

553.96:66.040.2

В.В. СИМОНОВА, В.А. КУЧЕРЕНКО, Т.Г. ШЕНДРИК

## ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ СМЕСЕЙ УГЛЯ И НЕФТЕОТХОДА КАК ПОДХОД К ПОВЫШЕНИЮ ВЫХОДА ЛЕТУЧИХ ПРОДУКТОВ

Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, г. Донецк

Изучено влияние реагентов-модификаторов различной природы на выход летучих продуктов (ЛП) при термолизе ( $\leq 500^\circ\text{C}$ ) смесей бурого угля со смывочным нефтеотходом. Установлено, что наиболее эффективным модификатором является  $\text{FeCl}_3$ , введение которого в смесь позволяет увеличить выход ЛП ~ на 10%. На основании кинетических данных образования ЛП из исходных и модифицированных смесей в интервале температур  $300\text{--}500^\circ\text{C}$  установлено, что реагент-модификатор активен только в начальный период (1 ч) термолиза.

### Введение

Жидкие смеси органических веществ, образующиеся при термолизе угля и его смесей с углеродсодержащими отходами (УСО), могут быть использованы как компоненты жидких топлив и частично заменить топливо нефтяного происхождения. Предложены различные варианты термохимической конверсии ископаемых углей в жидкие продукты, наиболее изученными из которых являются два метода.

Первый — каталитическая гидрогенизация угля или его смеси с пастообразователем в присутствии водорода ( $\geq 10$  МПа,  $350\text{--}500^\circ\text{C}$ ). В качестве катализаторов используют соединения кобальта, вольфрама, железа, молибдена и др. металлов, пастообразователями могут быть тяжелые нефтяные остатки, тетралин, антраценовое масло и др. смеси углеводородов [1,2].

Второй метод — газификация углей до компонентов синтез-газа (смесь  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ ) при температурах  $\geq 800^\circ\text{C}$  и его последующая переработка (давление  $0,1\text{--}3,0$  МПа, температура  $190\text{--}350^\circ\text{C}$ ) в смеси алканов в присутствии катализаторов (высокодисперсные железные, нанесенные на оксиды алюминия, кремния и магния, биметаллические железо-марганцевые, железо-молибденовые и др.) [3].

Также существует множество менее исследованных методов конверсии углей в жидкие продукты. Это экстракция [4,5], термолиз ( $200\text{--}400^\circ\text{C}$ ) в растворителях [6–8], суперкритическое растворение [9,10], каталитический гидрокрекинг [11] и другие способы. Например, обработка водой ( $12,4$  МПа,  $300\text{--}330^\circ\text{C}$ .) увеличивает выход

экстрактов от 5,5% до 21,7% из низкометаморфизованного угля ( $C^{\text{daf}}=66,4\%$ ) [12]. Достигнута 90%-ная конверсия суббитуминозного угля ( $C^{\text{daf}}=73,3\%$ ) в растворимые продукты каталитической ( $\text{HF}\text{--}\text{BF}_3$ ) деполимеризацией в присутствии толуола при  $150^\circ\text{C}$  ( $2,4$  МПа, 3 ч) [13].

Практически все методы ожижения угля требуют специальной и сложной аппаратуры, использования высоких давления и температур, дорогостоящих катализаторов, в силу чего широкого применения не нашли. Жидкие продукты всегда образуются при нагревании углей, в том числе в промышленных процессах получения кокса и активированных углей, включающих стадию высокотемпературного термолиза ( $800\text{--}1100^\circ\text{C}$ ) [14,15]. Они называются смолами полукоксования, коксования или пиролиза.

В то же время, термические процессы переработки углей и смесей уголь–УСО как методы получения жидких топлив исследуются мало [16], вследствие их а priori «кажущейся» низкой эффективности, связанной с невысокими выходами и значительной сложностью состава. Выход жидких продуктов можно повысить изменением температурного режима термолиза, в частности, повышением скорости нагрева [15]. Кроме того, эти процессы могут быть улучшены химической модификацией исходного сырья, либо введением реагентов-модификаторов, влияющих на протекание реакций термохимической конверсии органического вещества углей или УСО [17]. В этом плане химическая модификация также исследована недостаточно.

