

УДК 662.71+662.754  
DOI 10.26456/vtchem2021.3.7

## ПИРОЛИЗ СОСНОВЫХ ОПИЛОК В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ

А.А. Степачёва<sup>1</sup>, А.А. Дмитриева<sup>2</sup>, Ю.В. Луговой<sup>1</sup>, К.В. Чалов<sup>1</sup>,  
Ю.Ю. Косивцов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Тверской государственной технический университет, г. Тверь

<sup>2</sup>Тверской государственной университет, г. Тверь

Пиролиз лигноцеллюлозного сырья в ценные продукты является перспективным направлением для переработки отходов деревообрабатывающей промышленности и для получения энергоносителей. Поиск катализаторов, обеспечивающих максимальный выход и теплоценность получаемых продуктов, - это актуальный вопрос в развитии технологии пиролиза. В данной работе были проведены исследования по влиянию катализаторов на основе природных алюмосиликатов на пиролиз сосновых опилок. Было найдено, что катализатор Ni-Red Clay оказывает наибольшее влияние на процесс термодеструкции сосновых опилок, приводя к увеличению выхода жидких и газообразных продуктов пиролиза.

**Ключевые слова:** пиролиз, сосновые опилки, катализатор, глины, никель.

Проблема переработки лигноцеллюлозных отходов становится все более актуальной. Лигноцеллюлозную биомассу можно рассматривать как дешевый, доступный и углеродно-нейтральный источник для производства энергии [1]. В России ежегодно образуется более 200 миллиардов тонн древесных отходов [2]. Использование таких отходов в промышленности и сельском хозяйстве охватывает лишь 40-50 % образующегося количества. Неиспользованные древесные отходы складываются на больших площадях и создают опасность пожара. Таким образом, разработка технологий переработки лигноцеллюлозных отходов в топливо и вещества с добавленной стоимостью представляет большой интерес [3].

На сегодняшний день термохимические методы представляются наиболее эффективными для переработки лигноцеллюлозных отходов [4]. Пиролиз считается одним из наиболее перспективных и простых методов, позволяющих получать газообразные, жидкие и твердые продукты [5, 6]. Оборудование, используемое в этом методе, характеризуется простотой и может быть легко адаптировано в зависимости от характера исходного сырья. Кроме того, этот метод

прост в оптимизации для контроля выхода, состава и свойств желаемых продуктов. Газообразные и жидкие продукты пиролиза могут быть использованы в качестве источников энергии, в то время как твердый остаток является эффективным сорбентом или наполнителем [5].

В настоящее время использование катализаторов при пиролизе органогенного сырья является одним из перспективных направлений повышения качества жидких и газообразных продуктов. Катализаторы повышают эффективность процесса пиролиза, увеличивая скорость разложения исходного сырья, облегчая передачу тепла и повышая селективность по отношению к целевым продуктам [6].

В данной работе было проведено исследование влияния алюмосиликатных катализаторов на процесс пиролиза опилок сосны.

### **Методы и методики**

В качестве сырья для пиролиза использовалась фракция опилок сосны со средним размером частиц от 1 до 2 мм. Состав опилок сосны: зольность – 0,36 мас. %, влажность – 3,20 мас. %, целлюлоза – 52,84 мас. %, гемицеллюлоза – 7,85 мас. %, лигнин – 27,03 мас. %, экстрактивные вещества – 6,72 мас. %.

Для исследования каталитического пиролиза в качестве компонентов катализатора использовались нитраты металлов подгруппы железа ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и природные алюмосиликаты (голубая глина, красная глина, белая глина). Катализаторы получали пропиткой алюмосиликата водным раствором предварительно рассчитанного (10 мас. %) количества соли-предшественника. Синтезированные образцы прокаливали в муфельной печи при 600 °С в течение 4 часов.

