

УДК 662.74:622.74:552

Новые способы получения жидких углеводородов из бурых углей с применением активационных воздействий и железосодержащих катализаторов

П. Н. КУЗНЕЦОВ, Л. И. КУЗНЕЦОВА, С. М. КОЛЕСНИКОВА

*Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН,
ул. К. Маркса, 42, Красноярск 660049 (Россия)**E-mail: kpn@icct.ru*

Аннотация

Представлены результаты исследований особенностей состава бурых углей сибирских месторождений и основных факторов, определяющих их структурные свойства. Рассмотрены способы стимулирования деструктивных реакций гидрогенизации в жидкие углеводороды путем предварительных активационных обработок и применения катализаторов. Исследования проводили с различными углями Канско-Ачинского и Ленского бассейнов, для сравнения использовали данные о буром угле крупного месторождения Яллоурн (Австралия). Установлены общие закономерные изменения их структурных свойств и особенности взаимодействия с растворителями в зависимости от содержания ионообменных катионов, среди которых преобладают катионы кальция, играющие роль ионных шпиков в структуре. Показано, что декатионирование разбавленными растворами HCl, механохимическая обработка и облучение ускоренными электронами в оптимальных условиях позволяют повысить активность при взаимодействии с растворителями и реакционную способность при гидрогенизационной деструкции в жидкие углеводороды.

Приведены результаты изучения влияния условий механохимической обработки железорудных концентратов на их фазовый состав и параметры тонкой кристаллической структуры. Разработаны условия приготовления на их основе дисперсных активных катализаторов гидрогенизации, обеспечивающих глубокое разложение органической массы бурых углей в жидкие углеводороды. Определен индивидуальный и групповой состав полученных светлых углеводородных фракций угольных гидрогенизатов. Данные сопоставлены с составом соответствующих фракций нефтей основных перспективных месторождений Восточной Сибири. Обоснована пригодность жидких угольных гидрогенизатов для получения синтетических моторных топлив, других нефтепродуктов и их использования в качестве нефтехимического сырья.

Ключевые слова: уголь бурый, структура, переработка, гидрогенизация, активация, катализаторы, жидкие углеводороды, моторные топлива

ВВЕДЕНИЕ

Учитывая резкие скачки цен на нефть, которые произошли за последние годы, и тот факт, что ее добыча вышла на максимум, во многих развитых и развивающихся странах приступили к практическому осуществлению новых энергетических стратегий по диверсификации энергоносителей [1, 2]. При этом определяющее значение придается национальной энергетической безопасности, а не только экономической эффективности производства. Стратегии Китая, США, Индии, ЮАР и других стран, обладающих большими запасами углей, базируются на создании углеперерабатывающих предприятий. Динамичное развитие углехимическая отрасль

получает в Китае, где существует крупномасштабное производство метанола из угля. В 2008 г. здесь был введен в эксплуатацию первый в мире промышленный завод по гидрогенизации угля, ведется строительство еще ряда предприятий по получению синтетических жидких топлив и химических веществ из углей различными методами.

Россия обладает огромными запасами ископаемых углей, которые составляют около 19 % от мировых (второе место в мире после США) [3]. Их распределение неравномерно: подавляющая часть запасов (около 80 %) сосредоточена в районах Сибири и Якутии. К наиболее изученным и промышленно освоенным относятся Кузнецкий бассейн с большими запасами каменного угля и уникальный

по запасам и добычным характеристикам Канско-Ачинский бассейн (КАБ), содержащий малозольные и низкосернистые бурые угли. Канско-Ачинский бассейн в Красноярском крае является самым крупным буроугольным бассейном мира с кондиционными ресурсами 442 млрд т, в том числе пригодными для открытых работ – 162,8 млрд т [4]. Огромные запасы углей сосредоточены в крупнейших в мире Тунгусском и Ленском бассейнах. В отличие от Кузнецкого бассейна и КАБ, Ленский и, в особенности, Тунгусский бассейны изучены крайне слабо, целенаправленные комплексные исследования состава и технологических свойств углей не проводились.

По добыче угля (329 млн т в 2008 г.) Россия занимает 5-е место в мире, что не соответствует потенциальным возможностям минерально-сырьевой базы угольной промышленности [5]. Степень обеспечения добычи угольными запасами, подготовленными к промышленному использованию, в среднем составляет 65 лет, а по отдельным предприятиям – до 100 лет. Для сравнения, в нефтяной и газовой отраслях обеспеченность запасами составляет в среднем около 10 лет. Уголь добывается в 26 регионах России, при этом на долю двух сибирских регионов (Кузнецкого и Канско-Ачинского) приходится почти 70 % всей добычи. Основное количество угля используется для энергетических целей, при этом его доля в структуре топливно-энергетического комплекса в последние годы составляет всего 15–17 %. В странах Западной Европы, не располагающих крупными запасами углей, этот показатель составляет 22 %, в США – 25 %, а среднемировой – 30 %.

В отличие от быстро дорожающего углеводородного сырья, в угольной отрасли России имеются существенные возможности снижения себестоимости угля, что служит важным аргументом в пользу увеличения его роли в экономике страны. Недавно принятая “Энергетическая стратегия России на период до 2030 г.” (ЭС-2030) [5] предусматривает расширение использования угля, в основном за счет развития добычи в Кузнецком бассейне и КАБ, получивших статус бассейнов федерального значения. Производственно-экономический потенциал разрезов КАБ оценивается как один из самых высоких в угледобывающей

отрасли. Объем добычи канско-ачинских углей к 2030 г. намечено увеличить в три раза (до 108–115 млн т).

Бурые угли КАБ отличаются высокой влажностью (до 30–35 %), хорошей реакционной способностью, но при хранении выветриваются и окисляются, что приводит к ухудшению их технологических свойств (уменьшению теплотворной способности, механической прочности с образованием большого количества мелочи). В силу этого они малопригодны для транспортировки на дальние расстояния и используются в качестве топлива вблизи мест добычи. Перспективы энергетического использования сдерживаются также повышенным содержанием в них оксида кальция, что требует применения специальных технологий сжигания. Сформулированные в ЭС-2030 задачи увеличения доли использования угля нацелены на развитие не только энергетики (технологий “чистого угля”), но и государственную поддержку работ по созданию процессов глубокой переработки. Широкое и эффективное использование богатых запасов бурых углей должно базироваться на принципах комплексной энерготехнологической переработки в продукты различного назначения с высокой добавленной стоимостью – транспортабельные и экологически безопасные газообразные и твердые топлива, жидкие углеводороды, углеродные материалы, ценные химические вещества и другие продукты [6, 7]. Для этого необходимо создание соответствующих прогрессивных технологий. Выполненные в России в 1980-х годах научные технологические работы [8] не были доведены до уровня промышленного внедрения и к настоящему времени во многом устарели.

Получение жидких углеводородов путем прямого ожижения углей – один из эффективных и универсальных методов их переработки. Возможность стимулировать этот процесс и управлять им открывает перспективы для масштабного производства различных топлив и других ценных органических продуктов. Однако создание конкурентоспособных технологий связано с необходимостью увеличения скорости и селективности гидрогенизационных процессов, уменьшения расхода водорода, снижения температуры и давления. Этого можно достичь на основе новых

знаний о строении угля, глубокого понимания его химических взаимодействий с растворителями, путем применения новых эффективных катализаторов, целенаправленного подхода к выбору угольного сырья и методов его активации.

В химическом отношении природный уголь представляет весьма сложное образование, включающее как органическую, так и минеральную составляющие. Органическую массу угля (ОМУ) можно рассматривать как природный шитый полимер неоднородного состава и нерегулярного пространственного строения [9]. Ее надмолекулярная организация является фундаментальным свойством, во многом определяющим реакционную способность при термохимическом превращении, которое протекает по механизму топохимической реакции, отличающейся локальным характером [10, 11]. В среде гидроароматических Н-донорных растворителей (тетралина) зона реакции деструкции бурого угля до низкомолекулярных продуктов локализована на внешней поверхности ассоциатов угольных макромолекул, в объеме ОМУ преобладают реакции конденсации. При “разрыхлении” структуры путем частичной деструкции шивок и межмолекулярной ассоциации молекулы Н-донора диффундируют в раскрытые поры, где стимулируют деструкцию, продвигая фронт реакции с поверхности в объем.

