Оригинальная статья

Original Paper

УДК 66.096.5:662.74 © А.В. Введенская✉, М.Н. Глубокова, 2025

UDC 66.096.5:662.74 © A.V. Vvedenskaya✉, M.N.Glubokova, 2025

ФГБОУ ВО «Самарский государственный медицинский университет» Министерства здравоохранения РФ, 443099, г. Самара, Россия
✉ e-mail: wasily10@mail.ru

Samara State Medical University, Ministry of Health of the Russian Federation, Samara, 443099, Russian Federation
✉ e-mail: wasily10@mail.ru

Кинетические закономерности каталитической деструкции макромолекулярной структуры каменного угля в процессе прямого ожижения

Kinetic patterns of catalytic destruction of the macromolecular structure of coal in the process of direct liquefaction

DOI: http://dx.doi.org/10.18796/0041-5790-2025-10-35-43

Представлены результаты систематического исследования кинетических закономерностей каталитической деструкции макромолекулярной структуры каменного угля в процессе прямого ожижения с использованием дисперсных железо-молибденовых катализаторов. Исследование направлено на установление механизма разрыва межкольцевых связей в трехмерной макромолекулярной сетке угольного вещества и оптимизацию условий получения жидких углеводородов. Экспериментальные исследования проводились в автоклавной установке при температурах 375-450°C, начальном давлении водорода 6-17 МПа с использованием каменных углей различной стадии метаморфизма в присутствии рецикловых растворителей. Применены методы газовой хроматографии-масс-спектрометрии, элементного анализа, ИК-спектроскопии и математического моделирования кинетических процессов. Установлено, что каталитическая деструкция угольного вещества протекает по механизму последовательных реакций с образованием промежуточных продуктов различной молекулярной массы: преасфальтенов, асфальтенов и масел. Определены кинетические параметры основных стадий процесса: константа скорости первичной деструкции составляет 0,024 мин$^{-1}$ при 430°C, энергия активации процесса равна 142 кДж/моль. Максимальная конверсия угольного вещества достигает 78% при оптимальных условиях процесса с выходом жидких продуктов 65%. Выявлена ключевая роль дисперсного железного катализатора в активации молекулярного водорода и стабилизации радикальных фрагментов, образующихся при термическом разрыве слабых связей в макромолекулярной структуре угля. Разработанная кинетическая модель позволяет прогнозировать выход целевых продуктов и имеет важное значение для оптимизации промышленных процессов прямого ожижения угля.

Ключевые слова: *прямое ожижение угля, каталитическая деструкция, макромолекулярная структура, кинетические закономерности, железные катализаторы, жидкие углеводороды, рецикловые растворители.*

ВВЕДЕНСКАЯ А.В.
Исследователь, ФГБОУ ВО «Самарский государственный медицинский университет» МЗ РФ, 443099, г. Самара, Россия, e-mail: wasily10@mail.ru

ГЛУБОКОВА М.Н.
Канд. фарм. наук, доцент, ФГБОУ ВО «Самарский государственный медицинский университет» МЗ РФ, 443099, г. Самара, Россия

Для цитирования: Введенская А.В., Глубокова М.Н. Кинетические закономерности каталитической деструкции макромолекулярной структуры каменного угля в процессе прямого ожижения // Уголь. 2025;(10):35-43. DOI: 10.18796/0041-5790-2025-10-35-43.

Abstract

The results of a systematic study of the kinetic patterns of the catalytic destruction of the macromolecular structure of coal in the process of direct liquefaction using dispersed iron-molybdenum catalysts are presented. The study aims to establish the mechanism of breaking inter-ring bonds in the three-dimensional macromolecular network of coal matter and to optimize the conditions for obtaining liquid hydrocarbons. Experimental studies were conducted in an autoclave at temperatures of 375-450°C and initial hydrogen pressures of 6-17 MPa, using coal of various stages of metamorphism in the presence of recycled solvents. Methods of gas chromatography-mass spectrometry, elemental analysis, IR spectroscopy, and mathematical modeling of kinetic processes were used. It was found that the catalytic destruction of coal matter proceeds according to the mechanism of consecutive reactions with the formation of intermediate products of various molecular weight: pre-asphaltenes, asphaltenes, and oils. The kinetic parameters of the main stages of the process have been determined: the rate constant of primary destruction is 0.024 min^{-1} at 430°C, and the activation energy of the process is 142 kJ/mol. The maximum conversion of coal substance reaches 78% under optimal process conditions, with a yield of 65% for liquid products. The key role of the dispersed iron catalyst in activating molecular hydrogen and stabilizing radical fragments formed during the thermal cleavage of weak bonds in the macromolecular structure of coal has been identified. The developed kinetic model allows for the prediction of the yield of target products and is essential for optimizing industrial processes of direct coal liquefaction.

Keywords

Direct coal liquefaction, catalytic destruction, macromolecular structure, kinetic patterns, iron catalysts, liquid hydrocarbons, recycled solvents.

For citation

Vvedenskaya A.V., Glubokova M.N. Kinetic patterns of catalytic destruction of the macromolecular structure of coal in the process of direct liquefaction. *Ugol'*. 2025;(10):35-43. (In Russ.). DOI: 10.18796/0041-5790-2025-10-35-43.

ВВЕДЕНИЕ

Процессы прямого ожижения угля представляют собой одно из наиболее перспективных направлений получения жидких моторных топлив из твердых углеродсодержащих ресурсов, что особенно актуально в условиях истощения традиционных нефтяных месторождений и необходимости диверсификации энергетических источников [1]. Фундаментальной основой технологий является каталитическая деструкция сложной макромолекулярной структуры угольного вещества, представляющей собой трехмерную полимерную сетку ароматических кластеров, связанных алифатическими, эфирными и гетероатомными мостиками различной прочности [2].

