

RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE
Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte
Lietišķās ķīmijas institūts

RIGA TECHNICAL UNIVERSITY
Faculty of Materials Science and Applied Chemistry
Institute of Applied Chemistry

Kristīne Lazdoviča
Doktora studiju programmas “Ķīmija” doktorante
Doctoral Student of the Study Programme “Chemistry”

GRAUDKOPĪBAS ATLIKUMU VIDĒJI ĀTRĀ PIROLĪZE
Promocijas darba kopsavilkums

THE INTERMEDIATE PYROLYSIS OF GRAIN RESIDUE
Summary of the Doctoral Thesis

Zinātniskais vadītājs
profesors *Dr. habil. chem.*
VALDIS KAMPARS

Scientific supervisor
Professor *Dr. habil. chem.*
VALDIS KAMPARS

RTU Izdevniecība / RTU Press
Rīga 2019 / Riga 2019

Lazdoviča, K. Graudkopības atlikumu vidēji ātrā pirolīze. Promocijas darba kopsavilkums. Rīga, RTU Izdevniecība, 2019. 66 lpp.

Lazdoviča, K. The Intermediate Pyrolysis of Grain Residue. Summary of the Doctoral Thesis. Riga: RTU Press, 2019. 66 p.

Apstiprināts saskaņā ar Promocijas padomes “RTU P-01” 2018. gada 5. decembra lēmumu, protokols Nr. 4.

Published in accordance with the decision of the Promotion Council “RTU P-01” of 5 December, 2018, Minutes No. 4

ISBN 978-9934-22-220-7 (print)
978-9934-22-221-4 (pdf)

PROMOCIJAS DARBS IZVIRZĪTS ĶĪMIJAS DOKTORA ZINĀTNISKĀ GRĀDA IEGŪŠANAI RĪGAS TEHNISKAJĀ UNIVERSITĀTĒ

Promocijas darbs ķīmijas doktora zinātniskā grāda iegūšanai tiek publiski aizstāvēts 2019. gada 7. februārī Rīgas Tehniskās universitātes Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātē, Paula Valdena ielā 3, 272. auditorijā.

OFICIĀLIE RECENZENTI

Dr. sc. ing. Aivars Žūriņš,
Latvijas Valsts koksnes ķīmijas institūts

Dr. habil. chem. Gaļina Dobeļe,
Latvijas Valsts koksnes ķīmijas institūts

Dr. phys. Jānis Kalnačs,
Fizikālās enerģētikas institūts

APSTIPRINĀJUMS

Apstiprinu, ka esmu izstrādājusi šo promocijas darbu, kas iesniegts izskatīšanai Rīgas Tehniskajā universitātē ķīmijas doktora zinātniskā grāda iegūšanai. Promocijas darbs zinātniskā grāda iegūšanai nav iesniegts nevienā citā universitātē.

Kristīne Lazdoviča (paraksts)

Datums:

Promocijas darbs ir uzrakstīts latviešu valodā, tā apjoms ir 166 lpp. Darbā ir 82 attēli, 29 tabulas, 12 formulas, viens pielikums, tajā izmantoti 249 literatūras avoti.

THE DOCTORAL THESIS PROPOSED TO RIGA TECHNICAL UNIVERSITY FOR THE PROMOTION TO THE SCIENTIFIC DEGREE OF DOCTOR OF CHEMISTRY

To be granted the scientific degree of Doctor of Chemistry, the present Doctoral Thesis will be has been submitted for defence at the open meeting of RTU Promotion Council on 7 February 2019 at the Faculty of Materials Science and Applied Chemistry of Riga Technical University, 3 Paula Valdena Street, Room 272.

OFFICIAL REVIEWERS

Dr. sc. ing. Aivars Žūriņš
Latvian State Institute of Wood Chemistry

Dr. habil. chem. Gaļina Dobeļe
Latvian State Institute of Wood Chemistry

Dr. phys. Jānis Kalnačs
Institute of Physical Energetics

DECLARATION OF ACADEMIC INTEGRITY

I hereby declare that the Doctoral Thesis submitted for the review to Riga Technical University for the promotion to the scientific degree of Doctor of Chemistry is my own I confirm that this Doctoral Thesis has not been submitted to any other university for the promotion to a scientific degree.

Kristīne Lazdoviča..... (signature)

Date:

The Doctoral Thesis has been written in Latvian. It consists of Introduction; 5 chapters; Conclusion; 82 figures, 29 tables, 11 formulas, and 1 appendix. The total number of pages is 166. The Bibliography contains 249 titles.

SATURS / TABLE OF CONTENT

SAĪSINĀJUMI	7
PROMOCIJAS DARBA VISPĀRĒJS RAKSTUROJUMS	8
PROMOCIJAS DARBA ĪSS SATURS	13
PROMOCIJAS DARBA GALVENIE REZULTĀTI	14
Izejvielu raksturojums	14
Kviešu, griķu salmu un kviešu kliju termoķīmiskie raksturojumi.....	16
Nekatalītiskā pirolīze.....	18
Gaistošo savienojumu relatīvie iznākumi un izdalīšanās profili	18
Nekondensējamo gāzu relatīvie iznākumi un izdalīšanās profili	18
Ogļūdeņražu relatīvie iznākumi un izdalīšanās profili	20
Karbonilgrupu un karboksilgrupu saturošo savienojumu relatīvie iznākumi un izdalīšanās profili	22
Hidroksilgrupu saturošo savienojumu relatīvie iznākumi un izdalīšanās profili.....	23
Slāpekli saturošie savienojumi un to izdalīšanās profili.....	25
Karsēšanas ātruma ietekme uz gaistošo savienojumu sastāvu un daudzumu	26
Pirolīzes temperatūras ietekme uz gaistošo savienojumu sastāvu un daudzumu	27
Katalītiskā pirolīze.....	29
Galveno pirolīzes produktu absolūtā iznākuma novērtējums	31
SECINĀJUMI	33
PATEICĪBAS	34
ABBREVIATIONS	35
GENERAL OVERVIEW OF THE THESIS	36
SHORT CONTENT OF THE DOCTORAL THESIS	42
MAIN RESULTS OF THE DOCTORAL THESIS	43
Characterization of feedstocks	43
Thermal decomposition of buckwheat and wheat straws, and wheat bran.....	45
Thermal pyrolysis.....	47
The relative yield of volatile compounds and evolution profiles	47
The evolution profiles and relative yield of non-condensable gases	47
The evolution profiles and relative yield of hydrocarbons	50
The evolution profiles and relative yield of compounds containing carbonyl and carboxyl groups	51
The evolution profiles and relative yield of compounds containing hydroxyl groups	53
The evolution profiles of nitrogen containing compounds.....	54
Effect of heating rate on the product yields.....	55

Effect of pyrolysis temperature on the product yield	56
Catalytic pyrolysis	58
Product distribution from pyrolysis of wheat straw without and with catalysts.....	60
CONCLUSIONS	62
ACKNOWLEDGMENTS.....	63
BIBLIOGRAPHY	64

SAĪSINĀJUMI

<i>FTIR</i>	infrasarkanā Furjē spektroskopija
<i>K/S</i>	korporatīvā sabiedrība
<i>MCM-41</i>	(<i>Mobil Composition of Matter No 4</i>) silikātu ceolīts
<i>TG</i>	termogravimetrija
<i>TG-FTIR</i>	termogravimetrija apvienota ar infrasarkanā Furjē spektroskopiju
<i>ZSM-5</i>	(<i>Zeolite Socony Mobil-5</i>) aluminosilikātu ceolīts

PROMOCIJAS DARBA VISPĀRĒJS RAKSTUROJUMS

Darba aktualitāte

Pirolīzes process tiek uzskatīts par vienu no daudzsološākajiem variantiem biomasu konversijai, kurā iegūst nekondensējamās gāzes (CO_2 , CO , CH_4 , H_2), bioeļļu (kondensējamie gāzveida produkti, kas veido šķidro fāzi) un bioogli (produkti, kas veido cieto fāzi), kas nākotnē konkurēs ar tradicionālo kurināmo un fosilajām degvielām. Īpaši lielu interesi izraisa bioeļļa kā potenciāla izejviela atjaunojamai transporta degvielai. Lai palielinātu bioeļļas konkurētspēju enerģētikas un ķīmiskās rūpniecības jomās, aktīvi attīstās pētījumi, kas saistīti ar šī produkta kvalitātes rādītāju uzlabošanu. Pētījumi galvenokārt tiek realizēti ātrās pirolīzes (*fast pyrolysis*) vai ļoti ātrās pirolīzes (*flash pyrolysis*) režīmā, jo šajos režīmos bioeļļas iznākums ir visaugstākais. Diemžēl šo režīmu praktiskā realizācija ir saistīta ar nopietnām tehniskām un ekonomiskām problēmām. Pavisam maz pētījumu ir vidēji ātrās pirolīzes apstākļos, kas arī nodrošina bioeļļas ieguvu ar labu iznākumu. Bioeļļa ar augstu aromātisko, alifātisko ogļūdeņražu un spirta saturu ir vēlama degvielas ražošanai, savukārt fenoli un anhidrocukuri ir augstas pievienotās vērtības produkti ķīmiskajai rūpniecībai.

Ir vispārzināms, ka bioeļļas sastāvs ir atkarīgs no izmantotās biomasas veida, bet šī ietekme vidēji ātrās pirolīzes apstākļos ir maz pētīta. Ekonomiski nozīmīga lauksaimniecības nozare Latvijā ir graudkopība, gadā var ievākt līdz 1,3 miljonu tonnu graudu. Dominējošie kultūraugi ir kvieši, rudzi, mieži un griķi. Pēcplaujas atliekas – salmus – galvenokārt iear augsnē kā mēslojumu vai izmanto pakaišiem, piemēram, griķu salmi paaugstinātā kālija satura dēļ nav piemēroti lopbarībā. Klijas ir graudu malšanas blakusprodukts, ko galvenokārt izmanto kā papildbarību dzīvniekiem, tikai apmēram 1 % no kopējā kliju daudzuma izmanto pārtikā. Līdzīgi kā koksne, salmi ir raksturīga lignocelulozes izejviela, taču ar augstu pelnu saturu. Savukārt klijas satur proteīnu, līdzīgi kā jūras aļģu biomasa un dūņas. Salmi un klijas tiek uzskatīti par zemas kvalitātes izejvielām. Sistemātiski termiskās pirolīzes pētījumi, izmantojot zemas kvalitātes un lētas izejvielas, ļautu noskaidrot to izmantošanas iespējas pirolīzes procesos, tādējādi veicinot pilnīgāku vietējo dabas resursu izmantošanu bez ievērojamas ietekmes uz vidi.

Strauji attīstās virziens, kurā pirolīzes mērķis ir transporta degvielas, bioeļļa ar augstu aromātisko un alifātisko ogļūdeņražu un samazinātu skābekli saturošo savienojumu saturu. Lignocelulozes pirolīze, izmantojot katalizatorus, dod iespēju samazināt skābekli saturošus savienojumus un nodrošina augstvērtīgāku produktu. Neskatoties uz plašo pētījumu klāstu, autoriem ir dažādi viedokļi par šo katalizatoru spēju samazināt skābekli saturošo savienojumu saturu un veicināt ogļūdeņražu veidošanos.

Lai katalītisko efektu novērotu pētījumos, izmanto tādu katalizatora daudzumu, kas pēc masas ir līdzīgs ar biomasas daudzumu vai arī pārsniedz to. Konkrētas biomasas pētījumus parasti sāk ar lētiem un pieejamiem katalizatoriem. Vieni no populārākajiem ļoti atšķirīgu mērķu sasniegšanai ir CaO un citi kalciju saturoši savienojumi. Neskatoties uz plašo pētījumu klāstu, viedokļi par CaO spēju samazināt skābekli saturošo savienojumu veidošanos un veicināt ogļūdeņražu rašanos ir atšķirīgi. Ir zināms, ka ceolītiem piemīt spēja veicināt deoksigenēšanas reakcijas visām lignocelulozes biomasām. Taču salīdzinoši maz ir pētījumi par ceolītu spēju veicināt ogļūdeņražu veidošanos no izejvielām ar augstu proteīna saturu, kā arī maz ir pētījumu par ceolītu spēju samazināt slāpekli saturošus savienojumu daudzumus pirolīzes eļļā (bioeļļā). Atšķirībā no ceolītiem platīna grupas katalizatori ir plaši pētīti deoksihidrogenēšanas reakcijās, bet dārdzības dēļ maz ir apskatītas to izmantošanas iespējas biomasu katalītiskajā pirolīzē. Ir zināms, ka pirolīzes procesā nanopulveru katalizatori spēj veicināt gaistošo savienojumu veidošanos. Nav skaidrs, vai šie katalizatori ir piemēroti bioeļļas sintēzei transporta degvielas ražošanai.

Sistemātiski katalītiskās pirolīzes pētījumi, izmantojot vietējos bioresursus – zemas kvalitātes un lētas izejvielas –, ļautu noskaidrot to izmantošanas iespējas pirolīzes procesos ar mērķi ražot transporta degvielu un izejvielas ķīmiskajai rūpniecībai, kā arī papildināt teorētisko bāzi uzlabotu tehnoloģisko procesu izstrādei.

Darba mērķi

- Noskaidrot izvēlēto vietējo izejvielu uzbūves un vidēji ātras pirolīzes apstākļu ietekmi uz pirolīzes produktu sastāvu un izvērtēt pirolīzes produktu praktiskās izmantošanas virzienus.
- Noskaidrot kalciju saturošu neorganisku, mezoporainu ceolītu, platīna grupas metālu un nanopulveru katalizatoru spēju katalizēt deoksigenēšanās reakcijas, nodrošinot augstvērtīgākas bioeļļas ieguvī.

Darba uzdevumi

- Noteikt izejvielu raksturojumus (ekspresanalīze, elementu analīze, pelnu sastāva analīze, ķīmiskā komponentsastāva analīze).
- Noskaidrot griķu un kviešu salmu, kviešu kliju ķīmiskā komponentsastāva, pelnu satura un sastāva ietekmi uz vidēji ātrās pirolīzes norisi un pirolīzes produktu ķīmisko sastāvu.
- Izpētīt temperatūras celšanas ātruma ietekmi uz griķu un kviešu salmu un kviešu kliju vidēji ātrās pirolīzes produktu ķīmisko sastāvu.

- Izpētīt pirolīzes temperatūras ietekmi uz griķu un kviešu salmu un kviešu kliju vidēji ātrās pirolīzes produktu ķīmisko sastāvu.
- Izpētīt kalcija saturošu neorganisku katalizatoru ietekmi uz kviešu salmu katalītiskās pirolīzes produktu iznākumu un sastāvu.
- Noskaidrot mezoporainu ceolītu un platīna grupas metālu uz oglekļa nesēja deoksigenēšanas un denitrogenēšanas aktivitāti kviešu salmu un kliju katalītiskās pirolīzes procesos.
- Noskaidrot niķeli saturošu nanopulveru ietekmi uz griķu salmu pirolīzes produktu iznākumu un sastāvu.

Tēzes aizstāvēšanai

- Graudkopības atlikumiem ar atšķirīgu sastāvu un uzbūvi pirolīze noris atšķirīgi.
- Ogļūdeņražu saturs graudkopības atlikumu termiskās pirolīzes produktos pieaug, pieaugot proteīnu un lipīdu saturam to sastāvā.
- Lielāks temperatūras celšanas ātrums un augstāka pirolīzes temperatūra termiskās pirolīzes procesā neatkarīgi no izejvielas nodrošina augstākas kvalitātes bioeļļu ar augstāko ogļūdeņraža saturu tajā.
- Katalizatori specifiski iespaido pirolīzes procesu norisi un izmaina pirolīzes produktu sastāvu.

Darba zinātniskā novitāte

- Iegūtas jaunas zināšanas un precizēti priekšstati par hemicelulozes, celulozes, cietes, lignīna, lipīdu, proteīnu un neorganisko savienojumu ietekmi uz lignocelulozes biomasas pirolīzes procesu norisi un produktu sastāvu.
- Iegūtas jaunas zināšanas un precizēti priekšstati par pirolīzes procesa apstākļu ietekmi uz lignocelulozes biomasas pirolīzes procesu norisi un produktu sastāvu.
- Noskaidrota četru atšķirīgu katalizatoru grupu aktivitāte deoksigenēšanas un denitrogenēšanas procesos, kas ļauj nodrošināt piemērotāko katalizatoru izvēli nepieciešamās kvalitātes bioeļļas iegūšanai.

Praktiskais nozīmīgums

Parādīts, ka pirolīzes procesi ar mērķi ražot atjaunojamas transporta degvielas ar augstāku iznākumu un kvalitāti ir realizējami, ja izejvielai ir augstāks lipīdu un proteīnu saturs un pirolīze tiek veikta 700 °C temperatūrā ar maksimālu temperatūras celšanas ātrumu vidēji ātrās pirolīzes apstākļos. Noskaidrots, ka transporta degvielu ražošanai piemērotākie katalizatori ir ceolīti, platīna

grupas metāli uz oglekļa nesēja un niķeli saturoši nanopulveri. Augstāko ogļūdeņražu saturu bioeļļā var sasniegt, veicot kviešu salmu pirolīzi 700 °C temperatūrā ZSM-5 klātbūtnē, tas ir piemērotākais bioeļļas sastāva maiņas katalizators, kas neizraisa tās iznākuma būtisku samazināšanos.

Darba aprobācija

Galvenie darba rezultāti apkopoti trīs publikācijās, divos konferenču rakstos un astoņās tēzēs.

Publikācijas

1. K. Lazdovica, L. Liepina, V. Kampars, Comparative wheat straw catalytic pyrolysis in the presence of zeolites, Pt/C, and Pd/C by using TGA-FTIR method. *Fuel Processing Technology*, 138, 645–653, **2015**. Netherlands journal. Publisher – Elsevier, IPP – 3.752, SNIP – 1.7. SCOPUS.
2. K. Lazdovica, L. Liepina, V. Kampars, Catalytic pyrolysis of wheat bran for hydrocarbons production in the presence of zeolites and noble – metals by using TGA-FTIR method. *Bioresource Technology*, 207, 126–133, **2016**. Netherlands journal. Publisher – Elsevier, IPP – 5.651, SNIP – 1.9. SCOPUS.
3. K. Lazdovica, V. Kampars, L. Liepina, M. Vilka, Comparative study on the thermal pyrolysis of buckwheat and wheat straws by using TGA-FTIR and Py-GC/MS methods. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 124, 1–15, **2017**. Netherlands journal. Publisher – Elsevier, IPP – 3.471, SNIP – 1.5. SCOPUS.

Konferenču raksti

1. K. Lazdovica, V. Kampars, L. Vasariņa, J. Grabis, Screening of nanopowders from catalytic pyrolysis of buckwheat straw by using TGA-FTIR method. *13th International Conference of Young Scientists on Energy Issues (CYSENI 2016)*, 288–296, **2016**, ISSN 1822 – 7554.
2. K. Lazdovica, V. Kampars, Catalytic pyrolysis of wheat straw in the presence of inexpensive calcium – based catalysts by using TGA – FTIR method. *Materials, Methods & Technologies, Journal of International Scientific Publications*, 11, 8–17, **2017**, ISSN 1314 – 7269.

Tēzes

1. K. Lazdovica, L. Liepina, V. Kampars. Effect of the heating rate on the wheat straw pyrolysis. In: *Abstracts of Riga Technical University 53rd International Scientific Conference Dedicated to the 150th Anniversary and the 1st Congress of World Engineers and Riga Polytechnical Institute*, Latvia, Riga, 11–12 October, **2012**.
2. K. Lazdovica, L. Liepina, V. Kampars. TG – FTIR analysis of wheat straw pyrolysis. In: *17th International scientific conference of EcoBalt2012: Book of Abstracts*, Latvia, Riga, 18–19 October, **2012**.

