

УДК 662.742.2

DOI: 10.15372/KhUR20170602

Низкотемпературный пиролиз углей

Т. А. РОМАНОВА, Е. С. МИХАЙЛОВА, З. Р. ИСМАГИЛОВ

Институт углехимии и химического материаловедения
Федерального исследовательского центра угля и углехимии Сибирского отделения РАН,
Кемерово, Россия

E-mail: t.weltdubroma@gmail.ru

(Поступила 15.10.17; после доработки 23.10.17)

Аннотация

Выполнен обзор исследований процесса низкотемпературного пиролиза углей. Оценено влияние генетических и технологических факторов (скорость нагрева, среда, воздействие микроволнового излучения, катализатор) на выход и состав продуктов термической деструкции углей. Анализ литературных данных показал, что проведение низкотемпературного пиролиза угля в инертной среде способствует увеличению выхода полукокса, в восстановительной – выходу смолы, а в окислительной – выходу газа. Использование в процессе пиролиза угля микроволнового излучения приводит к повышению выхода жидких продуктов, а применение катализаторов в процессе низкотемпературного пиролиза углей способствует увеличению выхода смолы и легких углеводородных фракций.

Ключевые слова: уголь, низкотемпературный пиролиз, термическая деструкция углей

ВВЕДЕНИЕ

Вопросы эффективного и рационального использования природных ресурсов сохраняют свою актуальность и сегодня. Мировые доказанные запасы угля по состоянию на конец 2016 г. составляют 1139 млрд т (по оценкам British Petroleum (BP) в опубликованном Статистическом обзоре мировой энергетики 2017 года [1]), что в 4.7 раза превышает доказанные запасы нефти. Будучи ценным горючим ископаемым, уголь остается мировым лидером по использованию в топливно-энергетическом комплексе и применяется для получения металлургического кокса, пека, углеродных материалов, гуминовых кислот, сырья для химической промышленности (бензол, толуол, ксилол и др.) [2–9]. При этом достаточно сложно выделить из жидких продуктов переработки угля отдельные индивидуальные вещества, не содержащие вредных

примесей [10]. Помимо этого, сжигание угля сопровождается выбросами парниковых газов. По данным BP [1], на долю России в мировых объемах выбросов приходится 4.5 %, что меньше по сравнению с показателями для Китая, США, Индии. Например, в парниковом эффекте велика составляющая выбросов диоксида углерода, 30 % которых поставляют угольные электростанции США [11]. Теплоэлектростанции также выбрасывают в атмосферу и другие загрязняющие вещества, например оксиды серы (SO_2 и SO_3) – до 680 т при сжигании 20 тыс. т угля в сутки [12]. Для снижения выбросов применяют различные технологии (хемосорбционные, адсорбционные, фильтрация) [12, 13], но их использование при определенных условиях не всегда экономически выгодно и эффективно. Поэтому дальнейшее развитие угольной отрасли направлено на поиск и внедрение эффективных, экологически “чистых” технологий глубокой переработки и ком-

плексного использования углей для производства продуктов с добавочной стоимостью [2, 14–17]. Сегодня известно большое число работ [18–35], связанных с процессами термической переработки углей: коксованием [20, 21], газификацией [24–26], гидрогенизацией [31, 32] и др., различия которых заключаются в технологических приемах и свойствах получаемых продуктов [36].

Низкотемпературный пиролиз угля – один из ключевых способов его переработки с получением ценных продуктов и сырья для химического синтеза. Анализ литературных источников [2, 9, 37–41] показал, что современные исследования процесса низкотемпературного пиролиза углей ориентированы на комплексную переработку углей, увеличение выхода жидких или газообразных продуктов, получение углеводородов (например, бензол, толуол, ксилол), усовершенствование методов анализа, а также моделирование процесса пиролиза. При этом в исследованиях процесса учитываются сложность структуры и неоднородность содержания петрографических компонентов, минеральных веществ в углях и др. [34, 42].

При низкотемпературном пиролизе угля происходят сложные физико-химические процессы, связанные с разложением органической массы угля и реакциями вторичного пиролиза образующихся продуктов (конденсации, полимеризации, ароматизации, алкилирования и др.) [43–45]. Основные продукты низкотемпературного пиролиза – полукокс, каменноугольная смола и газообразные продукты. Выход и состав образующихся продуктов зависят как от генетических (тип используемого угля, его состав и структура), так и от технологических факторов (скорость нагревания, степень измельчения, давление, среда, добавки) [44, 46–52].

