

ISSN 1561-8358 (Print)  
ISSN 2524-244X (Online)**ЭНЕРГЕТИКА, ТЕПЛО- И МАССООБМЕН**  
**POWER ENGINEERING, HEAT AND MASS TRANSFER**<https://doi.org/10.29235/1561-8358-2023-68-3-220-233>  
УДК 549.7+662.756Оригинальная статья**М. В. Малько<sup>1\*</sup>, С. В. Василевич<sup>2</sup>, К. Б. Подболотов<sup>3</sup>, Д. В. Дегтеров<sup>1</sup>, А. Н. Асадчий<sup>1</sup>**<sup>1</sup>*Институт энергетики Национальной академии наук Беларуси,  
ул. Академическая, 15, корп. 2, 220072, Минск, Республика Беларусь*<sup>2</sup>*Белорусская государственная академия авиации,  
ул. Уборевича, 77, 220072, Минск, Республика Беларусь*<sup>3</sup>*Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси,  
ул. Академика Купревича, 10, 220084, Минск, Республика Беларусь***ПРИМЕНИМОСТЬ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ  
В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ТЕРМОКОНВЕРСИИ  
ПЕРВИЧНЫХ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА БИОМАССЫ**

**Аннотация.** Обсуждаются результаты экспериментального исследования термического разложения пиролизной смолы, выполненного в изотермических условиях при температурах 300, 350 и 400 °С с использованием никельсодержащих катализаторов системы Ni–Fe–Mo. Показано, что кинетику этого процесса можно описать с помощью уравнения Авраами–Ерофеева с переменным показателем  $n$ , при этом область изменения этого показателя составляет от 0,415 до 1,238. Среднее значение показателя  $n$ , рассчитанное по всем вариантам исследования, равно 0,694 (95 % ДИ от 0,605 до 0,783), а медианное значение – 0,639. Как известно, уравнение Авраами–Ерофеева описывает кинетику термического разложения вещества в конденсированном состоянии, которая определяется процессом зародышеобразования. Высказано предположение, что в случае термического разложения пиролизной смолы в интервале температур 300–400 °С данный процесс является лимитирующей стадией суммарного процесса. Обнаружено, что скорость разложения пиролизной смолы возрастает в случае внесения в реакционную зону частиц никельсодержащего катализатора, разработанного специалистами Физико-технического института Национальной академии наук Беларуси. На основании установленных данных сделан вывод о перспективности использования никельсодержащего катализатора в процессах термического разложения тяжелых углеводородов, образующихся в процессах термохимической конверсии биомассы.

**Ключевые слова:** пиролизные смолы, никелевый катализатор, кинетика разложения, энергия активации, предэкспоненциальный фактор

**Благодарности:** работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского государственного фонда фундаментальных исследований (грант № T22KI-003).

**Конфликт интересов:** авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

**Информация об авторах:** Малько Михаил Владимирович\* – кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Института энергетики Национальной академии наук Беларуси. E-mail: mikhailvm@bas-net.by; Василевич Сергей Владимирович – кандидат технических наук, заведующий лабораторией Белорусской государственной академии авиации. E-mail: svasilevich@yandex.ru; Подболотов Кирилл Борисович – кандидат технических наук, заведующий сектором структурного анализа Физико-технического института Национальной академии наук Беларуси. E-mail: kirilbor@gmail.com; Дегтеров Дмитрий Валентинович – старший научный сотрудник Института энергетики Национальной академии наук Беларуси. E-mail: ddegterov@mail.ru; Асадчий Андрей Николаевич – старший научный сотрудник Института энергетики Национальной академии наук Беларуси. E-mail: asadchyi@tut.by

**Вклад авторов:** Малько Михаил Владимирович – планирование исследования, сбор и систематизация данных, проведение сравнительного анализа, написание и оформление текста рукописи; Василевич Сергей Владимирович – обоснование концепции, разработка дизайна экспериментального исследования, редактирование текста рукописи;

\*Автор, ответственный за переписку / Corresponding author.

*Подболотов Кирилл Борисович* – проведение инструментальных исследований, сбор и систематизация данных; *Дегтеров Дмитрий Валентинович* – проведение инструментальных исследований, интерпретация результатов исследования, редактирование текста рукописи; *Асадчий Андрей Николаевич* – проведение инструментальных исследований, обобщение результатов исследования, редактирование текста рукописи.

**Для цитирования:** Применимость соединений на основе никеля в качестве катализаторов термоконверсии первичных продуктов пиролиза биомассы / М. В. Малько [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 2023. – Т. 68, № 3. – С. 220–233. <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2023-68-3-220-233>

Поступила в редакцию: 28.02.2023

После доработки: 29.05.2023

Утверждена к публикации: 07.09.2023

Подписана в печать: 21.09.2023

### Original article

Mikhail V. Malko<sup>1\*</sup>, Siarhei V. Vasilevich<sup>2</sup>, Kirill B. Podbolotov<sup>3</sup>, Dmitry V. Degterov<sup>1</sup>, Andrei N. Asadchyi<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Power Engineering of the National Academy of Sciences of Belarus,  
15, building 2, Academicheskaya Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus*

<sup>2</sup>*Belarusian State Aviation Academy,  
77, Uborevich Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus*

<sup>3</sup>*Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus,  
10, Akademician Kuprevich Str., 220084, Minsk, Republic of Belarus*

## APPLICABILITY OF NICKEL-BASED COMPOUNDS AS CATALYSTS FOR THERMAL CONVERSION OF PRIMARY BIOMASS PYROLYSIS PRODUCTS

**Abstract.** The paper discusses the results of an experimental study of the thermal decomposition of pyrolytic tar carried out in isothermal conditions at temperatures of 300, 350 and 400 °C. It was found that the kinetics of this process can be described using the Avrami–Erofeev equation with a variable parameter  $n$ . Analysis of the established data showed that the area of variation of this index included values from 0.415 to 1.238. The mean value of the  $n$  parameter calculated for all variants of the study was 0.694 (95 % CI from 0.605 to 0.783), and the median value was 0.639. As is known, the Avrami–Erofeev equation describes the kinetics of thermal decomposition of matter in the condensed state, determined by the nucleation process. This suggests that in the case of thermal decomposition of pyrolytic tar in the temperature range 300–400 °C this process is the limiting stage of the total process. The pyrolytic tar decomposition rate was found to increase in the case of introduction of particles of nickel catalyst developed at the Physical and Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus into the reaction zone. However, only with respect to one sample, it can be confidently stated that this is the result of the catalytic effect of applied nickel catalyst. Based on the established data, it was concluded that it is promising to use a nickel-containing catalyst in the processes of thermal decomposition of heavy hydrocarbons formed in the processes of thermochemical conversion of biomass.

**Keywords:** pyrolysis tar, nickel catalyst, decomposition kinetics, activation energy, pre-exponential factor

**Acknowledgements:** the work was carried out with the financial support of the Belorussian Republican Foundation for Basic Research (grant no. T22KI-003).

