

KOPYROLÝZA HNĚDÉHO UHLÍ A ŘEPKOVÝCH POKRUTIN

Lenka Jilková^a, Karel Ciahotný^a, Jaroslav Kusý^b, Jaroslav Káňa^c

^a VŠCHT Praha, FTOP, Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší, Technická 5, 166 28 Praha 6
e-mail: lenka.jilkova@vscht.cz; karel.ciahotny@vscht.cz

^b Výzkumný ústav pro hnědé uhlí a.s., Budovatelů 2830, 434 37 Most
e-mail: kusy@vuhu.cz

^c VŠCHT Praha, FTOP, Ústav technologie ropy a alternativních paliv, Technická 5, 166 28 Praha 6
e-mail: jaroslav.kana@vscht.cz

Článek se zabývá kopyrolýzou směsí hnědého uhlí a řepkových pokrutin v různých poměrech za různých teplot. Pyrolýza byla prováděna dvěma způsoby, a to na laboratorní aparatuře a na mikropyrolýzní jednotce. Plynné produkty z laboratorní pyrolýzy byly identifikovány metodou plynové chromatografie s dvojitým tepelně vodivostním detektorem. Těkavé produkty z mikropyrolýzy a kapalné kondenzáty z laboratorní pyrolýzy byly analyzovány plynovým chromatografem s hmotnostním detektorem. Obě metody pyrolýzy byly porovnávány z hlediska složení jednotlivých produktů.

Došlo 18. 10. 2011, přijato 12. 12. 2011

1. Úvod

V současné době je energie z uhlí i z biomasy získávána především spalováním. K získávání energeticky významných produktů z uhlí a biomasy se dále využívá procesů zplyňování, zkapalňování, esterifikace a fermentace.

Již v 19. století se pyrolýza využívala k výrobě olejů a parafinů [1]. K největšímu rozvoji pyrolýzy však došlo v období druhé světové války, kdy byly v Německu pohonné hmoty získávány z uhlí, a to především využitím tohoto procesu.

V posledních letech se vyvíjí převážně různé technologie pyrolýzy biomasy. Problémem je však vysoký podíl vody a kyslíku obsažených v biomase a její nízká měrná hmotnost. S tím souvisí vysoké náklady na dopravu, skladování a úpravu suroviny před vlastním energetickým využitím. Jako optimální řešení se jeví kopyrolýza biomasy s uhlím, při které se výhodně skloubí chemické složení obou materiálů a zvýší se produkce kapalných produktů.

2. Teoretická část

Pyrolýza je fyzikálně-chemický děj, který probíhá za nepřístupu vzduchu, a je řazen k termickým procesům: tzn., že na organický materiál působí teplota vyšší, než je mez jeho termické stability. Vlivem vysoké teploty dochází k rozkladu materiálu na stabilní nízkomolekulární látky a tuhý zbytek [2].

Pyrolýza produkuje pevný pyrolýzní zbytek, který bývá označován jako koks, či polokoks, kapalný produkt (organické látky a voda) a pyrolýzní plyn [3]. Pevný zbytek se využívá jako palivo nebo adsorbent. Kapalným produktem lze rafinačně zpracovat a následně využívat jako náhradu za automobilový benzín, motorovou naftu a letecký petrolej. Pyrolýzní plyn se v procesu používá hlavně k ohřevu pyrolýzního reaktoru. Dalším

produktem je pyrogenická voda, ze které lze získat fenoly a amoniak [4]. Rostoucího výtěžku žádaných kapalných produktů lze docílit rychlou pyrolýzou a rychlým odvodem produktů z reakčního prostoru [5]. Vlastnosti produktů jsou úzce spojeny s vlastnostmi pyrolyzovaného materiálu a s podmínkami procesu [6]. S rostoucí teplotou pyrolýzy roste výtěžek prchavých látek a klesá výtěžek polokoksu. Zároveň s rostoucí dobou zdržení dochází k sekundárním reakcím (termické krakování, polymerizace, kondenzace), čímž klesá množství žádaných kapalných produktů [7, 8].

Tepelnému rozkladu podléhají nejnázve látky, které ve svých molekulách obsahují síru, dusík a kyslík, čímž dochází ke vzniku CO₂, CO, NH₃ a H₂S, pyrogenické vody a dalších produktů [3, 9, 10].