В настоящей работе приведены результаты исследований особенностей состава различных бурых углей сибирских месторождений, основных факторов, определяющих их структурные свойства; рассмотрены способы стимулирования деструктивных реакций гидрогенизации в жидкие продукты путем предварительных активационных обработок и применения дисперсных железосодержащих катализаторов.

ХАРАКТЕРИСТИКА СОСТАВА БУРЫХ УГЛЕЙ РАЗЛИЧНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Исследования проводили с бурыми углями Бородинского, Березовского и Абанского месторождений КАБ, ряда месторождений Ленского бассейна, а также (для сравнения) с углем месторождения Яллоурн (Австралия), состав которого существенно отличается от

состава сибирских углей [12]. Органическая масса использованных образцов углей имеет близкий элементный состав, за исключением австралийского угля со сравнительно низким содержанием углерода и высоким содержанием кислорода (28.8 % против 22–23 % для других углей). По данным функционального анализа и ИК-спектров, бурые угли КАБ и Кангаласского месторождения Ленского бассейна имеют близкий молекулярный состав, т. е. примерно одинаковое содержание основных функциональных групп и молекулярных фрагментов. В основе их строения лежат ароматические структуры с невысокой степенью конденсированности и большим количеством сравнительно коротких алкильных заместителей. По сравнению с углями сибирских месторождений уголь Яллоурн содержит больше (в 1.5–2 раза) карбоновых кислот, ароматические фрагменты отличаются меньшей степенью замещения, а заместители имеют более длинные углеводородные цепочки.

В исследованных образцах углей содержание зольных веществ варьировало в широком интервале. Австралийский уголь отличался низкой зольностью (всего 1.0 мас. %), в то время как для образцов углей КАБ зольность составляла от 3.5 до 9.2 %, а для некоторых образцов углей Ленского бассейна доходила до 34.3 %. В составе зольных веществ преобладали соединения кремния, алюминия, кальция, а также железа. Содержание магния во всех образцах (за исключением австралийского) в 4–5 раз меньше содержания кальция. В австралийском угле содержание этих элементов сопоставимы.

Для изучения влияния катионов металлов на свойства и строение ОМУ отдельные образцы подвергали декатионированию разбавленными водными растворами соляной кислоты. В результате обработки раствором 0.2 М HCl содержание минеральных веществ уменьшается в 2–3 раза. При этом достигается практически полное извлечение катионов магния, кальция и других щелочноземельных металлов. Степень извлечения железа варьирует от 50 до 93 %, а степень извлечения никеля не превышает 12 %. Соединения алюминия и кремния практически не извлекаются, что указывает на неионообменную форму их нахождения в углях, преимуществен-

но в виде дискретных минералов. Сравнительно легко переходят в раствор (на 95 % и более) катионы таких микроэлементов, как Y, Yb, Mn, Be. После обработки кислотой элементный состав органической массы и количество фенольных гидроксиллов изменяется незначительно, а концентрация карбоксильных групп возрастает почти пропорционально количеству извлеченных катионов (среди которых преобладают катионы кальция). Согласно полученным аналитическим данным функционального анализа и ИК-спектров, во всех образцах извлекаемые катионы металлов находятся преимущественно в составе органической массы в форме производных солей карбоновых кислот, практически отсутствуют феноляты металлов.

ХАРАКТЕРИСТИКА НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ БУРЫХ УГЛЕЙ

Физическая структура органической массы углей включает аморфные (неупорядоченные) и сравнительно упорядоченные участки, отличающиеся размером, плотностью упаковки, подвижностью фрагментов [13, 14]. Четкое представление о различных аспектах структуры важно для понимания взаимодействия углей с растворителями и реагентами, химических преобразований при термическом и термохимическом превращении.

Природные бурые угли

При дифракционном анализе углей на рентгенограммах наблюдается широкий рефлекс, обусловленный межмолекулярным упорядочением в органической массе. При компьютерной обработке этот рефлекс для всех изученных образцов разлагается на три составляющие – гауссианы. Согласно данным [13, 14], они отнесены к графитоподобной компоненте, состоящей из упакованных в пакеты ароматических кластеров, и двум периферийным малоупорядоченным γ -компонентам. В последних структурируются фрагменты преимущественно насыщенных циклических и нафтенароматических углеводородов (γ_1 -компонента) и парафиновых и кислородсодержащих соединений (γ_2 -компонента). Во всем ряду ис-

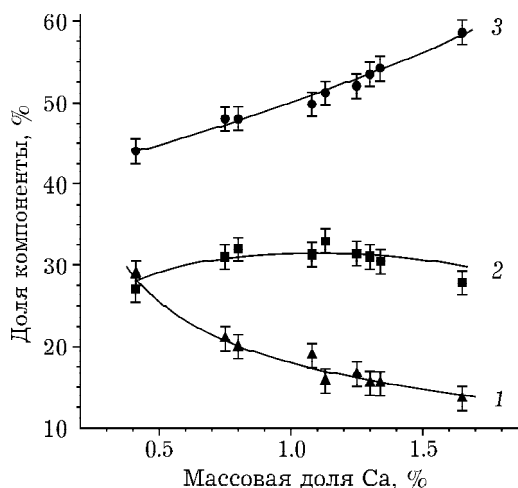


Рис. 1. Доля рентгенографических компонент в различных образцах бурых углей в зависимости от массовой доли Ca: 1 – γ_2 -компонента, 2 – графитоподобная компонента, 3 – γ_1 -компонента.

следованных образцов установлено закономерное изменение в соотношении указанных рентгеноструктурных составляющих в зависимости от содержания в них Ca: с увеличением содержания кальция возрастает доля γ_1 -компоненты (от 44 до 59 %) и уменьшается доля наименее упорядоченной γ_2 -компоненты (от 30 до 14 %) (рис. 1). Доля упорядоченной графитоподобной компоненты изменяется в сравнительно небольшом интервале (от 26 до 33 %).

Угли обладают некоторой пористостью, включающей как открытые, так и замкнутые поры. По данным, полученным методом ртутной порометрии [12], распределение объема пор по размерам в образцах бурых углей имеет бимодальный характер с максимумами для мезопор с радиусами 10–20 нм и для макропор с радиусом 700–800 нм. Различия проявляются в соотношении объемов мезо- и макропор.

Особенности микропористой структуры углей и их взаимодействий с растворителями изучали по данным набухания в различных растворителях с близкими химическими свойствами и разным размером молекул. Установлено, что лишь малые молекулы метанола и этанола способны легко проникать в объем ОМУ и разрушать межмолекулярную ассоциацию посредством водородных связей [10]. По способности взаимодействовать с метанолом и этанолом все образцы углей КАБ проявляют определенную однородность, равновесные величины коэффициентов набухания в этано-

ле варьируют в пределах 1.60 ± 0.04 . Со спиртами с большим числом атомов углерода и с объемными циклическими молекулами тетрагидрофурана (ТГФ) взаимодействие строго специфично и связано, как установлено в работах [15–17], с содержанием в угле кальция. Так, с увеличением его массовой доли от 0.41 до 2.10% равновесные коэффициенты набухания в ТГФ ($Q_{\text{ТГФ}}$) уменьшаются от 2.01 до 1.41, что отражает увеличение количества сшивок в структуре. Пиридин среди использованных растворителей наиболее эффективно взаимодействует с бурым углем. Однако его метилированный аналог (4-метилпиридин) малоактивен из-за стерических ограничений, создаваемых метильным заместителем. Бензилпиридин и тетралин с большими размерами молекул слабо взаимодействуют с углем даже при повышении температуры до 250 °С.