**Conflict of interest:** the authors declare that there is no conflict of interest.

**Information about the authors:** *Mikhail V. Malko*\* – Cand. Sci. (Physics and Mathematics), Leading Researcher at Institute of Power Engineering of the National Academy of Sciences of Belarus. E-mail: [mikhailvm@bas-net.by](mailto:mikhailvm@bas-net.by); *Siarhei V. Vasilevich* – Cand. Sci. (Engineering), Head of the Laboratory at Belarusian State Aviation Academy. E-mail: [vasilevich@yandex.ru](mailto:vasilevich@yandex.ru); *Kirill B. Podbolotov* – Cand. Sci. (Engineering), Head of the Structural Analysis Sector at Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus. E-mail: [kirilbor@gmail.com](mailto:kirilbor@gmail.com); *Dmitry V. Degterov* – Senior Researcher at Institute of Power Engineering of the National Academy of Sciences of Belarus. E-mail: [ddegterov@mail.ru](mailto:ddegterov@mail.ru); *Andrei N. Asadchyi* – Senior Researcher at Institute of Power Engineering of the National Academy of Sciences of Belarus. E-mail: [asadchyi@tut.by](mailto:asadchyi@tut.by)

**Contribution of the authors:** *Mikhail V. Malko* – research planning, data collection and systematization, comparative analysis, writing and formatting of the text of the manuscript; *Siarhei V. Vasilevich* – substantiation of the concept, design development of experimental research, editing of the text of the manuscript; *Kirill B. Podbolotov* – instrumental research, data collection and systematization; *Dmitry V. Degterov* – instrumental research, interpretation of research results, editing the manuscript text; *Andrei N. Asadchyi* – instrumental research, generalization of research results, editing the manuscript text.

**For citation:** Malko M. V., Vasilevich S. V., Podbolotov K. B., Degterov D. V., Asadchyi A. N. Applicability of nickel-based compounds as catalysts for thermal conversion of primary biomass pyrolysis products. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya fizika-technichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, 2023, vol. 68, no. 3, pp. 220–233 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2023-68-3-220-233>

Received: 28.02.2023

Revised: 29.05.2023

Approved for publication: 07.09.2023

Signed to the press: 21.09.2023

**Введение.** Изучение диверсификации энергоресурсов, в том числе за счет использования новых видов топлива и/или улучшения характеристик традиционных топлив, представляет значительный интерес для энергетики. Перспективным направлением исследований и разработок в этой области является развитие тепловых электростанций относительно небольшой мощности, использующих различные виды местного топлива [1–3]. Такие объекты малой энергетики, как правило, ориентируются на получение генераторного газа, а не на непосредственное сжигание топлива [3–5]. При этом их эффективность существенно ограничивается несовершенством процесса очистки от смол и охлаждения генераторного газа. По данным [3, 4], стоимость аппаратов кондиционирования генераторного газа, получаемого из местных видов топлива, составляет до 15–20 % от общей стоимости строительства теплоэлектростанций с парогазовыми установками (ТЭС с ПГУ).

Необходимость использования систем очистки продуктов термохимической конверсии биомассы и материалов органического происхождения обусловлена формированием в таких процессах органических веществ, образующих пиролизную смолу. В состав пиролитической смолы, как известно, входят различные полициклические соединения, имеющие высокую точку росы. Они отлагаются на поверхностях с температурой ниже точки росы [5]. Следствием этого является засорение фильтров и арматуры на линии перекачки смеси, образовавшейся в процессе термохимической конверсии вещества, что может привести к остановке всего рабочего процесса. Возможным путем решения этой проблемы является использование катализаторов, обеспечивающих ускоренный процесс разложения пиролизных смол при температурах порядка 700–800 °С. Применение каталитического метода очистки продуктов термохимической конверсии биомассы и отходов биологического происхождения не требует дополнительного подогрева для разложения нежелательных продуктов конверсии с целью повышения скорости гомогенных процессов разложения этих продуктов. И это указывает на преимущество каталитической очистки продуктов термохимической конверсии биомассы и материалов органического происхождения по сравнению с гомогенными процессами [6]. Применение катализаторов в специфических термохимических процессах, таких как термическое разложение смол, образующихся в процессе пиролиза биомассы, обсуждается, к примеру, в [7–10].

К настоящему времени выполнено большое количество работ по катализу в нефтехимии, окислительному катализу. Установлены достаточно четкие представления о механизмах катализа, структуре и составе оптимальных катализаторов (например, работы Института катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН [11]). При этом следует отметить, что для малых энергетических технологий, перспективных для промышленности Беларуси, важным фактором является дешевизна и доступность каталитических материалов. Это обуславливает поиск и исследование доступных материалов, которые можно использовать для каталитической очистки продуктов термохимической конверсии биомассы и отходов биологического происхождения. Решение этой задачи должно включать экспериментальное тестирование разнообразных минеральных материалов с целью выявления их каталитических свойств в отношении процесса разложения нежелательных продуктов термохимической конверсии биомассы и отходов биологического происхождения.

В [9, 10, 12–14] исследованы каталитические свойства доломита. Анализ данных [9, 10, 13, 14] показал, что хотя доломит по своим каталитическим свойствам не уступает таким катализаторам разложения углеводородов, как Ni, Ru, Rh, Pt, однако он имеет существенный недостаток – ухудшение механических свойств при нагреве, что приводит к сильной эрозии и снижению каталитической активности.

В настоящей работе приведены результаты экспериментальных исследований термической конверсии первичных продуктов пиролиза древесной биомассы в присутствии мелкодисперсного материала, в составе которого имеется никель, выполненных в изотермических условиях.

*Цель исследования* – определение каталитической активности никелевого катализатора по отношению к процессу термического разложения пиролитической смолы, образующейся в термохимической конверсии древесной биомассы.

**Методика исследования.** Изучение термохимических, в том числе каталитических, процессов может проводиться как в изотермических, так и в неизотермических условиях. В настоящей

работе приведены результаты экспериментов, выполненных в изотермических условиях. Такой выбор обусловлен тем, что изотермические условия позволяют сократить число показателей, подлежащих определению. Это упрощает анализ получаемых экспериментальных данных, что в итоге приводит к более точному установлению кинетических параметров термохимического процесса.

На базе Физико-технического института НАН Беларуси методом сжигания растворов был изготовлен никельсодержащий дисперсный материал системы Ni–Fe–Mo. Этот материал представляет собой темно-серый порошок с размером частиц около 0,3 мкм. Для исследований были подготовлены три образца, которые отличались химическим составом и структурой. Элементный состав образцов представлен в табл. 1.

Таблица 1. Элементный состав образцов  
Table 1. Elemental composition of samples

Номер образца	Содержание элемента, %					
	C	N	O	Fe	Ni	Mo
1	7,7	–	2,35	19,26	65,52	5,18
2	8,79	–	5,62	16,3	65,4	3,89
3	35,85	10,59	8,26	8,72	34,3	2,28

Из данных табл. 1 видно, что элементные составы образцов 1 и 2 близки, при этом у образца 1 отмечалась более высокая пористость, что при наличии каталитических свойств образца может обеспечить увеличение скорости реакции разложения смол.

Каталитические свойства указанных образцов были изучены в процессе разложения жидкой пиролизной смолы, образовавшейся в термохимической конверсии березовой щепы, осуществленном при температуре 600 °С, и последующего быстрого охлаждения до 200 °С.

Плотность смолы составляла 0,9 г/см<sup>3</sup>, вязкость была равна 395 ± 4 сСт. Вязкость измеряли на ротационном вискозиметре Brookfield DV2T (США) при температуре 17,1 °С. Температура вспышки определялась с помощью автоматического аппарата ТВЗ-ЛАБ-11 (Российская Федерация) и составила 190 °С. Для выявления значения теплотворной способности смолы, которое составило 28 767 кДж/кг (6871 кКал/кг), применялся калориметр В-08МА«К».

Скорость термического гомогенного разложения пиролизной смолы определялась следующим образом. Образец смолы массой около 1 г наливался в лабораторную керамическую емкость и помещался в печь SNOL7,2/1300 (ОАО «Умега», Российская Федерация), позволяющую поддерживать постоянную температуры среды в интервале температур 50–1300 °С с точностью ± 2 °С. Образцы смол выдерживались при заданной постоянной температуре в воздушной атмосфере. После выдержки в течение установленного периода времени кювета извлекалась из печи и взвешивалась на электронных весах Pioneer PA214C 210/0.1mg (OHAUS Corporation) с дискретностью 0,1 мг. Так как длительность замера массы не более 5 с, а время непрерывной выдержки смолы в печи составляло от 5 до 20 мин, изменения температуры кюветы и смолы были незначительны и не учитывались в расчетах.

