

DOI: 10.26730/1999-4125-2021-5-64-81

УДК (66.092.094.25.097+66.061):552.57

**КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОЖИЖЕНИЕ УГЛЕЙ - ПЕРСПЕКТИВНЫЙ СПОСОБ
ПРОИЗВОДСТВА МОТОРНЫХ ТОПЛИВ И ЦЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ****Часть 4. Факторы, влияющие на процессы ожигения углей: условия проведения
процесса и предварительная обработка углей****Петров Иван Яковлевич¹,**

канд. хим. наук, научный сотрудник, ipetrov@kemcity.ru

Осипов Алексей Васильевич²,

магистрант, osipov.alexei1999@gmail.com

Богомолов Александр Романович^{2,3},доктор техн. наук, профессор, заведующий кафедрой, ведущий научный сотрудник,
barom@kuzstu.ru¹Институт углехимии и химического материаловедения Федерального исследовательского центра угля и углехимии СО РАН, 650000, Россия, г. Кемерово, Советский проспект, 18²Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, 650000, Россия, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28³Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, 630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 1**Информация о статье**Поступила:
03 сентября 2021 г.Рецензирование:
30 сентября 2021 г.Принята к печати:
25 октября 2021 г.**Ключевые слова:**процессы ожигения углей,
температура, давление,
предварительная обработка
углей, степень превращения,
продукты ожигения**Аннотация.**

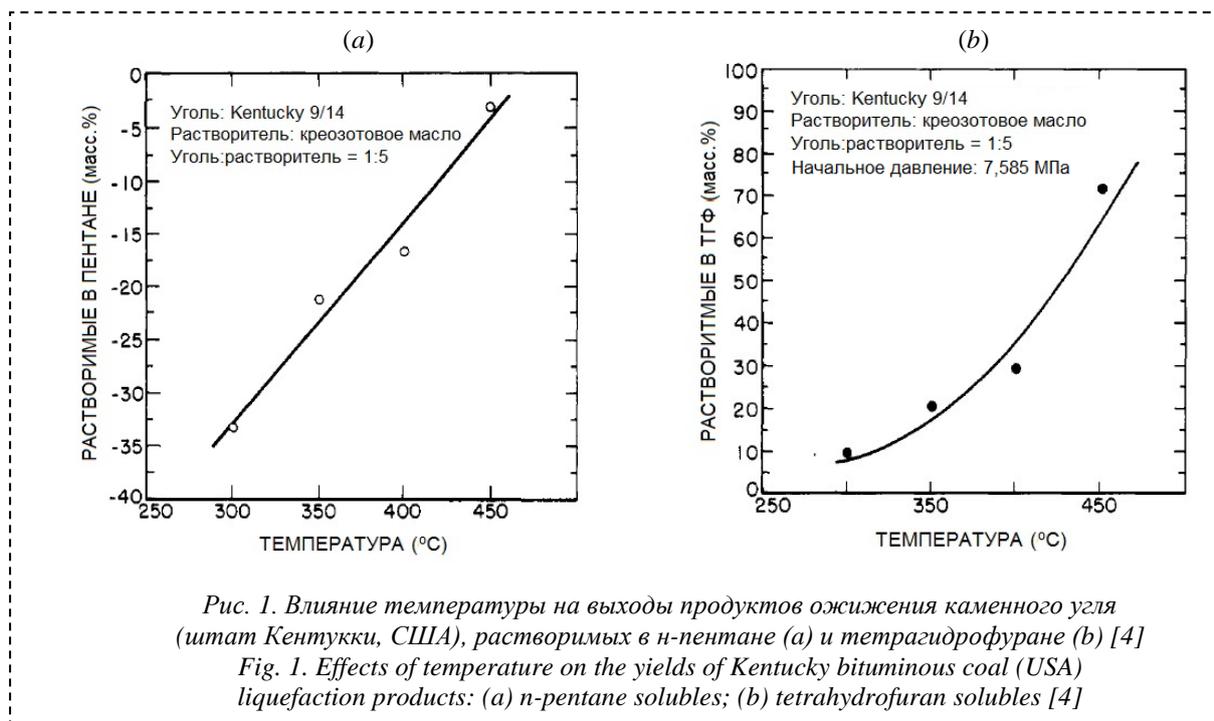
В статье обсуждается роль основных технологических параметров (температуры, давления, продолжительности эксперимента) в процессах прямого ожигения угольного сырья. С повышением температуры реакции усиливается степень разрушения связей в структуре угля, что приводит к «деполимеризации» угольной макроструктуры, увеличению выхода продуктов ожигения и снижению их вязкости вследствие уменьшения среднего молекулярного размера отщепляющихся компонентов угля. Увеличение продолжительности реакции, как и повышение температуры, обычно способствует росту степени конверсии угля, но при длительной продолжительности процесса ожигения (особенно при высоких температурах) наблюдается снижение степени превращения угля и выхода жидких продуктов, а также может произойти ухудшение качества получаемых «угольных жидкостей» (вследствие усиления вклада регрессивных реакций). Зависимость показателей ожигения угля от давления водорода в реакционной системе имеет более сложный характер и в большей степени определяется петрографическим и химическим составом угля, а также его происхождением. Рассмотрено влияние различных методов предварительной обработки углей (сушка или термообработка в присутствии растворителей, окисление, алкилирование, обработка различными реагентами) на характеристики процессов их ожигения.

Для цитирования: Петров И.Я., Осипов А.В., Богомолов А.Р. Каталитическое ожигение углей - перспективный способ производства моторных топлив и ценных химических соединений. Часть 4. Факторы, влияющие на процессы ожигения углей: условия проведения процесса и предварительная обработка углей // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2021. – № 5 (147). – С. 64-81 – DOI: 10.26730/1999-4125-2021-5-64-81

Помимо природы и характеристик исходных углей, роль которых в процессах прямого оживания твердых топлив подробно рассмотрена в предыдущем обзоре [1], большое влияние на показатели процессов оживания оказывают условия их проведения и предварительная обработка угольного сырья.

Влияние условий проведения (температуры, давления и продолжительности термообработки) на характеристики процесса прямого оживания угля

Для большинства процессов прямого оживания углей (DCL) или экстракции углей растворителем условия реакции практически одинаковы. В многостадийных процессах оживания термическую обработку углей обычно проводят при температурах в интервале ~ 375-470°C для первой стадии превращения и в диапазоне 350-432°C для стадий 2 и/или 3, что зависит от конкретного типа процесса. На первом этапе происходит разрушение макромолекулярной структуры угля; при этом продолжительность термообработки составляет 0,5-1,5 ч. Дополнительные стадии предназначены для стабилизации и модернизации разрушенной конструкции угольной матрицы; продолжительность контактирования здесь составляет порядка ~ 1 ч [2]. Поскольку при температурах > 400°C тяжелые жидкие углеводороды начинают закоксовываться с образованием углеродистого материала, исследователи и разработчики процессов пришли к выводу, что продолжительность пребывания угольного сырья в реакционной зоне, особенно на первой стадии, должна быть относительно короткой [2]. С повышением температуры реакции степень разрушения связей в структуре угля (вследствие их термического разрыва) постепенно возрастает. Процесс разрыва связей («деполимеризации» угольной макроструктуры) приводит к снижению вязкости системы, что обусловлено уменьшением средней молекулярной массы отщепляющихся компонентов угля, но этот процесс может также способствовать увеличению потребляемого водорода за счет усиленного газообразования [3].



Нарайном [4] было изучено оживание углей, суспендированных в креозотовом масле, в интервале температур 300-450°C. При этом отслеживалось влияние добавок тетралина и водорода на процессы оживания с коротким временем контакта, а также эффекты добавления растворителя в продукты реакции. Было найдено, что: 1) с повышением температуры степень превращения продуктов реакции, растворимых как в тетрагидрофуране (ТГФ), так и в *n*-пентане, возрастает (рис. 1); 2) присутствие тетралина или водорода усиливает конверсию угля в

продукты, растворимые в ТГФ и *n*-пентане, а при совместном присутствии тетралина и водорода эффекты добавления этих источников водорода были аддитивными для превращения в продукты, растворимые в *n*-пентане, но неаддитивными для превращения в продукты, растворимые в ТГФ. В отсутствие молекулярного водорода происходило включение или внедрение растворителя в состав продуктов реакции, и это приводило к увеличению расхода последнего в процессе ожижения. Предполагается [4], что в отсутствие водорода образующиеся свободные радикалы реагируют с молекулами растворителя с образованием нерастворимого остатка, что приводит к росту потребления растворителя. Однако проведение процесса при высокой температуре в присутствии H_2 или тетралина в значительной степени способствует подавлению реакций включения растворителя в состав угля и продуктов его превращений [4].

Температурный эффект в ходе ожижения углей может зависеть также и от стратегии использования температуры для нагрева конвертируемого твердого топлива. Так, в работе [5] исследованы три температурных режима термообработки угля: 1) одностадийное ожижение при одной температуре; 2) ступенчатое ожижение, включающее быстрый нагрев между двумя стадиями реакции (низкотемпературной и высокотемпературной); и 3) температурно-программированное ожижение с медленным подъемом температуры между стадиями. Неизотермические условия проведения процесса ожижения, как со ступенчатым, так и с программированным подъемом температуры, имеют преимущество по сравнению с одностадийной реакцией при одной температуре, особенно для углей, которые с трудом подвергаются конверсии. Преимущества использования ступенчатого изменения температуры или ее программирования, по-видимому, обусловлены как физическими, так и химическими процессами, связанными с работой катализатора и растворителя (например, предоставление предшественнику катализатора больше времени для формирования активной формы и/или усиление взаимодействий растворитель-уголь). Для угля с высокой реакционной способностью достаточно и одностадийных условий проведения процесса. Установлено, что в одностадийных реакциях без водорододонорного растворителя или катализатора, а также в присутствии инертного растворителя, превращение углей тесно связано с содержанием в них органической серы [5].

