# ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СИНХРОННОГО ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПИРОЛИЗА БИОМАССЫ

## Д.Н. Яшкова, Н.Н. Смирнов, А.В. Кунин

Дарья Николаевна Яшкова (ORCID 0000-0002-6976-5277)

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук (ИХР РАН), ул. Академическая, д. 1, Иваново, Российская Федерация, 153045

E-mail: dasha.nicolaevna@mail.ru

Николай Николаевич Смирнов (ORCID 0000-0002-4774-1362), Алексей Владимирович Кунин (ORCID 0009-0004-1571-1654)

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», Шереметевский пр., 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: nnsmi@mail.ru; kunin\_alexei@mail.ru

С помощью синхронного термического анализа, совмещенного с масс-спектральным анализом газообразных продуктов, исследован процесс пиролиза биомассы с использованием железооксидного катализатора и без него при скорости нагрева 10 град/мин. Разработана методика испытания катализаторов. Использование универсального метода изучения химических процессов, протекающих в различных газовых средах, обеспечивает воспроизводимость и проверяемость результатов испытаний. Практическое применение нашли оксиды железа, такие как магнетит Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. По методу Эльмора путем химического соосаждения из смешанного раствора солей двух- и трехвалентного железа получены наночастицы оксида железа, а также катализатора магнетит/углерод. Использование катализатора повышает степень и скорость окисления биомассы, оказывает существенное влияние на состав образующихся продуктов. Установлено, что при повышении температуры наблюдается окисление углерода до монооксида углерода и восстановление магнетита до металлического железа. Анализ продуктов пиролиза по массовым числам сви*детельствует об увеличении доли легких углеводородов (С1–С4), кислородсодержащих со*единений и снижении длинноцепочечных алканов и кислородсодержащих ароматических соединений. По характеристическим массам и фрагментам ионизации классифицируются индивидуальные соединения. Например, метан CH<sub>4</sub>: m/z 15 (CH<sub>3</sub><sup>+</sup>); 14 (CH<sub>2</sub><sup>+</sup>); этилен C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>: m/z 27 (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>); 26 (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub><sup>+</sup>). Исследование состава газообразных продуктов, массы твердого остатка и тепловых эффектов каталитического процесса является основой для расчета материальных и тепловых балансов основных стадий пиролиза биомассы. Приведен пример обработки данных с использованием формульной и стехиометрической матрицы. На основе стехиометрической матрицы сформирована система независимых реакций. Формулируется функция материального баланса по времени и температуре. На основе данных дифференциальной сканирующей калориметрии и материальных расчетов представлен алгоритм определения равновесного состава продуктов.

**Ключевые слова:** магнетит, активированный уголь, катализатор, синхронный термический анализ, масс-спектрометр, биомасса

### Для цитирования:

Яшкова Д.Н., Смирнов Н.Н., Кунин А.В. Использование синхронного термического анализа для исследования каталитического пиролиза биомассы. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2025. Т. 68. Вып. 10. С. 117–123. DOI: 10.6060/ivkkt.20256810.7251.

## For citation:

Yashkova D.N., Smirnov N.N., Kunin A.V. Using synchronous thermal analysis for studying catalytic pyrolysis of biomass. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2025. V. 68. N 10. P. 117–123. DOI: 10.6060/ivkkt.20256810.7251.

# USING SYNCHRONOUS THERMAL ANALYSIS FOR STUDYING CATALYTIC PYROLYSIS OF BIOMASS

#### D.N. Yashkova, N.N. Smirnov, A.V. Kunin

Daria N. Yashkova (ORCID 0000-0002-6976-5277)\*

Institute of Chemistry of Solutions. G.A. Krestov of the Russian Academy of Sciences (ICR RAS), st. Academicheskaya, 1, Ivanovo, 153045, Russia

E-mail: dasha.nicolaevna@mail.ru

Nikolay N. Smirnov (ORCID 0000-0002-4774-1362), Alexey Vladimirovich Kunin (ORCID 0009-0004-1571-1654)

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy pr., 7, Ivanovo, 153000, Russia E-mail: nnsmi@mail.ru; kunin\_alexei@mail.ru

