

УДК 662.7:662.749.33

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ГИДРОКРЕКИНГ –С–О-МОСТИКОВЫХ СВЯЗЕЙ НА КАТАЛИЗАТОРЕ $\text{Mg}_2\text{Si}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

© 2022 г. Жуйю Ванг¹, Бинган Сунь², Цзялян Чжу², Син Фань^{2,*}

¹ Институт низкоуглеродной энергетики, Китайский горно-технологический университет,
Сюйчжоу, 221006 Цзянсу, Китай

² Главная лаборатория по переработке и эффективному использованию угля, Министерство образования,
Китайский горно-технологический университет, Сюйчжоу, 221116 Цзянсу, Китай

*e-mail: fanxing@cumt.edu.cn

Поступила в редакцию 15.01.2021 г.

После доработки 22.09.2021 г.

Принята к публикации 13.10.2021 г.

Методом золь-гель-синтеза получен носитель нано $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Нанесением на носитель Mg_2Si приготовлен катализатор $\text{Mg}_2\text{Si}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, который охарактеризован методами рентгеновской дифракции, адсорбции-десорбции N_2 , сканирующей электронной микроскопии и программированной десорбции CO_2 . Изучена каталитическая активность $\text{Mg}_2\text{Si}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в реакции гидрокрекинга 1-метоксинафталина (1-MON) и дибензилового эфира (BE), моделирующих эфирные мостиковые связи в буром угле. Установлено равномерное распределение Mg_2Si на поверхности и в порах $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ носителя. Катализатор $\text{Mg}_2\text{Si}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ имел высокую удельную поверхность, развитую мезопористость, проявлял сильные основные свойства и высокую каталитическую активность и селективность при гидрокрекинге 1-метоксинафталина (1-MON) и дибензилового эфира (BE) вследствие синергетического взаимодействия компонентов Mg_2Si и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. При начальном давлении водорода 3 МПа и времени реакции 60 мин величины конверсии 1-MON и BE достигали 100% при температурах, соответственно, 225 и 175°C. Селективность по нафталину и толуолу составляла почти 100%, продукты гидрирования присутствовали в следовых количествах. После 4-кратного цикла испытаний конверсия BE на катализаторе $\text{Mg}_2\text{Si}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ снижалась до 50%.

Ключевые слова: *прямое ожижение угля, твердый суперосновный катализатор, каталитический гидрокрекинг, модельные соединения бурого угля, –С–О-мостиковые связи*

DOI: 10.31857/S0023117722010091

1. ВВЕДЕНИЕ

Прямое ожижение угля (DCL) – перспективный процесс для производства экологически безопасного жидкого топлива и химических веществ с высокой добавленной стоимостью [1, 2]. В Китае на бурый уголь приходится более 13% угольных ресурсов, он считается подходящим сырьем для процесса ожижения. В связи с уменьшением запасов ископаемых топлив и ростом спроса на энергию создание новых более эффективных процессов ожижения бурого угля привлекает большое внимание исследователей [3].

Катализаторы играют важную роль в DCL, они увеличивают скорость реакции гидрирования, изменяя путь расщепления молекулы водорода и снижая энергию активации реакций с его участием [4–6]. Широко изучены свойства катализаторов на основе Fe, Ni, Mo, Co, других металлов, а также кислотных катализаторов SnCl_2 и ZnCl_2 . В

основном исследования были направлены на увеличение дисперсности предшественников катализаторов [7–9], ингибирование агломерации активной фазы [10, 11] и установление синергетических эффектов полиметаллических/неметаллических катализаторов [12, 13]. Однако невысокая активность катализаторов, трудности их рецикла, а также высокая коррозионная активность ограничивают возможности их промышленного применения.

Органическая масса бурого угля содержит большое количество кислородсодержащих групп, значительная их часть представлена мостиковыми –С–О-связями между различными углеводородными фрагментами [14]. Эффективное расщепление этих мостиков является важным этапом превращения бурого угля в жидкие вещества. Было доказано, что щелочи, используемые в качестве катализатора в процессе DCL, проявляют

высокую активность при расщеплении эфирных и сложноэфирных связей в макромолекулярной структуре бурого угля [15, 16], что в результате способствует увеличению выхода растворимых веществ [17–19]. В работе [20] бурый уголь *Xilin-haote* подвергали сверхкритическому метанолизу в присутствии щелочи в качестве катализатора, полученные растворимые продукты анализировали методом ГХ/МС. Результаты показали, что в условиях сверхкритического метанолиза происходит разрыв мостиковых эфирных связей, что приводит к увеличению растворимости в органическом растворителе. Авторы работы [21] изучали сверхкритический метанолиз бурого угля месторождения Шенгли в присутствии NaOH. Было показано, что величина конверсии и выход продуктов зависят от массового соотношения NaOH и угля. При температуре 300°C конверсия угля и выход продуктов достигали максимума при равном массовом соотношении NaOH и угля. Применение твердого CaO в качестве основного катализатора позволяло уменьшить давление водорода в реакторе и увеличить содержание растворимых веществ в продукте DCL [22, 23].