ВЛИЯНИЕ ГЕНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК УГЛЕЙ НА ВЫХОД И СОСТАВ ПРОДУКТОВ ИХ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ

Генетические характеристики углей оказывают первостепенное влияние на выход и состав продуктов низкотемпературного пиролиза углей вследствие различия химического строения, петрографического состава и структу-

ры органической массы угля. Исследования в этой области направлены на выявление особенностей термического разложения петрографических микрокомпонентов углей [53–55], углей разной степени восстановленности [56–59] и различных стадий метаморфизма [60, 61]. Из данных ТГА углей низкой степени метаморфизма различного генотипа и петрографического состава [56] следует, что термостойкость, скорость разложения и потеря массы увеличивается в следующем порядке: гумусовый уголь > липтобиолит > сапропелит. В работе [55] установлено, что с ростом стадии метаморфизма углей их молекулярная структура становится более упорядоченной, ароматичность структурных фрагментов растет, а количество функциональных групп уменьшается, что сказывается на снижении выхода и скорости выделения летучих веществ, а температура максимума разложения, наоборот, смещается в область более высоких значений (от 430 °С для длиннопламенного угля до 590 °С для тощего).

Наибольший интерес представляет исследование первичной смолы как потенциально-го источника жидкого топлива, ароматических и алифатических веществ и сырья для углеродных материалов (пек, графит, углеродное волокно) [27]. Так, например, китайские авторы Р. Liu, J. Le и др. [62] методом ЯМР исследовали влияние структуры угля на образование смолы и жидких алканов в процессе низкотемпературного пиролиза углей. Выявлено, что увеличение в структуре угля доли алифатического углерода и метиленовых структур интенсифицирует образование метана и нефтенных углеводородов во время пиролиза.

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА ВЫХОД И СОСТАВ ПРОДУКТОВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПИРОЛИЗА УГЛЕЙ

На изменение выхода и состава продуктов низкотемпературного пиролиза углей значительно влияют технологические параметры, в особенности скорость нагрева угольного сырья, среда, микроволновое излучение, добавка катализатора. Эти параметры используют с целью варьирования выхода и состава продуктов термической деструкции углей, сокращения времени процесса пиролиза.

Влияние скорости нагревания в процессе низкотемпературного пиролиза угля

Изменение скорости нагревания позволяет управлять выходом продуктов при термохимических превращениях угля за счет изменения соотношения реакций деструкции его органической массы и реакций синтеза конечных продуктов [63]. Ряд авторов исследовали влияние скорости нагревания на термическую деструкцию сапропелитовых углей [63], лигнита [46, 47], каменных углей различной степени метаморфизма [53, 64–66]. В работах [46, 66] установлено, что с ростом скорости нагрева возрастает общая потеря массы угольными образцами, выход смолы (для бурого угля от 10 % при 3 °С/мин до 14 % при 20 °С/мин) и газообразных продуктов (от 75 мл/г при 5 °С/мин до 102 мл/г при 20 °С/мин). В работе [67] при пиролизе угля низкой степени метаморфизма в инертной среде с более высокой скоростью нагрева (от 15 до 60 °С/мин) выявлены схожие изменения скорости потери массы, однако тенденции образования жидких и газообразных продуктов противоположные. Увеличение выхода жидких смоляных продуктов авторы объясняют тем, что высокая скорость нагрева инициировала развитие реакций деструкции с более высокими энергиями активации, что способствовало более интенсивному удалению крупных осколков-фрагментов макромолекул из органической массы угля, минуя вторичные процессы пиролиза [66, 68]. Тогда как пиролиз угля, проводимый при более низких скоростях нагрева, способствует образованию конденсированных структур и более низкому выходу смолы [46]. При исследовании пиролиза в инертной среде витринитовых концентратов углей с показателем отражения $R_{o,r} = 0.63\text{--}1.41\%$ установлено, что при скорости 10 °С/мин возрастает температурный интервал основного термического разложения, а при увеличении скорости нагрева до 20 и 40 °С/мин этот показатель снижается, особенно для витринитов средней степени метаморфизма (для витринита угля с $R_{o,r} = 0.82\%$ от 104 до 72 °С) [69].

Влияние газовых сред на выход и состав продуктов термической деструкции углей

Значительное влияние на выход и состав летучих продуктов оказывает газовая среда,

в которой осуществляется низкотемпературный пиролиз углей. При этом интенсивность и скорость процесса взаимодействия углерода с газами зависит от используемого газообразного реагента, времени химической реакции, доступа к поверхности угля [70]. Исследования пиролиза угля проводятся в инертной [46, 47, 71], восстановительной (в среде водорода) [66] и окислительной средах (под действием активного кислорода – частичная газификация) [48, 72, 73]. При этом изучается влияние среды на выход первичной смолы при различных давлениях [74], механизм образования метана в сложных восстановительных средах [75] и реакционная способность полукоксов [76]. Например, в работе [77] при низкотемпературном пиролизе угольных брикетов (65 % лигнит, 30 % газовый уголь, 5 % связующее), проведенного в различных средах, обнаружено, что большему выходу смолы способствовала среда водорода: при подаче H_2 в количестве 60 мл/мин выход смолы превысил 11 %, что на 26 % выше, чем в среде азота, но при этом в среде водорода отмечается более низкий выход газообразных продуктов. Авторы [77] объясняют повышение выхода смолы стабилизацией водородом образующихся в процессе пиролиза свободных радикалов, что и подавляет реакции полимеризации.

