

УДК 553.96:66.040.2

## Конверсия химически модифицированных углей и углеродсодержащих отходов в жидкие продукты

Т.Г. Шендрик\*,

В.А. Кучеренко, В.В. Симонова

*Институт физико-органической химии и углехимии НАНУ,  
Украина 83114, Донецк, ул. Р.Люксембург, 70*

Received 22.04.2013, received in revised form 18.06.2013, accepted 28.08.2013

---

*Обобщены результаты исследований влияния химической модификации углей и углеродсодержащих отходов на выход и свойства жидких продуктов термоллиза. Наиболее эффективными реагентами оказались органические вещества (в том числе жидкие отходы углеводородной природы), галогениды металлов переменной валентности ( $ZnCl_2$ ,  $FeCl_3$ ) и гидроксиды щелочных металлов ( $NaOH$ ,  $KOH$ ). В плане повышения выхода жидких продуктов максимальная активность модификаторов проявляется в области основного термического разложения (300–500 °С). Их действие зависит от способа введения и содержания модификатора, температурного режима нагревания и конкретного вида органического сырья.*

*Ключевые слова: уголь, углеродсодержащие отходы, модификация, выход жидких продуктов термоллиза.*

---

Жидкие смеси (ЖС) органических веществ, образующиеся при термоллизе 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 каталитическая гидрогенизация и сочетание газификации угля и синтеза по Фишеру-Тропшу.

**Каталитическая гидрогенизация** – термохимическая конверсия угля или его смеси с пастообразователем (нефтяные остатки, тетралин, антраценовое масло) в присутствии водорода (давление  $\geq 10$  МПа, 350 – 500 °С) и катализаторов (соединения Co, W, Mo, Fe) [1, 2]. Применительно к этому процессу использованы различные варианты химической модификации. Например, модификация угля хлоридом олова  $SnCl_2$  при весовом соотношении модификатор/

уголь  $R_M=10$  мг/г перед гидрогенизацией ( $442\text{ }^\circ\text{C}$ , 6,8 МПа) в 1,5 раза увеличивает выход газов и ЖС (особенно тяжелого масла со средней молекулярной массой 280) [3]. При гидрогенизации ( $400\text{ }^\circ\text{C}$ , 3 ч, автоклав) угля, модифицированного йодидом цинка  $ZnI_2$  ( $R_M=10$  мг/г), достигнута 83 %-ная конверсия органической массы угля (ОМУ), причем с увеличением времени выход газов и ЖС растет, а асфальтенов снижается [4]. Бинарные реагенты-модификаторы – галогениды металлов  $ZnX_2/MX_n$ , ( $CuCl$ ,  $CrCl_3$  и  $MoCl_3$  при  $R_M=50$  мг/г) [4,5] и  $MoCl_3-AlCl_3$  и  $NiCl_2-AlCl_3$  [6] – проявляют более высокую активность и обеспечивают степень конверсии ОМУ 75–90,9 %. Максимальный выход растворимых в гексане продуктов (50,5 %) достигнут для смешанного модификатора  $ZnCl_2-MoCl_5$  [6]. Ожижение угля ( $420\text{ }^\circ\text{C}$ , тетралин и элементная сера) значительно улучшается, если катионы ОН-групп замещены катионами переходных металлов ( $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ) [7]. Добавки н-алкиламинов [8] на начальных стадиях также промотируют гидрогенизацию угля.

**Газификация и синтез Фишера-Тропша** – процесс, сочетающий паровую газификацию углей до компонентов синтез-газа (смесь  $CO$  и  $H_2$ ) при температурах  $\geq 800\text{ }^\circ\text{C}$  и их последующую переработку ( $190\text{--}350\text{ }^\circ\text{C}$ , 0,1–3,0 МПа) в смеси алканов в присутствии катализаторов (высокодисперсные железные, нанесенные на оксиды алюминия, кремния и магния, биметаллические железомарганцевые, железомолибденовые и др.) [9–12]. В промышленном масштабе метод реализован в ЮАР (заводы Sasol производительностью до 6,0 млн т углеводородов в год) [13].

**Другие методы конверсии угля в жидкие продукты.** Существует множество менее исследованных способов переработки углей в жидкие продукты. Это экстракция [14–16], термоллиз ( $200\text{--}450\text{ }^\circ\text{C}$ ) в растворителях (термическое растворение) [17–22], суперкритическое растворение [23–27], каталитический гидрокрекинг [28, 29] и другие способы [30, 31]. В них также опробованы различные варианты модификации сырья. Например, добавки гидроксида натрия (или трет-бутилоксида натрия) при экстракции углей диметилформамидом или N-метил-2-пирролидоном увеличивает выход экстрактов с 10-30 до 90 % [16]. Введение  $ZnCl_2$  или  $SnCl_2$  при экстракции углей бензолом или циклогексаном способствует ожижению угля за счет промотирования реакций деполимеризации и гидрогенизации [32].

Ожижение лигнита [21] в смеси  $NaOH$ –метанол ( $300\text{ }^\circ\text{C}$ , 1 ч, соотношение субстрат/ $NaOH/MeOH = 1/1/10$ ) обеспечивает степень конверсии до 99 %. Присутствие метанола промотирует ожижение угля (прирост выхода жидких продуктов 16-23 %), а увеличение количества щелочи значительно повышает выход веществ, растворимых в тетрагидрофуране [21].

Модификация бурого угля  $NaCl$  не влияет на газовыделение, но увеличивает выход жидких продуктов при суперкритическом ожижении [33].

Достигнута 90 %-ная конверсия суббитуминозного угля ( $C^{daf} = 73,3\%$ ) в растворимые продукты каталитической ( $HF-BF_3$ ) деполимеризацией в присутствии толуола при  $150\text{ }^\circ\text{C}$  (2,4 МПа, 3 ч) [34]. Ожижение углей (предварительно набухших в тетрагидрофуране и модифицированных  $ZnCl_2$ ) в смеси толуол-тетралин ( $370\text{--}490\text{ }^\circ\text{C}$ , 12,2 МПа) обеспечивает выход жидких продуктов до 45 % от органической массы угля [26]. Тетралин способствует увеличению выхода ЖС вследствие ингибирования рекомбинации радикальных фрагментов угля [26].

Расплавленный хлорид цинка в условиях гидрокрекинга является мощным деструктурирующим реагентом, увеличивающим выход ЖС с высоким октановым числом и пониженным (в

10-100 раз) содержанием азота и серы по сравнению с ЖС, полученными при прямом ожигании [29]. Этот процесс разработан в масштабе 1000 кг/сут [29].

Практически все методы ожигения угля технологически сложны и требуют специальной аппаратуры, высоких давлений и температур, дорогостоящих катализаторов, в силу чего широкого применения они не нашли, хотя и опробованы в масштабе до нескольких тонн в сутки.