Твердые суперосновные катализаторы, к которым относят вещества с основностью (H) ≥ 26.0 проявляют высокую каталитическую активность в реакциях изомеризации, трансэтерификации, присоединения олефинов по Михаэлю, дегидрогенизации и конденсации спиртов [24]. По сравнению с жидкими твердые супероснования экологически безопасны и легко отделяются от продуктов реакции. Вследствие этого твердые гетерогенные основные катализаторы имеют хорошие перспективы применения. Силицид магния Mg_2Si , являясь основанием Льюиса, может активировать молекулярный водород с образованием подвижного гидрид-иона H^- , способного расщеплять –С–О– мостиковые связи [25]. Было доказано [26], что бифункциональный катализатор $Ni-Mg_2Si/\gamma-Al_2O_3$ проявляет высокую активность в гидрокрекинге и гидрировании экстракта и экстракционного остатка из бурого угля *Yingge-majianfeng*.

В настоящей работе методом золь-гель-синтеза получен наноноситель $\gamma-Al_2O_3$. Пропиткой носителя приготовлен катализатор $Mg_2Si/\gamma-Al_2O_3$. Каталитические свойства приготовленного катализатора изучены в реакции гидрогенизационного расщепления –С–О–связей в дибензиловом эфире (BE) и в 1-метоксинафталине (1-MON), которые моделировали мостиковые связи в структуре органической массы бурого угля. Рассмотрены возможные маршруты реакции расщепления связей в 1-MON и BE.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Материалы. Изопропилат алюминия был приобретен у компании *Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd*, (Шанхай, Китай), силицид магния – у *Jinzhou Haixin Metal Materials Co., Ltd* (Ляонин, Китай), модельные соединения 1-MON и BE – у *Aladdin Industrial Inc.* (Шанхай, Китай). Растворители толуол, изопропиловый спирт, четыреххлористый углерод и циклогексан, используемые в экспериментах, являются коммерчески приобретенными реагентами, перед применением очищены перегонкой с использованием роторного испарителя *Büchi R-210*.

2.2. Приготовление катализатора. Изопропилат алюминия массой 20.4 г растворяли в 200 мл толуола с использованием ультразвукового диспергатора, и полученный раствор обозначили как раствор I; 7.0 мл изопропилового спирта смешивали с 5.4 мл H_2O , и раствор обозначили как раствор II. К раствору II при перемешивании добавляли по каплям раствор I. Реакционную смесь перемешивали в течение 5 ч при 80°C, отфильтровывали, осадок на фильтре высушили в вакууме при 60°C в течение 12 ч, затем прокаливали в муфельной печи при 550°C в течение 3 ч, чтобы получить носитель $\gamma-Al_2O_3$.

Для приготовления катализатора $Mg_2Si/\gamma-Al_2O_3$ в круглодонную колбу добавляли 5.0 г полученного $\gamma-Al_2O_3$, 0.5 г Mg_2Si и 150 мл CCl_4 . Смесь встряхивали в ультразвуковом аппарате в течение 30 мин, затем кипятили с обратным холодильником при 90°C в течение 8 ч. После охлаждения до комнатной температуры, отфильтровывания осадка и сушки при 100°C в течение 4 ч получали катализатор $Mg_2Si/\gamma-Al_2O_3$.

2.3. Характеристика катализатора. Дифрактограммы снимали на дифрактометре *Bruker D8 Advance* с излучением $CuK_\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$ при 30 кВ и 20 мА в диапазоне 2θ от 3° до 80°. Изотермы адсорбции-десорбции N_2 получали с использованием объемного адсорбционного анализатора *BELL Belsorp-Max* при –196°C. Образцы предварительно дегазировали при 200°C в течение 5 ч. Общую удельную поверхность (A_{BET}), удельную поверхность микропор (V_{micr}), распределение мезопор (D_{BJH}) и микропор по размерам (D_{HK}) рассчитывали из изотерм с использованием методов *BET*, *t-plot*, *BJH* и *HK* соответственно.

Морфологию и химический состав катализатора исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (*SEM*) (*FEI, Quanta TM 250*), оборудованного энергодисперсионным спектрометром (*EDS*) (*Bruker, Quantax 400-10*).

Основность катализатора определяли методом термопрограммированной десорбции CO_2 на при-

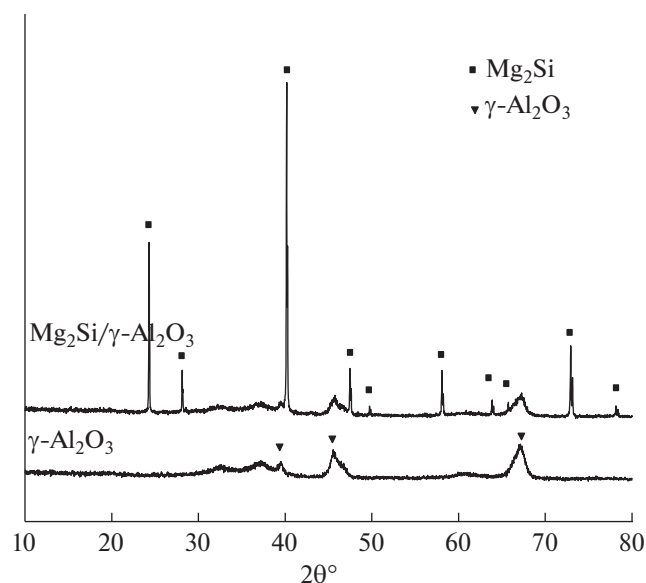


Рис. 1. Рентгенограммы носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и катализатора $\text{Mg}_2\text{Si}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

боре *TP-5080* с детектором по теплопроводности. Образец (навеска 50 мг) предварительно обрабатывали при 400°C в течение 0.5 ч. После охлаждения до 50°C подавали CO_2 в течение 0.5 ч, после чего подавали азот в течение 1 ч для удаления физически адсорбированного CO_2 . Десорбцию CO_2 осуществляли в температурном интервале $50\text{--}900^\circ\text{C}$ в потоке азота (30 мл/мин).