В исследованиях влияния среды на выход и состав первичного газа в процессе низкотемпературного пиролиза угольных брикетов показано [66], что содержание водорода в газообразных продуктах увеличивается, если процесс полукоксования проводится в среде метана. Увеличение содержания метана отмечается при использовании в качестве газовой атмосферы оксида углерода и водорода. Большему выходу оксида углерода способствовала среда углекислого газа, а выход диоксида углерода во всех средах снизился на 5 %, в отличие от инертной среды.

Китайские ученые исследовали влияние различных газовых сред (CH_4 , N_2 , CO , CO_2 , H_2) при низкотемпературном пиролизе брикетированных углей на изменение текстурных характеристик образующихся на их основе полукоксов [77]. С помощью метода адсорбции по Брунауэру–Эммету–Тейллеру в среде азота при температуре -196 °С они обнаружили, что в структуре образующихся

полукоксов преобладают микропоры. Площадь удельной поверхности образцов по методу Дубинина–Астахова была значительно выше, чем при полимолекулярной адсорбции по методу Брунауэра–Эммета–Тейллера. Максимальной удельной поверхностью ($192 \text{ м}^2/\text{г}$) характеризуется полукоксы, полученный в среде метана, а минимальной – в среде водорода ($165 \text{ м}^2/\text{г}$). Полукоксы, полученные в атмосферах CO , N_2 и CH_4 , обладают одинаковым и равномерным распределением микропор, в то время как для полукоксов, полученных в среде CO и H_2 , преимущественно характерны микропоры диаметром 0.6 нм . По площади поверхности микропоры, полученные в различных атмосферах, упорядочены следующим образом: $\text{CH}_4 = \text{N}_2 = \text{CO} > \text{CO}_2 > \text{H}_2$.

Исследования влияния давления на выход продуктов низкотемпературного пиролиза каменного угля в инертной и восстановительной среде [74] показали, что с увеличением давления от 0.1 до 1.5 МПа в среде азота выход смолистых и газообразных продуктов растет, а в среде диоксида углерода – снижается. При этом следует отметить, что в составе жидких углеводородных продуктов возросло содержание фенолов. Авторы [74] связывают это с тем, что пиролиз при повышенных давлениях азота заключается в деструкции метильных заместителей в ароматическом кольце и генерировании фенолов с меньшим количеством метильных заместителей. Снижение выхода смолы с увеличением давления происходило из-за более интенсивного риформинга смолы при CO_2 , а $\cdot\text{CH}_3$ -радикалы, образующиеся при формировании летучих веществ, ускоряли реакцию метильного замещения в ароматическом кольце, способствуя образованию фенолов [74].

Китайские исследователи S. Gao, J. Wang и др. [75] обнаружили, что использование среды $50 \% \text{ CO} - 50 \% \text{ N}_2$ в процессе пиролиза в реакторе с неподвижным слоем со скоростью нагрева $1000 \text{ }^\circ\text{C}/\text{с}$ до температуры $600 \text{ }^\circ\text{C}$ способствует большему выходу метана (1.3%) и одновременно развитию площади удельной поверхности полукоксы ($S_{\text{БЕТ}} = 99.95 \text{ м}^2/\text{г}$).

Влияние микроволнового излучения на выход и состав продуктов низкотемпературного пиролиза углей

Известно, что каменный уголь обладает относительно низкой теплопроводностью. Бо-

лее эффективному нагреву материалов с низкой теплопроводностью способствует пиролиз под воздействием сверхвысокочастотного излучения, который также называется микроволновым. Микроволновое излучение широко применяется в исследованиях, связанных с переработкой угля коксованием [78, 79], при усовершенствовании подготовки угольных шихт для коксования [80], низкотемпературного пиролиза [81–83], обогащении руд [84], флотирования угольных мацералов [85], размораживания угля [86], процессов получения беззолных угольных экстрактов [87]. В процессе пиролиза угля использование сверхвысокочастотного излучения способствует увеличению выхода жидких продуктов [81, 82, 88]. Микроволновый пиролиз угля при $700 \text{ }^\circ\text{C}$ в инертной среде обеспечивал выход смолы до 18% , а в присутствии метана – до 35% [82]. При пиролизе каменного угля под воздействием микроволнового излучения смола преимущественно состоит из 48.0% нафталина и 41.8% полиароматических соединений [83].

Известно [89, 90], что механизм взаимодействия микроволнового излучения обусловлен дипольной поляризацией – проникновением волн в диполи (полярные молекулы, группы атомов с выделенным вектором поляризации, имеющие определенную свободу движения) из-за эффекта Максвелла–Вагнера, а также проводимостью водных растворов солей, из-за миграции ионов которых через раствор протекает переменный электрический ток. В результате внутреннего нагрева ускоряется выход летучих веществ. При этом уголь (низкой степени метаморфизма) слабо поглощает микроволны и нагревается только до температуры $367 \text{ }^\circ\text{C}$, поэтому для достаточного прогрева используют в основном углеродные материалы с относительно большим количеством делокализованных π -электронов (кокс, полукоксы) или такие добавки, как CuO , Fe_2O_3 , которые способны поглощать микроволны и преобразовывать их в тепловую энергию [82]. Индийские исследователи обнаружили [81], что добавка такого поглотителя, как графит, повышает скорость прогрева реакционной среды, не влияя на выход смолы и газа, и способствует образованию длинноцепочных алканов и алкенов (от C_{12} до C_{20}) в составе смолы.