Классический термолиз углей и УСО намного проще, но к приемлемым выходам ЖС не приводит. К тому же термические процессы переработки углей и смесей уголь – УСО как методы получения жидких топлив исследуются мало [35] вследствие их а priori «кажущейся» низкой эффективностью, связанной с невысокими выходами и значительной сложностью состава [36]. Эти процессы могут быть улучшены химической модификацией исходного сырья либо введением реагентов-модификаторов [37, 38], но это также исследовано недостаточно.

Данная статья посвящена анализу имеющихся данных по исследованию термолиза модифицированных углей и УСО.

К настоящему времени установлено, что химическая модификация влияет как на процесс термохимической конверсии углей, так и на выход и состав жидких продуктов. Это влияние существенно зависит от природы и содержания реагентов-модификаторов, а также от способов модификации и условий термолиза. Модификация также исследована в плане конверсии биомассы (около 100 видов) и полимерных отходов в жидкие топлива и химические продукты [39–42].

**Органические модификаторы** – достаточно распространенные модифицирующие реагенты, в качестве которых использованы индивидуальные ароматические соединения, мазут, керосин, антраценовое масло, каменноугольная смола, нефтяные остатки и другие жидкие органические отходы.

В работе [43] изучены термолиз (550 °С, реторта Фишера) Канско-Ачинского бурого угля ( $C^{daf}=72,1\%$ ), для модификации которого использованы: 1) отходы производства капролактама (ОПК), имеющие преимущественно насыщенные циклические кислородсодержащие соединения и сложные эфиры моно- и дикарбоновых кислот; 2) отходы производства себациновой кислоты (ОПСК), содержащие в основном непредельные кислоты; 3) остаток дистилляции синтетических жирных кислот (ОДК); 4) гудрон арланской нефти (АГ), включающий преимущественно нафтоароматические соединения и 5) тяжелую смолу (ТС) высокоскоростного пиролиза Канско-Ачинского бурого угля. Обработку выполняли смешиванием угля (фракция 1-3 мм) с органическим веществом ( $R_M=100$  мг/г) при 100 °С и изотермической выдержкой 1 ч. Модификация снижает температуру начала основного термического разложения угля на 20-40 °С. При этом выход жидких продуктов термолиза (550 °С), определяющий эффективность модификаторов, растет в ряду 8,1 (БУ), 15,4 (БУ-ОПСК), 17,4 (БУ-АГ), 19,3 (БУ-ТС), 21,3 (БУ-ОПК), 24,4 % (БУ-ОДК). Экспериментальный выход жидких продуктов превышает расчетную сумму выходов из бурого угля и органического модификатора. Степень неаддитивности варьируется в пределах 13-60 % и составляет 13 (ОПСК), 22 (ОПК и АГ), 53 (ОДК), 60 % (ТС). Наиболее эффективные модификаторы (ОДК и ТС) – вещества, имеющие полярные кислородсодержащие компоненты, ослабляющие межмолекулярные взаимодействия в угольном каркасе. В работе [44] исследована модификация угля ( $C^{daf}=72,0\%$ ) веществами арланского гудрона и тяжелой смолы при соотношении модификатор/уголь  $R_M=25-190$  мг/г и установлено, что с

увеличением содержания модификатора выход смолы линейно растет с 9,1 до 16,8 (ТС) или до 21,2 % (АГ). Также обнаружена положительная неаддитивность, максимальная степень которой наблюдается в случае обработки угля смесью двух модификаторов – ТС(50 %)-АГ(50 %). Различие в характере влияния органических модификаторов нефтяного и буроугольного происхождения объяснено тем, что нефтяные модификаторы содержат больше соединений – доноров водорода, препятствующих конденсации продуктов термолитического разложения и повышающих выход смолообразных продуктов [44]. Отходы различных полимерных материалов можно использовать в качестве модификаторов угля (при соотношениях  $R_M \leq 100$  мг/г) для изменения термопластичных свойств [52].

В работах [7, 45, 46] показано, что химическая модификация угля (восстановление  $LiAlH_4$  или металлическим калием, декарбоксилирование, окисление перуксусной кислотой, О- и С- алкилирование и др.) определяет его поведение при термолитическом разложении и растворение в смеси метанол- $NaOH$ . Увеличение выхода ЖС происходит при подавлении вклада кислородных групп в формирование смолоподобных продуктов. Модификация угля органическими соединениями (пек, антрацен,  $R_M=250$  мг/г) сопровождается их пенетрацией в пространственный угольный каркас, что повышает пространственную подвижность угольных фрагментов при нагревании, предотвращает радикальную рекомбинацию и способствует повышению выхода ЖС при термолитическом разложении [47].

Поскольку органические модификаторы достаточно эффективны в плане повышения выхода жидких продуктов и / или изменения их состава, технологически привлекательной может быть совместная переработка углей и УСО, в которой УСО выполняет функцию модификатора [48-50]. Такая переработка эффективна вследствие синергетических эффектов, проявляющихся как неаддитивное изменение общих выходов ЖС либо выходов отдельных групп веществ.

При совместной переработке тяжелого масла и угля в синтетическое топливо установлен синергетический эффект, что позволяет увеличить выход ЖС до 35 % от ОМУ при высоком содержании (70-78 %) низкокипящих фракций [51]. Синергизм также проявляется в снижении эффективной энергии активации термолитического разложения (с 126 до 66 кДж/моль) в области основного термического разложения (380-460 °С), что объяснено низкотемпературным гомолизом С-С- и С-О-связей с образованием высокореакционных свободных радикалов.

При исследовании [52, 53] сопириза (600-700 °С, 0,1-1,0 МПа) угля и нефтяных УСО при содержании угля в смеси 50-70 % обнаружено неаддитивное возрастание выхода карбонизата, особенно при соотношении уголь/УСО, составляющем 70/30. Увеличение соотношения УСО/уголь приводит к повышению выхода легких углеводородов [53], но минеральные компоненты угля подавляют этот процесс. Получение ЖС с улучшенными характеристиками достигнуто соконверсией угля и шин в процессе каталитического гидротермолитического разложения (30 мин, 10 МПа, 400-450 °С) [54]. В работе [55] установлен синергизм при каталитической (сульфиды  $NiMo/Al_2O_3$ ) соконверсии углей и органических смесей битуминозных песков (420 °С, 1 ч) под давлением водорода (5 МПа). Смесью уголь (2 %)-битум (98 %) образует максимальный выход растворимых в гексане фракций и минимальный выход веществ, не растворимых в бензоле. Установлено, что синергизм определяется числом подвижных Н-атомов в исходной смеси, которые могут насыщать разорванные связи, образовавшиеся при термоинициируемом гомолизе С-С-структурных фрагментов.

Сопиролиз (800-900 °С, 0,1-1,0 МПа) смеси уголь (70 %)-нефтяной УСО (30 %) рассмотрен [48] как процесс, проявляющий синергетический эффект в плане повышения выходов низкомолекулярных алкенов C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> и БТК-фракции. Повышение температуры усиливает проявление синергизма и повышает выход указанных продуктов, тогда как давление не способствует образованию алкенов [48]. Введение отходов полиэтилена (до 50 %) в тяжелое масло [56] в 6 раз увеличивает содержание в ЖС алкенов и снижает (более чем в 2 раза) содержание гетероароматических соединений и вязкость.