2.4. Каталитическая реакция. В автоклав загрузили 2.0 г ВЕ (или 1.5 г 1-MON), 0.1 г $\text{Mg}_2\text{Si}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и 20 мл циклогексана, после чего сосуд продували водородом и затем повышали давление H_2 (до 1–4 МПа). Автоклав быстро нагревали до требуемой

температуры и выдерживали при этой температуре в течение установленного периода времени. После окончания реакции и охлаждения до комнатной температуры реакционную смесь извлекали из реактора и фильтровали. Фильтрат анализировали на газовом хромато-масс-спектрометре *Agilent 7890/5975* (ГХ/МС), оборудованном капиллярной колонкой ($60\text{ м} \times 0.25\text{ мм} \times 0.25\text{ мкм}$, фаза HP-5MS) и квадрупольным анализатором, работающим в режиме электронного удара (70 эВ). Капиллярную колонку нагревали от 60 до 300°C со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$, затем выдерживали при 300°C в течение 6 мин.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Рентгенофазовый анализ. На рис. 1 показаны дифрактограммы носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и катализатора $\text{Mg}_2\text{Si}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в диапазоне 2θ от 10° до 80° . Пики при 2θ , равном 39.6° , 45.8° , 67.0° , относятся к кубической $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, а пики при 24.2° , 28.1° , 40.2° , 47.5° , 49.7° , 58.0° , 63.8° , 65.7° , 72.9° , 78.0° — к кристаллическим частицам Mg_2Si . Дифракционные пики для Mg_2Si узкие и интенсивные, что подтверждает эффективность нанесения на носитель $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

3.2. Анализ текстурных характеристик. Изотермы адсорбции-десорбции N_2 и распределение пор по размерам для носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и катализатора $\text{Mg}_2\text{Si}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ показаны на рис. 2, а, б. Оба образца, как $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ носитель, так и катализатор $\text{Mg}_2\text{Si}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, показывают типичную изотерму типа IV с петлей гистерезиса H1, которая, согласно классификации *IUPAC*, характерна для капиллярной конденсации в мезопорах. Это указывает на то, что носитель $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и катализатор $\text{Mg}_2\text{Si}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ являются мезопористыми

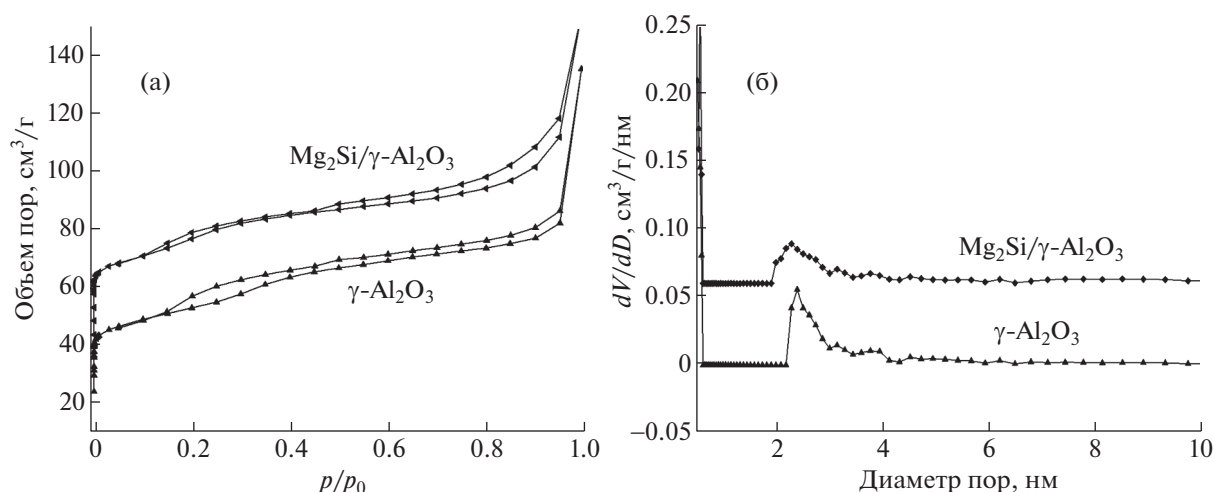


Рис. 2. Изотермы адсорбции-десорбции азота (а) и распределение объема пор по размерам (б) в $\text{Mg}_2\text{Si}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и носителе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Таблица 1. Параметры пористой структуры носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и катализатора $\text{Mg}_2\text{Si}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Образец	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	Диаметр пор, нм
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	350	0.34	4.68
$\text{Mg}_2\text{Si}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	315	0.20	3.38

материалами. Основной объем порового пространства в носителе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и в катализаторе $\text{Mg}_2\text{Si}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ приходится на поры с размерами от 2.0 до 4.0 нм, средний диаметр пор в носителе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ составляет около 2.5 нм – немного больше, чем в катализаторе $\text{Mg}_2\text{Si}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Текстурные характеристики, такие как удельная поверхность, объем пор, средний диаметр пор носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и катализатора $\text{Mg}_2\text{Si}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ приведены в табл. 1. Катализатор $\text{Mg}_2\text{Si}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, в сравнении с носителем, имеет несколько меньшую удельную поверхность, объем пор и диаметр пор, что обусловлено внедрением Mg_2Si : удельная поверхность катализатора после нанесения Mg_2Si уменьшалась от 350 до 315 $\text{м}^2/\text{г}$, объем пор от 0.34 до 0.20 $\text{см}^3/\text{г}$, диаметр пор от 4.68 до 3.38 нм.