С увеличением температуры ожижения угля скорость потребления H_2 и выход газа в целом возрастают (рис. 2, *a*); при этом в составе газообразных продуктов увеличивается содержание низкомолекулярных алканов, но снижается концентрация гетероатомсодержащих соединений (в частности, H_2S и CO_x) (рис. 2, *b*) [6].

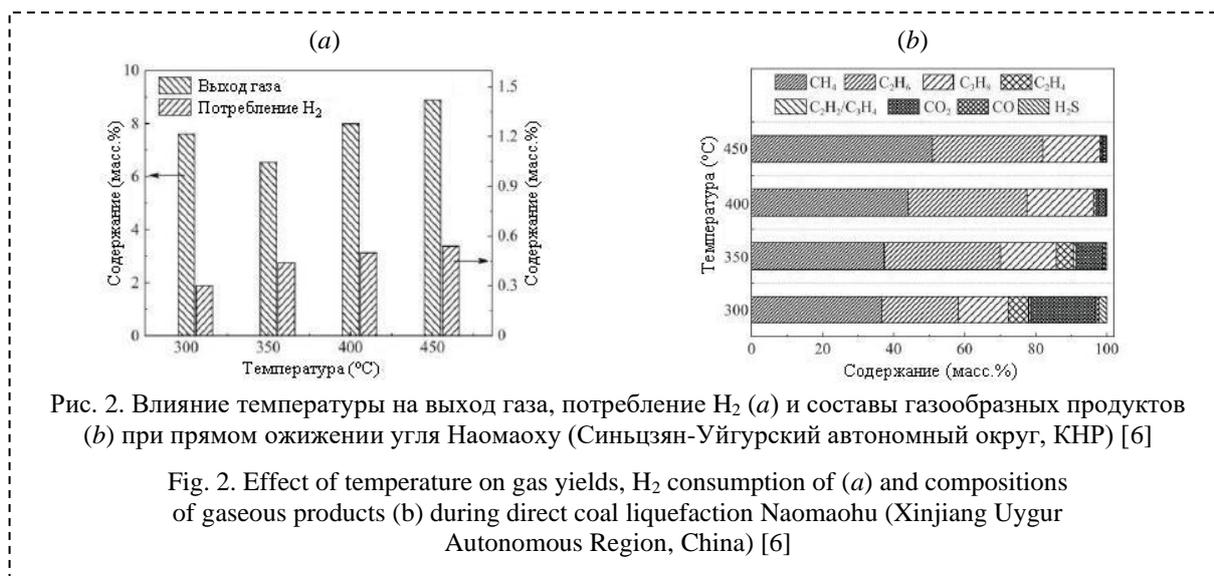


Рис. 2. Влияние температуры на выход газа, потребление H_2 (*a*) и составы газообразных продуктов (*b*) при прямом ожижении угля Наомаоху (Синьцзян-Уйгурский автономный округ, КНР) [6]

Fig. 2. Effect of temperature on gas yields, H_2 consumption of (*a*) and compositions of gaseous products (*b*) during direct coal liquefaction Naomaohu (Xinjiang Uygur Autonomous Region, China) [6]

Показатели процессов ожижения углей зависят также и от давления газовой среды в реакционной системе. Для процессов экстракции растворителем давление водорода составляет порядка 1-2 МПа, тогда как в процессах каталитического ожижения оно обычно находится в пределах от 10 до 30 МПа [2, 7-9]. Поскольку при гидроконверсии твердых топлив водород

активно участвует в превращении органического вещества, то с увеличением давления водорода (т. е. с повышением интенсивности его взаимодействия с угольным веществом), как правило, наблюдается заметное увеличение степени конверсии органической массы углей [10, 11]. Однако влияние давления водорода на отдельные петрографические компоненты углей проявляется различным образом. Если в ходе ожижения витринита (автоклав, 4 ч, 400°C, растворитель – тетралин) степень конверсии превышает 90% уже при относительно низких давлениях H_2 (~ 6,9 МПа), лишь немного увеличиваясь в области более высоких давлений, то при ожижении высоколетучего битуминозного угля наблюдается быстрый рост общей степени конверсии угля с увеличением давления водорода (рис. 3). Это означает, что либо превращение витринита подавляется другими петрографическими компонентами угля, либо (что более вероятно) – степень участия других мацералов возрастает с повышением давления H_2 [11].

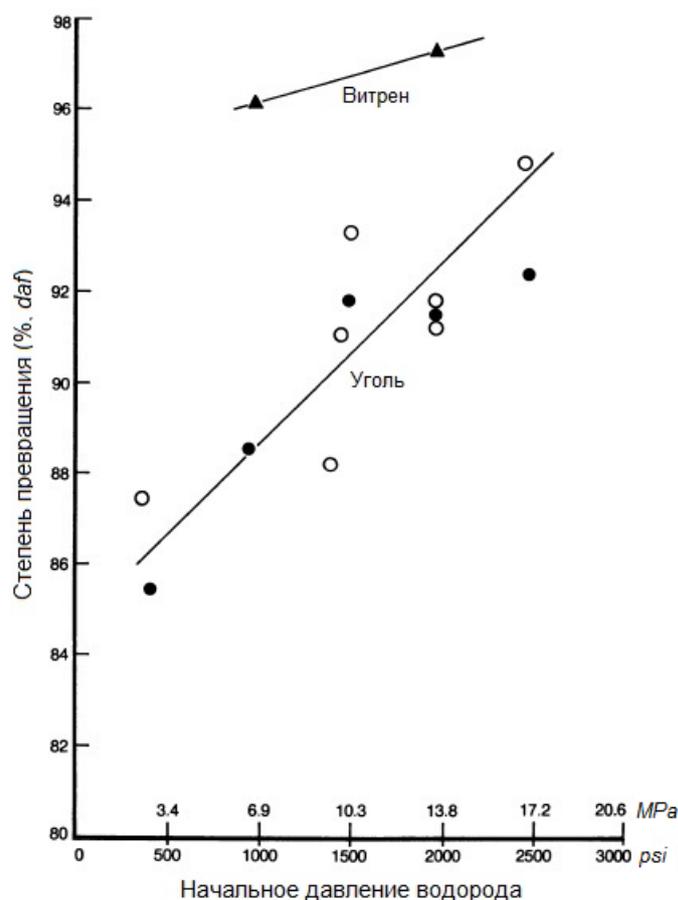


Рис. 3. Влияние давления водорода на степень превращения угля Liddell (Новый Южный Уэльс, Австралия): ○ - необработанный уголь; ● – деминерализованный уголь; ▲ – выделенный вручную витрен; *daf* – в пересчете на сухой беззольный уголь.

Условия термообработки: $T = 400^\circ\text{C}$; $t = 4$ ч [11]

Fig. 3. Influence of hydrogen pressure on conversion of Liddell coal (New South Wales, Australia): ○ – untreated coal; ● – demineralized coal; ▲ – hand-picked vitrain; *daf* – dry, ash-free basis.

Thermal treatment conditions: $T = 400^\circ\text{C}$; $t = 4$ h [11]

Рахман и др. [12] выполнили эксперименты по ожижению канадского бурого угля Bienfait в интервале температур 350-450°C и $P_{H_2} \sim 4$ МПа при соотношении растворитель/уголь 2:1 и времени пребывания угля в реакционной зоне процесса ожижения от 0 до ~ 30 мин (табл. 1). В качестве растворителя использовалась промышленная гидроочищенная «угольная жидкость». Было показано, что условия проведения процесса ожижения оказывают значительное влияние на характеристики получаемых «угольных жидкостей». Так, атомное отношение Н/С в продуктах

ожижения угля снижалось с увеличением степени его конверсии, а качество получаемых «угольных жидкостей» ухудшалось с повышением температуры процесса ожижения.

Таблица 1. Влияние температуры и продолжительности реакции на степень конверсии канадского бурого угля (Bienfait) в процессе его ожижения при $P_{H_2} = 4$ МПа [12]

Table 1. Effects of temperature and residence time on conversion of Canadian brown coal (Bienfait) during its liquefaction at $P_{H_2} = 4$ МПа [12]

Температура (°C)	Степень превращения угля (масс.%, <i>maf</i> ^a)		
	0 мин	15 мин	30 мин
350	9,8 ^b	16,2	333 31,5 (N ₂) ^c
383	49,9		
400	59,9	65,2	
415	80,1 ± 2,5 ^d		
450	89,8	90,9	92,5

^aВ пересчете на влажный беззолый уголь (*maf* = moisture-, ash-free basis); ^bСреднее из 2-х экспериментальных значений; ^cЭксперимент проведен в атмосфере азота при $P_{N_2} = 4$ МПа; ^dСреднее и стандартное отклонение для 4-х экспериментов.

Таблица 2. Влияние условий процесса ожижения горючего сланца на конверсию органического углерода, выход продуктов и фракционный состав жидких углеводородов [10]

Table 2. Effects of oil shale liquefaction process conditions on organic carbon conversion, product yields and fractional compositions of liquid hydrocarbons [10]

№ опыта	Среда	T (°C)	P (МПа)	Конверсия C _{орг} (%)	Выход (масс.%)		Фракционный состав (масс.%)		
					Жидкие УВ ^a	ПС ^b	< 180°C	180-360°C	> 360°C
1	H ₂	350	10,0	34,1	–	–	–	–	–
2	H ₂	400	10,0	91,7	30,7	50,8	4,4	8,1	87,5
3	H ₂	450	10,0	91,0	26,6	50,9	9,0	13,2	77,8
4	H ₂	500	10,0	87,8	21,8	51,3	12,2	15,1	72,7
5	H ₂	500	6,0	77,0	19,8	54,9	10,8	14,2	75,0
6	H ₂	500	2,0	68,1	18,6	57,6	6,8	11,8	81,4
7	N ₂	450	10,0	45,2	12,5	67,4	11,4	16,0	72,6

^a Жидкие углеводороды.

