

## MICROPETROGRAPHIC CHARACTERISTICS OF THE KOSOVO SOFT BROWN COAL AND THEIR CHANGES DURING CATALYTIC HYDROLIQUEFACTION

by

Marko Ercegovac<sup>\*</sup>, Bogdan Aleksić<sup>\*\*</sup>, Olga Cvetković<sup>\*\*\*</sup>,  
Branislav Marković<sup>\*\*</sup>, Bojana Aleksić<sup>\*\*</sup>, Hans Hagemann<sup>\*\*\*\*</sup>  
and Dragomir Vitorović<sup>\*\*\*</sup>

Bearing in mind the permanent interest for more rational utilization of coal energy, liquefaction by direct catalytic hydrogenation was investigated of the soft brown coal from Kosovo Basin, the largest deposit of this type of coal in Yugoslavia. The experiments were carried out at temperatures up to 440°C and pressures up to 15 MPa in the presence of a specific catalyst and solvent.

The liquid products were fractionated by distillation into *n*-heptane soluble light oil (<70°C boiling point) and asphaltenes-oils insoluble in *n*-heptane. These products were characterized by gas chromatography and ultimate analysis. The gaseous products were analyzed by on-line gas chromatography.

The changes in the maceral composition of the Kosovo coal during liquefaction were followed by micropetrographic analysis of the solid residues.

The high conversion degree in the liquefaction process obtained at choosen reaction conditions justified further investigations aimed at using this coal as raw material for producing high quality liquid fuels.

**Key words:** soft brown coal, liquefaction, petrography, solid residue, Kosovo Basin.

Имајући у виду значај меких мрких угљева у Србији као енергетских горива, испитане су могућности добијања течних горива из косовског угља применом директне каталитичке хидрогенизације. Експерименти су извршени у тетралину у присуству катализатора при температури до 440 °С и притиску до 15 МПа.

Одређиваи је принос течних производа растворних у *n*-хептану (уља) и производа нерастворних у *n*-хептану (асфалтена). Ови производи испитивани су гасном хроматографијом и техничким анализама. Гасовити производи одређивани су применом гасне хроматографије.

<sup>\*</sup> University of Belgrade, Faculty of Mining and Geology, Institute of Regional Geology and Paleontology, Kamenička 6, 11000 Belgrade.

<sup>\*\*</sup> IChTM, Center of Catalysis and Chemical Engineering, Njegoševa 12, 11000 Belgrade.

<sup>\*\*\*</sup> IChTM, Center of Chemistry, Njegoševa 12, 11000 Belgrade

<sup>\*\*\*\*</sup> Lehrstuhl für Geologie, Geochemie und Lagerstätten des Erdöls und der Kohle, Technische Hochschule Aachen, Lochnerstrasse 4-20, Aachen, Deutschland.

Промене мацералног састава косовског угља за време ликвификације праћене су микропетрографским анализама чврстих остатака.

Висок степен конверзије угља у датим условима ликвификације потврђује резултате ранијих испитивања о могућности коришћења меких мрких угљева као сировине за добијање течних горива високог квалитета.

**Кључне речи.** меки мрки угаљ, ликвификација, петрографија, чврсти остатак, Косовски басени.

Considering the high geological reserves of the soft brown coal (lignite) from the Kosovo open-pit mine, as well as the general necessity of improving the utilization of low-rank coals containing high amount of mineral matter, possibilities of obtaining liquid fuels from this coal were investigated by catalytic hydrogenation. This investigation represents one part of a research programme involving catalytic hydroliquefaction of domestic coals (Vitorović et al., 1991; 1994; 1996; Aleksić et al., 1997; 1998; Ercegovac et al., 1998; 1999).

## EXPERIMENTAL

An average sample of the raw coal originating from the open-pit mine Kosovo (Serbia, Yugoslavia) was used in all experiments. The sample was air-dried and pulverized to  $-160\mu\text{m}$ . The microscopic characteristics of the investigated sample are shown in Table 1.

Table 1. Macerals and minerals in the sample of the raw coal ( $-160\mu\text{m}$ ) from Kosovo.

Табела 1. Мацерали и минерали равног угља ( $-160\mu\text{m}$ ) из Косова.

Macerals and minerals (Мацерали и минерали)		vol. (zap.) %
	Huminite (Хуминит)	69.0
	Textinite (Текстинит)	16.5
	Ulminite (Улминит)	11.0
	Atrinite (Атринит)	10.5
	Densinite (Денсинит)	24.5
	Gelinite (Гелинит)	6.5
	Liptinite (Липтинит)	7.0
	Inertinite (Инертинит)	2.5
	Minerals (Минерали)	21.5
	Clay (Глина)	11.0
	Pyrite (Пирит)	2.0
	Carbonates (Карбонати)	8.5
Gelification index (Индекс гелификације)		1.42
Huminite reflectance; R <sub>r</sub> % (Рефлексија хуминита)		0.27±0.08
Xylite, wt. % (Садржај ксилита, мас. %)		36.0

On the basis of micropetrographic analysis (Table 1) the Kosovo coal is classified as humic coal of humotelinitic/detrinitic type characterized by low proportion of liptinite and inertinite, and high proportion of mineral matter. High proportion of xylite was also estimated (36.0 wt %). Total reactive macerals (huminite and liptinite) were found to be relatively high (76.0 vol. %). The investigated coal is estimated to be in a relatively high stage of gelification (1.42). The humotelinite/humodetrinite ratio was found to be 0.78. According to huminite reflectance ( $0.27\pm 0.08$  %R<sub>r</sub>) this coal belongs to the category of soft brown coals, designated as M<sub>2</sub> coal (Ercegovac, 1986).

The hydroliquefaction process was carried out by passing a stream of hydrogen through the tetralin dispersion of pulverized coal in the presence of a catalyst. In a series of experiments the temperature range was 365–440°C and the range of pressure was 13.5–15.0 MPa. The reactants were held under stationary conditions for 1–8 hours. Experimental details involving the separation of liquid products from the solid residue were described elsewhere (Vitorović et al., 1991, 1994, 1996; Aleksić et al., 1997, 1998).

Micropetrographic analysis of the raw coal and the solid liquefaction residues was carried out in reflected normal light. Two preparation blocks were analyzed from each sample by 500 measurements according to ICCP 1971 standards. ISO–7404 and JUS–BH. B 393 standards were used for the analysis of macerals and minerals, as well as for the determination of huminite–vitrinite reflectance.

