

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 66.092-977

DOI 10.26456/vtchem2024.2.1

ВЛИЯНИЕ ЦЕОЛИТА HZSM-5 НА ПРОЦЕСС МЕДЛЕННОГО ПИРОЛИЗА ОТХОДОВ КОФЕ

А.С. Павлов, Ю.В. Луговой, К.В. Чалов, А.А. Степачева,
Ю.Ю. Косивцов

ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», г.Тверь

В статье представлены экспериментальные данные отражающие зависимость химического состава пиролизных газов и массового распределения конечных продуктов отходов кофе от температуры медленного пиролиза, и наличия катализатора (HZSM-5). Анализ результатов показал, что в присутствии катализатора происходило увеличение массы газообразных продуктов в 1,77 раза, при одновременном возрастании низшей объёмной теплоты сгорания пиролизного газа в 2,3 раза. Использование цеолитного катализатора в процессе медленного пиролиза отходов кофе также снижало выход смол с 17,3 до 3%.

Ключевые слова: отходы производства кофе, медленный пиролиз, пиролизный газ, цеолиты, HZSM-5.

Согласно литературным данным [1-2], в мире ежегодно образуется около 23 млн./тонн бытовых и промышленных отходов кофе. В настоящее время утилизация отходов производства и потребления кофе практически не ведется, что создает значительные экологические проблемы. Несмотря на то, что отходы кофе относятся к 4 классу опасности, данные отходы содержат в своем составе полифенолы, дубильные вещества и кофеин [3-4], поглощающие кислород при естественном разложении, поэтому решение проблемы переработки подобных видов отходов является весьма актуальной задачей.

Экологические проблемы, связанные с использованием ископаемых видов топлива, а также глобальное сокращение запасов нефтяных продуктов создают повышенный интерес к альтернативным источникам энергии [5-9].

Отходы производства и потребления кофе являются возобновляемым ресурсом и могут быть использованы для получения CO₂-нейтральных газообразных и жидких топлив, углеродных сорбентов или наполнителей, а также тепловой и электрической энергии [10].

Одним из наиболее эффективных методов термической обработки отходов растительной биомассы является медленный пиролиз,

позволяющий проводить процесс в замкнутом цикле с высоким уровнем автоматизации, а также позволяет управлять выходом целевых продуктов с заданными эксплуатационными свойствами [11-12]. Состав, свойства и количество получаемых целевых продуктов зависят от характеристик исходного сырья, типа реактора, условий проведения процесса, наличия катализатора и прочих факторов.

Катализатор HZSM-5 часто применяется в процессах пиролиза ввиду его сильных кислотных свойств и микропористой кристаллической структуры, обеспечивающих ускорение процессов крекинга и изомеризации, что приводит к деструкции более крупных молекул с образованием низкомолекулярных продуктов [13].

При использовании цеолитных катализаторов в процессах термической деструкции отходов растительной биомассы происходит увеличение выхода жидкой фракции пиролиза и повышение качественных характеристик последней за счет снижения процентного содержания кислорода в ходе процесса каталитического деоксигенирования летучих продуктов.

В настоящей статье приведены результаты экспериментального изучения процесса медленного пиролиза отходов производства кофе с использованием алюмосиликатного синтетического катализатора – цеолита марки HZSM-5. Практическая значимость данных исследований заключается в исследовании закономерностей процесса медленного пиролиза промышленных отходов кофе с использованием синтетического цеолита HZSM-5 с целью повышения эффективности проведения процесса и изучения влияния катализатора на состав и характеристики пиролизного газа.

В состав кофейных отходов входит порядка 70 активных компонентов, в том числе около 30 органических кислот, витамины группы В, а также ряд микроэлементов таких как калий, магний, фосфор, марганец, кальций. Массовое содержание гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина принимает значения $10\pm 1\%$, $50\pm 2\%$ и $22\pm 1\%$ соответственно [6].

