

## Термическое разложение дистиллята каменноугольной смолы в присутствии нанопорошка железа

С.В. Ким<sup>1,2\*</sup>, М.И. Байкенов<sup>1</sup>,  
Д.Е. Айтбекова<sup>1</sup>, К.С. Ибишев<sup>2</sup>,  
М.Г. Мейрамов<sup>3</sup>, Ф. Ма<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Карагандинский университет им.  
академика Е.А. Букетова,  
г. Караганда, Казахстан

<sup>2</sup>Химико-металлургический институт им.  
Ж. Абишева, г. Караганда, Казахстан

<sup>3</sup>Институт органического синтеза и  
углехимии, г. Караганда, Казахстан

<sup>4</sup>Синьцзянский университет,  
г. Урумчи, Китай

\*E-mail: [vanquishV8@mail.ru](mailto:vanquishV8@mail.ru)

Влияние наноразмерного порошка железа на процесс термической деструкции дистиллята каменноугольной смолы было определено методом термогравиметрического анализа. Дистиллят каменноугольной смолы был получен простой перегонкой до 350°C первичной каменноугольной смолы Шубаркульского месторождения. Наноразмерный порошок был получен электрохимическим восстановлением железа из сульфатных электролитов при одновременном воздействии высоковольтных электрических разрядов на катодную зону. Методом сканирующей электронной микроскопии было установлено, что порошок железа состоит из наноразмерных частиц (30-124 нм), образующих агрегаты. С помощью рентгенофазового анализа было установлено, что полученный порошок железа состоит в основном из фаз  $\alpha$ -Fe и FeO(OH). Определение среднего размера кристаллитов было произведено с помощью уравнения Шеррера и в результате расчетов средний размер кристаллитов составил 31,7 нм. Полученный порошок железа добавляли к дистилляту каменноугольной смолы в количестве 1% от массы дистиллята и затем эту смесь подвергали термическому разложению при скоростях нагрева 5, 10 и 20°C/мин в инертной атмосфере. Обработка полученных данных проведена с использованием модельного метода Коутса-Редферна. Значения энергии активации были рассчитаны с помощью линейной аппроксимации, построенной в результате обработки термоаналитических данных. Установлено, что при добавлении наноразмерного порошка железа в количестве 1% к дистилляту каменноугольной смолы происходит снижение энергии активации со 153,98 кДж/моль до 84,48 кДж/моль.

**Ключевые слова:** термический анализ; термическая деструкция; наноразмерный; порошок железа; каменноугольная смола; дистиллят; кристаллит; энергия активации.

## Темір наноұнтағының қатысында таскөмір шайыры дистиллятының термиялық ыдырауы

С.В. Ким<sup>1,2\*</sup>, М.И. Байкенов<sup>1</sup>,  
Д.Е. Айтбекова<sup>1</sup>, К.С. Ибишев<sup>2</sup>,  
М.Г. Мейрамов<sup>3</sup>, Ф. Ма<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Академик Е.А. Бөкетов атындағы  
Қарағанды университеті,  
Қарағанды қ., Қазақстан

<sup>2</sup>Ж. Әбішев атындағы химия-металлургия  
институты, Қарағанды қ., Қазақстан

<sup>3</sup>Органикалық синтез және көмір  
химиясы институты,  
Қарағанды қ., Қазақстан

<sup>4</sup>Шыңжаң университеті, Үрімжі қ., Қытай

\*E-mail: [vanquishV8@mail.ru](mailto:vanquishV8@mail.ru)