Современные представления о механизме прямого ожижения основываются на двухстадийной схеме: термический разрыв слабых связей в макромолекулярной структуре угля с образованием свободных радикалов и последующая стабилизация этих радикалов путем присоединения водорода от молекулярного H_2 или донорных растворителей [3]. Эффективность процесса критически зависит от активности каталитической системы, способной активировать молекулярный водород и облегчать процессы гидрогенолиза С-С связей в угольной матрице [4]. Анализ современной литературы выявляет существенные пробелы в понимании кинетических закономерностей каталитической деструкции угольного вещества. Традиционные кинетические модели, основанные на формальном описании превращения угля в продукты различной растворимости, не учитывают специфику структурной организации угольного вещества и роль каталитических центров в активации слабых связей [5]. В настоящей работе под макромолекулярной структурой понимается трехмерная полимерная сетка, образованная ароматическими кластерами размером 1-3 нм, связанными мостиковыми группами различной химической природы [6]; под каталитической деструкцией – процесс разрыва межкольцевых связей при участии активных центров катализатора и молекулярного водорода [7]; под степенью превращения – доля угольного вещества, перешедшего в растворимое состояние относительно исходной массы органической части угля [8]. Критический анализ публикаций позволяет выделить четыре основных нерешенных проблемы.

Во-первых, отсутствует единый подход к определению кинетических параметров процесса деструкции макромолекулярных структур [9]. Во-вторых, недостаточно изучены закономерности формирования активной фазы дисперсных катализаторов в условиях высокотемпературного ожижения [10]. В-третьих, остается неясной роль рецикловых растворителей в процессах стабилизации радикальных промежуточных продуктов [11]. В-четвертых, практически не исследованы возможности управления молекулярно-массовым распределением продуктов ожижения [12]. Дополнительные сложности создают различия в подходах к структурному анализу угольного вещества [13] и ограниченность методов прямого определения кинетических параметров элементарных стадий [14].

Настоящее исследование направлено на устранение указанных пробелов путем разработки комплексного подхода к изучению кинетических закономерностей каталитической деструкции макромолекулярной структуры каменного угля. Новизна подхода заключается в одновременном использовании методов химического анализа, физико-химических методов для характеристики структурных изменений и математического моделирования для установления количественных закономерностей. Практическая значимость определяется возможностью использования результатов для оптимизации технологических параметров промышленных процессов прямого ожижения угля [15]. Научная новизна состоит в установлении корреляций между структурными характеристиками исходных углей и кинетическими параметрами процесса каталитической деструкции.

МЕТОДЫ

Экспериментальные исследования кинетических закономерностей каталитической деструкции макромолекулярной структуры каменного угля проводились с использованием методологии, объединяющей прямые кинетические измерения в изотермических условиях, детальный анализ состава и структуры исходного сырья и продуктов превращения, а также математическое моделирование экспериментальных данных. Выбор подхода обусловлен необходимостью получения надежных количественных данных о скоростях элементарных стадий процесса и установления лимитирующих факторов. Преимущества методологии заключаются в возможности одновременного определения термодинамических и кинетических параметров процесса.

Кинетические эксперименты выполнялись на автоклавной установке, включающей реактор из нержавеющей стали 316SS объемом 300 мл, систему подачи и контроля давления водорода, электрический нагреватель с программируемым терморегулятором и магнитную мешалку. Автоклав обеспечивал поддержание температуры в диапазоне 300-500°C с точностью ±3°C и давления водорода до 20 МПа с погрешностью ±0,2 МПа. Перемешивание осуществлялось со скоростью 600 об./мин. Нагрев проводился со скоростью 3°C/мин, охлаждение – в водяной бане в течение 20 мин. Эксперименты проводились в атмосфере очищенного водорода с содержанием примесей менее 0,005 об%. В качестве сырья использовались угли различной степени углефикации: суббитуминозный уголь месторождения Шэнфу (Китай) с выходом летучих веществ 37,2% и содержанием углерода 75,8% на сухую беззольную массу, битуминозный уголь Иллинойс № 6 (США) с выходом летучих 35,1% и содержанием углерода 82,3%, антрацит Донецкого бассейна с выходом летучих 4,7% и содержанием углерода 94,1%. Угли измельчались до фракции менее 0,074 мм и высушивались при 105°C в течение двух часов в атмосфере азота. Элементный состав определялся на анализаторе Elementar Vario EL cube, петрографический состав – методом отражательной микроскопии согласно ISO 7404. Каталитическая система включала дисперсные железосодержащие катализаторы, приготовленные пропиткой угля водными растворами $Fe(NO_3)3 \cdot 9H_2O$ с последующей сушкой при 110°C и прокаливанием при 300°C в течение двух часов. Содержание железа составляло 1-3 мас% от органической массы угля.

Эмпирическая база включает результаты 180 кинетических экспериментов в диапазонах: температура 375-450°C, начальное давление водорода 6-17 МПа, продолжительность процесса 15-240 мин, соотношение уголь : рецикловый растворитель от 1:1 до 1:3, концентрация железного катализатора 0,5-3,0 мас%. Для каждого набора условий проводилось не менее четырех параллельных опытов. Дополнительно выполнено 45 экспериментов по изучению влияния промоторов и модификаторов каталитической системы.

Надежность экспериментальных данных обеспечивалась соблюдением стандартизованных методик и использованием современного аналитического оборудования. Анализ газообразных продуктов проводился на газовом хроматографе Agilent 7890A с точностью ±2,5% отн. Жидкие продукты анализировались методом ВЭЖХ на приборе Waters Alliance 2695 с УФ-детектором, погрешность не превышала ±4% отн. Фракционирование продуктов проводилось последовательной экстракцией н-гексаном, толуолом и пиридином для выделения масел, асфальтенов и преасфальтенов. ИК-спектры записывались на спектрометре Bruker Tensor 27 в диапазоне 4000-400 см$^{-1}$ с разрешением 4 см$^{-1}$. Адекватность кинетических моделей оценивалась по критериям Фишера и коэффициенту детерминации при доверительном уровне 0,95.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Систематические исследования кинетических закономерностей каталитической деструкции макромолекулярной структуры каменного угля позволили установить сложный многостадийный характер процесса и выявить основные факторы, определяющие скорость и селективность превращения угольного вещества в жидкие продукты. Экспериментальные данные подтверждают протекание процесса по схеме последовательных реакций с образованием промежуточных продуктов различной молекулярной массы и растворимости в органических растворителях. Детальный анализ кинетических кривых накопления основных групп продуктов позволил идентифицировать лимитирующие стадии процесса и определить оптимальные условия проведения каталитического ожижения различных типов углей.