Китайские ученые в работе [82] изучали механизм микроволнового пиролиза угля и обнаружили, что при микроволновом пиролизе угля с добавкой поглотителя-полукокса до температуры 180 °С происходит быстрый разогрев реакционной смеси за счет участия воды в поглощении микроволн. При температуре выше 470 °С смесь разогревается вследствие развития структуры полукокса, что способствует лучшему поглощению микроволн и сокращению продолжительности пиролиза углей. Так, при микроволновом пиролизе с добавкой поглотителя в количестве 10 % относительно общей загрузки с углем продолжительность нагрева до 900 °С составила примерно 30 мин, тогда как содержание добавки в количестве 20 % позволило сократить нагрев до 20 мин.

Каталитический низкотемпературный пиролиз углей

Для ускорения химических превращений, снижения температуры процесса, увеличения выхода ценных жидких продуктов (ароматических, алифатических) при пиролизе угля используют различного рода катализаторы [91].

Анализ литературных данных [49, 92–97] показал, что для низкотемпературного пиролиза угля в основном используют цеолитные катализаторы. Их преимущество заключается в высокой каталитической активности и достаточно легкой модифицируемости, что и делает их пригодными для промышленного применения. Использование катализатора NiO/ZSM-5 (15 мас. % NiO) при пиролизе каменного угля низкой степени метаморфизма [49] позволило значительно увеличить выход жидких продуктов до 38 % (без катализатора 18 %), выход легких фракций смолы (до 8 %), а применение катализатора NiO/MgO-Al₂O₃ (6 мас. % NiO) [96] способствовало росту выхода фенольных (около 33 %) и легких (до 49 %), фракций при дистилляции смолы. При этом данные хромато-масс-спектрометрического анализа показали, что катализатор NiO/MgO-Al₂O₃ способствовал превращению тяжелых компонентных и полициклических ароматических углеводородов смолы в низкомолекулярные, однокольцевые ароматические соединения (20 % ксилолы).

При использовании каменноугольной смолы в качестве сырья для получения жидкого топлива необходимо снизить содержание в ней кислорода. В процессе низкотемпературного пиролиза лигнита с модифицированными цеолитными катализаторами авторы [94] установили, что катализаторы Co/HZSM-5, Mo/HZSM-5 и Ni/HZSM-5 способствуют увеличению выхода газа, снижению общего выхода смолы и содержания в ней кислорода по сравнению с некаталитическим пиролизом, а также росту содержания ароматических соединений в составе смолы с 86.2 до 90.5, 88.4 и 94.2 % соответственно. Авторы объясняют это тем, что в присутствии катализаторов интенсифицируются реакции декарбонирования и дегидрирования.

Также ведутся исследования каталитического низкотемпературного пиролиза угля с использованием солей щелочных и щелочноземельных металлов [98], эвтектических смесей (Li₂CO₃-Na₂CO₃-K₂CO₃, Li₂CO₃-Na₂CO₃-Rb₂CO₃, Na₂CO₃-K₂CO₃) [99], недорогих композитных железонатриевых катализаторов [10], полукокса, пропитанного солями никеля, кобальта, меди и цинка [100], оксидов пероксидного типа [101], хлоридов металлов [102], магнитных катализаторов при сопиролизе угля низкой степени метаморфизма с биоуглем [103] и щелочных металлов угля с биомассой [104]. Из данных [100] видно, что пропитка исходного угольного сырья ионами кобальта приводит в процессе пиролиза к снижению общего выхода смолы (с 9 до 5 %), но к более высокому содержанию в ней легких углеводородных фракций. Авторы [99] утверждают, что в случае газификации каменного угля низкой степени метаморфизма паром использование эвтектических смесей солей щелочных и щелочноземельных металлов способствует увеличению выхода метана.

Известно, что содержащиеся в угле минеральные включения могут способствовать изменению выхода продуктов при термической деструкции. Авторы [105] исследовали влияние минеральных компонентов углей на изменение свойств низкотемпературной смолы в процессе пиролиза с твердым теплоносителем; в работе [106] изучено каталитическое влияние минеральных веществ на разложение кислородсодержащих групп в продуктах

пиролиза. Авторы установили, что катионы металлов K, Na, Ca, Mg способствовали разложению карбоксильных групп (COOH), что усиливало образование эфиров и ангидридов в жидких продуктах. В то же время повышенное содержание минеральных компонентов кремния и алюминия в угле препятствовало образованию эфиров, ограничивая взаимодействие между кислородсодержащими функциональными группами. Таким образом, добавка катализатора способствует изменению выхода и состава продуктов низкотемпературного пиролиза угля. Однако требуется поиск более эффективной каталитической системы для низкотемпературного пиролиза углей, обеспечивающий больший выход целевого продукта в виде полукокса либо высокое качество первичной смолы и легколетучих газовых компонентов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Низкотемпературный пиролиз угля – один из ключевых способов переработки угля с получением ценных продуктов и сырья для химического синтеза.