Таскөмір шайыры дистиллятының термиялық деструкция процесіне наноөлшемді темір ұнтағының әсері термогравиметриялық анализ әдісімен анықталды. Таскөмір шайырының дистилляты Шубаркөл кен орнының біріншілік таскөмір шайырын 350°C дейін қарапайым айдау арқылы алынды. Наноөлшемді ұнтақ бір уақытта жоғары вольтты электр разрядтарымен катод аймағына әсер ету арқылы сульфат электролиттерінен темірді электрхимиялық тотықсыздандыру арқылы алынды. Сканирлеуші электрондық микроскопия әдісімен темір ұнтағы агрегаттарды құрайтын наноөлшемді бөлшектерден (30-124 нм) тұратындығы анықталды. Рентгендік фазалық анализ көмегімен алынған темір ұнтағы негізінен  $\alpha$ -Fe және FeO(OH) фазаларынан тұратыны анықталды. Кристаллиттердің орташа өлшемін анықтау Шеррер теңдеуі арқылы жүргізілді және есептеулер нәтижесінде кристаллиттердің орташа өлшемі 31,7 нм құрады. Алынған темір ұнтағы таскөмір шайырының дистиллятына дистиллят массасының 1% мөлшерінде қосылды, содан кейін бұл қоспа инертті атмосферада 5°C/мин қыздыру жылдамдық термиялық ыдырауға ұшыратылды. Алынған мәліметтерді өңдеу Коутс-Редфернның модельдік әдісін қолдана отырып жүргізілді. Активтелу энергиясының мәні термоаналитикалық деректерді өңдеу нәтижесінде құрылған сызықтық аппроксимация арқылы есептелді. Наноөлшемді темір ұнтағын таскөмір шайырының дистиллятына 1% мөлшерде қосқан кезде активтелу энергиясының 153,98 кДж/моль-ден 84,48 кДж/моль-ге дейін төмендеуі жүретіні анықталды.

**Түйін сөздер:** термиялық анализ; термиялық деструкция; наноөлшемді; темір ұнтағы; таскөмір шайыры; дистиллят; кристаллит; активтелу энергиясы.

## Thermal degradation of primary coal tar distillate in the presence of iron nanopowder

S.V. Kim<sup>1,2\*</sup>, M.I. Baikenov<sup>1</sup>,  
D.E. Aitbekova<sup>1</sup>, K.S. Ibishev<sup>2</sup>,  
M.G. Meiramov<sup>3</sup>, F. Ma<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Karaganda Buketov University,  
Karaganda, Kazakhstan

<sup>2</sup>Abishev Chemical and Metallurgical  
Institute, Karaganda, Kazakhstan

<sup>3</sup>Institute of Organic Synthesis and Coal  
Chemistry, Karaganda, Kazakhstan

<sup>4</sup>Xinjiang University, Xinjiang, China

\*E-mail: [vanquishV8@mail.ru](mailto:vanquishV8@mail.ru)

Impact of the nanosized iron powder on the process of thermal degradation of coal tar distillate was determined by the thermogravimetric analysis. Coal tar distillate was obtained by simple distillation up to 350°C of primary coal tar from the Shubarkol deposit. Iron powder was obtained by electrochemical reduction of iron from sulfate electrolytes at simultaneous impact of high-voltage electric discharge on cathodic zone. Scanning electron microscopy showed that iron powder consists of nanosized particles (30-124 nm) forming aggregates. X-ray diffraction analysis revealed the presence of  $\alpha$ -Fe and FeO(OH) phases. The average crystallite size determination was made using Scherrer equation and amounted to 31.7 nm. Obtained iron powder was added to the coal tar distillate in amount of 1% of distillate weight and this mixture was subjected to thermal degradation at heating rate 5°C/min in an inert atmosphere. Processing of the data obtained was carried out using the model-fitting Coats-Redfern method. The values of activation energy were calculated from the linear approximation constructed as a result of processing thermoanalytical data. It was found that the addition of iron powder in amount of 1% to the coal tar distillate reduces the activation energy from 153.98 kJ/mol to 84.48 kJ/mol.

**Keywords:** thermal analysis; thermal degradation; nanoscale; iron powder; coal tar; distillate; crystallite; activation energy.



## Термическое разложение дистиллята каменноугольной смолы в присутствии нанопорошка железа

С.В. Ким<sup>1,2\*</sup> , М.И. Байкенов<sup>1</sup> , Д.Е. Айтбекова<sup>1</sup> , К.С. Ибишев<sup>2</sup> ,  
М.Г. Мейрамов<sup>3</sup> , Ф. Ма<sup>4</sup> 

<sup>1</sup>Карагандинский университет имени академика Е.А. Букетова, ул. Университетская 28, 100024 Караганда, Казахстан

<sup>2</sup>Химико-металлургический институт имени Ж. Абишева, ул. Ермекова 63, 100009 Караганда, Казахстан

<sup>3</sup>Институт органического синтеза и углехимии Республики Казахстан, ул. Алиханова 1, 100008 Караганда, Казахстан

<sup>4</sup>Синьцзянский университет, ул. Нань Мин Лу 666, Урумчи, Китай

\*E-mail: [vanquishV8@mail.ru](mailto:vanquishV8@mail.ru)

### 1. Введение

Применение наноразмерных порошков металлов и их соединений привлекает все большее внимание, поскольку они способствуют повышению эффективности химических процессов за счет снижения энергетических и материальных затрат. Переработка органического сырья в ценные виды топлива является актуальной задачей [1].