Влияние предварительных обработок на свойства надмолекулярной структуры бурых углей

Декатионирование угля приводит к значительному увеличению скорости и степени набухания в алифатических спиртах с большими размерами молекул и в 4-метилпиридине. Молекулы бензилпиридина и тетралина при комнатной температуре испытывают стерические ограничения, которые преимущественно снимаются при повышении температуры до 250 °С. Значительно возрастают скорости и степени набухания в ТГФ. Во всем ряду изученных исходных и декатионированных образцов обнаружена общая корреляционная связь равновесной величины $Q_{\text{ТГФ}}$ с содержанием Са (рис. 2), которая описывается уравнением регрессии с коэффициентом детерминации $R^2 = 0.88$:

$$Q_{\text{ТГФ}} = 2.41 - 0.78C_{\text{Са}} + 0.18C_{\text{Са}}^2 \quad (1)$$

Полученная зависимость указывает на то, что процесс набухания контролируется металл-карбоксилатными сшивками.

Основываясь на приближениях, развитых для регулярных полимеров [18, 19], изучены кинетические закономерности набухания различных бурых углей, особенности механизмов транспорта молекул растворителей в органической массе, отражающих свойства над-

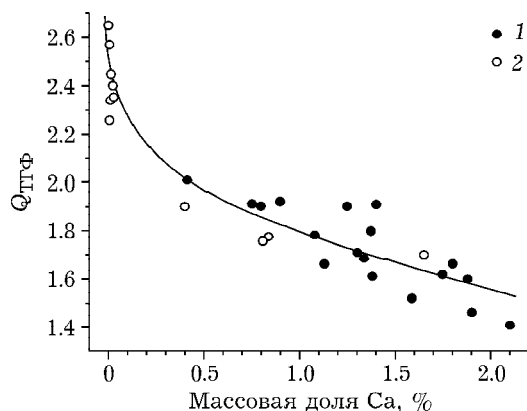


Рис. 2. Зависимость коэффициента набухания $Q_{\text{ТГФ}}$ от массовой доли Са в природных (1) и обработанных HCl бурых углях (2).

молекулярной структуры. Для регулярных полимеров рассматриваются два основных механизма, различающихся природой лимитирующих стадий проникновения молекул растворителя в объем полимера. По первому механизму транспорт в полимере (как и в любом пористом теле) контролируется физической диффузией в соответствии с законом Фика (транспорт типа I). Альтернативный механизм (релаксационный, или “дырочный”) включает быструю стадию физической диффузии, проникновение молекул в объем полимера осуществляется по “дыркам”, образующимся в результате релаксационных колебаний цепей макромолекул. Для распознавания механизмов удобно использовать нормализованную форму кинетического уравнения следующего вида [18]:

$$(Q_t - 1)/(Q_{\text{eq}} - 1) = kt^n \quad (2)$$

где Q_t — коэффициент набухания в момент времени t ; Q_{eq} — равновесное значение коэффициента набухания; k — константа скорости; n — степенной показатель, величина которого отражает механизм транспорта. Если транспорт молекул осуществляется по “дыркам”, то $n = 0.85-1.0$; при лимитировании физической диффузией, описываемой законом Фика, $n = 0.45-0.50$.

Исследования с исходными и декатионированными образцами бурых углей различных месторождений показали, что экспериментально найденные значения кинетического степенного показателя n варьируют в широком диапазоне (от 0.18 до 0.90) и зависят от содержания Са в угле (рис. 3). Для исход-

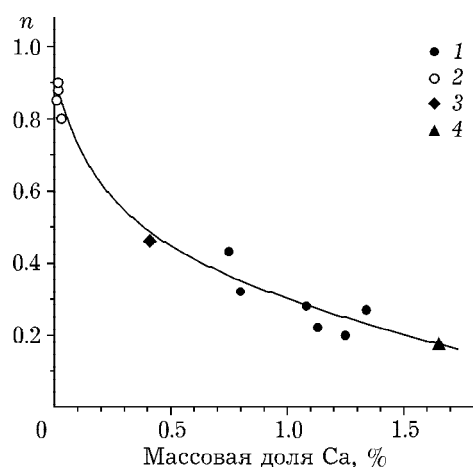


Рис. 3. Зависимость степенного показателя n от массовой доли Са в бурых углях: 1 – природные бородинские, 2 – то же, обработанные HCl, 3 – австралийский, 4 – кангаласский.

ных образцов с невысоким содержанием Са (0.41–0.75 %) $n = 0.43–0.46$, что соответствует значениям, характерным для процесса, лимитируемого “фииковской” диффузией, т. е. скорость набухания в этих углях определяется эффективным коэффициентом диффузии. Для углей с более высоким содержанием Са получены аномально низкие значения n (от 0.18 до 0.30), которые не согласуются с рассмотренными моделями. Высказано предположение, что наблюдаемая особенность кинетики набухания высококальциевых углей может быть связана с “псевдофииковским” типом диффузии, обусловленным плотно сшитым тонкопористым аморфно-кристаллическим строением органической массы. В этом случае эффективный коэффициент диффузии зависит от размера и конфигурации пор и по мере проникновения в объем частиц может уменьшаться из-за стерических ограничений, вынуждающих обходить кристаллические участки и диффундировать по аморфной массе с высокой плотностью металл-карбоксилатных сшивок.

Кинетика набухания отличается для декатионированных углей, в которых прочные ионные металл-карбоксилатные сшивки замещены на межмолекулярную ассоциацию посредством водородных связей между карбоксылными группами. В этом случае резко увеличивается скорость набухания, степенной показатель $n = 0.8–0.9$, что характерно для релаксационной модели. Из этого следует, что

органическая масса декатионированных углей при взаимодействии с молекулами ТГФ в определенной степени приобретает эластичные свойства. Константа скорости набухания в этом случае имеет физический смысл константы релаксации, которая характеризует эластичность структуры, т. е. гибкость цепей.

Для активации бурых углей перспективно применение безреагентных методов высокоэнергетических воздействий, способных разрушать различные типы сшивок в органической массе. Среди них к эффективным и технологичным относятся механическая обработка в энергонапряженных мельницах [20] и ионизирующее облучение пучком ускоренных электронов [21–23]. Высокоэнергетическое ионизирующее излучение рассматривается как метод введения в вещество быстрых электронов, которые путем возбуждения и ионизации молекул могут инициировать радикальные и ион-радикальные реакции. Обычно для этих целей используют γ -лучи, α - и β -частицы, испускаемые при радиоактивном ядерном распаде. Однако их технологическое применение затруднительно ввиду их высокой проникающей способности. В этой связи значительные перспективы имеют электронные ускорители, открывающие новые возможности для ввода быстрых электронов в вещество без использования высокопроникающей радиации.

Облучение бурых углей ускоренными электронами осуществляли в Институте ядерной физики СО РАН на электронном ускорителе ЭЛВ-8, генерирующем электроны с энергией 1 МэВ. В результате совместных исследований [24–26] было установлено, что при прохождении ускоренных электронов через слой бурого угля инициируются радиационно-химические процессы деструкции, которые в зависимости от дозы сопровождаются выделением некоторого количества летучих веществ. При малых дозах (до 50 Мрад) и температуре до 60–70 °С их количество незначительно. При дозе 200 Мрад степень радиационной деструкции ОМУ в летучие продукты достигала 15.4 %. Среди углеводородных продуктов деструкции преобладал метан, в значительно меньшем количестве присутствовали другие углеводороды.

При исследовании физико-химических свойств облученных углей обнаружено, что

зависимость коэффициента набухания в ТГФ от дозы носит различный характер для областей малых и больших доз. При дозах до 50 Мрад преобладают процессы частичной деструкции сшивок (эфирных и карбоксилатных) между макромолекулами, что приводит к разрыхлению надмолекулярной структуры угля, увеличению его способности к взаимодействию с молекулами органических растворителей. При действии больших доз (более 50–100 Мрад) стимулируются процессы структурной упорядоченности и сшивания ОМУ, приводящие к постепенной потере способности к набуханию.