Během pyrolýzy dochází k velkému množství chemických reakcí, zejména k štěpení, polymeraci, kondenzaci a polykondenzaci, cyklizaci, izomeraci, dehydrogenaci a hydrogenaci [3].

3. Experimentální část

Směsí hnědého uhlí a biomasy v různých poměrech byly za srovnatelných podmínek pyrolyzovány na laboratorní aparatuře. Další směsi, také v různých poměrech hnědé uhlí : biomasa, byly posléze pyrolyzovány i v mikroměřítku na přístroji Pyroprobe 5200, a to za různých teplot. Po stanovení výtěžků produktů byla následně provedena jejich analýza.

Použití dvou různých technik pro pyrolýzu stejných směsí uhlí a biomasy bylo zvoleno proto, aby byly zjištěny možnosti techniky mikropyrolýzy nově zavedené na našem pracovišti při testování tepelného rozkladu organických materiálů a mohly být porovnány výsledky této techniky pyrolýzy s výsledky získanými za použití klasické laboratorní pyrolýzní aparatury.

Pyrolýzní aparatura

Laboratorní aparatura, na které byly prováděny pyrolýzní testy, se nacházela v laboratoři VÚHU Most. Aparatura je znázorněna na obr. 1.

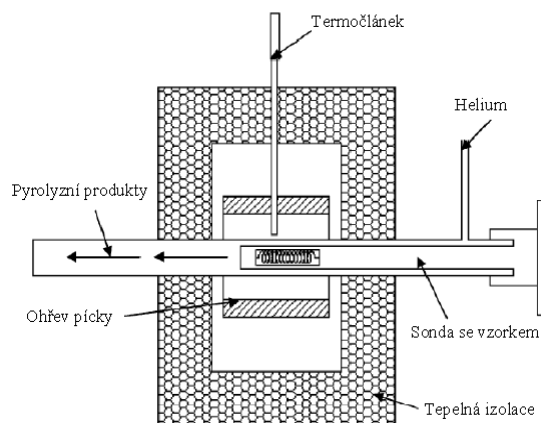


Obr. 1 Pyrolýzní aparatura

Pyrolýzovaná vsázka (1 kg) byla nasypána do kovové retorty (200x165x74 mm, objem cca 2450 ml), která byla umístěna do elektricky vyhřívané pece. Retorta byla zahřívána z teploty 25 °C na 650 °C teplotním gradientem 3,5 °C·min⁻¹ s prodlevou jedné hodiny na konečné teplotě. Vytvořené páry a aerosoly byly vedeny do nepřímého vodního chladiče a následně do čtyř za sebou řazených odlučovačů, kde byl jímán kapalný kondenzát. Pyrolýzní plyn byl odebírán do plynových vzorkovacích vaků, a to při teplotě 510 °C v retortě, pro následnou analýzu metodou plynové chromatografie. Analýzy byly prováděny na plynovém chromatografu (GC 82TT Labio Praha s dvojitým TCD detektorem při 150 °C). První TCD byl používán pro stanovení vodíku, kyslíku, dusíku, methanu a oxidu uhelnatého, nosný plyn: Ar 5.0, nerezová kolona: 2 m, ø 3,2 mm s molekulovým sítem 5A jako stacionární fázi. Druhý TCD byl používán pro oxid uhličitý; nosný plyn: He 4.8, teflonová kolona: 2 m, ø 3,2 mm s Porapakem Q jako stacionární fázi. Přebytky plynu byly spalovány v plynovém hořáku. Po skončení pyrolýzy byl systém samovolně ochlazen na laboratorní teplotu 25 °C. Po ukončení každého pyrolýzního testu byla provedena hmotnostní bilance (množství plynu dopočítáno do 100 %) a analýza kapalných produktů (metodou plynové chromatografie – HP 6890 s hmotnostním detektorem MSD 5973, nosný plyn: He, ková kolona MTX-1: 30 m, ø 250 µm, 2 minuty na 50 °C, pak z 50 °C na 320 °C s teplotním gradientem 15 °C·min⁻¹, výdrž na 320 °C 5 minut).