Катализаторы на основе железа находят применение в процессах синтеза и разложения различных органических материалов [2]. Благодаря своим уникальным свойствам нанопорошки железа в некоторых случаях могут рассматриваться, как альтернатива палладиевым катализаторам [3] и использоваться в производстве биотоплив [4]. Высокий выход метиловых эфиров наблюдается при использовании  $\text{CaO}/\text{NAY-Fe}_3\text{O}_4$  в процессе трансэтерификации рапсового масла с метанолом [5]. Наноразмерные порошки железа оказывают положительное влияние на метаболизм анаэробов, тем самым улучшая процесс разложения пищевых отходов [6]. Добавление железа к  $\text{TiO}_2$  повышает фотокаталитическую активность полученной системы и может быть использовано для очистки сточных вод от фенолов [7,8]. Цеолит с частичной заменой алюминия железом и индием позволяет улучшить качество прямогонной бензиновой фракции сырой нефти [9].

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\beta\text{-FeOOH}$  способны увеличивать содержание гидропроизводных в процессах гидрирования смеси антрацен/фенантрен [10] и легкой фракции первичной каменноугольной смолы [11].

Определение кинетических параметров термического разложения органического сырья является важной процедурой, поскольку это может предоставить информацию о механизмах реакции, стадиях, энергетических данных и т.д. Эта информация представляет определенный научный и практический интерес. Для определения кинетических параметров используются изотермические и неизотермические методы. Неизотермические методы дают более подробную информацию об этом процессе [12].

Данная работа посвящена установлению влияния наноразмерного порошка железа на изменение энергии активации в процессе термической деструкции дистиллята каменноугольной смолы. Расчеты энергии активации проводились по методу Коутса—Редферна.

### 2. Эксперимент

Дистиллят для экспериментов был получен простой перегонкой до 350°C первичной каменноугольной смолы с месторождения Шубарколь.

Железный порошок был получен при воздействии высоковольтного разряда на процесс электрохимического восстановления железа из сульфатного электролита, при плотности тока  $D = 10000 \text{ A/m}^2$ , концентрации сульфата железа  $C(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 50 \text{ г/л}$ , концентрации сульфата аммония  $C((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 40 \text{ г/л}$  и величины высоковольтного напряжения  $U = 8000 \text{ В}$ .

Порошок железа был использован в качестве катализатора в процессе термического разложения

дистиллята ( $\leq 350^\circ\text{C}$ ) первичной каменноугольной смолы Шубаркольского месторождения. Порошок добавляли в количестве 1% от массы дистиллята.

Рентгенофазовый анализ (РФА) использовали для определения фазового состава полученного порошка железа с использованием DRON 4-07, имеющего кобальтовый анод  $\text{CoK}_{\alpha 1}$  с длиной волны излучения  $\lambda = 1,78892 \text{ \AA}$ . Съемка проведена при скорости сканирования 2 градуса/мин. Идентификация дифракционных фаз проводилась с использованием ASTM.

Средний размер кристаллитов железного порошка был рассчитан с использованием уравнения Шеррера:

$$D = \frac{0,94 \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad (1)$$

где  $D$  – средний размер кристаллитов (нм);  $\lambda$  – длина волны излучения (нм);  $B$  – ширина пика на половине высоты максимума (радиан);  $\theta$  – угол дифракции,  $K=0,94$  – безразмерный коэффициент формы частиц.

Для определения фазового состава также был применен метод Мёссбауэровской спектроскопии. При проведении измерений источником служил кобальт-57 в матрице хрома, активностью 100 мКи. Обработка спектров проведена с помощью метода «наименьших квадратов». Величины изомерных сдвигов (IS) приведены относительно  $\alpha\text{-Fe}$ . Температура снятия спектров – 293 К. Режим съёмки «на просвет». Спектрометр MS 1104 Em. Измерения проводились при следующих параметрах: изомерный сдвиг  $\Delta IS = \pm 0,03 \text{ (мм}\cdot\text{с}^{-1}\text{)}$ ; квадрупольное расщепление  $\Delta QS = \pm 0,03 \text{ (мм}\cdot\text{с}^{-1}\text{)}$ ; эффективное магнитное поле  $\Delta H_{\text{эфф.}} = 3\text{-}5 \text{ кЭ}$  ([килоЭрстед]); относительное содержание  $\Delta S = \pm 2 \text{ (\%)}.$

Морфология поверхности порошка железа изучена с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе MIRA 3 TESCAN.