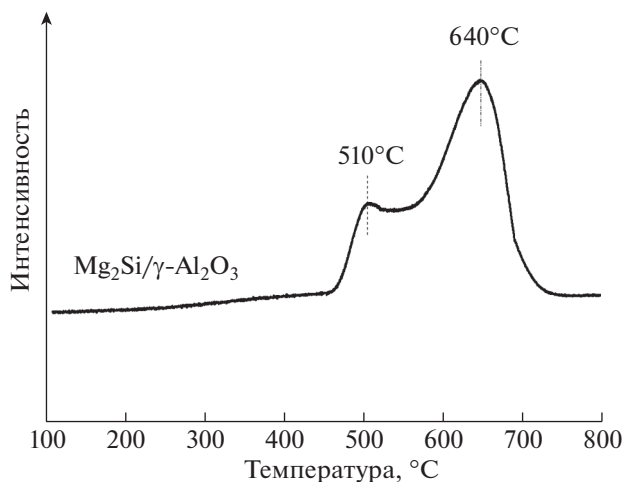
3.3. Термопрограммированная десорбция CO_2 для катализатора $\text{Mg}_2\text{Si}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Основность катализатора $\text{Mg}_2\text{Si}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ изучена по данным термопрограммированной десорбции CO_2 , что показано на рис. 3. Катализатор $\text{Mg}_2\text{Si}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ имеет два десорбционных пика в диапазоне температур от 450 до 750 $^\circ\text{C}$, что указывает на присутствие сильных основных центров. Пики при 510 и 640 $^\circ\text{C}$ можно отнести к десорбции CO_2 с частиц Mg_2Si прочно и слабо связанных с поверхностью $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ соответственно.

3.4. Результаты SEM и EDS. Микрофотографии, полученные на сканирующем электронном микроскопе, для носителя и катализатора $\text{Mg}_2\text{Si}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ показаны на рис. 4. По сравнению с носителем катализатор $\text{Mg}_2\text{Si}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ имеет шероховатую поверхность из-за нанесения силицида магния, который распределен на поверхности и в пустотах $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Это согласуется с данными по распределению пор по размерам (рис. 2, б) и величине удельной поверхности и объема мезопор (табл. 1). В то время как индивидуальный носитель $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ характеризуется наличием мезопор с размерами от 2 до 4 нм, после нанесения Mg_2Si наблюдается существенное уменьшение удельной поверхности, размера пор и объема пор.

По данным энергодисперсионной спектроскопии (EDS), на катализаторе $\text{Mg}_2\text{Si}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ присутствуют углерод, кислород, алюминий, магний и кремний (рис. 5). Углерод можно отнести к

проводящей углеродной пленке в процессе EDS, Al и O принадлежат носителю, а Mg и Si к нанесенному Mg_2Si , примесей других элементов в катализаторе не обнаружено.

3.5. Каталитическая активность. Температура является наиболее важным фактором, определяющим активность катализатора. Было изучено влияние температуры реакции на величину конверсии BE и 1-MON на катализаторе $\text{Mg}_2\text{Si}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Рисунок 6 показывает, что конверсия как BE, так и 1-MON увеличивается с повышением температуры. BE превращался почти полностью при достижении температуры 175 $^\circ\text{C}$. Толуол являлся основным продуктом, его выход составлял почти 200 мол. %, бензиловый спирт обнаруживался на уровне следов. Конверсия 1-MON достигала 100% при температуре 225 $^\circ\text{C}$, выходы нафталина и тетрагидронафталина составляли 99 и 1% соответственно. Таким образом, полученные результаты показывают, что катализатор $\text{Mg}_2\text{Si}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ проявляет высокую эффективность при гидрокрекинге 1-MON и BE, процесс протекает с селективным разрывом С–О-связей в обеих молекулах. Уникальные каталитические свойства обусловлены не только большой удельной поверхностью катализатора, но, возможно, и след-