Mikropyrolýzér Pyroprobe 5200

Směsi hnědého uhlí a řepkových pokrutin byly pyrolýzovány také v mikroměřítku s použitím přístroje Pyroprobe 5200 (CDS Analytical). Oproti laboratorní pyrolýze byla v tomto případě pyrolýzována pouze malá navážka vzorku, v řádu jednotek mg, která byla zahřívána velkým teplotním gradientem 100 °C·s⁻¹. Vzorek směsi byl umístěn v pyrolýzní křemenné kapiláře a během ohřevu byl proplachován inertním plynem, heliem (Obr. 2).



Obr. 2 Schéma mikropyrolýzní jednotky

Uvolněné látky byly transportovány inertním plynem do plynového chromatografu (Thermo Electron; nosný plyn – He 9.5, 7 min: 70 °C, následně zvýšení ze 70 °C na 90 °C s teplotním gradientem 10 °C·min⁻¹, pak z 90 °C na 200 °C s teplotním gradientem 20 °C·min⁻¹; výdrž na 200 °C po dobu 8,5 minut), kde byly rozděleny na skleněné koloně (Zebron ZB-1 MS w/Guardian - Phenomenex, 30 m, ø 25 mm) se zakotvenou stacionární fází PDMS (tloušťka filmu 0,25 µm) a pokračovaly do hmotnostně-spektrometrického detektoru (dvojitý kvadrupól). Po ukončení pyrolýzy byl zvažen pevný zbytek.

U obou metod byla pro identifikaci píků hmotnostního spektra použita databáze NIST98.L.

Pyrolýzovaný materiál

Surovinami pro pyrolýzu bylo hnědé uhlí z lomu ČSA a řepkové pokrutiny (pevný zbytek z lisování řepkového oleje), které byly poskytnuty společností Preol a.s., Lovosice.

Pro testy na laboratorní aparatuře byly použity směsi ve složení:

- 80 % hnědého uhlí a 20 % řepkových pokrutin
- 70 % hnědého uhlí a 30 % řepkových pokrutin
- 60 % hnědého uhlí a 40 % řepkových pokrutin

Pro mikropyrolýzu byly použity směsi od 100 do 0 % hnědého uhlí s odpovídajícím množstvím řepkových pokrutin a krokem 10 %.

Základní vlastnosti použitého hnědého uhlí a řepkových pokrutin jsou uvedeny v následující tabulce 1.

Tabulka 1 Základní vlastnosti hnědého uhlí a řepkových pokrutin

Parametr	Hnědé uhlí, ČSA	Řepkové pokrutiny, Preol, a.s.
W ^a [% hm.]	6,0	6,3
A ^a [% hm.]	4,1	6,4
S _t ^d [% hm.]	0,8	0,7
C ^d [% hm.]	72,3	49,1
V ^d [% hm.]	54,8	78,1
Q _s ^d [% hm.]	31,3	22,0

Tabulka 2 Hmotnostní bilance pyrolýz provedených na laboratorní aparatuře

Frakce	Pyrolýzovaná směs		
	80% U + 20% P	70% U + 30% P	60% U + 40% P
Pevný zbytek [% hm.]	45,4	43,5	40,8
Pyrogenická voda [% hm.]	16,5	17,1	18,6
Org. kondenzát [% hm.]	17,4	18,5	19,2
Plyn + ztráty [% hm.]	20,7	21,0	21,5

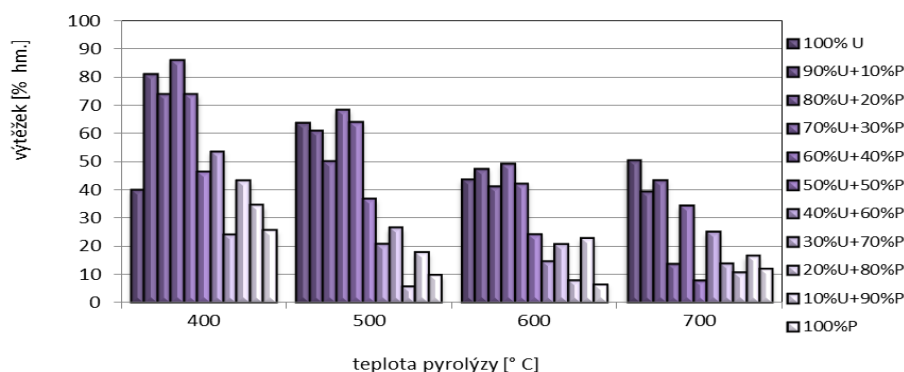
4. Výsledky a diskuze

4.1. Hmotnostní bilance

Pyrolýza na laboratorní aparatuře

Po provedení pyrolýz na laboratorní aparatuře byla provedena hmotnostní bilance. Výsledky těchto bilancí jsou shrnuty v následující tabulce 2.