Опыты по термокаталитическому разложению пиролизной смолы выполнялись аналогичным образом. В лабораторную емкость с пиролизной смолой насыпался каталитический материал в виде порошка в массовом соотношении смола/катализатор равном 2.

Опыты выполнялись при температурах 300, 350 и 400 °С. При более высоких температурах эксперименты не проводились, так как смола начинала гореть, что усложняло проведение замеров.

**Результаты исследования и их обсуждение.** Значения степеней гомогенного разложения смолы, установленные в опытах, которые проводились при различных температурах и условиях, определялись следующим образом:

$$\alpha_t = \frac{m_0 - m_t}{m_0}, \quad (1)$$

где  $\alpha_t$  – степень разложения смолы в момент времени  $t$ ;  $m_0$  – исходная масса смолы, г;  $m_t$  – масса смолы в момент времени  $t$ , г.

Следует отметить, что в случае термокаталитического разложения смолы степень разложения не может быть определена по формуле (1), так как в процессе эксперимента проводится измерение общей массы смолы и катализатора (нет возможности измерять только массу смолы). В этом случае для определения степени конверсии смолы допустимо использовать следующее выражение:

$$\alpha_t = \frac{m_0^* - m_t^*}{m_0^*}, \quad (2)$$

где  $m_0^*$  – исходная общая масса смолы и катализатора, г;  $m_t^*$  – масса смолы и катализатора в момент времени  $t$ , г.

При определении степени конверсии смолы по формуле (2) результат расчета будет адекватным лишь при постоянной массе катализатора. В случае изменения массы катализатора рассчитанное по формуле (1) значение степени разложения смолы может быть  $> 1$ .

На рис. 1 показано сравнение степени разложения пиролизической смолы, установленное в гомогенном процессе и в присутствии никельсодержащего материала при температуре 300 °С (а), 350 °С (b) и 400 °С (c). Как следует из приведенных на рисунке данных, разложение пиролизической смолы в изученном интервале температур является очень медленным процессом. В случае гомогенного процесса время достижения степени разложения 0,8 при температуре 300 °С составило  $\sim 300$  мин ( $\sim 5$  ч).

Скорость разложения пиролизической смолы возрастает с увеличением температуры. Так, по данным рис. 1, степень разложения пиролизической смолы в гомогенном процессе, равная примерно 0,8 при температуре 400 °С, достигается за время  $< 20$  мин. Видно, что все образцы катализатора ускоряют разложение пиролизической смолы при температурах порядка 300 °С и выше. Однако из рис. 1, b, c следует, что значение степени разложения смолы в присутствии образца 3 достигает 1,2, которое при том, что предельное значение степени конверсии равно 1, можно объяснить протеканием дополнительной реакции термического разложения образца катализатора. Расчет степени термокаталитической конверсии смолы проводился по формуле (2),

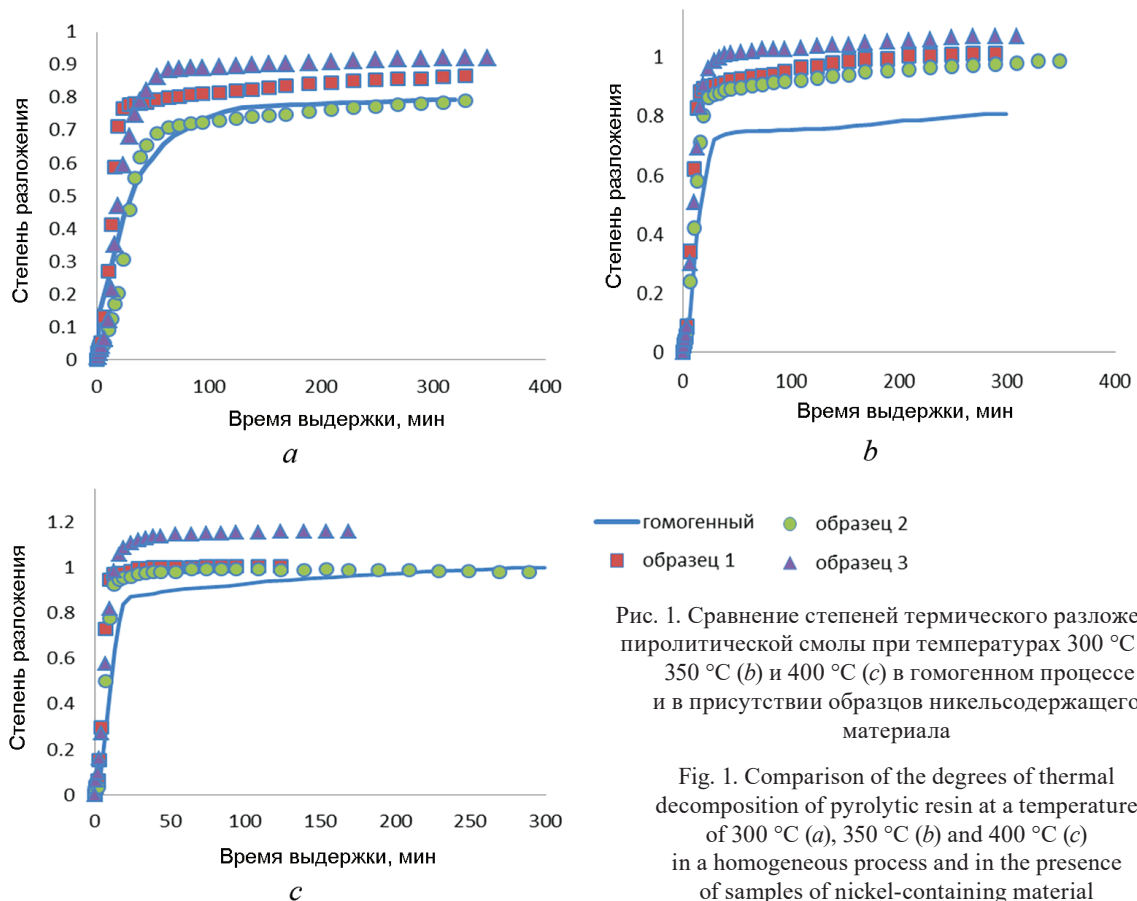


Рис. 1. Сравнение степеней термического разложения пиролизической смолы при температурах 300 °С (а), 350 °С (b) и 400 °С (c) в гомогенном процессе и в присутствии образцов никельсодержащего материала

Fig. 1. Comparison of the degrees of thermal decomposition of pyrolytic resin at a temperature of 300 °С (a), 350 °С (b) and 400 °С (c) in a homogeneous process and in the presence of samples of nickel-containing material



допускающей результат  $> 1$  при снижении массы катализатора. Для подтверждения данного предположения был определен элементный состав всех исследуемых образцов катализатора после их отработки в реакции термокаталитического разложения пиролизной смолы при температуре  $400\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 5 ч (табл. 2).

Таблица 2. Элементный состав образцов после отжига  
 Table 2. Elemental composition of samples after annealing

Номер образца	Содержание элемента, %				
	C	O	Fe	Ni	Mo
1	3,73	4,11	21,33	68,27	2,83
2	7,29	14,7	15,38	59,64	2,99
3	14,87	23,12	11,85	47,04	3,12

Сравнение данных табл. 1 и 2 показывает, что элементный состав образца 1 практически не меняется (отклонения от значений в табл. 1 не превышают 3 %, что ниже погрешности измерений). Исключением является углерод, содержание которого в образце 1 снизилось от 7,70 % (см. табл. 1) до 3,41 %. Это можно объяснить частичным окислением углерода с получением CO и CO<sub>2</sub>, которые выводятся из образца. Также в составе образца 1 после отработки обнаружена сера как продукт термического разложения пиролизной смолы.

