

УДК 66.092-977:662.63

ПИРОЛИЗ КОФЕЙНОЙ ШЕЛУХИ И ПЕРГАМЕНТА

© 2021 г. В. М. Зайченко^{1,*}, М. И. Князева^{2,**}, А. Ю. Крылова^{1,***}, А. Б. Куликов^{2,****},
Ю. М. Фалеева^{1,*****}

¹ ФГБУН Объединенный институт высоких температур РАН (ОИВТ РАН), 125412 Москва, Россия

² ФГБУН Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН (ИНХС РАН), 119991 Москва, Россия

*e-mail: zaitch@oivtran.ru

**e-mail: knyazeva@ips.ac.ru

***e-mail: aykrylova@yandex.ru

****e-mail: akulikov@ips.ac.ru

*****e-mail: faleeva.julia@mail.ru

Поступила в редакцию 10.03.2020 г.

После доработки 04.06.2020 г.

Принята к публикации 07.10.2020 г.

Рассмотрен пиролиз кофейной шелухи и кофейного пергаменты при 350 и 500°C как первая стадия газификации методом двухстадийной конверсии биомассы в синтез-газ. Определены выход и состав продуктов пиролиза при выбранных температурах. Установлено, что в водной фазе пирогенетической жидкости образуется значительное количество уксусной кислоты, что существенно усложняет применение водного слоя для последующей газификации. Отмечена возможность практической реализации пиролиза отходов производства кофе как самостоятельного процесса, так и первой стадии конверсии в синтез-газ.

Ключевые слова: кофейная шелуха и кофейный пергамент, пиролиз, состав твердых, жидких и газообразных продуктов

DOI: 10.31857/S0023117721010114

В связи с экологическими проблемами и нехваткой ископаемых видов топлива все более актуальны альтернативные источники энергии. Популярным направлением в настоящее время считается использование биомассы, которая является возобновляемым, относительно дешевым и общедоступным сырьем. При этом наибольшее внимание привлекают твердые сельскохозяйственные отходы.

Кофе – крупнотоннажный сельскохозяйственный товар, мировое производство которого составляет около 9.5 тыс. т в год [1, 2]. Однако при его производстве образуется значительное количество отходов, тип которых зависит от вида обработки зерен после сбора урожая. Кофейная ягода состоит из внешней оболочки, мякоти с тонким слоем клейковины, пергаментной оболочки и покрытого тонкой серебристой кожей кофейного зерна [3]. Используют два метода обработки кофе: сухую и влажную [4]. В процессе сухой обработки кофейные ягоды сушат, а затем механически очищают, удаляя шелуху, которая представляет собой смесь кожуры, мякоти, клейковины и пергаменты. Масса очищенного кофейного зерна составляет приблизительно 50% от массы сушеной кофейной ягоды. Таким образом,

при сухой обработке на 1 кг производимого кофе остается приблизительно 1 кг шелухи [4].

Влажная обработка кофейных зерен включает несколько этапов и считается более сложной. Вначале прессованием отделяют кожуру и большую часть мякоти кофейных ягод. Затем оставшуюся мякоть и клейковину удаляют посредством ферментации и промывки. После этого зерна сушат и очищают от пергаментной оболочки, доля которой составляет 6% от массы высушенной кофейной ягоды [4]. Влажная обработка позволяет извлечь кофейный пергамент отдельно от других слоев кофейной ягоды.

Отходы производства кофе в лучшем случае сжигают или просто выбрасывают, что приводит к загрязнению окружающей среды. Вместе с тем отходы кофе могут быть утилизированы с получением энергии для местных нужд (в том числе и на самом производстве кофе) и/или для производства топлива и других ценных химических продуктов.

В Объединенном институте высоких температур РАН разработана оригинальная технология производства из биомассы синтез-газа (смеси оксида углерода и водорода) [5], который является экологически чистым энергетическим топливом

и универсальным сырьем для производства ценных химических продуктов (синтетических жидких топлив, спиртов, ПАВ, флотореагентов и т.д.). Технология включает медленный пиролиз биомассы с получением биоугля, биомасла и парогазовой смеси и последующую газификацию полученного биоугля с использованием пирогенетической парогазовой смеси в качестве окисляющего агента. Метод относится к области зеленой химии и позволяет ограничить использование реагентов извне. С целью оптимизации процесса осуществляется отдельное изучение стадий конверсии различных видов биомассы в синтез-газ.