3. K. Lazdoviča, V. Kampars. Effect of temperature and heating rate on the wheat bran pyrolysis. *International Conference on Biofuels for Sustainable Development of Southern Europe (Bio4SuD): Book of Abstracts*, Greece, Thessaloniki, 19–20 November, **2012**, pp. 52–53.
4. K. Lazdovica, L. Liepina, V. Kampars. Catalytic pyrolysis of wheat straw with calcium oxide. In: *Abstracts of Riga Technical University 53th International Scientific Conference*, Latvia, Riga, 14–16 October, **2013**.
5. K. Lazdovica, L. Liepina, V. Kampars. Catalytic pyrolysis of wheat straw with ZSM-5, MCM-41 and CaO. In: *Abstracts of Riga Technical University 55th International Scientific Conference*, Latvia, Riga, 14–17 October, **2014**.
6. K. Lazdovica, V. Kampars, L. Vasarina and J. Grabis. Comparative buckwheat straw catalytic pyrolysis in presence of Ni/MgO, Fe₂NiO₄, Ni/Al₂O₃ by using TGA-FTIR method. In: *Abstracts of Riga Technical University 56th International Scientific Conference*, Latvia, Riga, 14–16 October, **2015**.
7. K. Lazdovica, V. Kampars, J. Grabis, L. Vasarina. Screening of nanopowders for catalytic pyrolysis of buckwheat straw by using TGA – FTIR method. *13th International Conference of Young Scientists on Energy Issues (CYSENI 2016)*, Lithuania, Kaunas, 26–27 May, **2016**.
8. K. Lazdovica, V. Kampars, Catalytic pyrolysis of wheat straw in the presence of inexpensive calcium – based catalysts by using TGA – FTIR method. *Materials, Methods & Technologies*, Bulgaria, Elenite, 25–30 June, **2017**.

PROMOCIJAS DARBA ĪSS SATURS

Literatūras apskatā apkopota informācija par biomasas galveno sastāvdaļu termokīmiskajiem procesiem inertā atmosfērā, kā arī par tādu pirolīzes produktu iznākumu un sastāvu ietekmējošiem faktoriem kā pirolīzes temperatūra, temperatūras celšanas ātrums un katalizatori. Parādīts, ka katalītiskās pirolīzes pētījumos izmantoto katalizatoru klāsts ir plašs, sākot no sāriem un sāļiem un beidzot ar ceolītiem un sarežģītas uzbūves nanomateriāliem. Neskatoties uz plašo pētījumu klāstu, praktiski nozīmīgi risinājumi līdz šim nav atrasti, bet pētījumos izmantotā izejvielu un pirolīzes apstākļu daudzveidība neļauj izdarīt drošus secinājumus pat par populārāko katalizatoru grupu izmantošanas perspektīvām.

K/S “LATRAPs” kultūraugu pēcpļaujas atliekas (kviešu un griķu salmus) un graudu malšanas blakusproduktu (kviešu klijas) izmantotas kā izejvielas termiskās un katalītiskās pirolīzes pētījumos. Rezultātu izvērtējums sākts ar izejvielu raksturojumiem. Tad, izmantojot “solī pa solim” pieeju, noskaidrota galveno faktoru (izejvielas ķīmiskā komponentsastāva, pelnu satura un sastāva, pirolīzes temperatūras, temperatūras celšanas ātruma un katalizatoru) ietekme uz pirolīzes procesā radušos nekondensējamo gāzu un kondensējamo gāzveida produktu sastāvu un saturu.

Eksperimentālā daļa ietver visu eksperimentu un lietoto analīzes metožu aprakstus. Katrs eksperiments atkārtots trīs reizes, par noteikšanas rezultātu izmantots mērījumu aritmētiskais vidējais, norādot drošības intervālu. Drošības intervālam izvēloties varbūtību $p = 0,95$, lietots Stjūdenta koeficients $t_{0,95;3} = 4,303$.

PROMOCIJAS DARBA GALVENIE REZULTĀTI

Izejvielu raksturojums

Sākot pētījumus, izejvielām noteicām relatīvo mitruma saturu, siltumspēju, gaistošo savienojumu daudzumu un saistīto oglekli, pelnu saturu un sastāvu (skatīt 1. att.), kā arī hemicelulozes/celulozes/lignīna attiecību, veicām elementu analīzi. Iegūtie dati ir apkopoti 1. tabulā.

1. tabula

Kviešu un griķu salmu un kviešu kliju raksturojumi

Izejvielas	Kviešu salmi	Griķu salmi	Kviešu klijas
Augstākā siltumspēja, J/g ^a	17 658	16 500	18 725
Ekspress analīze, % ^a			
Gaistošo savienojumu daudzums	74,6	73,4	76,5
Saistītais ogleklis ^e	20,4	17,1	18,0
Pelni	5,0	9,5	5,5
Elementu analīze, % ^a			
C	44,87	41,78	45,00
H	5,74	5,37	6,52
N	0,36	0,61	2,78
S	0,24	0,24	0,25
O ^b	43,79	42,50	39,95
Ķīmiskais komponentsastāvs, % ^a			
Celuloze	45,1	40,1	17,3
Hemicelulozes ^c	30,2	16,4	28,7
Klāsona lignīns	17,3	24,8	10,7
Lipīdi	1,1	1,6	2,8
Ekstraktvielas	1,2	7,4	3,0
Citi ^d	—	—	32,0
Relatīvais mitrums, %	9,1	8,8	9,8

^a – sausai izejvielai.

^b – O (%) = 100 % – (C % + H % + N % + S %) – pelni%.

^c – hemicelulozes% (kviešu un griķu salmos) = 100 % – celuloze% – lignīns% – lipīdi% – ekstraktvielas% – pelni%.

^d – citi% (proteīni, ciete) = 100 % – celuloze% – hemiceluloze% – lignīns% – lipīdi% – ekstraktvielas% – pelni%.

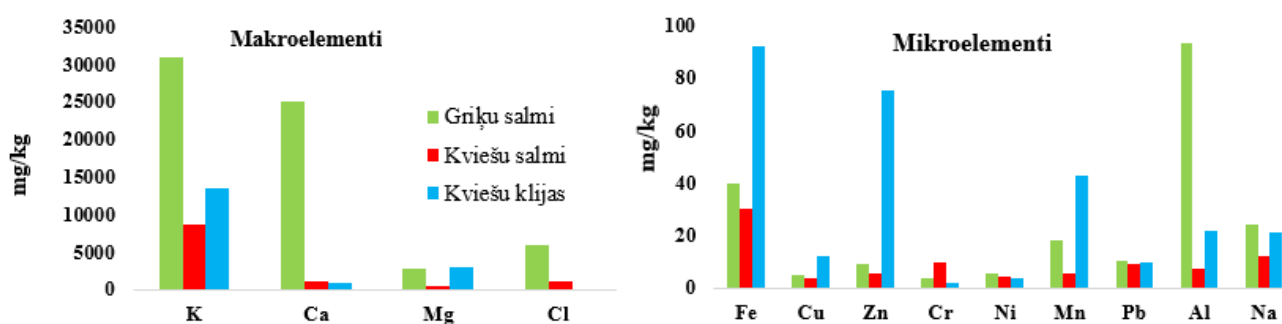
^e – saistītais ogleklis (bioogle)% = 100 % – gaistošo savienojumi% – pelni%.

Elementu analīžu rezultāti parādīja, ka visām izejvielām ir augsts oglekļa un skābekļa saturs, jo galvenās biomasu veidojošās komponentes ir hemicelulozes, celuloze, lignīns, kviešu klijas – arī ciete. Sēra saturs visās izejvielās ir ļoti zems, metodes minimālā detektēšanas robeža ir 0,2 %. Atšķirībā no salmiem kviešu klijas ir augsts slāpekļa saturs – 2,78 %, kas liecina ar proteīnu klātbūtni.

Ekspressanalīžu rezultāti parādīja, ka griķu salmi ir izejviela ar viszemāko gaistošo savienojumu saturu un ar visaugstāko pelnu saturu. Kviešu klijas ir ar visaugstāko gaistošo

savienojumu saturu, bet kviešu salmi ir ar viszemāko pelnu saturu, līdz ar to arī augstākā siltumspēja visām trim izejvielām ir atšķirīga.

Var uzskatīt, ka izejvielas ķīmiskais komponentsastāvs sniedz pirmo priekšstatu par iegūstamajiem pirolīzes produktiem. Griķu salmos ir augsts lignīna saturs – 24,8 %, tas ir daudz vairāk nekā kviešu salmos un klijās, varētu sagaidīt, ka aromātisko oglekļa savienojumu un fenolu saturs griķu salmu pirolīzes produktos būs daudz augstāks nekā kviešu salmu un kliju pirolīzes produktos. Hemicelulozes ir galvenais organisko skābju veidošanās avots biomasas pirolīzes procesā, kviešu salmos ir augsts hemiceluložu saturs – 30,2 %, kviešu klijās – 28,7 %, varētu sagaidīt, ka šo izejvielu pirolīzes produktos organisko skābju saturs būs daudz augstāks nekā griķu salmos. Augstais celulozes saturs (45,1 %) kviešu salmos norāda, ka šīs izejvielas pirolīzes produktos būs augstāks anhidrocukuru saturs nekā kviešu kliju un griķu salmu pirolīzes produktos. Proteīnu saturs kviešu klijās norāda, ka pirolīzes produktos būs arī slāpekli saturoši savienojumi. Būtiska loma biomasas pirolīzes procesā ir arī pelnu sastāvam, katalītiski aktīvās pelnu sastāvdaļas var veicināt sekundārās kreklinga reakcijas, tādējādi izmainot pirolīzes produktu sastāvu un daudzumu.



1. att. Griķu, kviešu salmu un kviešu kliju pelnu sastāvs.

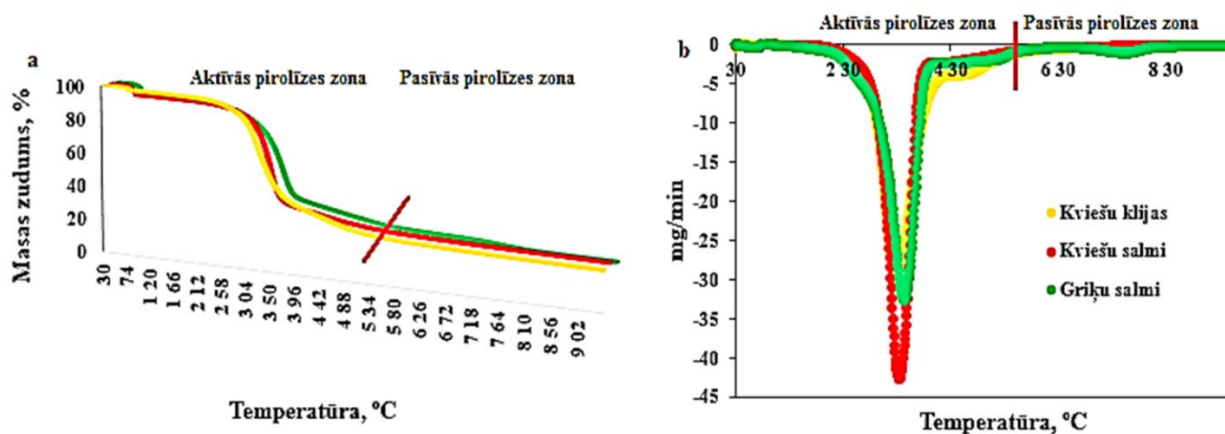
Pelnu sastāva analīžu rezultāti parādīja, ka griķu salmu pelnos ir ievērojami lielāka katalītiski aktīvo pelnu sastāvdaļu koncentrācija (augsts kālija un kalcija saturs) nekā kviešu salmos un klijās (1. att.). Atšķirībā no kviešu klijām hlora saturs salmos ir ļoti augsts.

Visām izejvielām atšķiras ķīmiskais komponentsastāvs, pelnu saturs un sastāvs. Veikto eksperimentu rezultāti liecina, ka termiskās pirolīzes procesā no griķu, kviešu salmiem un kviešu klijām iegūstamo gaistošo savienojumu sastāvs un saturs būs atšķirīgi.

Kviešu, griķu salmu un kviešu kliju termoķīmiskie raksturojumi

Kviešu, griķu salmu un kviešu kliju termisko analīzi veicām slāpekļa atmosfērā ar plūsmas ātrumu 20 mL/min, ceļot temperatūru ar ātrumu 100 °C/min līdz 950 °C.

Termogravimetrijas analīžu rezultāti parādīja, ka termiskās destrukcijas līkņu (TG un DTG) raksturs un termiskās destrukcijas temperatūras (T_s , T_{max} un T_b) izejvielām ir atšķirīgas.



2. att. Kviešu, griķu salmu un kviešu kliju TG (a) un DTG (b) līknes.

Kā redzams 2. attēlā, termiskās degradācijas procesā griķu salmiem, kviešu salmiem un klijam novēro vairākas masas zudumu stadijas. Visām izejvielām pirmais masas zudums temperatūras intervālā no 30 °C līdz 100 °C ir saistīts ar mitruma izdalīšanos. Temperatūras intervālā no ~180 °C līdz 500 °C biomasai novēro termisko depolimerizāciju, notiek dehidratācijas, sānu ķēžu atšķelšanās, tad pamatstruktūras saišu šķelšanās, dekarboksilēšanās, dekarbonilēšanās, pārgrupēšanās reakcijas [1]–[4]. Minētie termoķīmiskie procesi norisinās aktīvās pirolīzes zonā. Visām izejvielām masas zudumi līdz ~550 °C ir saistīti ar pilnīgu hemicelulozes, celulozes un daļēju lignīna termisko sadalīšanos. Atšķirībā no salmiem klijas satur cieti un proteīnus. Kviešu kliju masas zudumi līdz ~550 °C ir saistīti arī ar pilnīgu cietes un daļēju proteīnu termisko sadalīšanos.

Griķu salmiem novēro termiskās destrukcijas maksimumus (T_{max} , T_{max}^2) augstākās temperatūrās nekā kviešu salmiem un klijam (2. tab.). Kā redzams 1. tabulā, griķu salmiem ir augstāks lignīna saturs nekā kviešu salmiem un klijam, līdz ar to termiskās destrukcijas maksimumu (T_{max}) novēro augstākās temperatūrās. Otrais termiskais destrukcijas maksimums (T_{max}^2) ir saistīts ar lignīna termisko sadalīšanos.

Atšķirībā no kviešu salmiem klijam novēro divus termiskās destrukcijas maksimumus. No literatūras [5] zināms, ka lielākais slāpekli saturošu savienojumu daudzums proteīnu pirolīzes rezultātā veidojas ~450 °C temperatūrā, kas liek domāt, ka kviešu kliju otrais termiskās destrukcijas maksimums ir saistīts ar proteīnu termisko sadalīšanos.

Kviešu, griķu salmu un kviešu kliju termiskās destrukcijas temperatūras

Izejvielas	Aktīvās pirolīzes zona				Pasīvās pirolīzes zona	
	T_s , °C	T_{max} , °C	T_{max}^2 , °C	T_b , °C	T_{max}^3 , °C	T_b^2 , °C
Kviešu klijas	197	330	450	570	—	750
Kviešu salmi	193	334	—	550	—	700
Griķu salmi	220	345	520	575	760	850

* T_s – termiskās destrukcijas sākuma temperatūra.

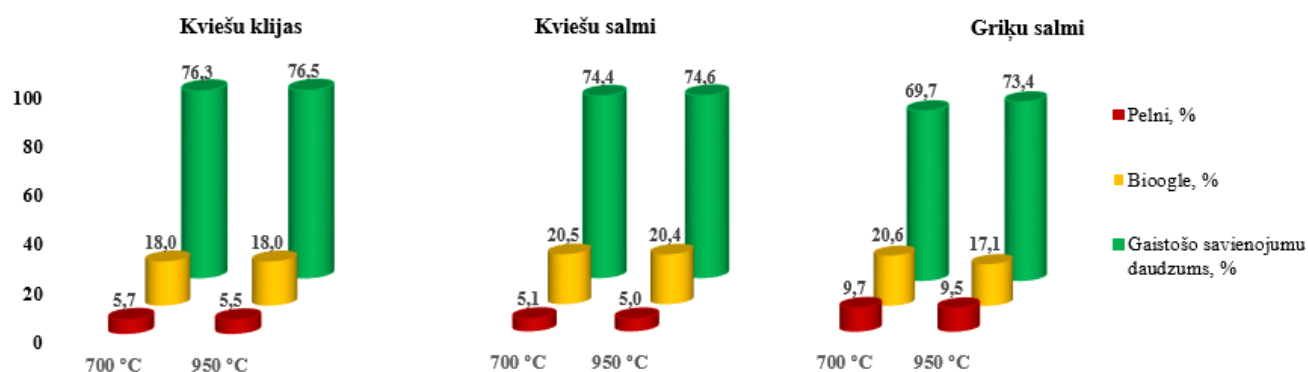
* T_{max} , T_{max}^2 , T_{max}^3 (DTG_{max}) – termiskās destrukcijas maksimumi.

* T_b – termiskās destrukcijas beigu temperatūra aktīvās pirolīzes zonā.

* T_b^2 – termiskās destrukcijas beigu temperatūra.

Temperatūras intervālā no ~500 °C līdz 800 °C biomasai novēro pārogļošanās procesus, notiek iekšmolekulārās un starpmolekulārās pārgrupēšanās reakcijas [3]. Šie termokīmiskie procesi norisinās pasīvās pirolīzes zonā. Atšķirībā no kviešu salmiem un klijām griķu salmiem novēro termiskās destrukcijas maksimumu (T_{max}^3) pasīvās pirolīzes zonā. Griķu salmos ir daudz augstāka sārmu un sārmzemju metālu koncentrācija, īpaši kālija saturs (1. att.). Griķu salmiem masas zudumi temperatūras intervālā no 690 °C līdz 950 °C varētu būt saistīti ar neorganisko savienojumu sadalīšanos, tomēr 3. attēlā redzams, ka visām izejvielām, temperatūrai pieaugot no 700 °C līdz 950 °C, pelnu saturs saglabājas gandrīz nemainīgs, kas šādu skaidrojumu izslēdz, un griķu salmu termiskās destrukcijas maksimums (T_{max}^3) nav saistīts ar pelnos esošo sāļu termisko sadalīšanos.

Griķu salmiem masas zudumi temperatūras intervālā no 690 °C līdz 950 °C varētu būt saistīti ar paaugstinātas neorganisko savienojumu koncentrācijas izraisītu cietā atlikuma daļēju katalītisko pirolīzi.



3. att. Kviešu, griķu salmu un kviešu kliju sausnes termiskās sadalīšanās produkti.

Pielielinot temperatūru no 700 °C līdz 950 °C, bioogles daudzums, kas rodas griķu salmu pirolīzes procesā, samazinās, bet gaistošie savienojumi pieaug. Bioogles pamatā ir policikliska aromātiska struktūra, kas var saturēt dažādas skābekli saturošas funkcionālās grupas kā karbonil-, karboksil-, hidroksil-, alkiloksigrupas [3]. Sārnu un sārmezemju metālu klātbūtne veicina bioogles deoksigenēšanu, kā redzams 4. attēlā, griķu salmiem pasīvās pirolīzes zonā novēro oglekļa monoksīda un dioksīda pastiprinātu izdalīšanos.

Atkarībā no izejvielas ķīmiskā sastāva un pelnu satura izmainās TG un DTG līkņu raksturs un destrukcijas temperatūras (T_s , T_{max} un T_b), kas liek domāt, ka nekondensējamo gāzu un kondensējamo gāzveida produktu izdalīšanās profili būs atšķirīgi.

Nekatalītiskā pirolīze

Pirolīzes procesa norises un nekondensējamo gāzu un kondensējamo gāzveida produktu sastāva pētīšanai izmantojām literatūrā akceptētas TG un TG-FTIR metodikas.