## RESULTS AND DISCUSSION

The reaction conditions and the results of chemical analysis of the solid residues are presented in Table 2. The results of the liquefaction of the Kosovo coal at different conditions are shown in Figure 1 (A, B).

The high degree of conversion (70–86%) is obtained at all reaction conditions. The low yields of liquid products at lower temperatures and the short reaction time indicate that at the beginning of the liquefaction process the high amounts of gases were realised.

Table 2. Reaction conditions and chemical analyses (wt. %) of the solid residue after the liquefaction process.  
Табела 2. Реакциони услови и хемијска анализа (мас. %) чврстог остатка после ликвификације.

Sample (Узорак)		198	204	199	205	193	194	195	196	197	200	202	203	201	206
Reaction condition (Реакциони услови)	t (°C)	365	365	365	365	400	365	400	400	400	420	420	420	420	440
	P (MPa)	13.5	13.5	15.0	15.0	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5
	τ (h)	1	6	8	4	1	1.5	4	6	8	1	4	6	8	1
Solid residue (Чврсти остатак)*		41.4	32.0	23.3	32.4	32.0	31.6	29.4	24.7	24.9	34.1	29.6	31.8	30.2	37.3
Ash in the solid residue (Пепео у чврстом стању)		37.4	45.9	68.4	46.5	47.8	49.0	48.1	55.9	55.7	49.1	54.0	50.0	54.1	44.3
Organic matter in the solid residue** (Органска супстанца у чврстом остатку)**		31.1	20.8	8.8	20.8	20.1	19.3	18.4	12.4	13.2	20.8	17.3	19.1	16.0	22.7

\* Relative to the initial dry coal (у односу на полазну масу сувог угља – са пепелом).

\*\* Relative to the initial dry ash free coal (у односу на полазни угљ без влаге и пепела).

Different experimental conditions led to changes of the coal substance and to formation of new categories of grains. Fourteen grain categories were identified by microscopic analysis. The classification shema used in the present paper for the characterization of morphological and optical structures and textures of components resulting from coal liquefaction is a modified version of those proposed by Mitchell et al. (1977), Guyot & Diessel (1981), Ercegovic et al. (1981, 1998, 1999), Ercegovic (1986), Davis et al. (1991), Gentzis et al. (1995), and Vitorović et al. (1994). The proportions of individual types of grains in the solid residues are given in Tables 3, 4, 5 and the examples of their microscopic view are shown in Plates I, II.

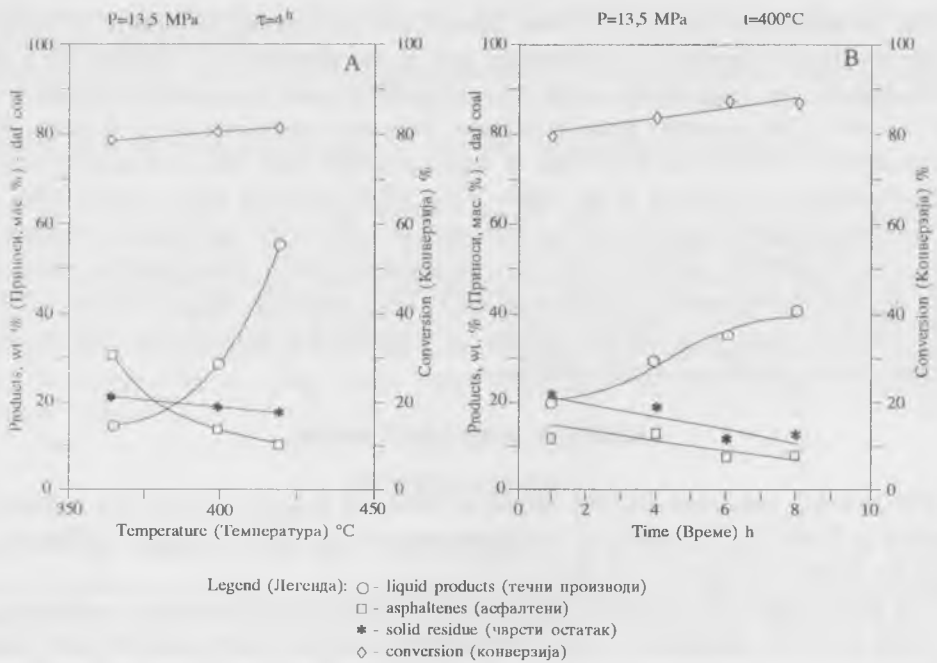


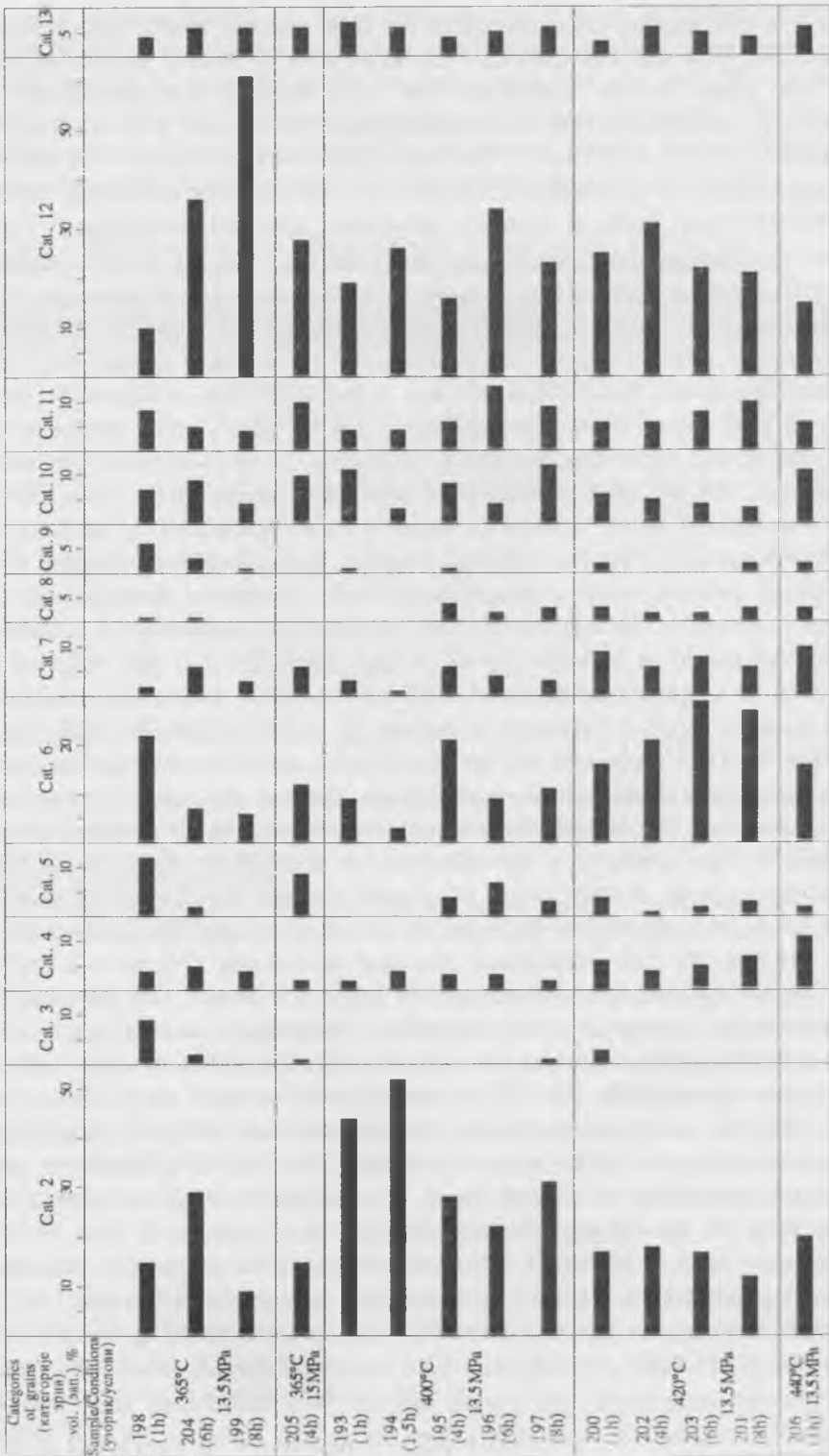
Fig. 1. A) The effect of temperature on product yields of Kosovo coal at constant pressure and residence time; B) The effect of residence time on product yields of Kosovo coal at constant temperature and pressure.  
 Сл. 1. А) Утицај температуре на принос производа и конверзију косовског угља при константном притиску и времену задржавања; В) Утицај времена задржавања на принос производа и конверзију косовског угља при константној температури и притиску.