Z hmotnostní bilance pyrolýzních produktů vyplývá, že s rostoucím podílem biomasy v pyrolýzovaném vzorku klesá výtěžek polokoku. Výtěžek kapalných produktů a pyrolýzních plynů naopak s rostoucím podílem biomasy roste, což je způsobeno snadnějším rozkladem pokrutin oproti hnědému uhlí.

**Obr. 3** Výtěžky pevných zbytků po pyrolýze

Mikropyrolýza

Obrázek 3 znázorňuje hmotnostní podíly pevných zbytků, které zůstaly po jednotlivých pyrolýzách směsí hnědého uhlí (U) a řepkových pokrutin (P) v křemenné kapiláře.

Z obrázku je zřejmé, že výtěžek polokoku u většiny pokusů klesá s klesajícím množstvím hnědého uhlí v pyrolýzovaném vzorku. To vypovídá o skutečnosti, že pokrutiny podléhají rozkladným reakcím snadněji než hnědé uhlí a poskytují tak více těkavých produktů. Zároveň klesá výtěžek pevného zbytku s rostoucí teplotou pyrolýzy, kdy dochází k vyššímu rozkladu pyrolýzovaného materiálu a jeho lepšímu odplynění.

4.2. Složení pyrolýzních plynů z laboratorní aparatury

Výsledky analýz pyrolýzních plynů získaných při pyrolýzách na laboratorní aparatuře jsou shrnuty v následující tabulce 3.

Tabulka 3 Složení pyrolýzních plynů [% obj.]

Složka	80% U + 20% P	70% U + 30% P	60% U + 40% P
Vodík	22,7	17,3	17,0
Kyslík	< 0,01	0,28	< 0,01
Dusík	0,9	2,8	0,7
Methan	36,4	34,4	33,9
Oxid uhelnatý	9,7	10,6	10,8
Oxid uhličitý	20,1	24,7	25,4
Uhlovodíky	10,2	9,8	13,2

Z tabulky 3 je zřejmé, že se pyrolýzní plyny skládají zejména z methanu, oxidu uhličitého a z vodíku. Je patrné, že s rostoucím podílem řepkových pokrutin v pyrolýzovaném vzorku roste obsah oxidu uhličitého v odebraném pyrolýzním plynu, a to na úkor methanu a vodíku. Určité odchylky ve složení plynných produktů při pyrolýze směsi obsahující 70 % hnědého uhlí a 30 % řepkových pokrutin jsou zřejmě zapříčiněny nedostatečným propláchnutím reaktoru inertním plynem před

zahájením pokusu nebo přísátím malého množství vzduchu do vzorkovacího vaku během odběru vzorku plynu k analýze.

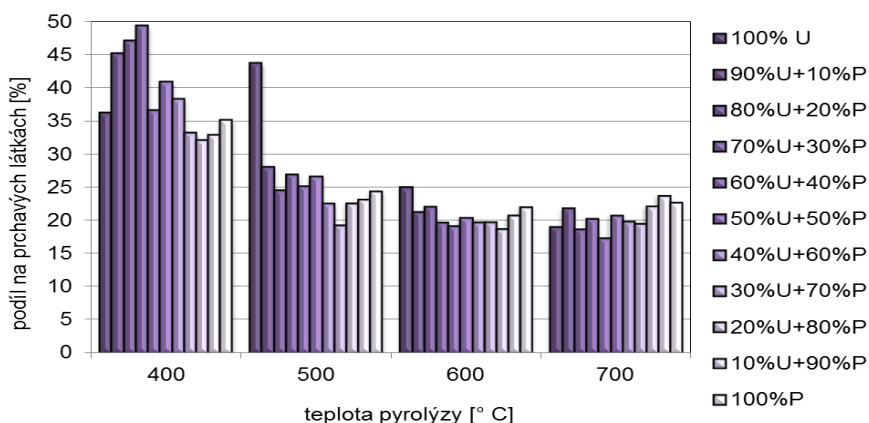
4.3. Frakční rozdělení prchavých látek z mikropyrolýz