Термический анализ проведен на дериватографе Labsys Evo TG-DTA/DSC 1600°C. Термическое разложение дистиллята каменноугольной смолы выполнено при скорости нагрева  $5^\circ\text{C}/\text{мин}$  с обработкой данных в соответствии с методом Коутса-Редферна.

Скорость реакции в неизотермических условиях описываются уравнением [13]:

$$\frac{d\omega}{dt} = \frac{Z}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\omega), \quad (2)$$

где  $Z$  – предэкспоненциальный множитель ( $\text{сек}^{-1}$ ),  $R = 8,314 \text{ кДж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – температура (К),  $E$  – энергия активации ( $\text{кДж}/\text{моль}$ ) and  $\beta$  – скорость нагрева ( $\text{К}/\text{мин}$ ),  $\omega$  – степень превращения, которое может быть найдено из уравнения [14]:

$$\omega = \frac{m_i - m_t}{m_i - m_e}, \quad (3)$$

где  $m_i$  – начальная масса вещества;  $m_t$  – масса в момент времени;  $m_e$  – конечная масса.

Основное уравнение модельного метода подгонки Коутса-Редферна, используемое в данной работе, имеет следующий вид [15]:

$$\ln\left[\frac{g(\omega)}{T^2}\right] = \ln\left[\frac{ZR}{\beta E}\left[1 - \frac{2RT}{E}\right]\right] - \frac{E}{RT} \quad (4)$$

Из графической  $\ln\left[\frac{g(\omega)}{T^2}\right]$  к  $\left(\frac{1000}{T}\right)$  по наклону прямой производили нахождение энергии активации  $E$ . Расчет произведен при условии, что порядок реакции  $n=1$ .

### 3. Результаты и обсуждение

В результате рентгенофазового анализа установлено, что полученный порошок железа (рисунок 1) содержит в основном  $\alpha\text{-Fe}$  с кристаллографическими индексами (110), (200) и (211), а также рефлексы  $\text{FeO}(\text{OH})$  с индексами (110), (130), (021), (111), (121), (140), (221), (151), (002). Средний размер кристаллитов, рассчитанный по формуле Шеррера (1) составил  $\sim 31,7 \text{ нм}$ .

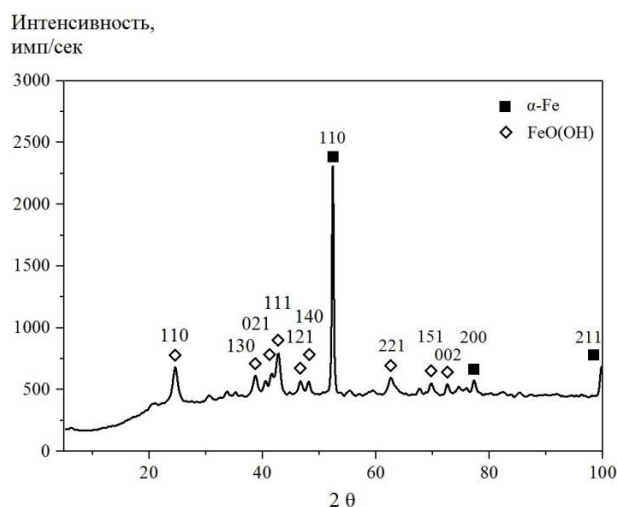


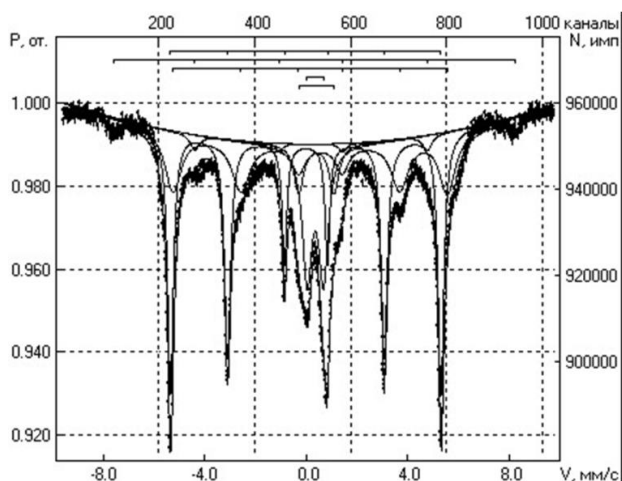
Рисунок 1 – Дифрактограмма полученного порошка железа