Table 3. Petrographic composition of the solid residue obtained from the Kosovo coal after the liquefaction.  
 Табела 3. Петрографски састав чврстог остатка после хидрогенизације Косовског угља.

Sample (Узорак)		198	204	199	205	193	194	195	196	197	200	202	203	201	206
Categories of grains, vol. % Категорије зрна (зап. %)	t (°C)	365	365	365	365	400	400	400	400	400	420	420	420	420	440
	P (MPa)	13.5	13.5	13.5	15	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5
	τ (h)	1	6	8	4	1	1.5	4	6	8	1	4	6	8	1
1. Nonreacted and partly reacted coal (Неизреаговали и делимично изреаговали угљ)		tr.	tr.	-	-	-	tr.	tr.	-	tr.	-	tr.	tr.	-	-
2. Reacted coal (Реаговали угљ)		14.5	17.5	8.5	15.5	44.0	52.0	28.5	22.0	30.5	17.0	18.0	16.0	12.0	20.0
3. Isotropic humoplasts (Изоотропни хумоласти)		9.0	2.0	-	1.0	-	-	-	-	0.5	2.5	-	-	-	-
4. Isotropic porous grains, A-typе (Изоотропна порозна зрна)		3.5	4.5	4.0	2.5	1.5	3.5	3.0	2.5	2.0	6.0	4.0	5.0	7.5	11.0
5. Cenospheres, iso. (Ценосфере)		12.5	2.5	-	8.5	-	-	3.5	7.0	2.0	4.0	1.0	1.5	3.0	2.0
6. Network, iso. (Мрежаста структура)		22.0	7.0	6.5	12.0	9.5	3.0	20.5	8.0	10.5	15.5	22.0	28.0	27.5	15.5
7. Semi-coke, iso. (Полукоке)		2.5	6.0	3.0	6.0	2.5	0.5	5.0	3.0	2.0	9.5	6.5	8.0	6.0	10.0
8. Coke, aniso. (Кокс)		1.0	0.5	-	-	-	-	3.5	1.5	2.5	3.5	0.5	1.5	3.0	3.0
9. Isotropic homogenous grains, high % Rr (Изоотропна хомогена зрна)		6.0	3.0	1.5	-	0.5	-	0.5	-	-	1.5	-	-	2.5	2.0
10. Granular residue (Гранулован остатак)		7.0	9.0	4.5	9.5	11.0	3.0	8.0	4.0	12.5	6.0	5.0	4.0	3.0	10.0
11. Fragments (Фрагменти) <0.01 mm		8.5	5.0	4.0	10.0	3.5	4.0	6.0	13.0	9.0	6.0	6.0	8.0	10.0	6.0
12. Clay (Глина)		10.0	36.5	61.5	28.5	19.0	26.0	17.0	34.0	23.0	25.5	30.5	22.5	21.0	15.0
13. Pyrite-pyrrhotite (Пирит-пирхотит)		3.5	6.0	6.5	6.5	7.0	7.5	4.5	5.0	5.5	3.0	5.5	5.0	4.5	5.5
14. Carbonates (Карбонати)		tr.	0.5	-	-	1.5	0.5	tr.	-	-	-	1.0	0.5	-	tr.

tr. - in traces (у траговима)

Table 4. Graphical presentation of the amount of different categories in solid residues (Kosovo).  
Табела 4. Графичко представљање учешћа појединих категорија зрна чврстог остатка (Косово).



(a) The petrographic compositions of the solid residues which were obtained in experiments 198, 204 and 199 (365°C; 13.5 MPa and 1, 6 and 8h respectively) were different. The grains of row nonreacted coal were observed just sporadically (in trace amounts). The proportion of the reacted coal grains (porous and gray in colour; Pl. I/1,3) was estimated at 17.5 to 8.5 vol.%. The participation of this category of grains showed a decreasing tendency with prolonged reaction time whereas their reflectance degree increased (0.58–0.67 %Rr; Table 4). Isotropic humoplasts, appeared predominantly in the initial stages of the hydrogenation process, as shown on the Plate I/4 for the experiment 200 (1h, 420°C) however sporadically. In most cases they were not observed at all. Isotropic humoplasts probably resulted from coal solvent interactions ("swollen huminite"). They appeared in the form of spheric, small dimension (<0.02 mm) grains, most often associated into aggregates. Their reflectance was higher (0.95 %Rr) compared to the row and the reacted coal grains. Humoplasts exhibited "gas bubbling" which preceded the formation of cenospheres. Transition humoplast–cenosphere grains, containing one vacuole, like in the sample 205 (Pl. I/5,6), generally of small dimensions (<0.06 mm), were also observed. The walls of newly–formed cenospheres were characterized by the same reflectance as the humoplasts. This fact certainly suggests that cenosphere formation is preceded by significant softening of the coal substance. Under the applied hydrogenation conditions (e.g., experiment 198), the cenosphere walls were not yet carbonized. A specific category of grains, designated as isotropic porous A–type grains (Pl. I/2) was observed in a narrow interval of varying proportions (3.5–4.5 vol.%). These grains were characterized by specific fissures, signs of "oxidation", and also by higher reflectance relative to the row coal (Table 5). Their proportion did not substantially depend on the reaction conditions.