Механохимическую обработку углей проводили в мельнице-активаторе АГО-2 центробежно-планетарного типа со стальными герметичными и охлаждаемыми водой контейнерами. При обработке угля в течение 5–15 мин наблюдается частичное разрушение как слабых межмолекулярных взаимодействий в органической массе, так и прочных валентных связей, в том числе эфирных и карбоксилатных [27]. Это сопровождается резким возрастанием степени и скорости набухания в ТГФ и увеличением выхода растворимых веществ (битумов). Так, при экстракции смесью толуола со спиртом в аппарате Сокслета выход битумов из исходных образцов бурых углей КАБ составлял от 2 до 4 мас. %, а после механохимической обработки он вырос в несколько раз. Для кангаласского угля выход битумов увеличивался в 20 раз (до 16 %).

Таким образом, органическая масса природных бурых углей имеет плотно сшитую надмолекулярную структуру с преобладанием пор молекулярных размеров. Значительный вклад в ее формирование вносят ионные сшивки между карбоксилатными группами посредством поливалентных катионов (среди которых преобладают катионы кальция), обеспечивающих жесткость надмолекулярной структуры. По мере уменьшения содержания кальция происходит постепенный переход от структуры жесткоцепного полимера (природные угли) к структуре, содержащей подвижные фрагменты и в определенной степени обладающей эластичными свойствами (декаатионированные угли). Частичная деполимеризация ОМУ достигается также при механохимической обработке и облуче-

нии пучком ускоренных электронов в результате неселективной деструкции различных типов сшивок, в том числе металл-карбоксилатных. В углях с частично деполимеризованной структурой резко увеличивается скорость диффузии и доступность ее фрагментов для эффективного взаимодействия с растворителями с крупными молекулами.

Установленные закономерности изменения структурных свойств бурых углей под действием активационных обработок представляют существенный практический интерес для интенсификации процессов переработки. Достигнутые результаты по выходу битумных веществ при применении механохимического воздействия (до 16 мас. %) могут быть использованы для разработки способа получения горного воска (промышленно значимые выходы битумов составляют обычно 12–15 %).

СТИМУЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ГИДРОГЕНИЗАЦИОННОЙ ДЕСТРУКЦИИ БУРЫХ УГЛЕЙ ПУТЕМ ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫХ АКТИВАЦИОННЫХ ОБРАБОТОК

Способность к деструкции исходных и обработанных углей оценивали по данным автоклавных испытаний в процессах гидрогенизации в среде активного водорододонорного растворителя тетралина и экстракции в толуолсодержащих средах при сверхкритических параметрах.

Природные и ионообменные угли

При гидрогенизации в автоклаве в среде тетралина при 380 °С степень конверсии различных природных образцов бурых углей (Бородинского месторождения и Яллоурн) составляла от 50 до 76 %. Установлено, что степень превращения при гидрогенизации, как и при набухании в ТГФ, зависит от содержания Са (коэффициент корреляции $R = -0.91$), а это указывает на связь с надмолекулярной организацией. Наблюдаемые на рис. 4 некоторые отклонения от линейной зависимости, по-видимому, связаны с влиянием других неучтенных параметров структуры (в частности, с наличием других типов сшивок). На врезке (см. рис. 4) видно, что плотность корреляции возрастает (до $R = -0.98$ [17]) для

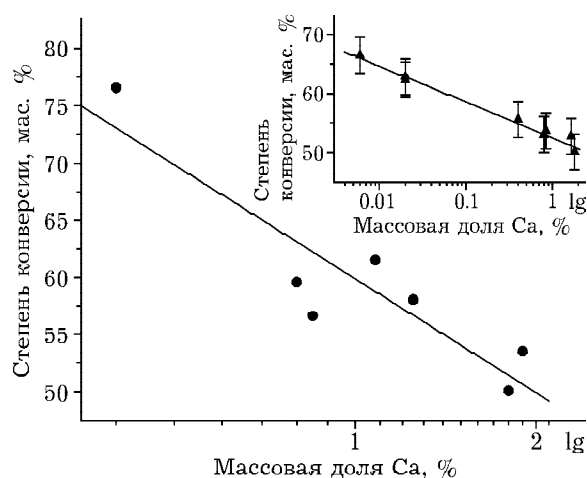


Рис. 4. Зависимость степени конверсии природных бурых углей от массовой доли Са. На врезке приведены данные для образцов угля, полученных из одного и того же исходного угля, который подвергали ступенчатой обработке растворами HCl с различной концентрацией [17].

регулярной серии ионообменных образцов, полученных из одного и того же исходного угля (путем обработки разбавленными растворами HCl) и различающихся лишь соотношением карбоксилатных групп и соответствующих свободных кислот в составе.

Механохимическая обработка углей

Активация угля механохимической обработкой в течение 10–15 мин приводит к увеличению степени конверсии при гидрогенизации на 15 %. В процессе сверхкритической экстракции толуолом при 400 °C она возрастала от 26–28 до 44–45 %, т. е. более чем в 1.5 раза (табл. 1). При добавлении к толуолу небольшого количества (15 %) донора водорода (тетралина) либо полярного соразтворителя (этанола) достигнуто достаточно глубокое разложение (до 61–

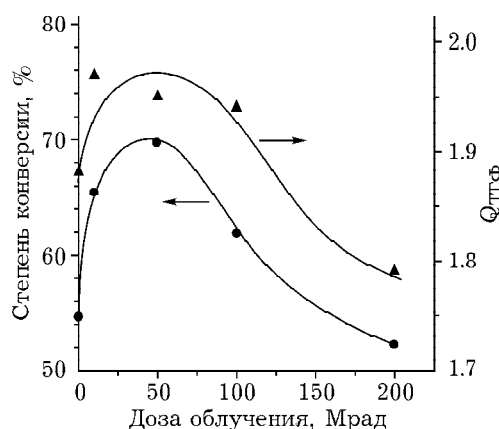


Рис. 5. Изменение коэффициента набухания в ТГФ и степени конверсии угля в процессе гидрогенизации в тетралине при температуре 380 °C в зависимости от дозы облучения.

88 %) без применения катализаторов и высокого давления водорода.

Действие пучка ускоренных электронов

Действие пучка ускоренных электронов в существенной степени зависело от условий облучения и величины дозы. Активность в процессе гидрогенизации при 380 °C, как и способность к набуханию, проходит через ярко выраженный максимум (рис. 5) при дозе 50 Мрад (что соответствует 125 ккал/кг, т. е. менее 3 % от теплосодержания угля). Действие электронного пучка усиливается при облучении в среде таких растворителей, как тетралин и этиловый спирт. Во всех случаях прирост конверсии происходит за счет жидких углеводородов практически без изменения выхода газообразных продуктов.

ТАБЛИЦА 1

Влияние механохимической активации (МХА) бурого угля на степень конверсии при экстракции в толуолсодержащих средах при сверхкритических параметрах (400 °C, начальное давление водорода 1 МПа)

Растворитель	Давление, МПа	Степень конверсии ОМУ, %	
		Без МХА	МХА
Толуол	8	26	44
Толуол*	16	28	45
Толуол + тетралин (15 %)	12	55	61
Толуол + этанол (15 %)	23	83	88

* Начальное давление водорода 5 МПа.

Были сопоставлены эффекты, достигаемые в результате активации угля различными способами химической и физической обработки. Использовали как селективные химические способы обработки, так и неселективные физические воздействия в энергонапряженной мельнице-активаторе и пучком ускоренных электронов. Химическая обработка направлена на модифицирование кислородсодержащих групп. С этой целью уголь подвергали декатионированию раствором 0.2 М HCl, метилированию диметилсульфатом для преобразования фенольных, карбоксилатных и карбоксильных групп в соответствующие простые и сложные метиловые эфиры [28], восстановлению алюмогидридом лития карбоновых кислот и карбоксилатов до соответствующих спиртов [29] и обработке этиловым спиртом [30], что приводит к набуханию и частичной лабильзации структуры без изменения состава угля.