Prchavé látky z jednotlivých mikropyrolýz byly analyzovány metodou plynové chromatografie s hmotnostním detektorem. Detekované látky byly rozděleny do frakcí, které svým destilačním rozmezím přibližně odpovídají frakci plynů, benzínu, plynového oleje, nebo zbytku tvořeného látkami s body varu nad 400 °C. Za frakci plynů byly považovány produkty, které eluovaly před *n*-pentanem (b. v. 36 °C). Za předělovou mez mezi frakcí benzínu a plynového oleje byl vybrán *n*-undekan (b. v. 196 °C). Látky, které

eluovaly až za *n*-pentakontanem (b. v. 402 °C), byly zařazeny do frakce s destilačním rozmezím, které odpovídá zbytku s vyššími body varu.

Podíly prchavých látek uvolněných při mikropyrolýze, odpovídajících frakci plynů, jsou znázorněny v následujícím obrázku 4.

Z obrázku 4 vyplývá, že složení pyrolýzovaných směsí má na podíl plynů mezi prchavými látkami uvolňovanými při pyrolýze jen malý vliv. Je však patrné, že nejvyššího podílu plynů ve směsi prchavých látek je dosaženo při teplotě pyrolýzy 400 °C. S rostoucí teplotou pyrolýzy podíly plynů klesají. Je to proto, že při vyšších teplotách pyrolýzy narůstá podíl látek odpovídajících kapalným uhlovodíkům a dalším látkám s vyššími body varu na úkor plynů.

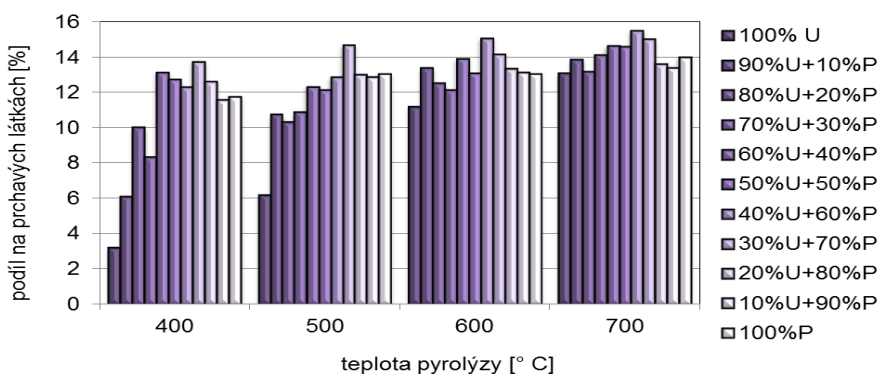


Obr. 4 Podíl látek odpovídající plyným uhlovodíkům mezi prchavými látkami uvolněnými při mikropyrolýze

Na obrázku 5 jsou znázorněny podíly frakce, která svým destilačním rozmezím odpovídá benzínové frakci, mezi prchavými látkami uvolněnými při mikropyrolýze.

Obrázek 5 ukazuje, jak při teplotách 400 °C a 500 °C roste mezi prchavými produkty mikropyrolýzy

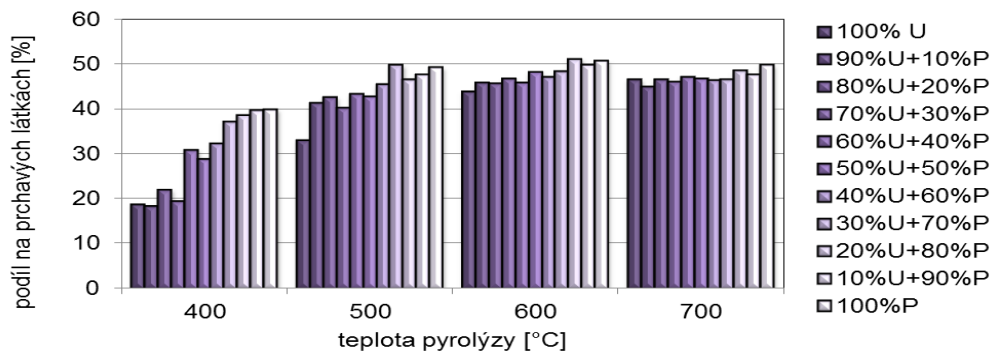
podíl látek odpovídajících benzínové frakci až do pyrolýzovaného vzorku s 60 % hm. hnědého uhlí. S dále rostoucím podílem biomasy v pyrolýzovaném vzorku se podíl těchto látek ustaluje na hodnotě kolem 14 %.