**Рис. 3.** Кривая ТПД CO_2 для катализатора $\text{Mg}_2\text{Si}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

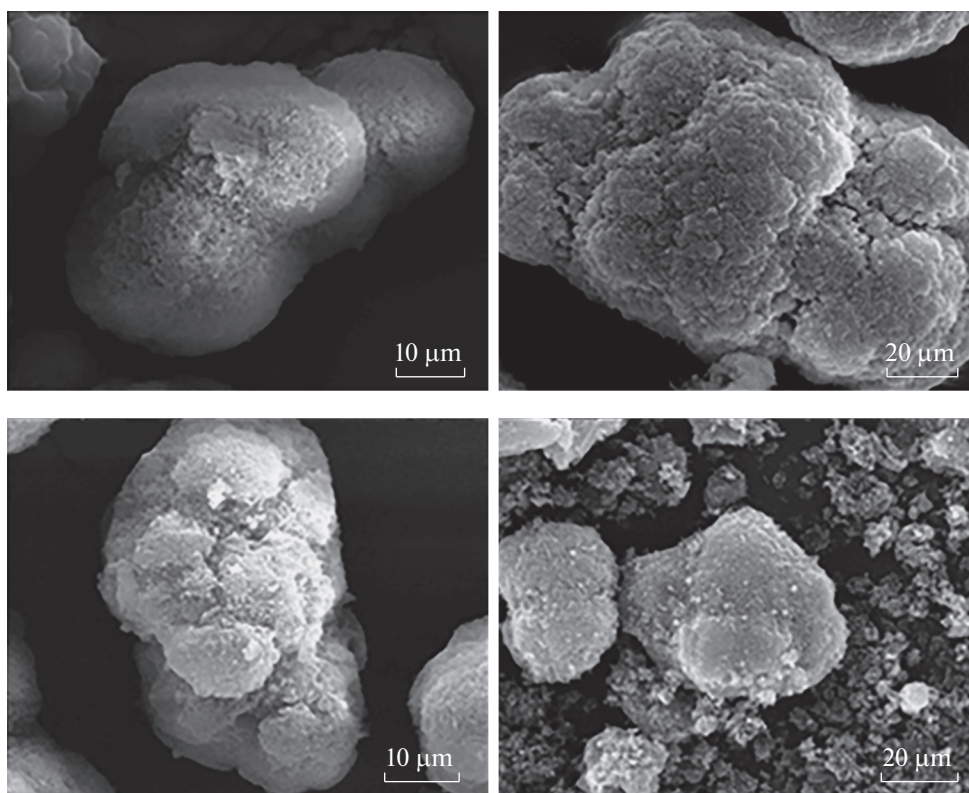


Рис. 4. Микрофотографии γ - Al_2O_3 (вверху) и $\text{Mg}_2\text{Si}/\gamma$ - Al_2O_3 (внизу).

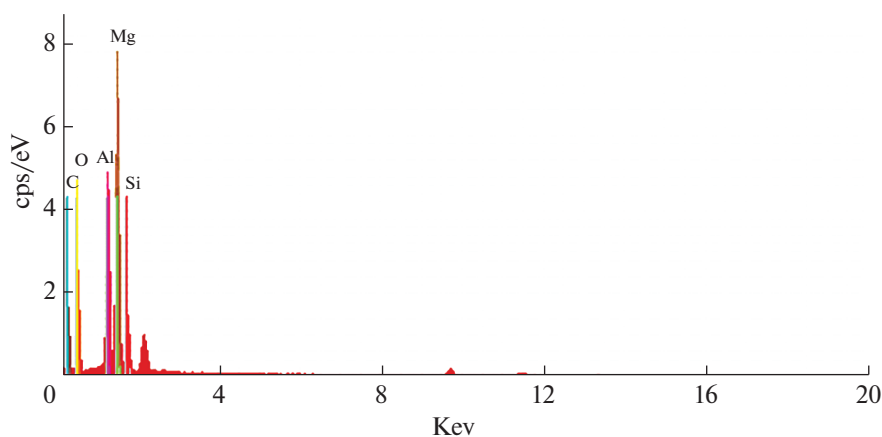


Рис. 5. Спектр EDS катализатора $\text{Mg}_2\text{Si}/\gamma$ - Al_2O_3 .

ствие синергизма взаимодействия частиц Mg_2Si с поверхностными центрами носителя γ - Al_2O_3 .

Как показано на рис. 7, в присутствии сильных основных центров Mg_2Si молекулярный водород может подвергаться гетеролитической диссоциации с образованием активного подвижного гидрид-иона H^- и неподвижного связанного с основным центром иона H^+ [24]. При взаимодействии с молекулой 1-MON гидрид-ион H^- атакует *unco*-

положение нафталинового кольца, последующий разрыв связи $\text{C}-\text{O}$ приводит к образованию нафталина и метанола. В случае ВЕ гидрид-ион H^- атакует *мезо*-положение бензильного атома углерода, при последующем расщеплении связи $\text{C}-\text{O}$ образуются толуол и алколят-анион, который, отрывая H^+ от поверхностного центра катализатора, превращается в нейтральную молекулу бензилового спирта. Последний далее подвергается

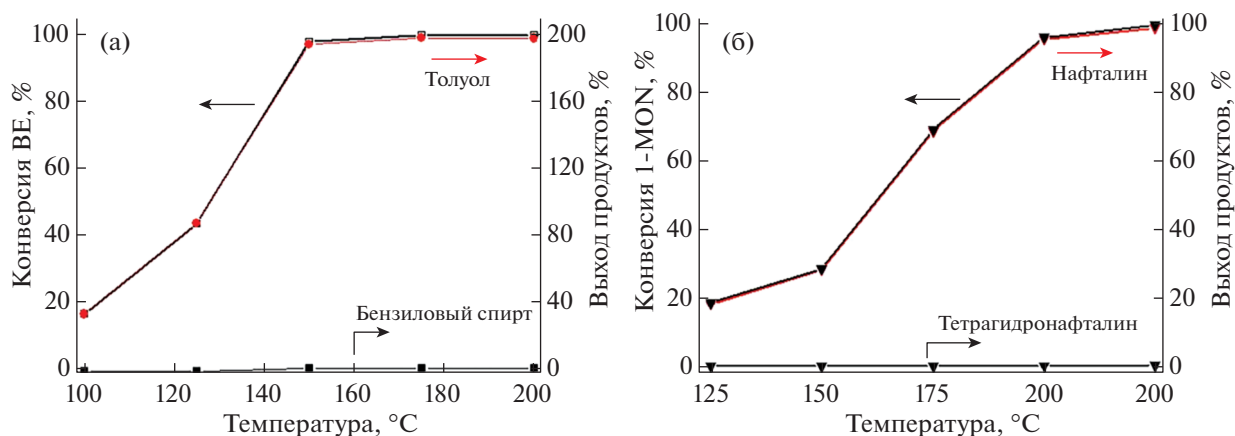


Рис. 6. Влияние температуры реакции гидрокрекинга BE (а) и 1-MON (б) на величину конверсии и выход продуктов на катализаторе $\text{Mg}_2\text{Si}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Катализатор 100 мг, начальное давление водорода 3 МПа, 1 ч.