^b Переработанный сланец.

Селективная экстракция малополярных продуктов, обогащенных водородом, на начальных стадиях ожижения была объяснена авторами работы [12] относительно низкой растворяющей способностью свежего (гидроочищенного) растворителя, более слабой ассоциацией экстрагируемых молекул и ограниченной степенью переноса водорода между фазами. При более продолжительном времени пребывания угля в реакционной зоне, особенно при повышенных температурах, «угольные жидкости» становились более тяжелыми (с температурами кипения > 550°C) и более ароматическими по своему составу, приобретая при этом более высокую плотность и показатель преломления. Эти изменения частично были вызваны увеличением степени конверсии угля, а частично – увеличением времени протекания реакций переноса водорода, крекинга и рекомбинации. Кроме того, было обнаружено, что содержание азота в угольных жидкостях возрастает с увеличением температуры и продолжительности эксперимента [12]. В ряде работ [13-15] отмечалось повышение степени превращения угля в течение начальных 5-10 минут проведения процесса, но затем с увеличением продолжительности реакции степень конверсии угля, выходы жидких продуктов и их качественные характеристики заметно снижались вследствие усиления вклада регрессивных (или ретроградных) реакций.

Казаков и др. [10, 16] изучили возможность получения синтетической нефти из высокосернистого горючего сланца Кашпирского месторождения путем его гидрогенизационной переработки, что позволяло извлечь из данного вида твердого топлива более 90% органического вещества. В зависимости от температуры такой переработки содержание серы в синтетической нефти составило от 2.8 до 4.2 масс.%, азота – от 1.3 до 1.6 масс.%, светлых фракций – от 34 до 67 масс.%. Показано [10], что при давлении водорода 10.0 МПа степень конверсии органического вещества сланца резко возрастала с увеличением

температуры гидрогенизации в интервале 350-400°C, но в диапазоне от 400 до 500°C она практически не менялась (табл. 2). Было обнаружено, что наиболее тяжелые углеводороды, входящие в состав фракций с температурами кипения выше 550°C, при этих условиях не конденсировались с образованием коксовых отложений (так как содержание органического углерода в отработанных сланцах было практически одинаковым), а крекировались, переходя в более легкие фракции. Одновременно с этим, вероятно, также протекали реакции крекинга алкановых углеводородов.

В результате таких процессов возросло количество легких фракций синтетической нефти, но при этом они обогащались ароматическими и полиароматическими соединениями, что снижало качество бензиновых и дизельных топлив из получаемых продуктов гидропереработки сланца [16]. Казаков и сотр. [10, 16] пришли к выводу, что среди исследованных технологических параметров гидропереработки сланца температура процесса оказывает наиболее выраженное влияние на фракционный состав получаемых жидких углеводородов.

Влияние предварительной обработки угля на характеристики процесса его прямого ожигения

Ранние модели молекулярной структуры угля представлялись в виде ковалентно сшитой трехмерной макромолекулярной сетки, а результаты исследований процессов ожигения интерпретировались в рамках именно таких моделей. Однако более поздние исследования показали, что многие молекулы угля, по-видимому, связаны между собой скорее физически, чем химически, и, следовательно, для описания реальной структуры угля лучше подходит система физически связанных ассоциатов полимолекулярных образований, нежели любая модель жестко

Таблица 3. Влияние методов предварительной сушки углей на их ожигение [18]
 Table 3. Influence of Coal Pre-Drying Methods on Coal Liquefaction Results [18]

Термическая сушка				Микроволновая сушка				Химическая сушка			
% удал. влаги	% превр. угля	% жидких прод-тов ^a	% газообр. прод-тов	% удал. влаги	% превр. угля	% жидк. прод-тов ^a	% газообр. р. прод-тов	% удал. влаги	% превр. угля	% жидких прод-тов ^a	% газообр. прод-тов
Уголь Utah Blind Canyon											
0,0	70,0	61,0	9,1	0,0	70,0	61,0	9,1	0,0	70,0	61,0	9,1
100,0	69,8	67,9	1,9	100,0	74,4	2,6	1,7	100,0	67,7	63,7	4,0
Уголь Illinois No. 6											
0,0	67,6	64,3	3,3	0,0	67,6	64,3	3,4	0,0	67,6	64,3	3,4
13,0	74,2	70,6	3,6	33,0	70,0	66,5	3,6				
89,0	71,3	67,5	3,8	79,0	70,9	67,3	3,6				
100,0	66,0	61,3	4,7	100,0	66,3	62,6	3,8	100,0	79,8	74,4	5,3
Уголь Wyoming Eagle Butte											
0,0	73,2	62,3	10,9	0,0	73,2	62,3	10,9	0,0	73,2	62,3	10,9
14,0	72,5	59,9	12,7	32,0	69,2	57,8	11,4				
82,0	67,6	56,8	10,8	73,0	62,2	51,3	10,9				
100,0	55,0	42,1	12,9	100,0	58,8	46,5	12,3	100,0	85,1	75,1	10,0
Уголь Wyoming Black Thunder											
0,0	79,0	67,6	11,4	0,0	79,0	67,6	11,4	0,0	79,0	67,6	11,4
23,0	64,9	54,6	10,3	30,0	69,3	58,6	10,7				
70,0	66,4	57,0	9,5	73,0	63,0	52,9	10,1				
100,0	67,1	56,0	11,1	100,0	68,3	58,3	10,0	100,0	82,1	72,4	9,7
Уголь Texas Bottom											
0,0	82,4	70,0	12,4	0,0	82,4	70,0	12,4	0,0	82,4	70,0	12,4
38,0	85,1	74,1	11,0	30,0	79,9	68,1	11,8				
75,0	70,3	59,5	10,8	78,0	76,8	66,4	10,4				
100,0	73,3	62,7	10,6	100,0	63,5	51,0	12,5	100,0	87,4	77,2	10,2
Уголь North Dakota Lignite											
0,0	74,4	38,8	35,6	0,0	74,4	38,8	35,6	0,0	74,4	38,8	35,6
100,0	58,4	45,7	12,6	100,0	53,0	38,6	14,4	100,0	74,2	62,1	12,1

^a Выражено в масс.%.

сшитой молекулярной сетки. С этой точки зрения прямое ожижение угля можно условно рассматривать как двухстадийный процесс, включающий достаточно быструю стадию экстракции растворителем крупных молекул угля, связанных между собой относительно слабыми (часто физическими) взаимодействиями, после которой следует медленная стадия постепенного разрушения более прочных молекулярных связей в крупных осколках угольной матрицы [13, 14]. На базе этих представлений различными авторами предложен целый ряд методов предварительной обработки углей, которые могли бы способствовать ослаблению физических и химических взаимодействий между молекулами угля и тем самым значительно улучшить показатели процесса его ожижения (термообработка в присутствии растворителей, частичное окисление, алкилирование, обработка различными химическими реагентами и т. д.).

Предварительная сушка или термообработка в присутствии растворителей

При исследованиях ожижения угля важно обеспечить процесс его сушки таким образом, чтобы это в минимальной степени оказывало влияние на его реакционную способность. Так, сушка угля может вызвать необратимое изменение его пористой структуры, например, схлопывание пор, что может ограничить доступ реагирующих компонентов к реакционным центрам в ходе процесса ожижения [17].

Микнис и др. [18] исследовали влияние различных методов сушки угля на показатели процесса ожижения. Способы сушки угля включали термическую и микроволновую сушку при повышенных температурах, а также химическую сушку (2,2-диметоксипропаном) при низкой температуре. Были изучены шесть углей разной степени метаморфизма (от лигнита до высоколетучих битуминозных сортов). Лабораторные эксперименты по их ожижению были проведены на предварительно увлажненных и высушенных образцах с целью определения влияния различных методов сушки на выходы продуктов ожижения. Результаты этих экспериментов представлены в табл. 3.

Исследования методом ЯМР показали, что никаких серьезных структурных изменений в углях, высушенных термически или с помощью микроволн, кроме частичного декарбоксилирования, не наблюдалось, но в ЯМР-спектрах химически высушенных углей проявлялись дополнительные сигналы в области резонанса алифатического углерода. Эти сигналы были приписаны адсорбированному метанолу, который был продуктом реакции, а также растворителем для метода химической сушки. Угли, которые были полностью или частично высушены (термически или с помощью микроволн), имели при ожижении более низкую степень превращения, чем угли, содержащие равновесное содержание влаги. В то же время степень конверсии химически высушенных углей была на 11-60% выше, чем у предварительно увлажненных углей. Оказалось, что термическая и микроволновая сушка вызывали коллапс пористой структуры, что препятствовало контакту водорододонорных растворителей с реакционноспособными центрами внутри углей. Напротив, химическая дегидратация, по-видимому, не разрушала пористую структуру углей, что оказывало благоприятное воздействие на процессы их ожижения [18].

В то же время сушка или длительное хранение углей в окислительной атмосфере может пагубно влиять на процесс их ожижения. Например, сушка лигнитов перед ожижением приводит к снижению выхода светлых масел (возможно, вследствие окисления углей при удалении влаги термическим способом) [17], но негативное влияние стадии сушки угля может быть уменьшено, если удалять влагу после того, как уголь суспендирован в органическом растворителе перед стадией ожижения [19].