Существует множество примеров положитель-

ного воздействия химических реагентов на термохимическую конверсию угля. Например, в работе [18] установлен ряд эффективности реагентов-модификаторов ( $ZnCl_2 < CaCl_2 < NiCl_2 < KCl < CoCl_2$ , соотношение модификатор/уголь —  $R_M=100$  мг/г), увеличивающих выход жидких продуктов при термоллизе (до  $600^\circ C$ ) лигнита ( $C^{daf}=75,8\%$ ). При использовании максимально эффективного модификатора ( $CoCl_2$ ) выход возрастает с  $15\%$  (исходный уголь) до  $37\%$  ( $R_M=50$  мг/г), до  $50\%$  ( $R_M=190$  мг/г) или до  $53\%$  ( $R_M=150$  мг/г).

В работах [19,20] использована модификация хлоридом железа (ИИИ) для повышения выхода низкокипящих (до  $325^\circ C$ ) жидких продуктов из угля. Процесс термохимической конверсии включал интеркалирование модификатора  $FeCl_3$  ( $3-20\%$ ) в уголь, нагревание ( $250-275^\circ C$ ) в атмосфере водорода, катализируемую щелочью деполимеризацию в суперкритических условиях (КОН— $CH_3OH$ ) и каталитический гидропироллиз.

Модификация низкометаморфизованного угля соляной кислотой ( $C^{daf} 71,1\%$ ) [20] позволяет повысить общий выход растворимых в тетрагидрофуране продуктов от  $59,1$  до  $86,2\%$  при одновременном увеличении доли легких фракций от  $0,32$  до  $0,63$ . То есть, выход легких фракций возрастает вследствие модификации от  $18,9$  до  $54,3\%$ .

Та же модификация другого угля ( $C^{daf} 78,9\%$ ) [19] позволяет повысить общий выход растворимых в тетрагидрофуране продуктов от  $38,8$  до  $88,7\%$  при одновременном увеличении доли низкокипящих продуктов от  $0,10$  до  $0,66$ . То есть, выход легких фракций возрастает вследствие модификации от  $3,1$  до  $58,5\%$ .

Следует подчеркнуть, что образование твердых продуктов при термоллизе углей является неизбежным вследствие протекания поликонденсационных процессов [14]. По этой причине, выделение жидких продуктов следует технологически сочетать с получением твердых товарных продуктов, образующихся при термохимической переработке углей и УСО.

Также эффективным представляется сокращение конверсии углей и УСО нефтяного происхождения по следующим соображениям. Известно [14], что нагревание угля сопровождается термоиницированным гомолизом каркасообразующих  $C-C$  и  $C-O$  — связей с образованием малоподвижных радикалов, рекомбинация которых ведет к увеличению выхода твердого продукта. Предотвратить рекомбинацию можно конкурентными реакциями этих радикалов с низкомолекулярными алкановыми соединениями, источником которых является УСО, пропитывающий уголь. Промотировать генерацию угольных радикалов могут окислители, отрывающие электрон от структурных фрагментов угля [21], и кислоты Льюиса [22], вызывающие

смещение электронной плотности на молекулу реагента. Можно предполагать, что совместное действие УСО и модификатора при термоллизе органического вещества угля увеличит суммарный выход жидких органических продуктов, которые могут быть потенциальными сырьевыми компонентами жидких топлив.

Цель работы — исследование влияния химической модификации на выход летучих продуктов (ЛП) при термоллизе смесей уголь — УСО. Данный этап работы выполнен на буром угле. В качестве УСО выбран смывочный нефтяной отход, модификаторами — окислители, гидроксиды и галогениды металлов.