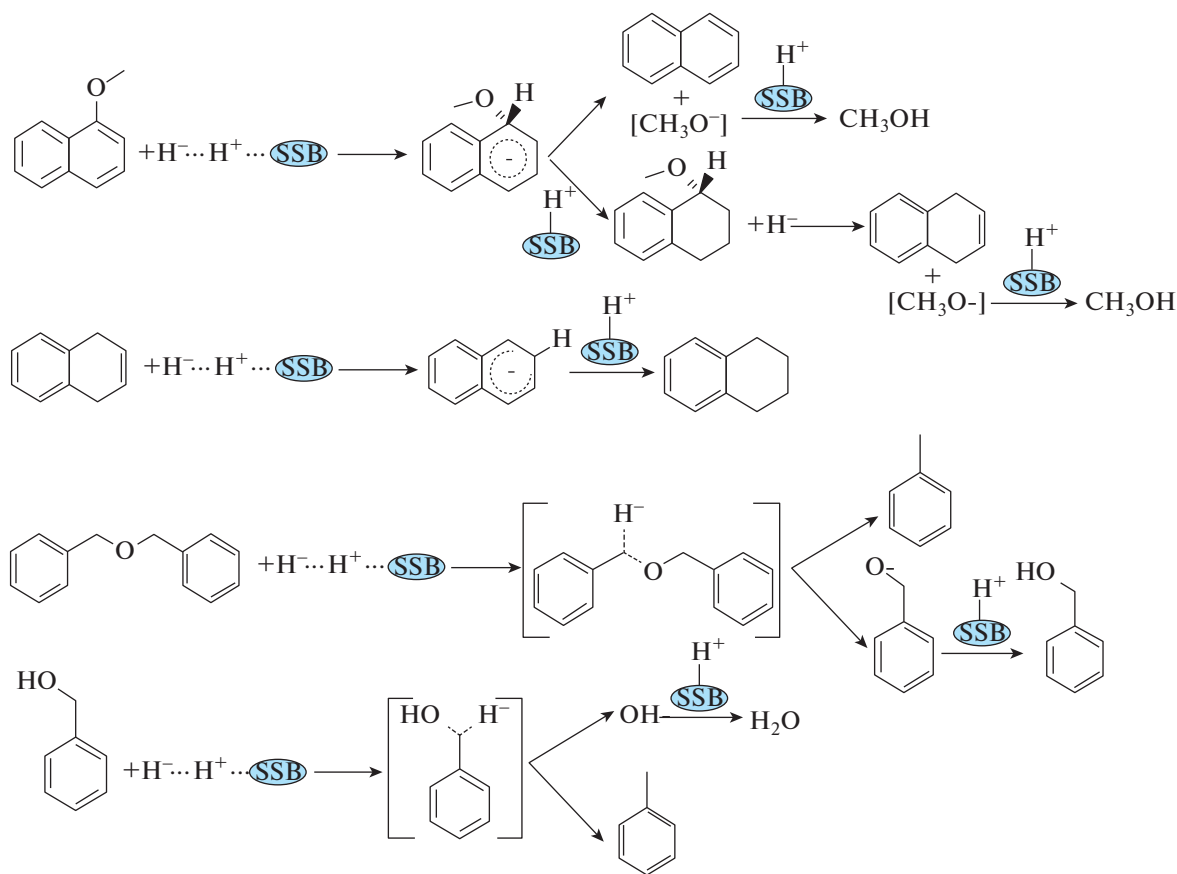


Рис. 7. Схема механизма гидрокрекинга двух соединений, моделирующих кислород-содержащие структурные мостики в буром угле. SSB - катализатор $\text{Mg}_2\text{Si}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

мезо-атаке гидрид-ионом H^- с расщеплением С–О-связи и образованием H_2O и второй молекулы толуола.

На рис. 8 видно, что конверсия BE и выход толуола значительно увеличиваются с повышением начального давления водорода и достигают мак-