Простым и эффективным способом увеличения выхода жидких продуктов из угля без использования дополнительных химикатов и водорода является поэтапная высокотемпературная обработка угля растворителем перед стадией его ожижения. Так, после предварительной обработки в «угольной жидкости» (при 350 и 400°C) легколетучего битуминозного угля и промытого кислотой суббитуминозного угля высокие выходы жидких продуктов достигались при менее жестких условиях термопревращения углей по сравнению с обычным процессом ожижения [20]. При этом ожижение высокомолекулярных фракций, выделенных после высокотемпературной пропитки исследуемых углей «угольной жидкостью», привело к более

высокому выходу жидких продуктов (на 30%) и более низкому выходу газа (на 15-20%) по сравнению с результатами, полученными с использованием традиционных методов [20]. Причем добавление небольших количеств пероксидов для подобной процедуры обеспечивало более глубокое превращение угля [21]. Эти результаты могут быть полезны при разработке экономичного процесса ожижения.

Стадия предварительного нагрева имеет особое значение для процесса прямого ожижения низкосортных углей, обладающих высокой реакционной способностью. Свойства растворителей, используемых на стадии предварительного нагрева, могут сильно влиять на структуру угля и превращение его кислородсодержащих функциональных групп. Так, в ходе предварительного нагрева китайского лигнита из провинции Юннань (Yunnan) и суббитуминозного угля Хами (Hami) в тетралине или 1-метилнафталине в интервале $\sim 200-350^\circ\text{C}$ происходило восстановление (уменьшение количества) кислородсодержащих функциональных групп и одновременное повышение степени ароматичности углей; эти изменения усиливались с повышением температуры предварительной обработки [22, 23]. Установлено, что тетралин и 1-метилнафталин по-разному влияют на трансформации структуры лигнита; особенно это касается фенольных гидроксильных групп, которые при $200-300^\circ\text{C}$ с большей вероятностью разлагаются в тетралине, в то время как карбоксильные группы легче распадаются в 1-метилнафталине [22]. Выход легких продуктов (т. е. жидкого масла, газа и воды) на стадии ожижения углей также увеличивался с повышением температуры предварительного нагрева угольного сырья. При $T = 350^\circ\text{C}$ выходы легких продуктов для лигнита и суббитуминозного угля составили соответственно 51,69% и 44,19% (в пересчете на *daf*) [23].

Предварительная термообработка бурого угля (провинция Юннань, КНР) в отсутствие ($P_{\text{N}_2} \sim 0,1$ МПа, 20 мин) или в присутствии растворителя (уголь/тетралин = 1:3, $P_{\text{N}_2} \sim 2,0$ МПа, 120 мин) оказалась эффективной как для его обезвоживания, так и для его обескислороживания [24]. Однако деоксигенация в отсутствие растворителя была менее глубокой, чем при термообработке в присутствии тетралина. Кроме того, в отсутствие растворителя интенсивно протекали процессы поперечного сшивания молекул угля, что отражалось в значительном снижении степени конверсии угля и уменьшении выхода масла. При этом необходимо отметить, что заметный положительный эффект воздействия растворителя (увеличение степени конверсии угля и выхода масла в ходе последующего гидроожижения) проявлялся лишь при умеренных температурах предварительной термообработки (менее 200°C), поскольку при температурах выше 250°C наблюдалось падение степени превращения угля и выхода масла [24].

Обработкой низкосортных углей рециклируемыми маслами, получаемыми из дистиллятов продуктов ожижения твердых топлив, можно также очистить угли от нежелательных минеральных примесей. В работе [25] авторы обрабатывали лигнит, три суббитуминозных угля и битуминозный уголь двумя нефтяными маслами и тремя рециклированными маслами из продуктов ожижения угля. Достигнутые степени удаления золы составили $\sim 50\%$ для лигнита Техаса и 15-20% для двух суббитуминозных углей из штата Вайоминг. При обработке суббитуминозного угля из штата Монтаны достичь заметного удаления золы не удалось, хотя физическая агломерация угля происходила. Выход органической массы при обработке низкосортных углей всегда был выше 98%; при этом все три исследованных рециркулируемых дистиллята продуктов ожижения были эффективными агломерирующими агентами для низкосортных углей. Подкисление суспензии до $\text{pH} \sim 2,0$ или добавление крезильной кислоты в суспензию оказывало благоприятное воздействие на агломерацию лигнита. После предложенной авторами [25] обработки углей маслами в составе золы этих углей устойчиво сохранялись Fe (потенциальный катализатор ожижения), Ti, Ca и Mg, тогда как Na селективно удалялся.

Одним из важнейших методов активационной обработки углей перед их ожижением является гидротермальная обработка. Она может не только повысить их реакционную способность, но также улучшить их экстрагируемость растворителем и пиролизуемость, что способствует их более эффективному гидроожижению [26]. Графф и Брандес и др. [27] сообщили, что выход продуктов, экстрагируемых пиридином из угля Иллинойс № 6 (США), увеличивается с 17% для исходного угля до 30% после обработки угля водяным паром при 50 атм и $T \sim 320-360^\circ\text{C}$; выходы жидких продуктов пиролиза ($T \sim 740^\circ\text{C}$) для этих образцов угля составили соответственно 23% и $\sim 50\%$. Однако после того, как обработанный образец

выдержали на воздухе в течение нескольких минут, выходы продуктов экстракции снизились до уровней исходного угля [27, 28]. На основании результатов анализов, проведенных на необработанном угле и угле, прошедшем предварительную паровую обработку, был сделан вывод, что в ходе предварительной гидротермальной (паровой) обработки угля в его структуре появляются новые гидроксильные группы; при этом количество поперечных ковалентных связей значительно снижается, что приводит к образованию частично деполимеризованного угля, который представляет собой значительно более подходящее сырье для процессов прямого ожижения [27, 28]. Предварительная обработка водяным паром угля Иллинойс № 6 существенно улучшает качество жидкого продукта при последующем ожижении твердого топлива, причем выход масла удваивается (с 12,5 до 29 масс.%) даже при термообработке в относительно мягких условиях ($T = 385^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{H}_2} \sim 10,24 \text{ МПа}$, $t = 15 \text{ мин}$, растворитель – тетралин) [29]. Однако авторы [29] отмечают, что существенное улучшение качества жидкого продукта достигалось лишь при условии, когда предварительно обработанный уголь был защищен от воздействия кислорода и быстро нагревался до температуры реакции ожижения. В ходе гидротермальной обработки при $200\text{--}350^{\circ}\text{C}$ Викторианского бурого угля перед стадией его ожижения удалось в 10 раз снизить вязкость суспензии уголь-растворитель по сравнению с вязкостью аналогичной суспензии, приготовленной из только что обезвоженного угля; это позволило увеличить концентрацию угля в суспензии уголь-растворитель с 28 до 40 масс.% [30]. Значительное увеличение концентрации угля в суспензии уголь/растворитель, приготовленной из угля после его гидротермальной обработки, обеспечивалось в основном за счет уменьшения объема пор частиц угля. Авторы [30] полагают, что предварительная гидротермальная обработка бурого угля перед его ожижением позволит не только увеличить выходы жидких продуктов, но и подавить образование накипи.

За последние годы предложен ряд механизмов увеличения выхода продуктов экстракции и ожижения угля после его гидротермальной обработки, например: разрыв слабых ковалентных (эфирных) связей, разрыв водородных связей, ослабление $\pi\text{--}\pi$ -взаимодействий с одновременным разрывом водородных связей, уменьшение количества кислородсодержащих функциональных групп, ответственных за реакции сшивания, и другие [26]. Установлено [31], что гидротермальная обработка способствует образованию преасфальтенов, а также превращению асфальтенов в низкомолекулярные соединения. Состав компонентов масла, полученного при ожижении обработанного водой угля, показал, что гидротермальная обработка может способствовать превращению полициклических ароматических углеводородов в моноциклические ароматические углеводороды, что приводит к снижению молекулярной массы продуктов ожижения [31]. Также показано [32], что предварительная гидротермальная обработка лигнита приводит к повышению в нем соотношения атомов Н/С, что увеличивает возможность образования свободных радикалов водорода при последующей термообработке бурого угля, в результате чего подвергнутый гидротермальной обработке лигнит становится более пригодным для процессов пиролиза и ожижения.

Предварительная обработка реагентами

Заметное улучшение показателей процесса прямого ожижения углей наблюдается после предварительной обработки твердых топлив растворами минеральных кислот в различных растворителях. Например, группой американских авторов в работе [33] изучалось влияние предварительного химического воздействия слабых кислот растворов соляной или серной кислот в метаноле, воде или *n*-гексане на процессы ожижения трех углей (суббитуминозных углей Wyodak и Black Thunder и лигнита Veulah-Zap из Северной Дакоты). Исследуемые угли после предварительной кислотной обработки авторы подвергали ожижению в присутствии одного из трех доноров водорода: 1,4,5,8-тетрагидронафталина, циклического олефина, широко известного как изотетралин; 1,2,3,4-тетрагидронафталина, гидроароматического аналога изотетралина, широко известного как обычный тетралин; или 1,4,5,8,9,10-гексагидроантрацена, трехкольчатого циклического олефина. Оказалось, что как изотетралин, так и гексагидроантрацен, обеспечивали более высокую степень конверсии углей, чем тетралин, независимо от условий предварительной обработки. При предварительной обработке соляной кислотой гексагидроантрацен был менее эффективен, чем изотетралин, но более эффективен,

чем изотетралин при предварительной обработке серной кислотой. Наивысшие степени превращения для трех углей ($T = 350^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 3,45 \text{ МПа}$, $t = 30 \text{ мин}$) были достигнуты при использовании изотетралина и различных предварительных кислотных обработок. В частности, степени превращения для угля из шахты Black Thunder составили 41,2% после предварительной обработки соляной кислотой в метаноле и 27,7% – для той же системы без HCl; аналогичные показатели для угля Wyodak и для лигнита Beulah-Zap имели более низкие значения: 39,0 и 24,9% и 35,0 и 23,2%, соответственно [33].