Эксперименты по пиролизу опилок сосны проводились на лабораторной установке пиролиза [7]. Процесс проводили в течение 50 минут в диапазоне температур 400 - 500 °С в атмосфере азота. Выбор температурного диапазона был основан на результатах термогравиметрического исследования. Масса сосновых опилок составляла 3 г. Объем газообразных продуктов оценивался с помощью эвдиометра. Состав газовой фазы анализировали с помощью аналитического комплекса на базе газовых хроматографов Crystallux 4000M и Gasochrom-2000 [8]. Анализ жидкой фазы продуктов пиролиза проводили с использованием GCMS-QP2010S [9].

### **Результаты и обсуждения**

Для оценки влияния катализатора на пиролиз опилок сосны и выбора оптимальной каталитической системы было проведено термогравиметрическое исследование. Во-первых, был выбран тип

глины. На рис. 1 представлены данные термогравиметрического анализа опилок сосны в присутствии различных типов глин. Как видно из рисунка 1б, присутствие глин практически не влияет на термическое разложение опилок сосновой древесины. Принимая во внимание концентрацию глины в исходном сырье (10 мас. %), можно наблюдать небольшое увеличение конверсии (около 5-8 %). Более того, глины практически не влияют на температуры разложения основных компонентов сырья (целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина). Между тем, глина характеризуется хорошей теплопроводностью и может способствовать теплопередаче, предотвращая образование локальных зон перегрева.

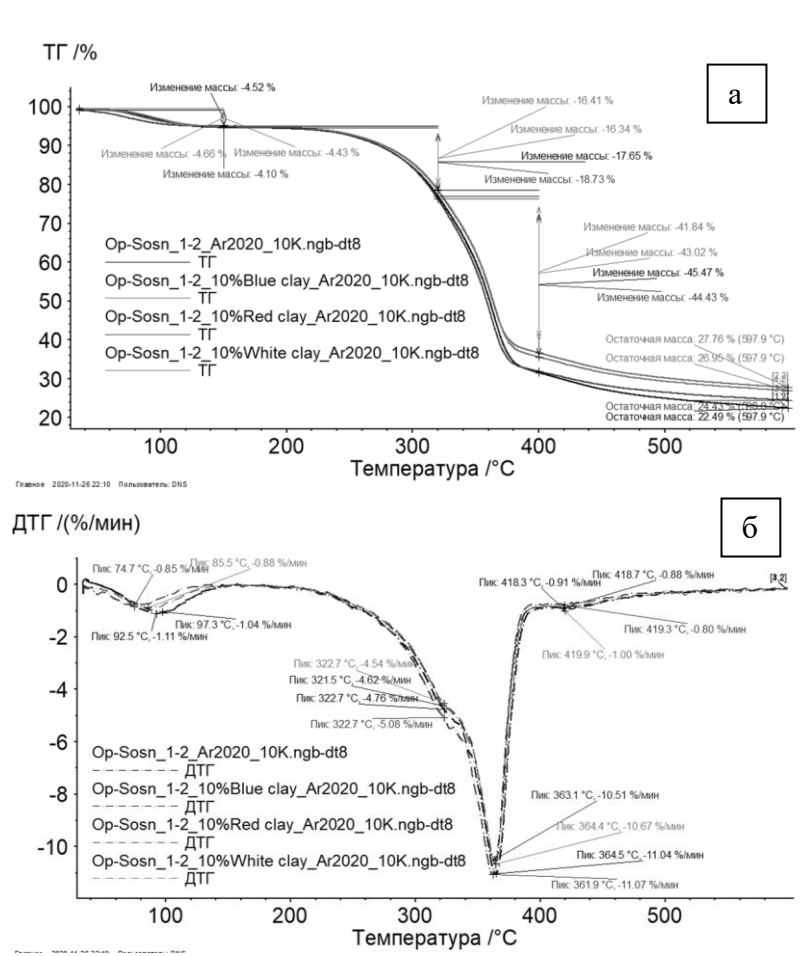


Рис. 1. Результаты термогравиметрического анализа опилок сосны в присутствии глин (а – термогравиметрические кривые, б – кривые ДТГ)

На втором этапе было изучено влияние нитратов металлов подгруппы железа (рис. 2). Присутствие солей железа, кобальта и никеля увеличивает глубину переработки опилок сосновой древесины.