Obr. 5 Podíl látek odpovídající benzínové frakci mezi prchavými látkami uvolněnými při mikropyrolýze

Obrázek 6 znázorňuje podíl látek odpovídajících plynovému oleji mezi prchavými produkty mikropyrolýzy u jednotlivých pyrolyzovaných směsí. Podíl látek odpovídající frakci plynového oleje mezi prchavými

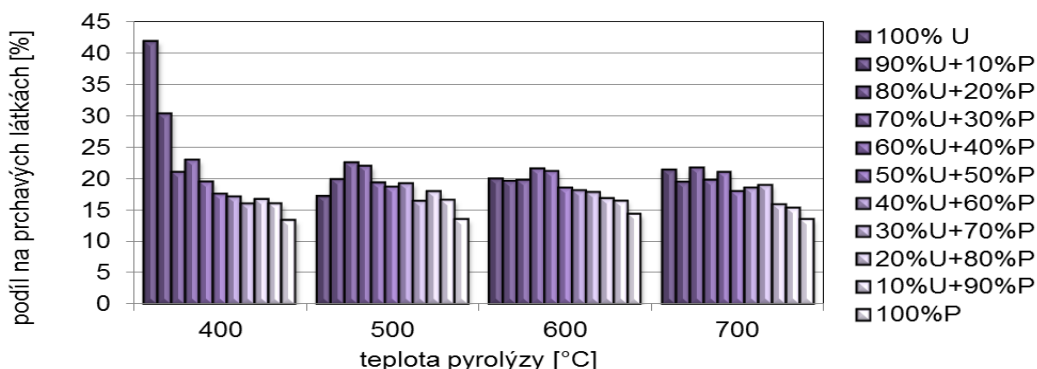
látkami uvolněnými při mikropyrolýze výrazně narůstal s rostoucí teplotou pyrolýzy a zároveň rostl také s klesajícím podílem hnědého uhlí v pyrolyzované směsi (při teplotách 600 °C a 700 °C už jen mírně).



Obr. 6 Podíl látek odpovídající frakci plynového oleje mezi prchavými látkami uvolněnými při mikropyrolýze

Na obrázku 7 jsou znázorněny podíly látek mezi prchavými látkami z mikropyrolýzy, které odpovídají látkám s body varu nad 400 °C. Z obr. 7 je patrné, že

podíl látek s body varu nad 400 °C klesá s rostoucí podílem pokrutin v původním vzorku, což se nejvíce projevuje při teplotě 400 °C.



Obr. 7 Podíl látek s body varu nad 400 °C mezi prchavými látkami uvolněnými při mikropyrolýze

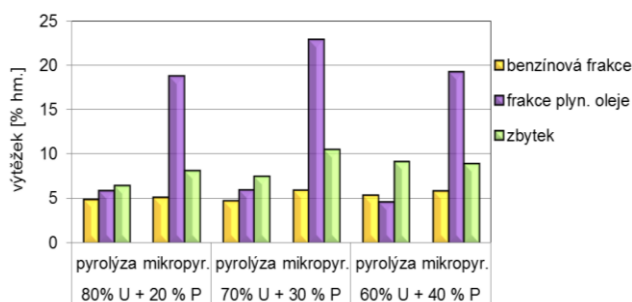
4.4. Porovnání pyrolýzy a mikropyrolýzy

Výsledky získané při pyrolýze a mikropyrolýze vzorků byly porovnávány dvěma způsoby. Nejprve dle podílu jednotlivých frakcí z laboratorních pyrolýz a z mikropyrolýz. Posléze bylo provedeno porovnání dle některých vybraných látek, jež byly identifikovány jak v kondenzátech z pyrolýz, tak v těkavých produktech z mikropyrolýz. Pro porovnání byly vybrány mikropyrolýzy při 600 °C, a to pro stejné směsi jako u laboratorních pyrolýz.