В работе [34] показано, что предварительная химическая обработка восьми углей Argonne метанолом в присутствии следовых количеств соляной кислоты способствовала повышению их реакционной способности при ожижении в относительно мягких условиях ($T = 350^{\circ}\text{C}$, $t = 30 \text{ мин}$). Авторы [34] обнаружили, что такая химическая обработка увеличивает степень конверсии веществ, растворимых в тетрагидрофуране (ТГФ), на 24,5 масс.%¹ в случае суббитуминозного угля Wyodak и на 28,4 масс.%¹ в случае лигнита Beulah-Zap, со средним повышением на 14,9 масс.%¹ для всех исследуемых углей. Аналогичное улучшение степени конверсии отмечалось и при замене метанола на *n*-гексан или ацетон. Предварительная обработка углей только метанолом или только HCl показала, что для достижения максимального улучшения степени ожижения необходимы оба реагента. Реакционная способность в процессе ожижения увеличивалась с повышением концентрации кислоты до ~ 2 об.%, но при более высоких концентрациях заметного влияния кислоты на реакционную способность не наблюдалось. Найдено, что в процессе предварительной обработки исследуемых углей смесью спирт/HCl из каждого угля удалялось более 90 масс.% кальция. Считается, что в ходе пиролиза угля кальций катализирует регрессивные реакции образования тяжелых продуктов. Поэтому, как полагают авторы [34], удаление кальция до начала процесса ожижения сводит к минимуму скорость образования нерастворимых в ТГФ продуктов конверсии угля и тем самым улучшает показатели процесса ожижения твердого топлива.

Предварительное окисление

Окислительная обработка углей во многих случаях ухудшает показатели процесса их ожижения. Считается [17], что негативное влияние реакций окисления на ожижение угля вызвано значительным увеличением количества кислородсодержащих функциональных групп, что усиливает образование поперечных связей (процессов сшивки) на ранней стадии ожижения угля. Процессы сшивки, вероятно, обусловлены протеканием реакций конденсации функциональных групп или образования нестабильных эфиров, расщепление которых при более высоких температурах ожижения приводит к образованию дополнительных углерод-углеродных связей [17].

Таблица 4. Влияние выветривания битуминозного угля Illinois № 6 на выход продуктов его экстракции тетрагидрофураном [41]

Table 4. Effect of weathering of Illinois No. 6 bituminous coal on the yield of the products of its extraction with tetrahydrofuran [41]

Продолжительность выветривания (дни)	Количество продуктов, экстрагируемых тетрагидрофураном (масс.%) [*]
0	21,3
5	19,6
35	18,3
56	14,5

^{*} В пересчете на dmmf (сухое, свободное от минеральной массы состояние).

Даже воздействие мягких окислительных условий может снизить выход жидких продуктов, получаемых из угля, отчасти вследствие их полимеризации [35-38]. При этом увеличивается их молекулярная масса [39] и степень ароматичности [40]. Кроме того, повышение степени

¹ В пересчете на сухую беззольную массу (*daf*).

окисления углей отрицательно влияет на выход продуктов их экстракции (табл. 4) [41]. Окисление углей приводит к появлению в их составе эфирных, карбонильных, карбоксильных и фенольных групп, что сопровождается одновременной потерей алифатических структур. Условия окисления и структура угля, по-видимому, сильно влияют на степень поглощения кислорода и распределение функциональных групп. Как видно из табл. 5, склонность к окислению обычно возрастает с уменьшением степени углефикации (ранга) угля [42].

Таблица 5. Влияние степени углефикации угля на распределение кислорода в продуктах его окисления [42]
Table 5. Influence of the degree of coal carbonization on oxygen distribution in the products of its oxidation [42]

Содержание углерода в угле (масс.%)	Увеличение содержания кислорода (г/кг сухого угля)						Сумма
	в газе			в твердом продукте			
	CO ₂	CO	H ₂ O	COOH	OH	C=O	
89	1	0	3	1	11	1	17
87	2	0	3	0	3	1	9
85	3	0	5	-1	5	2	14
74	4	1	8	1	9	1	24
67	36	3	34	15	4	9	101

Однако в некоторых случаях предварительное окисление твердых топлив может приводить к улучшению показателей их ожижаемости. Так, бурый уголь, окисленный азотной кислотой при 70°C, может полностью растворяться в тетрагидрофуране уже при комнатной температуре [43]. Предполагается [44], что слабое окисление угля способствует увеличению выхода продуктов его ожижения вследствие образования и разложения карбонильных или гипероксидных групп, формирующихся из бензильных групп алкильных мостиков, присутствующих в структуре угля. Поскольку имеется возможность тщательного контроля окислительных или восстановительных условий процессов, протекающих на электроде, значительный интерес вызвали электрохимические способы предварительной обработки угля. Установлено [44], что электрохимическое окисление угольных шламов приводит к существенному увеличению (до 27%) выхода продуктов их ожижения (T = 375°C, начальное P_{H2} ~ 10,5 бар, растворитель – тетралин). Продукты (жидкость), полученные при ожижении электролизованного угля [в среде растворов электролитов (NaOH и H₂SO₄)], содержали существенно бóльшие количества фракции, растворимой в пентане, тогда как содержание фракции, не растворимой в бензоле, значительно уменьшалось. При этом средняя молекулярная масса жидких продуктов, полученных из предварительно электролизованного угля, намного ниже средней молекулярной массы жидких продуктов, полученных из неэлектролизованного угля при тех же условиях ожижения [44]. Аналогичным образом обработка органического вещества угля озоном, согласно данным химического анализа и ИК-спектроскопии, приводит к перераспределению атомов кислорода в функциональных группах структуры углей, что, в конечном счете, способствует уменьшению энергии активации процесса их термического ожижения и повышению выхода низкомолекулярных жидких продуктов [45].

Предварительное алкилирование

Для получения высоких выходов масляных фракций при относительно мягких условиях ожижения углей весьма полезными оказываются методы предварительного восстановительного (неселективного) или окислительного (селективного) метилирования твердых топлив [46-48]. Авторами работы [46] изучена реакционная способность метилированных разными способами образцов высоколетучего битуминозного угля Иллинойс № 6 (США) в некаталитических реакциях ожижения при температурах 693 и 723 К (420 и 450°C) в среде тетралина. Восстановительное метилирование угля (с использованием K-CH₃J) при 693 К привело к значительному увеличению выхода масла по сравнению с аналогичным показателем для исходного угля (с 37 масс.% до почти 60 масс.%); с другой стороны, выход масла из О-

метилированного угля при тех же условиях термообработки составил приблизительно 50 масс.%. Однако с увеличением температуры реакции до 723 К разница между выходами масла для исходного и метилированных углей заметно снижалась (табл. 6).

Таблица 6. Влияние температуры процесса ожижения на выход масла при термообработке угля Иллинойс № 6 (США) в течение 60 мин [46]

Table 6. Influence of liquefaction temperature on the oil yield during thermal treatment of Illinois No. 6 coal (USA) for 60 min [46]

Образец угля	693 К		723 К	
	Выход масла (масс.%)	Разница ^a	Выход масла (масс.%)	Разница ^a
Исходный	37,3	–	52,7	–
О-метилированный	49,5	12,2	59,3	6,6
Восстановительно метилированный	59,5	22,2	66,3	13,6

^a Разница между выходами масла для метилированного и исходного углей.

Улучшение выхода масла при ожижении метилированных углей было объяснено повышением количества метильных групп, введенных метилированием, а также ускорением реакции разложения преасфальтенов в предварительно метилированных углях [46]. Обнаружено [47], что неселективное (восстановительное) метилирование не эффективно для повышения реакционной способности низкосортного угля с высоким содержанием кислорода (суббитуминозного угля Wyodak), но эффективно при ожижении высокосортного битуминозного угля Иллинойс № 6 в достаточно жестких условиях ($T = 425^{\circ}\text{C}$). В то же время предварительное селективное О-метилирование оказалось весьма эффективной процедурой при ожижении угля Wyodak в относительно мягких условиях реакции ($T = 350^{\circ}\text{C}$, $t = 5$ мин) [47]. Эти выводы согласуются с результатами, полученными Кузнецовым и др. [48], которые показали, что для некаталитического ожижения в среде тетралина при 380°C предварительное О-метилирование было наиболее эффективным в случае лигнита, тогда как восстановительное метилирование имело наиболее благоприятный эффект для высокосортных битуминозных углей. Авторы [48] также отмечают, что в случае использования в качестве растворителя метанола предварительное восстановление и О-метилирование оказывали довольно слабое влияние на реакционную способность угля в процессе ожижения.

Заключение

Условия проведения процессов ожижения и предварительная обработка угольного сырья оказывают существенное влияние на степень превращения углей, а также на выходы и состав образующихся продуктов их термообработки. С повышением температуры реакции усиливается степень разрушения связей в структуре угля, что приводит к «деполимеризации» угольной макроструктуры, увеличению выхода продуктов ожижения и снижению их вязкости вследствие уменьшения средней молекулярной массы отщепляющихся компонентов угля. Однако эти структурные изменения могут также способствовать увеличению потребления водорода за счет интенсификации процессов газообразования. Увеличение продолжительности реакции, как и повышение температуры процесса, обычно способствует росту степени конверсии угля, но при длительной продолжительности реакции (особенно при высоких температурах) наблюдается снижение степени превращения угля, выхода жидких продуктов и качества получаемых «угольных жидкостей» (вследствие усиления вклада регрессивных реакций). Зависимость показателей процесса ожижения угля от давления водорода в реакционной системе имеет более сложный характер и в большей степени определяется петрографическим и химическим составом угля, а также его происхождением.