Для экспериментов были отобраны образцы промышленных отходов переработки кофе завода «Roetti» Тверской области с размерами фракции от 0,045 мм до 3 мм. Были определены исходная влажность (ГОСТ Р 54186-2010) и зольность отходов кофе, которые принимали значения 6% и 6,2% соответственно. Низшая удельная теплота сгорания кофейных отходов была определена с помощью бомбового адиабатического калориметра АБК-1 (ГОСТ 147-2013) и принимала значение 18,96 кДж/г.

В качестве катализатора был выбран образец микро-мезопористого цеолита HZSM-5 производства «SorbisGroup» (КНР) с размером частиц 1-10 мкм и площадью удельной поверхности 560 м²/г. Степень кристалличности цеолита - 85%, при кремнеземном модуле (соотношение SiO₂/Al₂O₃) - 25.

На первом этапе работы было проведено исследование некаталитического медленного пиролиза кофейных отходов в интервале температур 450-600 °С. Выбранная на основе анализа экспериментальных данных температура (550 °С) использовалась для изучения влияния катализатора на процесс медленного пиролиза.

Далее был проведен гранулометрический анализ исходного сырья, поскольку гранулометрический состав сырья воспроизводился при формировании навесок для эксперимента. Общая масса навески исходного сырья составляла 3 грамма. Проба загружается в реактор и осуществляется герметизация лабораторной установки (рис. 1) с последующей продувкой азотом.

Электрическая печь (10) с установленной контактной термопарой управляется терморегулятором (12) с помощью которого задается требуемая температура пиролиза. После достижения на терморегуляторе нужной температуры, реактор вносится в электропечь. Согласно установленному регламенту эксперимента, газообразные пробы отбираются шприцем из пробоотборника (8) и анализируются с помощью хроматографического комплекса. Объем газообразных продуктов измеряется в ходе всего эксперимента по объему воды вытесненному из эвдиометра (4).

Химический состав газообразных продуктов медленного пиролиза собранных в эвдиометре определяется хроматографически и используется для определения суммарного выхода компонентов газа, образующегося при пиролизе из исходного сырья. Жидкая фракция продуктов пиролиза собирается в ловушку (7).

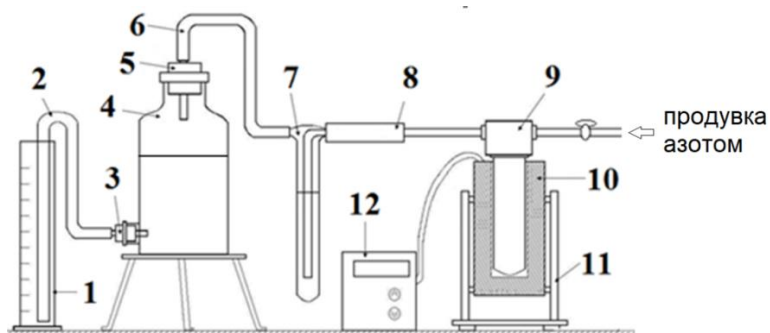


Рис. 1. Схема лабораторной установки медленного пиролиза
1 – мерный цилиндр, 2 и 6 – соединительные шланги, 3 и 5 – пробки,
4 – эвдиометр, 7 – ловушка, 8 – пробоотборник, 9 – реактор пиролиза,
10 – электрическая печь, 11 – штатив печи, 12 -терморегулятор

Массы твердых и жидких продуктов определяются как разница между массой реактора и массой ловушки до и после проведения эксперимента соответственно. Время проведения эксперимента составляло 1 час.

При исследовании влияния катализатора на процесс медленного пиролиза, катализатор помещался в реактор пиролиза поверх загруженного сырья. Сверху и снизу катализатора размещались слои базальтовой ваты, препятствующие смешиванию катализатора и сырья, а также для снижения вероятности возможного уноса летучими продуктами термической деструкции. Для оценки влияния катализатора HZSM-5 на процесс, полученные экспериментальные данные сравнивались с опытами, проведенными в аналогичных условиях без использования катализатора, а также с опытами в которых применялись слои базальтовой ваты для учета их влияния на медленный пиролиз.