**Кинетика разложения смолы.** Как известно, основным уравнением кинетики термического разложения вещества в конденсированном состоянии является

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha), \quad (3)$$

где  $\alpha$  – степень разложения вещества;  $k(T)$  – константа скорости реакции;  $f(\alpha)$  – функция, определяемая механизмом реакции.

Интегрирование уравнения (3) при постоянной температуре дает уравнение скорости реакции

$$g(\alpha) = kt, \quad (4)$$

где  $g(\alpha)$  – интегральная функция кинетического уравнения.

В табл. 3 представлены функции  $g(\alpha)$ , соответствующие различным механизмам разложения различных типов твердого тела [15–21].

Таблица 3. Кинетические уравнения реакций разложения твердого тела [15–21]  
 Table 3. Kinetic equations of solid decomposition reactions [15–21]

Модель реакции	Обозначение	$g(\alpha)$
Степенной закон	P <sub>1</sub>	$\alpha$
Степенной закон	P <sub>3/2</sub>	$\alpha^{3/2}$
Степенной закон	P <sub>2</sub>	$\alpha^{1/2}$
Степенной закон	P <sub>3</sub>	$\alpha^{1/3}$
Степенной закон	P <sub>4</sub>	$\alpha^{1/4}$
Аврами–Ерофеев	A <sub>3/2</sub>	$[-\ln(1 - \alpha)]^{2/3}$
Аврами–Ерофеев	A <sub>2</sub>	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/2}$
Аврами–Ерофеев	A <sub>3</sub>	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/3}$
Аврами–Ерофеев	A <sub>4</sub>	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/4}$
Проут–Гомкинс	B <sub>1</sub>	$\ln[\alpha / (1 - \alpha)]$
Поверхность	R <sub>2</sub>	$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$
Объем	R <sub>3</sub>	$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$
Одномерная диффузия	D <sub>1</sub>	$\alpha^2$
Двумерная диффузия	D <sub>2</sub>	$(1 - \alpha)\ln(1 - \alpha) + \alpha$
Трехмерная диффузия	D <sub>3</sub>	$(1 - (1 - \alpha)^{1/3})^2$
Реакция 1-го порядка	F <sub>1</sub>	$-\ln(1 - \alpha)$
Реакция 2-го порядка	F <sub>2</sub>	$(1 - \alpha)^{-1} - 1$
Реакция 3-го порядка	F <sub>3</sub>	$[(1 - \alpha)^{-2} - 1]/2$

Анализ установленных в настоящей работе экспериментальных данных показал, что кинетика термического разложения пиролитической смолы в гомогенном процессе, а также в присутствии никелевого катализатора определяется уравнением Аврами–Ерофеева

$$[-\ln(1 - \alpha)]^n = kt, \quad (5)$$

где  $n$  – некоторый показатель,  $k$  – константа скорости формальной реакции разложения вещества,  $\text{мин}^{-1}$ ;  $t$  – время выдержки образца при температуре разложения, мин.

В табл. 4 представлены значения показателя  $n$ , определенные с помощью итеративной методики для всех изученных вариантов экспериментального исследования.

Таблица 4. Значения показателя  $n$  уравнения Аврами–Ерофеева для процесса термического разложения пиролитической смолы  
Table 4. Values of the index  $n$  of the Avrami–Yerofeyev equation for the process of thermal decomposition of pyrolytic resin

Тип исследования	Температура		
	300 °C	350 °C	400 °C
Гомогенное разложение	1,465	0,715	0,501
Разложение в присутствии образца 1	0,490	0,434	0,425
Разложение в присутствии образца 2	0,740	0,755	0,516
Разложение в присутствии образца 3	0,551	0,590	0,519

Сущность итеративной методики объясним на примере кинетики гомогенного разложения пиролитической смолы при температуре 400 °C.

Уравнение (5) можно разрешить относительно константы скорости реакции:

$$k = (1/t) \cdot [-\ln(1 - \alpha)]^n. \quad (6)$$

Подстановка значений степени разложения  $\alpha$ , соответствующих времени выдержки  $t$  (мин), и некоторого начального значения показателя  $n$  в выражение (6) позволяет получить набор значений константы скорости разложения пиролитической смолы, выраженных в  $\text{мин}^{-1}$ . Этот набор констант скорости необходимо аппроксимировать относительно времени выдержки в реакционной зоне линейным уравнением

$$k = A + Bt. \quad (7)$$

В случае ошибочного значения заданного показателя  $n$  линейная аппроксимация приводит к расчетным значениям константы скорости, изменяющимся с течением времени. Данное обстоятельство указывает на то, что заданное значение показателя  $n$  не соответствует кинетике процесса. Следовательно, требуется другое значение этого показателя. Такие расчеты повторяются до тех пор, пока не будет подобран такой показатель  $n$ , который приводит к значениям константы скорости, линейная аппроксимация которых позволяет получить расчетные значения константы скорости, не зависящие от времени протекания реакции.

Пример корректного выбора показателя  $n$  на основе описанной итеративной процедуры, представлен на рис. 2.

Точки на рис. 2 показывают экспериментальные значения константы скорости разложения пиролитической смолы, рассчитанные по выражению (6) с использованием показателя  $n$ , равного 0,501, а прямая линия на этом рисунке, параллельная оси абсцисс, дает усредненное значение константы скорости, которое определяется линейной аппроксимацией этих экспериментальных величин:

$$k = 0,0748 - 1,34122 \cdot 10^{-5}t, \quad r = -0,01071, \quad p = 0,02183, \quad (8)$$

где  $r$  – коэффициент корреляции;  $p$  – статистический параметр, определяющий вероятность того, что коэффициент, стоящий перед  $t$  отличен от нуля.

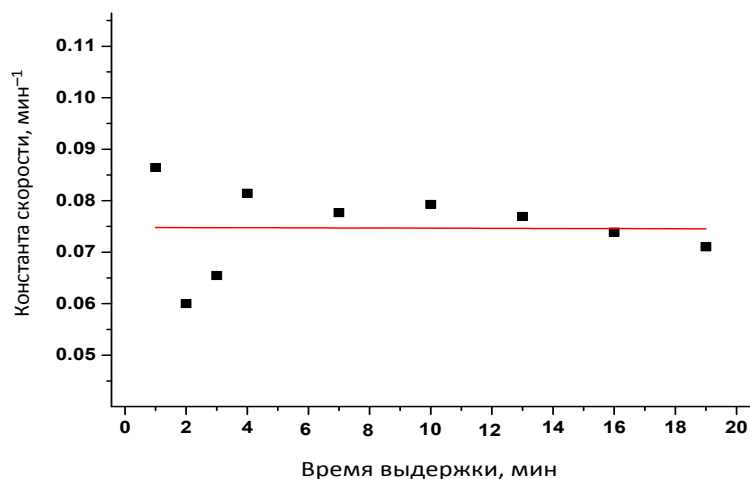


Рис. 2. Зависимость константы скорости гомогенного разложения пиролизической смолы от времени выдержки при температуре 400 °С

Fig. 2. Dependence of the rate constant of homogeneous decomposition of pyrolytic resin on the holding time at a temperature of 400 °C

Как следует из результатов линейной аппроксимации значений константы скорости, использование уравнения Авраами–Ерофеева с показателем  $n$ , равным 0,501, привело к практической независимости значений константы скорости от времени выдержки. На это указывает значение коэффициента корреляции  $r$ , близкое к нулю, а также значение статистического параметра  $p \approx 0,02$ . Как известно, последний параметр определяет вероятность отличия коэффициента, стоящего перед аргументом линейной аппроксимации, от нулевого значения. В рассматриваемом случае эта вероятность составляет  $\sim 2\%$ .