Сравнительный анализ реакционной способности модифицированных угольных образцов проводили по данным гидрогенизации в среде тетралина при температуре 380 °С и начальном давлении водорода 5 МПа. Полученные значения по приросту конверсии обработанного угля по отношению к конверсии

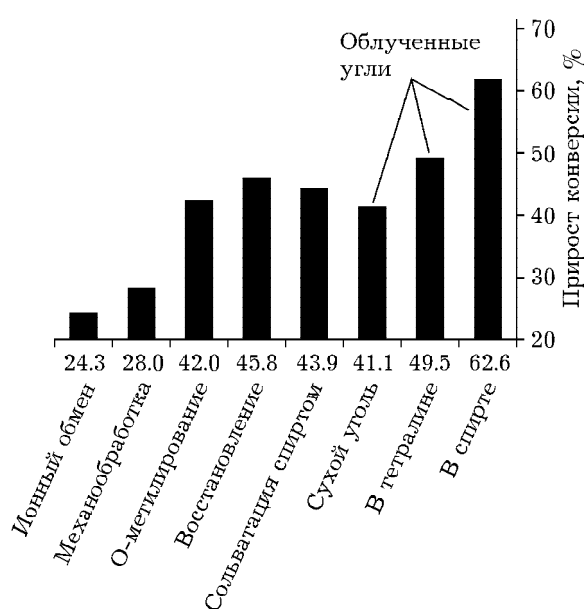


Рис. 6. Влияние различных предварительных активационных обработок бурого угля на прирост конверсии ОМУ.

исходного необработанного представлены на рис. 6. Видно, что все способы обработки повышают активность угля к деструкции. При этом облучение пучком ускоренных электронов в среде растворителей обеспечивает достижение наибольших значений степени конверсии. Так, выход жидких углеводородов при гидрогенизации угля, облученного в среде этанола, в указанных мягких условиях без катализатора составлял 79 %, что в 1.7 раза выше, чем для исходного угля.

ПРИМЕНЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ РУДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ ДЛЯ ГИДРОГЕНИЗАЦИОННОЙ ПЕРЕРАБОТКИ КАНСКО-АЧИНСКИХ БУРЫХ УГЛЕЙ

Применение катализаторов – универсальный и эффективный способ стимулирования реакций гидрогенизационной переработки углей. В течение длительного времени сохраняется устойчивый интерес к контактам на основе соединений железа [31–33]. Это связано с тем, что в процессах переработки углей потребляется большое количество катализаторов вследствие быстрой дезактивации различными ядами. Системы на основе соединений железа доступны, имеют относительно низкую стоимость, поэтому их можно использовать однократно без регенерации, утилизировать вместе с угольными остатками, что существенно упрощает технологическую схему процесса. Активная форма железосодержащих катализаторов в условиях гидрогенизации углей представлена, как правило, нестехиометрическим сульфидом железа (пирротинном).

В наших работах для приготовления катализаторов однократного применения использовали железосодержащие концентраты различных руд (пиритный, пирротинный, магнетитовый и гематитовый) и продуктов их переработки. В исходном состоянии они проявляют эффективность при гидрогенизации бурого угля в активном водорододонорном растворителе – тетралине [34–37]. При гидрогенизации в среде технических углеводородных смесей со слабыми водорододонорными свойствами их активность недостаточна ввиду низкой дисперсности [38–40].

Основной задачей исследований являлась разработка условий формирования высокодис-

персной каталитически активной фазы нестехиометрического пирротина и приготовления на этой основе эффективных катализаторов одноразового использования.

Разработка методов активации железорудных катализаторов гидрогенизации канско-ачинских бурых углей

Выполнены исследования влияния интенсивных импульсных механических воздействий на дисперсное состояние железосодержащих фаз, входящих в состав концентратов, и их химических превращений в зависимости от среды обработки, мощности механической нагрузки, а также основных закономерностей формирования нанодисперсного нестехиометрического сульфида железа при сульфидировании активированных предшественников элементной серой. Известно [41, 42], что при механохимической обработке в твердой частице инициируются несколько процессов: хрупкое дробление, накопление дефектов, аморфизация структуры, а также химические превращения с образованием новых фаз. В результате исследований, выполненных совместно с Институтом химии твердого тела и механохимии СО РАН [39, 43–45], установлено, что изменение условий активации позволяет регулировать направления превращений и свойства продуктов. После ме-

ханообработки образцов концентратов в течение 10–15 мин в мельнице-активаторе АГО-2 размер кристаллитов основных фаз уменьшается до 15–25 нм. В указанных условиях процесс сопровождается агломерированием образовавшихся малых кристаллитов в частицы с удельной поверхностью 5–7 м²/г. В присутствии воды стимулируется процесс хрупкого дробления, в результате чего удельная поверхность возрастает до 40–50 м²/г.

На примере серии образцов синтетического гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) с различным размером частиц (от 7 до ≥ 100 нм), полученных из осажденного гидроксидного предшественника, изучены особенности формирования дисперсной каталитически активной фазы пирротина при сульфидировании элементной серой. При температуре от 250 до 380 °С размер образующихся кристаллитов пирротина составлял от 42 до 65 нм в зависимости от дисперсности исходного оксидного предшественника (табл. 2). Предварительная механохимическая обработка оксида приводит к формированию более дисперсного пирротина с размером кристаллитов от 34 до 55 нм, а при нанесении на пористый углеродный носитель их размер уменьшается до 23–30 нм, независимо от дисперсности предшественника. Эффективность способа с нанесением определяется тем, что тем самым предотвращается агломерирование закрепленных на поверх-

ТАБЛИЦА 2

Влияние условий сульфидирования элементной серой синтетического гематита с разным размером кристаллитов на дисперсность образующегося пирротина

Образец	Размер кристаллитов $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, нм	Температура сульфидирования, °С	Размер кристаллитов, нм	
			Без МХА	МХА
<i>Сульфидирование порошка оксида железа</i>				
1	9	320	46	34
2	34	250	43	35
	34	320	42	40
	34	380	46	43
3	≥ 100	250	55	43
	≥ 100	320	55	46
	≥ 100	380	65	55
<i>Сульфидирование оксида железа, нанесенного на углеродный носитель</i>				
1	9	320	47	23
3	≥ 100	250	55	30
	≥ 100	380	60	23

ности носителя дисперсных активированных частиц. При этом важное значение, по-видимому, имеет также дефектность частиц оксидного предшественника, которая способствует взаимодействию с элементарной серой при низкой температуре и образованию нестехиометрического сульфида.

На основании этих результатов разработаны условия активации железорудных концентратов для приготовления дисперсных каталитически активных контактов. Активность определяли в процессе гидрогенизации бурого угля Березовского месторождения КАБ при температуре 430 °С, начальном давлении водорода 5 МПа в среде технических пастообразователей, в качестве которых в большинстве опытов использовали нефтяной мазут.

В табл. 3 приведены данные по величине конверсии угля в зависимости от способа приготовления. Видно, что без катализатора степень конверсии угля составляла 42,3 %. Введение оксидных и пиритных концентратов (1,2 % в расчете на пасту), предварительно подвергнутых механохимической активации, приводило к увеличению степени конверсии до 62–66 %. После их обработки совместно с элементарной серой степень конверсии возрастала до 84–88 %. Наиболее высокие значения (87–93 %) достигнуты при нанесении влажной активированной каталитической массы на уголь и последующем замешивании в пастообразователь. При таком способе приготовления уголь выполняет функцию углеродного носителя активного компонента. После реакции в твердом остатке методом рентгеновской дифракции обнаруживается фаза высокодисперсного пирротина с размером кристаллитов 23–27 нм.