В работе [57] исследован состав жидких продуктов (выход 26-45 %) сопиролиза (450 °С) лигнина и отходов полипропилена, модифицированных карбонатом калия или хлоридом цинка. Реагенты снижают выход ЖС, но улучшают топливные характеристики жидких продуктов. Эффективен сопиролиз (360-420 °С, ≤4 ч) полимеров разной природы [58], протекающий при сниженной энергии активации (178 против 218 кДж/моль) и дающий высокий выход ЖС (50-70 %). Введение красного шлама промотирует получение жидких топлив при пиролизе (400-500 °С) смесей УСО (смывочные нефтеотходы, шины, полимеры) [59].

Сопиролиз биомассы с олефинами (1:1) при 400 °С в автоклаве дает ЖС (с выходом не менее 50 %), в которых содержание низкомолекулярных алканов и алкенов составляет около 80 %, а сумма бензола, толуола и ксилолов – примерно 20 % [60]. Это объяснено термоинициируемым гомолизом полимерных цепей и их стабилизаций при взаимодействии с низкомолекулярными радикалами, образующимися при термолизе биомассы [60]. Установлено [61], что модификация нефтяных остатков ионами кальция (R<sub>M</sub>=50 мг/г) позволяет повысить (от 25 до 33,6 %) выход алкенов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> в условиях двухстадийного (400-500 и 500-700 °С) пиролиза. При сопиролизе лигнина (обогащенного ионами кальция) и высокосернистого угля установлен синергизм, проявляющийся как неаддитивное повышение выхода смолы [62].

Известно [63], что нагревание угля сопровождается термоиницированным гомолизом каркасообразующих С-С- и С-О-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 служит пропитывающий уголь УСО. Такой эффект аналогичен ингибированию рекомбинации угольных радикалов тетралином [26] и, вероятно, является основным для повышения выхода ЖС.

**Гидроксиды металлов.** В работе [64] показано, что при щелочной обработке бурого угля протекают реакции, приводящие к переходу ароматического углерода в алифатический, что важно для повышения содержания алифатических соединений в ЖС. Модификация угля гидроксидами щелочно-земельных металлов повышает его термолабильность, увеличивает выход и меняет состав летучих продуктов [44, 65, 66]. Импрегнирование угля гидроксидом кальция (R<sub>M</sub>≤250 мг/г) с последующей термообработкой (400 – 445 °С) увеличивает выход жидких продуктов в 2 раза [44], содержание алифатических углеводородов в ЖС увеличивается в 1,5 раза, содержание циклических углеводородов снижается в 1,2 – 3,2 раза. Масс-спектрометрическое исследование продуктов термолиза модифицированного угля показало высокую чувствительность состава жидких продуктов к условиям химической модификации при обработке водными растворами HCl или Ca(OH)<sub>2</sub>). Отношение суммы выходов три-, тетра- и пентациклоалканов к сумме выходов аренов с тем же числом колец при модификации снижается в 2 раза (с 2,6 до 1,3).

Обработка разных видов бурых углей ( $C^{daf}=67,0 - 70,1$ ) соединениями кальция вызывает повышение выхода летучих продуктов термоллиза ( $400\text{ }^\circ\text{C}$ , 60 мин, аргон) с  $11\pm 1$  до  $16\pm 1$  % (ацетат кальция) и  $22\pm 2$  % ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) [65]. Твердые продукты термоллиза модифицированных БУ приобретают высокую растворимость в щелочных водных средах (до 91,8 %).

Сочетание химической модификации и термоллиза ( $400\text{ }^\circ\text{C}$ , 5 мин) промотирует образование экстрагируемых веществ, что позволяет увеличить степень термохимической конверсии углей в жидкие продукты [66]. Например, для бурого угля с  $C^{daf}=70,1$  % такая модификация увеличивает выход спиртобензольного экстракта с 10,7 (немодифицированный уголь) до 29,8 (модификация  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) или до 36,8 % (модификация  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ). Особенно резко возрастает растворимость в диметилформамиде: с 22,7 до 82,3 % при использовании гидроксида кальция. Модификация бурых углей гидроксидами щелочно-земельных металлов вызывает увеличение степени конверсии органической массы угля при кратковременном термоллизе.

В работах [67, 68] исследовано влияние неорганических модификаторов ( $R_M=12$  мг/г) на термохимическую конверсию ( $350-750^\circ\text{C}$ ) бурого угля ( $C^{daf}=68,6$  %). Установлено, что реагенты-модификаторы существенно меняют выходы и состав жидких и газообразных продуктов. Например, выход ЖС при термоллизе ( $450\text{ }^\circ\text{C}$ , 3 ч), определяющий эффективность исследованных реагентов, растет в ряду  $13,1$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ),  $18,3$  ( $\text{NaCl}$ ),  $21,6$  ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ),  $22,6$  ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ),  $22,6$  ( $\text{HCl}$ ),  $22,6$  ( $\text{LiOH}$ ),  $23,7$  ( $\text{NaOH}$ ),  $26,9$  ( $\text{HNO}_3$ ),  $27,0$  % ( $\text{KOH}$ ). Наиболее значительное влияние на термохимическую конверсию угля оказывает  $\text{HCl}$  и гидроксиды щелочных металлов. Активность щелочей растет в ряду  $\text{LiOH} < \text{NaOH} < \text{KOH}$  с ростом их нуклеофильности. Эти реагенты расщепляют каркасообразующие С-О- и С-S-связи (в том числе в гетероциклах) и промотируют образование летучих продуктов [69]. Наиболее активный модификатор – гидроксид калия – приводит не только к максимальному выходу жидких продуктов (27,0 %), но и к наибольшему выходу газов (44,9 %) с максимальной долей (0,4) алканов.

Введение  $\text{NaOH}$  ускоряет процесс гидрогенолиза угля и способствует снижению молекулярной массы летучих продуктов [70]. Выход жидких продуктов термохимической конверсии ( $450\text{ }^\circ\text{C}$ , 2 ч) угля экстремально зависит от количества щелочного модификатора: с увеличением количества  $\text{KOH}$  в интервале  $R_M=1-40$  мг/г выход жидких продуктов растет с 25,7 до 27,7 %, а затем снижается до 24,0 % при  $R_M \rightarrow 120$  мг/г [71]. Предварительная обработка бурого угля  $\text{NaOH}$  при  $290-375\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 0,5-12 ч приводит к значительному увеличению выхода пиридиновых экстрактов (с 25 до 62-96 %). [72].