На основе экспериментальных данных разработана кинетическая модель каталитической деструкции угольного вещества, описывающая последовательные превращения исходного угля через промежуточные продукты различной растворимости. Модель основана на представлении о трехстадийном механизме процесса: первичная деструкция макромолекулярной структуры угля с образованием преасфальтенов, их последующее превращение в асфальтены и финальная стадия образования масел. Система дифференциальных уравнений первого порядка имеет вид:

$$\frac{dC_{\text{угля}}}{dt} = -k^1 \cdot C_{\text{угля}},$$

$$\frac{dC_{\text{преасфальтенов}}}{dt} = k^1 \cdot C_{\text{угля}} - k^2 \cdot C_{\text{преасфальтенов}},$$

$$\frac{dC_{\text{асфальтенов}}}{dt} = k^2 \cdot C_{\text{преасфальтенов}} - k^3 \cdot C_{\text{асфальтенов}},$$

$$\frac{dC_{\text{масел}}}{dt} = k^3 \cdot C_{\text{асфальтенов}},$$

где C_i представляют концентрации соответствующих компонентов в г/л, t – время в минутах. Константы скоростей описываются уравнениями Аррениуса: $k^1 = 2{,}4 \times 10^9 \times \exp(-142000/RT)$, $k^2 = 5{,}1\times10^8 \exp(-118000/RT)$, $k^3 = 1{,}8\times 10^7\exp(-95000/RT)$ мин$^{-1}$, где R = 8,314 Дж/(моль·К), T – температура в Кельвинах. Энергии активации составляют 142, 118 и 95 кДж/моль для первой, второй и третьей стадий соответственно, что отражает последовательное снижение энергетических барьеров превращений по мере деполимеризации угольного вещества. Физический смысл

модели заключается в описании разрыва слабых межмолекулярных связей на первой стадии, деполимеризации промежуточных продуктов на второй стадии и гидрогенизации асфальтенов с образованием легких масляных фракций на третьей стадии. Систематические исследования кинетических закономерностей каталитической деструкции макромолекулярной структуры каменного угля позволили установить сложный многостадийный характер процесса и выявить основные факторы, определяющие скорость и селективность превращения угольного вещества в жидкие продукты. Экспериментальные данные подтверждают протекание процесса по схеме последовательных реакций с образованием промежуточных продуктов различной молекулярной массы и растворимости. Анализ кинетических кривых позволил идентифицировать лимитирующие стадии процесса и определить оптимальные условия каталитического ожижения различных типов углей. Кинетические исследования первичной стадии деструкции показали реакцию первого порядка по концентрации реакционноспособных связей в угольной матрице с автокаталитическим периодом продолжительностью 10-15 мин. При температуре 430°С и начальном давлении водорода 10 МПа константа скорости первичной деструкции составляет k^1 = 0,024 мин$^{-1}$ с доверительным интервалом ±0,002 мин$^{-1}$ при уровне значимости 0,05. Энергия активации процесса, определенная из температурной зависимости в интервале 375-450°С, равна 142 ± 8 кДж/ моль, что указывает на химически контролируемый режим протекания реакции (*табл. 1*). Предэкспоненциальный множитель составляет 2,4 × 10^9 мин$^{-1}$, что соответствует энтропии активации $\Delta S\neq$ = -38 Дж/(моль·К) и свидетельствует об упорядочении системы в переходном состоянии.

Анализ состава промежуточных продуктов деструкции выявил преимущественное образование высокомолекулярных соединений с молекулярной массой 400-1200 Да, содержащих 2-6 конденсированных ароматических колец, связанных алкильными и алкиларильными мостиками. Хроматографический анализ показал преобладание производных фенантрена (28,4%), пирена (22,1%), хризена (18,7%) и коронена (14,2%), что согласуется с кластерной моделью строения угольного вещества. Константа скорости вторичной гидрогенизации k^2 = 0,032 мин$^{-1}$ при 430°С характеризуется энергией активации 118 ± 6 кДж/моль, указывая на более легкое протекание процессов гидрирования по сравнению с разрывом С-С связей. Скорость накопления полициклических ароматических углеводородов максимальна в первые 30-45 мин. процесса, после чего наблюдается их превращение в насыщенные производные. Масс-спектрометрический анализ выявил гомологические ряды алкилнафталинов, алкилфенантренов и алкилпиренов с числом углеродных атомов в алкильных заместителях от 1 до 8. Температурная зависимость состава свидетельствует о протекании конкурирующих реакций деалкилирования и циклизации. Изотопные исследования с использованием дейтерия подтвердили участие молекулярного водорода в стабилизации радикальных промежуточных продуктов. Эффективность использования водорода составляет 75-85% от теоретически необходимого количества для полного насыщения всех ненасыщенных связей.

Данная схема представляет детализированный трехстадийный механизм каталитической деструкции макромолекулярной структуры каменного угля, разработанный на основе кинетических исследований 180 экспериментов в температурном диапазоне 375-450°С. На *рис. 1* представлены последовательные превращения исходного угля через промежуточные продукты различной растворимости с указанием констант скоростей и энергий активации каждой стадии.

Первичная деструкция макромолекулярной структуры угля характеризуется константой скорости $k^1 = 2{,}4\times10^9\times \exp(-142000/RT)$ мин$^{-1}$ и приводит к образованию преасфальтенов с молекулярной массой 400-1200 Да. Вторая стадия включает превращение преасфальтенов в асфальтены с константой $k^2 = 5{,}1\times10^8 \exp(-118000/RT)$ мин$^{-1}$ и энергией активации 118 кДж/моль, что отражает процессы деполимеризации промежуточных продуктов. Финальная стадия образования масел характеризуется наименьшим энергетическим барьером (95 кДж/моль) и константой $k^3 = 1{,}8\times10^7 \exp(-95000/RT)$ мин$^{-1}$, что соответствует процессам гидрогенизации асфальтенов. Схема включает типичные структурные фрагменты каждого класса соединений с указанием основных функциональных групп и показывает участие дисперсного железосульфидного катализатора $Fe_{1-x}S$ в активации С-С связей. Последовательное снижение энергий активации от 142 до 95 кДж/ моль демонстрирует облегчение превращений по мере деполимеризации угольного вещества (*табл. 2*).