ТАБЛИЦА 3

Конверсия угля при гидрогенизации в зависимости от способа приготовления катализаторов и их введения в реакционную смесь (430 °С, начальное давление водорода 5 МПа, время реакции 1 ч; концентрация катализатора 1,2 %, серы 0,8 %)

Способ приготовления катализатора	Степень конверсии угля, %
Без обработки	42,3
Механообработка в воде, добавлен к углю в сухом виде	62–66
Механообработка в смеси с серой в сухом виде	84–88
Механообработка в смеси с серой в воде, активированная масса смешана с углем, полученный контакт высушен	87–93

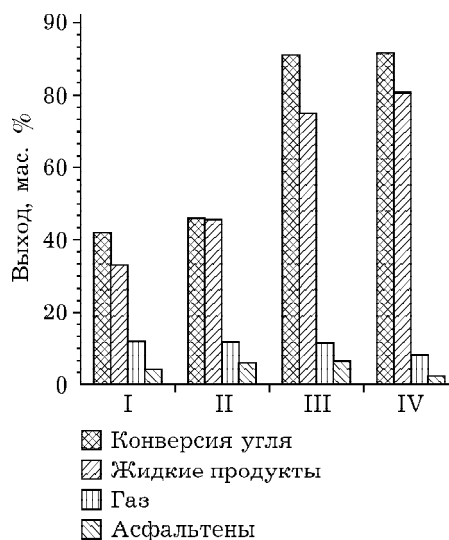


Рис. 7. Выход продуктов при гидрогенизации Березовского бурого угля в присутствии различных рудных катализаторов (1,2 % + 0,8 % S) и MoS₂ (0,05 %) [46]. Температура 430 °С, начальное давление водорода 5 МПа, пастообразователь – мазут. I – без катализатора; II, III – неактивированные и механохимически активированные рудные катализаторы соответственно; IV – MoS₂ [46].

Усредненные сопоставительные показатели по выходу продуктов гидрогенизации березовского угля в техническом пастообразователе на неактивированных и активированных в оптимальных условиях рудных катализаторах приведены на рис. 7. При температуре 430 °С, рабочем давлении водорода 10–12 МПа на неактивированных рудных катализаторах прирост выхода жидких продуктов по сравнению с некаталитическим процессом составляет около 14 %. На активных контактах, приготовленных в оптимальных условиях, выход увеличивается более чем в два раза (от 32,6 до 75,1 % в расчете на пасту). Несколько возрастает выход бензиновой фракции (от 7,0 до 8,9 %). Важно отметить, что в присутствии катализаторов не наблюдается

заметного увеличения выхода газообразных продуктов, потребляющих водород.

Таким образом, применение метода механохимической обработки позволяет на основе грубодисперсных железорудных концентратов получать контакты, на которых процесс гидрогенизации канско-ачинского угля в технических пастообразователях эффективно протекает в условиях отечественного процесса гидрогенизации, разработанного Институтом горючих ископаемых (ИГИ) [8]. При этом достигнутые показатели (см. рис. 7) близки к показателям на применяемом в процессе ИГИ эмульгированном молибденосульфидном катализаторе (при массовой доле молибдена 0.05 % [46]).

Жидкий гидрогенизат, полученный на активированных катализаторах, содержит 13.2 % фракции НК-180 °С, 15.0 % дизельной фракции 180–260 °С и 71.8 % фракции с температурой кипения выше 260 °С. В высококипящей фракции (>260 °С) преобладают парафинонафтоновые (59.6 %) и ароматические углеводороды (40.4 %). По составу полученный жидкий продукт пригоден для переработки гидрогенизационными методами с получением различных моторных топлив и других органических продуктов.

ПОЛУЧЕНИЕ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ ИЗ БУРЫХ УГЛЕЙ ЛЕНСКОГО БАСЕЙНА МЕТОДАМИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ

Огромные запасы углей широкого метаморфического ряда (от лигнитов до антрацитов) сосредоточены в малоизученном Ленском угленосном бассейне. Проблема переработки углей бассейна имеет особую актуальность для обеспечения топливом северных труднодоступных провинций, где разведаны новые за-

лежи бурых углей. Нами была изучена возможность получения из них жидкого топлива методами каталитической гидрогенизации в техническом пастообразователе и каталитического гидропиролиза без пастообразователя. Последний процесс относится к числу сравнительно простых и технологически гибких при переработке реакционноспособных углей. Путем изменения технологических режимов (температуры и давления водорода) можно получать либо жидкие вещества, либо газообразные продукты (заменители природного газа). В процессе без пастообразователя сокращается число стадий в технологической схеме.

Серия образцов углей была отобрана на новых месторождениях в Оленекском угленосном районе. По данным технического и элементного анализа, их зольность варьировала от 7.8 до 34.3 %, выход летучих веществ – от 32.7 до 52.1 %, содержание кислорода – от 18.5 до 27.2 %, водорода – от 3.4 до 5.5 %; содержания сернистых и азотистых соединений не превышали 0.6 и 1.1 % соответственно [47, 48]. Проведены испытания активности образцов в модельном процессе терморастворения в среде тетралина. Выявлены количественные взаимосвязи между составом и техническими показателями и активностью при терморастворении.

Каталитическая гидрогенизация угля с техническим пастообразователем

По результатам анализа для процесса каталитической гидрогенизации была выбрана представительная проба средnezольного угля, который имел следующие показатели: содержание водорода 5.5 %, выход летучих веществ 49.8 %, смолы полукоксования 10.5 %. Уголь

ТАБЛИЦА 4

Показатели гидрогенизации бурого угля Ленского бассейна в различных растворителях (430 °С, время реакции 1 ч)

Условия проведения опытов		Степень конверсии, %	Выход продуктов, мас. % на ОМУ	
Растворитель	P_{H_2} , МПа	Катализатор	Толуолрастворимые	Газы
Тетралин	–	–	71.9	14.1
Мазут	5	–	19.9	15.0
Мазут + 25 % тетралина*	5	3 % рудного гематита + 3 % S	65.5	21.9

*Время реакции 2 ч.

имел благоприятный для переработки петрографический состав: 87 % витринита, 12 % липтинита, 1 % инертинита.

Степень превращения угля при терморастворении в среде тетралина при 430 °С без катализатора составляла 86.0 % при выходе жидких продуктов и газа 71.9 и 14.1 % соответственно (в расчете на ОМУ) (табл. 4). В среде технического пастообразователя (нефтяного мазута) степень превращения составляла всего 34.9 % при выходе жидких продуктов 19.9 %. При применении дисперсного рудного гематитного катализатора (3 %) и элементной серы (3 % в расчете на ОМУ) и использования в качестве пастообразователя мазута с добавкой небольшого количества водорододonorного компонента тетралина (25 %) достигнута глубина разложения угля 87.4 % при выходе жидких и газообразных продуктов 65.5 и 21.9 % соответственно (см. табл. 4).

Жидкий гидрогенизат после удаления фенолов и оснований содержал 17.5 % бензиновой фракции НК-180 °С, 46 % фракции 180–350 °С и 36.5 % фракции мазута.

Получение жидких продуктов путем каталитического гидропириролиза

Процесс гидропириролиза осуществляли при температуре в области 500–550 °С и начальном давлении водорода в автоклаве от 3 до 10 МПа. Без использования катализатора выход жидкой смолы составлял всего 12 %, что мало отличается от выхода смолы при простой перегонке в реторте Фишера (10.5 %). В присутствии дисперсного гематита с добавкой элементной серы получены более высокие выходы. При 500 °С и давлении водорода 10 МПа в присутствии гематита (5 мас. %) и элементной серы (3 %) степень конверсии угля достигает 63.5 % при выходе газообразных

продуктов 31.8 %, смолы – 31.0 %, что в три раза больше, чем в реторте Фишера (табл. 5).

Полученная жидкая смола содержит очень мало асфальтенов (их выход не превышал 1 % в расчете на ОМУ). Фракционный состав обесфеноленного жидкого продукта: 24.3 % бензиновой фракции с температурой кипения до 180 °С, 45.7 % дизельной фракции и 30 % мазута.