В результате Мёссбауэровской спектроскопии (рисунок 2) было установлено, что в состав полученного порошка железа входят магнитоупорядоченные фазы:

$\alpha\text{-Fe}$  ( $IS = 0,00 \text{ мм}\cdot\text{с}^{-1}$ ;  $QS = 0,00 \text{ мм}\cdot\text{с}^{-1}$ ;  $H_{\text{эфф.}} = 332 \text{ кЭ}$ ;  $S = 45\%$ );

Оксид  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ( $IS = 0,30 \text{ мм}\cdot\text{с}^{-1}$ ;  $QS = 0,03 \text{ мм}\cdot\text{с}^{-1}$ ;  $H_{\text{эфф.}} = 493 \text{ кЭ}$ ;  $S = 5\%$ );

Фаза, близкая к гидроксиду  $\alpha\text{-FeOOH}$  (гётит), возможно, замещённый ( $IS = 0,37 \text{ мм}\cdot\text{с}^{-1}$ ;  $QS = -0,30 \text{ мм}\cdot\text{с}^{-1}$ ;  $H_{\text{эфф.}} = 352 \text{ кЭ}$ ;  $S = 28\%$ ).



**Рисунок 2** – Мёссбауэровская спектроскопия полученного порошка железа

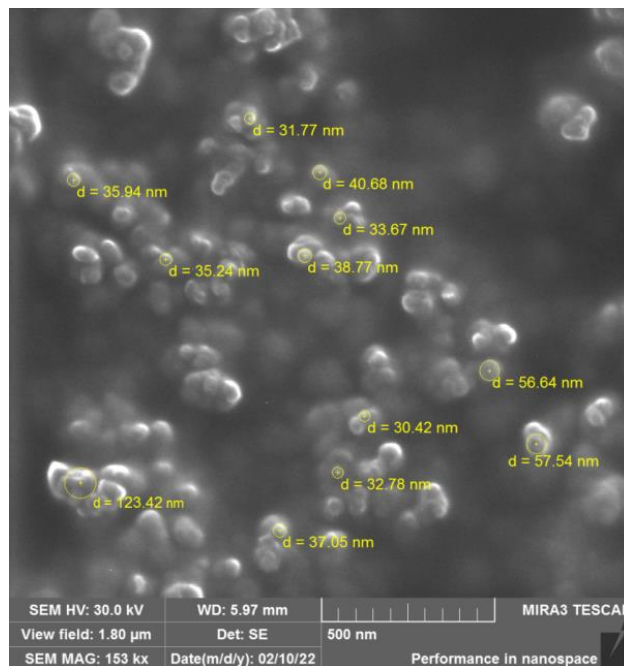
Парамагнитная фаза может представлять собой смесь гидроксидов железа  $\beta$ -FeOOH (акоганит),  $\gamma$ -FeOOH (лепидокрокит) и мелкодисперсных частиц магнитоупорядоченных фаз и характеризуется следующими параметрами:

$$(I_s = 0,37 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}; Q_s = 0,65 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}; S = 16\%);$$

$$(I_s = 0,41 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}; Q_s = 1,38 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}; S = 6\%).$$

Отсутствие эффекта Зеемана ( $H_{\text{эфф.}}$ ) в данном случае может быть обусловлено наличием частиц размерами менее 8 нм.