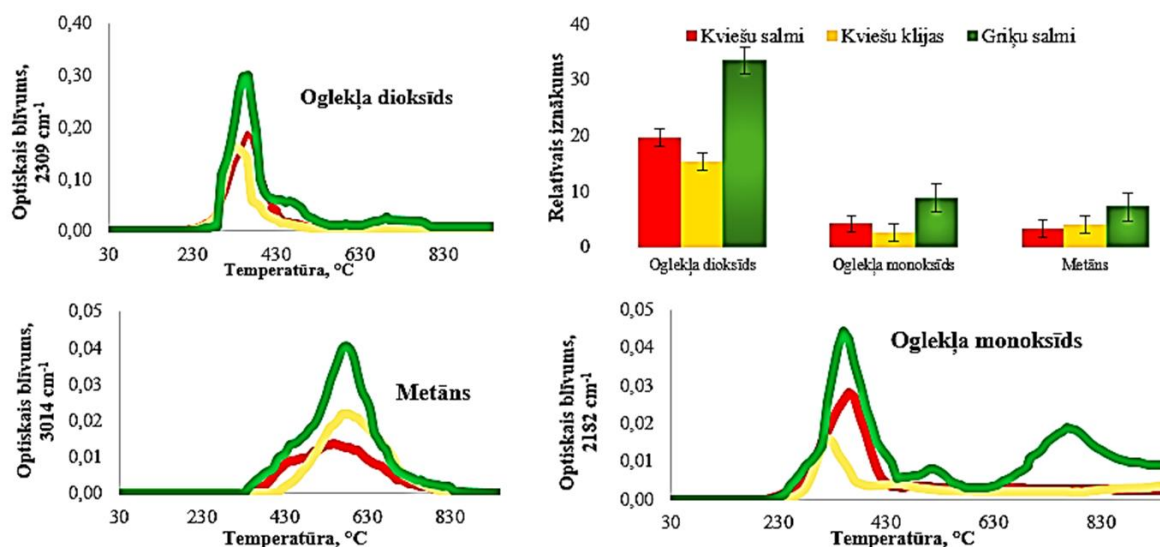
Gaistošo savienojumu relatīvie iznākumi un izdalīšanās profili

TG-FTIR metodika balstās uz infrasarkanā spektra uzņemšanu gāzes fāzei visas pirolīzes laikā. Atsevišķu savienojumu vai savienojumu klašu relatīvā satura noteikšanu gāzes fāzē veicām pēc izvēlētās funkcionālās grupas raksturīgās absorbcijas joslas intensitātes pie viļņa skaitļa, kas saskaņā ar literatūras datiem ir visvairāk piemērots kvantitatīvai analīzei. Pierakstot izvēlētās absorbcijas joslas maksimuma optisko blīvumu atkarībā no temperatūras/laika, iegūst dotā savienojuma vai savienojuma klases izdalīšanās temperatūras/laika profilu. Par produkta relatīvo iznākumu pieņem laukumu zem temperatūras/laika profila līknes. Teorētiski tas ir pilnīgi pamatoti tikai individuālu savienojumu relatīvo iznākumu noteikšanas gadījumā. Nosakot savienojumu klases relatīvo iznākumu, tiek pieņemts, ka klases savienojumu sastāvs mainās maz.

Nekondensējamo gāzu relatīvie iznākumi un izdalīšanās profili

No literatūras [6]–[10] ir zināms, ka oglekļa dioksīda kvantificēšanai vispiemērotākā ir 2300 cm^{-1} absorbcijas josla, oglekļa monoksīdam – 2180 cm^{-1} un metānam – 3014 cm^{-1} absorbcijas joslas. Savā darbā, pamatojoties uz TG-FTIR metodes programmas papildnodrošinājumu “*Spectrum Search Plus*” un literatūras avotiem [6]–[9], oglekļa dioksīda kvantificēšanai izmantojām optisko blīvumu pie 2309 cm^{-1} , oglekļa monoksīda un metāna kvantificēšanai attiecīgi pie 2182 cm^{-1} un 3014 cm^{-1} .

TG-FTIR metodes analīžu rezultāti parādīja, ka visvairāk nekondensējamo gāzu radās griķu salmu termiskās destrukcijas procesā (biomasa ar viszemāko gaistošo savienojumu saturu), vismazāk – no kviešu klijām (biomasa ar visaugstāko gaistošo savienojumu saturu).



4. att. Nekondensējamo gāzu relatīvie iznākumi un izdalīšanās profili.

Kā redzams 4. attēlā, kviešu salmu un kliju oglekļa dioksīda izdalīšanās profili ir līdzīgi, tos novēro aktīvās pirolīzes zonā no 200 °C līdz 600 °C ar vienu absorbcijas intensitātes maksimumu, kviešu klijām 330 °C, kviešu salmiem 361 °C temperatūrā. Griķu salmu oglekļa dioksīda izdalīšanās profilu novēro plašā temperatūras intervālā no 290 °C līdz 840 °C ar diviem maksimumiem (361 °C un 695 °C). Vislielākais oglekļu dioksīda daudzums veidojas aktīvās pirolīzes zonā līdz 450 °C.

Veikto eksperimentu rezultāti rāda, ka visvairāk oglekļa dioksīds rodas tieši no griķu salmiem (2,2 reizes vairāk nekā no kviešu klijām un 1,7 reizes vairāk nekā no kviešu salmiem), kas ir pretrunā ar priekšstatu par hemicelulozi kā galveno oglekļa dioksīda avotu. Ir zināms, ka paaugstināta sārmu metālu koncentrācija lignocelulozes biomasas pelnos izraisa bioeļļas (kondensējamo gāzveida produktu) iznākuma samazināšanos un nekondensējamo gāzu un ūdens satura palielināšanos [11]. Palielināts kālija saturs griķu salmos pirolīzes procesā veicina gan hemicelulozes degradāciju, gan sekundārās krekinga reakcijas, kuru rezultātā novēro oglekļa dioksīda pastiprinātu izdalīšanos aktīvās un pasīvās pirolīzes zonā.

Līdzīgi kā oglekļa dioksīds, arī oglekļa monoksīds visvairāk rodas tieši no griķu salmiem (3,3 reizes vairāk nekā no kviešu klijām un 2,2 reizes vairāk nekā kviešu salmiem). Visu izejvielu oglekļa monoksīda izdalīšanās profili ir atšķirīgi, kviešu salmiem to novēro aktīvās pirolīzes zonā no 230 °C līdz 470 °C ar maksimumu 361 °C temperatūrā. Griķu salmu oglekļa monoksīda intensīvu izdalīšanos novēro arī pasīvās pirolīzes zonā, to novēro plašā temperatūras intervālā no 240 °C līdz 950 °C ar trim maksimumiem (353 °C, 517 °C un 770 °C).

Ir zināms, ka oglekļa monoksīda veidošanās lignocelulozes biomasas pirolīzes procesā līdz 450 °C galvenokārt ir saistīta ar celulozes termisko degradāciju [2]. Veikto eksperimentu rezultāti rāda, ka kviešu salmiem ir augstāks celulozes saturs nekā griķu salmiem, tomēr izdalītais oglekļa

monoksīda saturs ir ievērojami lielāks griķu salmiem. Ļoti iespējams, ka paaugstināts kālija saturs griķu salmos veicina gan celulozes degradāciju, gan sekundārās krekinga reakcijas, kuru rezultātā novēro oglekļa monoksīda pastiprinātu izdalīšanos aktīvās pirolīzes zonā. Pasīvās pirolīzes zonā kālija sāļu klātbūtne griķa salmos veicina katalītisko krekingu biooglei, kura rezultātā novēro oglekļa monoksīda intensīvu izdalīšanos.

Kviešu klijām oglekļa monoksīda izdalīšanās profilu novēro temperatūras intervālā no 250 °C līdz 600 °C ar diviem maksimumiem (320 °C un 461°C). Viens no proteīnu termiskās degradācijas produktiem ir izocianāts, temperatūras intervālā no 400 °C līdz 600 °C novēro pastiprinātu oglekļa monoksīda izdalīšanos saistībā ar izocianāta termisko sadalīšanos [12]. Līdz ar to kviešu kliju oglekļa monoksīda otrs maksimums varētu būt saistīts ar proteīnu termisko sadalīšanos.

Kā redzams 4. attēlā, metāns visvairāk rodas griķu salmu termiskās destruktijas procesā (2,1 reizes vairāk nekā no kviešu salmiem un 1,7 reizes vairāk nekā no kviešu klijām), kas izskaidrojams ar daudz lielāku lignīna saturu. Metāna izdalīšanās profili visām pētītajām izejvielām ir līdzīgi, kviešu un griķu salmiem tos novēro temperatūras intervālā no 340 °C līdz 840 °C, kviešu klijām – no 410 °C līdz 850 °C. Griķu salmiem absorbcijas intensitātes maksimumu sasniedz 578 °C, kviešu klijām – 578 °C, kviešu salmiem – 520 °C temperatūrā. Vislielākais metāna daudzums veidojas pasīvās pirolīzes zonā līdz 700 °C. Kviešu klijas uzrāda augstāku metāna relatīvo iznākumu nekā kviešu salmi, kaut arī kviešu salmos ir 1,6 reizes augstāks lignīna saturs. Metāns veidojas arī proteīnu termiskās degradācijas rezultātā [12] un var palielināt metāna kopējo daudzumu.

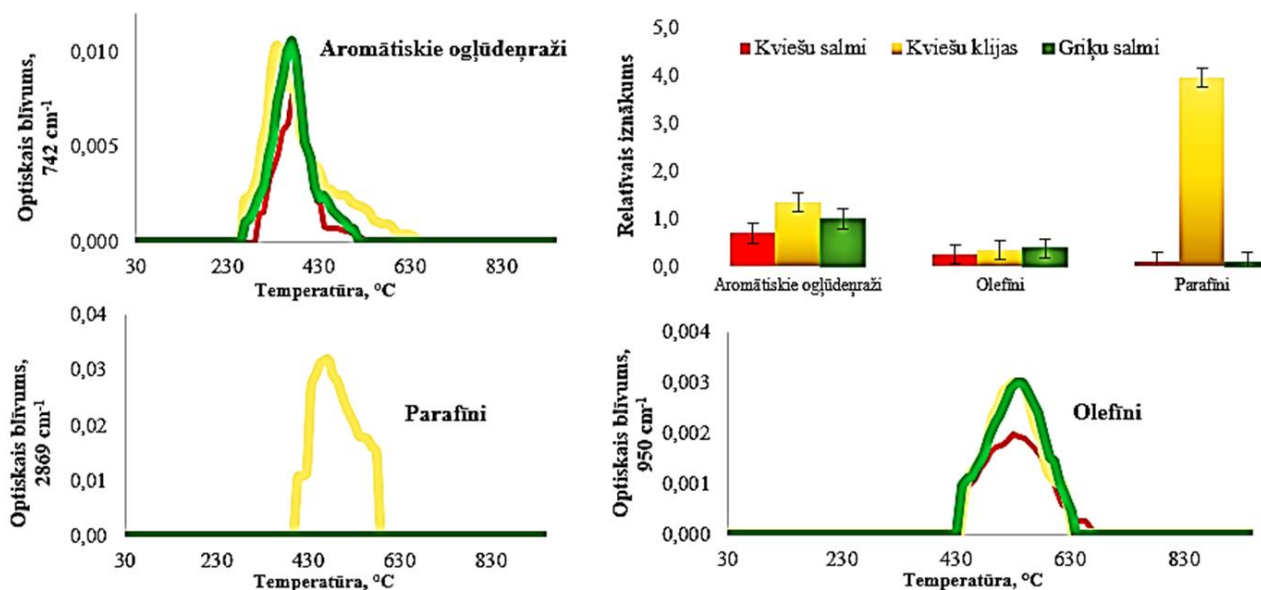
Ogļūdeņražu relatīvie iznākumi un izdalīšanās profili

No literatūras [4], [10], [12]–[15] ir zināms, ka ogļūdeņražiem ir vairākas absorbcijas joslas, no kurām monoaromātisko ogļūdeņražu kvantificēšanai vispiemērotākās ir 3032 cm^{-1} , 1598 cm^{-1} , 740 cm^{-1} . Olefīnu kvantificēšanai vispiemērotākā ir 950 cm^{-1} absorbcijas josla, parafīniem – 2869 cm^{-1} absorbcijas josla. Savā darbā monoaromātisko savienojumu identificēšanai izmantojām optisko blīvumu pie 742 cm^{-1} , olefīnu un parafīnu kvantificēšanai attiecīgi pie 950 cm^{-1} un 2869 cm^{-1} .

TG-FTIR metodes analīžu rezultāti parādīja, ka termiskās destruktijas procesos visvairāk ogļūdeņražu radās kviešu kliju, bet vismazāk – kviešu salmiem.

Visu izejvielu pirolīzē iegūto aromātisko ogļūdeņražu izdalīšanās profili ir līdzīgi, tos novēro aktīvās pirolīzes zonā no 250 °C līdz 550 °C ar vienu maksimumu (5. att.). Salīdzinot griķu un kviešu salmu pirolīzes produktus, vairāk monoaromātiskie ogļūdeņraži rodas no griķu salmiem, kas izskaidrojams ar lielāku lignīna saturu. Savukārt monoaromātisko ogļūdeņražu veidošanās no kviešu klijām ir saistīta ne tikai ar lignīna, bet arī ar proteīnu termisko degradāciju. No literatūras [12], [16]

ir zināms, ka dominējošās aromātiskās aminoskābes kviešu kliju proteīnā ir fenilalanīns un tirozīns, kuru termiskās degradācijas procesā rodas toluols un benzols.



5. att. Ogļūdeņražu relatīvie iznākumi un izdalīšanās profili.

Kā redzams 5. attēlā, kviešu kliju un griķu salmu termiskās destrukcijas procesā rodas līdzīgs olefinu relatīvais iznākums, vismazāk olefinu rodas no kviešu salmiem. Visi izdalīšanās profili ir līdzīgi ar vienu absorbcijas intensitātes maksimumu, tos novēro temperatūras intervālā no 430 °C līdz 640 °C. Vislielākais olefinu daudzums veidojas pasīvās pirolīzes zonā līdz 600 °C. Olefinu veidošanās pirolīzes procesā galvenokārt ir saistīta ar primāro reakcijas produktu – spirtu dehidratāciju.

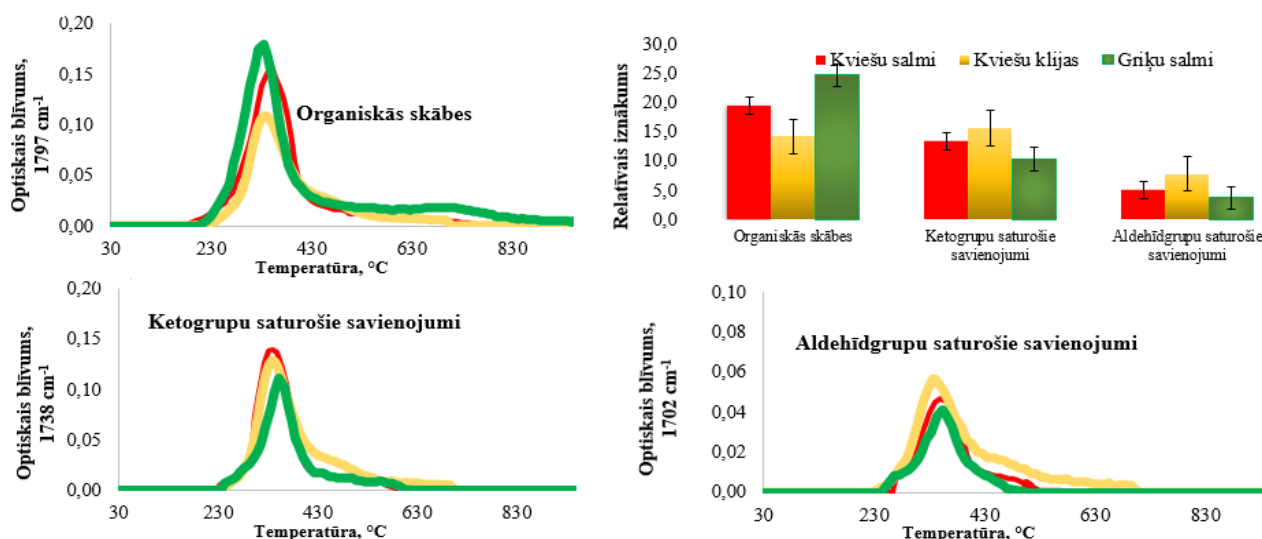
Kviešu kliju termiskās destrukcijas procesā parafīnu izdalīšanos novēro temperatūras intervālā no 400 °C līdz 600 °C ar maksimumu 475 °C temperatūrā, vislielākais parafīnu daudzums veidojas pasīvās pirolīzes zonā līdz 600 °C. Atšķirībā no salmiem kviešu klijās ir augstāks lipīdu saturs, kā arī proteīni. Galvenie alifātisko aminoskābju un triglicerīdu termiskās degradācijas produkti ir piesātinātie un nepiesātinātie ogļūdeņraži [16]–[18].

Veikto eksperimentu rezultāti rāda, ka ogļūdeņražu saturs biomasu termiskās pirolīzes produktos pieaug, pieaugot proteīnu un lipīdu saturam to sastāvā. Ogļūdeņražu saturs kviešu kliju pirolīzes produktos ir daudz augstāks nekā salmu pirolīzes produktos un, ja pirolīzes mērķis ir transporta degviela, kviešu klijas ir piemērotākā izejviela šī mērķa sasniegšanai.

Karbonilgrupu un karboksilgrupu saturošo savienojumu relatīvie iznākumi un izdalīšanās profili

No literatūras [2], [6], [7], [13], [14], [19], [20] ir zināms, ka organisko skābju kvantificēšanai vispiemērotākās ir 1800 cm^{-1} un 1180 cm^{-1} absorbcijas joslas. Aldehīdgrupu saturošiem savienojumiem kvantificēšanai vispiemērotākās ir 2750 cm^{-1} un 1700 cm^{-1} absorbcijas joslas. Ketogrupu saturošiem savienojumiem kvantificēšanai vispiemērotākā ir 1740 cm^{-1} absorbcijas josla. Savā darbā karbonilgrupu un karboksilgrupu saturošu savienojumu identificēšanai izmantojām optisko blīvumu pie 1738 cm^{-1} (ketogrupu saturošiem savienojumiem), 1702 cm^{-1} (aldehīdgrupu saturošiem savienojumiem) un organiskajām skābēm 1797 cm^{-1} .

TG-FTIR metodes analīžu rezultāti parādīja, ka visvairāk karbonilgrupu saturošie savienojumi rodas no kviešu klijām, vismazāk – no griķu salmiem, savukārt visvairāk karboksilgrupu saturošo savienojumu rodas no griķu salmiem.



6. att. Karbonilgrupu un karboksilgrupu saturošo savienojumu relatīvie iznākumi un izdalīšanās profili.

Kā redzams 6. attēlā, kviešu salmu un kliju organisko skābju izdalīšanas profilus novēro temperatūras intervālā no 200 °C līdz 600 °C , kviešu salmiem maksimumu sasniedz 358 °C , kviešu klijām – 348 °C temperatūrā. Savukārt griķu salmiem organisko skābju minimālu izdalīšanos novēro arī pasīvās pirolīzes zonā, to novēro plašā temperatūras diapazonā no 213 °C līdz 820 °C ar maksimumu 334 °C temperatūrā. Visu izejvielu organisko skābju izdalīšanās profili ir līdzīgi, un vislielākais šo savienojumu daudzums veidojas aktīvās pirolīzes zonā līdz 450 °C .

No literatūras [1], [20] ir zināms, ka etiķskābe ir dominējošā organiskā skābe, kas rodas lignocelulozes pirolīzes procesā. Etiķskābes veidošanās galvenokārt ir saistīta hemicelulozē esošo

acetilgrupu eliminēšanos. Veikto eksperimentu rezultāti rāda, ka visvairāk organisko skābju rodas tieši no griķu salmiem (1,7 reizes vairāk nekā no kviešu klijām un 1,3 reizes vairāk nekā no kviešu salmiem), kas ir pretrunā ar priekšstatu par hemicelulozi kā galveno organisko skābju avotu. Ļoti iespējams, ka sārmu un sārmzemju metālu klātbūtne griķu salmos veicina gan hemicelulozes degradāciju, gan sekundārās krekinga reakcijas, kuru rezultātā novēro pastiprinātu organisko skābju izdalīšanos aktīvās pirolīzes zonā. Organisko skābju satura palielināšana rada bioeļļas pH vērtības pazemināšanos. Bioeļļa kļūst korozīva un mazāk stabila, jo organiskajām skābēm piemīt spēja katalizēt polimerizācijas reakcijas bioeļļā. Kviešu klijas ir piemērotākā izejviela bioeļļas ar pazeminātu organisko skābju saturu iegūšanai.

Ketoni un aldehīdi ir potenciālie transporta degvielas prekursori [21], tomēr – kā visi skābekli saturošie savienojumi – samazina bioeļļas siltumspēju un veicina arī bioeļļas novecošanos ekspluatācijas un uzglabāšanas laikā.

Ketogrupas saturošo savienojumu izdalīšanās profili visām pētītajām izejvielām ir līdzīgi, tos novēro temperatūras intervālā no 235 °C līdz 600 °C. Kviešu salmiem maksimumu sasniedz 340 °C, kviešu klijām 347 °C, griķu salmiem 353 °C temperatūrā. Vislielākais ketogrupas saturošo savienojumu daudzums veidojas aktīvās pirolīzes zonā līdz 450 °C.

