфальтенов – при более низких (0,3-2,0 масс.%  $Fe_2O_3$ ).

#### Заключение

С использованием лабораторного микроавтоклава с рабочим объемом  $\sim 20\text{ см}^3$  исследованы процессы ожижения 2-х наиболее распространенных модификаций барзасских сапромикситов [плитчатой формы («плитки») и продукта ее выветривания («рогожки»)] в присутствии и в отсутствие различных каталитических добавок на основе соединений переходных металлов, как в водородной, так и в углекислотной средах ( $T \sim 475\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $P \sim 7,0\text{-}9,0\text{ МПа}$ ).

Эксперименты по влиянию природы каталитических добавок на процесс ожижения показали, что термообработка плитчатой модификации барзасских сапромикситов в присутствии различных каталитических добавок

( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{AlCoMo}$ -катализатор) приводит к снижению выхода газообразных продуктов в обеих исследованных средах. При этом выходы газов при ожигании образцов на основе барзасской «рогожки» были заметно выше, а выходы жидких продуктов существенно ниже, чем в случае образцов на основе «плитки» (особенно в атмосфере водорода).

Концентрационные зависимости суммарных выходов продуктов ожигания (мальтенов и асфальтенов) в среде водорода от содержания исследованных каталитических добавок имели экстремальный характер с максимальными значениями в области ~0,5 масс.%  $\text{MoO}_3$ , ~2-3 масс.%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и ~11 масс.%  $\text{AlCoMo}$ -кт. При этом

наибольший выход (до 36-37 масс.%) был получен при гидроожигании образцов плитчатого барзасского угля в присутствии добавок соединений железа (~2-3 масс.%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

Авторы выражают глубокую признательность сотрудникам Кемеровского регионального центра коллективного использования СО РАН (КемЦКП) за техническую помощь в проведении элементного анализа образцов барзасских сапромикситов. Авторы также благодарны сотруднику кафедры теплоэнергетики Кузбасского государственного технического университета Д.М. Косареву за проведение некоторых технических анализов образцов исходных барзасских углей.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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. – N 2. – P. 311-345. DOI: 10.1039/C0EE00097C.
2. Малолетнев А. С., Шпирт М. Я. Современное состояние технологий получения жидкого топлива из углей // *Рос. хим. ж.* – 2008. – Т. 52. – № 6. – С. 44-52.
3. 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.
4. 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.
5. Сапропелиты Барзасского месторождения Кузбасса / Г. И. Грицко, В. А. Каширцев, Б. Н. Кузнецов и др. (под ред. акад. А. Э. Конторовича). – Новосибирск: ИНГГ СО РАН, 2011. – 126 с.
6. Patrakov Y. F., Denisov S. V. Barzas Coal Liquefaction under Non-Isothermal Conditions // *Fuel*. – 1991. – V. 70. – N 2. – P. 267-270. DOI: 10.1016/0016-2361(91)90164-6.
7. Petrov I. Y., Tryasunov B. G. Predicting the Possibility for Deep Hydroprocessing of Some Kuzbass Coals // *E3S Web of Conferences*. – 2017. – V. 21. – 01004. DOI: 10.1051/e3sconf/20172101004.
8. Weller S. W. Catalysis and Catalyst Dispersion in Coal Liquefaction // *Energy & Fuels*. – 1994. – V. 8. – N 2. – P. 415-420. DOI: 10.1021/ef00044a020.
9. Derbyshire F. J. Role of Catalysis in Coal Liquefaction Research and Development // *Energy & Fuels*. – 1989. – V. 3. – N 3. – P. 273-277. DOI: 10.1021/ef00015a001.
10. 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. DOI: 10.1023/A:1019049618725.
11. Sharypov V. I., Kuznetsov B. N., Beregovtsova N. G., Startsev A. N., Parmon V. N. Catalytic Hydroliquefaction of Barzas Liptobiolitic Coal in a Petroleum Residue as a Solvent // *Fuel*. – 2006. – V. 85. – NN 7-8. – P. 918-922. DOI: 10.1016/j.fuel.2005.10.017.
12. 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.
13. Speight J. G. *Handbook of Coal Analysis*. 2<sup>nd</sup> Edition. Hoboken, NJ (USA): John Wiley & Sons. Inc., 2015. – 368 p.
14. Petrov I., Ushakov K., Bogomolov A., Tryasunov B. IR Spectra of Low-Metamorphosed Barzas Coal Subjected to Thermal Treatment in Carbon Dioxide Medium // *E3S Web of Conferences*. – 2018. – V. 41. – 01037. DOI: 10.1051/e3sconf/20184101037.
15. Petrov I. Y., Ushakov K. Y., Bogomolov A. R., Tryasunov B. G. IR Spectra of Low-Metamorphosed Barzas Coal Thermally Treated in Hydrogen Medium at Various Temperatures // *Int. J. Eng. & Techn.* – 2018. – V. 7. – N 3.32. – P. 161-165. DOI: 10.14419/ijet.v7i3.32.24668.
16. 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.