Porovnání pyrolýzy a mikropyrolýzy podle podílu jednotlivých frakcí

Rozdělení těkavých podílů z mikropyrolýz bylo popsáno již výše (viz oddíl 4.3). Stejným způsobem

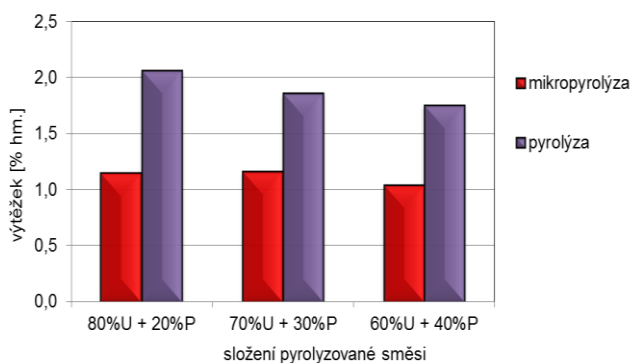
byly rozděleny i kondenzáty, získané při laboratorních pyrolýzách. Porovnání obou metod pyrolýz dle výtěžků jednotlivých frakcí je ukázáno na obrázku 8. Z výsledků na obr. 8 je patrné, že podíly prchavých látek odpovídající benzínové frakci jsou ve všech pyrolyzovaných směsích vyšší pro laboratorní pyrolýzu. Ten samý trend lze sledovat i u frakce, která odpovídá látkám s body varu nad 400 °C. U frakce odpovídající plynovému oleji bylo naopak vyššího podílu mezi prchavými látkami dosaženo u všech pyrolyzovaných směsí při mikropyrolýze. Podíl této frakce mírně klesal s rostoucím množstvím pokrutin v pyrolyzované směsi jak u pyrolýzy, tak u mikropyrolýzy.



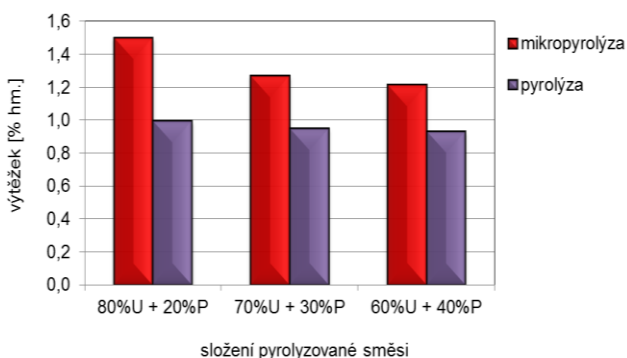
Obr. 8 Srovnání výtěžků frakcí z lab.pyrolýzy (LP) a mikropyrolýzy (MP)

Porovnání pyrolýzy a mikropyrolýzy podle obsahu vybraných látek v prchavých produktech

Na obrázcích 9 a 10 jsou porovnány produkce vybraných org. látek u pyrolýzy a mikropyrolýzy.



Obr. 9 Výtěžky 2-methylfenolu



Obr. 10 Výtěžky heptadekanu

Pro porovnání byl jako zástupce aromatických sloučenin vybrán 2-methylfenol. Z obr. 9 je patrné, že vyšší výtěžek 2-methylfenolu vykazuje laboratorní pyrolýza, což potvrzuje vliv sekundárních reakcí, ke kterým dochází v prchavých produktech pyrolýzy kvůli delší době zdržení uvolňovaných látek v reaktoru a pomalejšímu ohřevu materiálu. U alifatických látek je tomu právě naopak, jak dokládá následující obrázek 10 pro heptadekan.

Při mikropyrolýze patrně nedochází k sekundárním reakcím v takové míře (rychlý ohřev materiálu a odvod uvolněných produktů nosným plynem), což má za následek vyšší výtěžky primárně uvolňovaných alifatických uhlovodíků.

5. Závěr

Na laboratorní aparatuře byly provedeny pyrolýzy a mikropyrolýzy směsi hnědého uhlí a řepkových pokrutin v různých poměrech. Z hmotnostní bilance je patrný klesající výtěžek polokoksu s rostoucím podílem biomasy (pokrutin) v pyrolýzovaném vzorku z důvodu vyššího obsahu těkavých látek v pokrutinách (viz. tabulka 1). Výtěžky kapalných a plyných produktů rostou s rostoucí teplotou pyrolýzy, kdy dochází k překročení meze termické stability dalších složek pyrolýzované hmoty, které se rozkládají na látky s nižší molekulovou hmotností.