Цель работы – изучение первой стадии процесса – медленного пиролиза двух видов отходов кофейного производства (шелухи и пергамент), установление материального баланса при разных температурах, а также тщательный анализ состава пирогенетической парогазовой смеси с целью определения возможности ее непосредственного использования на второй стадии процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были использованы кофейная шелуха (КШ) и кофейный пергамент (КП), предоставленные компанией *Kyagalanyi Coffee Ltd* (Кампала, Уганда). Образцы были высушены при 105°C до влажности 1–1.5 мас. %.

Для проведения пиролиза использовали стальной трубчатый реактор, помещенный в печь с электрическим обогревом. После загрузки биомассы систему продували аргоном для удаления кислорода. Подъем температуры до 350 и 500°C осуществляли со скоростью 7°C/мин. Длительность изотермического режима 30 мин. Образующуюся пирогенетическую парогазовую смесь пропускали через сепаратор для конденсации биомасла и подсмольной воды (жижки). Объем неконденсирующихся газов измеряли барабанным газовым счетчиком.

Элементный состав исходного сырья и полученного биоугля определяли с использованием элементного анализатора *Vario Macro Cube (Elementar Analysensysteme GmbH, Германия)*. Содержание золы определяли в соответствии с ГОСТ Р 56881-2016. Содержание элементарного кислорода определяли по разнице. Теплотворную способность сырья и биоугля рассчитывали на основе элементных составов.

Состав пиролизных газов определяли с помощью анализатора газа *Vario Plus Industrial (MRU GmbH, Германия)*. Теплотворную способность газов определяли на основе теплотворной способности каждого компонента.

Состав водной фазы биожидкости определяли на хромато-масс-спектрометре *Thermo Focus DSQ II (Thermo Electron Corporation, США)*. Анализ проводили с использованием капиллярной колонки

Varian VF-5ms (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм), газ-носитель – гелий, режим работы: температура инжектора 270°C, начальная температура печи хроматографа – 30°C, затем изотерма в течение 5 мин, далее нагрев 10°C/мин до 300°C, затем изотерма в течение 10 мин; энергия ионизации 70 эВ, температура источника 230°C, сканирование в диапазоне 10–400 Да со скоростью 2 скан/с, разрешение единичное по всему диапазону масс. Для идентификации компонентов использовались референсные масс-спектры, представленные в базе данных *NIST/EPA/NIH 15*.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Пиролиз кофейной шелухи (КШ) и кофейного пергамент (КП) проводили при 350 и 500°C. Продуктами пиролиза являлись биоуголь, биожидкости (биомасло и пирогенетическая вода) и неконденсирующиеся газы.

На рис. 1 изображена диаграмма, демонстрирующая материальный баланс пиролиза кофейной шелухи и пергамент при двух конечных температурах. С ростом температуры пиролиза содержание твердого остатка снижается с 41.73 до 32.43% для шелухи и с 39.63 до 31.64% для пергамент. Одновременно с этим наблюдается увеличение выхода пиролизных жидкостей (с 31.11 до 36.14% для шелухи; с 34.57 до 37.82% для пергамент) и пиролизных газов (с 18.86 до 23.13% для шелухи; с 17.46 до 21.30% для пергамент). Полученные данные согласуются с результатами, опубликованными в [6], где также наблюдалась тенденция к увеличению выхода биомасла с ростом температуры.

В табл. 1 приведены характеристики сырья и биоугля, полученного в этих условиях. Можно видеть, что исходное сырье (КШ и КП) характеризуется относительно низким содержанием углерода и высоким содержанием кислорода. В целом элементный состав кофейной шелухи и пергамент сопоставим с другими растительными отходами [7].

Как и следовало ожидать, биоуголь, полученный пиролизом кофейных отходов, имеет более высокое содержание углерода и более низкое содержание водорода и кислорода по сравнению с исходным сырьем (табл. 1). С повышением температуры пиролиза с 350 до 500°C содержание углерода незначительно увеличивается (на 1%) для кофейной шелухи и заметно возрастает (на 15%) для кофейного пергамент. При этом содержание водорода заметно снижается (на 56 и 33% соответственно). При этом кислород практически полностью удаляется из материала (уменьшение на 94 и 83% соответственно).