17. 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.

18. Титова Т. А., Пчелина Д. П. Молибденовые и железные катализаторы гидрогенизации угля // ХТТ. – 1978. – № 5. – С. 35-36.

## REFERENCES

1. 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. – N 2. – P. 311-345. DOI: 10.1039/C0EE00097C.

2. Maloletnev A. S., Shpirt M. Ya. Present State of Coal Liquefaction Technologies // Russ. J. Gen. Chem. – 2009. – V. 79. – N 11. – P. 2499-2508 (Engl. Transl.). DOI: 10.1134/S1070363209110383.

3. 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.

4. 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.

5. Sapropelity Barzasskogo mestorozhdeniya Kuzbassa [Sapropelites of the Barzas Deposit of Kuzbass] / G. I. Gritsko, V. A. Kashirtsev, B. N. Kuznetsov et al. (Ed. by Acad. A. E. Kontorovich). – Novosibirsk: IPGG SB RAS Publishing House, 2011. – 126 p. (in Russian).

6. Patrakov Y. F., Denisov S. V. Barzas Coal Liquefaction under Non-Isothermal Conditions // Fuel. – 1991. – V. 70. – N 2. – P. 267-270. DOI: 10.1016/0016-2361(91)90164-6.

7. Petrov I. Y., Trysanov B. G. Predicting the Possibility for Deep Hydroprocessing of Some Kuzbass Coals // E3S Web of Conferences. – 2017. – V. 21. – 01004. DOI: 10.1051/e3sconf/20172101004.

8. Weller S. W. Catalysis and Catalyst Dispersion in Coal Liquefaction // Energy & Fuels. – 1994. – V. 8. – N 2. – P. 415-420. DOI: 10.1021/ef00044a020.

9. Derbyshire F. J. Role of Catalysis in Coal Liquefaction Research and Development // Energy & Fuels. – 1989. – V. 3. – N 3. – P. 273-277. DOI: 10.1021/ef00015a001.

10. 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. DOI: 10.1023/A:1019049618725.

11. Sharypov V. I., Kuznetsov B. N., Beregovtsova N. G., Startsev A. N., Parmon V. N. Catalytic Hydroliquefaction of Barzass Liptobiolitic Coal in a Petroleum Residue as a Solvent // Fuel. – 2006. – V. 85. – NN 7-8. – P. 918-922. DOI: 10.1016/j.fuel.2005.10.017.

12. 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.

13. Speight J. G. Handbook of Coal Analysis. 2<sup>nd</sup> Edition. Hoboken, NJ (USA): John Wiley & Sons. Inc., 2015. – 368 p.

14. Petrov I., Ushakov K., Bogomolov A., Trysanov B. IR Spectra of Low-Metamorphosed Barzas Coal Subjected to Thermal Treatment in Carbon Dioxide Medium // E3S Web of Conferences. – 2018. – V. 41. – 01037. DOI: 10.1051/e3sconf/20184101037.

15. Petrov I. Y., Ushakov K. Y., Bogomolov A. R., Trysanov B. G. IR spectra of Low-Metamorphosed Barzas Coal Thermally Treated in Hydrogen Medium at Various Temperatures // Int. J. Eng. & Techn. – 2018. – V. 7. – N 3.32. – P. 161-165. DOI: 10.14419/ijet.v7i3.32.24668.

16. 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.

17. 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.

18. Титова Т. А., Пчелина Д. П. Молибденовые и железные катализаторы гидрогенизации угля [Molybdena and Iron Oxide Catalysts for Coal Hydrogenation] // Khim. Tverd. Topl. [Solid Fuel Chem.] – 1978. – N 5. – P. 35-36. (in Russian).

Поступило в редакцию 10.12.2020

Received 10 December 2020