Предложен способ переработки сульфатного лигнина в углеводородный бензин деполимеризацией в сверхкритических растворителях (метанол, этанол) в присутствии щелочных катализаторов ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CsOH}$ ) при отношении вода/сырье (0,1-2,0)/1, температуре  $250-310\text{ }^\circ\text{C}$  и времени реакции  $\leq 15$  мин. Отношение метанол/лигнин составляло 2/7,5, этанол/лигнин – 1/5. Продукт подвергали гидропереработке при  $350-390\text{ }^\circ\text{C}$  в присутствии катализаторов (соединения кобальта, никеля, платины, рутения, железа, рения, хрома, палладия) при давлении водорода 13-20 МПа. Конечный продукт содержит моно-, ди-, три- и тетраалкилциклогексаны, циклогептан, парафины  $\text{C}_{7-10}$  (около 25 %), алкилбензолы и кислородсодержащие углеводороды [40]. Разработана термохимическая конверсия лигнина с выходом углеводородных продуктов 60-65 % (степень конверсии углерода 78,5 %). Легкие ЖС содержат алифатические соединения (62 %) и арены (38 %) при содержании кислорода  $\leq 0,5$  % [47].

Изучено [73] влияние КОН ( $R_M=10$  мг/г) на термолиз ( $525$  °С) древесины. Выходы карбонизата, воды и газов выросли в 1,4, 1,6 и 1,7 раза соответственно. Малые количества КОН ( $R_M=2-6$  мг/г) увеличивают выход фурфуролового спирта (в 15 раз), фенолов (в 2-6 раз) и других индивидуальных соединений. Увеличение температуры термолиза (с  $325$  до  $625$  °С) древесины, импрегнированной КОН ( $R_M=6$  мг/г), существенно промотирует образование летучих веществ и расщепление парофазных органических продуктов.

В общем случае щелочи представляют собой весьма эффективные модификаторы, расщепляющие каркасообразующие С-О- и поляризованные С-С-связи угля, ингибирующие радикальную полимеризацию и способствующие образованию ЖС. Их эффективность максимальна при относительно небольшом соотношении модификатор/уголь ( $R_M=50-150$  мг/г) и относительно невысоких температурах ( $200-500$  °С).

**Хлориды металлов** часто используют для повышения выхода жидких и смолообразных продуктов в процессах термохимической конверсии ископаемых углей, горючих сланцев и лигнина [33, 71, 74-80].

Модификация сланца реагентами ( $FeCl_3$ ,  $CaCl_2$ ,  $BaCl_2$ ,  $FeCl_2$ ,  $ZnCl_2$ ,  $NaCl$ ,  $KCl$ ,  $R_M = 10$  мг/г) понижает температуру максимума основного термического разложения и увеличивает выход жидких смолообразных продуктов [78]. В присутствии хлоридов двухвалентных металлов повышается выход неароматических и ароматических углеводородов, а в присутствии хлоридов одновалентных металлов – только неароматических. В составе газа коксования в 2-2,5 раза увеличивается содержание непредельных углеводородов, в меньшей степени –  $CO_2$ , снижается содержание  $CO$ . Некоторые модификаторы интенсифицируют образование  $CH_4$  ( $FeCl_3$ ,  $ZnCl_2$ ,  $NaCl$ ) или  $H_2$  ( $ZnCl_2$ ,  $FeCl_3$ ). Большинство хлоридов способствуют термодеструкции кислородсодержащих фрагментов органического вещества и С-С-связей, что приводит к увеличению выхода неароматических и непредельных углеводородов [78]. Увеличение выхода ЖС также обнаружено при термохимической конверсии сланцев с добавками природных минералов (хлориды щелочных и щелочно-земельных металлов) [79]. Хлорид калия наиболее активен в реакциях с кислородсодержащими фрагментами горючего сланца, усиливает термодеструкцию и предотвращает образование высокомолекулярных соединений [80]. Аналогично хлоридам металлов действует и хлористый водород: обработка бурого угля  $1n$   $HCl$  увеличивает выход масел с 45 до 66 % и снижает выход газа на ~10 % в процессе термического ожигения ( $450$  °С, 10 мин) в среде тетрагидрофлуорантена [76].

В работах [71, 75] использована модификация хлоридом железа (III) для повышения выхода низкокипящих (до  $325$  °С) жидких продуктов из угля. Процесс термохимической конверсии включал интеркалирование модификатора  $FeCl_3$  ( $R_M=30-200$  мг/г) в уголь, нагревание ( $250-275$  °С) в атмосфере водорода, катализируемую щелочью деполимеризацию в сверхкритических условиях (КОН- $CH_3OH$ ) и каталитический гидропиролиз.

При исследовании модификаторов разной природы (окислители, гидроксиды и галогениды металлов) хлорид железа проявил максимальную эффективность при термолизе ( $\leq 500$  °С) смесей бурого угля со смывочным нефтеотходом, введение которого в смесь позволяет увеличить выход ЖС ~ на 10 % (с 29 до 39); реагент-модификатор активен только в начальный период (1 ч) термолиза [81].

Модификация низкометаморфизованного угля ( $C^{daf}=71,1\%$ ) соляной кислотой [71] позволяет повысить общий выход растворимых в тетрагидрофуране продуктов с 59,1 до 86,2 % при одновременном увеличении доли легких фракций с 0,32 до 0,63. То есть выход легких фракций возрастает вследствие модификации с 18,9 до 54,3 %. Та же модификация другого угля ( $C^{daf}=78,9\%$ ) [75] повышает общий выход растворимых в тетрагидрофуране продуктов с 38,8 до 88,7 % при одновременном увеличении доли низкокипящих продуктов с 0,10 до 0,66. То есть выход легких фракций возрастает вследствие модификации с 3,1 до 58,5 %. В работе [74] изучено влияние некоторых хлоридов ( $CaCl_2$ ,  $KCl$ ,  $NiCl_2$ ,  $CoCl_2$ ,  $ZnCl_2$ ) при  $R_M=100$  мг/г на пиролиз (до 600 °С) лигнита ( $C^{daf}=75,8\%$ ). Эффективность реагентов-модификаторов растет в ряду  $ZnCl_2 < CaCl_2 < NiCl_2 < KCl < CoCl_2$ . Максимальную активность проявляет хлорид кобальта, с ростом его содержания выход ЖС возрастает с 15 (исходный уголь) до 37 (уголь+ $CoCl_2$  при  $R_M=50$  мг/г), до 50 (уголь+ $CoCl_2$  при  $R_M=100$  мг/г) или до 53 % (уголь+ $CoCl_2$  при  $R_M=150$  мг/г) [74]. В присутствии хлорида цинка ( $R_M=50-250$  мг/г) дегидрогенизация заметно протекает даже до 240 °С [75, 76, 82].

В работе [83] изучено влияние реагентов-модификаторов ( $MoS_2$  и  $ZnCl_2$ ) при  $R_M=5-100$  мг/г на термолиз углей в атмосфере азота и смеси  $H_2$  (10 %) –  $N_2$  (90 %). Эффект  $MoS_2$  проявляется в повышении общей степени конверсии угля и увеличении выхода БТК-фракции,  $ZnCl_2$  более эффективен в плане снижения температуры вторичных реакций образования летучих продуктов и повышении выхода неароматических ЖС. В работах [30, 82] утверждается, что при низких скоростях нагрева (несколько градусов в минуту) импрегнированных хлоридом цинка углей возрастает выход карбонизата и подавляется образование смолы, а при быстрых скоростях нагрева (флеш-пиролиз) ситуация обратная: выход смолы составляет 35 % (при  $R_M=100$  мг/г) по сравнению с 22 % из немодифицированного угля.