Данные табл. 4 показывают, что при термическом разложении пиролизической смолы каждый исследованный образец имеет свой индивидуальный показатель  $n$ . Это означает, что в случае разложения пиролизической смолы не существует такого универсального показателя  $n$ , который позволил бы получить корректные значения константы скорости данного процесса для других образцов и других температур.

Описанная процедура расчета показателя  $n$  позволяет также определить усредненное по всем экспериментальным точкам значение константы скорости. Оно дается первым членом в правой части линейной аппроксимации. Например, в случае гомогенного разложения пиролизической смолы при температуре 400 °С усредненное значение константы скорости, как следует из результатов линейной аппроксимации, составило  $0,0748 \text{ мин}^{-1}$ .

Более точное значение константы скорости можно рассчитать по формуле

$$\bar{k} = \frac{\sum_{i=1}^m k_i}{m}. \quad (9)$$

Здесь  $k_i$  – значение константы скорости в момент времени  $t_i$ , вычисленное по выражению (6);  $m$  – количество экспериментальных точек, шт.

В табл. 5 приведены усредненные значения константы скорости термического разложения пиролизической смолы, которые рассчитаны с использованием формулы (9) и данных табл. 4 на основании экспериментальных значений константы скорости, определенных по формуле (6).

Расчетные значения степени разложения пиролизической смолы (см. рис. 3–5) были определены по выражению

$$\alpha_t = 1 - \exp(-(k \cdot t)^{1/n}), \quad (10)$$

полученному путем преобразования уравнения (5).

На рис. 3–5 для сравнения представлены экспериментальные и расчетные значения степени гомогенного разложения пиролизической смолы.



Таблица 5. Усредненные значения константы скорости термического разложения пиролитической смолы,  $\text{мин}^{-1}$ Table 5. Averaged values of the rate constant of thermal decomposition of pyrolytic resin,  $\text{min}^{-1}$ 

Тип исследования	Температура		
	300 °C	350 °C	400 °C
Гомогенное разложение	0,0185	0,0354	0,0747
Разложение в присутствии образца 1	0,0575	0,0942	0,1583
Разложение в присутствии образца 2	0,0211	0,0522	0,1173
Разложение в присутствии образца 3	0,0356	0,0848	0,1417

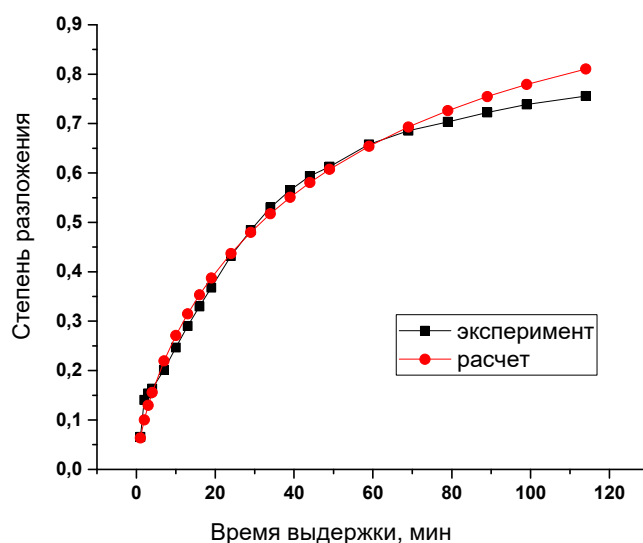


Рис. 3. Сравнение экспериментальных и расчетных значений степени разложения пиролитической смолы в гомогенном процессе при температуре 300 °C

Fig. 3. Comparison of experimental and calculated values of the degree of decomposition of pyrolytic resin in a homogeneous process at a temperature of 300 °C

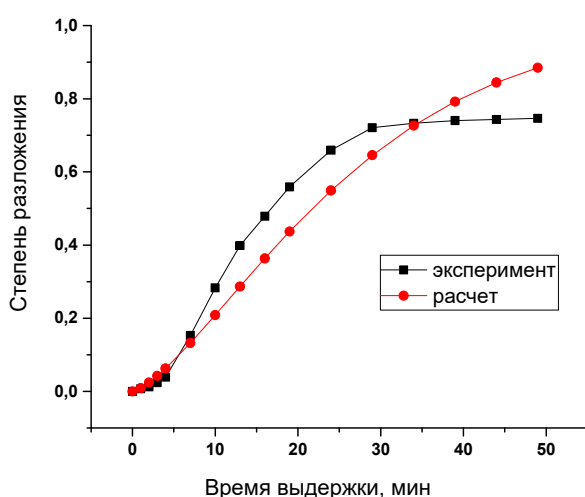


Рис. 4. Сравнение экспериментальных и расчетных значений степени разложения пиролитической смолы в гомогенном процессе при температуре 350 °C

Fig. 4. Comparison of experimental and calculated values of the degree of decomposition of pyrolytic resin in a homogeneous process at a temperature of 350 °C

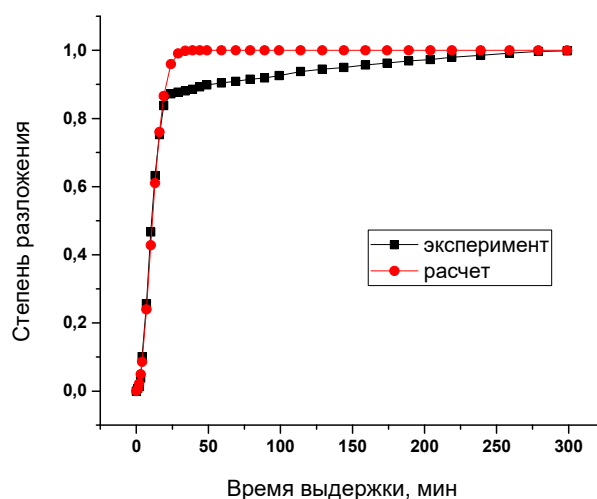


Рис. 5. Сравнение экспериментальных и расчетных значений степени разложения пиролитической смолы в гомогенном процессе при температуре 400 °C

Fig. 5. Comparison of experimental and calculated values of the degree of decomposition of pyrolytic resin in a homogeneous process at a temperature of 400 °C

Выполненные в настоящей работе расчеты показали, что усредненное расхождение в экспериментальных и расчетных значениях степени разложения пиролизической смолы при температуре 300 °С составило < 6 % для интервала времен выдержки до 120 мин включительно.

При расчете данных, представленных на рис. 4, были использованы значение показателя  $n$ , равное 0,715 (см. табл. 4), и усредненное значение константы скорости, равное 0,0354 мин<sup>-1</sup> (см. табл. 5). Усредненное расхождение в экспериментальных и расчетных значениях степени разложения пиролизической смолы составило порядка 16 % для интервала значений степени разложения пиролизической смолы 0,15–0,76.

При определении степени разложения пиролизической смолы в гомогенном процессе при температуре 400 °С (см. рис. 5) были использованы значение показателя  $n$ , равное 0,501 (см. табл. 4), и усредненное значение константы скорости, равное 0,0747 мин<sup>-1</sup> (см. табл. 5). Усредненное расхождение в экспериментальных и расчетных значениях степени разложения пиролизической смолы составило порядка 6,7 % для интервала значений степени разложения пиролизической смолы 0,1–1,0.

Обсуждаемое сравнение экспериментальных и расчетных степеней разложения пиролизической смолы указывает на то, что кинетика термического разложения пиролизической смолы в изученной области температур определяется уравнением Авраами–Ерофеева.