The process of biomass pyrolysis was investigated using synchronous thermal analysis coupled with mass spectrometric analysis of gaseous products, both with and without an iron oxide catalyst, at a heating rate of 10 °C/min. A catalyst testing methodology was developed. The application of a universal method for studying chemical processes in various gas environments ensures the reproducibility and verifiability of test results. Iron oxides, such as magnetite (Fe<sub>3</sub>  $O_4$  ), were practically applied. Iron oxide nanoparticles and a magnetite/carbon catalyst were synthesized via the Elmore method through chemical co-precipitation from a mixed solution of ferrous ( $Fe^{2+}$ ) and ferric ( $Fe^{3+}$ ) iron salts. The use of the catalyst enhances the degree and rate of biomass oxidation and significantly influences the composition of the resulting products. It was observed that increasing the temperature leads to the oxidation of carbon to carbon monoxide and the reduction of magnetite to metallic iron. Analysis of pyrolysis products by mass-to-charge ratios (m/z) revealed an increase in the proportion of light hydrocarbons  $(C_1 - C_4)$  and oxygen-containing compounds, alongside a decrease in long-chain alkanes and oxygen-containing aromatic compounds. Individual compounds were identified based on characteristic mass fragments. For example: methane  $(CH_4): m/z \ 15 \ (CH_3^+), \ 14 \ (CH_2^+), \ Ethylene \ (C_2 \ H_4): \ m/z \ 27 \ (C_2 \ H_3^+), \ 26 \ (C_2 \ H_2^+).$  The study of gaseous product composition, solid residue mass, and thermal effects of the catalytic process forms the basis for calculating material and heat balances during key stages of biomass pyrolysis. An example of data processing using formula and stoichiometric matrices is provided. A system of independent reactions was derived from the stoichiometric matrix. The material balance function was formulated as a function of time and temperature. Based on differential scanning calorimetry (DSC) data and material calculations, an algorithm for determining the equilibrium composition of the products was developed.

Keywords: magnetite, activated carbon, catalyst, synchronous thermal analysis, mass spectrometer, biomass

#### ВВЕДЕНИЕ

В последнее время резко возрос уровень техногенной нагрузки на окружающую среду. Каталитический пиролиз является важнейшим шагом в преобразовании биомассы в ценные продукты, такие как биотопливо. Использование катализаторов позволяет повысить качество переработки биомассы и снизить количество твердых отходов, адаптировать процесс для производства более качественной продукции с улучшенными свойствами [1, 2].

Одной из существенных проблем является высокая вероятность зауглероживания катализатора твердыми продуктами, образующимися при переработке биомассы. Это может привести к преждевременной дезактивации катализатора, снижению его эффективности и срока службы. Кроме того, сложность состава биотоплива может усложнить процесс модернизации и потребовать более надежных и селективных катализаторов.

Наноструктурированные оксиды железа представляют интерес из-за широкого потенциала использования в качестве сорбентов, катализаторов [3]. Наибольший интерес представляют частицы с магнитными свойствами [4]. Практическое применение среди магнитных наночастиц нашли оксиды железа, такие как магнетит Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [5-8].

В связи с этим, появился интерес к созданию гибридных органоминеральных сорбентов,

обладающих магнитными свойствами, в частности, композитных сорбентов на основе активированных углей и наночастиц магнетита [9-13]. Такие нанокомпозиты обеспечивают эффективность очистки техногенных сред за счет сочетания сорбционных свойств углей и магнитных свойств наночастиц магнетита. Применение таких сорбентов увеличивает диапазон извлекаемых веществ как из растворов, так и газовых сред, что расширяет область возможного использования таких материалов в сорбционных технологиях [14] благодаря развитой удельной поверхности компонентов и уникальной структуре активированных углей [15, 16], включающей в себя неполярную углеродную и полярную минеральную части.

Цель данной работы: сравнить закономерности пиролиза биомассы с помощью синхронного термического анализа и масс-спектрометрии в присутствии железооксидного катализатора и без катализатора. Разработать методику расчета материальных и тепловых балансов пиролиза биомассы на основе данных синхронного термического анализа и масс-спектрометрии газовой фазы.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования были использованы активированный уголь марки БАУ-А ГОСТ 6217-74, магнетит и композиции уголь/магнетит. Для оценки влияния катализатора на пиролиз биомассы проведен термический анализ индивидуальных компонентов и их смеси (железооксидного катализатора и угля).