Выполнено [84] сравнение составов ЖС, полученных термолизом (450 °С) разных биополимеров (целлюлоза, ксилан, лигнин). В присутствии модификатора  $ZnCl_2$  ( $R_M=100$  мг/г) выход ЖС повышается с 24 до 40-44 % вследствие дополнительного расщепления С-О связей. Пиролиз (375-625 °С) древесины, предварительно модифицированной хлоридом цинка ( $R_M \leq 160$  мг/г), промотирует конденсацию и дегидратацию, что обеспечивает суммарный выход карбонизата и воды до 73 %. В то же время  $ZnCl_2$  при  $R_M=10-60$  мг/г и 425-525 °С обеспечивает повышение выхода левоглюкозана, ацетилфурана и особенно (в 5 раз) фуральдегида [85]. Модификация биомассы хлоридом цинка ( $R_M=150$  мг/г) [86] повышает содержание фурфурола (с 0,49 до 8,0 %) в ЖС, полученных при температуре 340 °С. Жидкие продукты термолиза (700 °С) крафт-лигнина в присутствии  $NiCl_2$  и цеолита ZSM-5 практически не содержат алифатических гидроксидов и карбоксильных групп [87]. Полученные в присутствии цеолита ЖС имеют меньшую (на 10 %) молекулярную массу.

Пиролиз в азоте модифицированных кислотами Льюиса и Бренстеда ( $AlCl_3$ ,  $H_3PO_4$ ,  $H_2SO_4$  и  $HCl$ ) лигноцеллюлозных материалов дает повышенный выход карбонизата, тогда как пиролиз в кислородсодержащей атмосфере смещает процесс в сторону образования ЖС и газов, причем состав жидких продуктов существенно зависит от природы модификатора (по данным  $^1H$ -ЯМР) [88].

Кислоты Льюиса катализируют расщепление алифатических связей между аренами, но практически не затрагивают  $C_{AR}-C_{AR}$ -связи [89]. Распределение конечных продуктов очень

зависит от реакционной способности карбониевых ионов, образующихся при расщеплении алкил-арил-связей. Если алкильный фрагмент карбиона содержит три или более С-атомов, то он перегруппировывается в гидроароматический продукт. Если алкильный фрагмент имеет один или два С-атома, то карбониевый ион реагирует далее по механизму электрофильного замещения либо с отщеплением гидрид-иона с образованием алкиларенов. Электрофильное замещение приводит к регенерации исходного фрагмента или к образованию высокомолекулярной смолы.

**Другие модификаторы.** При диспергировании бурых углей с катализатором гидрогенизации – смесью  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  ( $R_M=10$  мг/г) и  $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $R_M=2$  мг/г) – происходит изменение направления механохимических превращений, связанное с разрушением ароматических структур и образованием алифатических (гидроароматических) за счет гидрирования, промотируемого механодеструкцией [90]. Авторы [91] ожижали деминерализованный бурый уголь при  $380^\circ\text{C}$  в среде  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  в присутствии катализатора ( $\text{NaAlO}_2$ ). Высокая степень ожижения бурого угля объяснена наличием кислородсодержащих органических соединений в его структуре. После окисления битуминозного угля кислородом при температуре  $105^\circ\text{C}$  в течение 15 ч конверсия его в среде  $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}/\text{NaAlO}_2$  увеличилась с 35 до 50 %. Каталитический эффект, по мнению авторов [91], обусловлен образованием вещества промежуточной структуры при фазовом переходе в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ .

В работе [92] исследован термолиз ( $525^\circ\text{C}$ ) биомассы, импрегнированной серной кислотой (концентрация до 4 %) и высушенной при  $70^\circ\text{C}$ . Присутствие реагента-модификатора ( $R_M=5$  мг/г) благоприятствует реакциям дегидратации и конденсации, что снижает общий выход ЖС, но увеличивает выход левоглюкозана, производных фурфурола и глюкофураноз. Изменение количества  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в интервале  $R_M=5-30$  мг/г существенно изменяет выходы отдельных органических соединений, что может служить инструментом управления составом ЖС.

### Выводы

Опубликованные данные свидетельствует о значительном технологическом потенциале химической модификации сырья в плане влияния на выход и свойства жидких продуктов термолиза углей и УСО. Наиболее эффективные реагенты-модификаторы – органические вещества (в том числе жидкие отходы углеводородной природы), галогениды металлов переменной валентности и гидроксиды щелочных металлов. Повышение выхода ЖС обычно регистрируется в области основного термического разложения ( $300-500^\circ\text{C}$ ) и при относительно высоких скоростях нагрева. В других условиях термолиза реагенты-модификаторы иногда приводят к обратному эффекту – усилению конденсационных процессов, ведущих к снижению выхода ЖС либо увеличению в их составе более высокомолекулярных соединений, например многокольчатых аренов и их кислород- и серосодержащих производных. Природа исходного углеродсодержащего вещества также влияет на соотношение термоиницируемых процессов «деструкция-конденсация».

Таким образом, для преимущественной конверсии углей, УСО или их смесей в жидкие топлива наиболее предпочтительными реагентами-модификаторами выступают углеводороды, галогениды металлов со свойствами кислот Льюиса и щелочи. Их действие зависит от способа

введения и содержания модификатора, температурного режима нагревания, конкретного вида органического сырья и наиболее заметно проявляется в интервале температур 300–500 °С.