Veikto eksperimentu rezultāti rāda, ka visvairāk ketogrupas saturošo savienojumu rodas no kviešu klijām, 1,2 reizes vairāk nekā no kviešu salmiem un 1,5 reizes vairāk nekā no griķu salmiem, kas izskaidrojams arī ar cietes un proteīnu saturu kviešu klijās.

Kā redzams 6. attēlā, visām pētītajām izejvielām aldehīdgrupas saturošo savienojumu izdalīšanās profili ir līdzīgi, tos novēro temperatūras intervālā no 235 °C līdz 525 °C. Kviešu salmiem maksimumu sasniedz 358 °C, kviešu klijām 347 °C, griķu salmiem 353 °C temperatūrā. Līdzīgi, kā organisko skābju un ketogrupu saturošo savienojumu gadījumā, arī vislielākais aldehīdgrupas saturošo savienojumu daudzums veidojas aktīvās pirolīzes zonā līdz 450 °C.

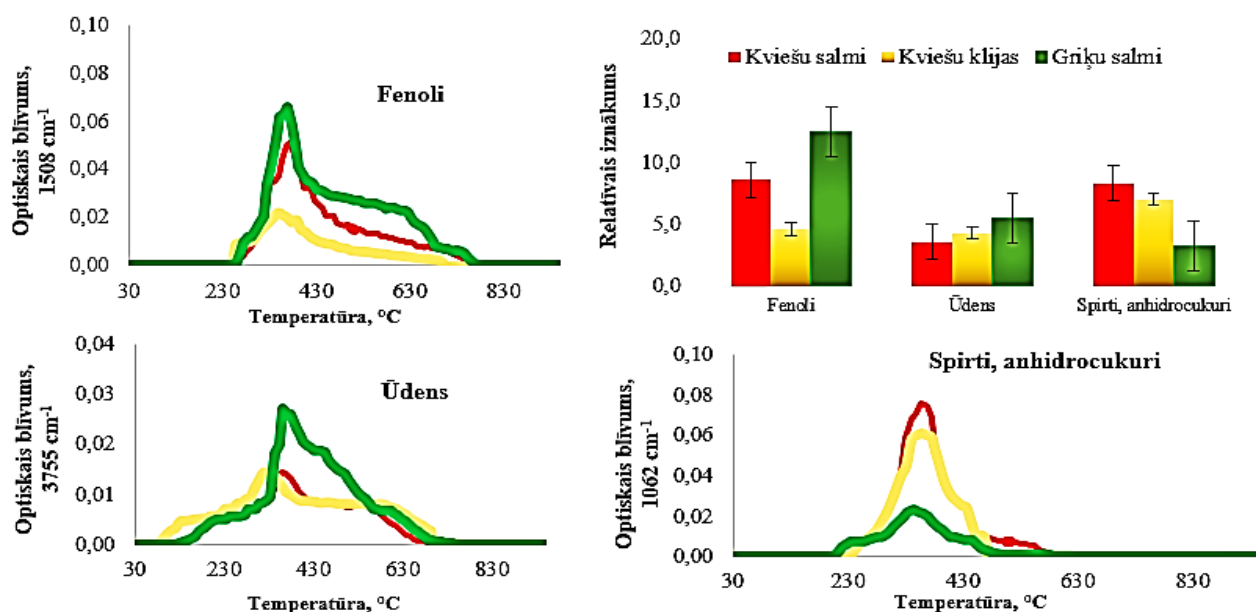
Veikto eksperimentu rezultāti rāda, ka visvairāk aldehīdgrupas saturošo savienojumu rodas no kviešu klijām, 1,5 reizes vairāk nekā no kviešu salmiem un 2,1 reizes vairāk nekā no griķu salmiem, kas izskaidrojams ar cietes un hemicelulozes saturu kviešu klijās.

Hidroksilgrupu saturošo savienojumu relatīvie iznākumi un izdalīšanās profili

No literatūras [4], [13]–[15], [22], [23] ir zināms, ka spirtu kvantificēšanai vispiemērotākās ir 3200 cm⁻¹ un 1060 cm⁻¹ absorbcijas josls, fenolu – 3610 cm⁻¹, 1500 cm⁻¹, 1300 cm⁻¹ absorbcijas joslas, anhidrocukuru – 3200 cm⁻¹, 1183 cm⁻¹ un 1060 cm⁻¹ absorbcijas joslas. Ūdens kvantificēšanai vispiemērotākā ir 3755 cm⁻¹ absorbcijas josla.

TG-FTIR metodes analīžu rezultāti parādīja, ka visvairāk fenolu atvasinājumu rodas no griķu salmiem, vismazāk – no kviešu klijām, savukārt visvairāk spirta, anhidrocukura rodas no kviešu salmiem.

Kā redzams 7. attēlā, visvairāk fenolu atvasinājumu rodas no griķu salmiem, 1,4 reizes vairāk nekā no kviešu salmiem un 2,7 reizes vairāk nekā no klijām, kas izskaidrojams ar daudz lielāku lignīna saturu. Visām pētītajām izejvielām fenolu izdalīšanas profili ir līdzīgi, tos novēro plašā temperatūras intervālā no 230 °C līdz 780 °C. Kviešu salmiem maksimumu sasniedz 382 °C, kviešu klijām – 367 °C, griķu salmiem – 370 °C temperatūrā. Lai iegūtu vislielāko fenolu atvasinājumu daudzumu no visām izejvielām, pirolīzes temperatūra ir 700 °C.



7. att. Hidroksilgrupu saturošo savienojumu relatīvie iznākumi un izdalīšanas profili. Kā redzams 7. attēlā, visvairāk spirtu un anhidrocukuru rodas no kviešu salmiem, 2,5 reizes vairāk nekā no griķu salmiem, 1,2 reizes vairāk nekā no kviešu klijām. Kviešu salmos ir gandrīz 2 reizes lielāks hemicelulozes saturs nekā griķu salmos, celulozes saturs abās izejvielās ir līdzīgs. Tomēr hemicelulozes satura atšķirība nav vienīgais faktors, kas ietekmē spirtu un anhidrocukuru veidošanos no griķu salmiem. Kā jau iepriekš novērots, griķu salmu aktīvās pirolīzes zonā intensīvi veidojas oglekļa dioksīds, monoksīds un organiskās skābes. Vairāki autori pētīja kālija saturošu katalizatoru ietekmi uz celulozes pirmējiem pirolīzes produktiem. Kālija klātbūtnē strauji samazinās levoglukoāna veidošanās, savukārt pieaug organisko skābju, ūdens un nekondensējamo gāzu saturs [24]–[26]. Visām pētītajām izejvielām spirtu un anhidrocukuru izdalīšanas profili ir līdzīgi, tos novēro temperatūras intervālā no 220 °C līdz 580 °C. Kviešu salmiem maksimumu sasniedz 358 °C, kviešu klijām – 356 °C, griķu salmiem – 362 °C temperatūrā (6. att.). Vislielākais spirtu un anhidrocukuru daudzums veidojas aktīvās pirolīzes zonā līdz 450 °C.

Kāliju saturošie neorganiskie sāļi griķu salmos, visticamāk, varēja nostrādāt kā katalizatori un izraisīja sekundārās krekinga reakcijas pirolīzes produktiem, kuru rezultātā pieauga ūdens saturs griķu salmu bioeļļā. Augstais ūdens un organisko skābju saturs, kas rodas griķu salmu pirolīzes procesā, samazina bioeļļas kvalitāti.

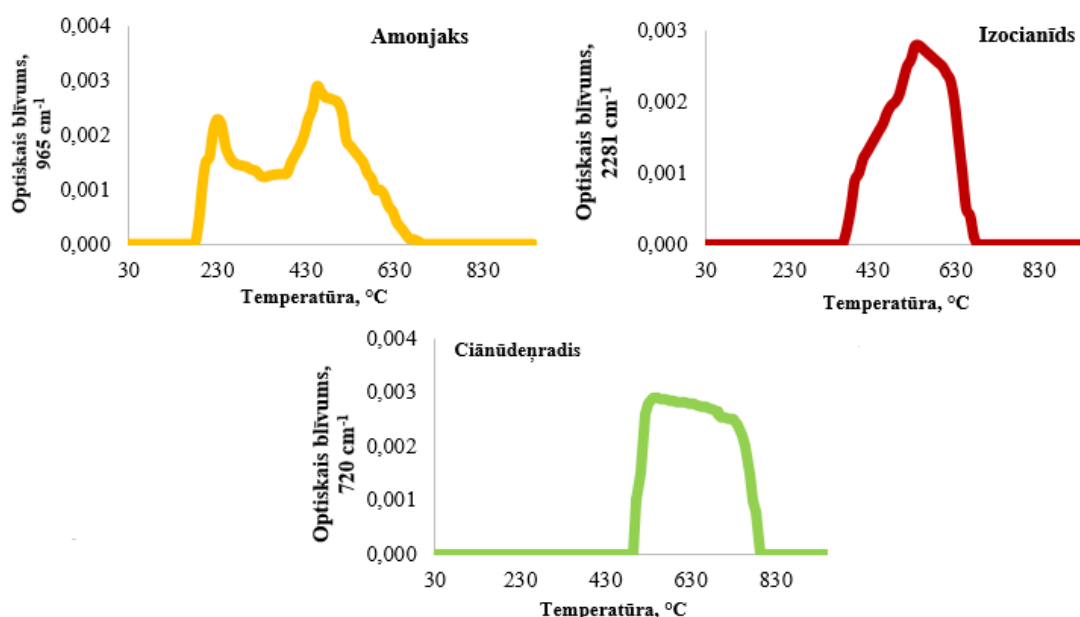
Ja pirolīzes mērķis būtu ķīmiskā rūpniecība, tad visvairāk anhidrocukuru varētu iegūt kviešu salmu pirolīzes procesā, savukārt no griķu salmiem varētu iegūt vislielāko fenola atvasinājumu daudzumu.

Slāpekli saturošie savienojumi un to izdalīšanās profili

No literatūras [5], [12], [27] zināms, ka amonjaka kvantificēšanai vispiemērotākās ir 965 cm^{-1} un 930 cm^{-1} absorbcijas joslas, izocianīda 2280 cm^{-1} un ciānūdeņraža 3330 cm^{-1} un 720 cm^{-1} absorbcijas joslas. Savā darbā, pamatojoties uz TG-FTIR metodes programmas papildnodrošinājumu "Spectrum Search Plus" un literatūras avotiem [5], [12], [27], amonjaka kvantificēšanai izmantojām optisko blīvumu pie 965 cm^{-1} , izocianīda un ciānūdeņraža kvantificēšanai attiecīgi pie 2281 cm^{-1} un 720 cm^{-1} .

TG-FTIR metodes analīžu rezultāti parādīja, ka atšķirībā no griķu un kviešu salmiem, kviešu kliju termiskās destrukcijas produktos ir arī slāpekli saturoši savienojumi.

Kā redzams 8. attēlā, amonjaka izdalīšanās profilu novēro plašā temperatūras intervālā no $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ līdz $692\text{ }^{\circ}\text{C}$, maksimumus sasniedz $239\text{ }^{\circ}\text{C}$ un $455\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūrās. Amonjaka izdalīšanos galvenokārt novēro aktīvā pirolīzes zonā. Amonjaka veidošanās galvenokārt no kviešu klijām ir saistīta ar proteīnā esošo glutamīna un asparagīna fragmentu deamidēšanos, kā blakusprodukti veidojas diketopiperazīni [5]. Diketopiperazīniem termiski sadaloties, veidojas izocianīdi un ciānūdeņradis, savukārt izocianīdiem termiski sadaloties, veidojas ciānūdeņradis un oglekļa monoksīds [5], [27]. Izocianīda izdalīšanās profilu novēro no $367\text{ }^{\circ}\text{C}$ līdz $673\text{ }^{\circ}\text{C}$, maksimumu sasniedz $541\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūrā. Izocianīda izdalīšanos novēro gan aktīvā, gan pasīvā pirolīzes zonā. Ciānūdeņraža izdalīšanās profilu novēro no $503\text{ }^{\circ}\text{C}$ līdz $785\text{ }^{\circ}\text{C}$, maksimumu sasniedzot $541\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūrā. Tā izdalīšanos novēro pasīvā pirolīzes zonā.



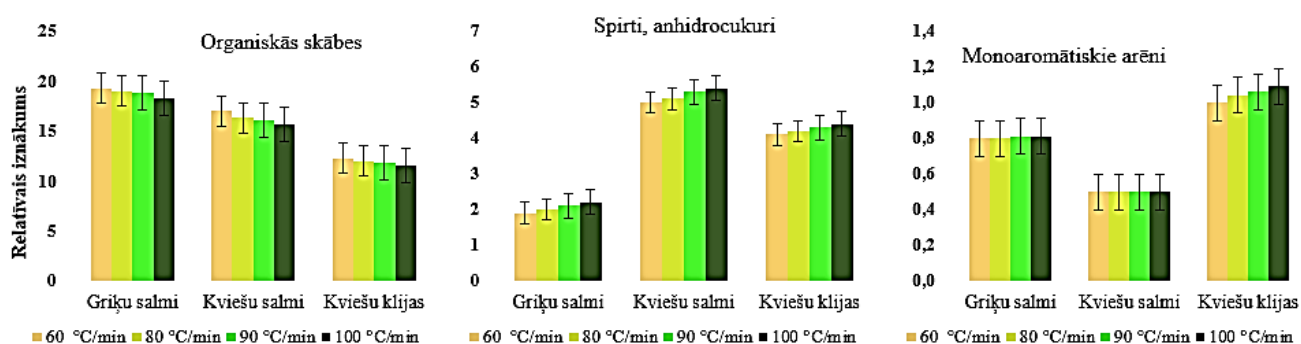
8. att. Slāpekli saturošie savienojumi un to izdalīšanās profili no kviešu klijām.

Tādējādi biomasu, kas satur palielinātu slāpekļa daudzumu, pirolīzes produktos neglābjami rodas tādi toksiski savienojumi kā amonjaks, izocianīdi un ciānūdeņradis, kas prasa realizēt šādu izejvielu pirolīzes procesus stingri ievērojot drošības noteikumus.

Karsēšanas ātruma ietekme uz gaistošo savienojumu sastāvu un daudzumu

Pirolīzes galaproduktu sastāvu un saturu ietekmē ne tikai izejvielu sastāva atšķirības, bet arī tādi pirolīzes procesa parametri kā karsēšanas ātrums un pirolīzes temperatūra.

Lai pētītu griķu, kviešu salmu un kviešu kliju termiskās pirolīzes produktu sastāvu un relatīvo iznākumu atkarībā no temperatūras celšanas ātruma, pētījumus veicām 700 °C, ceļot temperatūru ar 60 °C/min, 80 °C/min, 90 °C/min un 100 °C/min.



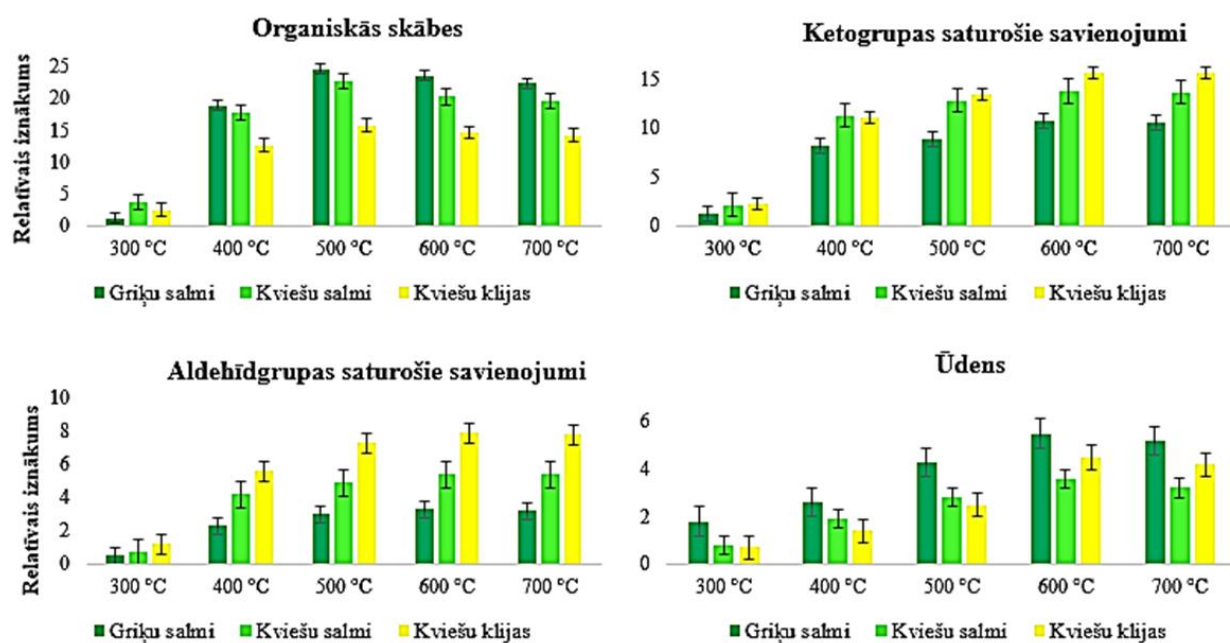
9. att. Karsēšanas ātruma ietekme uz organisko skābju, hidroksilgrupu saturošo savienojumu un monoaromātisko ogļūdeņražu iznākumu griķu, kviešu salmu un kviešu kliju termiskajā pirolīzē 700 °C.

TG-FTIR metodes analīžu rezultāti parādīja, ka, pieaugot temperatūras celšanas ātrumam, organisko skābju relatīvie iznākumi visām izejvielām samazinās, ūdens un spirtu, anhidrocukuru relatīvie iznākumi minimāli palielinās, savukārt ketogrupu, aldehīdgrupu saturošo savienojumu, fenolu un olefīnu veidošanās nemainās. Temperatūras celšanas ātruma ietekme uz monoaromātisko arēnu un alkānu izdalīšanos izrādījās atkarīga no izejvielas.

No iegūtajiem datiem var secināt, ka lielāks temperatūras celšanas ātrums termiskās pirolīzes procesā neatkarīgi no izejvielas nodrošina augstākas kvalitātes bioeļļu ar zemāko organisko skābju un augstāko ogļūdeņražu, anhidrocukuru un fenolu saturu tajā.

Pirolīzes temperatūras ietekme uz gaistošo savienojumu sastāvu un daudzumu

Visi pētījumi veikti, lineāri ceļot temperatūru līdz izvēlētajai maksimālajai temperatūrai bez izejvielas izturēšanas tajā. Lai pētītu griķu, kviešu salmu un kviešu kliju termiskās pirolīzes produktu sastāvu un iznākumus atkarībā no temperatūras, pētījumus veicām 300 °C, 400 °C, 500 °C, 600 °C un 700 °C, ceļot temperatūru ar 100 °C/min.

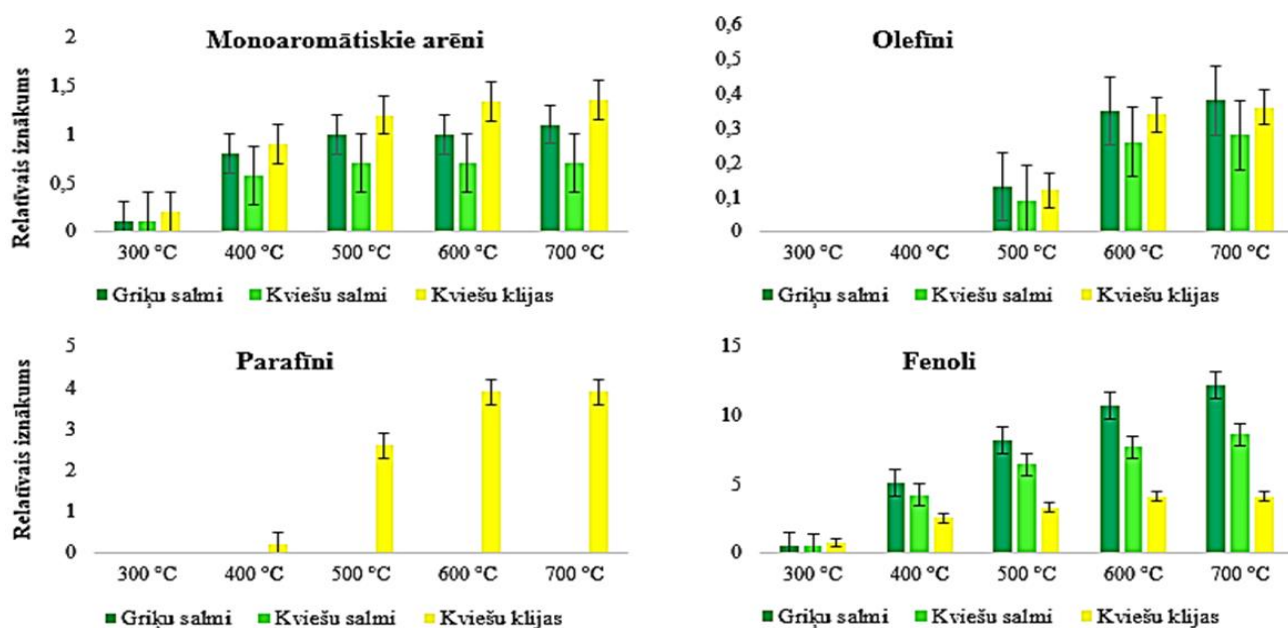


10. att. Temperatūras ietekme uz acilgrupu saturošo savienojumu un ūdens relatīvo iznākumu griķu, kviešu salmu un kviešu kliju pirolīzē, ceļot temperatūru ar 100 °C/min.