Наночастицы оксида железа получали методом химического соосаждения из смешанного раствора солей двух- и трехвалентного железа. Методика – стандартный метод синтеза, основанный на реакции Эльмора [17]: 0,366 г FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O и 0,134 г FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O растворяли в 100 мл дистиллированной воды при комнатной температуре. Мольное соотношение Fe<sup>2+</sup> : Fe<sup>3+</sup> составляло 1 : 2. К полученному водному раствору по каплям добавляли 10 мл NH<sub>4</sub>OH при интенсивном перемешивании в течение 15 мин. Полученные частицы многократно промывали дистиллированной водой до нейтрального pH, высушивали при 100 °C в течение 24 ч (образец 1). Полученный образец представлял собой порошок темно-коричневого цвета.

Композит на основе магнетита и активированного угля получен аналогично образцу 1. Осаждение проводили с помощью мочевины. При нагревании водного раствора мочевины выше 60 °C происходит медленное разложение с выделением NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, который является осадителем железа. В качестве источника  $Fe^{2+}$  использовали  $FeSO_4\cdot 7H_2O,$  а  $Fe^{3+}-FeCl_3$  при мольном соотношении  $Fe^{2+}:Fe^{3+}=1:2.$ 

В 800 мл дистиллированной воды, нагретой до 60 °С, вносили 10 г активированного угля при интенсивном перемешивании. После полного смачивания угля вносили 1,4 г FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O и 1,6 г FeCl<sub>3</sub>. (мольное отношение магнетит – углерод = = 0,006 : 1). После полного растворения добавляли 9,0 г мочевины. Продолжительность обработки составляла 6 ч при интенсивном перемешивании и температуре 70-75 °С. Начальное значение pH раствора составляло 3, в конце процесса 4,5. Полученный осадок промывали, сушили на открытом воздухе в течение 24 ч, а затем нагревали в муфельной печи до 400 °С со скоростью 3 °С/мин. Охлаждали в эксикаторе (образец 2).

Исследование процесса каталитического пиролиза выполнялось на приборе синхронного термического анализа STA 449 F5 Netzsch, сопряженного с масс-спектрометром QMS 403 Aëolos Quadro. Образцы подвергались программированному нагреву от комнатной температуры до 1200 °C со скоростью 10 град/мин в окислительной (20 % об.  $O_2$  и 80 % об. Ar) и инертной среде (100 % об. Ar).

Элементный состав биомассы определяли на CHSN-O анализаторе FlashEA 1112 Series.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Синхронный термический анализ, совмещенный с масс-спектральным анализом газообразных продуктов, позволяет эффективно организовать исследования процесса пиролиза при контролируемой скорости нагрева биомассы и обеспечивать непрерывный анализ продуктов разложения (рис. 1-3).

Железооксидный катализатор в процессе своей работы восстанавливается до металлического железа. Одновременно происходит пиролиз биомассы. Наличие катализатора способствует понижению температуры пиролиза и газификации, увеличивая выход жидких и летучих продуктов за счет снижения доли твердого остатка (биоугля).

Исследование влияния катализатора рассмотрено на смеси уголь – магнетитовый катализатор с мольным соотношением магнетит/уголь = = 0,006/1. Потери массы магнетитового катализатора (рис. 1, кривые 2,4) и угля (кривая 5) обусловлены удалением воды и кислорода и не превышают 10%. Использование катализатора повышает степень и скорость окисления углерода. Потери массы в системе магнетит/уголь в инертной среде при 1200 °С (кривая 1) составляют 34%, в окислительной – (кривая 3) 88%. Стехиометрические и термодинамические расчеты показывают, что при повышении температуры (10 °С/мин) наблюдается окисление углерода до СО и восстановление магнетита до металлического железа [18].

Данные по термическому анализу оксида железа и смеси оксида железа с углем позволяют оценить изменение степени восстановленности катализатора и количество кислорода, выделяемого в результате восстановления оксидов железа (рис. 2а).