#### **Экспериментальная часть**

В работе использован бурый уголь (БУ) Константиновского разреза Александровского месторождения (Украина) со следующей характеристикой (%):  $W^a 12,4$ ;  $A^d 11,7$ ;  $V^{daf} 57,6$ ;  $C^{daf} 70,4$ ;  $H^{daf} 6,0$ ;  $S^{daf} 3,8$ ;  $N^{daf} 2,0$ ;  $O^{daf}_{diff} 17,8$ , (размер частиц  $0,5-1,0$  мм). Образцом УСО выбран смывочный нефтяной отход Мариупольского порта ( $CHO_m$ ), который образуется после очистки цистерн, накапливается в специальных отстойниках, где происходит гравитационное отделение воды от органической составляющей  $CHO$ . Для исследований отобран образец с минимальным содержанием воды ( $\leq 0,2\%$ ), вязкостью ( $20^\circ C$ ) —  $20 \pm 2$  сст; температурой вспышки паров —  $90-95^\circ C$ ; содержанием фракций (%): бензиновой —  $0$ ; керосиновой ( $\leq 250^\circ C$ ) —  $25$ ; дизельной ( $250-360^\circ C$ ) —  $34$  и остаток высокомолекулярных веществ —  $41$ .

Смеси БУ— $CHO_m$  готовили следующим образом. Предварительно высушенный ( $105^\circ C$ ,  $2$  ч) уголь смешивали с заданным количеством  $CHO_m$  при комнатной температуре в течение  $15$  мин до получения однородной массы.

Химические модификаторы вводили двумя способами.

Способ 1 включает введение твердого реагента-модификатора в предварительно приготовленную смесь БУ— $CHO_m$  и перемешивание в течение  $15$  мин при комнатной температуре.

Способ 2 включает обработку бурого угля водным раствором ( $2\%$ ) реагента-модификатора, сушку ( $105^\circ C$ ,  $2$  ч) модифицированного угля и смешивание с заданным количеством  $CHO_m$  при комнатной температуре в течение  $15$  мин.

Термолиз БУ,  $CHO_m$  и их смесей выполняли в фарфоровом тигле с крышкой, который помещали в муфельную печь и выдерживали в течение времени  $\tau$  при температуре  $t$ . По истечении заданного времени тигель извлекали из печи, охлаждали до температуры  $50-80^\circ C$ , помещали в эксикатор над хлоридом кальция. Суммарный выход летучих продуктов  $Y$  (%) определяли как разность массы исходного образца и твердого продукта термолиза (ошибка —  $\pm 1\%$ ).

Эффективность химической модификации оценивали коэффициентом эффективности:

$$K_M = (Y_M - Y) / Y,$$

где  $Y$  — выход ЛП из немодифицированных образцов,  $Y_M$  — выход ЛП из модифицированных образцов. Эффективность модификации положительна, когда  $K_M > 0$ .

Термогравиметрические исследования выполнены на дериватографе Q-1500 Д с линейным подъемом температуры со скоростью 10 град/мин от 20°C до 950°C; навеска образца — 300±30 мг.

### Результаты и их обсуждение

При неизотермическом нагревании (10 град/мин) уголь и отход СНО<sub>м</sub> выделяют летучие продукты, как показано на рис. 1.

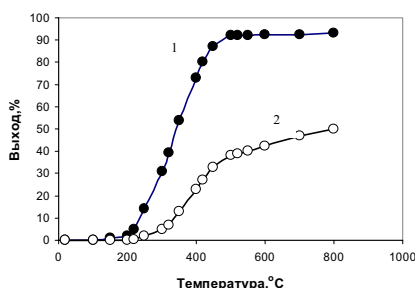


Рис. 1. Температурные зависимости выходов жидких продуктов и газов при неизотермическом (10 град/мин) нагревании СНО<sub>м</sub> (1) и БУ (2)

При нагревании СНО<sub>м</sub> основное количество жидких продуктов выделяется в интервале 200–500°C за счет испарения части углеводов и возможной термоинициируемой фрагментации крупных молекул на низкомолекулярные соединения. Максимальный выход ЛП достигается при нагревании СНО<sub>м</sub> до 500°C ( $Y=92,0\pm 0,5\%$ ) и далее почти не изменяется. Выход ЛП из БУ также повышается с ростом температуры, но всегда ниже, чем при нагревании СНО<sub>м</sub>.