TG-FTIR metodes analīžu rezultāti parādīja, ka, pieaugot temperatūrai no 300 °C līdz 500 °C, no visām izejvielām pirolīzes procesā organisko skābju relatīvie iznākumi palielinās, savukārt no 500 °C līdz 700 °C tie samazinās. Pirolīzes procesā 600 °C un 700 °C temperatūrās no visām izejvielām organisko skābju veidošanās ir mazāk konkurētspējīga, dominējošās kļūst ketonu un aldehīdu veidojošās reakcijas, kā 10. attēlā redzams, ketonu un aldehīdu relatīvie iznākumi palielinās, pieaugot temperatūrai. No visām izejvielām pirolīzes procesā arī ūdens relatīvie iznākumi

palielinās, pieaugot pirolīzes temperatūrai no 300 °C līdz 600 °C, tad tie nemainās. No iegūtajiem datiem var secināt, ka ieteicamā pirolīzes temperatūra, lai iegūtu labākas kvalitātes bioeļļu, kas ir ar zemāko organisko skābju saturu, no visām izejvielām ir 700 °C.

Dažādi fenolu atvasinājumi ir galvenie lignīna termiskās destrukcijas produkti, un lignīna termiskā degradācija notiek plašā temperatūras diapazonā no 250 °C līdz 1000 °C, līdz ar to, pieaugot pirolīzes temperatūrai, novēro fenolu relatīvo iznākumu palielināšanos. Atšķirībā no griķu un kviešu salmu eksperimentiem kviešu kliju pētījumā maksimālo fenolu relatīvo daudzumu sasniedz 600 °C temperatūrā, no 600 °C līdz 700 °C tas ir nemainīgs. Līdzīgi, kā ar fenolu relatīvajiem iznākumiem, arī visu izejvielu pirolīzes produktos monoaromātisko arēnu relatīvie iznākumi palielinās, pieaugot pirolīzes temperatūrai no 300 °C līdz 700 °C. No visām izejvielām olefīnu veidošanos pirolīzes procesā novēro augstās temperatūrās, tie ir sekundārie reakciju produkti. Olefīnu veidošanās pirolīzes procesā galvenokārt ir saistīta ar spirtu dehidratāciju. No rezultātiem var secināt, lai iegūtu visaugstāko ogļūdeņražu un fenolu saturu bioeļļā, ieteicamā pirolīzes temperatūra ir 700 °C (skatīt 11. att.).



11. att. Temperatūras ietekme uz ogļūdeņražu un fenolu relatīvo iznākumu griķu, kviešu salmu un kviešu kliju pirolīzē, ceļot temperatūru ar 100 °C/min.

Pieaugot temperatūrai no 300 °C līdz 500 °C, griķu salmu un kviešu kliju pirolīzes produktos hidroksilgrupu saturošo savienojumu relatīvie iznākumi palielinās, no 500 °C līdz 700 °C tie samazinās.

Savukārt kviešu salmu pētījumā hidroksilgrupu saturošo savienojumu relatīvais iznākums pieaug, palielinoties temperatūrai no 300 °C līdz 600 °C, 700 °C temperatūrā hidroksilgrupu saturošo

savienojumu relatīvais iznākums samazinās. Augstākās temperatūrās anhidrocukuru veidošanās ir mazāk konkurētspējīga, dominējošās kļūst sekundāro produktu veidošanas reakcijas. Ja pirolīzes mērķis būtu ķīmiskā rūpniecība, tad visvairāk anhidrocukuru varētu iegūt kviešu salmu pirolīzes procesā 600 °C temperatūrā, griķu salmu un kviešu kliju pirolīzes procesā 500 °C.

Katalītiskā pirolīze

Vērtējot bioeļļu kā degvielu, jāatzīst, ka tā ir ar augstu organisko skābju saturu. Organiskajām skābēm, kā arī slāpekli saturošiem savienojumiem, piemīt spēja katalizēt polimerizācijas reakcijas bioeļļā, līdz ar to samazinās tās stabilitāte. Skābekli saturošie savienojumi samazina bioeļļas siltumspēju, bet ketoni un aldehīdi veicina arī bioeļļas novecošanos ekspluatācijas un uzglabāšanas laikā. Bioeļļas vērtību varētu paaugstināt, samazinot karbonilgrupu saturošo savienojumu daudzumu un palielinot monoaromātisko un alifātisko ogļūdeņražu daudzumu, kā arī spirta saturu tajā [28]. Vērtējot bioeļļu kā atjaunojamo ķīmiskās rūpniecības izejvielu, jāatzīmē, ka anhidrocukuri, fenoli un furāna atvasinājumi ir ķīmiskas vielas ar augstu pievienoto vērtību. Vairāk vai mazāk selektīva katalītiskā pirolīze būtu viens no veidiem, kā uzlabot bioeļļas sastāvu gan vienam, gan otram mērķim, tādēļ tā tiek ļoti plaši pētīta. Diemžēl praktiski nozīmīgi risinājumi līdz šim nav atrasti.

Lai noskaidrotu katalizatoru grupas, kas spēj selektīvi ietekmēt pirolīzes reakciju norisi, savos katalītiskās pirolīzes pētījumos izmantojām četrus dažādus kalcija saturošus katalizatorus – (CaO, Ca(OH)₂, CaCO₃, CaO·MgO), ceolītus (ZSM-5, MCM-41), platīna grupas metālus uz oglekļa nesēja (5% Pt/C, 5% Pd/C) un nanopulverus (NiFe₂O₄, Ni-MgO, Ni-Al₂O₃, NiAl₂O₄, Ni-MnAl₂O₄), eksperimentus veicām 700 °C temperatūrā, ceļot temperatūru ar ātrumu 100 °C/min slāpekļa atmosfērā.

Lai novērotu katalītisko efektu analogos literatūrā aprakstītajos pētījumos, izmanto katalizatora daudzumu, kas pēc masas ir vienāds ar biomasu vai arī pārsniedz to. Šajā darbā izmantojām biomasas un katalizatora masu attiecību 1 : 1. Pieņemām, ka par perspektīviem var uzskatīt katalizatorus, kas izmaina gaistošo savienojumu sastāvu vismaz par 40 % (3. tabula).

Ja katalītisko procesu mērķis ir iegūt augstvērtīgu bioeļļu degvielai, tad mērķa sasniegšanai var tikt izmantoti vairāki katalizatori. CaO, Ca(OH)₂ un 850 °C termiski apstrādāts dolomīts (CaO·MgO) daļēji uzlabo bioeļļas sastāvu, samazinot organisko skābju saturu. Ceolīti nesamazina organisko skābju saturu kviešu salmu un kliju pirolīzes produktos, samazina karbonilgrupu saturošo savienojumu daudzumu un veicina monoaromātisko ogļūdeņražu veidošanos tieši lignocelulozes (salmu) pirolīzes procesā. Silikātu (MCM-41) ceolīts veicina arī monoaromātisko ogļūdeņražu veidošanos kviešu kliju pirolīzes procesā.

Platīna grupas katalizatori uz oglekļa nesēja intensīvi samazina karbonil- un karboksilgrupu saturošu savienojumu saturu, kā arī veicina monoaromātisko ogļūdeņražu daudzuma pieaugumu kviešu salmu un kliju pirolīzes procesā.

Visi niķeli saturošie nanopulveri spēj samazināt cieto atlikumu un veicināt monoaromātisko ogļūdeņražu saturu bioeļļā, kas iegūta griķu salmu pirolīzes procesā. Pēc savas spējas palielināt monoaromātisko ogļūdeņražu daudzumu pētītos katalizatorus var sakārtot šādā rindā: platīna grupas metālu katalizatori uz oglekļa nesēja $\approx$ ceolīti $>$ niķeli saturošie nanopulveri.

3. tabula

Apkopojums par nanopulveru, ceolītu, platīna grupas metālu un kalcija saturošu katalizatoru ietekmi

		Katalizators, kas izmaina raksturojumu vismaz par 40 %						
Kviešu salmi		Kondensējamie gaistošie savienojumi						
		Organiskās skābes	Aldehīdi	Ketoni	Spirti, anhidrocukuri	Fenoli	Monoaromātiskie ogļūdeņraži	Olefīni
	CaO	s ^a	—	—	s	—	s	—
	Ca(OH) ₂	s	—	—	s	—	s	—
	CaCO ₃	—	—	—	—	—	—	—
	(CaO·MgO)	s	—	—	s	—	—	—
	ZSM-5	—	s	—	s	—	p ^b	p
	MCM-41	—	—	—	s	—	p	p
	5 % Pd/C	—	s	s	—	—	p	p
	5 % Pt/C	—	s	s	—	s	p	p
Kviešu klijas		Kondensējamie gaistošie savienojumi						
		Organiskās skābes	Aldehīdi	Ketoni	Spirti, anhidrocukuri	Fenoli	Monoaromātiskie ogļūdeņraži	Olefīni
	ZSM-5	—	—	—	—	—	—	p
	MCM-41	—	—	—	—	—	p	p
	5 % Pd/C	s	—	s	—	—	p	s
	5 % Pt/C	s	s	s	—	—	p	p
Griķu salmi		Kondensējamie gaistošie savienojumi						
		Monoaromātiskie ogļūdeņraži						Olefīni
	NiFe ₂ O ₄	p						s
	Ni-Al ₂ O ₃	p						—
	NiAl ₂ O ₄	p						—
	Ni-MnAl ₂ O ₄	p						—
	Ni-MgO	p						p

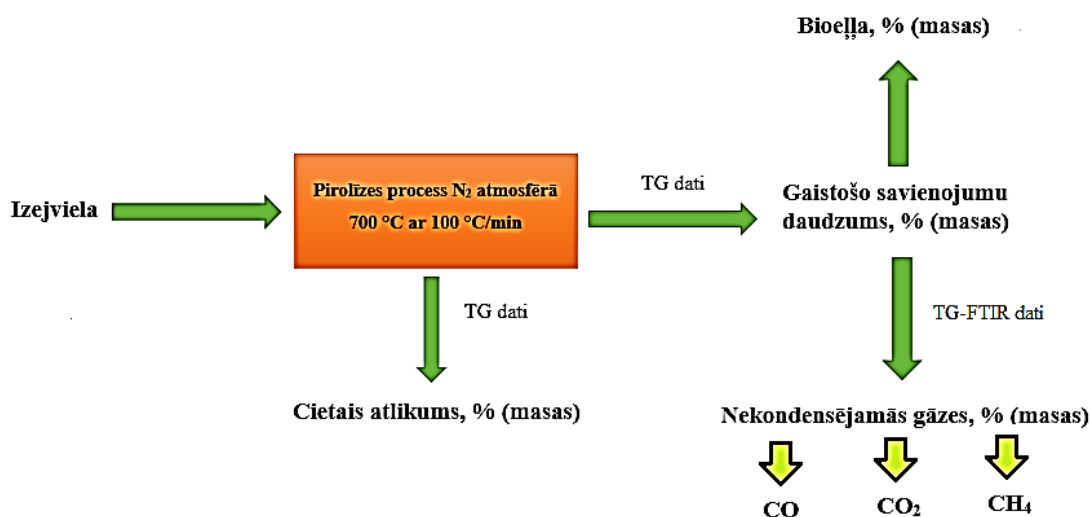
^a — samazina.

^b — palielina.

Apkopojot visus veiktos pētījumu rezultātus, jāsecina, ka augstāko ogļūdeņražu saturu bioeļļā var sasniegt, veicot kviešu salmu pirolīzi 700 °C temperatūrā katalizatoru ZSM-5 un 5 % Pd/C klātbūtnē.

Galveno pirolīzes produktu absolūtā iznākuma novērtējums

Vērtējot bioeļļu kā transporta degvielu, būtisks ir ne tikai tās sastāvs, bet arī bioeļļas iznākums pirolīzes procesā, ko nevar novērtēt pēc produktu vai produktu grupas raksturīgo absorbcijas joslu intensitāšu maiņas. Lai veiktu produktu absolūtā iznākuma novērtējumu nekatalītiskās pirolīzes gadījumā un divu aktīvāko katalizatoru klātbūtnē, izstrādājam šādu shēmu, skatīt 12. attēlu.



12. att. Darba gaitā izmantotās analīzes un rezultāti.

Kā redzams 4. tabulā, nekatalītiskajā kviešu salmu vidēji ātrās pirolīzes procesā 700 °C rodas 30,6 % nekondensējamo gāzu, 38,2 % bioeļļas un 31,2 % cietā atlikuma (bioogle un pelni).

4.tabula

Kviešu salmu pirolīzes produktu absolūto iznākumu novērtējums

Kviešu salmi	Gaistošie savienojumi, % (masas)	Cietais atlikums, % (masas)	Nekondensējamas gāzes, % (masas)	Bioeļļa ^a , % (masas)
Nekatalītiskais process	68,8	31,2	30,6	38,2
ZSM-5	74,3	25,7	38,6	35,7
5% Pd/C	73,6	26,4	67,0	6,6

^a bioeļļa % = gaistošie savienojumi % nekondensējamas gāzes %.

ZSM-5 minimāli samazina bioeļļas iznākumu kviešu salmu pirolīzes procesā, tā klātbūtnē rodas 38,6 % nekondensējamo gāzu, 35,7 % bioeļļas un 25,7 % cietā atlikuma (bioogle, pelni un kokss). Visvairāk nekondensējamo gāzu rodas kviešu salmu pirolīzes procesā 5 % Pd/C klātbūtnē (67,0 %), savukārt bioeļļas iznākums ir tikai 6,6 %.

Apkopojot iegūtos rezultātus, jāsecina, ka, veicot kviešu salmu vidēji ātro pirolīzi 700 °C temperatūrā, piemērotākais bioeļļas sastāva maiņas katalizators, kas neizraisa tās iznākuma būtisku samazināšanos, ir ZSM-5.

SECINĀJUMI

1. Augstāks lipīdu un proteīnu saturs graudkopības atlikumos nodrošina vidēji ātrās pirolīzes bioeļļas sastāva augstāku kvalitāti un labāku atbilstību transporta degvielai, ja pirolīzes temperatūra ir 700 °C un temperatūras celšanas ātrums 100 °C/min.
2. Augstāks lignīna saturs graudkopības atlikumos nodrošina vidēji ātrās pirolīzes bioeļļas sastāvu ar augstāku fenolu saturu un labāku atbilstību ķīmiskās rūpniecības izejvielai, ja pirolīzes temperatūra ir 700 °C un temperatūras celšanas ātrums 100 °C/min.
3. Augstāks celulozes saturs graudkopības atlikumos nodrošina vidēji ātrās pirolīzes bioeļļas sastāvu ar augstāku anhidrocukuru saturu un labāku atbilstību ķīmiskās rūpniecības izejvielai, ja pirolīzes temperatūra ir 600 °C un temperatūras celšanas ātrums 100 °C/min.
4. Kalciju saturošu neorganisku katalizatoru klātbūtne kviešu salmu pirolīzē 700 °C temperatūrā neuzlabo bioeļļas sastāva atbilstību transporta degvielai vai ķīmiskās rūpniecības izejvielai.
5. ZSM-5 un MCM-41 klātbūtne kviešu salmu un kliju pirolīzē 700 °C temperatūrā nodrošina bioeļļas sastāvu ar augstu ogļūdeņražu un organisko skābju saturu, tādējādi iegūtā pirolīzes eļļa kļūst piemērotāka transporta degvielu iegūšanai, bet saglabājas korozīva un ar zemu pH vērtību.
6. 5 % Pt/C un 5 % Pd/C klātbūtne kviešu salmu un kliju pirolīzē 700 °C temperatūrā nodrošina bioeļļas sastāvu ar augstu ogļūdeņražu un zemu karbonilgrupu un karboksilgrupu saturošu savienojumu saturu, uzlabojot tās atbilstību transporta degvielai un samazinot tās korozijas aktivitāti.
7. Niķeli saturoši nanopulveru klātbūtne griķu salmu pirolīzē 700 °C temperatūrā nodrošina bioeļļas sastāvu ar augstu ogļūdeņražu saturu, vienlaikus samazinot cieto atlikumu. Šos nanopulverus var izmantot kā pārogļošanās produkta daudzuma samazinātājus.
8. Augstāko ogļūdeņražu saturu bioeļļā var sasniegt, veicot kviešu salmu pirolīzi 700 °C temperatūrā katalizatoru ZSM-5 un 5 % Pd/C klātbūtnē. Aromātisko ogļūdeņražu saturs bioeļļā salīdzinājumā ar nekatalītisko pirolīzi pieaug 5,3 reizes, izmantojot ZSM-5 un 4,8 reizes ar 5 % Pd/C. Abu katalizatoru klātbūtnē olefīnu saturs bioeļļā pieaug 6,3 reizes.
9. Aktīvie katalizatori samazina bioeļļas iznākumu no kviešu salmiem. ZSM-5 ietekmē bioeļļas saturs vidēji ātrās pirolīzes procesā samazinās no 38,2 līdz 35,7 %, savukārt 5 % Pt/C klātbūtnē bioeļļas saturs ir tikai 6,6 %.

PATEICĪBAS

Sirsnīgs paldies promocijas darba vadītājam profesoram *Dr. habil. chem.* Valdim Kamparam par ieguldījumu promocijas darbu tapšanā, par veltīto laiku, idejām un konsultācijām.

Paldies Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātes Lietišķā ķīmijas institūta kolēģiem Zanei Šusterei, Ilzei Māliņai un Kristapam Māliņam par padomiem, palīdzību un sniegto atbalstu ar darba tapšanu saistītos jautājumos.

Sirsnīgs paldies manai ģimenei, it īpaši manai mātai Zanei Andersonai, par sapratni, pacietību un mīlestību darba tapšanas laikā!

ABBREVIATIONS

FTIR	Fourier-transform infrared spectroscopy
K/S	cooperative society
MCM-41	(<i>Mobil Composition of Matter No 4</i>) silicate zeolite
TG	thermogravimetric analysis
TG-FTIR	thermogravimetric analyzer coupled with a Fourier-transform infrared spectrometer
ZSM-5	(<i>Zeolite Socony Mobil-5</i>) aluminosilicate zeolite

GENERAL OVERVIEW OF THE THESIS

Topicality of the subject and the Thesis

Depletion of the world's petroleum reserves coupled with a rapid increase in consumption of fossil fuels leads to concern about the emission of greenhouse gases, environment, and climate changes. In this context, biomass conversion into transport fuels, chemical commodities, and power generation is getting growing interest and thus biomass resources are becoming a very important source of renewable energy. There are many conversion technologies for utilizing biomass, such as direct combustion, biochemical (fermentation and anaerobic digestion), and thermochemical (pyrolysis, gasification, hydroliquefaction) processes. Among these conversion processes, pyrolysis plays a vital role in biomass conversion as one of the promising thermal conversion routes. Non-condensable gases (CO_2 , CO , CH_4 , H_2), bio-oil, and solid char are obtained from biomass pyrolysis. In order to increase the competitiveness of bio-oil in energy and chemical industries, studies related to the quality of the product performance enhancement are increasingly developing. Studies are mainly carried out in fast pyrolysis or flash pyrolysis because the yield of bio-oil is highest in these processes. Unfortunately, practical realization of aforementioned processes is associated with serious technical and economic problems. Very few studies are in intermediate pyrolysis conditions. The intermediate pyrolysis also provides sufficiently high yield of bio-oil with complex composition. Bio-oil with a high content of aromatic, aliphatic hydrocarbons and alcohol is desirable for fuel production, while phenols and anhydrosugars are high added value products for the chemical industry.

