

УДК 66.092-977  
DOI 10.26456/vtchem2025.1.13

## Пиролиз отходов производства кофе с использованием оксидов ванадия

А.С. Павлов, Ю.В. Луговой, Ю.О. Щукин, К.В. Чалов,  
Ю.Ю. Косивцов, М.Г. Сульман

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

В статье представлены результаты исследования медленного пиролиза промышленных отходов кофе в присутствии оксидов ванадия –  $V_2O_3$ ,  $V_2O_4$  и  $V_2O_5$ . Выполнена оценка влияния вида катализатора на конверсию сырья, химического состава и теплотворную способность газообразных продуктов. Анализ экспериментальных данных показал, что наиболее активным катализатором в процессах деоксигенирования жидких продуктов пиролиза является  $V_2O_5$  в присутствии которого наблюдалась наибольшая степень деструкции смол и деоксигенирования жидких продуктов пиролиза.

**Ключевые слова:** отходы производства кофе, каталитический медленный пиролиз, горючие газы, оксиды ванадия.

### Введение

Уровень потребления товаров населением в мировом масштабе ежегодно возрастает более чем на 3%, что приводит к повышению объема образующихся отходов и потому решение проблем переработки отходов в настоящее время является особенно актуальным [1].

Высокие затраты на утилизацию, разнородность отходов по составу и отсутствие разработанных универсальных технологических подходов к процессам переработки способствуют накоплению твердых органических отходов в окружающей среде, что приводит к негативным экологическим последствиям. Большая часть твердых органических отходов приходится на отходы растительной биомассы, которая может быть переработана в ценные продукты или использована в процессах генерации тепловой и электрической энергии.

Кофе, является вторым по популярности в мире напитком, причем объем производства кофе достигает 20-23 млн. тонн/год [1-4]. В результате производства растворимого кофе образуется более 50% (по массе) твердых отходов, которые вывозятся на свалки или сливаются в канализационные трапы. Поэтому в настоящее время достаточно остро стоят вопросы разработки и внедрения новых методов переработки с

вовлечением промышленных отходов производства кофе в процессы генерации энергии.

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 CO<sub>2</sub>-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 пиролиз, позволяющий проводить процесс в замкнутом цикле с управляемым выходом целевых продуктов и заданными эксплуатационными свойствами [11-18].

Продуктами пиролиза отходов растительной биомассы являются горючие газы, жидкие продукты и биоуголь, который может быть использован в производстве активированных углей. Состав, свойства и количество получаемых целевых продуктов пиролиза зависят от характеристик исходного сырья, типа реактора, условий проведения процесса, наличия катализатора и прочих факторов, что представляет существенный научный интерес [18-19].

#### **Методы, методики и материалы**

В состав отходов кофе 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±1%, 50±2% и 22±1% соответственно [6].

Для экспериментов были отобраны образцы промышленных отходов переработки кофе завода «Roetti» Тверской области с размерами частиц 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.

На основе литературных данных [20] свидетельствующих об активности катализаторов с добавками оксида ванадия в процессах превращения органического сырья, для экспериментов по изучению медленного пиролиза промышленных отходов кофе были выбраны оксиды ванадия различной валентности – V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Методика проведения медленного пиролиза с использованием катализаторов и хроматографический анализ газообразных продуктов пиролиза отходов кофе представлены в статье [20].

Пиролиз промышленных отходов производства кофе был проведен на лабораторной установке для изучения процесса медленного пиролиза в интервале температур от 450 °С до 600 °С.

Исходя из полученных результатов была определена оптимальная температура процесса – 550 °С [20]. Данная температура использовалась для проведения серии опытов, направленных на исследование активности выбранных каталитических систем и оценки их влияния на конверсию исходного сырья, химический состав и свойства газообразных продуктов пиролиза.

### Результаты и обсуждение

Анализ экспериментальных данных, представленных на рисунке 1, позволяет заключить, что при использовании всех исследуемых в работе оксидов ванадия происходило увеличение массовой доли пиролизного газа и снижением массовых долей жидких и смолистых продуктов пиролиза промышленных отходов кофе. Анализ данных рисунка 1 позволяет предположить, что на поверхности исследованных в работе катализаторов в процессе медленного пиролиза происходит термическая деструкция жидких и смолистых веществ, что приводит к увеличению массовой доли газообразных продуктов.