Для пиролиза использовали биомассу следующего состава, масс.%: C – 45; O<sub>2</sub> – 43; H<sub>2</sub> – 5,5; N<sub>2</sub> – 0,6; S – 0,2; остальное зола. Процесс пиролиза биомассы сопровождается большим количеством химических реакций. Масс-спектральный анализ газообразных продуктов проведен в интервале массовых чисел m/z от 1 до 150 (рис. 26, 36). На рис. 26 и 36 приведены массовые числа выборочно. Полные данные по масс-спектрам газообразных продуктов пиролиза представлены на сайте по адресу https://ctj-isuct.ru/article/view/6214/3905.



Рис. 1. Исследование каталитического пиролиза угля методом термогравиметрического анализа в инертной (1, 2, 5) и окислительной (3, 4) среде. 1, 3 – уголь с катализатором; 2, 4 – катализатор; 5 - уголь. В скобках указаны потери массы при 1200 °C

Fig. 1. Study of catalytic pyrolysis of coal by thermogravimetric analysis in an inert (1, 2, 5) and oxidizing (3, 4) environment.

1, 3 – coal with catalyst; 2, 4 – catalyst; 5 – coal. Weight losses at 1200 °C are given in brackets



Рис. 2. Исследование пиролиза биомассы в инертной среде термогравиметрическим методом (рис. 2a, кривая 1) и сканирующей калориметрией (рис. 2a, кривая 2). Масс-спектры газообразных продуктов пиролиза (рис. 26). Массовые числа (m/z): 1 - 12, 2 - 14, 3 - 15, 4 - 16, 5 - 17, 6 - 18, 7 - 27, 8 - 28, 9 - 30, 10 - 32, 11 - 44.

Fig. 2. Investigation of biomass pyrolysis in inert medium by thermogravimetric method (Fig. 2a, curve 1) and scanning calorimetry (Fig. 2a, curve 2). Mass spectra of gaseous pyrolysis products (Fig. 2b). Mass numbers (m/z): 1 - 12, 2 - 14, 3 - 15, 4 - 16, 5 - 17, 6 - 18, 7 - 27, 8 - 28, 9 - 30, 10 - 32, 11 - 44



Рис. 3. Исследование каталитического пиролиза биомассы в инертной среде термогравиметрическим методом (рис. 3a, кривая 1) и сканирующей калориметрией (рис. 3a, кривая 2). Масс-спектры газообразных продуктов пиролиза (рис. 36). Массовые числа (m/z): 1 - 12, 2 - 14, 3 - 15, 4 - 16, 5 - 17, 6 - 18, 7 - 27, 8 - 28, 9 - 30, 10 - 32, 11 - 42. Соотношение катализатор Fe3O4 : биомасса = 1:1 Fig. 3. Investigation of catalytic pyrolysis of biomass in inert medium by thermogravimetric method (Fig. 3a, curve 1) and scanning calorimetry (Fig. 3a, curve 2). Mass spectra of gaseous pyrolysis products (Fig. 3b). Mass numbers (m/z): 1 - 12, 2 - 14, 3 - 15, 4 - 16,

5 - 17, 6 - 18, 7 - 27, 8 - 28, 9 - 30, 10 - 32, 11 - 42. The ratio of Fe3O4 catalyst : biomass = 1:1

Использование катализатора оказывает существенное влияние на состав образующихся продуктов пиролиза и степень переработки биомассы. (рис. 3). Анализ продуктов пиролиза по массовым числам свидетельствует об увеличении доли легких углеводородов ( $C_1$ – $C_4$ ) – m/z 15, 26, 41, 42, 55, кислородсодержащих соединений – m/z 43, 44, 45, 58 и снижении длинноцепочечных алканов и кислородсодержащих ароматических соединений – m/z 53, 79, 81, 84, 124, 126.