Наибольший эффект был обнаружен для нитрата никеля, что приводит к снижению остаточной массы исходного сырья. Из кривых ДТГ (рис. 2б) видно, что используемые нитраты металлов в основном влияют на разложение целлюлозного и лигнинового компонента древесины. Основываясь на сдвиге температурных пиков разложения целлюлозы и лигнина, нитраты переходных металлов по каталитической активности в пиролизе древесных отходов можно расположить следующим образом:  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 > \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 > \text{Co}(\text{NO}_3)_2$ .

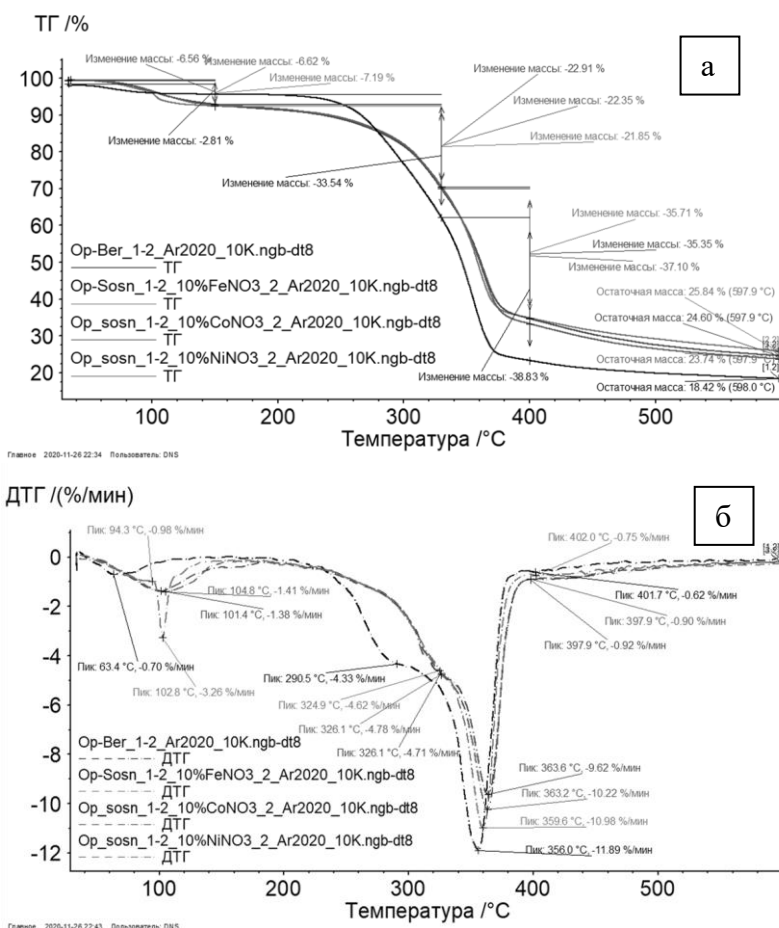


Рис. 2. Результаты термогравиметрического анализа опилок сосны в присутствии нитратов металлов подгруппы железа (а – термогравиметрические кривые, б – кривые ДТГ)

На основании проведенных термогравиметрических исследований были приготовлены катализаторы на основе красной глины, показавшей наибольшее увеличение конверсии сырья. Результаты пиролиза в присутствии синтезированных катализаторов

при температуре 500 °С, выбранной в качестве оптимальной для некаталитического процесса [10], представлены на рисунке 3.