Как известно [22, 23], уравнение Авраами–Ерофеева описывает кинетику термического разложения вещества, лимитирующей стадией которого является зародышеобразование. Это позволяет предположить, что зародышеобразование выступает лимитирующей стадией разложения и древесной пиролизической смолы в изученных в настоящей работе условиях.

На рис. 6 представлена Аррениусовская зависимость констант скорости гомогенного разложения пиролизической смолы (*a*) и разложения в присутствии образцов 1–3 (*b–d*), определенные на основании данных, представленных в табл. 5.

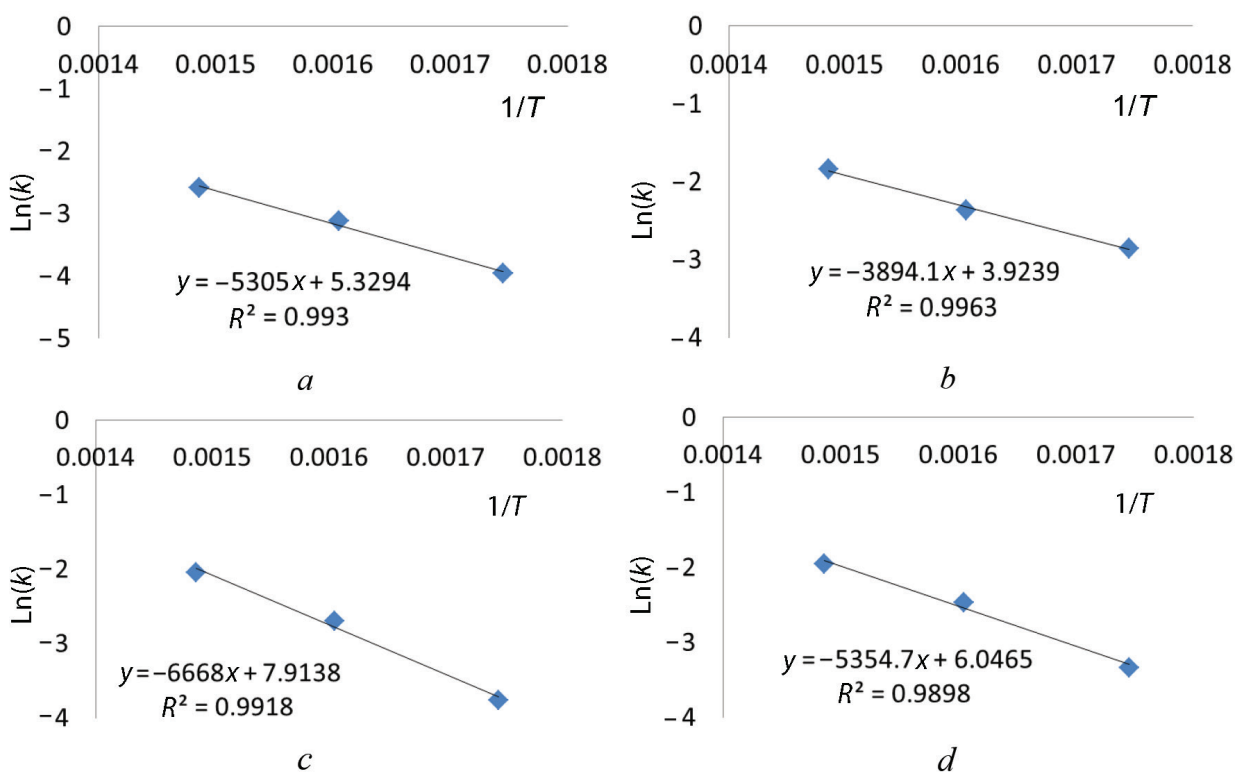


Рис. 6. Аррениусовские параметры константы скорости гомогенного разложения пиролизической смолы (*a*) и разложения в присутствии образцов 1 (*b*), 2 (*c*), 3 (*d*)

Fig. 6. Arrhenius parameters of the rate constants of homogeneous decomposition of pyrolytic resin (*a*) and decomposition in the presence of samples 1 (*b*), 2 (*c*), 3 (*d*)

Аппроксимация данных, представленных на рис. 6, приводит к следующим результатам: при гомогенном процессе разложения

$$\ln(k) = - (5360,7/T) + 5,3333, R^2 = 0,9925;$$

в присутствии образца 1

$$\ln(k) = - (3894,3/T) + 3,9241, R^2 = 0,9963;$$

в присутствии образца 2

$$\ln(k) = - (6611,0/T) + 7,6728, R^2 = 0,9998;$$

в присутствии образца 3

$$\ln(k) = - (5352,0/T) + 6,0422, R^2 = 0,9899.$$

Здесь  $R^2$  – коэффициент детерминации Пирсона.

Умножение первого члена правой части линейной аппроксимации на значение универсальной газовой постоянной (8,314 Дж/(моль · К)) дает значение энергии активации реакции гомогенного разложения пиролизической смолы  $E = 44,1$  кДж/моль. Второй член аппроксимации определяет значение предэкспоненциального фактора. Для гомогенного процесса он равен  $2,06 \cdot 10^2$  мин<sup>-1</sup>.

В соответствии с этими величинами Аррениусовское выражение для константы скорости разложения пиролизической смолы запишется в виде:

при гомогенном процессе разложения:  $k = 2,06 \cdot 10^2 \cdot \exp(-44100/T)$ ;

в присутствии образца 1:  $k = 5,06 \cdot 10^1 \cdot \exp(-32400/T)$ ;

в присутствии образца 2:  $k = 2,73 \cdot 10^3 \cdot \exp(-55400/T)$ ;

в присутствии образца 3:  $k = 4,22 \cdot 10^2 \cdot \exp(-44500/T)$ .

Из приведенных уравнений видно, что энергия активации термokatалитического разложения пиролизной смолы в присутствии образца 1 на 11,7 кДж/моль ниже, чем при гомогенном разложении смолы, что указывает на каталитические свойства образца. Также каталитические свойства данного образца подтверждаются тем, что константа скорости разложения смолы в его присутствии в среднем в 2,5 раза больше, чем при гомогенном процессе (см. табл. 5), и элементный состав образца после обработки практически не меняется (см. табл. 1 и 2).

По данным табл. 5 константа скорости разложения смолы в присутствии образца 2 примерно в 1,3 раза превышает константу скорости гомогенного процесса, что могло бы указывать на каталитические свойства этого образца. Однако энергия активации разложения смолы в присутствии образца 2 на 11,3 кДж/моль выше, чем в случае гомогенного процесса. Данный факт указывает на отсутствие каталитических свойств у образца 2. Увеличение константы скорости может быть объяснено возникновением агломератов порошка, в порах которых находится смола, в связи с чем в процессе термoлиза увеличивается поверхность реакции, что повышает значение предэкспоненты в выражении константы скорости. Об этом свидетельствует то, что образец 1 после обработки представляет собой мелкодисперсный материал, в то время как образцы 2 и 3 – скопление агломератов.

Согласно установленным данным, энергия активации разложения пиролизной смолы в присутствии образца 3 практически не отличается от энергии активации гомогенного процесса разложения (ниже на 0,4 кДж/моль). Однако константа скорости разложения пиролизической смолы в присутствии образца 3 оказывается примерно в 2 раза выше, нежели константа скорости гомогенного процесса. Это различие также можно объяснить формированием агломератов, в результате чего повышается площадь поверхности, на которой происходит разложение пиролизической смолы. Также в отношении образца 3 следует отметить значительное изменение его элементного состава в процессе разложения смолы в его присутствии (см. табл. 1 и 2). Данное обстоятельство существенно усложняет выявление каталитических свойств данного образца.