В процессе медленного пиролиза отходов кофе образуются газообразные продукты, которые представляют собой смесь газов, состоящих из водорода, углеводородов C₁-C₄ различного строения, азота и оксидов углерода. Комплекс лабораторных средств для анализа газообразных продуктов процесса пиролиза, состоит из следующих устройств:

–хроматографический анализатор концентраций газообразных углеводородов в газовых средах, реализованный на базе хроматографа «Кристаллюкс» 4000М;

–хроматографический анализатор концентрации оксида углерода и двуокиси углерода в газовых средах, реализованный на базе модифицированного хроматографа «Газохром 2000».

Результаты массового распределения продуктов медленного пиролиза отходов кофе от температур процесса представлены на рис. 2.

Согласно представленным данным, в интервале температур 450-550 °С с ростом температуры процесса наблюдается увеличение массовой доли газообразных продуктов. Дальнейшее увеличение температуры процесса не приводило к существенно приросту массовой доли пиролизного газа. В интервале температур 450–550 °С наблюдался рост массовой доли жидкой фракции, но дальнейшее повышение температуры не приводило к существенному увеличению выхода.

Массовая доля твердого углеродсодержащего остатка медленного пиролиза отходов кофе интенсивно снижалась в интервале температур 450–550 °С, причем дальнейший подъем температур не приводил к существенному снижению массы остатка. Во всем исследуемом интервале температур пиролиза наблюдалось снижение выхода смол с ростом температуры процесса, что, вероятно, связано с деструкцией последних с получением газообразных продуктов и угольного остатка. Оптимальной температурой для исследования влияния катализатора HZSM-5 на процесс пиролиза является температура 550 °С, поскольку при данной температуре наблюдались наибольшие значения низшей объемной теплоты сгорания пиролизного газа (21-23 кДж/л), что является важным критерием энергоэффективности процесса в случае

использования энергии газа для покрытия энергозатрат на проведение медленного пиролиза.

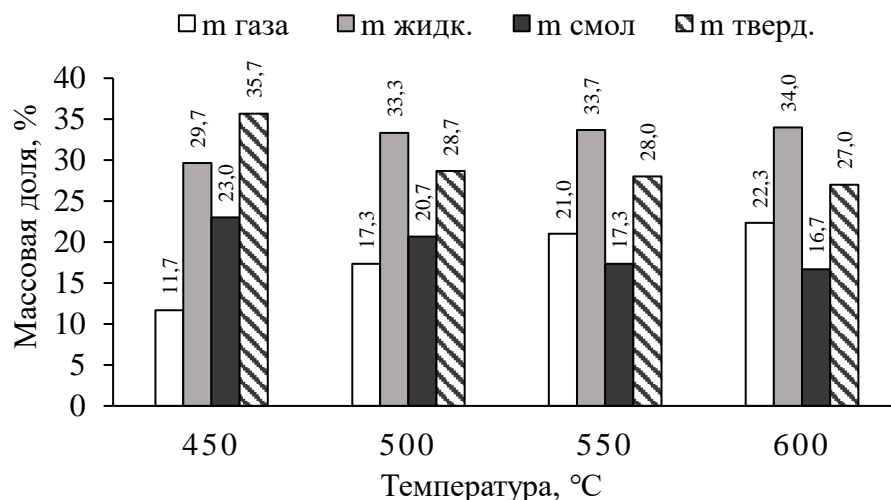


Рис. 2. Зависимость массовой доли продуктов от температуры медленного пиролиза отходов кофе

На рис. 3 представлена зависимость массовых долей продуктов медленного пиролиза отходов кофе от температуры процесса для опытов с использованием катализатора HZSM-5, базальтовой ваты и для некаталитического процесса.