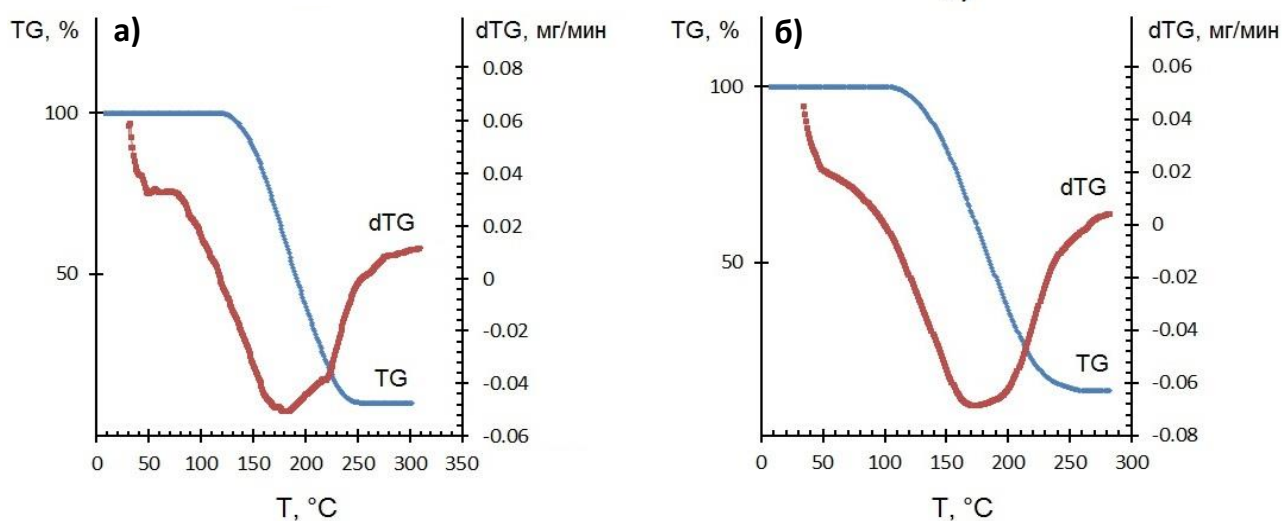
Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) установила, что порошок железа содержит наноразмерные частицы в агрегированном состоянии с размерами частиц в диапазоне 30-124 нм (рисунок 3).



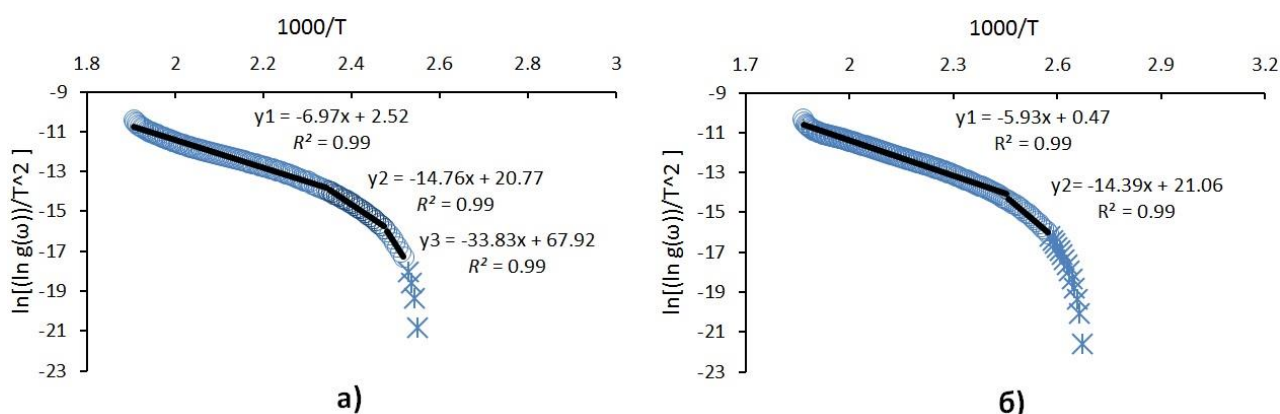
**Рисунок 3** – СЭМ изображение порошка железа

С помощью термического разложения дистиллята первичной каменноугольной смолы при скорости нагрева  $5^\circ\text{C}/\text{мин}$  методом подгонки модели Коутса—Редферна было установлено влияние полученного порошка железа на изменение энергии активации.

В результате добавления порошка железа наблюдался сдвиг температуры начала разложения дистиллята первичной каменноугольной смолы с  $\sim 120^\circ\text{C}$  до  $\sim 105^\circ\text{C}$  при скорости нагрева  $5^\circ\text{C}/\text{мин}$  (рисунок 4).



**Рисунок 4** – Кривые ДТА термического разложения дистиллята первичной каменноугольной смолы: а) без катализатора; б) в присутствии порошка железа



**Рисунок 5** – Кривые зависимостей расчета кинетических параметров: а) без катализатора; б) в присутствии порошка железа

На кинетической кривой зависимости кинетических параметров термического разложения дистиллята каменноугольной смолы без катализатора по методу Коутса—Редферна (рисунок 5а), наблюдаются три участка, которые хорошо линейризуются с коэффициентами корреляции  $R^2 \geq 0,99$ .