Температурная зависимость выхода парогазовых продуктов из смеси БУ (50%) + СНО<sub>м</sub> (50%) близка к зависимости, рассчитанной в виде аддитивной суммы выходов ЛП из СНО<sub>м</sub> и БУ. Экспериментальные значения выходов из смеси БУ — СНО<sub>м</sub> в интервалах 200–450°C и 600–900°C стабильно выше расчетных. Эти температурные области термохимической конверсии являются предпочтительными для процессов, ориентированных на получение жидких топлив. Более отчетливо они проявляется на кривых дифференциальной термогравиметрии (ДТГ-кривых), приведенных на рис. 2. Экспериментальная ДТГ-кривая не совпадает с расчетной, построенной в виде суммы вкладов индивидуальных ДТГ-кривых для СНО<sub>м</sub> и БУ. Наблюдаются области неаддитивности в интервалах 100–200°C (с максимумом при 150°C) и 240–410°C, когда скорость образова-

ния ЛП из смеси выше, чем скорости их образования из БУ и СНО<sub>м</sub>.

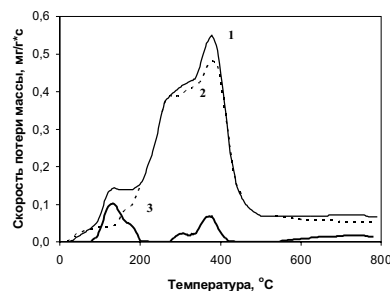


Рис. 2. Температурная зависимость скорости потери массы смесью СНО<sub>м</sub>-БУ (1), 2 — аддитивная величина; 3 — разность между скоростью потери массы смесью СНО<sub>м</sub>-БУ (1) и аддитивной скоростью потери массы

В области 100–220°C интенсивно протекают процессы, дегидратации (ангидризации, поликонденсации  $R-OH + Ar-OH \rightarrow R-O-Ar + H_2O$ ), декарбоксилирования [23], а также испарения воды и низкомолекулярных углеводов. В этом интервале температур ЛП термолиза угля образуются с очень низкими выходами (менее 1%).

Основное количество парогазовых продуктов образуется при 250–500°C, и именно этот температурный интервал предпочтителен для оценки влияния химической модификации и реагентомодификаторов на образование жидких топлив.

Образование летучих соединений из СНО<sub>м</sub> и смеси БУ-СНО<sub>м</sub> при нагревании в изотермических условиях ( $t=150^\circ C$ ) приведено на рис. 3. Эта температура отвечает максимуму неаддитивности в первой температурной области на рис. 2. Основное количество ЛП формируется в течение 4–5 ч процесса. В присутствии БУ скорость перехода компонентов СНО<sub>м</sub> в паровую фазу в 1,5–3,0 раза выше скорости испарения СНО<sub>м</sub>. Причиной этого может быть снижение температуры кипения СНО<sub>м</sub> за счет абсорбции высококипящих фракций нефтяного отхода буроугольным пространственным каркасом, снижение прочности межмолекулярных связей в СНО<sub>м</sub> и др.

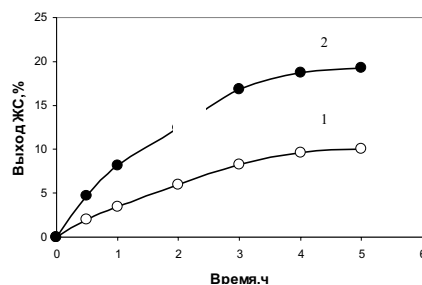


Рис. 3. Выход жидких продуктов при изотермическом (150°C) нагревании СНО<sub>м</sub> (1) и смеси БУ (60%)–СНО<sub>м</sub> (40%) (2)

Аналогичная картина наблюдается для смесей БУ-СНО<sub>м</sub> разного состава (рис. 4). Выход

ЛП из смеси выше расчетной суммы выходов БУ и  $\text{СНО}_m$  в широком интервале содержания угля — от 10 до 70%. Аналогичный синергетический эффект обнаружен по снижению энергии активации термоллиза (380–460°C) с 126 кДж/моль до 66 кДж/моль при совместной переработке угля, биомассы и нефтяных остатков [24].