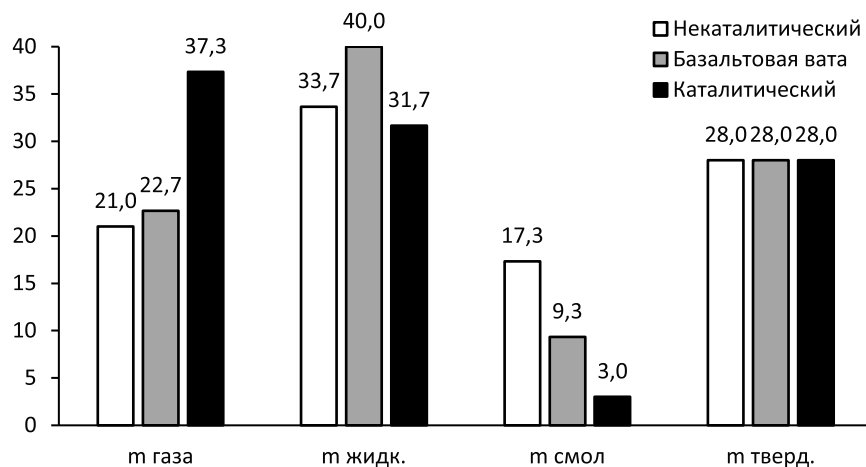


Рис. 3. Выход продуктов пиролиза кофейных отходов в зависимости от наличия катализатора

Согласно данным представленным на рис. 3, применение HZSM-5 приводило к увеличению массы газообразных продуктов пиролиза в 1,77 раза, что по всей видимости связано с существенным снижением

массовой доли смол и в меньшей степени жидкой фракции пиролиза. В присутствии HZSM-5 массовая доля смол снизилась с 17,3 до 3%, а массовая доля жидкой фракции с 38,7 до 31,7%.

Использование базальтовой ваты в качестве вспомогательного материала также оказывало влияние на распределение продуктов медленного пиролиза отходов кофе, как видно из рис. 3 в присутствии базальтовых волокон увеличивалась масса газообразных продуктов с 21 до 22,7%, несколько возрастала массовая доля жидкой фракции с 33,7 до 40,0%; а также снижалось содержание смол с 17,3 до 9,3%.

В соответствии с экспериментальными данными, наличие катализатора и вспомогательных материалов не оказывало влияние на величину массовой доли твердого углеродсодержащего остатка пиролиза отходов кофе, поскольку катализатор был отделен от сырья волокнами базальта.

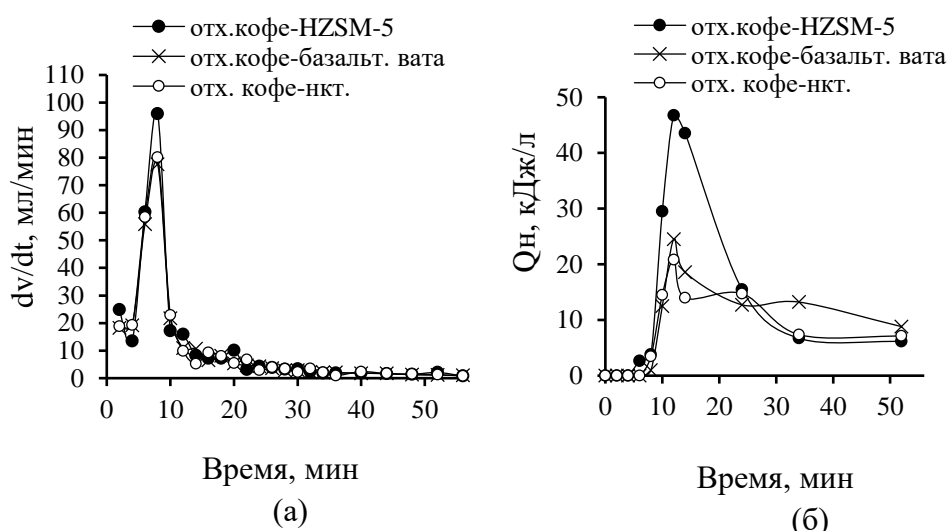


Рис. 4. Зависимости: скорости образования (а) и нижней объемной теплоты сгорания (б) газообразных продуктов медленного пиролиза отходов кофе от времени процесса

Анализируя данные, представленные на рис. 4а, можно сделать вывод, что использование в качестве катализатора HZSM-5 приводило к увеличению скорости образования газообразных продуктов в 1,2 раза по сравнению с некаталитическим процессом. Следует отметить, что базальтовое волокно не оказывало существенного влияния на скорость образования пиролизного газа. Согласно данным рисунка 4б, применение катализатора на 12 минуте эксперимента приводило к увеличению в 2,3 раза нижней объемной теплоты сгорания газообразных продуктов по сравнению с некаталитическим процессом.