Методами высокоэффективной газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии определен индивидуальный углеводородный состав светлых фракций, полученных из угля. В бензиновой фракции жидкофазного гидрогенизата преобладали алканы нормального строения, в том числе *n*-гексан 1.6 %, *n*-гептан 4.8 %, *n*-октан 6.8 %, *n*-нонан 6.4 %, *n*-декан 4.7 %. Изоалканы представлены в небольшом количестве, в основном монометилизомерами. Среди нафтеновых углеводородов преобладали метилциклогексан (0.90 %), этилциклопентан (0.8 %) и *n*-бутилциклопентан (0.5 %); среди ароматических – толуол (2.2 %), *m*-ксилол (2.3 %), *o*-ксилол (1.8 %), *n*-ксилол (0.8 %), этилбензол (1.3 %) и различные метилэтилбензолы (1.9 %).

В бензиновой фракции смолы гидропириролиза преобладают моноциклические ароматические углеводороды, в том числе бензол (11.2 %), толуол (15.6 %), ксилолы (12.2 %). Среди алканов преобладали *n*-гексан (1.6 %), *n*-гептан (3.8 %), *n*-октан (4.3 %), *n*-нонан (3.5 %), *n*-декан (2.4 %), *n*-ундекан (1.4 %). В дизельной фракции смолы присутствовали преимущественно алканы *n*-строения с числом атомов углерода от C₁₃ до C₁₉ с максимумом для пентадекана (3.26 %) и ароматические углеводороды (преимущественно производные нафталина (13.1 %). Нафтеновые углеводороды представлены инданом и его производными (2.1 %).

В табл. 6 приведены данные по групповому составу бензиновых фракций гидрогени-

ТАБЛИЦА 5

Показатели гидропириролиза бурого угля Ленского бассейна на гематитном рудном катализаторе (T = 500 °С, 2 ч, P₀ = 10 МПа)

Степень конверсии, мас. %	Выход продуктов, мас. % на ОМУ			Состав газов, мас. %		
	Жидкие углеводороды	Асфальтены	Газы	CO + CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆ + C ₃ H ₈
63.5	31.0	0.7	31.8	38.3	26.5	35.2

ТАБЛИЦА 6

Сопоставление группового углеводородного состава бензиновых фракций, мас. %

Компоненты	Бензины из угля		Бензины из нефтей
	Гидропиролиз	Гидрогенизация	
Ароматические	56.1	20.0	3.6–12.5
Нафтены	5.1	16.7	9.2–20.6
Изоалканы	4.5	21.3	31.6–36.0
Нормальные алканы	19.6	30.3	41.4–48.1
Непредельные	8.2	2.9	–
Неидентифицированные	6.5	8.8	–
Соединения серы, % S	0.17	0.14	0.3–0.08
Октановое число, ИМ	86	60	40–50 ММ

зата и смолы гидропиролиза угля и соответствующие данные для бензиновых фракций нефтей основных перспективных месторождений Восточной Сибири (Юрубченского и Курумбинского нефтегазоконденсатных месторождений, Собинского газоконденсатного месторождения) и республики Саха (Якутия) (Талаканского нефтегазового месторождения). Видно, что бензины, полученные из угля, отличаются от нефтяных значительно большим содержанием ароматических углеводородов и меньшим содержанием алканов. Бензиновая фракция смолы гидропиролиза представляет концентрат ароматических углеводородов (56.1 %), их содержание почти в три раза больше, чем в бензине гидрогенизата, и в 5–15 раз больше, чем в нефтяных бензинах. Доля нафтен в бензине гидрогенизата соответствует этим показателям для нефтяного бензина. Обе угольные фракции отличаются высоким содержанием непредельных соединений, низким содержанием серы и имеют повышенные, по сравнению с нефтяными, октановые числа (60 и 86 пунктов против 40–50).

Из полученных данных следует, что бензиновая фракция гидрогенизата угля может использоваться в качестве сырья для переработки в высокооктановые автобензины методами, применяемыми в нефтепереработке (гидроочисткой, риформингом и изомеризацией). На заводах высокооктановые автобензины могут быть получены с применением процессов на высокомолекулярных цеолитных катализаторах без гидроочистки [49]. Смола гидропиролиза, в особенности бензиновая фракция, представ-

ляющая собой концентрат ароматических углеводородов, может служить ценным сырьем для различных нефтехимических производств. Путем гидрогенизационной переработки можно получать также различные моторные топлива и другие нефтепродукты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Недавно принятая “Энергетическая стратегия России на период до 2030 г.” предусматривает расширение энергетического и технологического использования угля. Россия обладает огромными запасами ископаемых углей, подавляющая часть которых сосредоточена в месторождениях Сибири. Канско-Ачинский бассейн в Красноярском крае является крупнейшим бурогольным бассейном мира, значительная часть которого пригодна для добычи высокопроизводительным открытым способом. Огромные запасы углей сосредоточены в Тунгусском и Ленском бассейнах – самых крупных бассейнах мира, где содержатся угли различных марок. Однако, в отличие от Канско-Ачинского бассейна, Ленский и, особенно, Тунгусский бассейны изучены крайне слабо, целенаправленные комплексные исследования состава и технологических свойств углей не проводились.

Широкое и эффективное использование богатых запасов углей должно базироваться на принципах комплексной энерго-технологической переработки в продукты различного назначения – транспортабельные и экологически безопасные газообразные и твердые

топлива, жидкие углеводороды, углеродные материалы, ценные химические вещества и др. Получение жидких углеводородов путем прямого ожижения углей – один из эффективных и универсальных методов их переработки. Возможность стимулировать этот процесс и управлять им открывает путь масштабного производства различных углеводородных топлив и других ценных органических продуктов.

В статье представлены результаты сравнительных исследований особенностей состава бурых углей различных месторождений Канско-Ачинского и Ленского бассейнов, а также месторождения Яллоурн в Австралии (для сравнения), основных факторов, определяющих их структурные свойства. Рассмотрены способы стимулирования деструктивных реакций гидрогенизации в жидкие углеводороды путем предварительных активационных обработок и применения катализаторов.

Установлены общие закономерные изменения структурных свойств бурых углей различных месторождений и особенности взаимодействия с растворителями в зависимости от содержания ионообменных катионов, среди которых преобладают катионы кальция, играющие роль ионных шивок в структуре. Изучено влияние способов предварительной обработки на свойства углей. Показано, что декатионирование разбавленными растворами HCl, механохимическая обработка и облучение ускоренными электронами в оптимальных условиях позволяет повысить активность углей при взаимодействии с растворителями и реакционную способность при гидрогенизационной деструкции в жидкие углеводороды.

Приведены результаты исследований по разработке эффективных и доступных железосодержащих катализаторов для гидрогенизационной переработки бурых углей. Показано, что эффективным способом их активации является механохимическая обработка. С применением этого метода разработаны условия приготовления на основе железорудных концентратов высокодисперсных активных катализаторов гидрогенизации, обеспечивающих глубокое разложение органической массы бурых углей в жидкие углеводороды.