### Список литературы

1. Кричко А. А., Лебедев В. В., Фарберов И. Л. Нетопливное использование углей. М.: Недра, 1978. 215 с.
2. Малолетнев, А. С., Шпирт М. Я. Современное состояние технологий получения жидкого топлива из углей // Журн. Рос. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 2008. Т. 52. № 6. С. 44 – 52.
3. Yang R. T. Mechanochemical effects in coal conversion. 1. Coal hydrogenation in gaseous hydrogen aided by mechanical energy // Fuel. 1979. V. 58. № 4, P. 242 – 246.
4. Ida T., Nomura M., Nakatsuji Y., Kikkawa S. Hydrogenation of Japanese coals catalysed by metal halides // Fuel. 1979. V. 58, № 4. P. 361 – 365.
5. Nomura M., Miyake M., Sakashita H., Kikkawa S. Hydrogenation of Yubari coal coated with  $ZnCl_2$ - $MCl_n$  ( $CuCl$ ,  $CrCl_3$  and  $MoCl_5$ ) catalyst melts // Fuel. 1982. V. 61, № 1. P. 18 – 20.
6. Butler R., Snelson A. Coal reduction studies. 4. Hydrogenation in the presence of  $AlCl_3$  and  $AlCl_3 + MCl_x$  ( $M=Cu$ ,  $Zn$ ,  $Fe$ ,  $Cr$ ,  $Mo$  and  $Ni$ ) // Fuel. 1980. V. 59, № 2. P. 93 – 96.
7. Sugano M., Shimodair K., Hirano K., Mashimo K. Additive effect of cobalt-exchanged coal on the liquefaction of subbituminous coal // Fuel. 2007. V. 86, № 14. P. 2071 – 2075.
8. Arso A., Iino M. Effect of the addition of n-alkylamines on liquefaction of Banco coal // Fuel Process. Technol. 2004. V. 85, № 5. P. 325 – 335.
9. Калечиц И. В. Химические вещества из угля. М.: Химия, 1980. 616 с.
10. Folkedahl B. C., Snyder A. C., Strege J. R., Bjorgaard S. J. Process development and demonstration of coal and biomass indirect liquefaction to synthetic iso-paraffinic kerosene // Fuel Process. Technol. 2011. V. 92, № 10. P. 1939 – 1945.
11. Wilhelm D. J., Simbeck D. R., Karp A. D., Dickenson R. L. Syngas production for gas-to-liquids applications: technologies, issues and outlook // Fuel Process. Technol. 2001. V. 71, № 1 – 3. P. 139 – 148.
12. Каган Д. Н. Технология получения синтетического жидкого топлива на основе переработки твердых горючих ископаемых и природного газа // Химия тверд. топлива. 2008. № 3. С. 6 – 8.
13. Крылова А. Ю., Козюков Е. А. Состояние процессов получения синтетических жидких топлив на основе синтеза Фишера-Тропша // Химия тверд. топлива. 2007. № 6. С. 16 – 25.
14. Shu H., Cao M. Effect of pre-swelling of coal on its solvent extraction and liquefaction properties // Fuel. 2008. V. 87. № 13–14. P. 2908 – 2913.
15. Makgato L. J., Moitsheki L., Shoko B. L. Alkali-assisted coal extraction with polar aprotic solvents // Fuel Process. Technol. 2009. V. 90, № 4. P. 591 – 598.
16. Makgato M. H., Moitsheki L. J., Shoko L., Kgobane B. L., Morgan D. L., Focke W. W. Alkali-assisted coal extraction with polar aprotic solvents // Fuel Process. Technol. 2009. V. 90, № 4. P. 591 – 598.
17. Miura K. Mild conversion of coal for producing valuable chemicals // Fuel Process. Technol. 2000. V. 62. № 2 – 3. P. 119 – 135.
18. Ashida R., Morimoto M., Makino Y. Fractionation of brown coal by sequential high temperature solvent extraction // Fuel. 2009. Vol. 88, № 8. P. 1485 – 1490.

19. Miura K., Shimada M., Mae K., Sock H. Y. Extraction of coal below 350 °C in flowing non-polar solvent // *Fuel*. 2001. V. 80, № 11. P. 1573 – 1582.
20. Boudou J. P., Bimer J., Salbut P. D., Cagniant D., Gruber R. Effects of methanol – NaOH treatment of coal on tar and gas formation during pyrolysis // *Fuel*. 1995. V. 74, № 6. P. 846 – 852.
21. Lei Z., Liu M., Shui H., Wang Z., Wei X. Study on the liquefaction of Shengli lignite with NaOH/methanol // *Fuel Process. Technol.* 2010. V. 91, № 7. P. 783 – 788.
22. Горлов Е. Г. Термическое растворение твердых горючих ископаемых // *Химия тверд. топлива*. 2007. № 5. С.41 – 51.
23. Aida T. M., Sato T., Sekiguchi G., Adschiri T., Arai K. Extraction of Taiheiyo coal with supercritical water-phenol mixtures // *Fuel*. 2002. V. 81, № 11 – 12. P. 1453 – 1461.
24. Adschiri T., Sato T., Shibuichi H., Fang Z., Okazaki S., Arai K. Extraction of Taiheiyo coal with supercritical water-HCOOH mixtures // *Fuel*. 2000. V. 79, № 3 – 4. P. 243 – 248.
25. Cheng L., Zhang R., Bi J. Pyrolysis of a low-rank coal in sub- and supercritical water // *Fuel Process. Technol.* 2004. V. 85, № 8-10. P. 921 – 932.
26. Sangon S., Ratanavaraha S., Ngamprasertsith S., Prasassarakich P. Coal liquefaction using supercritical toluene-tetralin mixture in a semi-continuous reactor // *Fuel Process. Technol.* 2006. V. 87, № 3. P. 201 – 207.
27. Федяева О. Н., Востриков А. А., Дубов Д. Ю, Псаров С. А., Сокол М. Я. Состав продуктов динамической конверсии бурого угля в воде при сверхкритических параметрах // *Химия тверд. топлива*. 2007. № 6. С. 3 – 11.
28. Miyake M., Kagajyo T., Nomura M. Hydrocracking of asphaltene from coal using ZnCl<sub>2</sub> as catalys // *Fuel Process. Technol.* 1984. V. 9, № 3. P. 293 – 306.
29. Struck R. T., Zielke C. W. Hydrocracking of coal to light distillate with molten zinc chloride // *Fuel*. 1981. V. 60, № 9. P. 795 – 800.
30. Maier W. F., Franke R. Methanopyrolysis of coal // *Fuel*. 1994. V. 73, № 1. P. 5 – 9.
31. Morimoto M., Nakagawa H., Miura K. Hydrothermal extraction and hydrothermal gasification process for brown coal conversion // *Fuel*. 2008. V. 87, № 4 – 5. P. 546 – 551.
32. Tanner K. I., Bell A. T. Conversion of solvent-refined coal to liquid products in the presence of Lewis acids // *Fuel*. 1981. V. 60, № 1. P. 52 – 58.
33. Успенский А. С., Шпак В. А., Горохова З. В. Влияние предварительной обработки угля солевым раствором на процесс его суперкритического ожижения // *Создание высокоэффективных процессов переработки и использования твердых горючих ископаемых, получение альтернативных моторных топлив и нефтехимических продуктов из угля: тез. докл. Всесоюз. конф. 22 – 25 мая 1989 г. Донецк, 1989. С. 48 – 49.*
34. 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. V. 12, № 1. P. 115 – 119.
35. Zabaniotou A., Ioannidou O., Antonakou E., Lappas A. Experimental study of pyrolysis for potential energy, hydrogen and carbon material production from lignocellulosic biomass // *Int. J. of Hydrogen Energy*. 2008. V. 33, № 10. P. 2433 – 2444.
36. Khare P., Baruah B. P., Rao P. G.. Application of chemometrics to study the kinetics of coal pyrolysis: a novel approach // *Fuel*. 2011. V. 90, № 11. P. 3299 – 3305.