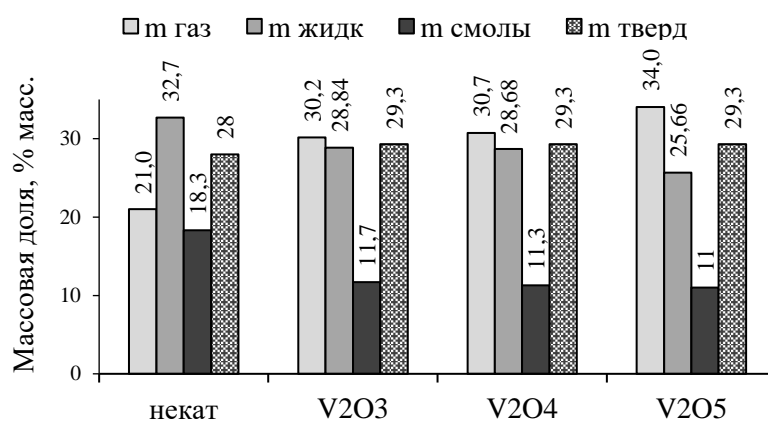


Рис. 1. Влияние вида катализатора на конверсию промышленных отходов кофе в процессе медленного пиролиза

По степени влияния на увеличение массовой доли газообразных продуктов пиролиза промышленных отходов кофе оксиды ванадия можно расположить в следующий ряд:  $V_2O_5 > V_2O_4 > V_2O_3$ .

Применение оксидов ванадия в качестве катализаторов приводило не только к изменению массовой доли продуктов пиролиза, а также к изменению объема и химического состава пиролизного газа.

На рисунке 2 представлены экспериментальные данные, отражающие влияние вида ванадийсодержащего оксида на объем (а) и скорость образования пиролизного газа (б) от времени проведения процесса.

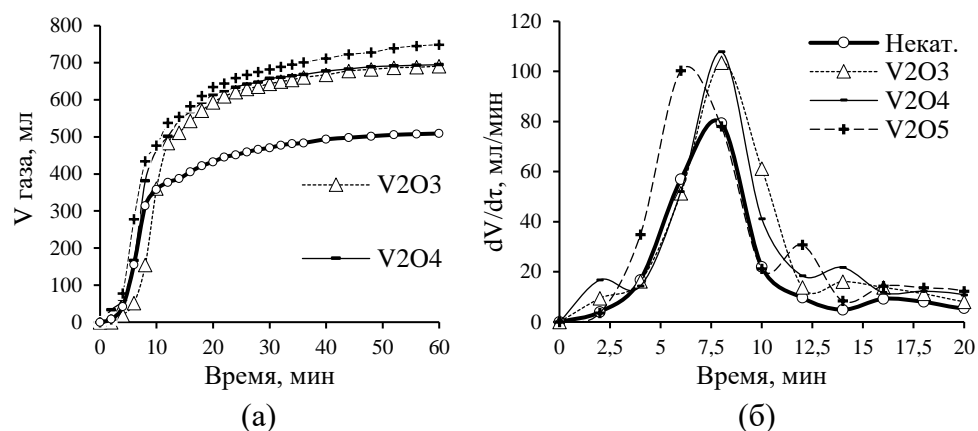


Рис. 2. Влияние вида ванадийсодержащего оксида на объем (а) и скорость образования пиролизного газа (б) от времени проведения процесса

Согласно данным рис. 2, использование оксидов ванадия приводило к увеличению объема и скорости образования пиролизного газа. По степени влияния на объём получаемого пиролизного газа оксиды ванадия полностью соответствуют ранее представленному ряду активности.

По скорости образования пиролизного газа активности V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и V<sub>2</sub>O<sub>4</sub> приблизительно равны и превышают значения для некаталитического опыта в 1,33 и 1,38 раза соотв. Особенно выделяется применение V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, который приводил не только к росту абсолютного значения скорости образования газа, так и к снижению температуры выхода газа, поскольку образование пиролизного газа начиналось раньше по времени (см. рисунок 2б).

На рис. 3 представлены данные по влиянию исследуемых катализаторов на низшую объемную теплоту сгорания (3а), концентрацию метана (3б) и концентрацию водорода (3в) в составе пиролизного газа. Анализируя данные рис. 3, можно сделать заключение о том, что в присутствии выбранных для изучения оксидов ванадия происходит снижение значений низшей теплоты сгорания пиролизного газа за счет повышения концентрации на начальном этапе процесса оксида углерода и диоксида углерода (см. рис. 4).