Прямое ожижение угля можно условно рассматривать как двухстадийный процесс, включающий достаточно быструю стадию экстракции растворителем крупных молекул угля, связанных между собой относительно слабыми (часто физическими) взаимодействиями, за

которой следует медленная стадия постепенного разрушения более прочных молекулярных связей в крупных осколках угольной матрицы. В этой связи различными авторами предложен целый ряд методов, которые могли бы способствовать ослаблению физических и химических взаимодействий между молекулами угля и тем самым значительно улучшить показатели процесса его ожижения. Простым и эффективным способом увеличения выхода жидких продуктов из угля без использования дополнительных химикатов и водорода является поэтапная высокотемпературная обработка угля органическим растворителем (или «угольной жидкостью») перед стадией его ожижения. Другим полезным способом увеличения выхода жидких продуктов является предварительная химическая сушка ожижаемого угля органическим дегидратирующим агентом. Среди других важнейших методов предварительной обработки углей, способных повысить их реакционную способность перед стадией ожижения, можно выделить их гидротермальную обработку, обработку слабокислотными растворами, а также их предварительное алкилирование (метилирование) или частичное окисление.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петров И.Я., Осипов А.В., Ушаков К.Ю., Богомолов А.Р., Трясунов Б.Г. Каталитическое ожижение углей – перспективный способ производства моторных топлив и ценных химических соединений. Часть 3. Факторы, влияющие на процессы ожижения углей: степень углефикации и состав углей // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2021. – № 3 (145). – С. 58-73. DOI: 10.26730/1999-4125-2021-3-58-73.
2. 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.
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. Narain N.K. Effect of Temperature, Coal, Donor Solvent, and Hydrogen on Short Contact Time Liquefaction Yields // Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. – 1985. – V. 24. – N 4. – P. 641-644. DOI: 10.1021/i300020a027.
5. Huang L., Schobert H.H. Comparison of Temperature Conditions in Direct Liquefaction of Selected Low-Rank Coals // Energy & Fuels. – 2005. – V. 19. – N 1. – P. 200-207. DOI: 10.1021/ef0301710.
6. Lin X., Yin J., Ding X., Wang Y., Xu Zh. Study on the Transformation Characteristic of Heteroatoms during Liquefaction of Naomaohu Coal // J. Fuel Chem. Technol. – 2021. – V. 49. – N 5. – P. 656-663. DOI: 10.1016/S1872-5813(21)60059-2.
7. Song C., Ma X. New Design Approaches to Ultra-Clean Diesel Fuels by Deep Desulfurization and Deep Aromatization // Appl. Catal. B. – 2003. – V. 41. – NN 1-2. – P. 207-238. DOI: 10.1016/S0926-3373(02)00212-6.
8. Mochida I., Sakanishi K. Catalysis in Coal Liquefaction // Adv. Catal. – 1994. – V. 40. – P. 39-85. DOI: 10.1016/S0360-0564(08)60656-2.
9. Mochida I., Sakanishi K. Catalysts for Coal Conversion of the Next Generation // Fuel. – 2000. – V. 79. – NN 3-4. – P. 221-228. DOI: 10.1016/S0016-2361(99)00155-6.
10. Казаков М.О., Дик П.П., Климов О.В., Черепанова С.В., Чесалов Ю.А., Носков А.С. Влияние условий гидрогенизационной обработки углеродсодержащих сланцев на выход и свойства получаемых продуктов // Журн. прикл. химии. – 2016. – Т. 89. – № 2. – С. 247-255.
11. Durie R.A. The Characteristics of Australian Coals and Their Applications in Coal Liquefaction // Coal Liquefaction Fundamentals (ACS Symposium Series. N 139. Ed. by D.D. Whitehurst). – American Chemical Society: Washington, DC, 1980. – P. 52-73.
12. Rahman M., Adesanwo T., Gupta R., de Klerk A. Effect of Direct Coal Liquefaction Conditions on Coal Liquid Quality // Energy & Fuels. – 2015. – V. 29. – N 6. – P. 3649-3657. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.5b00566.
13. Huang H., Wang K., Wang S., 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.
14. Huang H., Wang K., Wang S., Klein M.T., Calkins W.H. Studies of Coal Liquefaction at Very Short Reaction Times. 2. // Energy Fuels. – 1998. – V. 12. – N 1. – P. 95-101. DOI: 10.1021/ef970073c.
15. McMillen D.F., Malhotra R. Hydrogen Transfer in the Formation and Destruction of Retrograde Products in Coal Conversion // J. Phys. Chem. A. – 2006. – V. 110. – N 21. – P. 6757-6770. DOI: 10.1021/jp056287+.
16. Казаков М.О., Дик П.П., Климов О.В., Шаверина А.В., Перейма В.Ю., Носков А.С. Влияние температуры на гидрогенизацию горючего сланца Каширского месторождения // ХТТ. – 2018. – № 1. – С 27-31. DOI: 10.7868/S0023117718010061.

17. 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.
18. Miknis F.P., Netzel D.A., Turner T.F., Wallace J.C., Butcher C.H. Effect of Different Drying Methods on Coal Structure and Reactivity Toward Liquefaction // *Energy & Fuels*. – 1996. – V. 10. – N 3. – P. 631-640. DOI: 10.1021/ef950257w.
19. Okuma S., Mae K., Hirano T., Nakako Y. Heat Transfer Characteristics of Brown Coal-Solvent Slurry in a Dewatering Process // *Fuel Process. Technol.* – 1989. – V. 23. – N 2. – P. 117-132. DOI: 10.1016/0378-3820(89)90072-6.
20. Nishioka M., Laird W., Bendale P.G., Zeli R.A. New Direction to Preconversion Processing for Coal Liquefaction // *Energy & Fuels*. – 1994. – V. 8. – N 3. – P. 643-648. DOI: 10.1021/ef00045a020.
21. Nishioka M. Effect of Peroxides during Pretreatment for Coal Liquefaction // *Energy & Fuels*. – 2003. – V. 17. – N 2. – P. 506-507. DOI: 10.1021/ef020121f.
22. Hou R., Bai Z., Hao P., Dai X., Xua J., Zheng H., Guo Zh., Kong L., Jin Bai J., Li W. Effects of Temperature and Solvents on Structure Variation of Yunnan Lignite in Preheating Stage of Direct Liquefaction // *Fuel*. – 2019. – V. 239. – P. 917-925. DOI: 10.1016/j.fuel.2018.11.075.
23. Hao P., Bai Z.-Q., Zhao Zh.-T., Yand J.-C., Li X., Guo Zh.-X., Xu J.-L., Bai J., Li W. Study on the Preheating Stage of Low Rank Coals Liquefaction: Product Distribution, Chemical Structural Change of Coal and Hydrogen Transfer // *Fuel Process. Technol.* – 2017. – V. 159. – P. 153-159. DOI: 10.1016/j.fuproc.2017.01.028.
24. Yan J., Bai Z., Hao P., Jin Bai, Li W. Comparative Study of Low-Temperature Pyrolysis and Solvent Treatment on Upgrading and Hydro-Liquefaction of Brown Coal // *Fuel*. – 2017. – V. 199. – P. 598-605. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.03.029.
25. Robbins G.A., Winschel R.A., Amos C.L., Burke F.P. Agglomeration of Low-Rank Coal as a Pretreatment for Direct Coal Liquefaction // *Fuel*. – 1992. – V. 71. – N 9. – P. 1039-1046. DOI: 10.1016/0016-2361(92)90112-2.
26. 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.
27. Graff R.A., Brandes S.D. Modification of Coal by Subcritical Steam: Pyrolysis and Extraction Yields // *Energy & Fuels*. – 1987. – V. 1. – N 1. – P. 84-88. DOI: 10.1021/ef00001a016.
28. Brandes S.D., Graff R.A., Gorbaty M.L., Siskin M. Modification of Coal by Subcritical Steam: An Examination of Modified Illinois No. 6 Coal // *Energy & Fuels*. – 1989. – V. 3. – N 4. – P. 494-498. DOI: 10.1021/ef00016a012.
29. Ivanenko O., Graff R.A., Balogh-Nair V., Brathwaite C. Improvement of Coal Direct Liquefaction by Steam Pretreatment // *Energy & Fuels*. – 1997. – V. 11. – N 1. – P. 206-212. DOI: 10.1021/ef960088v.
30. Inoue T., Okuma O., Masuda K., Motoharu Y., Miura K. Hydrothermal Treatment of Brown Coal To Improve the Space Time Yield of a Direct Liquefaction Reactor // *Energy & Fuels*. – 2012. – V. 26. – N 4. – P. 2198-2203. DOI: 10.1021/ef300095s.
31. Li H., Wu Sh., Wu Y., Wang H., Zhang Zh., Huang Sh., Gao J. Effects of Hydrothermal Treatment on Physico-Chemical Structures and Liquefaction Behaviors of Lignite // *Fuel*. – 2020. – V. 263. – Article 116636. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.116636.
32. Liu S., Zhao H., Fan T., Zhou J., Liu X., Li Y., Zhao G., Wang Y., Zeng M. Investigation on Chemical Structure and Hydrocarbon Generation Potential of Lignite in the Different Pretreatment Process // *Fuel*. – 2021. – V. 291. – Article 120205. DOI: 10.1016/j.fuel.2021.120205.
33. Beasley T.M., W. Curtis C.W., Hool J.N. Enhancement of Low-Severity Coal Liquefaction by Mild Acidic Pretreatment and Cyclic Olefins // *Energy & Fuels*. – 1996. – V. 10. – N 1. – P. 209-215. DOI: 10.1021/ef950093j.
34. Shams K., Miller R.L., Baldwin R.M. Enhancing Low Severity Coal Liquefaction Reactivity Using Mild Chemical Pretreatment // *Fuel*. – 1992. – V. 71. – N 9. – P. 1015-1023. DOI: 10.1016/0016-2361(92)90109-2.
35. 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.
36. Cronauer D.C., Ruberto R.G., Silver R.S., Jenkins R.G., Ismail I.M.K., Schlyer D. Liquefaction of Partially Dried and Oxidized Coals: 1. Coal Drying and Oxidation // *Fuel*. – 1983. – V. 62. – N 10. – P. 1116-1123. DOI: 10.1016/0016-2361(83)90050-9.
37. Cronauer D.C., Ruberto R.G., Jenkins R.G., Davis A., Painter P.C., Hoover D.S., Starsinic M.E., Schlyer D. Liquefaction of Partially Dried and Oxidized Coals: 2. Coal Characteristics // *Fuel*. – 1983. – V. 62. – N 10. – P. 1124-1132. DOI: 10.1016/0016-2361(83)90051-0.
38. Cronauer D.C., Ruberto R.G., Silver R.S., Jenkins R.G., Davis A., Hoover D.S.. Liquefaction of Partially Dried and Oxidized Coals: 3. Liquefaction Results // *Fuel*. – 1984. – V. 63. – N 1. – P. 71-77. DOI: 10.1016/0016-2361(84)90258-8.