37. Кузнецов Б.Н. Катализ химических превращений угля и биомассы. М.: Наука, 1990. 302 с.
38. Miura K. Mild conversion of coal for producing valuable chemicals // *Fuel Process. Technol.* 2000. V. 62, № 2 – 3. P. 119 – 135.
39. Mohan D., Pittman C. U., Steele P. H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review // *Energy & Fuels.* 2006. V. 20, № 3. P. 848 – 889.
40. Johnson D. K., Chornet E., Zmierzak W., Shabtai J. Conversion of lignin into a hydrocarbon product for blending with gasoline // *Fuel chemistry division preprints.* 2002. V. 47, № 1. P. 381 – 382.
41. Sakurovs R. Interactions between a bituminous coal and aromatic hydrocarbons at elevated temperatures // *Energy & Fuels.* 1998. V. 12, № 3. P. 631 – 636.
42. Ahmaruzzaman M., Sharma D. K. Coprocessing of petroleum vacuum residue with plastics, coal, and biomass and its synergistic effect // *Energy & Fuels.* 2007. V. 21, № 2. P. 891 – 897.
43. Вихорев А. А., Сыроежко А. М., Проскураков В. А., Ахмедов Н. А. Пиролиз бурого угля с добавками тяжелых продуктов угле- и нефтепереработки // *Химия тверд. топлива.* 1987. № 2. С. 78 – 81.
44. Гордеев Г. П., Федотова В. М. Совместный пиролиз бурого угля и нефтяных остатков // *Химия тверд. топлива.* 1986. № 6. С. 30 – 32.
45. Boudou J. P., Bimer J., Salbut P. D., Cagniant D., Gruber R. Effects of selective chemical modification of coal on tar and gas formation during pyrolysis // *Fuel.* 1994. V. 73, № 6. P. 907 – 917.
46. Saranchuk V., Butuzova L., Minkova V., Isajeva L., Goranova M. The influence of a method of brown coal chemical modification on its behaviour in the pyrolysis processes // *Fuel.* 1994. V. 73, № 6. P. 929 – 932.
47. Piskorz J., Majerski P., Radlein D., Scott D. S. Conversion of lignins to hydrocarbon fuels // *Energy & Fuels.* 1989. V. 3, № 6. P. 723 – 726.
48. Moliner R., Suelves I., Lázaro M. J. Synergetic effects in the copyrolysis of coal/petroleum residue mixtures by pyrolysis/gas chromatography : influence of temperature, pressure, and coal nature // *Energy & Fuels.* 1998. V. 12, № 5. P. 963 – 968.
49. Szuba J., Michalik L. Co-pyrolysis as a method of upgrading some products of coal processing // *Fuel.* 1982. V. 61, № 12. P. 1201 – 1206.
50. Ali M. Ahmed F. S., M. Qureshi S. Catalytic coprocessing of coal and petroleum residues with waste plastics to produce transportation fuels // *Fuel Process. Technol.* 2011. V. 92, № 5. P. 1109 – 1120.
51. Boehm H.-P., Caron R. D., Banerjee D. K. Coprocessing technology development in Canada // *Energy & Fuels.* 1989. V. 3, № 2. P. 116 – 119.
52. Suelves I., Lázaro M. J., Diez M. A., Moliner R. Characterization of chars obtained from copyrolysis of coal and petroleum residues // *Energy & Fuels.* 2002. V. 16, № 4. P. 878 – 886.
53. Suelves I., Moliner R., Lázaro M. J. Synergetic effects in the co-pyrolysis of coal and petroleum residues: influences of coal mineral matter and petroleum residue mass ratio // *J. of Analytical and Applied Pyrolysis.* 2000. V. 55, № 1. P. 29 – 41.
54. Mastral A. M., Callen M. S., García T., Navarro M. V. Improvement of liquids from coal-tire co-thermolysis. Characterization of the obtained oils // *Fuel Process. Technol.* 2000. V. 64, № 1 – 3. P. 135 – 140.

55. Miyake M., Takahashi K., Higashine J., Nomura M. An important factor affecting synergism on coprocessing of Taiheiyō coal with Athabasca oil sand bitumen // *Fuel Process. Technol.* 1992. V. 31, № 1. P. 205 – 213.

56. Tiikma L., Tamvelius H., Luik L. Coprocessing of heavy shale oil with polyethylene waste // *J. of Analytical and Applied Pyrolysis.* 2007. V. 79, № 1 – 2. P. 191 – 195.

57. Rutkowski P. Chemical composition of bio-oil produced by co-pyrolysis of biopolymer/polypropylene mixtures with  $K_2CO_3$  and  $ZnCl_2$  addition // *J. of Analytical and Applied Pyrolysis.* 2012. V. 95, № 1. P. 38 – 47.

58. Ding F., Xiong L., Luo C., Zhang H., Chen X. Kinetic study of low-temperature conversion of plastic mixtures to value added products // *J. of Analytical and Applied Pyrolysis.* 2012. V. 94, № 1. P. 83 – 90.

59. Onenc S., Brebu M., Vasile C., Yanik J. Copyrolysis of scrap tires with oily wastes // *J. of Analytical and Applied Pyrolysis.* 2012. V. 94, № 1. P. 184 – 189.

60. Marin N., Collura S., Sharypov V. I., Beregovtsova N. G., Baryshnikov S. V., Kusnetzov B. N., Cebolla V., Weber J. V. Copyrolysis of wood biomass and synthetic polymers mixtures. Part II: characterisation of liquid phases // *J. of Analytical and Applied Pyrolysis.* 2002. V. 65, № 1. P. 41 – 55.

61. Basily I. K., El-Shaltawy T., Mostafa B. S. The catalytic pyrolysis of the Egyptian bitumen for industrial production raw material. // *J. of Analytical and Applied Pyrolysis.* 2006. V. 76, № 1–2. P. 24 – 31.

62. Fei J., Zhang J., Wang F., Wang J. Synergistic effects on co-pyrolysis of lignite and high-sulfur swelling coal // *J. of Analytical and Applied Pyrolysis.* 2012. V. 95, № 1. – P. 61 – 67.

63. Камнева А. И., Платонов В. В. Теоретические основы химической технологии горючих ископаемых. М.: Химия, 1990. 288 с.

64. Pang L. S. K., Vassallo A. M., Vilson M. A. Conversion of aromatic to aliphatic carbon during the alkali digestion of brown coal // *Proc. of Int. Conf. On Coal Science, Tokyo (Japan), Oct. 23-27, 1989 y. Tokyo, 1989. V. 1. P. 89 – 92.*

65. Ганкина Л. В., Тишкова О. П., Звегильский Д. С., Луковников А. Ф. Продукты термической деструкции бурого угля, модифицированного гидроксидом кальция // *Химия тверд. топлива.* 1981. № 3. С. 42 – 49.

66. Ганкина, Л. В., Сухов В. А., Луковников А. Ф. Особенности термической деструкции модифицированных бурых углей // *Химия тверд. топлива.* 1980. № 1. С. 105 – 112.

67. Ганкина, Л. В., Сухов В. А., Луковников А. Ф. Растворимость продуктов термической деструкции модифицированных бурых углей // *Химия тверд. топлива.* 1980. № 2. С. 61 – 66.

68. Саранчук В. И., Тамко В. А. Термическая деструкция углей в присутствии неорганических соединений различных классов // *Химия тверд. топлива.* 1986. № 1. С. 90 – 95.