The proportion of cenospheres in experiment 198 was 12.5 vol.%. It drastically decreased in experiment 204 (2.5 vol.%). Cenospheres were not at all observed in experiment 199 (Table 3). The similarity in the reflectance of cenospheres walls and the humoplasts indicated their genetic relation. Grains of network structure the example of which is given on Plate I/8,9, were abundant in the solid residue of experiment 198 (22.0 vol.%). In experiments 204 and 199 their participation decreased substantially (7.0 and 6.5 vol.%, respectively). The average reflectance of this type of grains was around 1.08 %Rr, i.e., similar to the reflectance of humoplasts and cenospheres, indicating a similar degree of thermal changes with the products of mezophase mechanism. The grains of semi–coke and coke similar to those presented in Plate II/1–6 were observed in small proportions, a fact which suggested that the mezophase mechanism was less important at higher temperatures (Table 3). The semi–coke grains had a higher reflectance (1.45–1.90 %Rr) relative to cenospheres and grains characterized by network grains. Microscopic view of the granular residue is shown in Plate I/9. By prolonging the reaction time, the proportion of clays, as well as pyrite, increased (Table 3; 10.0–61.5 vol% and 3.5–6.5 vol%, respectively). Microscopic observations logically followed better coal conversions in experiments 204 and 199 (6 and 8h, respectively) compared to experiment 198 (1h), carried out at 365°C and 13.5 MPa.

(b) The solid residue 205 originated from experiment carried out at 365°C and 15 MPa for 4h. Micropetrographically, this sample did not differ substantially from previously described samples, obtained in experiment carried out at 13.5 MPa (a). The only difference ob-

served was in a higher reflectance of the reacted coal (0.75 %Rr), humoplasts (1.19 %Rr), cenosphere (1.58 %Rr) and the network grains (1.40 %Rr), indicating certain influence of higher pressure on optical properties of the mentioned categories of grains. The sample 205 was characterized by abundant cenospheres containing one vacuole and having very thin walls, which appeared either isolated or agglomerated in the form of granular residue. Transition humoplast–cenosphere grains were also observed in this experiment, as in sample 198.

Table 5. Reflectance degree of different category of grains in solid residue (Kosovo).  
Табела 5. Степен рефлексије различитих категорија зрна чврстог остатка (Косово).

Sample No. (Означ. узорка)	Experimental conditions (Услови)			Reflectance (Рефлексија), %Rr Category of grain (Категорије зрна)									Mean reflectance** (Средња рефлексија)
	T (°C)	p (MPa)	τ (h)	2	3	4	5	6	7	8	9		
198	365	13.5	1	0.58	0.95	–	0.98	1.08	1.45(?)	–	1.38(?)	0.60 ± 0.07	
204	365	13.5	6	0.63	0.86(?)	0.73(?)	0.95	–	1.90(?)	2.65(?)	–	0.69 ± 0.10	
199	365	13.5	8	0.67	–	0.68	0.98(?)	–	–	–	–	0.76 ± 0.10	
205	365	15	4	0.73	1.18	0.74(?)	1.58	1.40(?)	1.72(?)	–	1.96(?)	0.79 ± 0.05	
193	400	13.5	1	0.47	–	0.79	–	1.40	1.50(?)	2.65(?)	1.88	0.88 ± 0.07	
194	400	13.5	1.5	0.46	–	0.88	–	–	–	–	1.95	0.90 ± 0.05	
195	400	13.5	4	0.76	–	0.82	1.95	1.30	–	2.40	2.50(?)	0.90 ± 0.11	
196	400	13.5	6	0.79	0.93	0.68	2.10	1.35	–	(?)	2.60	0.85 ± 0.10	
197	400	13.5	8	0.85	–	0.79	2.20	1.42	–	2.35	1.80	1.07 ± 0.09	
										2.10			
200	420	13.5	1	0.58	0.75	0.54	1.80	1.27	2.02	2.30	2.30	0.62 ± 0.06	
202	420	13.5	4	0.64	–	0.61	2.16	1.82	–	2.71	–	0.71 ± 0.23	
203	420	13.5	6	0.70	0.78	0.69	1.99	1.39	2.04	2.50	–	–	
201	420	13.5	8	0.70	–	–	–	1.38	1.66	–	–	–	
206	440	13.5	1	0.69	–	0.57	1.24	1.30	1.55	2.20	1.62	0.90 ± 0.20	

\* category of grains (категорије зрна): 2. reacted coal (реаровали угљ), 3. humoplasts (хумопласти), 4. isotropic grains, A-type (изотропна зрна A-тип), 5. cenospheres (ценосфере), 6. network (мрежаста структура), 7. semi-coke (полукоке), 8. coke (коке), 9. homogenous grains with high reflectance (хомогена зрна са високом рефлексијом).

\*\* mean reflectance of solid residue based on of "Digital Imaging System" (средња рефлексија чврстог остатка добијена компјутеризованом микроскопском методом "Digital Imaging System").

(c) Experiments 193, 194, 195, 196 and 197 were carried out at 400°C and 13.5 MPa and lasted 1, 1.5, 4, 6, and 8h, respectively. The proportion of reacted coal decreased by prolonging the reaction time (Table 3). The reflectance degree of the grains of reacted coal in two samples (which short residence time, experiments 193 and 194) was the same (around 0.46 %Rr; Table 5). The reflectance increase with the reaction time being 0.76 %Rr to 0.85 %Rr in the sample 195, 196 and 197. On the other hand, all grains of reacted coal of A-type, observed in similar proportion had a relatively high reflectance degree, i.e., 0.79–0.88 %Rr. With this type of grains the reflectance did not increase by prolonging the reaction time. The same phenomenon was evidenced with the series of experiments 198, 204 and 199. It is interesting that humoplast were not observed in the solid residues obtained in experiments 193–197. The samples 195 and 196 were characterized by somewhat higher proportions of cenospheres (3.5 vol.% and 7.0 vol.%, respectively), which had high-reflectance carbonized walls (1.95–2.10 %Rr; Table 5; Pl. I/8).

