

УДК 662.71+662.754

АНАЛИЗ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА ДРЕВЕСНОЙ БИОМАССЫ

Вилисов Н.Д., аспирант группы ТТа-241, младший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории катализа и преобразования углеродсодержащих материалов с получением полезных продуктов, ассистент кафедры ТЭ

Научный руководитель: Азиханов С.С., к.н., доцент кафедры ТЭ

Кузбасский государственный технический университет

имени Т.Ф. Горбачева

г. Кемерово

В настоящее время одной из основных проблем, с которой сталкивается общество в целом, является угроза глобального потепления и изменения климата. Как хорошо известно, использование жидкого ископаемого топлива добавляет углерод из-под земной коры в углеродный цикл в нашей атмосфере. Именно это постоянное добавление является неустойчивым и вызывает глобальное повышение температуры и изменение климата. Наиболее важными факторами глобального изменения климата являются парниковые газы, такие как углекислый газ (CO_2), оксиды азота (NO_x) и твердые частицы, накопленные в атмосфере [1]. В 2012 году Международное энергетическое агентство (МЭА) сообщило, что 81,7% мировой энергии поставлялось за счет сжигания ископаемого топлива, что составило 99,5% выбросов углекислого газа в атмосферу [2]. Поскольку как производство, так и потребление энергии будут расти по мере роста мирового спроса на энергию и населения [2], очевидно, что необходимо принять немедленные меры для снижения эффекта парникового газа и предотвращения изменения климата.

В целом, многие отрасли стремятся сократить выбросы парниковых газов за счет повышения эффективности или путем внедрения новых возобновляемых видов топлива. В частности, лесная промышленность заинтересована в поиске более эффективных способов использования отходов биомассы. В настоящее время в отрасли нет глобального коммерческого использования отходов биомассы. На сегодняшний день отходы биомассы направляются на производство древесной щепы, брикетов или пеллет, торрефикацию и газификацию. Хотя эти технологии могут обеспечить использование отходов биомассы, их экономическая выгода скромна, поскольку эти продукты не являются высокоценными. Однако преобразование отходов биомассы в жидкое биотопливо с помощью процесса пиролиза является экологически привлекательной и недорогой альтернативой. Биотопливо, полученное из пиролизной жидкости биомассы, можно применять в качестве добавки к традиционному

топливу (бензин, дизель) в качестве действенного метода сокращения выброса вредных веществ [3], включая CO₂. При таком подходе значительно уменьшенная часть выделяющегося углекислого газа при сгорании топлива возвращается в цикл роста биомассы. Вследствие этого, в общем энергобалансе снижается доля антропогенного диоксида углерода, образующегося в большем количестве при сжигании традиционных жидких топлив. Такой подход не является новым, однако в исследовании многих авторов наблюдается значительный интерес к процессам как получения биотоплива [4] и исследования его характеристик, так и к исследованию процесса горения [5].

Целью данной работы является анализ пиролизных жидкостей, полученных в процессе пиролиза биомассы.

В качестве сырья в работе использовались опилки сосны, пихты и березы. Перед проведением пиролиза был выполнен технический анализ опилок согласно ГОСТ Р 55660-2013, ГОСТ 55661–2013 и ГОСТ 52911–2013. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Технический анализ исходных образцов

Образец	Влажность, %	Зольность, %	Выход летучих, %
Сосна	8,46	0,13	77,82
Пихта	9,82	0,56	72,84
Береза	7,28	0,27	79,12

Из таблицы видно, что пихта отличается от других древесных опилок большей влажностью и зольностью и меньшим выходом летучих веществ. Наименьшая зольность у сосны, а наибольший выход летучих у березы.

С помощью анализатора Flash 2000 был определен элементный состав опилок. Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2. Элементный состав опилок

Сырье (опилки)	Элементный анализ, %					Атомное соотношение Н/С
	С	Н	N	S	O	
Сосна	49,66	6,18	0,32	0,00	43,84	1,49
Пихта	48,40	5,77	0,17	0,00	45,66	1,43
Береза	47,06	5,95	0,17	0,00	46,82	1,52

Результаты свидетельствуют, что анализатор Flash 2000 не зафиксировал присутствие серы в органической массе трех видов древесины.