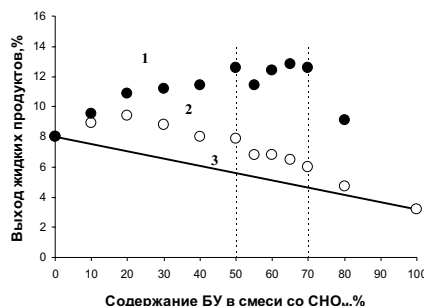


Рис. 4. Выход жидких продуктов из смесей БУ– $\text{СНО}_m$  при изотермическом нагревании (150°C, 5 ч): 1 — выход, рассчитанный на  $\text{СНО}_m$ ; 2 — выход, рассчитанный на смесь БУ– $\text{СНО}_m$ ; 3 — аддитивный выход

Поскольку основной задачей является конверсия угля в жидкие продукты, признано целесообразным перерабатывать смеси БУ– $\text{СНО}_m$  с содержанием угля менее 50%. При оценке выхода продуктов в расчете на  $\text{СНО}_m$ , максимальный и примерно одинаковый выход ЛП наблюдается при содержании БУ в смеси в интервале 50–70% (рис. 4). Более подробные последующие исследования выполнены на смесях БУ– $\text{СНО}_m$  при варьировании содержания  $\text{СНО}_m$  в интервале 30–50%.

Введение некоторых модификаторов снижает выход ЛП, как это показано на рис. 5 для гидроксида калия и смешанного модификатора ( $\text{KOH}$ – $\text{Cu}(\text{AcO})_2$ ). Другие модификаторы, например,  $\text{FeCl}_3$  (рис. 6), промотируют образование летучих продуктов. С увеличением времени изотермического нагревания выход ЛП возрастает для всех исходных и модифицированных смесей (рис. 5 и 6). Средняя скорость формирования продуктов, рассчитанная за первый час процесса, максимальна и составляет 78–115 мг/г·ч для разных модификаторов. С течением времени скорость образования ЛП снижается до значений 18–27 мг/г·ч (различных для разных модификаторов) и далее протекает с примерно постоянной скоростью, по крайней мере, в исследованном интервале  $\tau=1-4$  ч (рис. 5).

При термоллизе смеси БУ– $\text{СНО}_m$  в присутствии  $\text{FeCl}_3$  (рис. 6) наблюдается похожая картина. В первые полчаса нагрева средняя скорость выделения ЛП из смеси составляет 480 мг/г·ч. Введение модификатора в смесь повышает скорость процесса, но эффект невелик (увеличение скорости на 40 мг/г·ч до 520 мг/г·ч). Наибольшая скорость выделения ЛП (694 мг/г·ч) наблюдается при введении  $\text{FeCl}_3$  в уголь с последую-

ющей формированием смеси БУ– $\text{СНО}_m$ . В интервале 1–5 ч образование ЛП протекает примерно с постоянной скоростью (34±1 мг/г·ч). Она не зависит от присутствия реагента-модификатора и в 14–20 раз ниже, чем в начальный период термоллиза.

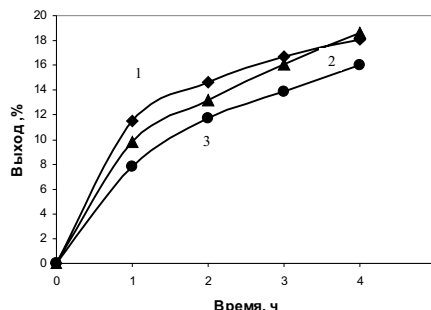


Рис. 5. Зависимость выхода летучих продуктов от времени при термоллизе (200°C) смесей БУ (60%)– $\text{СНО}_m$  (40%): 1 — смесь без добавки; 2 — смесь с  $\text{KOH}$  ( $R_M=560$  мг/г); 3 — смесь с  $\text{KOH}$  ( $R_M=560$  мг/г) и  $\text{Cu}(\text{AcO})_2$  ( $R_M=50$  мг/г)

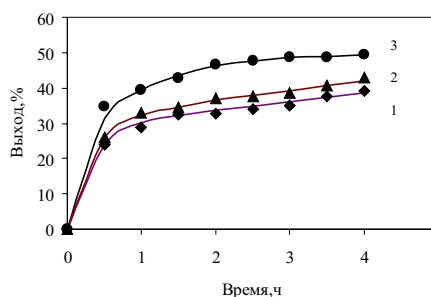


Рис. 6. Зависимость выхода ЛП и газа от времени термоллиза: 1 — смесь БУ (70%)– $\text{СНО}_m$  (30%); 2 — смесь БУ (70%)– $\text{СНО}_m$  (30%)– $\text{FeCl}_3$  ( $R_M=20$  мг/г), способ 1; 3 — смесь БУ (70%)– $\text{СНО}_m$  (30%)– $\text{FeCl}_3$  ( $R_M=20$  мг/г), способ 2