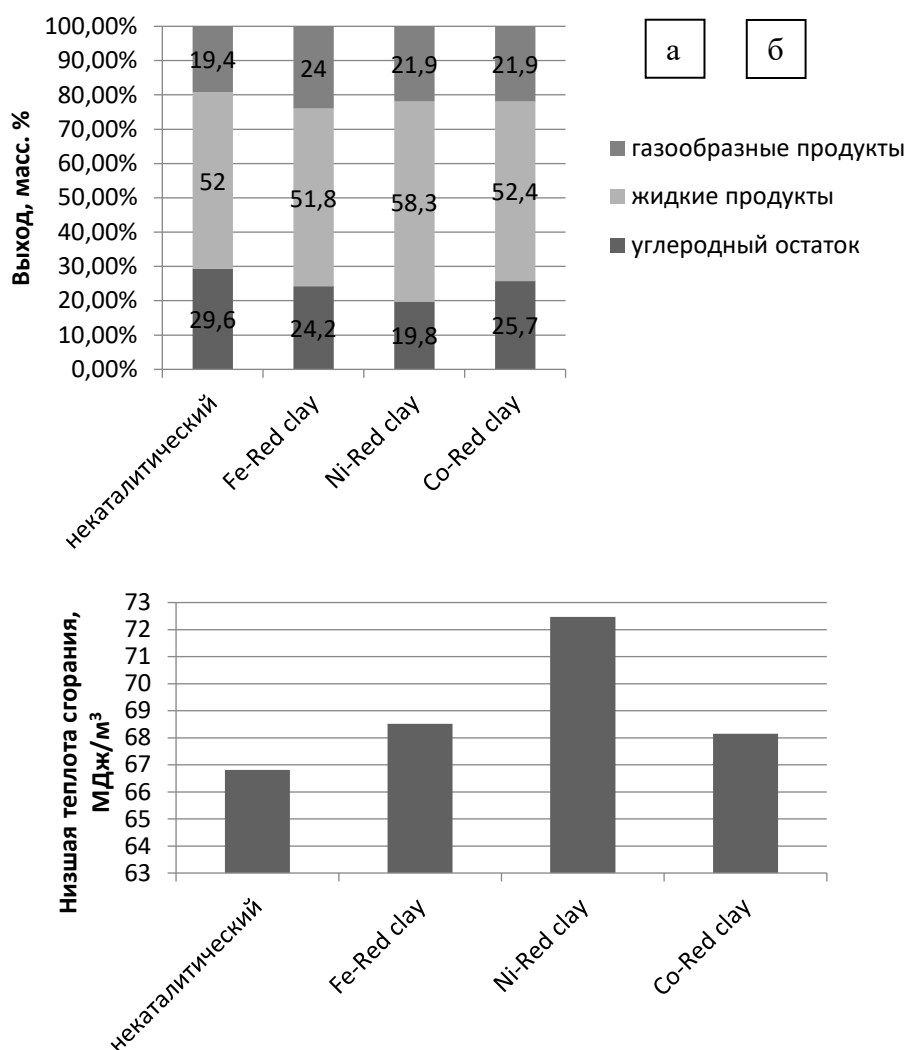


Рис. 3. Зависимость выхода продуктов (а) и теплоты сгорания газообразных продуктов (б) пиролиза опилок сосны от катализатора

Из представленных данных видно, что никелевый катализатор, нанесенный на красную глину, оказывает наибольшее действие на процесс пиролиза сосновых опилок. В присутствии Ni-Red Clay катализатора значительно снижается доля образовавшегося твердого остатка и возрастает выход жидких продуктов пиролиза по сравнению с некаталитическим процессом. Кроме того этот катализатор также приводит к росту низшей теплоты сгорания пиролизного газа. Железо- и кобальтсодержащие катализаторы приводят к росту выхода газообразных продуктов, при этом их низшая теплота сгорания оказалась ниже, чем в случае Ni-Red Clay.