It is generally known that the bio-oil composition depends on the type of biomass used in the pyrolysis process. The pyrolysis processes using low quality feedstocks in the conditions of intermediate pyrolysis are not sufficiently studied. Cultivation of grain is a dominant industry of agriculture in Latvia. The total production of grain reached 3.0 million tonnes in 2015 of which wheat amounted to 1.5 million tonnes and buckwheat amounted to 872.2 thousand tonnes. The buckwheat and wheat straws are a residue of harvest, which usually is being plowed into the ground as fertilizer. The wheat bran is a by-product of grain milling, which is mainly used as feed for animals, about 1 % of the total amount of bran is used in food.

Similar to wood, the straw is characterized by lignocellulosic biomass, but with high ash content. Some types of biomass, such as wheat bran, microalgae, and manure are containing nitrogen. Straws and bran are considered as low quality raw materials. Thereby buckwheat and wheat

straw and bran have been chosen for further research with the idea of the production of bio-oil as feedstock for biofuels and chemicals.

Bio-oil contains a complex mixture of acids, ketones, aldehydes, phenols, hydrocarbons, and water. Their direct use as conventional fuels may present some difficulties due to their high viscosity, poor heating value, corrosiveness, and instability. The process needs to be adjusted by incorporating an additional step for a bio-oil upgrade in order to correspondingly prepare bio-oil for use as a regular fuel. The upgrading process mainly includes the removal of oxygen. One of the ways to decrease the amount of oxygen content in bio-oil is pyrolysis in presence of catalysts (catalytic pyrolysis).

To observe the catalytic effect during research, the amount of catalyst, which is similar to or greater than the amount of biomass, is used. Certain biomass studies usually start with cheap and accessible catalysts. CaO and other calcium containing compounds are one of the most popular catalysts, which are used for pyrolysis to produce high quality fuel gas and bio-oil. Despite the wide range of studies, there are divergent views about the ability of CaO to reduce oxygen containing compounds and promote the formation of hydrocarbons. It is known that zeolites have the ability to promote the deoxygenation reaction of lignocellulosic biomass. However, there are relatively few studies about the ability of zeolites to promote the formation of hydrocarbons from feedstocks with a high content of protein and reduce nitrogen containing compounds in pyrolysis oil (bio-oil). Unlike zeolites, the platinum group catalysts have been extensively studied in the deoxygenation reactions but due to high cost, those are little used in catalytic pyrolysis. It is known that nanopowder catalysts can promote the formation of volatile compounds in the pyrolysis process. It is not clear if these catalysts are suitable for the synthesis of bio-oil for the production of transport fuels.

Systematic studies of catalytic pyrolysis would clarify the possibilities of using local bioresources (low quality and inexpensive raw materials) in pyrolysis processes with the aim of producing transport fuels or raw materials for chemical industry.

Objectives of the Thesis

- To find out the influence of composition of local feedstocks and conditions of intermediate pyrolysis on the composition of pyrolysis products and to evaluate the most promising direction of practical use of products.
- To find out the ability of calcium inorganic, zeolites, noble-metals and nanopowder catalysts to promote the deoxygenation reactions and increase the value of obtained bio-oil.

Tasks of the Thesis

- To determine the characteristics of feedstocks (proximate analysis, ultimate analysis, ash composition analysis, chemical composition analysis).
- To find out the influence of chemical composition, ash content and composition of buckwheat straw, wheat straw and wheat bran on the chemical composition of intermediate pyrolysis products.
- To investigate the effect of heating rate on the chemical composition of intermediate pyrolysis products from buckwheat and wheat straw and wheat bran.
- To investigate the effect of pyrolysis temperature on the chemical composition of intermediate pyrolysis products from buckwheat and wheat straw and wheat bran.
- To investigate the influence of calcium inorganic catalysts on the chemical composition of intermediate pyrolysis products from wheat straw.
- To find out the activity of zeolite and noble-metal on the processes of deoxygenation and denitrogenation in the wheat straw and bran pyrolysis.
- To find out the effect of nickel containing nanopowders on the yield and composition of buckwheat straw pyrolysis products.

Thesis for defense

- The pyrolysis process differs when using grain residue with different composition and structure.
- The content of hydrocarbons is increasing in thermal pyrolysis products of grain residue with increasing protein and lipid content in their composition.
- Higher heating rate and pyrolysis temperature during the thermal pyrolysis process, regardless of the feedstocks, provides higher quality biofuels with the highest hydrocarbon content in it.
- The catalysts have a specific effect on the process of pyrolysis and alter the composition of pyrolysis products.

The scientific novelty of the Thesis

- New knowledge and precision of the influence of hemicellulose, cellulose, starch, lignin, lipids, proteins and inorganic compounds on the process of lignocellulosic biomass pyrolysis and the composition of products have been obtained.

- New knowledge and precision of the influence of conditions of pyrolysis process on the process of lignocellulosic biomass pyrolysis and the composition of products have been obtained.
- The activity of four different catalyst groups in the processes of deoxygenation and denitrogenation has been determined, which allows selecting the most suitable catalysts for obtaining bio-oil of the required quality.

Practical significance

It has been shown that pyrolysis processes with the aim of producing high quality renewable fuel are feasible if feedstocks have a higher lipid and protein content and pyrolysis is carried out at 700 °C with a maximum heating rate in intermediate pyrolysis conditions.

It has been found that the most suitable catalysts for the production of transport fuels are zeolites, noble-metal, and nickel containing nanopowder. Higher content of hydrocarbons in bio-oil can be achieved by using wheat straw pyrolysis at 700 °C in the presence of ZSM-5 or 5 % Pd/C catalyst.

Approbation of research results

The main results of the Thesis have been summed up in 3 publications, 2 conference proceedings and 8 conference theses.

Publications

1. K. Lazdovica, L. Liepina, V. Kampars, Comparative wheat straw catalytic pyrolysis in the presence of zeolites, Pt/C, and Pd/C by using TGA-FTIR method. *Fuel Processing Technology*, 138, 645–653, **2015**. Netherlands journal. Publisher – Elsevier, IPP – 3.752, SNIP – 1.7. SCOPUS
2. K. Lazdovica, L. Liepina, V. Kampars, Catalytic pyrolysis of wheat bran for hydrocarbons production in the presence of zeolites and noble – metals by using TGA-FTIR method. *Bioresource Technology*, 207, 126–133, **2016**. Netherlands. Publisher – Elsevier, IPP – 5.651, SNIP – 1.9. SCOPUS
3. K. Lazdovica, V. Kampars, L. Liepina, M. Vilka, Comparative study on the thermal pyrolysis of buckwheat and wheat straws by using TGA-FTIR and Py-GC/MS methods. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 124, 1–15, **2017**. Netherlands. Publisher – Elsevier, IPP – 3.471, SNIP – 1.5. SCOPUS

Conference proceedings

1. K. Lazdovica, V. Kampars, L. Vasariņa, J. Grabis, Screening of nanopowders from catalytic pyrolysis of buckwheat straw by using TGA-FTIR method. *13th International Conference of Young Scientists on Energy Issues (CYSENI 2016)*, 288–296, **2016**, ISSN 1822-7554.
2. K. Lazdovica, V. Kampars, Catalytic pyrolysis of wheat straw in the presence of inexpensive calcium – based catalysts by using TGA – FTIR method. *Materials, Methods & Technologies, Journal of International Scientific Publications*, 11, 8–17, **2017**, ISSN 1314-7269.

Conference theses

1. K. Lazdovica, L. Liepina, V. Kampars. Effect of the heating rate on the wheat straw pyrolysis. In: *Abstracts of Riga Technical University 53rd International Scientific Conference Dedicated to the 150th Anniversary and the 1st Congress of World Engineers and Riga Polytechnical Institute*, Latvia, Riga, 11–12 October **2012**.
2. K. Lazdovica, L. Liepina, V. Kampars. TG – FTIR analysis of wheat straw pyrolysis. In: *17th International scientific conference of EcoBalt2012: Book of Abstracts*, Latvia, Riga, 18–19 October **2012**.
3. K. Lazdoviča, V. Kampars. Effect of temperature and heating rate on the wheat bran pyrolysis. *International Conference on Biofuels for Sustainable Development of Southern Europe (Bio4SuD): Book of Abstracts*, Greece, Thessaloniki, 19–20 November **2012**, pp. 52–53.
4. K. Lazdovica, L. Liepina, V. Kampars. Catalytic pyrolysis of wheat straw with calcium oxide. In: *Abstracts of Riga Technical University 53th International Scientific Conference*, Latvia, Riga, 14–16 October, **2013**.
5. K. Lazdovica, L. Liepina, V. Kampars. Catalytic pyrolysis of wheat straw with ZSM-5, MCM-41 and CaO. In: *Abstracts of Riga Technical University 55th International Scientific Conference*, Latvia, Riga, 14–17 October **2014**.
6. K. Lazdovica, V. Kampars, L. Vasarina, and J. Grabis. Comparative buckwheat straw catalytic pyrolysis in presence of Ni/MgO, Fe₂NiO₄, Ni/Al₂O₃ by using TGA-FTIR method. In: *Abstracts of Riga Technical University 56th International Scientific Conference*, Latvia, Riga, 14–16 October **2015**.
7. K. Lazdovica, V. Kampars, J. Grabis, L. Vasarina. Screening of nanopowders for catalytic pyrolysis of buckwheat straw by using TGA – FTIR method. *13th International Conference of Young Scientists on Energy Issues (CYSENI 2016)*, Lithuania, Kaunas, 26–27 May **2016**.

8. K. Lazdovica, V. Kampars, Catalytic pyrolysis of wheat straw in the presence of inexpensive calcium – based catalysts by using TGA – FTIR method. *Materials, Methods & Technologies*, Bulgaria, Elenite, 25–30 June **2017**.

SHORT CONTENT OF THE DOCTORAL THESIS

In the literature, review information is gathered about thermochemical processes of the main components of biomass in an inert atmosphere, as well as the factors, which affect the yield and composition of pyrolysis products such as pyrolysis temperature, heating rate, and catalysts. It has been shown that the range of catalysts used in catalytic pyrolysis studies is abundant, starting with alkalies and inorganic salts and ending with zeolites and nanomaterials with complex structures. Despite the wide range of research, practically relevant solutions have not yet been found but the variety of feedstocks and pyrolysis conditions used in research does not allow to make conclusions even on the most popular groups of the catalyst utilization prospects.

We used the grain residue (wheat and buckwheat straw) and grain milling by-products (wheat bran) from K/S “LATRAPs” as feedstocks in thermal and catalytic pyrolysis studies. First, we determined the characteristics of feedstocks. The influence of main factors (chemical composition of feedstocks, ash contents and composition, pyrolysis temperature, heating rate, and catalysts) on the composition and content of non-condensable gases and condensable gaseous products from pyrolysis were identified using step-by-step approach.

In the experimental part of the Thesis, the description of all methods, materials, and reagents used, and all experiments has been done. The average value of three experiments is used to compare the relative yield of obtained products during pyrolysis without and with the catalyst. The probability of the confidence interval was equal to $p = 0.95$, that complies with Student's distribution coefficient for three experiments – $t_{0.95;3} = 4.303$.

MAIN RESULTS OF THE DOCTORAL THESIS

Characterization of feedstocks

The main properties of interest in processing biomass as an energy source are the following: moisture content, the proportion of volatiles and fixed carbon, ash content, calorific value, alkali metal content and hemicelluloses/cellulose/lignin ratio. The proximate, ultimate, composition analysis and higher heating values (HHV), and the moisture content of feedstocks are given in Table 1.

Table 1

Characterization of Wheat and Buckwheat Straws and Wheat Bran

Feedstocks	Wheat straw	Buckwheat straw	Wheat bran
HHV, J/g ^a	17 658	16 500	18 725
Proximate analysis (wt.%)^a			
Volatile matter	74.6	73.4	76.5
Fixed carbon ^e	20.4	17.1	18.0
Ash	5.0	9.5	5.5
Ultimate analysis (wt.%)^a			
C	44.87	41.78	45.00
H	5.74	5.37	6.52
N	0.36	0.61	2.78
S	0.24	0.24	0.25
O ^b	43.79	42.50	39.95
Composition analysis (wt.%)^a			
Cellulose	45.1	40.1	17.3
Hemicelluloses ^c	30.2	16.4	28.7
<i>Klason</i> Lignin	17.3	24.8	10.7
Lipid	1.1	1.6	2.8
Extractives	1.2	7.4	3.0
Others ^d	–	–	32.0
Relative moisture (wt.%)	9.1	8.8	9.8

^a Dry biomass

^b O (wt.%) = 100% - (C% + H% + N% + S%) – ash%

^c Hemicelluloses% (Buckwheat and wheat straws) = 100% - cellulose% - lignin% - lipid% - extractives% – ash%

^d Others (wt.%) = 100% - cellulose% - hemicelluloses% - lignin% - lipid% - extractives% - ash%

^e Fixed carbon (wt.%) = 100% - volatile matter% - ash%

As shown in Table 1, all feedstocks have a high content of carbon and oxygen, as the main components of biomass are hemicelluloses, cellulose, and lignin. Wheat bran also contains starch. Buckwheat and wheat straws have low nitrogen content, it is important because higher nitrogen percentage may cause NO_x emissions during combustion. Unlike straws, wheat bran has a high

nitrogen content of 2.78 %, which indicates the presence of proteins. All feedstocks comprise also low sulfur content, which will cause emissions or corrosion during utilization.

It can be seen that wheat bran has a higher volatile matter than wheat and buckwheat straws. Wheat straw has lower amount of ash than wheat bran and buckwheat straw. Ash has adverse effects on the calorific value – HHV decreases as the amount of ash increases. Ash also contributes to the corrosion and slag formation. Buckwheat straw has a high ash level and therefore low HHV value.

It can be assumed that the chemical composition of feedstocks provides the first indication of the resulting pyrolysis products. Buckwheat straw has a high content of lignin – 24.8 wt.%, which is higher than wheat straw and bran. It could be expected that the content of aromatic hydrocarbons and phenols from buckwheat straw pyrolysis will be much higher than from the pyrolysis of wheat straw and bran. Wheat straw and bran have a high content of hemicellulose – 30.2 wt.% and 28.7 wt.%, respectively. It could be expected that the content of acids from wheat bran and straw pyrolysis will be much higher than from buckwheat straw. The high content of cellulose (45.1 wt.%) in wheat straw indicates that it will have a higher content of anhydrous sugar than wheat bran and buckwheat straw pyrolysis products. The protein content of wheat bran indicates that the pyrolysis products will also contain nitrogen-containing compounds.

The fast growing biomass (straw and grass) contains a high amount of ash and great concentration of alkali salts and chlorine, making them a problematic feedstock, compared to wood. The major elements in biomass, such as Na, K, Ca, Mg, Fe and P are especially important for any thermochemical conversion process. The major elements are the key relevance regarding ash melting, deposit and slag formation, as well as corrosion. Catalytically active ash components such as Na, K, Ca, and Fe favour the conversion to char and gas, reducing the amount of bio-oil in the pyrolysis process.

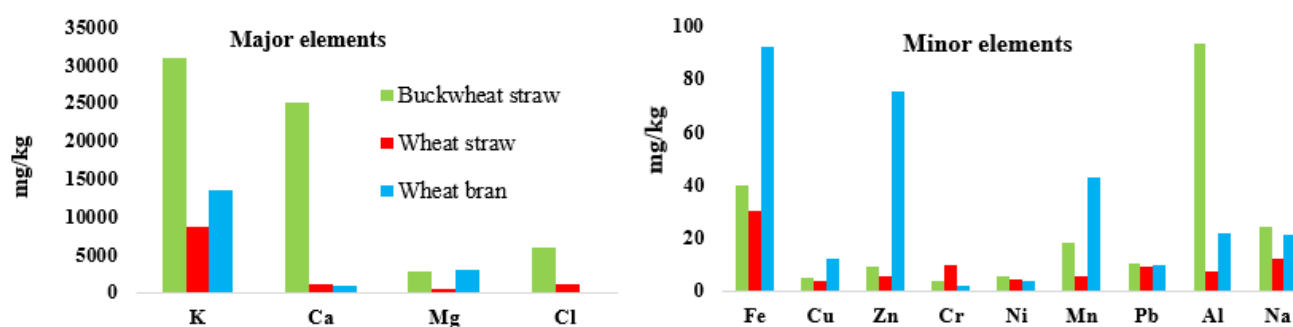


Fig. 1. Major and minor elements in the ash of dry buckwheat and wheat straws and wheat bran.

As presented in Fig. 1, buckwheat straw showed a higher concentration of major elements (K, Ca, Mg, Cl) than wheat straw and bran. Cl content in straws is generally higher than in bran, the main effect of Cl is the corrosive effect and HCl emissions.

The physical characteristics and chemical composition of all feedstocks differ, especially ash content and composition. This suggests that the product quantity and distribution will be various from thermal pyrolysis of buckwheat and wheat straws, and wheat bran.

Thermal decomposition of buckwheat and wheat straws, and wheat bran

The thermogravimetric (TG) and derivative thermogravimetric (DTG) curves of all feedstocks from 30 °C to 950 °C at the heating rate of 100 °C/min are presented in Fig. 2.

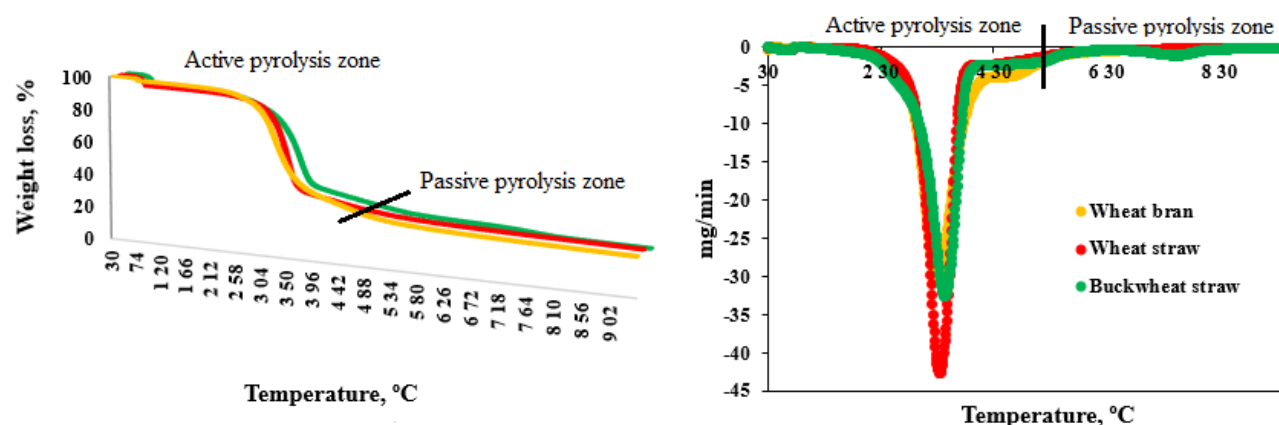


Fig. 2. TG (a) and DTG (b) curves of feedstocks with heating rate 100 °C/min.

Thermal decomposition of wheat straw and bran occurred in three major weight loss steps. By contrast, thermal degradation of buckwheat straw showed four major weight loss steps (see Fig. 2 and Table 2). The first weight loss step, which corresponds to the removal of moisture, occurred at the temperature range between 30 °C and 100 °C. The second weight loss step occurred upon extensive decomposition temperature range from 180 °C to 500 °C and is related to the degradation of extractives, hemicelluloses, cellulose, and lignin components of biomass. Unlike straw, the bran also contains starch and proteins. The weight loss of wheat bran up to ~550 °C can be related to the thermal decomposition of starch and proteins decomposition of which will proceed in this temperature region. This step can be ascribed to a series of reactions involving dehydration, decarboxylation, and decarbonylation, fragmentation, and rearrangement [1]–[4].

The second weight loss step of biomass represents the active pyrolysis zone. By using wheat straw, the inflection point (where there is maximum rate of weight loss) of this step was 334 °C. Unlike wheat straw, the wheat bran and buckwheat straw have two inflection points of this step (see Table 2). The largest amount of nitrogen containing compounds from pyrolysis of protein was registered at ~450 °C [5], which suggests that the second inflection point from thermal degradation of wheat bran is due to the thermal decomposition of proteins. The second inflection point from thermal degradation of buckwheat could be caused by the thermal decomposition of lignin.