The intensity of thermal changes was also checked through investigation of network grains which were particularly abundant in sample 195 (20.5 vol.%), and less abundant in samples 196 and 197 (8.0 vol.% and 10.5 vol.%, respectively). By prolonging the reaction time their reflectance increased from 1.30 %Rr (195) to 1.42 %Rr (197). Based on reflectance measurements, two generations of network structures with vacuoles were observed in sample 197. The first was characterized by reflectance degrees from 1.05 to 1.60 %Rr ( $1.42 \pm 0.19$ , in average), and the second by the reflectance degrees from 0.65 to 1.05 %Rr ( $0.94 \pm 0.15$ , in average). The two generations of network grains served as evidence of stepwise volatilization of the coal (Pl. I/7–9). The semi-coke coke grains (Pl. II/1–6) were more abundant in samples having higher proportion of network grains with carbonized walls. The participation of semi-coke and coke was low (<5.0 vol.%).

(d) Hydrogenation of samples 200, 202, 203 and 201 was carried out at 420°C and 13.5 MPa and lasted 1, 4, 6 and 8h, respectively. The solid residues obtained in these experiment did not differ substantially, as far as the identified categories of grains and their proportions were concerned (Table 3). The category of reacted coal was observed in lower proportions (12.0–25.0 vol.%) relative to solid residues obtained in experiments carried out at 400°C. The reflectance degrees of the reacted coal grains varied between 0.58 and 0.70 %Rr, similarly to the corresponding grains in samples 198, 202 and 199 (a). At 420°C the proportion of grains resulting from mesophase mechanism (grains of network structure, semi-coke and partly coke; Table 3) was higher. More intense carbonization resulted in an increase of the reflectance of cenospheres walls, of semi-coke and network-grains. In sample 200 the cenospheres walls had a high reflectance (1.50 to 2.10 %Rr), as well as the molten parts of semi-coke (1.30–2.70 %Rr). The coke grains of lower anisotropy were also characterized by high reflectance (1.70–2.85 %Rr). They probably resulted from more intensive carbonization. In sample 200 the humoplasts (Pl. I/1–4) had also a higher reflectance (1.75 %Rr). Network structures participated considerably in samples 202, 203 and 201 (Table 3), evidencing greater thermal changes of the coal.

(e) The sample 206 was hydrogenized at 440°C and 13.5 MPa for 1h. The content of the so-called reacted coal in the solid residue was relatively small (20.0 vol.%). Its reflectance was around 0.66 %Rr, like with the sample 199. The proportion of the A-type reacted coal in this sample was somewhat higher compared to other samples (11.0 vol.%), and its reflectance degree was relatively low, being only 0.57 %Rr (Table 4). The proportion of cenospheres was low (2.0 vol.%) and that of the network structure grains and semi-coke were high (15.5 vol.% and 10.0 vol.%, respectively). At the same time the proportion of granular residue was also high (10.0 vol.%). The evidence suggested that the effect of mesophase mechanism was higher at 440°C.

The coal changes during hydroliquefaction was additionally evaluated on the basis of the porosity of the specific A-type grain category obtained under different reaction conditions. The porosity was determined in the Laboratory for Organic Petrology of the Aachen (Germany) University of Technology, by computerized microscopic "Kontron Digital Imaging System". No substantial differences were observed in the grain porosities depending on reaction temperature and residence time. The average porosity at 365°C



was found to be 7.5%, at 400°C 6.5%, 420°C 9.5%, and finally, at 440°C 7.5%. At 365°C and 15 MPa the porosity of A-type grains was somewhat higher, 10.8%.

## CONCLUSIONS

Fourteen categories of grains were identified by micropetrography in the solid residues in the process of catalytic hydroliquefaction of the Kosovo soft brown coal. The interpretation of the behaviour of the Kosovo coal in the liquefaction process was particularly based on the categories of nonreacted and reacted coal, as well as undissolved, soluble and heat affected material. Special types of grains indicate the release of gases in the initial stages of hydrogenation and the formation of semi-coke and coke by polymerization of liquid products in the later reaction stages.

High conversion degrees were observed with the Kosovo soft brown coal (70–86%). Maximum yield of *n*-heptane soluble light oils was obtained at 420°C in experiments which lasted 4,6 or 8h. The temperature and the residence time had an effect on the yields of individual products as well as on the morphological and optical changes. The yields of total liquid products were found to be 50–70%, indicating a high reactivity of this coal in the liquefaction process. Low proportion of humoplasts, cenospheres and semi-coke in the solid residues confirmed the high reactivity of the Kosovo soft brown coal.

The reacted coal, with sporadic involvement of asphaltenes ("pitch-like material"), in the solid residues obtained at 365°C, 13.5 MPa and 1–8h residence times, had a higher reflectance compared to the initial coal (0.55–0.65 %Rr). Any increase of the reflectance degrees resulted in a decrease of the coal reactivity.

The appearance of humoplasts under the mildest reaction conditions (365°C, 1h) is characteristic for the initial stages of coal structural changes. In the initial stages of coal hydrogenation, simultaneously with the coal substance softening, network structures were formed as a result of the release of gases as well as incomplete disintegration under the influence of the solvent. Higher proportions of network structures were observed in the solid residues obtained at higher temperatures (420°C).

The isotropic porous A-type grains were formed under all applied reaction conditions. Higher proportions of this type of grains were obtained at higher temperatures (420° and 440°C).

Similarly to experience with Kolubara and Kostolac soft brown coals (Vitorović et al., 1996; Aleksić et al., 1998; Ercegovac et al., 1998), the effect of increasing the pressure above 13.5 MPa was much less important than the effect of temperature and residence time.

## REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

- Aleksić B.R., Ercegovac M.D., Cvetković O.G., Marković B.Ž., Glumičić T.L., Aleksić B.D. & Vitorović D.K., 1997: Conversion of low rank coal into liquid fuels by direct hydrogenation. In: Gayer R. & Pešek J. (eds), *European Coal Geology and Technology*.— Geological Society Special Publication No 125, 357–363.