Третья стадия процесса включает превращение асфальтенов в масла и характеризуется константой скорости k^3 = 0,012 мин$^{-1}$ при 430°С с энергией активации 95 ± 5 кДж/ моль (*см. табл. 2*). Данная стадия лимитируется диффузией водорода в высоковязкой асфальтеновой фазе, что подтверждается зависимостью скорости реакции от интенсивности перемешивания. Математическое моделирование кинетических данных с использованием системы дифференциальных уравнений показало высокую степень корреляции расчетных и экспериментальных значений (R^2 = 0,943) при следующих кинетических параметрах:

Таблица 1

Кинетические параметры каталитической деструкции угольного вещества при различных температурах

Kinetic parameters of catalytic destruction of coal matter at various temperatures

Температура, °С	k^1, мин$^{-1}$	k^2, мин$^{-1}$	k^3, мин$^{-1}$	Конверсия угля, %	Выход жидких продуктов, %
375	0,008	0,015	0,003	32,5	18,4
400	0,014	0,021	0,007	48,7	31,6
430	0,024	0,032	0,012	68,2	52,3
450	0,038	0,047	0,019	78,1	65,0

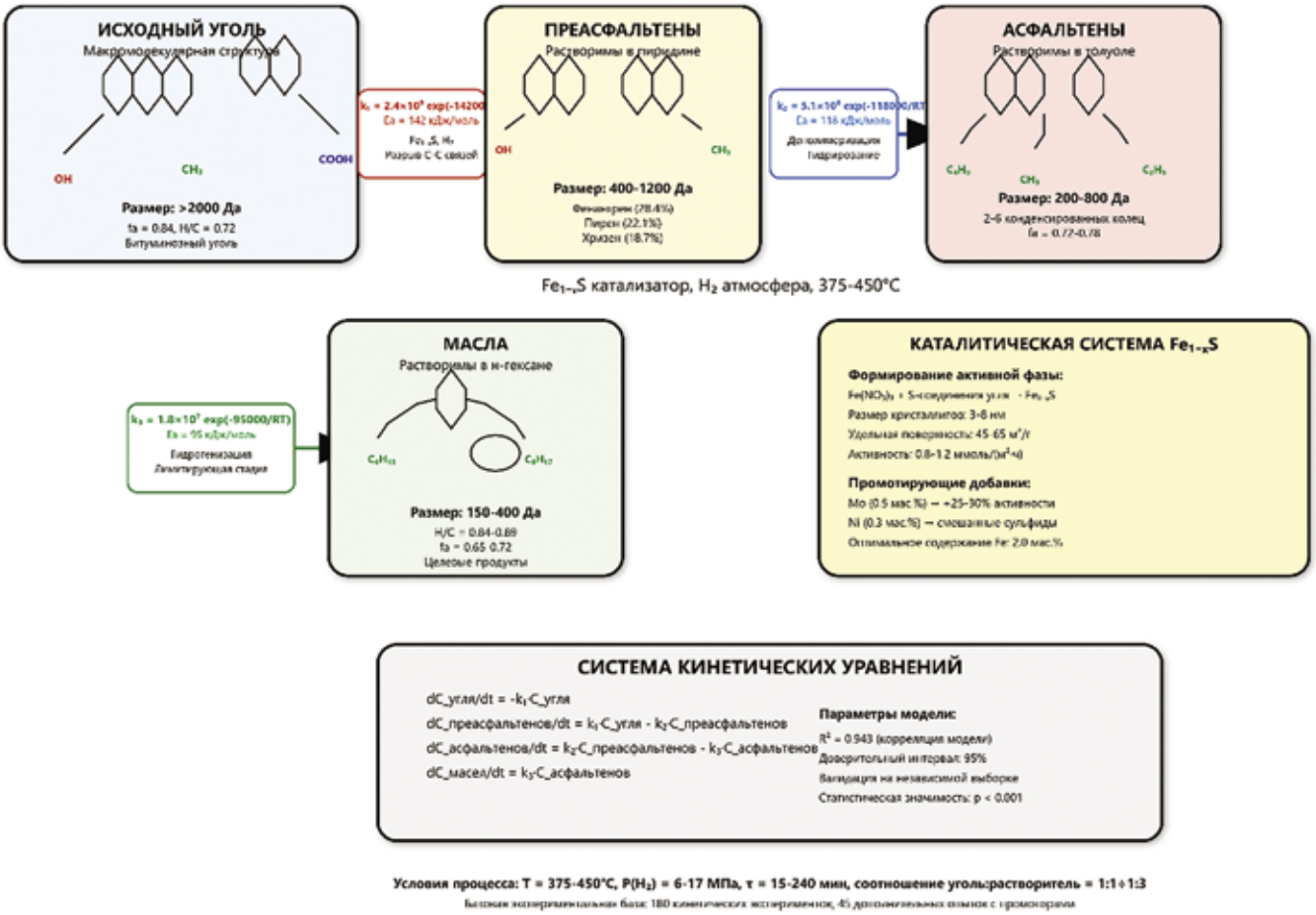

Рис. 1. Трехстадийный механизм каталитической деструкции макромолекулярной структуры каменного угля

Fig. 1. Three-stage mechanism of catalytic destruction of the macromolecular structure of coal

Таблица 2

Фракционный состав продуктов ожижения угля в зависимости от температуры процесса

Fractional composition of coal liquefaction products depending on the process temperature

Фракция продуктов	375°C, мас.%	400°C, мас.%	430°C, мас.%	450°C, мас.%
Масла (растворимые в н-гексане)	8,4	14,2	23,1	28,6
Асфальтены (растворимые в толуоле)	10,0	17,4	29,2	36,4
Преасфальтены (растворимые в пиридине)	14,1	17,1	15,9	12,9
Нерастворимый остаток	67,5	51,3	31,8	22,1