Для проведения процессов пиролиза использовалась экспериментальная установка, основанная на использовании реактора проточного типа объёмом 275 см³, описание которой представлено в работе [6]. Пиролиз проводился при температуре 400°C.

Методом газовой хроматографии с масс-спектрометрией на приборе Agilent 7890B GC-MS был проведен анализ пиролизных жидкостей сосны,

пихты и березы. В таблице 3 представлены составы жидких продуктов пиролиза.

Таблица 3. Состав пиролизных жидкостей древесных опилок

№ п/п	Компонент	Содержание, масс. %		
		Сосна	Пихта	Береза
		Температура пиролиза, °С		
		400	400	400
1	Acetaldehyde	0,22	-	-
2	Methyl formate	0,12	-	0,08
3	Acetone	1,38	-	0,11
4	Acetic acid, methyl ester	1,73	0,29	1,76
5	Methyl Alcohol	3,80	0,99	0,90
6	2,3-Butanedione	0,98	0,18	0,50
7	2-Methoxytetrahydrofuran	-	-	0,05
8	Formic acid, 2-propenyl ester	0,19	-	0,09
9	Cyclopentanone	0,28	0,11	0,10
10	2-Propanone, 1-hydroxy-	11,67	8,85	6,73
11	Propanoic acid, 2-hydroxy-2-methyl-, methyl ester	0,09	-	0,07
12	Furan, tetrahydro-2-(methoxymethyl)-	0,27	-	0,15
13	2-Cyclopenten-1-one	1,61	1,42	1,24
14	1-Hydroxy-2-butanone	2,86	1,45	3,09
15	4,5-Dihydro-2-methylimidazole-4-one	0,15	-	0,31
16	1,6-Heptadien-4-ol	28,85	-	-
17	Acetic acid	3,96	29,28	25,21
18	Furfural	0,92	5,12	2,84
19	2-Butanone	0,58	0,21	0,20
20	Ethanone, 1-(2-furanyl)-	0,24	0,56	0,56
21	1,2-Ethanediol, dipropanoate	0,22	0,15	0,26
22	2-Butanone, 1-(acetyloxy)-	0,63	0,17	0,32
23	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-	3,06	0,89	0,53
24	Propanoic acid	0,28	3,28	3,10
25	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	0,22	0,31	0,28
26	Propanoic acid, 2-methyl-	0,37	0,33	0,31
27	2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-	0,55	0,46	0,43
28	1,2-Ethanediol	0,83	0,68	0,59
29	1,2-Ethanediol, monoacetate	2,25	0,43	0,90
30	Butanoic acid	0,46	1,95	1,09
31	Butanoic acid, 2-propenyl ester	1,27	0,46	0,08
32	Butanoic acid, 4-hydroxy-	0,43	2,05	1,30
33	2-Furanone, 2,5-dihydro-3,5-dimethyl	0,13	0,58	0,53
34	Pentanoic acid, 3-methyl-	0,27	0,18	0,09
35	2(5H)-Furanone, 5-methyl-	0,04	0,28	0,43
36	[1,4,7]Trioxonane	0,19	-	0,14
37	Crotonic acid	0,49	0,15	0,18
38	2(5H)-Furanone, 3-methyl-	1,14	0,54	0,53
39	2(5H)-Furanone	0,24	1,70	1,65
40	1,3-Cyclopentanedione, 2,4-dimethyl-	0,59	0,28	0,16