В результате теплотворная способность биоугля заметно выше, чем исходного сырья (табл. 1). Теплотворная способность биоугля, полученного

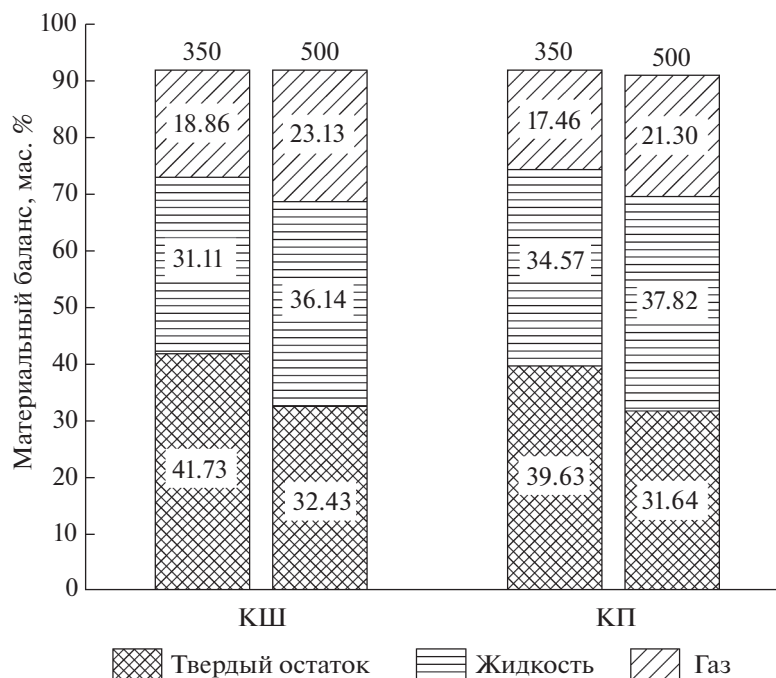


Рис. 1. Материальный баланс процесса пиролиза кофейной шелухи (КШ) и кофейного пергамента (КП).

из кофейного пергамента при 350 и 500°C, возрастает на 52 и 68% по сравнению с сырьем. При этом теплотворная способность биоугля, полученного из кофейной шелухи, возрастает в обратном порядке (на 67 и 51% соответственно). Это может быть объяснено тем, что теплотворную способность определяют водород и углерод. С повышением температуры пиролиза доля углерода в кофейной шелухе возрастает незначительно (с 71.07 до 71.94%), а содержание водорода вдвое снижается (с 5.46 до 2.40%). Полученные данные согласуются с данными по пиролизу кофейной шелухи в интервале температур 350–450°C [6], которые демонстрируют снижение теплотворной способности биоугля с ростом температуры пиролиза.

Таким образом, повышение температуры пиролиза приводит к уменьшению соотношений Н/С и О/С, что делает биоуголь из кофейных от-

ходов качественным энергетическим топливом и пригодным для использования его в последующей газификации.

На рис. 2 показаны изменение во времени температуры внутри реактора пиролиза и выход пирогенетического газа. Образование газообразных продуктов наблюдается не сразу, их выход начинает резко возрастать примерно через 40 мин после начала пиролиза как результат частичного разложения биомассы. Интенсивное выделение газа наблюдается при 150 и 200°C для шелухи и пергамента соответственно. Согласно [6], основная потеря массы при пиролизе кофейной шелухи наблюдается в интервале 130–430°C, что соответствует разложению гемицеллюлозы, целлюлозы и небольшой части лигнина. Газообразование при более высоких температурах связано с медленным разложением лигнина.

Таблица 1. Характеристики исходного сырья и биоугля

Образец	T, °C	Состав, % (на сухую массу)						Теплота сгорания, МДж/кг	
		С	Н	N	S	О	зола	низшая	вышая
КШ	—	45.14	5.73	1.51	0.20	39.68	7.74	16.90	18.19
	350	71.07	5.46	2.17	0.25	2.78	18.27	29.44	30.68
	500	71.94	2.40	1.86	0.17	0.16	23.47	26.86	27.41
КП	—	49.96	6.19	0.35	0.03	41.85	1.61	18.76	20.16
	350	77.55	4.65	0.29	0.09	13.42	4.00	29.62	30.67
	500	89.17	3.10	0.37	0.03	2.28	5.05	33.17	33.87