- Aleksić B.R., Ercegovac M.D., Cvetković O.G., Marković B.Ž., Aleksić B.D. & Vitorović K.D., 1998: Direct hydroliquefaction of a low rank soft brown coal.– *Fuel Processing Technology* 58, 33–43, Elsevier, Amsterdam.
- Davis A., Mitchell G.D., Derbyshire F.J., Rathbone R.F. & Lin R., 1991: Optical properties of coals and liquefaction residues as indicators of reactivity.– *Fuel*, 70, 352–360.
- Ercegovac M., Aleksić B.R., Aleksić B.D., Bajc S. & Vitorović D., 1981: Liquefaction behaviour of some Yugoslav brown coals – *Proceedings International Conference on coal science, Düsseldorf*, 7.–9.9.1981, 573–579.
- Ercegovac M., 1986: Brown and black coal hydrogenation in comparative studies of their petrographic composition and solid residue.– *Geol. an. Balk. poluost.*, 50, 419–445 (in Serbian and English).
- Ercegovac M., Aleksić B.D., Cvetković O., Marković B., Aleksić B.R. & Vitorović D., 1998: Petrographic changes of the Kostolac Mine soft brown coal during catalytic hydroliquefaction.– *Ibid.*, 61/2, 375–390, Belgrade (in Serbian and English).
- Ercegovac M., Aleksić B.R., Cvetković O., Marković B.Ž., Aleksić B.D. & Vitorović D.K., 1999: Comparative study of liquefaction behaviour of Yugoslav soft brown coals.– *Bulletin of the Czech Geological Survey*, 74 (2), 175–180, Praha.
- Gentzis T., Parker R.J. & Simpson P.L., 1995: Liquefaction of Black Thunder coal – 1. Petrographic examination of residues.– *Fuel*, 74/11, 1599–1610.
- Guyot R.E. & Diessel C.F.K., 1981: Petrographic studies on insoluble residues of hydrogenated coals.– *Int. J. Coal Geology*, 1, 197–207.
- Mitchell G.D., Davis A. & Spackman W., 1977: A petrographic classification of solid residues derived from the hydrogenation of bituminous coal. In: R.T. Elington (Ed.) *Liquid Fuels from Coal*.– Academic Press, 255–270, New York.
- ICCP, 1971: *Internationales Lexikon für Kohlenpetrologie*. 2. Ausgabe, Paris, Centre National du Recherche Scientifique, 1963, und *Ergänzungen*, Band zur 2. Ausgabe, 1971, Paris.
- Vitorović D.K., Aleksić B.R., Kontorović S.I., Aleksić B.D., Ercegovac M.D., Marković B.Ž., Bogdanov S.S. & Cvetković O., 1991: Liquefaction of brown coal prepared by grinding under different conditions.– *Fuel*, 70, 849–855.
- Vitorović D.K., Aleksić B.R., Ercegovac M.D., Aleksić B.D., Kontorović S.I., Marković B.Ž., Cvetković O.G. & Mitrovski S.M., 1994: Liquefaction behaviour of Koluvara soft brown coal.– *Ibid.*, 73 (11), 1757–1765.
- Vitorović D., Aleksić B.R., Ercegovac M.D., Marković B.Ž., Cvetković O. & Aleksić B.D., 1996: Catalytic hydrogenation of Tamnava (Yugoslavia) soft brown coal.– *J. Serb. Chem. Soc.*, 61 (3), 129–136.

## РЕЗИМЕ

### МИКРОПЕТРОГРАФСКЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ КОСОВСКОГ МЕКОГ МРКОГ УГЉА И ЊЕГОВЕ ПРОМЕНЕ ЗА ВРЕМЕ КАТАЛИТИЧКЕ ХИДРОЛИКВЕФАКЦИЈЕ

Имајући у виду значај меких мрких угљева у Србији као енергетских горива, као и потребу њиховог коришћења као оплемењене сировине, испитане су могућности добијања течних горива из Косовског угља применом директне каталитичке хидрогенације. Ова испитивања представљају део програма проучавања могућности ликвефакције домаћих нискокалоричних угљева (Vitorović et al., 1991, 1994, 1996; Aleksić et al., 1997, 1998; Ercegovac et al., 1981, 1998). Реакциони услови и резултати хемијских анализа чврстих остатака приказани су у табели 2, док су резултати ликвефакције Косовског угља при различитим условима дати на сл. 1 (А

и В). При свим условима хидрогенизације постигнут је висок степен конверзије (70–86%). Ниски приноси течних производа при нижим температурама и краћем времену реакције указују да се на почетку ликвефакције ослобађају велике количине гасова.

Хидрогенизациона ликвефакција извршена је на спрашеном и осушеном средњем узорку угља (< 0,160 mm) са површинског копа Косовског басена (Србија). Експерименти су извршени у тетралину у присуству катализатора у интервалу температуре од 365–440°C и притиску од 13,5–15 МПа, са различитим временом реакције од 1 до 8 часова. Поступак ликвефакције и начин одвајања производа од чврстог остатка детаљно су описани у ранијим радовима (Vitorović et al., 1991, 1994, 1996). Реакциони услови и резултати хемијских анализа чврстих остатака приказани су у табели 2, док су резултати ликвефакције Косовског угља при различитим условима дати на сл. 1 (А, В). При свим условима хидрогенизације постигнут је висок степен конверзије (70–91%).

На основу микропетрографских испитивања (табела 1) Косовски угаљ припада групи хумусних угљева хумотелинитско–детринитског типа са релативно ниским садржајем мацерала липтинитске и инертинитске групе. Испитивани угаљ се одликује високим садржајем ксилита (36,0 теж.%). Утврђено је високо процентуално учешће реактивних мацерала (око 76,0 зап.%) и висок степен гелификације (1,42). Однос хумотелинит/хумодетринит износи 0,78. Према степену рефлексije хуминита (0,27 %Rr) Косовски угаљ припада категорији меких мрких угљева класе M<sub>2</sub> (Ercegovac, 1986).

Примењени експериментални услови ликвефакције довели су до различитих промена угљене материје, односно до стварања различитих категорија зрна у чврстим остацима после хидрогенизације. Микроскопском анализом идентификовано је 14 категорија зрна. Класификациона схема коришћена у овом раду за карактеризацију морфолошких и оптичких особина новостворених категорија зрна представља модификовану верзију раније предложених класификација (Mitchell et al., 1977; Guyot & Diessel, 1981; Ercegovac et al., 1981, 1998, 1999; Ercegovac, 1986; Davis et al., 1991; Gentzis et al., 1995; и Vitorović et al., 1994). Процентуално учешће издвојених категорија зрна у чврстим остацима приказано је у табелама 3, 4 и 5, а њихов микроскопски изглед на Табелама I и II. Степен термичких промена различитих категорија зрна по први пут је одређиван преко мерења степена рефлексije у одбијеној светлости (табела 5). Оптичке карактеристике угља и појединих категорија зрна у чврстом остатку послужиле су за праћење промена њихове реактивности зависно од температуре и времена трајања реакције (Davis et al., 1991).