Среднее значение энергии активации ( $E_{cp}$ ) для процесса термического разложения дистиллята первичной каменноугольной смолы без катализатора, рассчитанное по значениям энергий активации ( $E_a$ ) всех трех участков кривой (таблица 1), составило 153,98 кДж/моль.

При добавлении катализатора (1% от массы дистиллята) на кривой наблюдается два линейных участка (рисунок 5 б) с коэффициентами корреляции  $R^2 \geq 0,99$ . Среднее значение энергии активации ( $E_{cp}$ ) составило 84,48 кДж/моль.

**Таблица 1** – Результаты расчета кинетических параметров по методу Коутса—Редферна

Участок	Без катализатора		В присутствии порошка железа	
	$E_a$ , кДж/моль	$R^2$	$E_a$ , кДж/моль	$R^2$
Y1	57,95	0,99	49,32	0,99
Y2	122,72	0,99	119,64	0,99
Y3	281,27	0,99	-	-
$E_{cp}$ , кДж/моль	153,98		84,48	

#### Литература

- 1 Akia M., Yazdani F., Motaee E., Han D., Arandiyani H. A review on conversion of biomass to biofuel by nanocatalysts // *Biofuel Research Journal*. – 2014. – Vol.1. – P.16-25.
- 2 Kharisov B.I., Rasika Dias H.V., O.V. Kharissova O.V. Mini-

#### 4. Заключение

Методом термогравиметрического анализа установлено влияние наноразмерного порошка железа изменение энергии активации в процессе термического разложения дистиллята первичной каменноугольной смолы. В результате было обнаружено, что наноразмерный порошок железа, содержащего в основном из  $\alpha$ -Fe и FeO(OH), способствует снижению энергии активации со 153,98 кДж/моль до 84,48 кДж/моль.

Применимость выбранного метода расчета кинетических параметров обеспечивается высокими значениями коэффициентов корреляции. Таким образом, метод Коутса-Редферна позволяет провести оценку влияния наноразмерных порошков железа на процесс термической деструкции каменноугольных дистиллятов.

#### Благодарности

Исследования выполнены в рамках диссертационного исследования на соискание ученой степени доктора философии (PhD) «Синтез наноразмерных каталитических добавок на основе элементов VIII группы периодической системы для процессов гидрогенизации первичной каменноугольной смолы».

review: Ferrite nanoparticles in the catalysis // *Arabian Journal of Chemistry*. – 2014. – Vol.12, Is.7. – P.1234-1246.

- 3 Gieshoff T.N., Welther A., Kessler M.T., Prechtl M.H.G., Jacobi von Wangelin A. Stereoselective iron-catalyzed alkyne hydrogenation in ionic liquids // *Chemical Communications*. – 2014. – Vol.51. – P.2261-2264.

- 4 Bano S., Shafi Ganie A., Sultana S., Sabir S., Khan M.Z. Fabrication and optimization of nanocatalyst for biodiesel production: an overview // *Frontiers in Energy Research*. – 2020. – Vol.8. – ID579014.
- 5 Firouzjaee M.H., Taghizadeh M. Optimization of process variables for biodiesel production using the nanomagnetic catalyst CaO/NaY-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> // *Chemical Engineering & Technology*. – 2017. – Vol. 40, № 6. – P. 1140-1148.
- 6 Ali A., Mahar R.B., Soomro R.A., Hussain Sherazi S.T. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles facilitated anaerobic digestion of organic fraction of municipal solid waste for enhancement of methane production // *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. – 2017. – Vol.39, Is.16. – P.1815-1822.
- 7 Sohrabi S., Akhlaghian F. Surface investigation and catalytic activity of iron-modified TiO<sub>2</sub> // *Journal of Nanostructure in Chemistry*. – 2016. – Vol.6. – P.93-102.
- 8 Liu Y., Zhou S., Yang F., Qin H., Kong Y. Degradation of phenol in industrial wastewater over the F-Fe/TiO<sub>2</sub> photocatalysts under visible light illumination // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. – 2016. – Vol.24, Is.12. – P.1712-1718.
- 9 Velichkina L.M., Korobitsyna L.L., Ulzii B., Vosmerikov A.V., Tuya M. Physicochemical and catalytic properties of iron- and indium-containing zeolites // *Petroleum Chemistry*. – 2013. – Vol.53, Is.2. – P.121-126.
- 10 Aitbekova D.E., Ma F., Meiramov M.G., Baikenova G.G., Kumakov F.E., Tusipkhan A., Mukhametzhanova S.K., Baikenov M.I. Catalytic hydrogenation of a model mixture of anthracene and phenanthrene // *Solid Fuel Chemistry*. – 2019. – Vol.53. – P.230-238.
- 11 Akhmetkarimova Zh.S., Baikenov M.I., Ma F. Calculation of the thermodynamic parameters of a fraction of primary coal tar // *Solid Fuel Chemistry*. – 2016. – Is.5. – P.277-281.
- 12 Fetisova O.Yu., Mikova N.M., Taran O. Evaluation of the validity of model-fitting and model-free methods for kinetic analysis of nonisothermal pyrolysis of siberian fir bark // *Kinetics and Catalysis*. – 2020. – Vol.61. – P.846-853.
- 13 Ebrahimi-Kahrizsangi R., Abbasi M. Evaluation of reliability of Coats-Redfern method for kinetic analysis of non-isothermal TGA // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2008. – Vol.8. – P.217-221.
- 14 Pérez J.M., Fernández A. Thermal stability and pyrolysis kinetics of lignin-phenol-formaldehyde resins // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2012. – Vol.123. – P.3036-3045.
- 15 Cai J., Bi L. Precision of the Coats and Redfern Method for the determination of the activation energy without neglecting the low-temperature end of the temperature integral // *Energy Fuels*. – 2008. – Vol.22. – P.2172-2174.