Анализ литературных данных показал, что в процессе низкотемпературного пиролиза углей на выход и состав продуктов их термической деструкции в первую очередь влияют генетические (тип используемого угля, его состав и структура) и технологические факторы (скорость нагрева, среда, воздействие микроволн, катализатор). Так, наличие в структуре углей большего количества алифатического углерода и метиленовых структур способствует образованию метана и нефтяных углеводородов в процессе низкотемпературного пиролиза.

Проведение низкотемпературного пиролиза угля в инертной среде способствует увеличению выхода полукокса, в восстановительной – выходу смолы, в окислительной – выходу газообразных продуктов.

Увеличение скорости нагрева в процессе низкотемпературного пиролиза угля приводит к большему выходу смолистых веществ и общей потере массы, за счет интенсивного удаления крупных фрагментов органической массы угля, минуя вторичные процессы термодеструкции. Применение СВЧ-энергии при пи-

ролизе углей, напротив, способствует более эффективному объемному нагреву угольных частиц, что отражается на составе образующихся продуктов.

Использование различных катализаторов в процессе низкотемпературного пиролиза каменных углей позволяет наиболее эффективно управлять составом и количеством образующихся целевых продуктов по сравнению с другими технологическими факторами. Однако не существует оптимальной каталитической системы для низкотемпературного пиролиза углей, в связи с чем требуется поиск более эффективной каталитической системы для низкотемпературного пиролиза углей, позволяющей получить ценные продукты высокого качества.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 BP Statistical Review of World Energy 2017 [Электронный ресурс]. 2017. июнь. Р. 49. Режим доступа: http://www.bp.com/content/dam/bp/en/corporate/pdf/energy-economics/statistical-review-2017/bp-statistical-review-of-world-energy-2017-full-report.pdf?wpsc=nl_energy202&wpm=1. (дата обращения 06.07.2017)
- 2 ИнфоМайн. Обзор технологий и рынков продуктов глубокой переработки углей. М., 2012. 121 с.
- 3 Михайлова Е. С., Исмагилов З. Р., Шикина Н. В. // Химия уст. разв. 2016. Т. 24, № 3. С. 369–377.
- 4 Кузнецов П. Н., Маракушина Е. Н., Бурюкин Ф. А., Исмагилов З. Р. // Химия уст. разв. 2016. Т. 24, № 3. С. 325–333.
- 5 Жеребцов С. И., Малышенко Н. В., Смотрина О. В., Брюховецкая Л. В., Исмагилов З. Р. // Химия уст. разв. 2016. Т. 24, № 3. С. 399–403.
- 6 Михайлова Е. С., Лырщиков С. Ю., Исмагилов З. Р. // Химия уст. разв. 2014. Т. 22, № 3. С. 313–318.
- 7 Семенова С. А., Федорова Н. И. // Кокс и химия. 2012. № 1. С. 45–47.
- 8 Михайлова Е. С., Семенова С. А., Исмагилов З. Р. // Актуальные вопросы углехимии и химического материаловедения : сб. тез. докл. II конференции молодых ученых. Кемерово, 2013. С. 37.
- 9 Рокосова Н. Н., Козлов А. П., Рокосов Ю. В., Бодоев Н. В. // Химия уст. разв. 2003. Т. 11, № 2. С. 409–421.
- 10 Михайлова Е. С., Исмагилов З. Р. // Химия уст. разв. 2017. Т. 25, № 2. С. 117–128.
- 11 Xu B., Lu W., Sun Z., He T., Goroncy A., Zhang Y., Fan M. // Fuel Proc. Technol. 2017. Vol. 167. P. 334–344.
- 12 Шикина Н. В., Хайрулин С. Р., Кузнецов В. В., Рудина Н. А., Исмагилов З. Р. // Химия уст. разв. 2015. Т. 23, № 2. С. 199–208.
- 13 Зверева Э. Р., Фарахов Т. М., Исхаков А. Р. // Вестн. Казан. гос. энергетического ун-а. 2011. № 1 (8). С. 39–44.
- 14 ИнфоМайн. Обзор рынка полукокса из бурых углей в мире и России. М., 2013. 67 с.
- 15 Программа развития инновационного территориального кластера “Комплексная переработка угля и тех-