69. Саранчук В. И., Тамко В. А. Комплексная переработка бурых углей: Сб. науч. тр. Киев: Наук. думка, 1987. С. 62 – 69.

70. Utz B. R., Nowak M. A., Fauth D. J. Nucleophilic properties of molten hydroxides in the desulfurization of coal and model compounds // *Proc. of Int. Conf. On Coal Science, Tokyo (Japan), Oct. 23 – 27 1989 y. – Tokyo, 1989. V. 1. P. 197 – 200.*

71. J. Shabtai, Y. Zhang. Low-temperature coal depolymerization-liquefaction. 8. Conversion of a North Dakota lignite to a light hydrocarbon oil // Proc. of Int. Conf. On Coal Science, Tokyo (Japan), Oct. 23 – 27 1989 y. – Tokyo, 1989. V. 2. P.807-810.
72. Ouchi K., Hosokawa S., Maeda K., Itoh H. Coal hydrogenolysis in the presence of NaOH // Fuel. 1982. V. 61, № 7, P. 627–630.
73. Di Blasi C., Galgano C., Branca C. Effects of potassium hydroxide impregnation on wood pyrolysis // *Energy & Fuels*. 2009. V. 23, № 2. P. 1045 – 1054.
74. X. Zou, Yao J., Yang X., Song W., Li W. Catalytic effects of metal chlorides on the pyrolysis of lignite // *Energy & Fuels*. 2007. V. 21, № 2. P. 619 – 624.
75. Shabtai J., Skulthai T. Low-temperature coal depolymerization. 6. Coal to a hydrocarbon oil. Proc. of Int. Conf. On Coal Science, Maastricht (Netherlands), Oct. 26 – 30 1987 y. – Elsevier : Amsterdam, 1987. P. 761 – 764.
76. Sakanishi K., Zhao X. Z., Sakata R. Removal of ion exchangeable minerals from australian brown coal and its influences of the liquefaction. Proc. of Int. Conf. On Coal Science, Tokio (Japan), Oct. 23-27, 1989 y. Tokio, 1989. V. 2. P. 811 – 814.
77. Kandiyoti R., Lazaridis J. I., Dyrvold B., Weerasinghe C. R. Pyrolysis of ZnCl<sub>2</sub>-impregnated coal in an inert atmosphere / Fuel. 1982. V.61, № 12. P. 1583 – 1587.
78. Горький Ю. И., Лукьянова З. К., Морзак Г. И., Мартинович К. Б., Жуков В. К. Влияние хлоридов металлов на выход и состав продуктов термического разложения горючих сланцев Гуровского месторождения Белорусской ССР // Горючие сланцы. 1987. № 4 – 3. С. 257 – 264.
79. Хоняк В. П., Марнинович К. Б., Байдак Н. А. Влияние природных минералов на выход и состав продуктов полукоксования горючих сланцев Белорусской ССР // Горючие сланцы. 1990. № 3 – 4. С. 286 – 294.
80. Лиштван И. И., Морзак Г. И., Фалюшин П. Л., Юркевич Е. А. Роль хлорида калия в процессе термического разложения горючих сланцев БССР // Весці АН БССР. Серія хім.наук. 1991. № 2. С. 91 – 95.
81. Симонова В.В., Кучеренко В.А., Шендрик Т.Г. Химическая модификация смесей угля и нефтеотхода как подход к повышению выхода летучих продуктов // Вопросы химии и химической технологии. 2012. №4. С. 95-100.
82. Mazumda D., Banerjee D., Ghosh G.. Coal-zinc chloride reaction: an interpretation // *Energy & Fuels*. 1988. V. 2, № 2. P. 224 – 230.
83. Ma Z., Ma X., Luo J., Xu L., Yang F. Catalytic hydrolysis of five Chinese coals // *Energy & Fuels*. 2012. V. 26, № 1. P. 511 – 517.
84. Rutkowski P. Pyrolysis of cellulose, xylan and lignin with the K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and ZnCl<sub>2</sub> addition for bio-oil production // Fuel Process. Technol. 2011. V. 92, № 3. P. 517 – 522.
85. Di Blasi C, Galgano A. Products and global weight loss rates of wood decomposition catalyzed by zinc chloride // *Energy & Fuels*. 2008. V. 22, № 1. P. 663 – 670.
86. Lu Q., Wang Z., Dong C.-q., Zhanq Z.-f., Zhang Y., Yang Y.-p., Zhu X.-f. Selective fast pyrolysis of biomass impregnated with ZnCl<sub>2</sub>. 2. Furfural production together with acetic acid and activated carbon as by-products // J. of Analytical and Applied Pyrolysis. 2011. V. 91, № 1. P. 273 – 279.
87. Ben H., Ragauskas A. J. Pyrolysis of Kraft lignin with additives // *Energy & Fuels*. 2011. V 25, № 10. P. 4662 – 4668.

88. Alvares P., Santamaria R., Blanco C., Granda M. Thermal degradation of lignocellulosic materials treated with several acids // *J. of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2005. V. 74, № 1–2. P. 337 – 343.

89. Taylor N. D., Bell A. T. Effects of Lewis acid catalysts on the cleavage of aliphatic and aryl-aryl linkages in coal related structures // *Fuel*. 1980. V. 59, № 7. P. 499 – 506.

90. Хренкова Т. М. Механо-химическая активация углей. М.:Недра, 1993. 176 с.

91. Jackson W. R., Lim S. C., Stray G. Y., Larkins F. P. The mechanistic studies of reactions of victorian brown coals with carbon monoxide and water in the presence of sodium aluminate // *Proc. of Int. Conf. On Coal Science, Tokyo (Japan), Oct. 23 – 27 1989 y. – Tokyo, 1989. V. 1. P. 375 – 348.*

92. Branca C., Galgano A., Blasi C., Esposito M., Di Blasi C. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-catalyzed pyrolysis of corncobs // *Energy & Fuels*. 2011. V. 25, № 1. P. 359 – 369.

## **Conversion of Chemically Modified Coals and Carbonaceous Wastes into Liquid Products**

**Tatiana G. Shendrik,  
Vladimir A. Kucherenko and Valentina V. Simonova,**  
*Institute of Physical Organic and Coal Chemistry,  
National Academy of Sciences,  
70 Rosa Luxemburg Str., Donetsk, 83114 Ukraine*

---

*The results of studying effects of coal and carbonaceous wastes chemical modification on yields and properties of the thermolysis liquid products were summarized . The most effective reagents were organic substances (including liquid waste of hydrocarbon nature), halides of transition metals (ZnCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>) and alkali metal hydroxides (NaOH, KOH). In terms of increasing the yield of liquid products, the modifier maximum activity reveals in the main thermal decomposition range (300-500 ° C). Their effect depends on the introducing method, the modifier content, heat treatment regime, and nature of organic raw materials.*

*Keywords: coal, carbonaceous waste, modification, yield of thermolysis liquid products.*

---