## References

- 1 Akia M, Yazdani F, Motaee E, Han D (2014) *Biofuel Research Journal* 1:16-25. <http://doi.org/10.18331/BRJ2015.1.1.5>
- 2 Kharisov BI, Rasika Dias HV, Kharisova OV (2014) *Arab J Chem* 12(7):1234-1246. <http://doi.org/10.1016/j.ARABJC.2014.10.049>
- 3 Gieshoff TN, Welther A, Kessler MT, Precht MHD, Jacobi von Wangelin A (2014) *Chem Commun* 51:2261-2264. <http://doi.org/10.1039/c3cc49679a>
- 4 Bano S, Shafi Ganie A, Sultana S, Sabir S, Khan MZ (2020) *Front Energy Res* 8:579014. <http://doi.org/10.3389/fenrg.2020.579014>
- 5 Firouzjaee MH, Taghizadeh M (2017) *Chem Eng Technol* 4(6):1140-1148. <http://doi.org/10.1002/CEAT.201600406>
- 6 Ali A, Mahar RB, Soomro RA, Hussain Sherazi ST (2017) *Energ Source Part A* 39(16):1815-1822. <http://doi.org/10.1080/15567036.2017.1384866>
- 7 Sohrabi S, Akhlaghian F (2016) *J Nanostruct Chem* 6:93-102. <https://doi.org/10.1007/s40097-015-0182-x>
- 8 Liu Y, Zhou S, Yang F, Qin H, Kong Y (2016) *Chinese J Chem Eng* 24(12):1712-1718. <http://doi.org/10.1016/j.CJCHE.2016.05.024>
- 9 Velichkina LM, Korobitsyna LL, Ulzii B, Vosmerikov AV, Tuya M (2013) *Petrol Chem+* 53(2):121-126. <http://doi.org/10.3103/S0361521919040025>
- 10 Aitbekova DE, Ma F, Meiramov MG, Baikenova GG, Kumakov FE, et al (2019) *Solid Fuel Chem* 53:230-238. <https://doi.org/10.3103/S0361521919040025>
- 11 Akhmetkarimova ZhS, Baikenov MI, Ma F (2016) *Solid Fuel Chem* 5:277-281. <https://doi.org/10.3103/S0361521916050025>
- 12 Fetisova OYu, Mikova NM, Taran O (2020) *Kinet Catal+* 61:846-853. <https://doi.org/10.1134/S0023158420050043>
- 13 Ebrahimi-Kahrizsangi R, Abbasi M (2008) *T Nonferrous Metal Soc* 8:217-221. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(08\)60039-4](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(08)60039-4)
- 14 Pérez JM, Fernández A (2012) *J Appl Polym Sci* 123:3036-3045. <https://doi.org/10.1002/APP.34817>
- 15 Cai J, Bi L (2008) *Energy Fuels* 22:2172-2174. <https://doi.org/10.1021/ef8002125>