Изреаговали угаљ са појавама асфалтена заступљен је у променљивим, најчешће у високим процентима (8,0–52,0 зап.%). Учешће ове категорије зрна се смањује са продужавањем времена реакције, док се степен рефлексije повећава (табела 5). Свако повећавање степена рефлексije доводи до смањивања реактивности ове категорије зрна, која се претежно ствара у почетним фазама хидрогенизације као последица недовољног разлагања угља под утицајем растварача. Изотропни хумопласти, који се претежно стварају у почетним фазама хидрогенизације под дејством растварача, у највећем броју огледа се јављају само спорадично. Одликују се високом рефлексijом (0,75–0,95 %Rr; табела 5). Хумопласти се углавном јављају у облику сферичних зрна малих димензија (> 0,020 mm) и најчешће су спојени у агрегате. Тамо где су присутни хумопласти, запажени су чести прелази ка ценосферама

са једном вакуолом. Зидови новостворених ценосфера имају исту рефлексију као и хумопласти. То свакако указује да стварању ценосфера претходи значајније омекшавање угљене материје. У највећем броју огледа изведених на температурама од 400° до 440°C удео ценосфера не прелази 5,0 зап.%. Специфична категорија означена као изотропна зрна А-тип са карактеристичним изгледом и вишом рефлексијом у односу на равни угаљ (0,54–0,88 %Rr) присутна су у свим огледима у променљивим процентима (1,5–11,0 зап.%). Њихово учешће битно не зависи од услова хидрогенизације. Зрна са мрежастом структуром присутна су у свим огледима али у променљивим процентима (табела 5). Ова категорија зрна се такође ствара у почетним фазама хидрогенизације паралелно са омекшавањем угљене материје услед ослобађања гасова и недовољног разлагања под утицајем растварача. Степен хомогености равног угља утиче на стварање мрежастих структура. Веће учешће ове категорије зрна запажено је у чврстим остацима после ликвифакције на вишим температурама (> 420°C). Степен рефлексије мрежастих структура је висок и креће се између 1,30–1,80 %Rr, што указује на значајнији утицај карбонизације на вишим температурама. Зрна полукокса и кокса присутна су у малим процентима, што несумњиво указује на мањи значај мезофазног механизма који се одвија на вишим температурама (табела 3). Зрна полукокса имају вишу рефлексију (1,45–1,90 %Rr) у односу на ценосфере и зрна са мрежастом структуром. Категорија зрна означена као гранулован остатак присутна је у свим чврстим остацима у релативно ниским процентима (3,0–10,0 зап.%). Морфографске и оптичке особине гранулованог остатка потврђују ограничен значај мезофазе у којој се стварају нове творевине на вишим температурама.

Пратећи промене садржаја минералних материја са повећавањем температуре и времена реакције може се констатовати да при температури од 365°C са дужим временом реакције расте учешће глине (од 10,0 до 61,5 зап.%) и пирита (од 3,5 до 6,5 зап.%). Ово свакако указује да су при овим условима постигнути бољи ефекти конверзије. Код огледа изведених на вишим температурама овај тренд промена садржаја минералних материја није тако јасно изражен.

Каталитичком хидроликвифакцијом меког мрког угља из Косова постигнут је висок степен конверзије (70–86%). Максимални садржај лаквих уља растворних у *n*-хептану добијен је на температури од 420°C и реакционим временима од 4, 6 или 8 часова. Утврђено је да на принос течних производа утичу температура и време реакције. Укупни садржаји течних производа крећу се од 50 до 70%, што указује на високу реактивност испитиваног угља у процесима ликвифакције. Ниско учешће хумопласта, ценосфера и полукокса у чврстим остацима је такође доказ високе реактивности Косовског меког мрког угља.

## PLATE I ТАБЛА

Microscopic view of solid liquefaction residues from Kosovo soft brown coal: 1. reacted coal (exp. 204); 2. isotropic porous grains A-type (exp. 204); 3. reacted coal (beginning of devolatilization; exp. 197); 4. isotropic humoplasts (beginning of carbonization; exp. 200); 5. and 6. characteristic view of thin- and thick wall cenospheres between the granular residues (exp. 205 and 199); 7. beginning of formation the degasification pores in the reacted coal (exp. 204); 8. and 9. different types of network structures (exp. 196 and 202).

Reflected light, oil, objectiv 50x.

Микроскопски изглед чврстог остатка после хидрогенизације Косовског угља: 1. изреаговали угаљ (експеримент 204); 2. изотропна порозна зрна А-тип (204); 3. изреаговали угаљ (почетак ослобађања гасова; 197); 4. изотропни хумопласти (почетак карбонизације; 200); 5. и 6. карактеристичан изглед ценосфера са танким и дебелим зидовима (205 и 199); 7. почетак стварања пора услед ослобађања гасова у изреаговалом угљу (204); 8. и 9. различити типови мрежастих структура (196 и 202).

Одбијена светлост, уље, објектив 50x.

## PLATE II ТАБЛА

Microscopic view of the solid liquefaction residues from Kosovo coal: 1. and 2. isotropic and partly anisotropic semi-coke (200 and 203); 3. and 4. characteristic view of anisotropic grains of coke (195); 5. reacted coal with carbonized outer part (197); 6. beginning of the formation of mesophase (anisotropic semi-coke; 200); 7. isotropic carbonized grain showing vacuole development (black holes; 204); 8. isotropic homogeneous grain with high reflectance (204); 9. granular residue with fragments and mineral matter (199).

Reflected light, oil, objectiv 50x.

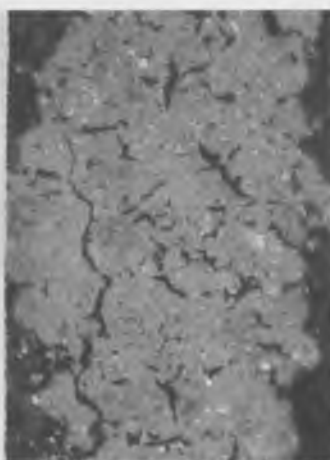
Микроскопски изглед чврстог остатка после хидрогенизације Косовског угља: 1. и 2. зрна изотропног и делимично анизотропног полукокса (200 и 203); 3. и 4. карактеристичан изглед анизотропних зрна кокса (195); 5. изреаговали угаљ са карбонизираним ободом (197); 6. почетак стварања мезофазе (анизотропни полукокс; 200); 7. изотропно карбонизирано зрно са вакуолама (црно; 204); 8. изотропно хомогено зрно са високом рефлексијом (204); 9. гранулован остатак са фрагментима и минералном материјом (199).