- ногенных отходов” в Кемеровской области. Краткое изложение. Кемерово, 2012. 46 с.
- 16 Проект Энергостратегии Российской Федерации на период до 2035 года (редакция от 01.02.2017) [Электронный ресурс]. Москва. 2017. 78 с. Режим доступа: URL: <http://docplayer.ru/83702-Energeti-cheskaya-strategiya-rossii-na-period-do-2035-goda.html>. (дата обращения 17.12.2017)
- 17 Прошунин Ю. Е., Школлер М. В. // Кокс и химия. 2016. № 2. С. 10–16.
- 18 Jin L., Li Y., Feng Y., Hu H., Zhu A. // J. Analyt. Appl. Pyrolysis. 2017. Vol. 126. P. 194–200.
- 19 Семенова С. А., Федорова Н. И., Заостровский А. Н., Исмагилов З. Р. // Химия тв. топлива. 2013. № 2. С. 15–18.
- 20 Nomura S., Arima T., Nomura S. // Fuel Proc. Technol. 2017. Vol. 159. P. 369–375.
- 21 Осетровский В. Л., Наймарк М. М., Лупенко В. Г., Базегский А. Е., Соколова Т. И. // Кокс и химия. 2013. №3. С. 12–17.
- 22 Niu B., Jin L., Li Y., Shi Z., Li Y., Hu H. // Fuel Processing Technology. 2017. Vol. 160. P. 130–135.
- 23 Li X., Zhu X.-q., Okuda K., Zhang Z., Ashida R., Yao H., Miura K. // New Carbon Materials. 2017. Vol. 32, Issue 1. P. 41–47.
- 24 Seyitoglu S. S., Dincer I., Kilicarslan A. // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. Vol. 42, Issue 4. P. 2592–2600.
- 25 Кузнецов П. Н., Колесникова С. М., Кузнецова Л. И., Тарасова Л. И., Исмагилов З. Р. // ХТТ. 2015. № 2. С. 24–27.
- 26 Кузнецов П. Н., Колесникова С. М., Каменский Е. С., Кузнецова Л. И., Тарасова Л. С., Исмагилов З. Р. // Углекислотная химия и экология Кузбасса. III Всерос. симп. с междунар. участием в рамках “Кузбасского международного угольного форума – 2013”: сб. тез. докл. Кемерово, 2013. С. 28.
- 27 Miura K. // Fuel Process Technol. 2000. Vol. 62. P. 119–35.
- 28 Патраков Ю. Ф., Федяева О. Н., Федорова Н. И., Горбунова Л. В., Сорокина О. В. // ХТТ. 2006. № 4. С. 46–51.
- 29 Манина Т. С., Федорова Н. И., Семенова С. А., Исмагилов З. Р. // Кокс и химия. 2012. № 3. С. 43–46.
- 30 Манина Т. С., Федорова Н. И., Исмагилов З. Р. // Кокс и химия. 2015. № 8. С. 33–36.
- 31 Вершинин С. Н., Чекмарев Е. Н., Исмагилов З. Р. // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии тезисы докладов в 5 томах. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН Российской академии наук, 2016. С. 224.
- 32 Zhang D., Liu P., Lu X., Wang L., Pan T. // Fuel Proc. Technol. 2016. Vol. 141. P. 117–122.
- 33 Семенова С. А. // Кокс и химия. 2010. № 9. С. 36–38.
- 34 Zhang S., Zhu F., Bai C., Wen L., Zou C. // J. Analyt. Appl. Pyrolysis. 2013. Vol. 104. P. 660–666.
- 35 Жеребцов С. И., Малышенко Н. В., Смотрина О. В., Лырщиков С. Ю., Брюховецкая Л. В., Исмагилов З. Р. // Химия уст. разв. 2015. Т. 23, № 4. С. 439–444.
- 36 Дроздник И. Д., Кафтан Ю. С., Должанская Ю. Б. // ХТТ. 1999. № 1. С. 4–15.
- 37 Li Q., Feng X., Wang X., Wu T., Chen Bo., Zhu Y., Li S. // J. Analyt. Appl. Pyrolysis. 2017. Vol. 126. P. 390–396.
- 38 Gao Z., Zheng M., Zhang D., Zhang W. // J. Energy Institute. 2016. Vol. 89, Issue. 4. P. 544–559.
- 39 Wang J., Lian W., Li P., Zhang Z., Yang J., Hao X., Huang W., Guan G. // Fuel. 2017. Vol. 207. P. 126–135.
- 40 Shi L., Wang X., Zhang S., Wu X., Yuan L., Tang Z. // J. Analyt. Appl. Pyrolysis. 2016. Vol. 117. P. 347–353.