Таким образом, эффект реагента-модификатора проявляется только в начальный период (первый час) процесса и отсутствует на более поздних стадиях. По этой причине, время процесса один час является оптимальным для оценки воздействия различных реагентов на выход ЛП при термоллизе смесей БУ– $\text{СНО}_m$ .

Модификация смесей БУ– $\text{СНО}_m$  твердыми окислителями ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ) малоэффективна, хотя их окислительная активность проявляется при повышенных температурах ( $\epsilon \geq 200^\circ\text{C}$ ) вследствие термодеструкции с выделением атомарного кислорода. Введение окислительных реагентов ( $R_M=20$  мг/г) мало влияет на выход летучих продуктов. Например, при термоллизе (500°C) смеси БУ(60%)– $\text{СНО}$  (40%) выход ЛП варьируется в пределах  $Y=69,5-71,8\%$  как для исходной, так и для мо-

Модификатор	БУ (50%)–СНО (50%)			БУ (60%)–СНО (40%)			БУ (70%)–СНО (30%)		
	Температура								
	300 <sup>0</sup> С	400 <sup>0</sup> С	500 <sup>0</sup> С	300 <sup>0</sup> С	400 <sup>0</sup> С	500 <sup>0</sup> С	300 <sup>0</sup> С	400 <sup>0</sup> С	500 <sup>0</sup> С
Без модификатора	34,9	58,3	73,3	30,3	55,2	71,2	28,9	55,0	69,4
2%FeCl <sub>3</sub> *	37,2	60,0	75,0	32,8	56,6	72,3	33,0	57,0	71,5
2%FeCl <sub>3</sub> **	42,6	64,9	75,3	37,0	58,8	73,4	39,3	59,0	72,6
2%AlCl <sub>3</sub>	33,9	–	73,8	31,1	–	–	34,4	–	–
5%AlCl <sub>3</sub>	36,3	–	74,0	29,8	–	–	35,2	–	–
2%MoCl <sub>5</sub>	35,8	–	73,1	–	–	69,7	29,8	–	67,3
2% ZnCl <sub>2</sub>	35,0	59,7	68,0	34,4	58,3	66,8	36,8	57,0	65,3
2% CuCl <sub>2</sub>	35,7	58,0	74,4	32,0	–	–	33,3	–	69,6
NaOH 5%	–	61,1	74,5	29,9	–	74,0	–	–	70,7
KOH 5%	–	62,0	76,2	31,7	–	74,9	–	–	73,5
CaO 10%	31,7	51,9	66,0	26,5	–	68,2	–	–	66,6

Примечание: \* – модификатор введен по способу 1; \*\* – модификатор введен по способу 2.

дифицированных смесей.

При меньших температурах термоллиза присутствие нитратов снижает выход жидких продуктов и газов. При термоллизе (450<sup>0</sup>С) смеси БУ (50%)–СНО<sub>м</sub> (50%) получены следующие выходы ЛП (%): 61,2 (исходная смесь), 55,0 (NaNO<sub>3</sub>), 53,8 (KNO<sub>3</sub>), 52,2 (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>). Ранее этот эффект был нами использован для повышения выхода твердого продукта – карбонизата [25], оптимальной температурой получения которого является 450<sup>0</sup>С. В плане повышения общего выхода ЛП использование нитрата аммония не эффективно, однако, полученные в его присутствии жидкие продукты имеют повышенное содержание легколетучих горючих веществ, температурный интервал выкипания которых аналогичен таковому для бензиновой фракции.

В таблице приведены данные о влиянии гидроксидов металлов и хлоридов металлов – кислот Льюиса на выход парогазовых продуктов при термохимической конверсии смесей уголь–УСО.