Одбијена светлост, уље, објектив 50x.

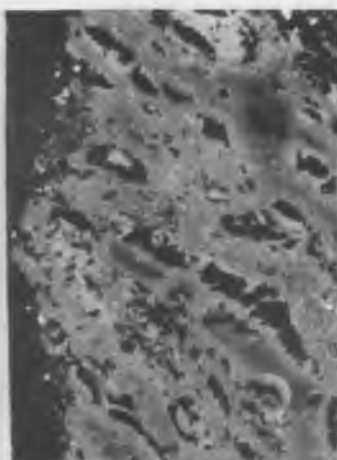
PLATE I ТАБЛА



1



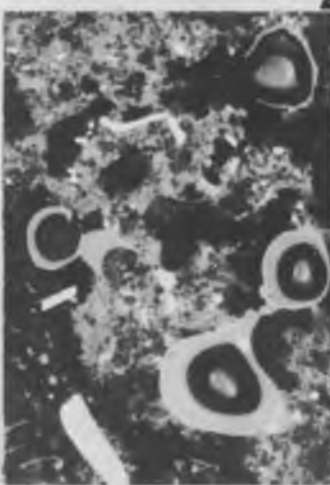
2



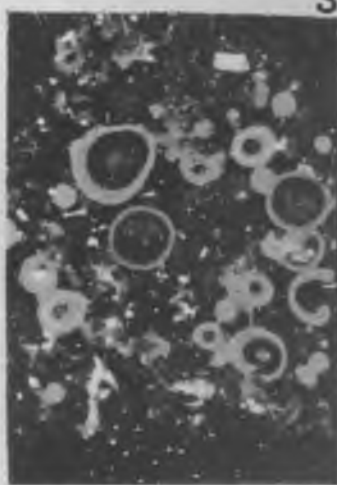
3



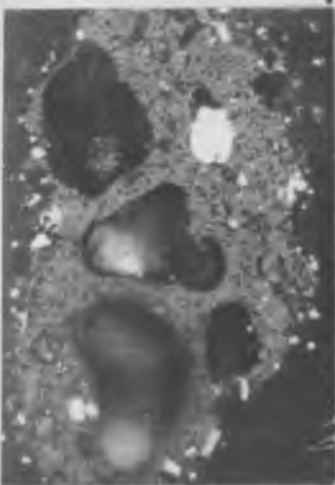
4



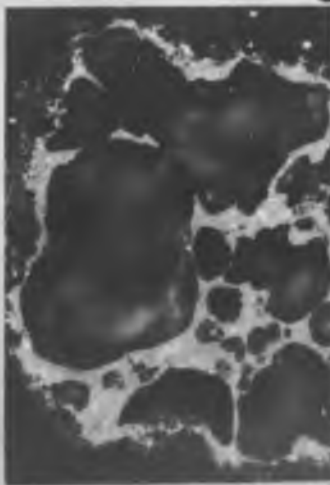
5



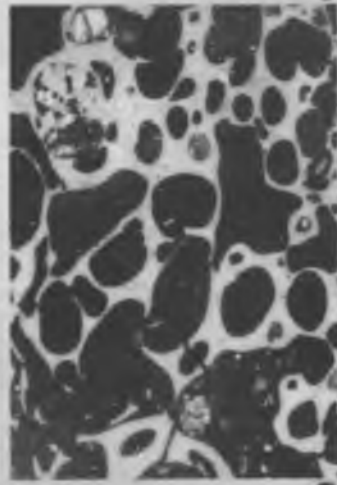
6



7



8

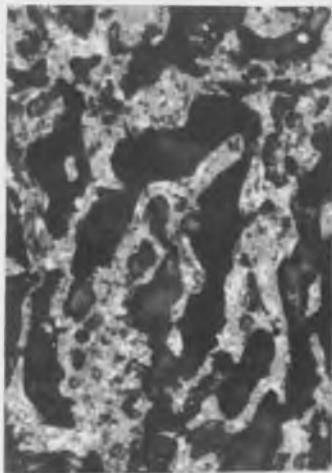


9

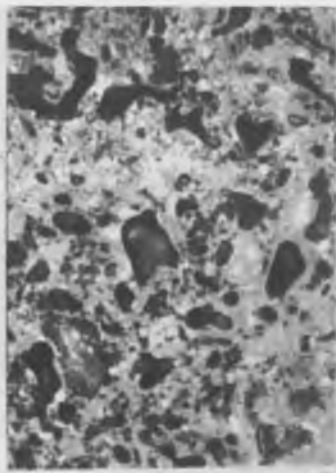
50  $\mu$ m



PLATE II ТАБЛА



1



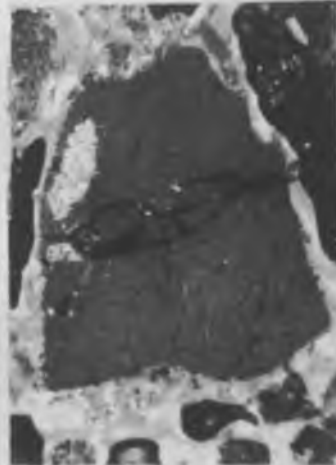
2



3



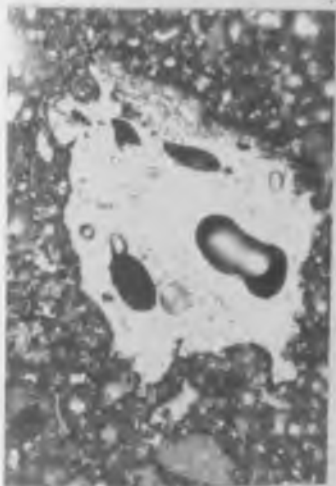
4



5



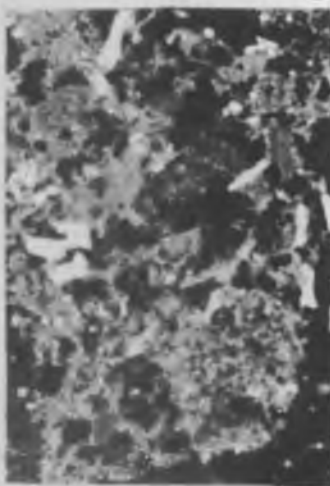
6



7



8



9