Продолжение таблицы 3

41	Isocrotonic acid	2,85	0,81	0,29
42	3-Methylcyclopentane-1,2-dione	0,46	4,08	3,61
43	5-Methylcyclopent-1-ene-1-carboxylic acid	2,80	0,53	0,40
44	Phenol, 2-methoxy-	0,18	3,27	2,18
45	2,3,4-Trimethyl-5-hexen-3-ol	-	-	-
46	2-Pentenoic acid	-	-	-
47	2-Furanone, 2,5-dihydro-3,5-dimethyl	0,43	0,31	0,25
48	2-Cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy-	0,41	0,79	0,75
49	4-Methyl-5H-furan-2-one	0,22	0,39	0,65
50	2(3H)-Furanone, 5-methyl-	0,38	0,22	0,07
51	1,2-Ethanediol, monoacetate	1,82	-	0,34
52	Creosol	0,37	2,02	2,06
53	4,6-Dioxoheptanoic acid	0,14	-	0,16
54	Maltol	0,54	0,47	0,43
55	Phenol, 2-methyl-	2,97	0,63	0,76
56	Phenol	0,46	3,49	2,50
57	2-Cyclohexen-1-one, 4-(1-methylethyl)-	-	-	-
58	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	0,58	0,58	0,88
59	Propanoic acid, 2,2-dimethyl-, hydrazide	0,20	0,99	0,96
60	Phenol, 2,4-dimethyl-	0,86	0,33	0,49
61	2(3H)-Furanone, 5-acetyldihydro-	-	-	-
62	p-Cresol	0,83	1,31	1,20
63	3,4-Dimethoxybenzoic acid	-	-	-
64	Phenol, 2-methoxy-4-propyl-	-	-	0,07
65	Phenol, 3-methyl-	1,57	0,99	1,34
66	Cyclopentanol	0,33	3,74	3,19
67	Quinoline, 2,3-dimethyl-	0,45	0,38	0,41
68	C ₆ H ₁₀ O ₅	0,45	0,54	0,36
69	Phenol, 3,4-dimethyl-	-	-	-
70	Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-	-	-	-
71	2-Hydroxy-gamma-butyrolactone	0,09	0,47	0,65
72	Phenol, 2,3-dimethyl-	0,43	-	0,10
73	2,3-Anhydro-d-galactosan	0,14	-	0,29
74	3,4-Anhydro-d-galactosan	1,00	-	0,85
75	D-Glycero-d-ido-heptose	0,82	-	0,35
76	3-Ethyl-2-nonanone	-	-	-
77	D-Fucose	-	-	-
78	1,4:3,6-Dianhydro- α -d-glucopyranose	0,28	1,42	2,20
79	5-Hydroxymethyldihydrofuran-2-one	0,52	1,64	1,45
80	Vanillin	1,29	0,61	0,52
81	Apocynin	0,74	0,61	0,52
82	2-Propanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-	0,35	1,07	1,02
83	Benzenepropanol, 4-hydroxy-3-methoxy-	0,69	1,14	0,53
84	D-Allose	-	-	-
85	2-Pentanone	0,17	-	0,11
86	2,4-Pentanediol	0,63	0,51	0,48

Продолжение таблицы 3

87	L-Galactose, 6-deoxy-	-	-	0,19
88	1,4-Benzenediol, 2-methyl-	-	-	0,36
89	Hydroquinone	-	0,63	0,91
90	β -D-Glucopyranose, 1,6-anhydro-	-	2,70	3,35
91	Ethyl Acetate	-	-	0,05
92	Ethanol	-	-	0,14
93	Formic acid	-	-	0,93
94	3-Octene-2,5-dione, 6,6,7-trimethyl-, (E)-	-	-	0,05
95	Phenol, 2,6-dimethoxy-	-	-	1,87
96	3,5-Dimethoxy-4-hydroxytoluene	-	-	0,92
97	1,3-Di-O-acetyl- α - β -d-ribopyranose	-	-	0,15
98	β -d-Ribopyranoside, methyl, 3-acetate	-	-	0,16
99	1-(2-Hydroxy-4-methoxyphenyl)propan-1-one	-	-	0,09
100	Benzenebutyric acid, 2,3-dimethoxy-	-	-	0,25
101	Benzaldehyde, 4-hydroxy-3,5-dimethoxy-	-	-	0,25
102	Ethanone, 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-	-	-	0,34
103	Desaspidinol	-	-	0,70
Итого		99,99	100	100