Массовые числа (m/z) позволяют классифицировать продукты пиролиза по классам: водород H<sub>2</sub>-2; оксиды углерода CO, CO<sub>2</sub>-28, 44; метан CH<sub>4</sub> - 16; алканы C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> - 30; C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> - 44; алкены C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> -28; С<sub>3</sub>H<sub>6</sub> – 42; ароматические углеводороды С<sub>6</sub>H<sub>6</sub> – 78; толуол С<sub>7</sub>Н<sub>8</sub> – 92; кислородсодержащие углеводороды C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> - 60; фурфурол C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> - 96. По характеристическим массам и фрагментам ионизации классифицируются индивидуальные соединения. Например, метан CH<sub>4</sub>: m/z 15(CH<sub>3</sub><sup>+</sup>); 14(CH<sub>2</sub><sup>+</sup>); этилен C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>: m/z 27(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>); 26(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub><sup>+</sup>). Анализ образующихся соединений позволяет судить о реакциях, сопровождающих процесс пиролиза. Наличие водорода свидетельствует о протекании процессов дегидрирования органических соединений и разложения воды.

Измерение состава газообразных продуктов, массы твердого остатка и тепловых эффектов каталитического процесса является основой для расчета материальных и тепловых балансов основных стадий пиролиза [19, 20].

Предложен алгоритм обработки результатов синхронного термического анализа, включающий следующие этапы.

Составляют формульную матрицу, в которой вещества располагаются в виде рядов, а химические элементы – в виде колонок, число независимых компонентов равно рангу матрицы – самому большому ненулевому определителю, получаемому из матрицы. Преобразуя по определенному алгоритму формульную матрицу, получают стехиометрическую матрицу, на основе которой формируют систему независимых реакций. В связи с большим количеством образующихся соединений при пиролизе биомассы представлена упрощенная схема составления матрицы.

Матричный алгоритм обработки результатов дает возможность одновременно учесть как термогравиметрические, так и масс-спектрометрические данные с учетом общего исходного состава биомассы и записать систему материального баланса.

Формульная матрица включает 10 соединений, образованных из 4 атомов. В этом случае число независимых реакций будет равно шести (10-4 = 6). Состав биомассы из атомов углерода, водорода и кислорода представлен общей формулой  $C_cH_hO_o$ .

	$O_2$	CO	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	$H_2O$	$H_2$	С	$CO_2$	FeO	Fe	$C_{c}H_{h}O_{o}$
Fe	0	0	3	0	0	0	0	1	1	0
0	2	1	4	1	0	0	2	1	0	0
С	0	1	0	0	0	1	1	0	0	с
Η	0	0	0	2	2	0	0	0	0	h

Из формульной матрицы, используя символьные математические преобразования, получают стехиометрическую матрицу. Стехиометрические коэффициенты для 6 реакций записаны в столбцах. Реагенты имеют знак минус, продукты – плюс.

$O_2$	0,5	-0,5	-0,5	0,5	2	c/2+h/4-o/2
CO	0	1	-1	0	0	-c
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0	0	0	-1	-1	0
$H_2O$	-1	0	0	0	0	0,5h
$H_2$	1	0	0	0	0	0
С	0	-1	0	0	0	0
$CO_2$	0	0	1	0	0	0
FeO	0	0	0	3	0	0
Fe	0	0	0	0	3	0
$C_cH_hO_o$	0	0	0	0	0	-1

Химические уравнения, полученные из стехиометрической матрицы, соответствуют номерам столбцов.

$$H_2 O = H_2 + 0,5O_2 \tag{1}$$

$$C + 0,5O_2 = CO$$
 (2)

$$CO + 0,5O_2 = CO_2$$
 (3)

$$Fe_3O_4 = 3FeO + 0,5O_2$$
 (4)

$$Fe_3O_4 = 3Fe + 2O_2 \tag{5}$$

 $C_cH_hO_o + (0,50-0,25h-0,5c) O_2 =$ 

$$= (c) CO + (0,5h) H_2O$$
 (6)

Символьное выражение для расчета изменения состава реакционной смеси биомассы в процессе каталитического пиролиза получено из произведения стехиометрической матрицы (v) степени превращения ( $\alpha_i$ ) по каждой реакции с учетом исходного состава ( $C_o$ ).

$$Cs(\alpha, C_o) = C_o + v \alpha \tag{7}$$

Матрица изменения состава в процессе каталитического пиролиза биомассы.