39. Wachowska H., Pawlak W. Effect of Coal Oxidation on Molecular Weight of Low-Temperature Tar // *Fuel*. – 1977. – V. 56. – N 3. – P. 342-343. DOI: 10.1016/0016-2361(77)90020-5.
40. Furimsky E., MacPhee J.A., Vancea L., Ciavaglia I., Nandi B.N. Effect of Oxidation on the Chemical Nature and Distribution of Low-Temperature Pyrolysis Products from Bituminous Coal // *Fuel*. – 1983. – V. 62. – N 4. – P. 395-400. DOI: 10.1016/0016-2361(83)90001-7.
41. Liotta R., Brons G., Isaacs J. Oxidative Weathering of Illinois No.6 Coal // *Fuel*. – 1983. – V. 62. – N 7. – P. 781-791. DOI: 10.1016/0016-2361(83)90028-5.
42. Swann P.D., Evans D.G. Low-Temperature Oxidation of Brown Coal. 3. Reaction with Molecular Oxygen at Temperatures Close to Ambient // *Fuel*. – 1979. – V. 58. – N 4. – P. 276-280. DOI: 10.1016/0016-2361(79)90136-4.
43. 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.
44. Lalvani S.B., Rajagopal P., Koropchak J.A., Chavez C., B. Akash B. Muchmore C.B. Electrolytic Pretreatment of Coal for Enhanced Liquefaction // *Fuel Process. Technol.* – 1992. – V. 31. – N 3. – P. 221-232. DOI: 10.1016/0378-3820(92)90021-H.
45. Patrakov Yu.F., Fedyaeva O.N., Semenova S.A., Fedorova N.I., Gorbunova L.V. Influence of Ozone Treatment on Change of Structural-Chemical Parameters of Coal Vitrinites and Their Reactivity during the Thermal Liquefaction Process // *Fuel*. – 2006. – V. 85. – N 9. – P. 1264-1272. DOI: 10.1016/j.fuel.2005.11.005.
46. Sasaki M., Kotanigawa T., Yoshida T. Liquefaction Reactivity of Methylated Illinois No. 6 Coal // *Energy & Fuels*. – 2000. – V. 14. – N 1. – P. 76-82. DOI: 10.1021/ef9800314.
47. Baldwin R.M., Kennar D.R., Nguanprasert O., Miller R.L. Liquefaction Reactivity Enhancement of Coal by Mild Alkylation and Solvent Swelling Techniques // *Fuel*. – 1991. – V. 70. – N 3. – P. 429-433. DOI: 10.1016/0016-2361(91)90134-V.
48. Kuznetsov P.N., Bimer J., Piotr D. Salbut P.D., Sukhova G.I., Korniyets E.D., Djéga-Mariadassou G., Brodzki D., Sayag C., Gruber R. Chemical Alteration of Coals and Their Reactivity with Tetralin and Methanol under Liquefaction Conditions // *Fuel*. – 1994. – V. 73. – N 6. – P. 901-906. DOI: 10.1016/0016-2361(94)90285-2.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

© 2021 Авторы. Издательство Кузбасского государственного технического университета имени Т.Ф. Горбачева. Эта статья доступна по лицензии Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

DOI: 10.26730/1999-4125-2021-5-64-81

UDS (66.092.094.25.097+66.061):552.57

CATALYTIC LIQUEFACTION OF COALS – A PROMISING WAY TO PRODUCE MOTOR FUELS AND VALUABLE CHEMICAL COMPOUNDS

Part 4. Factors Influencing the Processes of Coal Liquefaction: Process Conditions and Coal Pretreatments

Petrov Ivan Y.¹,

C. Sc. in Chemistry, Research Scientist, e-mail: ipetrov@kemcity.ru

Osipov Alexei V.²,

undergraduate, osipov.alexei1999@gmail.com

Bogomolov Alexander R.^{2,3},

Dr. Sc. in Engineering, Professor, Head of the Department, Leading Research Scientist,

barom@kuzstu.ru

¹Institute of Coal Chemistry & Chemical Materials Science, Federal Research Center of Coal & Coal Chemistry, SB RAS, 18 Sovietsky Ave., Kemerovo 650000, Russian Federation

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

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



Article info

Received:
03 September 2021

Revised:
30 September 2021

Accepted:
25 October 2021

Keywords: coal liquefaction processes, temperature, pressure, preliminary coal treatment, conversion, liquefaction products

Abstract.

The article discusses a role of the main technological parameters (temperature, pressure, duration of the experiment) in the direct coal liquefaction processes. With an increase in the reaction temperature, the degree of bond destructions in coal structure increases, which leads to "depolymerization" of coal macrostructure, an increase in the yield of liquefaction products and a decrease in their viscosity due to a decrease in the average molecular size of the detached coal components. An increase in the reaction time, like an increase in temperature, usually facilitates a rise in coal conversion, but with a long duration of the liquefaction process (especially at high temperatures), the decreases of coal conversion and yields of liquid products are observed, as well as deterioration in the resulting "coal liquids" quality (due to the increased contribution of regressive reactions) may occur. The dependence of coal liquefaction characteristics on hydrogen pressure in the reactive system is more complex and is largely determined by petrographic and chemical composition of coal, as well as its origin. Effects of various methods of coals pretreatment (drying or heat treatment in the presence of solvents, oxidation, alkylation, treatment with various reagents) on the characteristics of coal liquefaction processes are considered.

For citation Petrov I.Y., Osipov A.V., Bogomolov A.R. Catalytic liquefaction of coals - a promising way to produce motor fuels and valuable chemical compounds. Part 4. Factors Influencing the Processes of Coal Liquefaction: Process Conditions and Coal Pretreatments. Bulletin of the Kuzbass State Technical University, 2021, no.5 (147), pp. 64-81. DOI: 10.26730/1999-4125-2021-5-64-81

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. Part 3. Factors Influencing the Processes of Coal Liquefaction: Coal Rank and Coal Composition // Vestnik of Kuzbass State Technical University. – 2021. – N 3 (145). – P. 58-73. (rus). DOI: 10.26730/1999-4125-2021-3-58-73.
2. 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. – V. 5. – N 1. – P. 17-24.
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. Narain N.K. Effect of Temperature, Coal, Donor Solvent, and Hydrogen on Short Contact Time Liquefaction Yields // Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. – 1985. – V. 24. – N 4. – P. 641-644. DOI: 10.1021/i300020a027.
5. Huang L., Schobert H.H. Comparison of Temperature Conditions in Direct Liquefaction of Selected Low-Rank Coals // Energy & Fuels. – 2005. – V. 19. – N 1. – P. 200-207. DOI: 10.1021/ef0301710.
6. Lin X., Yin J., Ding X., Wang Y., Xu Zh. Study on the Transformation Characteristic of Heteroatoms during Liquefaction of Naomaohu Coal // J. Fuel Chem. Technol. – 2021. – V. 49. – N 5. – P. 656-663. DOI: 10.1016/S1872-5813(21)60059-2.
7. Song C., Ma X. New Design Approaches to Ultra-Clean Diesel Fuels by Deep Desulfurization and Deep Aromatization // Appl. Catal. B. – 2003. – V. 41. – NN 1-2. – P. 207-238. DOI: 10.1016/S0926-3373(02)00212-6.
8. Mochida I., Sakanishi K. Catalysis in Coal Liquefaction // Adv. Catal. – 1994. – V. 40. – P. 39-85. DOI: 10.1016/S0360-0564(08)60656-2.
9. Mochida I., Sakanishi K. Catalysts for Coal Conversion of the Next Generation // Fuel. – 2000. – V. 79. – NN 3-4. – P. 221-228. DOI: 10.1016/S0016-2361(99)00155-6.
10. Kazakov M.O., Dik P.P., Klimov O.V., Cherepanova S.V., Chesalov Yu.A., Noskov A.S. Influence of the Conditions of Hydrogenation Treatment of Black Oil on the Yield and Properties of the Products Obtained // Russ. J. Appl. Chem. – 2016. – V. 89. – N 2. – P. 254-262 (Engl. Transl.). DOI: 10.1134/S1070427216020154.
11. Durie R.A. The Characteristics of Australian Coals and Their Applications in Coal Liquefaction // Coal Liquefaction Fundamentals (ACS Symposium Series. N 139. Ed. by D.D. Whitehurst). – American Chemical Society: Washington, DC, 1980. – P. 52-73.