Пиролизная жидкость состоит в основном из: метанола (3,04-3,80 %) – содержится в большом количестве в жидкости сосны при температуре 400°C и пихты при температуре 500°C; циклогептанона (22,49-28,85 %) – содержится в большом количестве в пиролизной жидкости сосны, полученной при температуре 400 и 500°C, при этом при температуре 400°C содержание циклогептанона выше, чем при 500°C; уксусной кислоты (25,21-29,28 %) – содержится в большом количестве в пиролизной жидкости пихты и березы, полученной при температуре 400 и 500°C, при этом при температуре 400°C содержание уксусной кислоты выше, чем при 500°C; пропиональдегида (6,73-11,67 %) – содержится в пиролизной жидкости: сосны при температуре пиролиза 500°C; пихты при температуре процесса 400 и 500°C (при этом при более высокой температуре ее содержание выше) и березы при температуре 400°C; масляной кислоты (2,56-3,09 %) – содержится в большом количестве в жидкости сосны при температуре 400°C, пихты при температуре 500°C и березы при 400°C; фурфурола (2,84-5,12 %) – содержится в большом количестве в жидкости пихты при температуре 400 и 500°C и березы при 400°C; изокротеновой кислоты (2,85-3,99 %) – преимущественно в жидкости сосны при температуре 400 и 500°C; орто-крезола (2,67-2,97 %) – преимущественно в жидкости сосны при температуре 400 и 500°C; фенола (2,50-3,49 %) – преимущественно в жидкости пихты при температуре 400 и 500°C и березы при температуре 400°C; бензилового спирта (4,24%) – преимущественно в жидкости сосны при температуре 500°C; цикlopентанона (3,19-3,74 %) – преимущественно в жидкости пихты и березы при температуре 400°C.

Метанол применяется во многих областях. Например при производстве формальдегида и синтетических смол из него, которые используются при

производстве пластмассы, резины и других материалов; в качестве добавки в бензин, повышающей его октановое число и тд.

Циклогептанон ($C_7H_{12}O$) находит применение в качестве ингредиента для приготовления ароматизаторов и отдушек.

Уксусная кислота (CH_3COOH) наиболее широко используется в производстве винилацетатного мономера.

Пропиональдегид применяется в органическом синтезе.

Масляная кислота используется в производстве ацетобутиратов целлюлозы, пищевых и кормовых добавок. В последнее время её соли широко применяются в качестве эффективных кормовых добавок в животноводстве и птицеводстве.

Фурфурол (C_4H_3OCHO) используется в качестве растворителя для экстракции диена в нефтехимической промышленности и является возобновляемым сырьем, не основанным на нефти.

Изокроотоновая кислота ($C_4H_6O_2$, (Z)-2-бутеновая кислота). Известен факт, что она содержится в кофе Арабика.

Крезолы применяют при производстве или лабораторном получении ароматических соединений, антисептиков, красителей, синтетических резин, горюче-смазочных материалов, фенолоформальдегидной и других смол, инсектицидов, фунгицидов и гербицидов и медицинских препаратов.

Фенолы широко применяются в производстве пластмасс, резин, лекарств, моющих средств, ядохимикатов, топлива и других веществ.

Бензиловый спирт применяют в парфюмерии, а также как растворитель лаков. Также применяется для обеззараживания масляных растворов препаратов для внутримышечного введения в фармакологии.

Циклопентанон в основном используется в качестве ароматизатора.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках проекта № 075-03-2024-082/2 от 15.02.2024 г. (FZES-2024-0001).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Causes of Climate Change. URL: <http://www.epa.gov/climatechange/science/causes.html>.
2. International Energy Agency, «2014 Key World Energy Statistics», tech. rep., IEA, 2014.
3. Yuan X, Ding X, Leng L, et al. Applications of bio-oil-based emulsions in a DI diesel engine: The effects of bio-oil compositions on engine performance and emissions. Energy 2018; 154: 110–118.
4. Tao J, Ge Y, Liang R, et al. Technologies integration towards bio-fuels production: A state-of-the-art review. Appl Energy Combust Sci 2022; 10: 100070.

5. Xu C, Liu K, Song Y, et al. Laminar burning characteristics of bio-aviation fuel candidate derived from lignocellulosic biomass. Fuel 2023; 334: 126719.
6. Вилисов Н.Д., Макеева Т.С. Разработка технологии переработки резинотехнических изделий с использованием совместно пиролиза и газификации // VI Всероссийская научно-практическая конференция «Энергетика и энергосбережение: теория и практика». 2021. – С. 116-121.