Определены показатели индивидуального и группового состава светлых углеводородных фракций угольных гидрогенизатов. Данные

сопоставлены с составом соответствующих фракций нефтей основных перспективных месторождений Восточной Сибири. Обоснована пригодность жидких угольных гидрогенизатов для получения синтетических моторных топлив, других нефтепродуктов и их использования в качестве нефтехимического сырья.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 The Future of Coal: Options for a carbon-constrained world / Notes an interdisciplinary MIT Study. Massachusetts Institute of Technology, 2007. 175 p.
- 2 Пашков Г. Л., Кузнецов П. Н., Сафронов А. Ф., Ляхов Н. З. // Химия уст. разв. 2009. Т. 17, № 2. С. 215.
- 3 Угольная база России. Основные закономерности углеобразования и размещения угленосности территории. М.: Геоинформмарк. 2004. Т. сводный, заключительный. 779 с.
- 4 Гаврилин К. В., Озерский А. Ю. Канско-Ачинский угольный бассейн. М: Недра, 1996. 271с.
- 5 Энергетическая стратегия России на период до 2030 г., утверждена правительством России 13 ноября 2009 г, №1715.
- 6 Конторович А. Э., Чурашев В. Н. // Мин. ресурсы России. 2009. № 1. С. 34.
- 7 Грицко Г. И. // Там же. С. 41.
- 8 Головин Г. С., Малолетнев А. С. Комплексная переработка углей и повышение эффективности их использования. М.: НТК "Трек", 2007. 357 с.
- 9 Кричко А. А., Малолетнев А. С., Заманов В. В. // Химия тв. топлива. 2004. № 6. С. 84.
- 10 Кузнецов П. Н. // Там же. 1998. № 3. С. 53.
- 11 Кузнецов П. Н., Бимер Я., Салбут П. Д., Джебга-Мариадассу Г., Груббер Р., Снэйп К.Е. // Докл. РАН. 1994. Т. 339, № 1. С. 55.
- 12 Kageyama Y., Kaneko T., Tazawa K., Kuznetsov P. N. // Chem. Sust. Dev. 1996. Vol. 4, No. 1. P. 37.
- 13 Саранчук В. И., Айруни А. Т., Ковалев К. Е. Надмолекулярная организация, структура и свойства угля. Киев: Наук. думка, 1988. 192с.
- 14 Королев Ю. М., Гагарин С. Г. // Кокс и химия. 2003. № 3. С. 8.
- 15 Кузнецов П. Н., Кузнецова Л. И., Колесникова С. М., Обухов Я. В. // Химия уст. разв. 2001. Т. 9, № 2. С. 255.
- 16 Кузнецов П. Н., Кузнецова Л. И. // Химия тв. топлива. 2008. № 6. С. 57.
- 17 Kuznetsov P. N. Kuznetsova L. I., Bimer J., Salbut P., Gruber R., Brodzki D. // Fuel. 1997. Vol. 76, No 2. P. 189.
- 18 Hall P. J., Thomas K. M., Marsh H. // Fuel. 1992. Vol. 71, No 11. P. 1271.
- 19 Sperling L. H. Introduction to physical polymer science. Bethlehem: A John Willey & Sons, 2006.
- 20 Хрусталева Ю. А., Хренкова Т. М., Лебедев В. В., Топоров Ю. П. // Химия тв. топлива. 1983. № 4. С. 64.
- 21 Голубенко Ю. И., Вейс М. Е., Куксанов Н. К., Кузнецов С. А., Корабельников Б. М., Малинин А. Б., Немьгов П. И., Прудников В. В., Петров С. Е., Салимов Р. А., Черепков В. Г., Фадеев С. Н. Ускорители электронов серии ЭЛВ: состояние, применение и новые разработки. Новосибирск: Изд. Ин-та ядерной физики им. Будкера, 1997. 30 с.

- 22 Ермаков А. Н., Житомирский Б. М., Попов В. Н., Тербилин А. В. // *Химия тв. топлива*. 1991. № 5. С. 43.
- 23 Lyakhov N. Z., Boldyrev V. V., Voronin A. P., Gribkov O. S., Bochkarev I. G., Rusakov S. V., Auslender V. L. // *J. Therm. Analysis*. 1995. Vol. 43, No. 1. P. 21.
- 24 Kuznetsov P., Kuznetsova L., Obukhov Ya., Kuksanov N. // *Fuel*. 2001. Vol. 80. P. 2203.
- 25 Кузнецов П. Н., Кузнецова Л. И., Борисевич А. Н., Куksанов Н. К. // *Химия тв. топлива*. 2003. № 3. С. 63.
- 26 Кузнецов П. Н., Патраков Ю. Ф., Торгашин А. С., Кузнецова Л. И., Семенова С. А., Куksанов Н. К., Фадеев С. Н. // *Химия уст. разв.* 2005. Т. 13, № 1. С. 71.
- 27 Кузнецов П. Н., Кузнецова Л. И., Борисевич А. Н., Павленко Н. И. // *Химия уст. разв.* 2003. Т. 11, С. 743.
- 28 Kuznetsov P. N., Boudou J. P., Bimer J., Salbut P. D. // *Energy and Fuels*. 1996. Vol. 10, No. 1. P. 243.
- 29 Kuznetsov P. N., Bimer J., Salbut P. D., Sukhova G. I., Korniyets E. D., Djéga-Mariadassou G., Brodzki D., Sayag C., Gruber R. // *Fuel*. 1994. Vol. 73, No. 6. P. 901.
- 30 Kuznetsov P. N., Bimer J., Salbut P. D., Korniyets E. D., Kuznetsova L. I., Snape C. E. // *Fuel Proc. Technol.* 1997. Vol. 50. P. 139.
- 31 Derbyshire F. *Catalysis in Coal Liquefaction: New Directions for Research*. London: IEA Coal Res., 1988.
- 32 Mochida I., Sakanishi K., Suzuki N., Sakurai M., Tsukui Yu., Kaneko T. // *Catal. Surv. Japan*. 1998. Vol. 2, No. 1. P. 17.
- 33 W. Li. R & D and Industrialization of Coal Liquefaction Technology in China. // [Электронный ресурс] Beijing Research Institute of Coal Chemistry. China. 2007. Режим доступа: http://www.iea-coal.org/publishor/system/component_view.asp?LogDocId=81628&PhyDocId=6285.
- 34 Кузнецов П. Н., Шарыпов В. И., Курочкин М. Г. // *Химия тв. топлива*. 1988. № 3. С. 120.
- 35 Kuznetsov P. N., Sharypov V. I., Kurochkin M. G., Korniyets E. D. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1989. Vol. 38, No 2. P. 255.
- 36 Kuznetsov P. N., Sharypov V. I., Korniyets E. D., Truchacheva V. A., Chumakov V. G., Ermolin Yu. N. // *Fuel*, 1990. Vol. 69, No. 3. P. 311.
- 37 Кузнецов П. Н., Шарыпов В. И., Корниец Е. Д., Ткачук Т. Г., Холопова Г. Д. // *Химия тв. топлива*. 1990. № 3. С. 48.
- 38 Кузнецов П. Н., Шарыпов В. И., Чумаков В. Г. // *Химия тв. топлива*. 1992. № 6. С. 62.
- 39 Кузнецов П. Н., Кузнецова Л. И., Карцева Н. В., Аввакумов Е. Г., Чумаков В. Г., Пашков Г. Л. // *Химия уст. разв.* 1999. Т. 7, № 1. С. 67.
- 40 Kuznetsov P. N., Kuznetsova L. I., Chumakov V. G., Moiseeva G. A. // *Mat. Res. Innov.* 2000. Vol. 3, No. 6. P. 340.
- 41 Болдырев В. В. Реакционная способность твердых веществ. Новосибирск: Наука, 1997, 303 с.
- 42 Авакумов Е. Г. Механические методы активации химических процессов. М.: Наука, 1986. 305 с.
- 43 Пат. 2050400 РФ, 1995.
- 44 Пат. 2036950 РФ, 1995.
- 45 Kuznetsov P. N., Kuznetsova L. I., Zhyzhaev A. M., Kovalchuk V. I., Sannikov A. L., Boldyrev V. V. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2006. Vol. 298. P. 254.
- 46 Кричко А. А., Малолетнев А. С. // *Химия тв. топлива*. 1997. № 4. С. 69.
- 47 Кузнецов П. Н., Колесникова С. М., Кузнецова Л. И., Охлопков С. С., Сафронов А. Ф. // *Химия уст. разв.* 2009. Т. 17, № 1. С. 35.
- 48 Кузнецов П. Н., Колесникова С. М., Кузнецова Л. И. // *Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технология*. 2008. Т. 51, № 10. С. 98.
- 49 Степанов В. Г., Ионе К. Г. // *Катализ в пром-сти*. 2003. № 2. С. 49.