Таблица 3

Влияние давления водорода на кинетические параметры процесса при температуре 430°C

Effect of hydrogen pressure on the kinetic parameters of the process at a temperature of 430°C

Давление H_2, МПа	k^1, мин$^{-1}$	k^2, мин$^{-1}$	k^3, мин$^{-1}$	Конверсия угля, %	Выход масел, %
6	0,018	0,024	0,008	52,4	16,8
10	0,024	0,032	0,012	68,2	23,1
14	0,026	0,035	0,014	74,6	26,3
17	0,027	0,036	0,015	76,8	27,9

$k^1 = 2{,}4\times10^9 \exp(-142000/RT)$, $k^2 = 5{,}1\times10^8 \exp(-118000/RT)$, $k^3 = 1{,}8\times10^7 \exp(-95000/RT)$ мин$^{-1}$. Микроскопический анализ морфологии асфальтеновых частиц показал их агломерацию при температурах выше 440°C, что приводит к снижению доступной поверхности для каталитических превращений. Реологические исследования подтвердили существенное изменение вязкостных характеристик реакционной смеси в ходе процесса, что необходимо учитывать при масштабировании технологии.

Исследование влияния каталитической системы на процесс деструкции показало определяющую роль дисперсности железного катализатора и его способности к сульфидированию в присутствии серосодержащих соединений угля (*табл. 3*).

Оптимальная концентрация железа составляет 2,0 мас.% от органической массы угля, дальнейшее увеличение не приводит к пропорциональному росту активности вследствие агломерации частиц. Активная фаза катализатора представлена пирротином $Fe_{1-x}S$ с размером кристаллитов 3-8 нм, образующимся при взаимодействии железа с серосодержащими соединениями угля при температурах выше 350°C. Промотирующее действие молибдена (до 0,5 мас.%) повышает активность катализатора на 25-30% за счет образования смешанных сульфидов железа и молибдена. Рентгеноструктурный анализ отработанных катализаторов показал изменение фазового состава с увеличением степени сульфидирования железа от $Fe_{0.9}S$ до $Fe_{0.85}S$ при продолжительности процесса свыше 90 мин. Электронно-микроскопические исследования выявили формирование пористой структуры с удельной поверхностью 45-65 м²/г. Каталитическая активность составляет 0,8-1,2 ммоль/(м²·ч) по водороду, что сопоставимо с промышленными катализаторами гидроочистки. Стабильность подтверждена результатами 10 последовательных циклов без существенного снижения активности.

Влияние продолжительности процесса на выход и качество продуктов ожижения выявило оптимальное время контакта 60-90 мин. при температуре 430°C (*табл. 4*).

При более коротких временах не достигается полная мобилизация угольного вещества, а при увеличении свыше 120 мин происходит ретроградация продуктов с образованием высокомолекулярных соединений. Максимальная скорость накопления жидких продуктов наблюдается в интервале 30-60 мин, после чего процесс замедляется вследствие истощения реакционноспособных структурных элементов угля. Кинетический анализ показал период индукции 8-12 мин, связанный с формированием активной фазы катализатора и прогревом реакционной массы. Спектроскопический мониторинг промежуточных продуктов подтвердил последовательный характер превращений с четко выраженными стадиями деполимеризации, гидрогенизации и стабилизации. Оптимизация временного режима позволяет повысить селективность процесса по целевым фракциям на 12-15% по сравнению с изотермическими условиями.

На *рис. 2* представлен энергетический профиль процесса каталитической деструкции с энергиями активации каждой стадии и температурными зависимостями констант скоростей.

Диаграмма демонстрирует снижение энергетических барьеров от 142 кДж/моль для первичной деструкции до 95 кДж/моль для финальной стадии образования масел. Энергетический профиль включает переходные состояния с участием активных центров $Fe_{1-x}S$ катализатора. Кинетические параметры получены на основе 180 экспериментов в диапазоне 375-450°C: предэкспоненциальные факторы составляют $2{,}4\times10^9$, $5{,}1\times10^8$ и $1{,}8\times10^7$ мин$^{-1}$ для первой, второй и третьей стадий соответственно. Оптимальные условия при 430°C обеспечивают максимальный выход жидких продуктов (52,3%). Энтропии активации (-38, -42 и -35 Дж/(моль·К)) указывают на упорядочение системы в переходных состояниях. Состав газообразных продуктов характеризуется содержанием углекислого газа (45-55%) и углеводородных газов C_1-C_4 (35-45%) (*табл. 5*).

При температурах выше 440°C наблюдается интенсификация реакций крекинга с увеличением выхода газообразных продуктов до 15-18% от массы исходного угля. Образование сероводорода составляет 2-4% от общего количества газов.

Термодинамический анализ показал, что при температурах 430-450°C и давлениях водорода 8-12 МПа достигается полное подавление реакций образования оксидов углерода. Хроматографический анализ выявил присутствие следовых количеств (менее 0,1%) ароматических соединений с температурой кипения ниже 80°C, включая бензол, толуол и ксилолы. Масс-балансовые расчеты подтвердили высокую степень замыкания материального баланса (97-99%). Калориметрические измерения показали

Таблица 4

Характеристики каталитических систем различного состава

Characteristics of catalytic systems of various compositions

Состав катализатора	Размер частиц, нм	k^1, мин$^{-1}$	Конверсия угля, %	Выход жидких продуктов, %
Fe (2,0 мас%)	5,2	0,024	68,2	52,3
Fe-Mo (2,0-0,5 мас%)	4,8	0,031	74,8	58,7
Fe-Ni (2,0-0,3 мас%)	5,6	0,028	71,4	55,1
Пирит (2,0 мас% Fe)	12,4	0,019	62,1	47,9

Таблица 5

Влияние продолжительности процесса на показатели ожижения при температуре 430°C

Effect of process duration on liquefaction at 430°C

Время, мин	Конверсия угля, %	Выход масел, %	Выход асфальтенов, %	Средняя молекулярная масса продуктов, Да
15	28,4	6,2	12,8	854
30	42,6	11,4	19,7	756
60	62,8	20,1	26,4	642
90	68,2	23,1	29,2	598
120	70,5	24,8	30,1	612
180	71,2	23,9	28,6	634