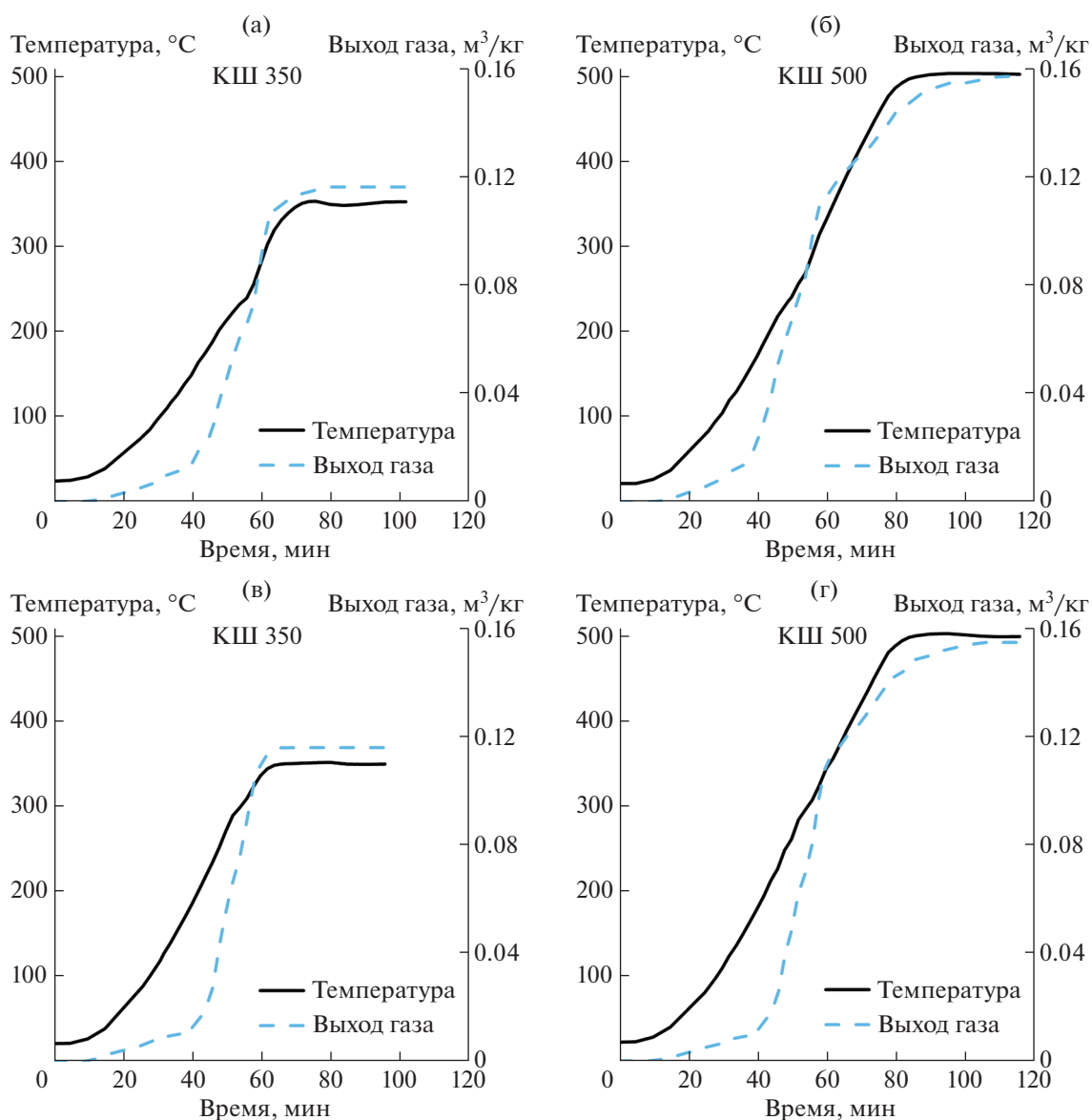


Рис 2. Выход пиролизного газа из кофейной шелухи (а), (б) и кофейного пергамента (в), (г) при 350 и 500°C соответственно.