$C_1+0,5\alpha_1-0,5\alpha_2-0,5\alpha_3+0,5\alpha_4+2\alpha_5+(0,50-0,25h-0,5c)\alpha_6$
$C_2+\alpha_2-\alpha_3+c\alpha_6$
C3-04-05
$C_4-\alpha_1+0,5h\alpha_6$
$C_5+\alpha_1$
C <sub>6</sub> -α <sub>2</sub>

$C_7+\alpha_3$
$C_8+3\alpha_4$
$C_9+3\alpha_5$
C <sub>10</sub> -α <sub>6</sub>

Уравнение закона действующих масс

$$\operatorname{Yr}(j, \alpha, P, C_{0}) \coloneqq \prod_{sb=1}^{n} \left( \operatorname{Cs}(\alpha, C_{0})_{sb} \right)^{\left(\sqrt{j}\right)}_{sb} \cdot \left( \frac{P}{\sum \operatorname{Cs}(\alpha, C_{0})} \right)^{\left( \sqrt{j}\right)}_{sb} \cdot \left($$

Поиск минимума функции, связывающей закон действующих масс и константы равновесия, должен осуществляться с учетом баланса массы для исходного состава смеси и продуктов реакции. Условие материального баланса записывается в виде следующего выражения: баланс по элементам, произведение формульной матрицы на состав

$$\begin{pmatrix} "Fe" \\ "O" \\ "C" \\ "H" \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 3 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 2 & 1 & 4 & 1 & 0 & 0 & 2 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & c \\ 0 & 0 & 0 & 2 & 2 & 0 & 0 & 0 & h \end{pmatrix} \cdot C_{0}$$

Изменение энтальпии в реакции г при температуре Т(К)

$$\Delta r H(T,r) := \sum_{sb = 1}^{n} \left[ \left( \nu^{\langle r \rangle} \right)_{sb} \cdot \Delta f H^{\circ}(sb,T) \right]$$

Энтальпия образования вещества (sb) при температуре Т рассчитывается по уравнению

$$\Delta \mathbf{f} \mathbf{H}^{\circ}(\mathbf{sb}, \mathbf{T}) := \Delta \mathbf{f} \mathbf{H}^{\circ}_{.298}{}_{\mathbf{sb}} + \int_{298K}^{1} \mathbf{C}^{\circ}_{.pm}(\mathbf{sb}, \mathbf{T}) \, d\mathbf{T}$$

где  $C^{\circ}_{pm}(sb,T) - функция теплоемкости веществ от температуры.$ 

Расчет константы равновесия для реакций (r) от температуры

$$K(T,r) := K^{\circ}_{.298}(r) \cdot exp\left(\int_{298K}^{T} \frac{\Delta r H(T,r)}{R \cdot T^{2}} dT\right)$$

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1. **Мухина Т.Н., Барабанов Н.Л., Бабаш С.Е.** Пиролиз углеводородного сырья. М.: Химия. 1987. 240 с.
- Сахибгареев С.Р., Цадкин М.А., Бадикова А.Д., Гумерова Э.Ф. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2022. Т. 65. Вып. 9. С. 64-73. DOI: 10.6060/ivkkt.20226509.6535.
- Кунин А.В., Ильин А.А., Морозов Л.Н., Смирнов Н.Н., Никифорова Т.Е., Прозоров Д.А., Румянцев Р.Н., Афинеевский А.В., Борисова О.А., Гришин И.С., Верес К.А., Курникова А.А., Габрин В.А., Гордина Н.Е. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2023. Т. 66. Вып. 7. С. 132-150. DOI: 10.6060/ivkkt.20236607.6849j.

Метод синхронного термического анализа дает возможность одновременно получать большой объем экспериментальных данных о процессе пиролиза. Совокупная обработка полученных данных позволяет успешно провести расчет материального и теплового балансов.

По данным термогравиметрии проводят оценку изменения массы твердых продуктов каталитического пиролиза. Результаты масс-спектрометрических исследований и термогравиметрических дают возможность судить о количественном и качественном составе газообразных продуктов. Совместная обработка этих данных позволяет записать и определить число независимых реакций, используя формульную и стехиометрическую матрицу.