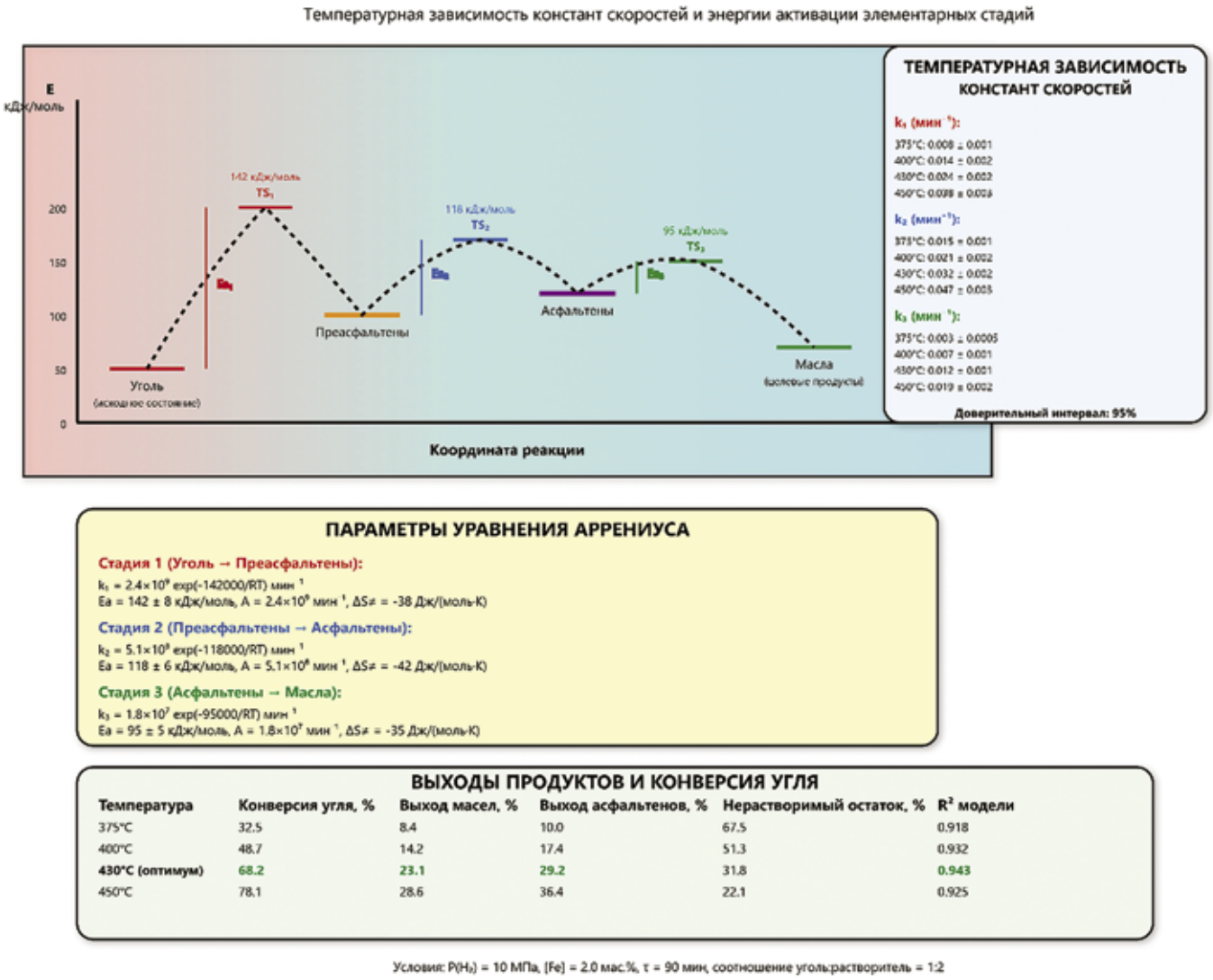

Рис. 2. Энергетический профиль и кинетические параметры каталитической деструкции угля

Fig. 2. Energy profile and kinetic parameters of catalytic destruction of coal

Таблица 6

Состав газообразных продуктов при различных температурах

Composition of gaseous products at different temperatures

Компонент	375°C, об.%	400°C, об.%	430°C, об.%	450°C, об.%
CO_2	52,4	49,8	47,2	44,1
CH_4	24,1	27,6	30,4	34,2
C_2H_6	8,3	9,7	11,2	13,6
C_3H_8	4,2	5,1	6,4	8,9
H_2S	3,8	3,2	2,7	2,1
C_4H_{10}	2,1	2,8	3,6	5,2
Прочие	5,1	3,8	1,5	1,9

теплоту сгорания газообразных продуктов 28-32 МДж/м^3. Изотопные исследования с использованием ^{13}C-меченых соединений подтвердили, что основная часть CO_2 образуется за счет декарбоксилирования кислородсодержащих функциональных групп угля.

Структурный анализ исходных углей и твердых остатков процесса методом ИК-спектроскопии показал существенные изменения в функциональном составе угольного вещества в ходе каталитической деструкции (*табл. 6*).