Введение гидроксида кальция снижает выход ЛП, гидроксиды натрия и калия, как правило, немного увеличивают выход. Галогениды металлов МС<sub>п</sub> способствует росту выхода ЛП, причем максимальный эффект проявляет FeCl<sub>3</sub>. Для этого реагента установлено, что существенным является порядок введения модификатора. Наиболее эффективным является введение FeCl<sub>3</sub> в уголь (способ 2), а затем смешение со СНО<sub>м</sub>. Это же было отмечено ранее в работах [19,20]. Для такого способа обработки коэффициент эффективности модификации существенно выше ( $K_M=1,22-1,36$ ), чем при введении хлорида железа в смесь уголь–СНО<sub>м</sub> ( $K_M=1,05-1,14$ ). Это также отражается на кинетике выделения парогазовых продуктов (рис. 6).

Эффективность модификации максимальна при 300<sup>0</sup>С для всех изученных смесей БУ–СНО<sub>м</sub> и с повышением температуры термоллиза до 500<sup>0</sup>С снижается. Соответственно, уменьшаются значе-

ния коэффициента  $K_M$  от 1,22–1,36 до 1,03–1,05. Это проявляется и в снижении прироста выхода парогазовых продуктов  $\Delta Y=Y_M-Y$  (рис. 7). Температурные зависимости параметра  $\Delta Y$  удовлетворительно аппроксимируются линейными уравнениями  $\Delta Y=-0,037t+22,4$  ( $R^2=0,91$ ) для смеси БУ (70%)–СНО<sub>м</sub> (30%) и  $\Delta Y=-0,024t+13,8$  ( $R^2=0,95$ ) для смеси БУ (50%)–СНО<sub>м</sub> (50%).

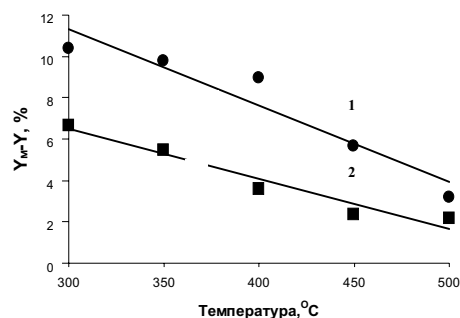


Рис. 7. Температурные зависимости прироста выхода парогазовых продуктов при модификации хлоридом железа: 1 – смесь БУ (70%)–СНО<sub>м</sub> (30%); 2 – смесь БУ (60%)–СНО<sub>м</sub> (40%)

В плане повышения выхода ЛП химическая модификация наиболее эффективна при относительно невысоких температурах, примерно отвечающих началу второй области неаддитивности на ДТГ-кривых (рис. 2). Реагент-модификатор активен только в начальный период термоллиза (до 1 ч) и на последующих стадиях процесса к образованию ЛП не приводит.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кричко А.А., Лебедев В.В., Фарберов И.Л. Нефтепродукты и использование углей. – М.: Недра, 1978. – 215 с.
2. Малолетнев А.С., Шпирт М.Я. Современное со-