Использование данных катализаторов также приводило к изменению вида кинетической зависимости концентрации метана в составе пиролизного газа. Максимальное значение концентрации метана в присутствии оксидов ванадия соответствовало большему времени

проведения процесса и при использовании  $V_2O_3$  превосходило эксперимент без использования катализатора в 1,1 раза.

Концентрация водорода в составе пиролизного газа в присутствии оксидов ванадия снижалась по сравнению с некаталитическим процессом в следующем ряду:  $V_2O_3 > V_2O_4 > V_2O_5$ .

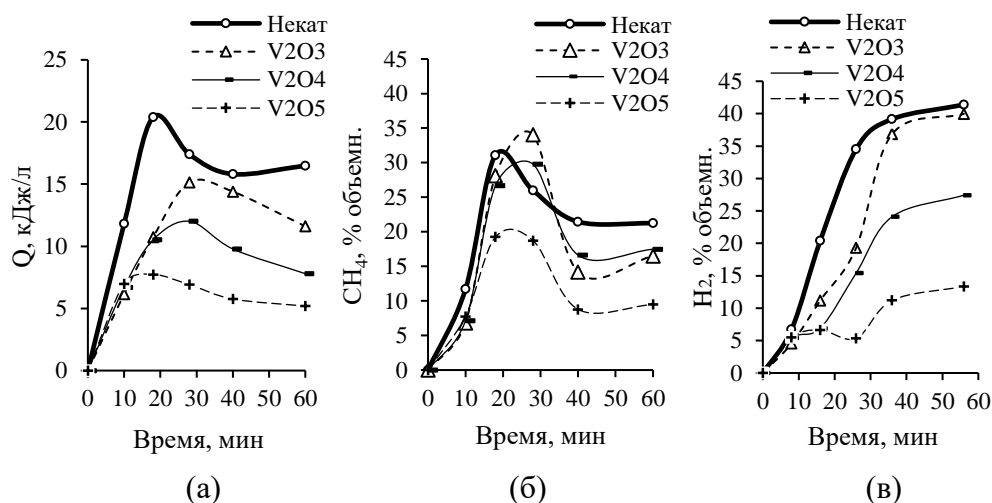


Рис. 3. Влияние вида катализатора на низшую объемную теплоту сгорания (а), концентрацию метана (б) и концентрацию водорода (в) в составе пиролизного газа

В присутствии  $V_2O_3$ ,  $V_2O_4$  и  $V_2O_5$  в течении первых 12 минут от начала эксперимента в составе пиролизного газа увеличивалась концентрация монооксида углерода в 1,45; 1,55 и 1,72 раза соотв. по сравнению с некаталитическим процессом. В ходе дальнейшего протекания процесса в присутствии  $V_2O_4$  и  $V_2O_5$  монооксид углерода в составе пиролизного газа полностью отсутствовал, а в присутствии  $V_2O_3$  его содержание было на 2-3% меньше, чем в случае некаталитического процесса (см. рисунок 4а).

Содержание диоксида углерода в составе пиролизного газа возрастало при использовании всех исследуемых катализаторов в том же порядке что и для монооксида углерода. Отличие активности данных катализаторов по отношению к содержанию диоксида углерода заключаются в том, что в случае использования  $V_2O_3$  и  $V_2O_5$  увеличение концентрации диоксида углерода наблюдалось на протяжении всего эксперимента.

Вопрос резкого снижения концентрации монооксида углерода и провал на кривых концентрации водорода в области 25 минут от начала эксперимента остаётся открытым и требует дополнительного изучения, поскольку оксиды ванадия, возможно, проявляют активность в процессах синтеза Фишера-Тропша и т.д., что может одновременно снижать

концентрации водорода и монооксида углерода, входящие в состав синтез-газа.

Поводя итог, можно сделать вывод о том, что оксиды ванадия активно участвуют в процессах деоксигенирования жидких фракций пиролиза отходов кофе, что на практике может быть использовано в целях повышения качества и эксплуатационных свойств биодизельных топлив.