Следует также отметить, что максимальная скорость образования пиролизных газов наблюдается в диапазоне от 6 до 8 минут (см. рис. 4а),

в то время максимальные значения низшей объемной теплоты сгорания наблюдались во временном интервале от 10 до 14 минут. Данная закономерность может быть объяснена тем, что в процессе пиролиза растительной биомассы вначале происходят процессы образования низкомолекулярных кислородсодержащих продуктов – H_2O , CO_2 и CO ; затем в области более высоких температур протекают более глубокие процессы деструкции, преимущественными продуктами которых являются углеводороды C_1-C_4 .

При нагреве реактора до максимальных заданных значений установленной температуры, теплота сгорания пиролизного газа начинает снижаться за счет увеличения объемной концентрации водорода, который является основным продуктом реакций дегидрирования. Это подтверждается значительным увеличением концентрации водорода в составе пиролизного газа после 20 минут от начала эксперимента.

Увеличение низшей объемной теплоты сгорания в присутствии катализатора HZSM-5 по сравнению с некаталитическим процессом происходило за счет увеличения концентрации этилена (в 2,1 раза), пропана (в 2,4 раза) и бутанов (в 1,86 раза) в составе газообразных продуктов быстрого пиролиза отходов кофе (см. рисунок 5).

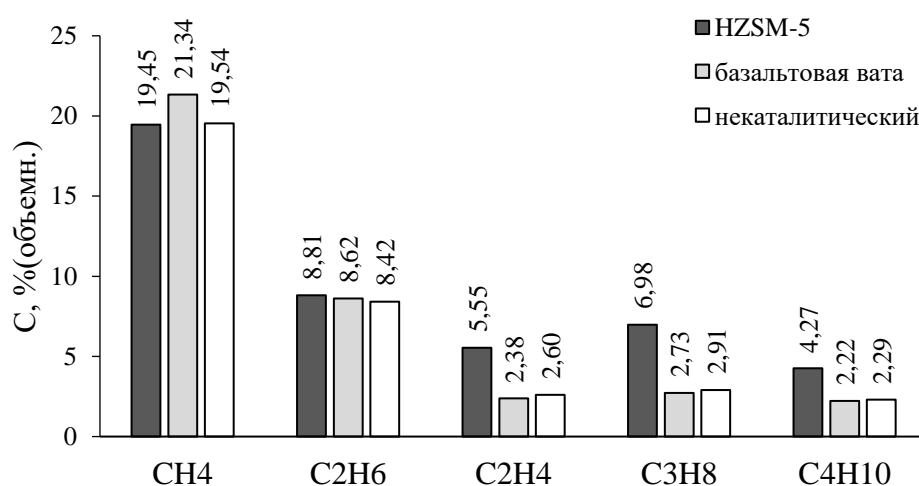


Рис. 5. Содержание газообразных углеводородов C_1-C_4 в составе газообразных продуктов медленного пиролиза отходов кофе на 12 минуте опыта

Следует также отметить, что использование HZSM-5 не приводило к увеличению концентраций таких компонентов пиролизного газа как метан и этан. Можно предположить, что этилен, пропан и бутаны являются продуктами термической деструкции жидкой фракции, массовая доля которой существенно снижалась при использовании катализатора.

На основании полученных экспериментальных данных можно сделать выводы:

1. Оптимальной температурой медленного пиролиза отходов кофе является 550 °С;

2. Использование цеолита HZSM-5 в качестве катализатора приводило к увеличению массы газообразных продуктов пиролиза в 1,77 раза, за счет снижения массовых долей смол и жидкой фракции с 17,3 до 3% и с 38,7 до 31,7% соответственно.

3. Применение HZSM-5 приводило к увеличению скорости образования пиролизного газа в 1,2 раза и росту максимального значения низшей объемной теплоты сгорания газа в 2,3 раза.