**Заключение.** В результате экспериментального исследования термического разложения пиролизической смолы, выполненного в изотермических условиях при температурах 300, 350 и 400 °С, установлено, что кинетику этого процесса можно описать с помощью уравнения Авраами–Ерофеева с переменным показателем  $n$ . Анализ полученных данных показал, что область изменения

этого показателя включает величины от 0,415 до 1,238. Среднее значение показателя  $n$ , рассчитанное по всем вариантам исследования, составило 0,694 (95 % ДИ от 0,605 до 0,783), а медианное значение – 0,639. Как известно, уравнение Авраами–Ерофеева описывает кинетику термического разложения вещества в конденсируемом состоянии, определяемую процессом зародышеобразования. Это позволяет предположить, что в случае термического разложения пиролитической смолы в интервале температур 300–400 °С данный процесс является лимитирующей стадией суммарного процесса.

Обнаружено, что скорость разложения пиролитической смолы возрастает в случае внесения в реакционную зону частиц никельсодержащих соединений системы Ni–Fe–Mo. Однако только в отношении образца 1 можно с большой уверенностью утверждать, что это результат каталитического влияния никелевого катализатора, так как в присутствии данного образца снижается энергия активации реакции термического разложения смолы, а также данный образец практически не претерпевает химических превращений (в отличие от образцов 2 и 3).

Следует указать на то, что все полученные в настоящей работе результаты имеют определенное ограничение, обусловленное самим методом экспериментального исследования, которое было выполнено для смеси пиролитической смолы с изучаемыми веществами. Такой подход был обусловлен несколькими причинами. Во-первых, необходимостью отыскания доступных и дешевых материалов, которые оказывали бы положительное влияние на процесс термического разложения пиролитической смолы, с целью более детального изучения этих материалов в дальнейшем. Во-вторых, возможностями имеющейся экспериментальной базы, позволившей провести исследование в изотермических условиях только для пиролитической смолы, находящейся в жидком состоянии.

Отмеченные особенности работы не позволили найти ответ на ряд очень важных вопросов. В частности, какова область протекания процесса разложения пиролитической смолы в условиях выполненных экспериментов. Неясно, протекает ли это разложение в жидкой фазе или в газовой; какую роль играет кислород, присутствующий в реакционной зоне; как меняется вклад отдельных компонентов в суммарное разложение пиролитической смолы с изменением температуры. Для того чтобы ответить на эти вопросы, необходимо провести детальное исследование термического разложения отдельных компонентов пиролитической смолы, механизмы разложения которых в настоящее время изучены недостаточно, в присутствии различных катализаторов.

Данное обстоятельство и является самой серьезной причиной того, что результаты, установленные в настоящей работе, имеют ограниченное значение и, скорее, указывают на возможные материалы, использование которых позволило бы решить проблемы, связанные с термокаталитическим разложением пиролитической смолы с затратами, обоснованными при проведении процесса термохимической конверсии биомассы и отходов биологического происхождения.

### Список использованных источников

1. Fortov, V. E. The current status of the development of renewable energy sources worldwide and in Russia / V. E. Fortov, O. S. Popel' // *Therm. Eng.* – 2014. – Vol. 61, № 6. – P. 389–398. <https://doi.org/10.1134/S0040601514060020>
2. *Coal and Biomass Gasification. Recent Advances and Future Challenges* / eds.: S. De [et al.]. – Springer Nature, Singapore Pte Ltd., 2018. – 521 p. <https://doi.org/10.1007/978-981-10-7335-9>
3. Афанасьева, О. В. Оценка эффективности мини-ТЭС, работающих на твердом топливе / О. В. Афанасьева, Г. Р. Мингалеева // *Химия твердого топлива*. – 2009. – № 1. – С. 64–69.
4. Доброго, К. В. Макрокинетические модели термического разложения доломита для расчета сорбционных систем газогенераторов / К. В. Доброго // *Энергетика. Изв. высш. учеб. заведений и энергет. об-ний СНГ*. – 2015. – № 5. – С. 51–59.
5. Guoqing, Guan. Heterogeneous Catalysts from Natural Sources for Tar Removal: A Mini Review / Guoqing Guan, Xiaogang Hao, Abuliti Abudula // *J. Adv. Catal. Sci. Technol.* – 2014. – Vol. 1, № 1. – P. 20–28. <http://doi.org/10.15379/2408-9834.2014.01.01.4>
6. Sutton, D. Review of literature on catalysts for biomass gasification / D. Sutton, B. Kelleher, J. R. H. Ross // *Fuel Process. Technol.* – 2001. – Vol. 73, № 3. – P. 155–173. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(01\)00208-9](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(01)00208-9)
7. Characterization and treatment of tars and biomass gasifiers / E. G. Baker [et al.] // *AIChE 1988: Summer National Meeting, Denver, Colorado. August 21–24, 1988.* – Denver, 1988. – P. 1–11.

8. Sutton, D. Review of Literature on Catalysts for Biomass Gasification / D. Sutton, B. Kelleher, J. R. H. Ross // *Fuel Process. Technol.* – 2001. – Vol. 73, № 3. – P. 155–173. [http://doi.org/10.1016/S0378-3820\(01\)00208-9](http://doi.org/10.1016/S0378-3820(01)00208-9)
9. Dayton, D. A Review of the Literature on Catalytic Biomass Tar Destruction. Milestone Completion Report [Electronic resource]: NREL/TP-510-32815 / D. Dayton. – National Renewable Energy Laboratory, 2002. – Mode of access: <https://www.nrel.gov/docs/fy03osti/32815.pdf>. – Date of access: 20.07.2022.
10. El-Rub, Z. A. Review of Catalysts for Tar Elimination in Biomass Gasification / Z. A. El-Rub, E. A. Bramer, G. Brem // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2004. – Vol. 43, № 22. – P. 6911–6919. <https://doi.org/10.1021/ie0498403>
11. Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук: хроника, 1958–2000 гг. / отв. ред. П. А. Буянов. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. – 353 с.
12. Commercial Steam Reforming Catalysts To Improve Biomass Gasification with Steam–Oxygen Mixtures. 2. Catalytic Tar Removal / M. P. Azner [et al.] // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1998. – Vol. 37, № 7. – P. 2668–2680. <https://doi.org/10.1021/ie9706727>
13. Milne, T. A. Biomass Gasifier “Tars”: Their Nature, Formation and Conversion [Electronic resource]: NREL/TP-570-25357 / T. A. Milne, N. Abatzoglou, R. J. Evans. – National Renewable Energy Laboratory, 1998. – Mode of access: <https://www.nrel.gov/docs/fy99osti/25357.pdf>. – Date of access: 20.07.2022.
14. Catalytic Cracking of Tars Derived from Rice Hull Gasification over Goethite and Palygorskite / Haibo Liu [et al.] // *Appl. Clay Sci.* – 2012. – Vol. 70. – P. 51–57. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.09.006>
15. Kissinger, H. E. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis / H. E. Kissinger // *Anal. Chem.* – 1957. – Vol. 29, № 11. – P. 1702–1706. <https://doi.org/10.1021/ac60131a045>
16. Akahira, T. Transactions of Joint Convention of Four Electrical Institutes: Paper No. 246, 1969 Research Report, Chiba Institute of Technology / T. Akahira, T. Sunose // *Sci. Technol.* – 1971. – Vol. 16. – P. 22–31.
17. Friedman, H. Kinetics of Thermal Degradation of Char-Forming Plastics From Thermogravimetry. Application to Phenolic Plastic / H. Friedman // *J. Polym. Sci. Part C: Polymer Symposia.* – 1964. – Vol. 6, № 1. – P. 183–195. <http://doi.org/10.1002/polc.5070060121>
18. Flynn, J. H. A Quick, Direct Method for the Determination of Activation Energy from Thermogravimetric Data / J. H. Flynn, L. A. Wall // *Polym. Lett.* – 1966. – Vol. 4. – P. 323–328. <http://doi.org/10.1002/pol.1966.110040504>
19. Ozawa, T. A new method of analyzing thermogravimetric data / T. Ozawa // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1965. – Vol. 38, № 11. – P. 186–189. <http://doi.org/10.1246/bcsj.38.1881>
20. Coats, A. W. Kinetics Parameters from Thermogravimetric Data / A. W. Coats, J. P. Redfern // *Nature.* – 1964. – Vol. 201. – P. 68–69. <https://doi.org/10.1038/201068a0>
21. Criado, J. V. Kinetic analysis of DTA data from master curves / J. V. Criado // *Thermochim. Acta.* – 1978. – Vol. 24, № 1. – P. 186–189. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(78\)85151-x](https://doi.org/10.1016/0040-6031(78)85151-x)
22. Vyazovkin, S. Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data / S. Vyazovkin, C. A. Wight // *Thermochim. Acta.* – 1999. – Vol. 340–341. – P. 53–68. <https://doi.org/10.1016/S0040-6031%2899%2900253-1>
23. Han, Yunging. Theoretical Study of Thermal Analysis Kinetics [Electronic resource]: Thesis and Dissertations – Mechanical Engineering. – Lexington, University of Kentucky, 2014. – Mode of access: [https://uknowledge.uky.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1036&context=me\\_etds](https://uknowledge.uky.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1036&context=me_etds). – Date of access: 20.07.2022.