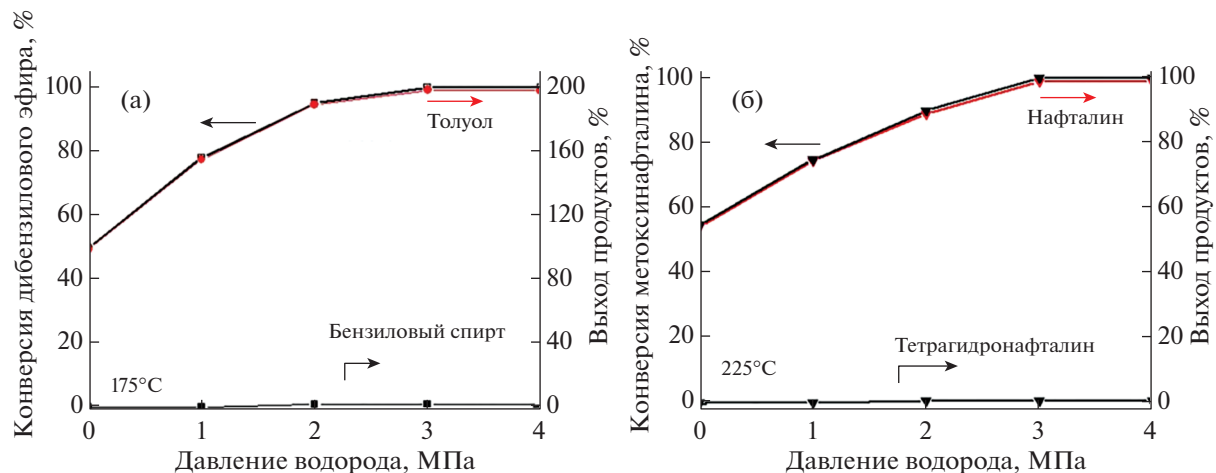


Рис. 8. Влияние начального давления водорода на показатели активности катализатора $\text{Mg}_2\text{Si}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при гидрокрекинге BE (а) и 1-MON (б).

симула при 3 МПа. Выход бензилового спирта остается на низком уровне при изменении давления водорода от 0 до 4 МПа. Аналогичным образом влияло давление водорода на конверсию 1-MON и выход тетрагидронафталина. Эти результаты означают, что повышение давления водорода до 3 МПа значительно ускоряет гидрокрекинг BE до бензилового спирта, а 1-MON до тетрагидронафталина. Обе молекулы полностью превращаются при давлении водорода от 3 до 4 МПа.

Было изучено также влияние времени реакции на превращение BE и 1-MON. Из рис. 9 следует, что величины конверсии BE и 1-MON монотонно увеличивались со временем реакции, через 1 ч достигалось 100%-ное превращение. По полученным результатам определены оптимальные усло-

вия реакции: начальное давление водорода 3 МПа, температура 175°C для BE и 225°C для 1-MON, продолжительность реакции 1 ч.

Суммируя результаты, отметим, что указанные условия гидрокрекинга 1-MON и BE на катализаторе $\text{Mg}_2\text{Si}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ мягче, чем опубликованные в работе [24]. В публикуемой работе использовался свежеприготовленный $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -носитель. Возможно синергетическое взаимодействие нанесенных частиц Mg_2Si с активными центрами $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ носителя способствовало повышению каталитической активности катализатора $\text{Mg}_2\text{Si}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Были проведены опыты по рециклингу катализатора $\text{Mg}_2\text{Si}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, что показано на рис. 10. Конверсия BE уменьшалась с увеличением числа циклов. После четырехкратного каталитического

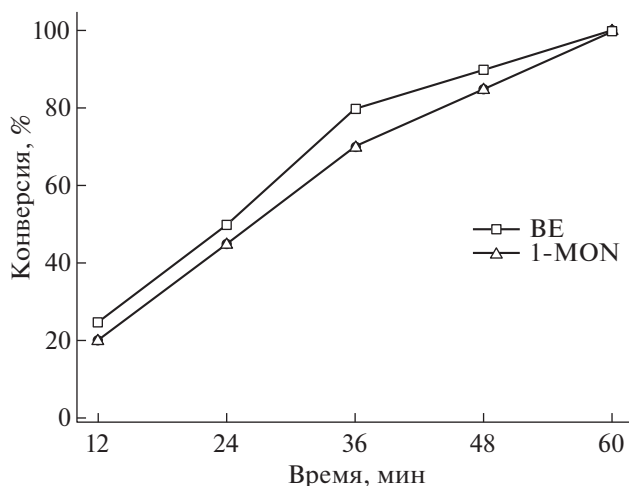


Рис. 9. Влияние продолжительности реакции на конверсию BE и 1-MON.

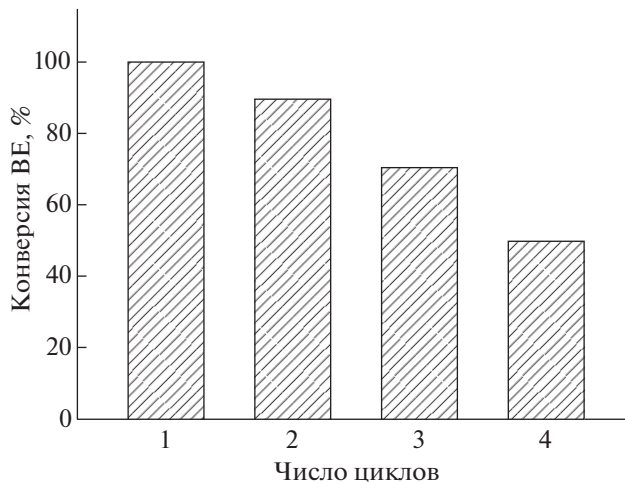


Рис. 10. Влияние числа каталитических циклов реакции на катализаторе $\text{Mg}_2\text{Si}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ на конверсию BE.

рецикла активность катализатора снижалась до 50%, что, очевидно, связано с дезактивацией активных центров Mg_2Si -катализатора.