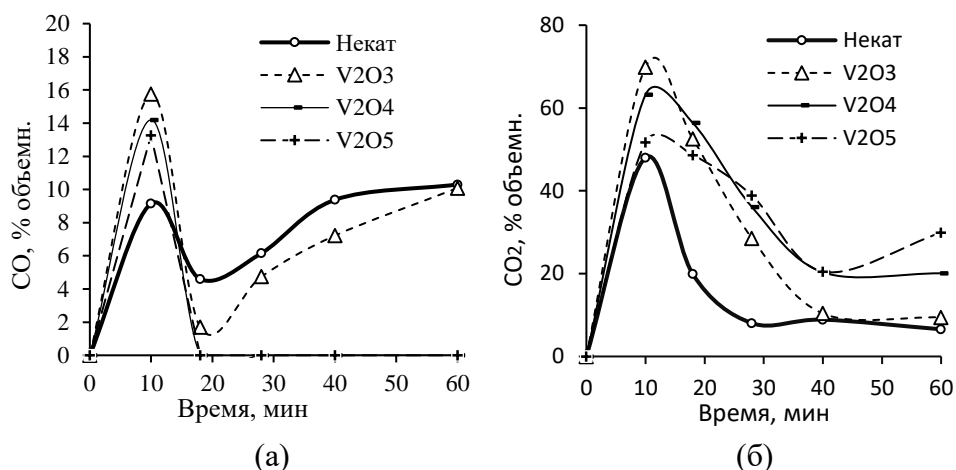


Рис. 4. Влияние вида катализатора на концентрацию монооксида углерода (а) и концентрацию диоксида углерода (б) в составе пиролизного газа

### Заключение

Исходя из полученных данных можно сделать следующие выводы:

1. По степени влияния на увеличение массовой доли газообразных продуктов пиролиза промышленных отходов кофе оксиды ванадия можно расположить в следующий ряд:  $V_2O_5 > V_2O_4 > V_2O_3$ .
2. Применение оксидов ванадия приводило к повышению концентрации оксидов углерода в составе пиролизного газа за счет процессов термодеструкции смол и деоксигенирования жидкой фракции пиролиза отходов производства кофе.
3. С учетом низкой себестоимости применение оксидов ванадия в процессах пиролиза отходов растительной биомассы является перспективным направлением.

### Список литературы

1. Blinová, Lenka&Sirotiak, Maroš &Pastierova, Alica&Soldán, Maroš. (2017). Review: Utilization of Waste From Coffee Production. Research Papers Faculty of Materials Science and Technology Slovak University of Technology. 25. 10.1515/rput-2017-0011.
2. Duncan Pike. 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. Felipe J. Cerino-Córdova, Nancy E. Dávila-Guzmán, Azucena M. García León, Jacob J. Salazar-Rabago and Eduardo Soto-Regalado. Revalorization of Coffee Waste. May 2020
4. D. Pujol, C. Liu, J. Gominho, M.À. Olivella, N. Fiol, I. Villaescusa, H. Pereira. The chemical composition of exhausted coffee waste. August 2013.
5. Федеральный классификационный каталог отходов. Кофейная пыль. URL: <http://kod-fkko.ru/kod-30118321424-pyl-kofeynaya/> (дата обращения: 01.10.2023)
6. Phyllis 2. 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. Vera Samarina, Tatiana Skufina, AlexanderSamarin, Denis Ushakov. Alternative Energy Sources: Opportunities, Experience and Prospects of the Russian Regions in the Context of Global Trends. 2018
8. Osarhiemhen Azeta, Augustine O. Ayeni, OlurantiAgboola, Francis B. Elehinafe,
9. A review on the sustainable energy generation from the pyrolysis of coconut biomass, Scientific African, Volume 13, 2021.
10. Imtiaz Ali, Haitham Bahaitham, Raed Naebulharam. A comprehensive kinetics study of coconut shell waste pyrolysis. Bioresource Technology, Volume 235, 2017.
11. Guangcan Su, Hwai Chyuan Ong, M. Mofijur, T.M. Indra Mahlia, Yong Sik Ok. Pyrolysis of waste oils for the production of biofuels: A critical review. Journal of Hazardous Materials. Volume 424, Part B, 2022.
12. Faisal Abnisa, Wan Mohd Ashri Wan Daud. A review on co-pyrolysis of biomass: An optional technique to obtain a high-grade pyrolysis oil. Energy Conversion and Management. Volume 87, 2014, Pages 71-85.
13. Mohamed H.M. Ahmed, Nuno Batalha, Hasan M.D. Mahmudul, Greg Perkins, Muxina Konarova. A review on advanced catalytic co-pyrolysis of biomass and hydrogen-rich feedstock: Insights into synergistic effect, catalyst development and reaction mechanism. Bioresource Technology, Volume 310, 2020.
14. Faisal Abnisa, Wan Mohd Ashri Wan Daud. Optimization of fuel recovery through the stepwise co-pyrolysis of palm shell and scrap tire. Energy Conversion and Management. Volume 99, 2015.