Table 2

Steps of Thermal Degradation of Biomass

Feedstocks	Active pyrolysis zone				Passive pyrolysis zone	
	T_s , °C	T_{max} , °C	T_{max}^2 , °C	T_b , °C	T_{max}^3 , °C	T_b^2 , °C
Wheat bran	197	330	450	570	—	750
Wheat straw	193	334	—	550	—	700
Buckwheat straw	220	345	520	575	760	850

* T_s – the start temperature of thermal degradation

* T_{max} , T_{max}^2 , T_{max}^3 (DTG_{max}) – inflection points

* T_b – the end temperature of thermal degradation in the active pyrolysis zone

* T_b^2 – the end temperature of thermal degradation

The third weight loss step of buckwheat observed at the temperature range from 500 °C to 690 °C and the final weight loss step of wheat straw and bran from 500 °C to 700 °C corresponds to the pyrolysis of lignin and charring of the residue. The final weight loss step of buckwheat straw represents the passive pyrolysis zone between 690 °C and 950 °C and the inflection point of this step was 760 °C.

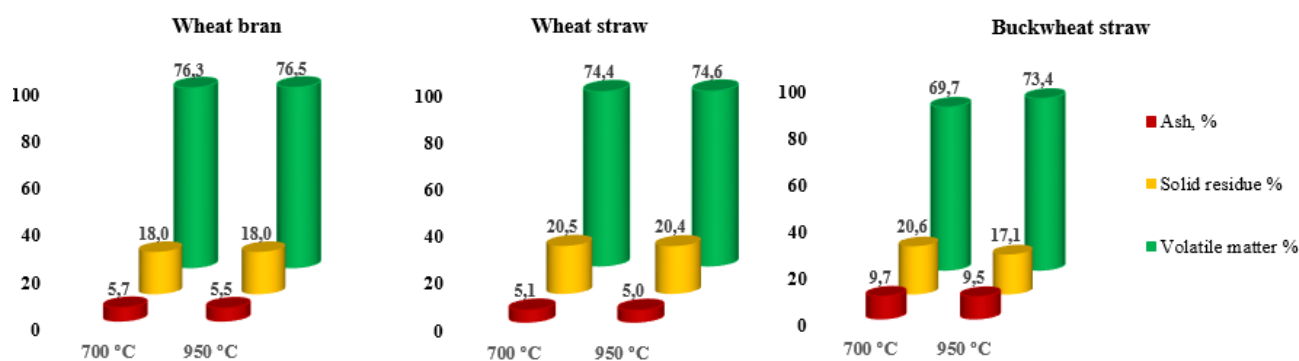


Fig. 3. The products of thermal degradation from biomass pyrolysis at 700 and 950 °C.

As depicted in Fig. 3, buckwheat and wheat straws have a similar amount of volatile matter at 950 °C, but the yield of char is various. The yield of volatile products from buckwheat and wheat straws and wheat bran at 950 °C is 73.4 %, 74.6 %, and 76.5 %, respectively. The yield of char from buckwheat and wheat straws and wheat bran is 17.1 %, 20.4 %, and 18.0 %, respectively. Wheat straw and bran have a lower ash content, lower concentration of potassium, magnesium, and calcium contents than buckwheat straw (see Figs. 1 and 3). Obviously, alkali metals in ash promote secondary decomposition of solid residue.

The overall shape of TG and DTG curves changes depending on the ash content and composition in biomass, which suggests that the evolution profiles of non-condensable gases and condensable gaseous products will be different.

Thermal pyrolysis

Intermediate pyrolysis of biomass has been investigated using thermogravimetric analyzer coupled with Fourier transform infrared spectrometer (TGA-FTIR). The study focused only on the volatile compounds, the composition of char was not investigated.

The relative yield of volatile compounds and evolution profiles

The typical output from TG-FTIR instrument is IR spectra as a function of time that pre-programmed on temperature shows three-dimensional (3D) absorbance stacks plot obtained from volatilized compounds of biomass thermal decomposition in an inert atmosphere. During the process of pyrolysis, all acquired TG-FTIR data are gathered and subsequently can be used for obtaining an absorption spectra profile over the time/temperature range for each volatile. In this study, except in the case of heating rate, the relative yield for each compound is assumed as an integral intensity of absorbance-temperature curve (2D curve). In the case of heating rate, the relative yield of each compound is assumed as an integral intensity of absorbance-time curve (2D curve). This is entirely justified only in the case of determining the relative yield of individual compounds in theory. Determination of relative yield for the class of organic compounds from the intensity of only one characteristic adsorption band can be correct only by assumption that the composition of compounds during the experiments changes very little. Such assumption that is recognised as correct in all scientific publications based on TG-FTIR measurements is taken also in this work.

The evolution profiles and relative yield of non-condensable gases

According to the literature [6]–[10] the absorption band at 2300 cm^{-1} is most suitable for quantification of carbon dioxide, 2180 cm^{-1} for carbon monoxide and 3014 cm^{-1} for methane. Identification of non-condensable gases of biomass intermediate pyrolysis was performed by Spectrum Search Plus database library and literature [6]–[9]. We used optical density at 2309 cm^{-1} , 2182 cm^{-1} and 3014 cm^{-1} for the quantification of carbon dioxide, carbon monoxide and methane, respectively.

It can be clearly seen that the relative yield of non-condensable gases varies depending on the feedstock, larger amounts of non-condensable gases are released from buckwheat straw pyrolysis.

As depicted in Fig. 4, the relative yield of carbon dioxide from buckwheat straw is 2.2 and 1.7 times higher than from wheat bran and straw, respectively. A similar trend was also observed for

the relative yield of carbon monoxide and methane. The relative yield of carbon monoxide from buckwheat straw is 3.3 and 2.2 times higher than from wheat bran and straw, respectively. The relative yield of methane from buckwheat straw is 2.1 and 1.7 times higher than from wheat straw and bran, respectively. The evolution profiles of non-condensable gases from pyrolysis of feedstocks are shown in Fig. 4. It can be clearly seen that the carbon dioxide from buckwheat straw pyrolysis showed a different evolution trend than from wheat straw and bran.

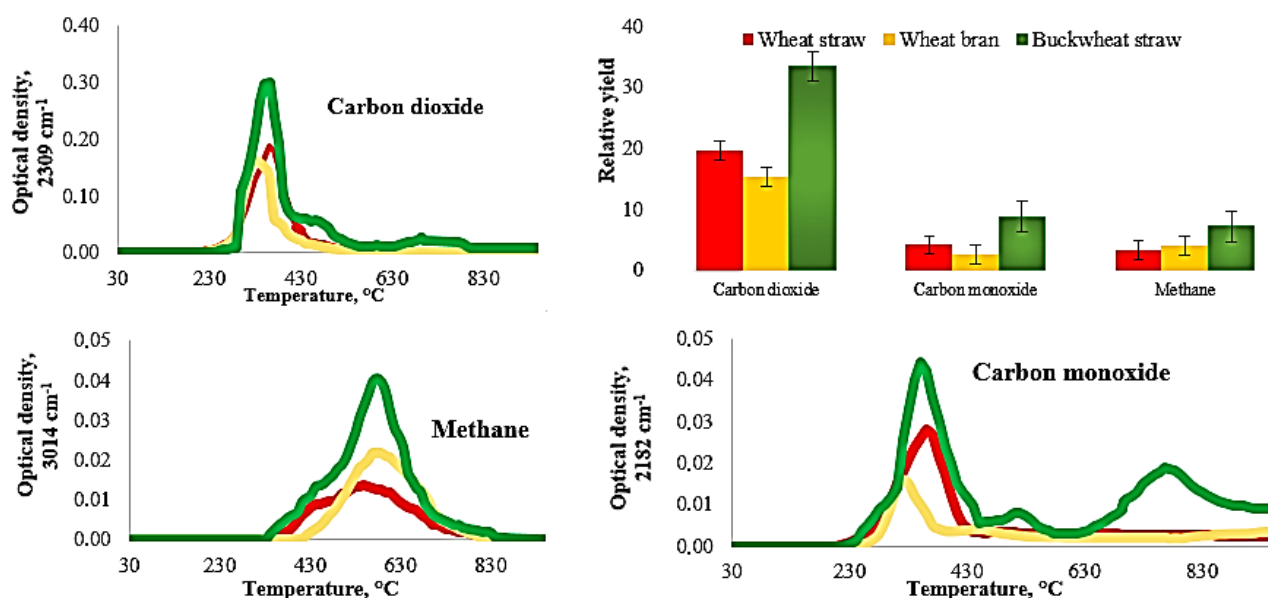


Fig. 4. The evolution profiles and relative yield of non-condensable gases from pyrolysis of feedstocks at the heating rate of 100 °C/min.

The evolution profile of carbon dioxide from wheat straw and bran pyrolysis occurred in the temperature range from 200 °C to 600 °C with one peak at $T_{\max}$ of 330 °C and 361 °C, respectively. By using buckwheat straw in the temperature range from 290 °C to 840 °C with two peaks detected at $T_{\max}$ of 361 °C, $T_{\max}$ of 695 °C. According to the literature, formation of carbon dioxide at low temperature (≤ 350 °C) is mainly attributed to the primary decomposition of O-acetylxylen unit of hemicelluloses through the decarboxylation reaction. It has been reported that cellulose contributed only a small portion of carbon dioxide production. The release of carbon dioxide at high temperature (350–500 °C) mostly was conducted by lignin degradation. Wheat bran and straw have higher content of cellulose and hemicelluloses than buckwheat straw, thereby the source of carbon dioxide at low temperature (≤ 400 °C) from buckwheat straw is not only thermal degradation of hemicellulose and cellulose. Buckwheat straw has higher content of lignin than wheat straw and bran. Most likely the release of carbon dioxide at high temperature (400–600 °C) from BWS was conducted by lignin degradation.

Authors Abdullah et al. accepted that the yield of carbon dioxide rises substantially with increased ash content in the feedstock. It is generally accepted that ash, particularly potassium, is catalytically active and favours secondary reactions leading to the reduction in organic compounds yield, and correspondingly increases water and non-condensable gases [11]. It is feasible that an increase of carbon dioxide from buckwheat straw indicates that the alkali metals in the ash promote the secondary cracking reactions of the pyrolysis vapors. It is likely that the secondary decomposition of solid residue formed from buckwheat straw caused the release of carbon dioxide from 670 °C to 840 °C.

The evolution profile of carbon monoxide from wheat straw pyrolysis occurred in the temperature range from 230 °C to 470 °C with one peak at $T_{\max}$ of 361 °C. By using buckwheat straw, the evolution profile of carbon monoxide changed significantly, like in the case with evolution curve of carbon dioxide (see Fig. 4). The evolution curve of carbon monoxide located in the region from 240 °C to 950 °C with three peaks at $T_{\max}$ of 353 °C, $T_{\max}$ of 517 °C, and $T_{\max}$ of 770 °C. According to the literature, the formation of carbon monoxide below 450 °C was the consequence of the cleavage of carbonyl, carboxyl, and ester groups in the side-chain lignin and decarbonylation reactions of the low molecular weight products, especially the aldehyde-type compounds. Pyrolysis of lignin releases an important amount of carbon monoxide between 500 °C and 800 °C corresponding to the conversion of some oxygenated groups still present in the residue. Similar to the case of carbon dioxide, the increase of the relative yield of carbon monoxide from buckwheat straw indicates that alkali metal in ash plays an important role in the secondary cracking reactions of the pyrolysis vapors and secondary decomposition of solid residue.

The evolution curve of carbon monoxide from wheat bran occurred in the temperature range from 250 °C to 600 °C with two peaks $T_{\max}$ of 320 °C and $T_{\max}$ of 461 °C. One of the products of thermal degradation of proteins is isocyanate, the evolution of carbon monoxide occurred in the temperature range from 400 °C to 600 °C due to the thermal decomposition of isocyanate [12].

It is generally known that methane is a thermal degradation product of lignin. The buckwheat straw produced more methane than wheat straw and bran. The relative yield of methane from buckwheat straw is 2.1 and 1.7 times higher than from wheat straw and bran, respectively. As shown in Fig. 4, the curve of methane evolving from buckwheat, wheat straws, and wheat bran occur in the same temperature range – from 340 °C to 840 °C with one peak at $T_{\max}$ of 578 °C, $T_{\max}$ of 520 °C and $T_{\max}$ of 578 °C, respectively. The relative yield of methane from wheat bran is 1.2 times higher than from wheat straw. Methane is also formed as a result of the thermal degradation of proteins [12], thus increasing the total amount of methane.

The evolution profiles and relative yield of hydrocarbons

According to the literature [4], [10], [12]–[15] the absorption bands of 3032 cm^{-1} , 1598 cm^{-1} , 740 cm^{-1} are most suitable for quantification of aromatics, 950 cm^{-1} for olefins and 2869 cm^{-1} for aliphatics. We used optical density at 742 cm^{-1} , 950 cm^{-1} and 2869 cm^{-1} for the quantification of aromatics, olefins, and aliphatics, respectively.

It can be clearly seen that the relative yield of hydrocarbons varies depending on the feedstock, the largest amounts of hydrocarbons are released from wheat bran pyrolysis but the smallest amount – from wheat straw pyrolysis.

As shown in Fig. 5, the evolution profile of aromatics from all feedstocks pyrolysis occurred in the temperature range from $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ with one peak. The relative yield of aromatics from buckwheat straw is 1.4 times higher than wheat straw. Buckwheat straw has 1.4 times higher content of lignin than wheat straw. Meanwhile, the formation of aromatics from wheat bran is associated not only with lignin but also with the thermal degradation of proteins. The regnant aromatic amino acids of wheat bran protein are phenylalanine (Phe) and tyrosine (Try) [12], [16] and it is feasible that the formation of aromatics is associated with the thermal cracking of aromatic side chains of proteins.

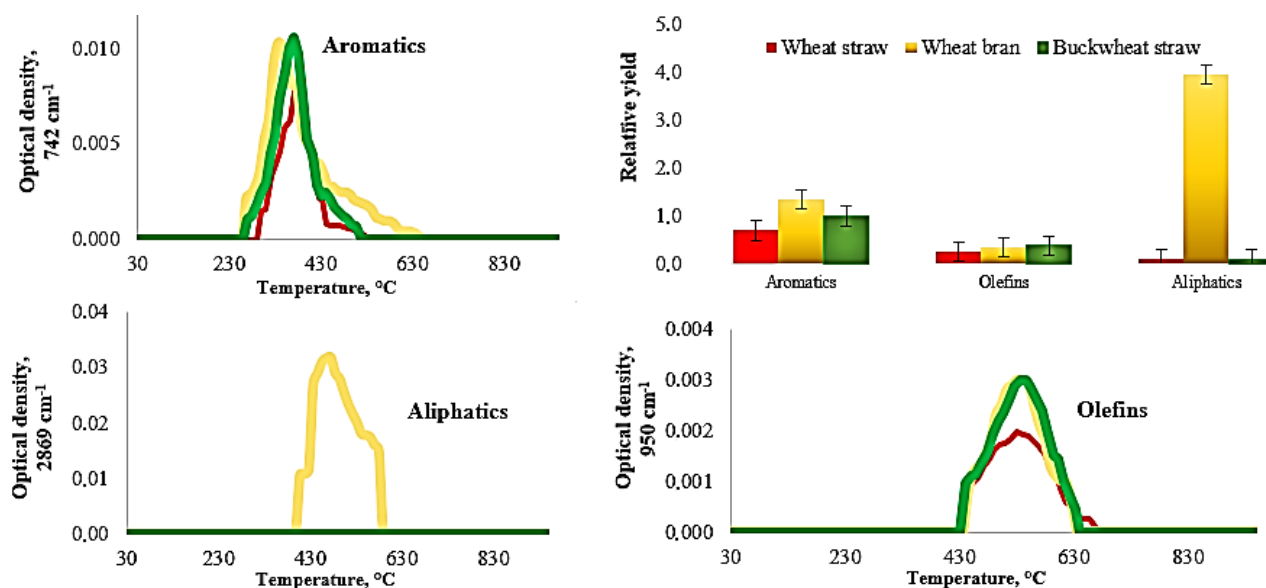


Fig. 5. The evolution profiles and relative yield of hydrocarbons from pyrolysis of feedstocks at the heating rate of $100\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

As shown in Fig. 5, the largest amounts of olefins are released from wheat bran and buckwheat straw pyrolysis but the smallest amount from wheat straw pyrolysis. The relative yield of olefins from buckwheat straw and wheat bran is 2 times higher than wheat straw. The evolution of

olefins from all feedstocks happened at the same temperature range – from 430 °C to 640 °C with one peak. The olefins are formed from alcohols through dehydration reactions.

As shown in Fig. 5, the curve of aliphatics evolving from wheat bran occurs in the temperature range from 400 °C to 600 °C with one peak at $T_{\max}$ of 475 °C. The prevailing aliphatic amino acids present in proteins of wheat bran are alanine (Ala), isoleucine (Ile), leucine (Leu), and valine (Val). The thermal decomposition of Val, Leu, and Ile may result in the formation of aliphatic and olefinic compounds [16]–[18].

The results of experiments show that the hydrocarbon content from biomass pyrolysis increases with increasing protein and lipid content in their composition. The content of hydrocarbons from wheat bran pyrolysis is much higher than from straws pyrolysis and if the purpose of pyrolysis is to obtain transport fuels, wheat bran is the most suitable feedstock for this purpose.

The evolution profiles and relative yield of compounds containing carbonyl and carboxyl groups

According to the literature [2], [6], [7], [13], [14], [19], [20] the absorption bands of 1800 cm^{-1} , and 1180 cm^{-1} are most suitable for quantification of acids, 2750 cm^{-1} and 1700 cm^{-1} for aldehydes and 1740 cm^{-1} for ketones. We used optical density at 1797 cm^{-1} , 1738 cm^{-1} and 1702 cm^{-1} for the quantification of acids, ketones, and aldehydes, respectively.

It can be clearly seen that the relative yield of compounds containing carbonyl and carboxyl groups varies depending on the feedstock, the largest amounts of compounds containing carbonyl group are released from wheat bran pyrolysis but the smallest amount – from buckwheat straw pyrolysis. The largest amounts of compounds containing carboxyl group are released from buckwheat straw pyrolysis.

As presented in Fig. 6, the relative yield of organic acids from buckwheat straw pyrolysis is 1.3 and 1.7 times higher than from wheat straw and bran, respectively.

It can be clearly seen that the acids from buckwheat straw pyrolysis showed a different evolution trend than from wheat straw and bran. The evolution profile of acids from wheat straw and bran pyrolysis occurred in the temperature range from 200 °C to 600 °C with one peak at $T_{\max}$ of 358 °C and at $T_{\max}$ of 348 °C, respectively. By using buckwheat straw in the temperature range from 213 °C to 820 °C two peaks were detected – at $T_{\max}$ of 344 °C and $T_{\max}$ of 716 °C. Wheat straw has a higher content of cellulose and hemicelluloses than buckwheat straw. Respectively, intermediate pyrolysis of wheat straw produced more thermal degradation products of cellulose and hemicellulose, nevertheless the largest amount of acids was generated from pyrolysis of buckwheat straw. The presence of potassium in biomass promotes the decomposition of cellulose to acidic

products such as acetic and propionic acids. It is possible that the catalytically active ash components such as potassium and sodium in the buckwheat straw catalyzed the formation of organic acids.

The increasing amount of acids in bio-oil from biomass pyrolysis causes lower pH value of bio-oil. Bio-oil becomes corrosive and less stable because organic acids have the ability to catalyze polymerization reactions in bio-oil. Wheat bran is the most suitable feedstock for the production of low acids bio-oil.