ВЫВОДЫ

При гидрокрекинге на приготовленном катализаторе $\text{Mg}_2\text{Si}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ достигалось почти 100%-ное превращение ВЕ до толуола (при 175°C) и 1-MON до нафталина (при 225°C), что свидетельствует об уникальной активности и селективности катализатора в отношении расщепления –СО-мостиковых связей в мягких условиях. Описан механизм гидрокрекинга на катализаторе $\text{Mg}_2\text{Si}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, согласно которому катализатор способствует образованию подвижного гидрида иона H^- и его переносу в мезо-положение ВЕ или *unco*-положение 1-MOM. Активность катализатора существенно снижалась после нескольких рециклов, что связано с дезактивацией активных центров Mg_2Si . Катализатор $\text{Mg}_2\text{Si}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ представляет перспективное направление в создании новых эффективных катализаторов для процессов DCL.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа поддержана Национальным фондом естественных наук Китая (грант 21676293) и ключевым проектом совместного фонда Национального фонда естественных наук Китая и правительства Синьцзян-Уйгурского автономного района (грант U1503293).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vasireddy S., Morreale B., Cugini A., Song C.S., and Spivey J.J. // *Energy Environ. Sci.* 2011. V. 4. P. 311.
2. Mochida I., Okuma O., and Yoon S.H. // *Chem. Rev.* 2013. V. 114. P. 1637.
3. Liu Z., Shi S., and Li Y. // *Chem. Eng. Sci.* 2010. V. 65. P. 12.
4. Luo H., Ling K., and Shen J. // *Energ. Source Part A.* 2014. V. 36. P. 949.
5. Priyanto U., Sakanishi K., Okuma O., and Mochida I. // *Fuel Process. Technol.* 2002. V. 79. P. 51.
6. Yue X.M., Wei X.Y., Sun B., Wang Y.H., Zong Z.M., and Liu Z.W. // *Int. J. Min. Sci. Technol.* 2012. V. 22. P. 251.
7. Kaneko T., Tazawa K., Okuyama N., Tamura M., and Shimasaki K. // *Fuel*. 2000. V. 79. P. 263.
8. Li Y.Z., Ma F.Y., Su X.T., Shi L.J., Pan B.B., Sun Z.Q., and Hou Y.L. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. V. 53. P. 6718.
9. Painter P.C., Cetiner R., Pulati N., Sobkowiak M., and Mathews J.P. // *Energy Fuel*. 2010. V. 24. P. 3086.
10. Zhu J.S., Yang J.L., Liu Z.Y., Dadyburjor D.B., Zhong B., and Li B.Q. // *Fuel Process. Technol.* 2001. V. 72. P. 199.
11. Lian Z., Yang J.L., Zhu J.S., Liu Z.Y., Li B.Q., Hu T.D., and Dong B.Z. // *Fuel*. 2002. V. 81. P. 951.
12. Li Y.Z., Ma F.Y., Su X.T., Sun C., Liu J.C., Sun Z.Q., and Hou Y.L. // *Catal. Commun.* 2012. V. 26. P. 231.
13. Trautmann M., Lang S., and Traa Y. // *Fuel*. 2015. V. 151. P. 102.
14. Zhou J., and Chen Y. // *Energ. Source Part A.* 2017. V. 39. P. 706.
15. Yu Y.R., Fan X., Zhao Y.P., Cao J.P., Kang S.G., and Wei X.Y. // *Chin. J. Anal. Chem.* 2017. V. 45. P. 1005.
16. Makabe M., Hirano Y., and Ouchi K. // *Fuel*. 1978. V. 57. P. 289.
17. Wang C.F., Fan X., Zhang F., Wang S.Z., Zhao Y.P., Zhao X.Y., Zhao W., Zhu T.G., Lu J.L., and Wei X.Y. // *RSC Adv.* 2017. V. 7. P. 20677.
18. Makabe M., and Ouchi K. // *Fuel Process. Technol.* 1981. V. 5. P. 129.
19. Chen J.W., Muchmore C.B., Lin T.C., and Tempelmeyer K.E. // *Fuel Process. Technol.* 1985. V. 11. P. 289.
20. Peng Y.L., Li Y., Zhou X., Xie R.L., Ma Y.M., Wei Y.B., and Wei X.Y. // *Coal Engineering.* 2009. V. 2. P. 88.
21. Lei Z.P., Liu M.X., Shui H.F., Wang Z.C., and Wei X.Y. // *Fuel Process. Technol.* 2010. V. 91. P. 783.
22. Lu H.Y., Wei X.Y., Sun B., Peng Y.L., Lv J., Xia T.C., Zong Z.M., Wang S.J., and Xu B. // *J. Wuhan Univ. Technol.* 2010. V. 33. P. 83.
23. Lei Z.P., Liu M.X., Gao L.J., Shui H.F., Wang Z.C., and Ren S.B. // *Energy*. 2011. V. 36. P. 3058.
24. Wei Y.D., Zhang S.G., Li G.S., Yin S.F., and Au C. // *Chinese J. Catal.* 2011. V. 32. P. 891.
25. Li W.T., Wei X.Y., Li X.K., Liu X.X., Li Z.K., and Zong Z.M. // *Fuel*. 2017. V. 200. P. 208.
26. Li X.K., Zong Z.M., Chen Y.F., Yang Z., Liu G.H., Liu F.J., Wei X.Y., Wang B.J., Ma F.Y., and Liu J.M. // *Fuel*. 2019. V. 249. P. 496.