15. S.M. Al-Salem, A. Antelava, A. Constantinou, G. Manos, A. Dutta. A review on thermal and catalytic pyrolysis of plastic solid waste (PSW). *Journal of Environmental Management*, Volume 197, 2017, Pages 177-198.
16. Zhou S., Xue Y., Cai C., Ni Z., Zhou Z. An understanding for improved biomass pyrolysis: toward a systematic comparison of different acid pretreatments // *Chemical Engineering Journal*. 2021. Vol. 411. Article 128513. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128513>. URL: <https://biofuels.sjtu.edu.cn/1-s2.0-S138589472100111X-main.pdf>
17. M. M. Hasan, M. G. Rasul, M. M. K. Khan; The effects of slow and fast pyrolysis on the yields and properties of produced bio-oils from macadamia nutshell. *AIP Conf. Proc.* 17 November 2022; 2681 (1): 020014. <https://doi.org/10.1063/5.0114965>
18. Rohit Kumar Singh, Biswajit Ruj, A.K. Sadhukhan, P. Gupta. Impact of fast and slow pyrolysis on the degradation of mixed plastic waste: Product yield analysis and their characterization. *Journal of the Energy Institute*, Volume 92, Issue 6, 2019, Pages 1647-1657.
19. MDPI and ACS Style. Mahadevan, R.; Adhikari, S.; Shakya, R.; Fasina, O. Influence of Biomass Inorganics on the Functionality of H+ZSM-5 Catalyst during In-Situ Catalytic Fast Pyrolysis. *Catalysts* 2021, 11, 124. <https://doi.org/10.3390/catal11010124>
20. Yaghoobpour E., Zamani Ya., Zarrinpashne S., Zamaniyan A. On efficiency of vanadium-oxide promoter in cobalt Fischer – Tropsch catalysts. *Катализ в промышленности*. 2021;1(1-2):15. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2021-1-2-15>
21. А.С. Павлов, Ю.В. Луговой, К.В. Чалов, А.А. Степачева, Ю.Ю. Косивцов Вестник Тверского государственного университета Серия «Химия». 2024. № 32 (4569). С. 7–16.

*Об авторах:*

ПАВЛОВ Артём Сергеевич – студент 1-го курса аспирантуры химико-технологического факультета, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, 22), e-mail: [artprav2001@yandex.ru](mailto:artprav2001@yandex.ru)

ЛУГОВОЙ Юрий Владимирович – канд. технических наук, доцент, доцент кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, 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, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» (170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, 22), e-mail: [tschalov\\_k@mail.ru](mailto:tschalov_k@mail.ru)

ЩУКИН Юрий Олегович – студент 1-го курса аспирантуры химико-технологического факультета, ФГБОУ ВО «Тверской государственный



технический университет» (170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, 22), e-mail: schukin.iury2015@yandex.ru

КОСИВЦОВ Юрий Юрьевич – д-р техн. наук, профессор, профессор кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственной технической университет» (170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, 22), E-mail: kosivtsov@science.tver.ru

СУЛЬМАН Михаил Геннадьевич – д-р хим. наук, профессор, заведующий кафедрой биотехнологии, химии и стандартизации, ФГБОУ ВО «Тверской государственной технической университет» (170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, 22), e-mail: sulmanmikhail@yandex.ru

## **Pyrolysis of coffee production waste using vanadium oxides**

**A.S. Pavlov, Y.V. Lugovoy, Y.O. Schuckin, K.V. Chalov,  
Y.Y. Kosivtsov, M.G. Sulman**

*Tver State Technical University, Tver*

The article presents the results of a study of slow pyrolysis of industrial coffee waste in the presence of vanadium oxides –  $V_2O_3$ ,  $V_2O_4$  and  $V_2O_5$ . The effect of the catalyst type on the conversion of raw materials, chemical composition and calorific value of gaseous products is assessed. Analysis of experimental data showed that the most active catalyst in the processes of deoxygenation of liquid pyrolysis products is  $V_2O_5$ , in the presence of which the highest degree of destruction of tars and deoxygenation of liquid pyrolysis products was observed.

**Keywords:** *coffee production waste, catalytic slow pyrolysis, combustible gases, vanadium oxides.*

Дата поступления в редакцию: 18.02.2025.

Дата принятия в печать: 21.02.2025.