В табл. 2 приведены основные характеристики смеси неконденсирующихся газов. Пирогенетические газы содержат в основном углекислый газ, количество которого уменьшается с повышением температуры пиролиза (с 73.9 до 61.7% для шелухи

и с 57.0 до 48.3% для пергамента). Другим газообразным продуктом является метан, содержание которого увеличивается с 2.43 до 17.30% для шелухи и с 4.23 до 17.98% для пергамента. Также наблюдается небольшое уменьшение количества

Таблица 2. Основные характеристики пирогенетических неконденсирующихся газов

Образец	T, °C	Содержание газов, об. %			Выход, м ³ /кг	Теплота сгорания*, МДж/м ³	
		CO ₂	CO	CH ₄		низшая	высшая
КШ	350	73.94	23.63	2.43	0.12	3.54	3.62
	500	61.73	20.97	17.30	0.16	8.11	8.74
КП	350	57.03	38.74	4.23	0.12	5.88	6.03
	500	48.25	33.77	17.98	0.15	9.82	10.47

* При 25°C.

Таблица 3. Состав водной фазы, полученной при пиролизе кофейного пергамента и кофейной шелухи

Образец	Состав водной фазы при температуре пиролиза (°С)			
	350		500	
	вещество	содержание, мас. %	вещество	содержание, мас. %
КП	Метанол	26.50	Метанол	0.19
	Ацетон	24.42	Ацетон	1.82
	Метилацетат	6.71	Метилацетат	0.44
	Гидроксиацетон	4.58	Гидроксиацетон	0.75
	Уксусная кислота	30.18	Уксусная кислота	74.36
	Гидроксипутанон	1.65	Гидроксипутанон	1.77
	Циклопентанон	0.10	Циклопентанон	0.62
	Циклопентенон	0.09	Циклопентенон	0.51
	Фурфураль	2.21	Фурфураль	9.70
	Гваякол	1.02	Гваякол	3.39
	Метилгваякол	0.56	Метилгваякол	0.58
	Гваякол-с2	0.36	Гваякол-с2	0.28
	Метоксигваякол	0.51	Метоксигваякол	0.84
	Метоксиметилгваякол	0.09	Метоксиметилгваякол	0.18
	Метоксигваякол-с2	0.22	Метоксигваякол-с2	0.35
	Кофеин	0.48	Кофеин	0.12
	Корилон	0.32	2-бутанон	3.46
	КШ			Пентандион
			Компонент 1	0.44
2-бутанон		0.12	2-бутанон	2.08
Уксусная кислота		62.84	Уксусная кислота	53.51
Пиридин		9.70	Пиридин	6.42
Фенол		5.08	Фенол	1.48
Компонент 1		0.57	Компонент 1	1.56
Бензендиол		0.87	Бензендиол	0.79
Кофеин		20.53	Кофеин	34.15
Метилацетат		0.29		

оксида углерода. В полученной газовой смеси водорода не обнаружено.

В результате теплота сгорания газовых смесей, полученных при 350°С, невысока из-за большой доли CO₂ (табл. 2). Но она почти в 2 раза увеличивается с повышением температуры до 500°С. С другой стороны, наличие значительного количества CO₂ в пирогенетических газах делает возможным их использование в процессе газификации биоугля на второй стадии процесса.

В табл. 3 представлен состав пирогенетической водной фазы (жизки), полученной при пиролизе кофейного пергамента и кофейной шелухи. В водной фазе, образующейся при пиролизе кофейного пергамента, обнаружено около 20 ор-

ганических соединений. Основными водорастворимыми органическими продуктами пиролиза при 350°С ожидаемо являются уксусная кислота (30%), метанол (27%) и ацетон (24%). Остальные органические соединения присутствуют в количестве менее 10%. Наличие указанных водорастворимых соединений является обычным для сухой перегонки растительной биомассы [8]. Повышение температуры пиролиза КП до 500°С приводит к практически полному исчезновению всех основных водорастворимых продуктов за исключением уксусной кислоты, доля которой в водном слое возрастает более чем в два раза (до 74%), т.е. в этом случае генерируется довольно концентрированная уксусная кислота. С одной

стороны, в этом случае можно ставить вопрос о выделении этого продукта и использовании его как целевого при осуществлении пиролиза как самостоятельного процесса. С другой стороны, если пиролиз при 500°C предполагается использовать как первую стадию процесса термической конверсии кофейных отходов в синтез-газ, то наличие в парогазовой смеси агрессивных, корродирующих веществ должно быть учтено при практической реализации процесса.