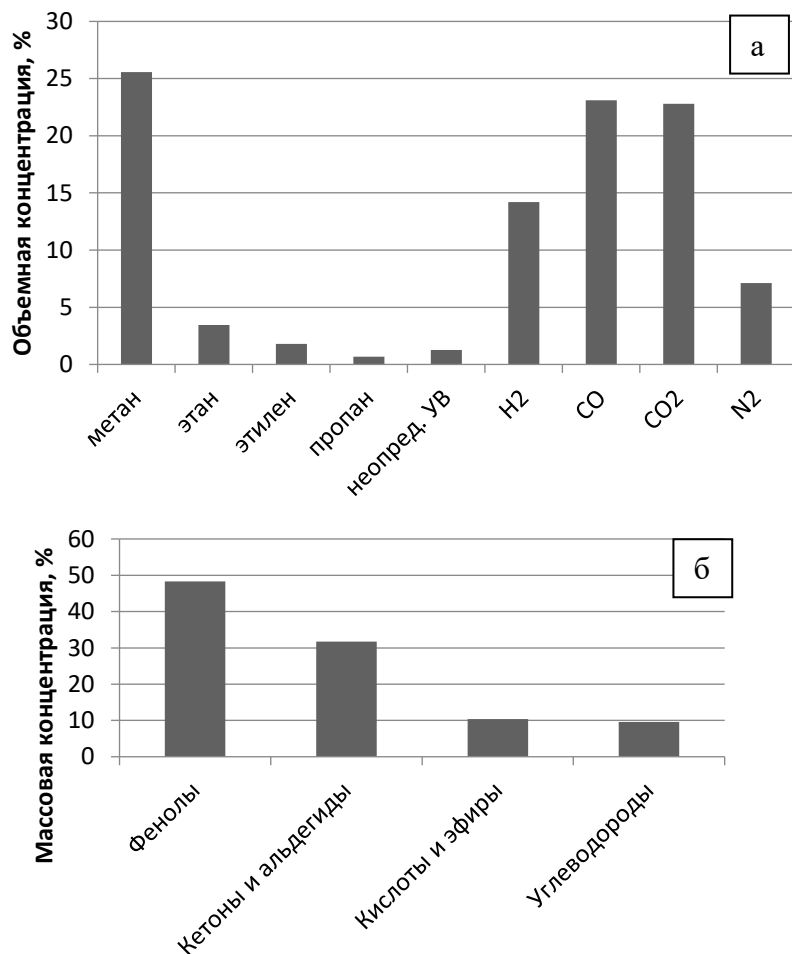


Рис. 4. Состав газообразных (а) и жидких (б) продуктов пиролиза опилок сосны в присутствии катализатора Ni-Red Clay

Высокая теплота сгорания газообразных продуктов пиролиза сосновых опилок в присутствии Ni-Red Clay обусловлена высоким содержанием углеводов, водорода и CO. Для сравнения, в некаталитическом процессе объемная концентрация углеводов составила 31,18 %, тогда как в присутствии никельсодержащего катализатора – 32,76 %. Можно предположить, что никель в данном случае катализирует процессы термодеструкции (деполимеризации, дегидрирования, крекинга и гидрогенолиза) основных компонентов лигноцеллюлозной биомассы. Состав жидких продуктов, ожидаемо, представлен кислородсодержащими соединениями (фенолы, альдегиды и карбоновые кислоты), однако присутствие катализатора также способствует формированию углеводородов (производных нафталина и бензола), что указывает на вероятное протекание процессов деоксигенации и дегидратации. Необходимо отметить, что в

некаталитическом процессе углеводородной фракции в жидких продуктах пиролиза обнаружено не было.

### Заключение

В ходе исследования процесса пиролиза сосновых опилок были сделаны следующие выводы:

1. Тип используемых глин не оказывает существенного влияния на эффективность процесса пиролиза, а глины, в этом случае, выступают в качестве материала для облегчения теплопередачи.
2. Соединения никеля оказывают наибольшее влияние на процесс термодеструкции сосновых опилок, активируя разложение целлюлозного и лигнинового компонента древесины.
3. Присутствие никельсодержащего катализатора на основе красной глины приводит к увеличению выхода жидких и газообразных продуктов пиролиза.
4. Присутствие никельсодержащего катализатора на основе красной глины приводит к увеличению содержания углеводородов в жидких и газообразных продуктах пиролиза.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 20-38-70052.