По формуле 7 получаем матрицу, характеризующую изменение состава реагентов и продуктов пиролиза.

Результатом является аналитическое выражение для оценки концентраций реагентов и продуктов и изменение степеней превращения от времени и температуры процесса.

Таким образом, по вышеперечисленным расчетам формулируется функция материального и теплового балансов по времени и температуре.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2024-481. Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The work was supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation agreement No. 075-15-2024-481. The study was carried out using the resources of the Center for Collective Use of Scientific Equipment at ISUCT.

The authors declare the absence of a conflict of interest warranting disclosure in this article.

### REFERENCES

- 1. **Mukhina T.N., Barabanov N.L., Babash S.E.** Pyrolysis of hydrocarbon raw materials. M.: Chemistry. 1987. 240 p. (in Russian).
- Sakhibgareev S.R., Zadkine M.A., Badikova A.D., Gumerova E.F. // ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2022. T. 65. N 9. P. 64-73 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20226509.6535.
- Kunin A.V., Ilyin A.A., Morozov L.N., Smirnov N.N. Nikiforova T.E., Prozorov D.A., Rumyantsev R.N., Afineevsky A.V., Borisova O.A., Grishin I.S., Veres K.A., Kournikova A.A., Gabrin V.A., Gordina N.E. // ChemChemTech [Izv.

- Дорфман Я.Г. Магнитные свойства и строение вещества. М.: Гос. изд. техн.-теор. лит. 1955. 376 с.
- Бондаренко Л.С., Магомедов И.С., Терехова В.А., Джардималиева Г.И., Учанов П.В., Милановский Е.Ю., Васильева Г.К., Кыдралиева К.А. // ЖПХ. 2020. Т. 93. Вып. 8. С. 1160-1169. DOI: 10.1857/S0044461820080125.
- Алексеева О.В., Смирнова Д.Н., Носков А.В., Кузнецов О.Ю., Кириленко М.А., Агафонов А.В. // ЖНХ. 2023. Т. 68. № 8. С. 1–9. DOI: 10.31857/S0044457X23600299.
- Смирнова Д.Н., Гришин И.С., Смирнов Н.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2024. Т. 67. Вып. 2. С. 59-66. DOI: 10.6060/ivkkt.20246702.6903.
- 8. Алексеева О.В., Шипко М.Н., Смирнова Д.Н., Носков А.В., Агафонов А.В., Степович М.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. иссл. 2022. № 3. С. 1–8. DOI: 10.31857/S1028096022030025.
- 9. Li X., Xu J., Jiang G., Xu X. // *Chemosphere*. 2011. V. 85. № 7. P. 1204–1209. DOI: 10.016/j.hemosphere. 011.9.05.
- 10. Li X., Xu J., Jiang G., Tang J., Xu X. // Colloid Interface Sci. 2012. № 369. P. 460–469. DOI: 10.016/j.cis. 011.1.49.
- Братков И.В., Иванов А.Д., Колчин А.Д., Савицкий И.А., Смирнов Н.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2023. Т. 66. Вып. 4. С. 68-74. DOI: 10.6060/ ivkkt.20236604.6795.
- Братков И.В., Иванов А.Д., Колчин А.Д., Савицкий И.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2024. Т. 67. Вып. 3. С. 127-134. DOI: 10.6060/ivkkt.20246703.7041.
- Яшкова Д.Н., Гришин И.С., Смирнов Н.Н. // От химии к технологии шаг за шагом. 2024. № 3. С. 54-60. DOI: 10.52957/2782-1900-2024-5-3-54-60.
- Kalantry R.R., Jafari A.J., Esrafii A., Kakavandi B., Gholizadeh A., Azari A. // Desalin Water Treat. 2016. V. 57. N 14. P. 6411–6422. DOI: 10.1080/19443994.2015.1011705.
- 15. Олонцев В.Ф. // Хим. Пром. 2000. № 8. С. 7-14. DOI: 10.1108/rr.2000.14.7.14.337.
- 16. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. Л.: Химия. 1984. 216 с.
- 17. Elmore W.C. // Phys. Rev. 1938. V. 54. P. 309–310. DOI: 10.1103/physrev.54.309.
- Кузнецов Ю.С., Михайлов Г.Г. Качурина О.И. // Вестн. ЮУрГУ. Сер. «Металлургия». 2017. Т. 17. № 4. С. 5–21. DOI: 10.14529/met170401.
- Смирнов П.Г. // Аэрокосм. техника и технологии. 2023. Т. 1. № 1. С. 160–172.
- Ranzi E., Debiagi P., Frassoldati A. // ACS Sustainable Chem. Eng. 2017. V. 5. P. 2882–2896. DOI: 10.1021/ acssuschemeng.6b03098.

Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. J. 2023. V. 66. N 7. P. 132-150 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20236607. 6849j.

- 4. **Dorfman Ya.G.** Magnetic properties and structure of matter. M.: Gos. izd. tekhn.-teor. lit. 1955. 376 p. (in Russian).
- Bondarenko L.S., Magomedov I.S., Terekhova V.A., Dzhardimalieva G.I., Uchanov P.V., Milanovsky E.Yu., Vasilyeva G.K., Kydralieva K.A. // Russ. J. Appl. Chem. 2020. V. 93. N 8. P. 1160-1169. DOI: 10.1857/S0044461820080125.
- Alekseeva O.V., Smirnova D.N., Noskov A.V., Kuznetsov O.Yu., Kirilenko M.A., Agafonov A.V. // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 68. N 8. P. 1–9. DOI: 10.31857/S0044457X23 600299.
- Smirnova D.N., Grishin I.S., Smirnov N.N. // Chem-ChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2024. V. 67. N 2. P. 59-66 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20246702.6903.
- Alekseeva O.V., Shipko M.N., Smirnova D.N., Noskov A.V., Agafonov A.V., Stepovich M.A. // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2022. N 3. P. 1–8. DOI: 10.31857/S1028096022030025.
- Li X., Xu J., Jiang G., Xu X. // Chemosphere. 2011. V. 85. N 7. P. 1204–1209. DOI: 10.016/j.hemosphere. 011.9.05.
- 10. Li X., Xu J., Jiang G., Tang J., Xu X. // Colloid Interface Sci. 2012. № 369. P. 460–469. DOI: 10.016/j.cis. 011.1.49.
- Bratkov I.V., Ivanov A.D., Kolchin A.D., Savitsky I.A., Smirnov N.N. // ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2023. V. 66. N 4. P. 68-74 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20236604.6795.
- Bratkov I.V., Ivanov A.D., Kolchin A.D., Savitsky I.A. // ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. J. 2024. V. 67. N 3. P. 127-134 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20246703.7041.
- Yashkova D.N., Grishin I.S., Smirnov N.N. // Ot khimii k tekhnologii shag za shagom. 2024. N 3. P. 54-60. DOI: 10.52957/2782-1900-2024-5-3-54-60.
- Kalantry R.R., Jafari A.J., Esrafii A., Kakavandi B., Gholizadeh A., Azari A. // Desalin Water Treat. 2016. V. 57. N 14. P. 6411–6422. DOI: 10.1080/19443994.2015.1011705.
- Olontsev V.F. // Khim. Prom. 2000. N 8. P. 7-14. DOI: 10.1108/rr.2000.14.7.14.337.
- 16. **Kienle H., Bader E.** Activated carbons and their industrial application. L.: Khimiya. 1984. 216 p. (in Russian).
- Elmore W.C. // Phys. Rev. 1938. V. 54. P. 309–310. DOI: 10.1103/physrev.54.309.
- Kuznetsov Yu.S., Mikhailov G.G. Kachurina O.I. // Vestn. YuUrGU. Ser. 'Metallurgiya'. 2017. V. 17. N 4. P. 5–21. DOI: 10.14529/met170401.
- Smirnov P.G. // Aerospace Engineering and Technology. 2023. V. 1. N 1. P. 160–172.
- Ranzi E., Debiagi P., Frassoldati A. // ACS Sustainable Chem. Eng. 2017. V. 5. P. 2882–2896. DOI: 10.1021/ acssuschemeng.6b03098.

Поступила в редакцию 03.03.2025 Принята к опубликованию 16.04.2025

Received 03.03.2025 Accepted 16.04.2025