В пирогенетической воде, образующейся в процессе пиролиза кофейной шелухи, обнаружено вдвое меньше органических соединений (табл. 3). Основными водорастворимыми продуктами пиролиза при 350°C являются уксусная кислота (63%), кофеин (21%) и пиридин (10%). Остальные органические соединения присутствуют в количестве менее 10%. По сравнению с продуктами, полученными при пиролизе кофейного пергаменты при 350°C, продукты пиролиза КШ практически не содержат метанол и ацетон, но имеют в своем составе значительное количество такого ценного продукта, как кофеин. Кроме того, содержание уксусной кислоты в них вдвое выше, чем в продуктах пиролиза КП. Повышение температуры пиролиза КШ до 500°C (табл. 3) приводит к заметному снижению выхода уксусной кислоты, пиридина и фенола и к возрастанию выхода кофеина, доля которого в водном слое увеличивается почти в 1.5 раза (до 34%).

При практической реализации термической конверсии КШ в синтез-газ эти данные следует учитывать и, возможно, ввести в технологическую схему узел выделения этих продуктов. Расширение номенклатуры производимых товаров более целесообразно в случае, если производимый синтез-газ используется для получения химических продуктов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе медленный пиролиз кофейной шелухи и кофейного пергаменты был изучен на предмет возможного использования этих отходов для производства синтез-газа методом двухстадийной конверсии, включающего стадии получения биоугля и его газификации окисляющим агентом, образующимся *in situ*.

Установлено, что конечная температура процесса влияет на теплотворную способность твердого остатка – биоугля, а также на выход и химический состав потенциального окисляющего агента – пирогенетической парогазовой смеси. Повышение температуры пиролиза кофейного пергаменты привело к увеличению, а пиролиза кофейной шелухи – к уменьшению теплотворной способности биоугля. Тем не менее в обоих случаях полученный биоуголь обладает энергетическим потенциалом и может быть использован в качестве топлива.

Выход пирогенетических газов возрастал с ростом температуры пиролиза в равной степени для кофейной шелухи и пергаменты, однако доля в них потенциального окислительного агента (CO₂) снижалась.

Выход пирогенетических жидкостей возрастал с ростом конечной температуры пиролиза. Образующийся водный слой – потенциальный окисляющий агент – содержал значительное количество уксусной кислоты (до 70%) и кофеина, что существенно снижает возможность применения водного слоя для последующей газификации. При практической реализации термической конверсии отходов производства кофе в синтез-газ эти данные следует учитывать. Целесообразно ввести в технологическую схему узел выделения этих продуктов. Расширение номенклатуры производимых товаров более эффективно в случае, если производимый синтез-газ используется для получения химических продуктов (в частности, при совместном производстве метанола и уксусной кислоты). Компенсировать недостаток окисляющего агента в этом случае можно за счет введения в парогазовую смесь дополнительного количества воды извне.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-08-00835.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Oliveira F. de C., Srinivas K., Helms G.L., Isern N.G., Cort J.R., Goncalves A.R., Ahring B.K. // *Bioresour. Technol.* 2018. V. 257. P. 172. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.01.041>
2. Dal-Bo V., Lira T., Arrieche L., Bancelos M. // *Renewable Energy.* 2019. V. 142. P. 195. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.04.089>
3. de Melo Pereira G.V., de Carvalho Neto D.P., Magalhaes Jr. A.I., Vasquez Z.S., Medeiros A.B.P., Vandenberghe L.P.S., Soccol C.R. // *Food Chem.* 2019. V. 272. P. 441. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.08.061>
4. Oliveira L.S., Franca A.S. *Coffee in health and disease prevention.* Cambridge: Academic Press, 2015. Ch 31. 1080 p.
5. Зайченко В.М., Крылова А.Ю., Фалеева Ю.М. // *ХТТ.* 2020. № 2. С. 61. [*Solid Fuel Chemistry, 2020, vol. 54, no. 2, p. 115.* <https://doi.org/10.3103/S0361521920020123> <https://doi.org/10.31857/S0023117720020127>
6. Setter C., Silva F.T.M., Assis M.R., Ataíde C.H., Trugilho P.F., Oliveira T.J.P. // *Fuel.* 2020. V. 261. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116420>
7. Лавренов В.А., Ларина О.М., Синельщиков В.А., Сычев Г.А. // *ТВТ.* 2016. № 6. С. 950. [*High Temperature, 2016, vol. 54, no. 6, p. 892.* <https://doi.org/10.1134/S0018151X16060092> <https://doi.org/10.7868/S0040364416060090>
8. Yaman S. // *Energy Convers. Manage.* 2004. V. 45. № 5. P. 651. [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(03\)00177-8](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(03)00177-8)