- стояние технологий получения жидкого топлива из углей // Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. — 2008. — Т.52. — № 6. — С.44-52.
3. *Химические вещества из угля* / Ред. И.В. Калечиц. — М.: Химия, 1980. — 616 с.
4. *Hengfu Shui, Zhicai Wang, Meixia Cao*. Effect of pre-swelling of coal on its solvent extraction and liquefaction properties // Original Research Article Fuel. — 2008. — Vol.87. — № 13-14. — P.2908-2913.
5. *Alkali-assisted coal extraction with polar aprotic solvents* Original Research Article / Makgato, L.J. Moitsheki, L. Shoko, B.L. et al. // Fuel Processing Technology. — 2009. — Vol.90. — № 4. — P.591-598.
6. *Kouichi Miura*. Mild conversion of coal for producing valuable chemicals // Fuel Processing Technology. — 2000. — Vol.62. — № 2-3. — P.119-135.
7. *Fractionation of brown coal by sequential high temperature solvent extraction* / Ryuichi Ashida, Masato Morimoto, Yoshihiro Makino et al. // Fuel. — 2009. — Vol.88. — № 8. — P.1485-1490.
8. *Extraction of coal below 350°C in flowing non-polar solvent* / Kouichi Miura, Makoto Shimada, Kazuhiro Mae, Huan Yoo Sock // Fuel. — 2001. — Vol.80. — № 11. — P.1573-1582.
9. *Extraction of Taiheiyo coal with supercritical water-phenol mixtures* / Taku Michael Aida, Takafumi Sato, Gaku Sekiguchi, Tadafumi Adschiri, Kunio Arai // Fuel. — 2002. — Vol.81. — Iss. 11-12. — P.1453-1461.
10. *Extraction of Taiheiyo coal with supercritical water-HCOOH mixture* / Adschiri T., Sato T., Shibuichi H., Fang Z., Okazaki S., Arai K. // Fuel. — 2000. — Vol. 79. — № 3-4. — P. 243-248.
11. *Mikio Miyake, Toshimasa Kagajyo, Masakatsu Nomura*. Hydrocracking of asphaltene from coal using ZnCl<sub>2</sub> as catalyst // Fuel Processing Technology. — 1984. — Vol.9. — № 3. — P.293-306.
12. *Increase in extraction yields of coals by water treatment: beulah-zap lignite* / Iino M., Takanohashi T., Shishido T. et al. / Energy Fuels. — 2007. — Vol.21. — № 1. — P.205-208.
13. *Shimizu K., Saito I*. Depolymerization of subbituminous coal under mild conditions in the presence of aromatic hydrocarbon with recyclable superacid HF/BF<sub>3</sub> // Energy & Fuels. — 1998. — Vol.12. — № 1. — P.115-119.
14. *Камнева А.И., Платонов В.В.* Теоретические основы химической технологии горючих ископаемых. — М.: Химия, 1990. — 288 с.
15. *Van Heek K.H.* Progress of coal science in the 20th century // Fuel. — 2000. — Vol.79. — № 1. — P.1-26.
16. *Experimental study of pyrolysis for potential energy, hydrogen and carbon material production from lignocellulosic biomass* / A. Zabaniotou, O. Ioannidou, E. Antonakou, A. Lappas // International J. of Hydrogen Energy. — 2008. — Vol.33. — № 10. — P.2433-2444.
17. *Кузнецов Б.Н.* Катализ химических превращений угля и биомассы. — М.: Наука, 1990. — 302 с.
18. *Catalytic effects of metal chlorides on the pyrolysis of lignite* / Zou X., Yao J., Yang X. et al. / Energy Fuel. — 2007. — Vol.21. — № 2. — P.619-624.
19. *Shabtai J., Skulthai T.* Low-temperature coal depolymerization. 6. Coal to a hydrocarbon oil // Proc. of Int. Conf. On Coal Science, Maastricht (Netherlands). — Elsevier: Amsterdam, 1987. — P.761-764.
20. *Removal of ion exchangeable minerals from australian brown coal and its influences of the liquefaction* / Sakanishi K., Zhao X.Z., Sakata R. et al. // Int. Conf. Coal Sci. — Tokio. — 1989. — Vol.1. — P.811-814.
21. *Кучер Р.В., Компанец В.А., Бутузова Л.Ф.* Структура ископаемых углей и их способность к окислению. — К.: Наук. думка, 1980. — 168 с.
22. *Лазаров Л., Ангелова Г.* Структура и реакции углей. — София: Изд-во Болгарской Академии наук, 1990. — 232 с.
23. *Саранчук В.И., Бутузова Л.Ф., Минкова В.Н.* Термохимическая деструкция бурых углей. — К.: Наук. думка, 1993. — 224 с.
24. *Ahmaruzzaman M., Sharma D.K.* Coprocessing of petroleum vacuum residue with plastics, coal, and biomass and its synergistic effects // Energy Fuels. — 2007. — Vol.21. — № 2. — P.891-897.
25. *Термолиз и паровая активация смеси бурого угля с нефтеотходом в присутствии нитрата аммония* / В.В. Симонова, В.А. Тамко, О.Л. Галушко, Т.Г. Шендрик // Вопр. химии и хим. технологии. — 2011. — № 5. — С.69-72.

Поступила редакцию 11.04.2012