Степень ароматичности *fa* снижается с 0,84 в исходном угле до 0,72-0,68 в твердых остатках при высоких конверсиях, что подтверждает преимущественное участие в реакциях ароматических структур. Содержание алифатических CH_2-групп возрастает с 18% до 28-32%, указывая на протекание процессов гидрирования ароматических колец и образование нафтеновых структур. Рамановская спектроскопия твердых остатков выявила уменьшение интенсивности D-полосы (1350 см$^{-1}$) относительно G-полосы (1580 см$^{-1}$),

Таблица 7

Структурные характеристики исходного угля и продуктов процесса

Structural characteristics of the initial coal and process products

Образец	*fa*	Содержание OH-групп, %	Содержание CH_2-групп, %	H/C атом.	O/C атом.
Исходный уголь	0,84	4,2	18,4	0,72	0,086
Остаток (375°C)	0,81	3,8	21,6	0,76	0,074
Остаток (430°C)	0,72	2,9	28,2	0,84	0,052
Остаток (450°C)	0,68	2,4	32,1	0,89	0,041

Таблица 8

Сравнение экспериментальных и расчетных значений основных показателей ($T_{кр.}$ 9)

Comparison of experimental and calculated values of the main indicators ($T_{kr.}$ 9)

Показатель	Экспериментальное значение	Расчетное значение	Относительная погрешность, %
Конверсия угля, %	68,2	66,8	2,1
Выход жидких продуктов, %	52,3	54,1	3,4
Выход масел, %	23,1	22,4	3,0
Константа скорости k_1, мин$^{-1}$	0,024	0,025	4,2

что свидетельствует о снижении дефектности углеродной структуры в результате каталитических превращений. Количественный анализ функциональных групп методом химического фракционирования подтвердил существенное снижение содержания фенольных OH-групп и увеличение доли алифатических структур в продуктах процесса.

Исследование механизма каталитической деструкции на молекулярном уровне показало, что лимитирующей стадией является активация связей C-C в алкиларильных и диарильных мостиках макромолекулярной структуры угля с участием активных центров сульфидной фазы железного катализатора (*табл. 7*).

Энергетический барьер данной реакции составляет 145-165 кДж/моль в зависимости от типа разрываемой связи и локального окружения. Последующие стадии гидрирования радикальных промежуточных продуктов характеризуются существенно более низкими энергиями активации (85-105 кДж/моль), что объясняет экспериментально наблюдаемое соотношение констант скоростей элементарных стадий процесса. Квантово-химические расчеты методом функционала плотности показали, что активация C-C связей происходит через образование переходного комплекса с участием атомов железа и серы на поверхности катализатора *(табл. 8)*.

Разработанная кинетическая модель, основанная на системе дифференциальных уравнений, адекватно описывает экспериментальные данные с коэффициентом корреляции R^2 = 0,943 и относительной погрешностью менее 5% для основных показателей процесса. Модель учитывает структурные особенности угольного вещества и может использоваться для оптимизации технологических параметров промышленных установок. Структурный анализ продуктов подтверждает протекание процессов деполимеризации со снижением степени ароматичности с 0,84 до 0,68-0,72 и увеличением содержания алифатических структур с 18,4% до 28-32%. Практическая значимость определяется возможностью использования установленных закономерностей для повышения эффективности процессов прямого ожижения угля и получения жидких топлив с заданными характеристиками.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Комплексное исследование кинетических закономерностей каталитической деструкции макромолекулярной структуры каменного угля выявило трехстадийный механизм процесса прямого ожижения с константами скорости k^1 = 0,024 мин$^{-1}$, k^2 = 0,032 мин$^{-1}$ и k^3 = 0,012 мин$^{-1}$ при оптимальной температуре 430°C и давлении водорода 10 МПа. Энергия активации лимитирующей стадии первичной деструкции составляет 142 кДж/моль, что соответствует химически контролируемому режиму процесса. Максимальная конверсия угольного вещества 78,1% достигается при температуре 450°C с выходом жидких продуктов 65,0%, включая 28,6% масел и 36,4% асфальтенов. Фракционный состав продуктов характеризуется преобладанием высокомолекулярных соединений с молекулярной массой 400-1200 Да, содержащих 2-6 ароматических колец. Установлено, что каталитическая активность железосодержащих систем определяется образованием дисперсной фазы пирротина $Fe_{1-x}S$ с размером кристаллитов 3-8 нм, формирующейся при взаимодействии железа с серосодержащими соединениями угля. Оптимальная концентрация железного катализатора составляет 2,0 мас.% от органической массы угля, промотирование молибденом повышает активность на 25-30%. Лимитирующей стадией процесса является разрыв алкиларильных связей в макромолекулярной структуре угля с энергетическим барьером 152 кДж/моль, последующие стадии гидрирования протекают с энергиями активации 85-105 кДж/моль.

Список литературы • References

1. Киряева Т.А., Опарин В.Н., Яценко Д.А. Микро-наноструктурный анализ особенностей в строении угольного вещества в зависимости от стадий его метаморфизма // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2021. № 5. С. 5-23.
   Kiryayeva T.A., Oparin V.N., Yatsenko D.A. Micro-nanostructural analysis of the structure of coal matter depending on the stages of its metamorphism. *Gornyj informatsionno-analiticheskij byulleten'.* 2021;(5):5-23. (In Russ.).