12. Rahman M., Adesanwo T., Gupta R., de Klerk A. Effect of Direct Coal Liquefaction Conditions on Coal Liquid Quality // *Energy & Fuels*. – 2015. – V. 29. – N 6. – P. 3649-3657. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.5b00566.
13. Huang H., Wang K., Wang S., 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.
14. Huang H., Wang K., Wang S., Klein M.T., Calkins W.H. Studies of Coal Liquefaction at Very Short Reactions Times. 2. // *Energy Fuels*. – 1998. – V. 12. – N 1. – P. 95-101. DOI: 10.1021/ef970073c.
15. McMillen D.F., Malhotra R. Hydrogen Transfer in the Formation and Destruction of Retrograde Products in Coal Conversion // *J. Phys. Chem. A*. – 2006. – V. 110. – N 21. – P. 6757-6770. DOI: 10.1021/jp056287+.
16. Kazakov M.O., Dik P.P., Klimov O.V., Shaverina A.V., Pereyma V.Y., Noskov A.S. Influence of Temperature on the Hydrogenation of Oil Shale from the Kashir Deposit // *Solid Fuel Chemistry*. – 2018. – V. 52. – N 1. – P. 26-29 (Engl. Transl.). DOI: 10.3103/S0361521918010044.
17. 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.
18. Miknis F.P., Netzel D.A., Turner T.F., Wallace J.C., Butcher C.H. Effect of Different Drying Methods on Coal Structure and Reactivity Toward Liquefaction // *Energy & Fuels*. – 1996. – V. 10. – N 3. – P. 631-640. DOI: 10.1021/ef950257w.
19. Okuma S., Mae K., Hirano T., Nakako Y. Heat Transfer Characteristics of Brown Coal-Solvent Slurry in a Dewatering Process // *Fuel Process. Technol.* – 1989. – V. 23. – N 2. – P. 117-132. DOI: 10.1016/0378-3820(89)90072-6.
20. Nishioka M., Laird W., Bendale P.G., Zeli R.A. New Direction to Preconversion Processing for Coal Liquefaction // *Energy & Fuels*. – 1994. – V. 8. – N 3. – P. 643-648. DOI: 10.1021/ef00045a020.
21. Nishioka M. Effect of Peroxides during Pretreatment for Coal Liquefaction // *Energy & Fuels*. – 2003. – V. 17. – N 2. – P. 506-507. DOI: 10.1021/ef020121f.
22. Hou R., Bai Z., Hao P., Dai X., Xua J., Zheng H., Guo Zh., Kong L., Jin Bai J., Li W. Effects of Temperature and Solvents on Structure Variation of Yunnan Lignite in Preheating Stage of Direct Liquefaction // *Fuel*. – 2019. – V. 239. – P. 917-925. DOI: 10.1016/j.fuel.2018.11.075.
23. Hao P., Bai Z.-Q., Zhao Zh.-T., Yand J.-C., Li X., Guo Zh.-X., Xu J.-L., Bai J., Li W. Study on the Preheating Stage of Low Rank Coals Liquefaction: Product Distribution, Chemical Structural Change of Coal and Hydrogen Transfer // *Fuel Process. Technol.* – 2017. – V. 159. – P. 153-159. DOI: 10.1016/j.fuproc.2017.01.028.
24. Yan J., Bai Z., Hao P., Jin Bai, Li W. Comparative Study of Low-Temperature Pyrolysis and Solvent Treatment on Upgrading and Hydro-Liquefaction of Brown Coal // *Fuel*. – 2017. – V. 199. – P. 598-605. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.03.029.
25. Robbins G.A., Winschel R.A., Amos C.L., Burke F.P. Agglomeration of Low-Rank Coal as a Pretreatment for Direct Coal Liquefaction // *Fuel*. – 1992. – V. 71. – N 9. – P. 1039-1046. DOI: 10.1016/0016-2361(92)90112-2.
26. 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.
27. Graff R.A., Brandes S.D. Modification of Coal by Subcritical Steam: Pyrolysis and Extraction Yields // *Energy & Fuels*. – 1987. – V. 1. – N 1. – P. 84-88. DOI: 10.1021/ef00001a016.
28. Brandes S.D., Graff R.A., Gorbaty M.L., Siskin M. Modification of Coal by Subcritical Steam: An Examination of Modified Illinois No. 6 Coal // *Energy & Fuels*. – 1989. – V. 3. – N 4. – P. 494-498. DOI: 10.1021/ef00016a012.
29. Ivanenko O., Graff R.A., Balogh-Nair V., Brathwaite C. Improvement of Coal Direct Liquefaction by Steam Pretreatment // *Energy & Fuels*. – 1997. – V. 11. – N 1. – P. 206-212. DOI: 10.1021/ef960088v.
30. Inoue T., Okuma O., Masuda K., Motoharu Y., Miura K. Hydrothermal Treatment of Brown Coal To Improve the Space Time Yield of a Direct Liquefaction Reactor // *Energy & Fuels*. – 2012. – V. 26. – N 4. – P. 2198-2203. DOI: 10.1021/ef300095s.
31. Li H., Wu Sh., Wu Y., Wang H., Zhang Zh., Huang Sh., Gao J. Effects of Hydrothermal Treatment on Physico-Chemical Structures and Liquefaction Behaviors of Lignite // *Fuel*. – 2020. – V. 263. – Article 116636. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.116636.
32. Liu S., Zhao H., Fan T., Zhou J., Liu X., Li Y., Zhao G., Wang Y., Zeng M. Investigation on Chemical Structure and Hydrocarbon Generation Potential of Lignite in the Different Pretreatment Process // *Fuel*. – 2021. – V. 291. – Article 120205. DOI: 10.1016/j.fuel.2021.120205.
33. Beasley T.M., W. Curtis C.W., Hool J.N. Enhancement of Low-Severity Coal Liquefaction by Mild Acidic Pretreatment and Cyclic Olefins // *Energy & Fuels*. – 1996. – V. 10. – N 1. – P. 209-215. DOI: 10.1021/ef950093j.
34. Shams K., Miller R.L., Baldwin R.M. Enhancing Low Severity Coal Liquefaction Reactivity Using Mild Chemical Pretreatment // *Fuel*. – 1992. – V. 71. – N 9. – P. 1015-1023. DOI: 10.1016/0016-2361(92)90109-2.
35. 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.
36. Cronauer D.C., Ruberto R.G., Silver R.S., Jenkins R.G., Ismail I.M.K., Schlyer D. Liquefaction of Partially Dried

and Oxidized Coals: 1. Coal Drying and Oxidation // *Fuel*. – 1983. – V. 62. – N 10. – P. 1116-1123. DOI: 10.1016/0016-2361(83)90050-9.

37. Cronauer D.C., Ruberto R.G., Jenkins R.G., Davis A., Painter P.C., Hoover D.S., Starsinic M.E., Schlyer D. Liquefaction of Partially Dried and Oxidized Coals: 2. Coal Characteristics // *Fuel*. – 1983. – V. 62. – N 10. – P. 1124-1132. DOI: 10.1016/0016-2361(83)90051-0.

38. Cronauer D.C., Ruberto R.G., Silver R.S., Jenkins R.G., Davis A., Hoover D.S. Liquefaction of Partially Dried and Oxidized Coals: 3. Liquefaction Results // *Fuel*. – 1984. – V. 63. – N 1. – P. 71-77. DOI: 10.1016/0016-2361(84)90258-8.

39. Wachowska H., Pawlak W. Effect of Coal Oxidation on Molecular Weight of Low-Temperature Tar // *Fuel*. – 1977. – V. 56. – N 3. – P. 342-343. DOI: 10.1016/0016-2361(77)90020-5.

40. Furimsky E., MacPhee J.A., Vancea L., Ciavaglia I., Nandi B.N. Effect of Oxidation on the Chemical Nature and Distribution of Low-Temperature Pyrolysis Products from Bituminous Coal // *Fuel*. – 1983. – V. 62. – N 4. – P. 395-400. DOI: 10.1016/0016-2361(83)90001-7.

41. Liotta R., Brons G., Isaacs J. Oxidative Weathering of Illinois No.6 Coal // *Fuel*. – 1983. – V. 62. – N 7. – P. 781-791. DOI: 10.1016/0016-2361(83)90028-5.

42. Swann P.D., Evans D.G. Low-Temperature Oxidation of Brown Coal. 3. Reaction with Molecular Oxygen at Temperatures Close to Ambient // *Fuel*. – 1979. – V. 58. – N 4. – P. 276-280. DOI: 10.1016/0016-2361(79)90136-4.

43. 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.

44. Lalvani S.B., Rajagopal P., Koropchak J.A., Chavez C., B. Akash B. Muchmore C.B. Electrolytic Pretreatment of Coal for Enhanced Liquefaction // *Fuel Process. Technol.* – 1992. – V. 31. – N 3. – P. 221-232. DOI: 10.1016/0378-3820(92)90021-H.

45. Patrakov Yu.F., Fedyaeva O.N., Semenova S.A., Fedorova N.I., Gorbunova L.V. Influence of Ozone Treatment on Change of Structural-Chemical Parameters of Coal Vitrinites and Their Reactivity during the Thermal Liquefaction Process // *Fuel*. – 2006. – V. 85. – N 9. – P. 1264-1272. DOI: 10.1016/j.fuel.2005.11.005.

46. Sasaki M., Kotanigawa T., Yoshida T. Liquefaction Reactivity of Methylated Illinois No. 6 Coal // *Energy & Fuels*. – 2000. – V. 14. – N 1. – P. 76-82. DOI: 10.1021/ef9800314.

47. Baldwin R.M., Kennar D.R., Nguanprasert O., Miller R.L. Liquefaction Reactivity Enhancement of Coal by Mild Alkylation and Solvent Swelling Techniques // *Fuel*. – 1991. – V. 70. – N 3. – P. 429-433. DOI: 10.1016/0016-2361(91)90134-V.

48. Kuznetsov P.N., Bimer J., Piotr D. Salbut P.D., Sukhova G.I., Korniyets E.D., Djéga-Mariadassou G., Brodzki D., Sayag C., Gruber R. Chemical Alteration of Coals and Their Reactivity with Tetralin and Methanol under Liquefaction Conditions // *Fuel*. – 1994. – V. 73. – N 6. – P. 901-906. DOI: 10.1016/0016-2361(94)90285-2.

Conflicts of Interest

The authors declare no conflict of interest.

© 2021 The Authors. Published by T. F. Gorbachev Kuzbass State Technical University. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).