- 41 Monsef-Mirzai P., Mcwhinnie W. R., Perry M. C., Burchill P. // Fuel. 1995. Vol. 74, Issue 5. P. 674–683.
- 42 Федорова Н. И., Малышева В. Ю., Михайлова Е. С., Исмагилов З. Р. // Вестн. КузГТУ. 2016. Т. 114, № 2. С. 111–117.
- 43 Горелова О. М., Денисов М. В., Калмыков М. Ф. // Ползунов. вестн. 2009. № 3. С. 98–101.
- 44 Liu J., Ma Y., Luo L., Ma J., Zhang H., Jiang X. // Energy Conversion and Management. 2017. Vol. 134. P. 32–46.
- 45 Song H., Liu G., Zhang J., Wu J. // Fuel Proc. Technol. 2017. Vol. 156. P. 454–460.
- 46 Xu Y., Zhang, G. Zhang, Guo Y. // J. Energy Conversion and Management. 2016. Vol. 114. P. 11–19.
- 47 Haykiri-Acma H., Yaman S., Kucukbayrak S. // Energy Education Science and Technology Part A: Energy Science and Research. 2012. Vol. 29, Issue 2. P. 1203–1216.
- 48 Zhong M., Gao S., Zhou Qi, Yue J., Ma F., Xu G. // Particuology. 2016. Vol. 25. P. 59–67.
- 49 Amin M., N., Li Y., Razzaq R., Lu X., Li C., Zhang S. // J. Analyt. Appl. Pyrolysis. 2016. Vol. 118. P. 54–62.
- 50 Федорова Н. И., Патраков Ю. Ф. // Хим. технология. Вестн. КузГТУ. 2003. № 1. С. 76–79.
- 51 Скляр М. Г., Шустиков В. И. // ХТТ. 1967. № 4. С. 85–89.
- 52 Оюунболд Д., Сыроежко А. М., Славошевская Н. В., Страхов В. М. // Кокс и химия. 2010. № 4. С. 19–27.
- 53 Gao Z., Zheng M., Zhang D., Zhang W. // J. Energy Institute. 2015. P. 1–16.
- 54 Lin X., Luo M., Li S., Yang Y., Chen X., Tian B., Wang Y. // Appl. Energy. 2017. Vol. 199. P. 335–346.
- 55 Федорова Н. И., Семенова С. А., Патраков Ю. Ф., Макаревич В. А., Кошелева Л. А. // Вестн. КузГТУ. 2002. № 1. С. 70–73.
- 56 Батина М. В., Семенова С. А., Патраков Ю. Ф. // Химия – XXI век: новые технологии, новые продукты : Сб. материалов XII науч.-практ. конф. Кемерово, 2009. С. 20–22.
- 57 Arenillas A., Rubiera F., Pis J. J., Cuesta M. J., Iglesias M. J., Jiménez A., Suárez-Ruiz I. // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2003. Vol. 68–69, No. 69. P. 371–385.
- 58 Wu D., Liu G., Sun R. // Energy Fuels. 2014. Vol. 28. P. 24–35.
- 59 Butuzova L., Isaeva L., Turchanina O., Krzton A. // Fuel Proc. Technol. 2002. Vol. 77–78. P. 145–150.
- 60 Федяева О. Н., Патраков Ю. Ф. // ХТТ. 2004. № 5. С. 24–31.
- 61 Liu P., Le J., Wang L., Pan T., Lu X., Zhang D. // Appl. Energy. 2016. Vol. 183. P. 470–477.
- 62 Табакеев Р. Б. Теплотехнология получения твердого композитного топлива из низкосортного органического сырья: Дис. ... канд. техн. наук. Томск, 2015. 144 с.
- 63 Скляр М. Г., Шустиков В. И. // ХТТ. 1967. № 3. С. 16–22.
- 64 Geng C., Li S., Yue C., Ma Y. // J. Energy Institute. 2016. Vol. 89. P. 725–730.
- 65 Zhang W., Jiang S., Hardacre C. // J. Analyt. Methods in Chem. 2015. Article ID 306874. P. 1–8.
- 66 Liu J., Zhang Y., Wang Y., Chen L. // J. Energy Institute. 2016. Vol. 89, Issue 4. P. 594–605.
- 67 Du R.-L., Wu K., Xu D.-A., Chao C.-Y., Zhang Li, Du X.-D. // Fuel Proc. Technol. 2016. Vol. 148. P. 295–301.
- 68 Белов К. А., Бирюков Ю. В., Нестеренко Л. Л. // Кокс и химия. 1965. № 9. С. 9–11.
- 69 Федорова Н. И., Хицова Л. М., Малышева В. Ю., Исмагилов З. Р. // Химия уст. разв. 2017. Т. 25, № 3. С. 321–326.
- 70 Головина Е. С. Реакции углерода с газами. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 360 с.
- 71 Odeh A. O. // J. Fuel Chem. Technol. Vol. 43, Issue 2. 2015. P. 54–62.