## References

1. Fortov V. E., Popel' O. S. The Current Status of the Development of Renewable Energy Sources Worldwide and in Russia. *Thermal Engineering*, 2014, vol. 61, no. 6, pp. 389–398. <https://doi.org/10.1134/S0040601514060020>
2. De S., Agarwal A. K., Moholkar V. S., Bhaskar T. (eds.). *Coal and Biomass Gasification. Recent Advances and Future Challenges*. Springer Nature, Singapore Pte Ltd., 2018. 521 p. <https://doi.org/10.1007/978-981-10-7335-9>
3. Afanas'eva O. V., Mingaleeva G. R. Exergy efficiency of small coal-fired power plants as a criterion of their wide applicability. *Solid Fuel Chemistry*, 2009, vol. 43, no. 1, pp. 55–59. <https://doi.org/10.3103/S0361521909010121>
4. Dobrego K. V. Dolomite Thermal-Decomposition Macrokinetic Models for Evaluation of the Gasgenerators Sorbent Systems. *Energetika. Proceedings of CIS Higher Education Institutions and Power Engineering Associations*, 2015, no. 5, pp. 51–59 (in Russian).
5. Guoqing Guan, Xiaogang Hao, Abuliti Abudula. Heterogeneous Catalysts from Natural Sources for Tar Removal: A Mini Review. *Journal of Advanced Catalysis Science and Technology*, 2014, vol. 1, no. 1, pp. 20–28. <http://doi.org/10.15379/2408-9834.2014.01.01.4>
6. Sutton D., Kelleher B., Ross J. R. H. Review of literature on catalysts for biomass gasification. *Fuel Processing Technology*, 2001, vol. 73, no. 3, pp. 155–173. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(01\)00208-9](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(01)00208-9)
7. Baker E. G., Brown M. D., Elliott D. C., Mudge L. K. Characterization and Treatment of Tars from Biomass Gasifiers. *AICHE 1988: Summer National Meeting, Denver, Colorado. August 21–24, 1988*. Denver, 1988, pp. 1–11.
8. Sutton D., Kelleher B., Ross J. R. H. Review of Literature on Catalysts for Biomass Gasification. *Fuel Processing Technology*, 2001, vol. 73, no. 3, pp. 155–173. [http://doi.org/10.1016/S0378-3820\(01\)00208-9](http://doi.org/10.1016/S0378-3820(01)00208-9)
9. Dayton D. *A Review of the Literature on Catalytic Biomass Tar Destruction. Milestone Completion Report. NREL/TP-510-32815*. National Renewable Energy Laboratory, 2002. Available at: <https://www.nrel.gov/docs/fy03osti/32815.pdf> (accessed 20 July 2022).
10. El-Rub Z. A., Bramer E. A., Brem G. Review of Catalysts for Tar Elimination in Biomass Gasification. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2004, vol. 43, no. 22, pp. 6911–6919. <https://doi.org/10.1021/ie0498403>



11. Buyanov R. A. (ed.). *Institute of Catalysis G.K. Borekov of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences: Chronicle, 1958–2000*. Novosibirsk, Publishing House of the Siberian Branch of RAS, 2005. 353 p. (in Russian).
12. Azner, M. P., Caballero M. F., Gil J., Martin J. A. Commercial Steam Reforming Catalysts To Improve Biomass Gasification with Steam–Oxygen Mixtures. 2. Catalytic Tar Removal. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1998, vol. 37, no. 7, pp. 2668–2680. <https://doi.org/10.1021/ie9706727>
13. Milne T. A., Abatzoglou N., Evans R. J. *Biomass Gasifier “Tars”: Their Nature, Formation and Conversion. NREL/TP-570-25357*. National Renewable Energy Laboratory, 1998. Available at: <https://www.nrel.gov/docs/fy99osti/25357.pdf> (accessed 20 July 2022).
14. Haibo Liu, Tianhu Chen, Donguin Change, Chen Dong, He Hongping, Frost R. Catalytic Cracking of Tars Derived from Rice Hull Gasification over Goethite and Palygorskite. *Applied Clay Science*, 2012, vol. 70, pp. 51–57. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.09.006>
15. Kissinger H. E. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. *Analytical Chemistry*, 1957, vol. 29, no. 11, pp. 1702–1706. <https://doi.org/10.1021/ac60131a045>
16. Akahira T., Sunose T. Transactions of Joint Convention of Four Electrical Institutes. Paper No. 246, 1969 Research Report Chiba Institute of Technology. *Science Technology*, 1971, vol. 16, pp. 22–31.
17. Friedman H. Kinetics of Thermal Degradation of Char-Forming Plastics From Thermogravimetry. Application to Phenolic Plastic. *Journal of Polymer Science. Part C: Polymer Symposia*, 1964, vol. 6, no. 1, pp. 183–195. <http://doi.org/10.1002/polc.5070060121>
18. Flynn J. H., Wall L. A. A Quick, Direct Method for the Determination of Activation Energy from Thermogravimetric Data. *Polymer Letters*, 1966, vol. 4, pp. 323–328. <http://doi.org/10.1002/pol.1966.110040504>
19. Ozava T. A new method of analyzing thermogravimetric data. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1965, vol. 38, no. 11, pp. 186–189. <http://doi.org/10.1246/bcsj.38.1881>
20. Coats A. W., Redfern J. P. Kinetics Parameters from Thermogravimetric Data. *Nature*, 1964, vol. 201, pp. 68–69. <https://doi.org/10.1038/201068a0>
21. Criado J. V. Kinetic analysis of DTA data from master curves. *Thermochimica Acta*, 1978, vol. 24, no. 1, pp. 186–189. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(78\)85151-x](https://doi.org/10.1016/0040-6031(78)85151-x)
22. Vyazovkin S., Wight C. A. Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data. *Thermochimica Acta*, 1999, vol. 340–341, pp. 53–68. <https://doi.org/10.1016/S0040-6031%2899%2900253-1>
23. Han Yunging. *Theoretical Study of Thermal Analysis Kinetics: Thesis and Dissertations – Mechanical Engineering*. Lexington, University of Kentucky, 2014. Available at: [https://uknowledge.uky.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1036&context=me\\_etds](https://uknowledge.uky.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1036&context=me_etds) (accessed 20 July 2022).