### Список литературы

1. Передерий С. // ЛесПромИнформ. 2013. №8. Вып. 98. С.174.
2. Распоряжение Правительства РФ от 25 января 2018г. № 84-р.
3. Serrano-Ruiz J.C.; Dumesic J.A. // Energy and Environmental Science. 2011. V. 4. P. 83–99.
4. Zhou C.-H., Xia X., Lin C.-X., Tong D.-S., Beltramini J. // Chemical Society Reviews. 2011. V. 40. P. 5588-5617.
5. Zhang J., Choi Y.S., Yoo C.G., Kim T.H., Brown R.C., Shanks B.H. // ACS Sustainable Chemical Engineering. 2015. V. 3. P. 293-302.
6. Butler E., Devlin G., Meier D., McDonnell K. // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2011. V. 15. P. 4171-4186.
7. Lugovoy Yu.V., Chalov K.V., Kosivtsov Yu.Yu., Stepacheva A.A., Sulman E.M. // International Journal of Chemical Engineering. 2019. 7135235.
8. Lugovoy Yu.V., Chalov K.V., Tkachenko O.P., Sulman E.M., Wärnå J., Murzin D.Yu. // RSC Advances. 2015. V. 5. P. 56460-56469.
9. Chalov K., Lugovoy Yu., Kosivtsov Yu., Stepacheva A., Sulman M., Molchanov V., Smirnov I., Panfilov V., Sulman E. // Fuel. 2017. V. 198. P. 159-164.
10. Луговой Ю.В., Антонов Н.А., Чалов К.В., Степачёва А.А., Косивцов Ю.Ю., Сульман Э.М., Сульман М.Г. // Бюллетень науки и практики. 2019. Т. 5. №12. С. 26-36.

Об авторах:

СТЕПАЧЁВА Антонина Анатольевна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры Биотехнологии, химии и стандартизации, Тверской государственный технический университет, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина, д. 22, e-mail: [a.a.stepacheva@mail.ru](mailto:a.a.stepacheva@mail.ru)

ДМИТРИЕВА Анастасия Алексеевна – аспирантка 3 года обучения, Региональный технологический центр, Тверской государственный университет, г. Тверь, ул. Желябова, д. 33, e-mail: [anastasia.dm.vip@yandex.ru](mailto:anastasia.dm.vip@yandex.ru)

ЛУГОВОЙ Юрий Владимирович – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры Биотехнологии, химии и стандартизации, Тверской государственный технический университет, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина, д. 22, e-mail: [pn-just@yandex.ru](mailto:pn-just@yandex.ru)

ЧАЛОВ Кирилл Вячеславович – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры Химии и технологии полимеров, Тверской государственный технический университет, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина, д. 22, e-mail: [tschalov.k@mail.ru](mailto:tschalov.k@mail.ru)

КОСИВЦОВ Юрий Юрьевич – доктор технических наук, профессор кафедры Биотехнологии, химии и стандартизации, Тверской государственный технический университет, г. Тверь, наб. Афанасия Никитина, д. 22, e-mail: [kosivtsov@science.tver.ru](mailto:kosivtsov@science.tver.ru)

## **PYROLYSIS OF PINE WOOD SAWDUST IN THE PRESENCE OF NATURAL ALUMINOSILICATE-BASED CATALYSTS**

**A.A. Stepacheva<sup>1</sup>, A.A. Dmitrieva<sup>2</sup>, Yu.V. Lugovoy<sup>1</sup>, K.V. Chalov<sup>1</sup>, Yu.Yu. Kosivtsov<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Tver State Technical University, Tver

<sup>2</sup>Tver State University, Tver

Pyrolysis of lignocellulose feedstock into valuable products is a promising direction for processing waste from the woodworking industry and for obtaining energy carriers. The search for catalysts that provide the maximum yield and heat value of the products obtained is an urgent issue in the development of pyrolysis technology. In this paper, studies on the effect of catalysts based on natural aluminosilicates on the pyrolysis of pinewood sawdust were carried out. It was found that the Ni-Red Clay catalyst has the highest influence on the process of thermal degradation of pinewood sawdust, leading to an increase in the yield of liquid and gaseous pyrolysis products.

**Keywords:** *pyrolysis, pinewood sawdust, catalyst, clays, nickel.*