- 72 Исламов С. Р., Кулеш М. В. // *Кокс и химия*. 2015. № 5. С. 2–5.
- 73 Михалев И. О., Исламов С. Р. // *Кокс и химия*. 2009. № 2. С. 9–11.
- 74 Luo K., Zhang C., Zhu S. Bai Y., Li F. // *J. Analyt. Appl. Pyrolysis*. 2016. Vol. 118. P. 130–135.
- 75 Gao S., Wang J., Wang Z., Zhao J., Fang Y. // *J. Analyt. Appl. Pyrolysis*. 2014. Vol. 106. P. 104–111.
- 76 Chen Z., Shi Y., Lai D., Gao S., Shi Z., Tian Y., Xu G. // *Fuel*. 2016. Vol. 176. P. 200–208.
- 77 Liu J., Li G.-q., Chen L., Wang Y., Xu Y., Qiao X.-X., Zhang Y.-F. // *Fuel Proc. Technol.* 2016. Vol. 151. P. 40–49.
- 78 Binner E., Mediero-Munoyerro M., Huddle T., Kingman S., Dodds C., Dimitrakis G., Robinson J., Lester Ed. // *Fuel Proc. Technol.* 2014. Vol. 125. P. 8–17.
- 79 Старовойт А. Г., Малый Е. И., Чемеринский М. С. // *Кокс и химия*. 2010. № 9. С. 2–4.
- 80 Чемеринский М. С., Старовойт А. Г., Малый Е. И. // *Кокс и химия*. 2012. № 7. С. 26–29.
- 81 Rajasekhar Reddy B., Vinu R. // *Fuel Proc. Technol.* 2016. Vol. 154. P. 96–103.
- 82 Liu H.-P., Chen T.-P., Li Y., Song Z.-Yu., Wang S.-W., Wu S.-H. // *J. Fuel Proc. Technol.* 2016. Vol. 148. P. 317–323.
- 83 Киряева Т. А. // *Интерэкспо Гео-Сибирь*. 2015. Т. 2, № 3. С. 93–96.
- 84 Рахманкулов Д. Л., Шавшукова С. А., Вихарева И. Н., Чаньшев Р. Р. // *Башкирский хим. журнал*. 2008. Т. 15, № 2. С. 53–56.
- 85 Чемеринский М. С. // *Кокс и химия*. 2014. № 5. С. 40–43.
- 86 Zhao W., Yang F., Li Y., Qu J., Zhou A. // *Mining Sci. Technol.* 2011. Vol. 21. P. 761–766.
- 87 Sönmez Ö., Sultan Giray E. // *Fuel*. 2011. Vol. 90. P. 2125–2131.
- 88 Singh S., Neculaes V.B., Lissianski V., Rigez G., Bulumulla S.B., Subia R., Manke J. // *Fuel*. 2015. Vol. 140. P. 495–501.
- 89 Бологов В. А., Черноусов Ю. Д., Удалов Е. И. // *Вестн. НГУ*. 2009. Т. 4. В. 2. 78–83.
- 90 Menendez J. A., Arenillas A., Fidalgo B. // *Fuel Proc. Technol.* 2010. Vol. 91, Issue 1. P. 1–8.
- 91 Кузнецов Б. Н. // *Соросов. образоват. журн.* 1996. № 6. С. 51–57.
- 92 Li G., Yan L., Zhao R., Li F. // *Fuel*. 2014. Vol. 130. P. 154–159.
- 93 Jin L., Zhou X., He X., Hu H. // *Fuel*. 2013. Vol. 114. P. 187–190.
- 94 Liu T.-L., Cao J.-P., Zhao X.-Y., Wang J.-X., Ren X.-Yu., Fan X., Zhao Y.-P., Wei X.-Y. // *Fuel Proc. Technol.* 2017. Vol. 160. P. 19–26.
- 95 Motazedi K. Template-free synthesis and modification of LTY, ZSM-5 and LTL zeolite catalysts and investigation of the catalytic pyrolysis of Saskatchewan boundary dam coal : Thesis the Degree of Master of Science. Alberta, 2013. 120 p.
- 96 Li Y., Amin M. N., Lu X., Li C., Ren F., Zhang S. // *Chem. Eng. Sci.* 2016. Vol. 155. P. 194–200.
- 97 Liu J., Hu H., Jin L., Wang P., Zhu S. // *Fuel Proc. Technol.* 2010. Vol. 91. P. 419–423.
- 98 Marchand D. J., Schneider E., Williams B. P., Joo Y. L., Kim L., Tae Kim G., Kim S. H. // *Fuel Proc. Technol.* 2015. Vol. 130. P. 292–298.
- 99 Yeboah Y. D., Xu Y., Sheth A., Agrawal P. Catalytic gasification of coal using eutectic salt mixtures: Technical Report for the United States Department of energy under. Atlanta, 2001. 134 p.
- 100 Han J., Wang X., Yue J., Gao S., Xu G. // *Fuel Proc. Technol.* 2014. Vol. 122. P. 98–106.
- 101 Ding H., Xu Y., Luo C., Zheng Y., Shen Q., Liu Z., Zhang L. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2016. Vol. 41. P. 22846–22855.
- 102 Liu L., Kumar S., Wang Z. // *Thermochim. Acta*. 2017. Vol. 655. P. 331–336.
- 103 Trautmann M., Lang S., Traa Y. // *Fuel*. 2015. Vol. 151. P. 102–109.
- 104 Wu Z., Cai Yang W., Chen L., Meng H., Jun Zhao, Wang S. // *Energy Procedia*. 2017. Vol. 105. P. 102–107.
- 105 Li X.-H., Ma J.-S., Li Li-Li, Li B.-Fu, Feng J., Turmel W., Li W.-Y. // *J. Fuel Proc. Technol.* 2016. Vol. 143. P. 79–85.
- 106 Kou J.-W., Bai Z.-Q., Bai J., Guo Z.-X., Li W. // *Fuel Proc. Technol.* 2016. Vol. 152. P. 46–55.