4. Возрастание низшей объемной теплоты сгорания газа в присутствии HZSM-5 объясняется увеличением концентрации этилена (в 2,1 раза), пропана (в 2,4 раза) и бутанов (в 1,86 раза) в составе газообразных продуктов быстрого пиролиза отходов кофе.

Список литературы

1. Blinova L., Sirotiak M., Bartosova A., et al. Research Papers Faculty of Materials Science and Technology Slovak University of Technology, 2017. V. 25. №. 40, P. 91–101.
2. Pike D. What Goes Around: How Coffee Waste Is Fueling a Circular Economy. October 9, 2018 URL: <https://dailycoffeenews.com/2018/10/09/what-goes-around-how-coffee-waste-is-fueling-a-circular-economy/> (дата обращения: 01.10.2023)
3. Cerino-Cordova F. J., Davila-Guzman N. E., Garcia Leon A. M., et al. Revalorization of Coffee Waste, 2020, P.1.
4. Pujol D., Liu C., Gominho J. et al. Industrial Crops and Products, V. 50, 2013, pp. 423–429.
5. Федеральный классификационный каталог отходов. Кофейная пыль. URL:<http://kod-fkko.ru/kod-30118321424-pyl-kofeynaya/> (дата обращения: 01.10.2023)
6. Database for the physico-chemical composition of (treated) lignocellulosic biomass, micro- and macroalgae, various feedstocks for biogas production and biochar URL: <https://phyllis.nl/> (дата обращения: 01.10.2023)
7. Samarina V., Skufina T., Samarin A., Ushakov D. International Journal of Energy Economics and Policy, 2018, 8(2), pp. 140-147.
8. O. Azeta, A.O. Ayeni, O. Agboola et al. Scientific African V.13, 2021, e00909.
9. Imtiaz A., Haitham B., Raed N., Bioresource Technology, V. 235, 2017, P.5.
10. Faisal Abnisa, Wan Mohd Ashri Wan Daud. et al. Energy Conversion and Management. V. 87, 2014, pp. 71-85.
11. Faisal Abnisa, Wan Mohd Ashri Wan Daud. Energy Conversion and Management. v. 99; pp. 334-345.
12. Rohit Kumar Singh, Biswajit Ruj, Sadhukhan A.K., Gupta P., Journal of the Energy Institute, V. 92, 6, 2019, pp. 1647-1657.

13. Mahadevan R., Adhikari S., Shakya R., et al. *Catalysts* 2021, 11, P.124.

Об авторах:

ПАВЛОВ Артём Сергеевич – студент 2-го курса магистратуры химико-технологического факультета, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22); e-mail: artprav2001@yandex.ru

ЛУГОВОЙ Юрий Владимирович – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22); e-mail: pn-just@yandex.ru

ЧАЛОВ Кирилл Вячеславович – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры химии и технологии полимеров, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», (170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22); e-mail: tschalov_k@mail.ru

СТЕПАЧЁВА Антонина Анатольевна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», (170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22); e-mail: a.a.stepacheva@mail.ru

КОСИВЦОВ Юрий Юрьевич – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, д. 22); e-mail: kosivtsov@science.tver.ru

INFLUENCE OF ZEOLITE HZSM-5 ON THE PROCESS OF SLOW PYROLYSIS OF COFFEE WASTE

A.S. Pavlov, Yu.V. Lugovoy, K.V. Chalov, A.A. Stepacheva, Yu.Yu. Kosivtsov

Tver State Technical University, Tver

The article presents experimental data reflecting the dependence of the chemical composition of pyrolysis gases and the mass distribution of target products of coffee waste on the temperature of slow pyrolysis and the presence of a catalyst (HZSM-5). Analysis of the results showed that in the presence of a catalyst, the mass of gaseous products increased by 1.77 times, while the lower volume heat of combustion of the pyrolysis gas increased by 2.3 times. The use of a zeolite catalyst in the process of slow pyrolysis of coffee waste also reduced the yield of tars from 17.3 to 3%.

Key words: *coffee production waste, slow pyrolysis, pyrolysis gas, zeolites, HZSM-5.*

Дата поступления в редакцию: 27.03.2024.

Дата принятия в печать: 10.04.2024.