Pyrolýzní plyny odebrané při laboratorních pyrolýzách obsahují především methan a vodík, jejichž podíl s rostoucím množstvím pokrutin v pyrolýzovaném vzorku klesá, a oxid uhličitý s oxidem uhelnatým, jejichž podíl s rostoucím množstvím pokrutin v pyrolýzovaném vzorku naopak roste.

Těkavé podíly z mikropyrolýzy obsahují rostoucí podíly frakcí odpovídajících svým destilačním rozmezím benzínové frakci a frakci plynového oleje, a to jak s teplotou, tak s rostoucím podílem řepkových pokrutin v pyrolýzovaném vzorku. Naopak u frakcí, které odpovídají plynům a látkám s body varu nad 400 °C, byl s rostoucí teplotou a s rostoucím podílem biomasy v pyrolýzovaném vzorku zaznamenán trend klesající.

Z porovnání metod laboratorní pyrolýzy a mikropyrolýzy vyplývá, že podmínky procesu a sekundární reakce, ke kterým dochází ve velké míře především u laboratorních pyrolýz, mají za následek vyšší produkci frakcí odpovídající automobilovému benzínu. Výtěžek frakce, která svým destilačním rozmezím odpovídá motorové naftě, byl naopak vyšší u mikropyrolýz.

Srovnání obou metod pyrolýzy ukázalo vyšší výtěžky aromatických látek v kondenzátu z laboratorních pyrolýz a zároveň vyšší výtěžky alifatických látek v těkavých podílech u mikropyrolýzy, což je opět způsobeno sekundárními reakcemi při pyrolýzách, které byly prováděny na laboratorní aparatuře.

Poděkování

Práce byla realizována jako součást řešení grantového úkolu GAČR 105/09/1554 „Konverze českých hnědých uhlí s látkami bohatými na vodík jako postup získání kapalných a plyných uhlovodíků“.

Literatura

- Jílek J. Nízkoteplotná karbonisace a tepelné zpracování hnědého uhlí. Praha, SNTL, 1954.
- Barger A. Pyrolýza biomasy: bakalářská práce. Praha: VŠCHT Praha, 2008, s. 48.

3. Ciahotný K., et al. Kopyrolýza hnědého uhlí a řepkových pokrutin, *Aprochem* 2011, 11.-13. 4. 2011, Kouty nad Desnou, sborník, 1. díl, s. 305-312
4. Cornelissen T., et al. Flash co-pyrolysis of biomass: The influence of biopolymers. *Journal of analytical and applied Pyrolysis*, 2009, 85, s.87-97
5. Venderbosch R. H., Prins W. Fast pyrolysis technology development. *Biofuels, Bioproducts & Biorefining*, 2010, 6, s.178-208
6. Gerhartz W: *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th ed. Weinheim: VCH, 1986. Volume A7.
7. Carrier M., et al. Comparison of slow and vacuum pyrolysis of sugar cane bagasse. *Journal of analytical and applied Pyrolysis*, 2011, 90, s. 12-26
8. Chen Y., He R. Fragmentation and diffusion model for coal pyrolysis. *Journal of analytical and applied Pyrolysis*, 2011, 90, s. 72-79
9. Riedl R., Veselý V. *Technologie paliv*. Praha; SNTL, 1962
10. Landa S. *Paliva a jejich použití*. Praha; SNTL, 1956

Summary

^aLenka Jilková, ^aKarel Ciahotný, ^bJaroslav Kusý,
^cJaroslav Káňa

^a*Institute of Chemical Technology, Prague, Faculty of Environmental Technology, Department of Gas, Coke and Air Protection*

^b*The Brown Coal Research Institute, j. s. c*

^c*Institute of Chemical Technology, Prague, Faculty of Environmental Technology, Department of Petroleum Technology and Alternative Fuels*

The coal and biomass co-pyrolysis

Brown coal and rape cakes mixtures (containing 20 % wt., 30 % wt. and 40 % wt. of rape cakes) were used to pyrolysis in laboratory apparatus at the temperature 650 °C. After that the micro-pyrolysis of similar coal and biomass mixtures (from 0 % wt. to 100 % wt. of biomass) were carried out at temperatures 400 °C, 500 °C, 600 °C and 700 °C.

The yields of solid, liquid and gaseous pyrolysis products were estimated and analysed. Volatile products obtained by pyrolysis and micro-pyrolysis of coal and biomass mixtures were compared according to the contents of various fractions and according to selected aromatic and aliphatic organic substances.