2. Balpanov N.Zh., Baikenov M.I., Gyulmaliev A.M., Absat Z.B., Batkhan Zh., Ma F., Su K., Kim S.V., Baikenova G.G., Aitbekova D.E., Tusipkhan A. Thermokinetic parameters of the primary coal tars destruction in the presence of catalysts and polymeric materials. *Bulletin of the Karaganda University. Chemistry Series*. 2021;2(102):86-95.
3. Котельников В.И., Рязанова Е.А. Мезоструктурная углеродная матрица в процессе непрерывного пиролиза в различных условиях формирования. Использование метода Монте-Карло и элементов искусственного интеллекта // Кокс и химия. 2022. № 12. С. 2-6.
Kotel'nikov V.I., Ryazanova E.A. Mesostructured carbon matrix in the process of continuous pyrolysis under various formation conditions. Using the Monte Carlo method and elements of artificial intelligence. *Koks i khimiya*. 2022;(12):2-6. (In Russ.).
4. Ульянова Е.В., Малинникова О.Н., Пашичев Б.Н. Влияние неоднородности структуры угля на особенности его термического разложения // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2020. № 2. С. 71-81.
Ulyanova E.V., Malinnikova O.N., Pashichev B.N. Influence of Coal Structure Heterogeneity on the Features of Its Thermal Decomposition. *Gornyj informatsionno-analiticheskij byulleten'*. 2020;(2):71-81. (In Russ.).
5. Механизм внезапных выбросов метана в угольных пластах / И.Е. Колесниченко, Е.А. Колесниченко, Е.И. Любомищенко и др. // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2020. № 1. С. 108-120.
Kolesnichenko I.E., Kolesnichenko E.A., Lyubomishchenko E.I. et al. Mechanism of Sudden Methane Emissions in Coal Seams. *Gornyj informatsionno-analiticheskij byulleten'*. 2020;(1):108-120. (In Russ.).
6. Попова А.Н., Созинов С.А., Исмагилов З.Р. Исследование формирования кристаллической структуры каменноугольного пека, полученного карбонизацией каменноугольной смолы // Кокс и химия. 2022. № 10. С. 23-27.
Popova A.N., Sozinov S.A., Ismagilov Z.R. Study of the formation of the crystalline structure of coal tar pitch obtained by carbonization of coal tar resin. *Koks i khimiya*. 2022;(10):23-27. (In Russ.).
7. Изучение кинетических и структурных параметров термолиза высокомолекулярных соединений тяжелой нефти / А.А. Бойцова, Ф. Байталов, С.В. Строкин и др. // Технологии нефти и газа. 2020. № 3. С. 23-29.
Boitsova A.A., Baitalov F., Strokin S.V. et al. Study of the kinetic and structural parameters of thermolysis of high-molecular-weight compounds of heavy oil *Tekhnologii nefti i gaza*. 2020;(3):23-291. (In Russ.).
8. Клер А.М., Тюрина Э.А., Медников А.С. Математическое моделирование установок комбинированного производства жидких углеводородов и электроэнергии на основе угля // Химия твердого топлива. 2020. № 3. С. 14-26.
Kler A.M., Tyurina E.A., Mednikov A.S. Mathematical Modeling of Combined Production of Liquid Hydrocarbons and Electricity Based on Coal. *Khimiya tverdogo tela*. 2020;(3):14-26. (In Russ.).
9. Рентгенофазовый анализ углеродных материалов, полученных карбонизацией угля Каа-Хемского месторождения / Г.Р. Монгуш, К.К.О. Чульдум, А.Н. Попова и др. // Кокс и химия. 2024. № 9. С. 2-8.
Mongush G.R., Chuldum K.K.O., Popova A.N. et al. X-ray phase analysis of carbon materials obtained by carbonization of coal from the Kaa-Khem deposit. *Koks i khimiya*. 2024;(9):2-8. (In Russ.).
10. Исследование структурных особенностей углеродных материалов, полученных пиролизом каменного угля Каа-Хемского месторождения под давлением собственных летучих веществ / Г.Р. Монгуш, К.К. О. Чульдум, А.П. Никитин и др. // Кокс и химия. 2021. № 5. С. 26-35.
Mongush G.R., Chul'dum K.K.O., Nikitin A.P. et al. Study of the structural features of carbon materials obtained by pyrolysis of coal from the Kaa-Khem deposit under the pressure of their own volatile substances. *Koks i khimiya*. 2021;(5):26-35. (In Russ.).
11. Начальные стадии взаимодействия углей низкой и средней стадии метаморфизма с воздушной средой / С.А. Семенова, Ю.Ф. Патраков, С.Ю. Лырщиков и др. // Кокс и химия. 2023. № 4. С. 2-11.
Semenova S.A., Patrakov Yu.F., Lyrshchikov S.Yu. et al. Initial stages of interaction between low- and medium-stage coal metamorphism and the air environment. *Koks i khimiya*. 2023;(4):2-11. (In Russ.).
12. Ивашкина Е.Н., Форутан С.К. Термодинамический анализ реакций получения низших олефинов в технологии FCC на основе учета функциональных групп в молекулах углеводородов и квантовой химии // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2022. Т. 333. № 11. С. 101-114.
Ivashkina E.N., Forutan S.K. Thermodynamic analysis of reactions for obtaining lower olefins in FCC technology based on the consideration of functional groups in hydrocarbon molecules and quantum chemistry. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. Inzhiniring georesursov*. 2022;333(11):101-114. (In Russ.).
13. Сравнительное исследование отечественных углей и разработка угольных добавок в технологии комбинированного термогидрокрекинга гудрона. Часть 4. Изучение фазового состава углей методом рентгеновской диффракции / З.Р. Исмагилов, А.К. Шигабутдинов, В.В. Пресняков и др. // Кокс и химия. 2023. № 10. С. 6-10.
Ismagilov Z.R., Shigabutdinov A.K., Presnyakov V.V. et al. Comparative study of domestic coals and development of coal additives in the technology of combined thermohydrocracking of tar. Part 4. Study of the phase composition of coals by X-ray diffraction. *Koks i khimiya*. 2023;(10):6-10. (In Russ.).
14. Кинетическая модель каталитического риформинга бензина с учетом изменения реакционного объема и термодинамических параметров / Р.З. Зайнуллин, К.Ф. Коледина, И.М. Губайдуллин и др. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 4. С. 550-559.
Zainullin R.Z., Kaledina K.F., Gubaidullin I.M. et al. Kinetic model of catalytic reforming of gasoline, taking into account changes in the reaction volume and thermodynamic parameters. *Kinetika i kataliz*. 2020;61(4):550-559. (In Russ.).
15. Исследование состава продуктов низкотемпературной термической деструкции углей Кузбасса трех марок / Е.С. Михайлова, О.М. Гаврилюк, Я.В. Крафт и др. // Кокс и химия. 2021. № 11. С. 2-9.
Mikhailova E.S., Gavrilyuk O.M., Kraft Ya.V. et al. Study of the composition of the products of low-temperature thermal destruction of Kuzbass coals of three grades. *Koks i khimiya*. 2021;(11):2-9. (In Russ.).

Authors Information

Vvedenskaya A.V. – Researcher, Samara State Medical University, Ministry of Health of the Russian Federation, Samara, 443099, Russian Federation, e-mail: wasily10@mail.ru

Glubokova M.N. – PhD (Pharmaceutical), Samara State Medical University, Ministry of Health of the Russian Federation, Samara, 443099, Russian Federation

Информация о статье

Поступила в редакцию: 15.08.2025
Поступила после рецензирования: 18.09.2025
Принята к публикации: 29.09.2025

Paper info

Received August 15, 2025
Reviewed September 18, 2025
Accepted September 29, 2025