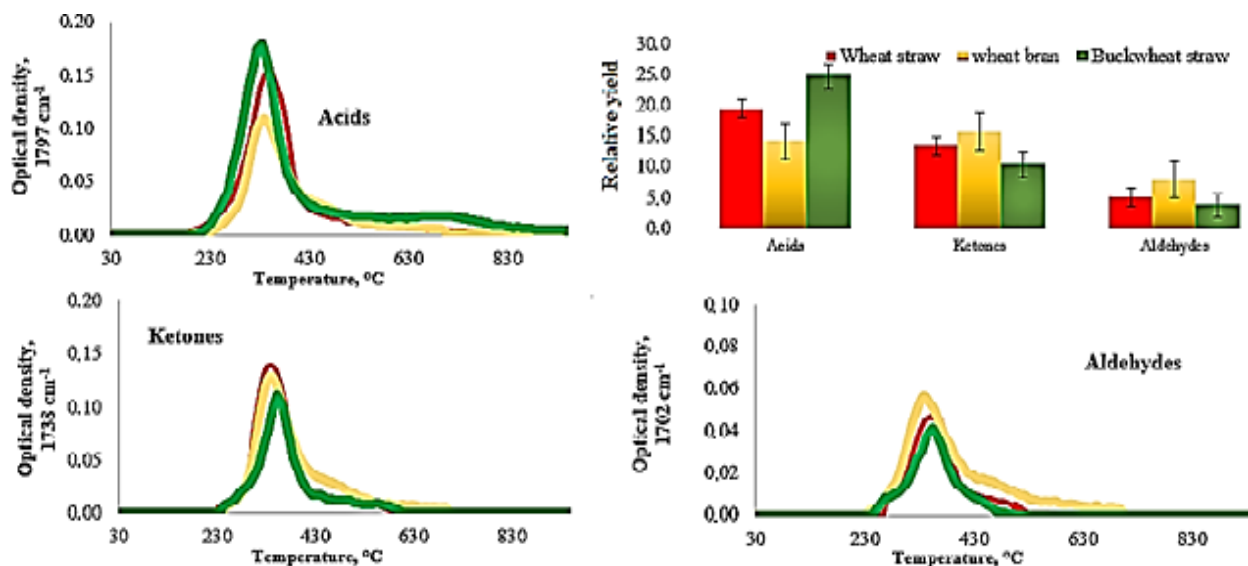


Fig. 6. The evolution profiles and relative yield of compounds containing carbonyl and carboxyl groups from pyrolysis of feedstocks at the heating rate of 100 °C/min.

Whereas the relative yield of ketones from wheat bran pyrolysis are 1.5 and 1.2 times higher than from buckwheat and wheat straws, respectively. The relative yield of aldehydes from wheat bran pyrolysis is 1.5 and 2.1 times higher than from buckwheat and wheat straws, respectively. It is generally known that acids, ketones, and aldehydes are thermal degradation products of hemicelluloses and celluloses. As shown in Fig. 6, the curve of ketones evolving from all feedstocks occurs in the same range of temperature – from 235 °C to 600 °C with one peak at $T_{\max}$ of 353 °C (buckwheat straw), $T_{\max}$ of 347 °C (wheat bran) and $T_{\max}$ of 340 °C (wheat straw). The evolution profile of aldehydes from all feedstocks located in the region from 235 °C to 525 °C with one peak at $T_{\max}$ of 358 °C (wheat straw), $T_{\max}$ of 347 °C (wheat bran) and $T_{\max}$ of 353 °C (buckwheat straw).

Ketones and aldehydes are potential transport fuel precursors [21], but as all oxygen-containing compounds reduce the calorific value of biofuels and also promote the aging of biofuels during operation and storage.

The evolution profiles and relative yield of compounds containing hydroxyl groups

According to the literature [4], [13]–[15], [22], [23] the absorption bands of 3200 cm^{-1} and 1060 cm^{-1} are most suitable for quantification of alcohols, 3610 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} and 1300 cm^{-1} for phenols and 3755 cm^{-1} for water. We used optical density at 1508 cm^{-1} , 1062 cm^{-1} and 3755 cm^{-1} for the quantification of phenols, alcohols, anhydrosugars, and water, respectively.

It can be clearly seen that the relative yield of compounds containing hydroxyl groups varies depending on the feedstock, the largest amounts of phenols are released from buckwheat straw pyrolysis but the smallest amount – from wheat bran pyrolysis. The largest amounts of alcohols and anhydrosugars are released from wheat straw pyrolysis.

As presented in Fig. 7, the relative yield of phenols from buckwheat straw pyrolysis is 1.4 and 2.7 times higher than from wheat straw and bran, respectively, due to the larger amount of lignin. The curve of phenols evolving from all feedstocks occurs in the same temperature range – from $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $780\text{ }^{\circ}\text{C}$ with one peak at T_{max} of $382\text{ }^{\circ}\text{C}$ (wheat straw), T_{max} of $367\text{ }^{\circ}\text{C}$ (wheat bran) and T_{max} of $370\text{ }^{\circ}\text{C}$ (buckwheat straw).

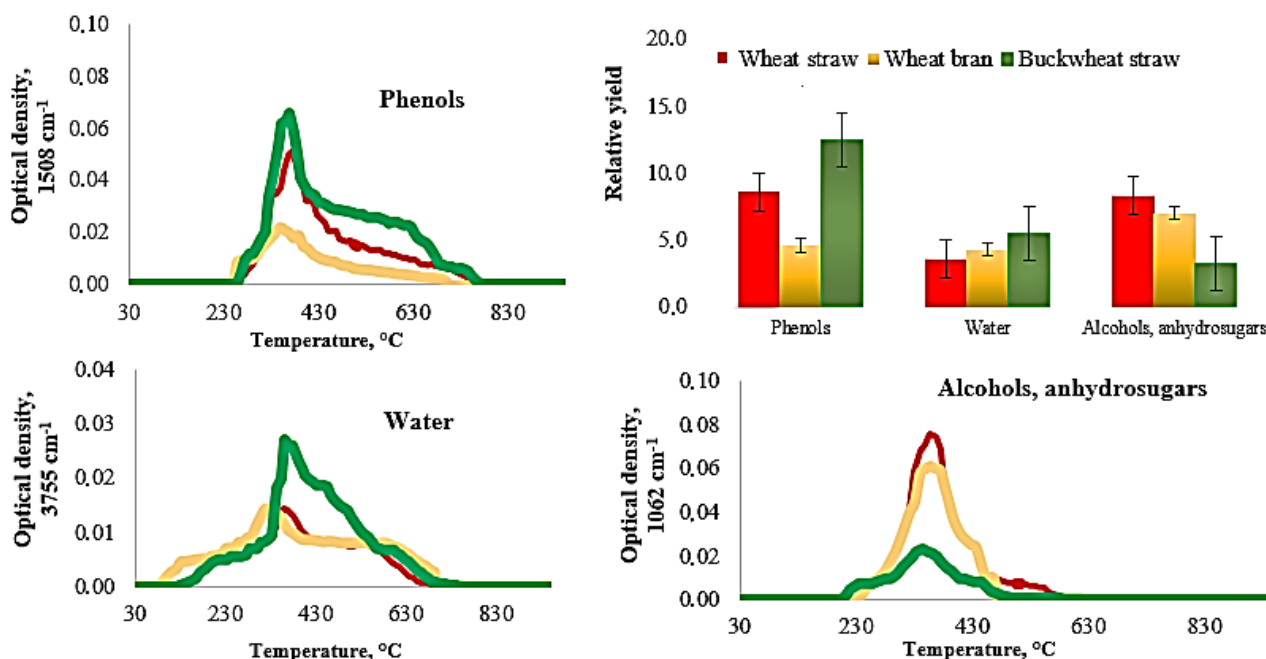


Fig. 7. The evolution profiles and relative yield of compounds containing hydroxyl groups from pyrolysis of feedstocks at the heating rate of $100\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

The relative yield of alcohols, anhydrosugars from wheat straw is 1.2 and 2.5 times higher than from wheat bran and buckwheat straw, respectively. The evolution profile of alcohols, anhydrosugars from all feedstocks pyrolysis occurred in the temperature range from $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $580\text{ }^{\circ}\text{C}$ with one peak at T_{max} of $356\text{ }^{\circ}\text{C}$ (wheat bran), T_{max} of $362\text{ }^{\circ}\text{C}$ (buckwheat straw) and T_{max} of

358 °C (wheat straw). The relative yield of water from BWS pyrolysis is released 1.5 and 1.3 times higher than from wheat straw and bran, respectively. The evolution profile of water from buckwheat straw pyrolysis occurred in the temperature range from 150 °C to 740 °C with two peaks at $T_{\max}$ of 367 °C and $T_{\max}$ of 571 °C. By using wheat straw and bran, the evolution curve of water located in the region from 200 °C to 740 °C with two peaks at $T_{\max}$ of 358 °C and $T_{\max}$ of 537 °C. It is possible that the increase in the relative yield of water from buckwheat straw indicates that alkali metals, particularly potassium, in ash play an important role in the dehydration reaction [24]–[26].

If the pyrolysis were used in the chemical industry, the most anhydrosugars could be obtained from the wheat straw pyrolysis, while the highest amount of phenolic derivatives would be produced from buckwheat straw.

The evolution profiles of nitrogen containing compounds

According to the literature [5], [12], [27] the absorption band of 965 cm^{-1} and 930 cm^{-1} is most suitable for quantification of ammonia, 2280 cm^{-1} for isocyanate and 3330 cm^{-1} and 720 cm^{-1} for hydrogen cyanide. Identification of nitrogen containing compounds of wheat bran intermediate pyrolysis was performed by Spectrum Search Plus database library and literature [5], [12], [27]. We used optical density at 965 cm^{-1} , 2281 cm^{-1} and 720 cm^{-1} for the quantification of ammonia, isocyanate and hydrogen cyanide, respectively.

As presented in Fig. 8, the evolution profile of ammonia from wheat bran pyrolysis occurred in the temperature range from 180 °C to 692 °C with two peaks at $T_{\max}$ of 239 °C and $T_{\max}$ of 455 °C. The prevailing amino acids of the protein in wheat bran are glutamine (Gln), glutamic acid (Glu), asparagine (Asn), and aspartic acid (Asp). The deamidation and dehydrolysis are suggested as the primary decomposition reaction of protein. It is possible that the ammonia can be formed from deamidation reaction of a protein having Asn and Gln residues together with maleimide, succinimide, 2-pyrrolidone, and glutarimide, pyridine–2,6(1H,3H)-dione as byproducts [5].

As presented in Fig. 8, the evolution profile of isocyanate from wheat bran pyrolysis occurred in the temperature range from 367 °C to 673 °C with one peak at $T_{\max}$ of 541 °C. The evolution profile of hydrogen cyanide from wheat bran pyrolysis occurred in the temperature range from 503 °C to 785 °C with one peak at $T_{\max}$ of 541 °C. One of the main reactions is the formation of diketopiperazine from pyrolysis of oligopeptides, polypeptides, and protein. Hydrogen cyanide and isocyanate are mainly formed from cracking of diketopiperazine, and isocyanate also produces hydrogen cyanide and carbon monoxide by further decomposition [5], [27].

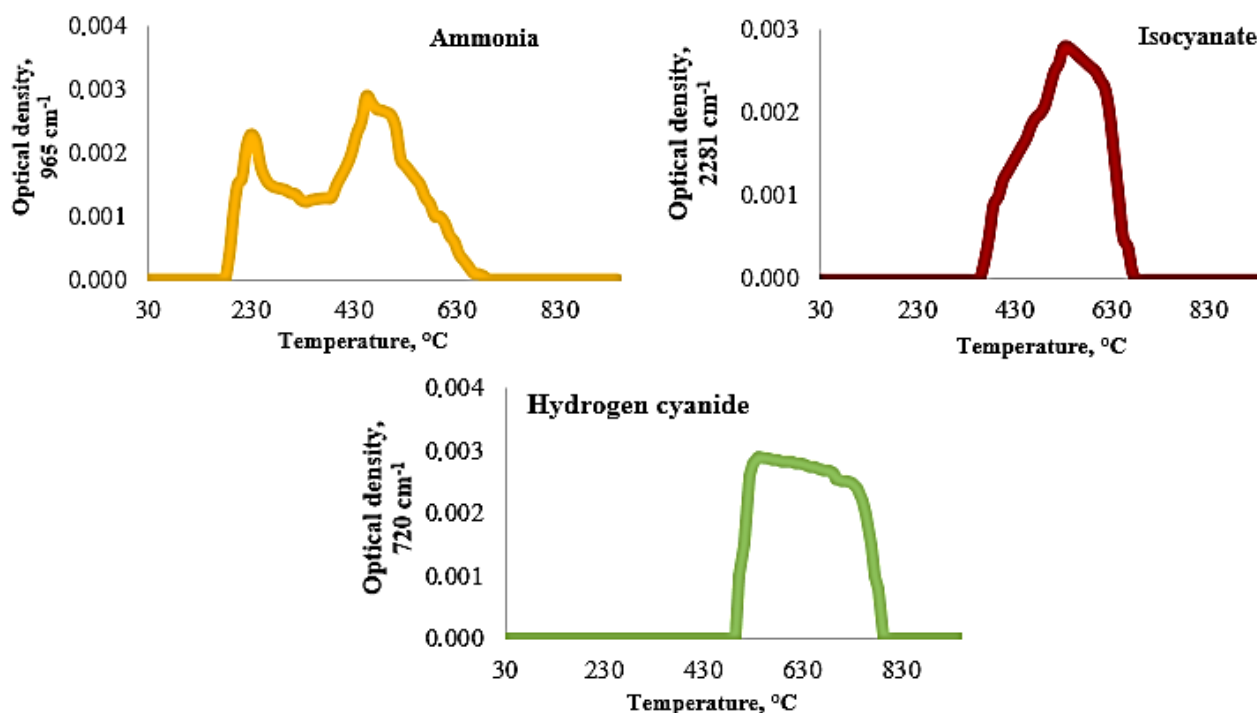


Fig. 8. The evolution profiles of nitrogen containing compounds from pyrolysis of wheat bran at the heating rate of 100 °C/min.

The biomass with a high amount of nitrogen produces toxic compounds such as ammonia, isocyanides and hydrogen cyanide in pyrolysis. Which requires the pyrolysis processes of such a product to be implemented in strict compliance with safety regulations.

Effect of heating rate on the product yields

It is generally accepted that the slow pyrolysis favours the formation of bio-char, whereas fast pyrolysis is preferred when bio-oil is the target product. It is known that the yields of liquid and gas increased with increasing heating rate. The higher the heating rate, the less time is available for tar cracking and consequently, the more tar is produced the less char there is.

In this study, the experiments were conducted with four different heating rates (60 °C/min, 80 °C/min, 90 °C/min, 100 °C/min) at a final temperature of 700 °C to determine the effect of heating rate on the product yield of pyrolysis of all feedstocks.

According to the results, when the heating rate was increased from 60 °C/min to 100 °C/min, the relative yield of acids from all feedstocks pyrolysis decreased (see Fig. 9). The relative yield of water, alcohols and anhydrosugars increased a little while the relative yield of olefins, phenols, and compounds containing carbonyl groups remained almost constant with small fluctuations from all feedstocks pyrolysis. The effect of the heating rate on the relative yield of aromatics and aliphatics turned out to be dependent on the feedstocks.

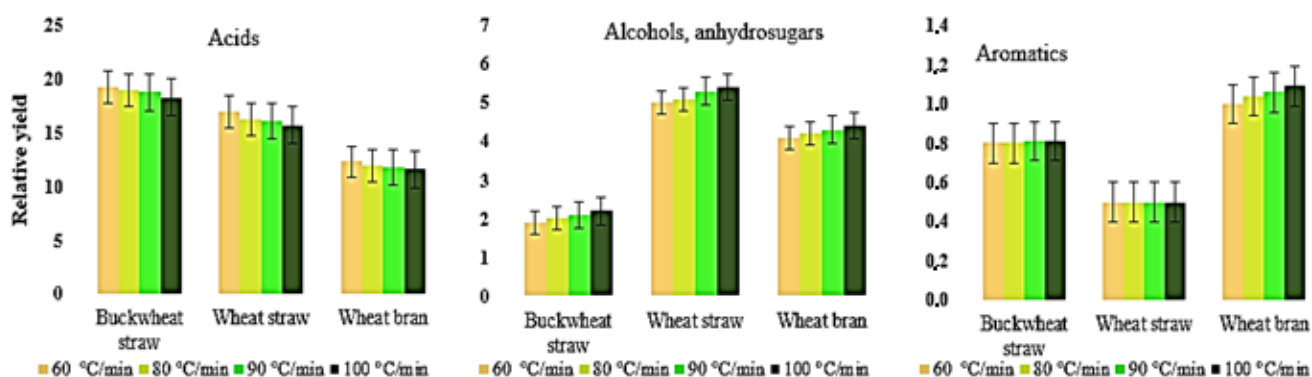


Fig. 9. Effect of heating rate on the relative yield of the acids, alcohols, anhydrosugars and aromatics during the pyrolysis of all feedstocks.

It can be concluded that regardless of the raw material the higher heating rate in the thermal pyrolysis process provides higher quality bio-oils with the lowest acids and higher hydrocarbons, anhydrosugars, and phenols in it.

Effect of pyrolysis temperature on the product yield

Temperature is the most important parameter for pyrolysis of lignocellulosic biomass and it plays a significant role in the product distribution. It is generally accepted that the relatively low pyrolysis temperature around 400 °C promotes the formation of solid residue, while temperature up to 600 °C maximizes the production of bio-oil and above 700 °C favours gaseous products and decreases the formation of bio-char.

In this study, the experiments were conducted with a heating rate of 100 °C/min at final temperatures of 250 °C, 300 °C, 400 °C, 500 °C, 600 °C, and 700 °C to determine the effect of pyrolysis temperature on the product yield of pyrolysis from all feedstocks.

According to the results, when the pyrolysis temperature was increased from 300 °C to 500 °C, the relative yield of acids increased but from 500 °C to 700 °C decreased from all feedstocks pyrolysis (see Fig. 10). It shows that the formation reaction of acetic acid is less competitive at higher temperature conditions, higher temperature induced the destruction of this product. The concentration of ketones and aldehydes increased with the increase of pyrolysis temperature, going through a maximum at about 600 °C and was relatively constant from 600 °C to 700 °C. According to the results, when the pyrolysis temperature was increased from 300 °C to 600 °C, the relative yield of water increased but was relatively constant from 600 °C to 700 °C from the pyrolysis of all feedstocks.

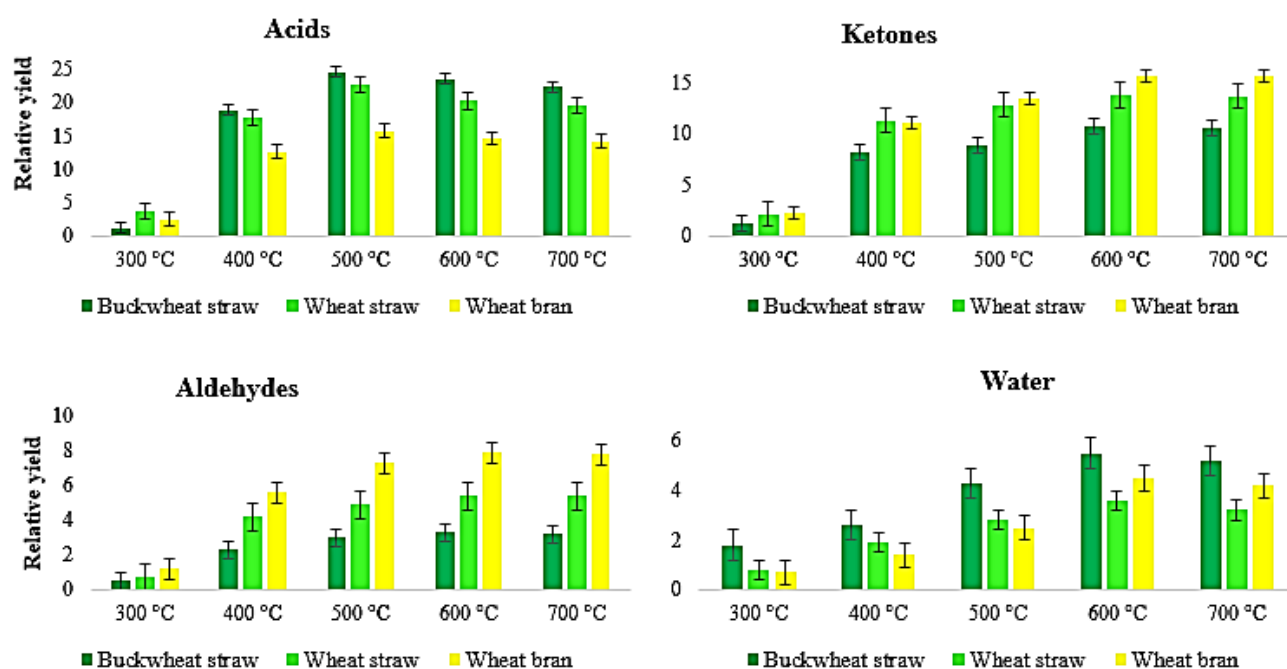


Fig. 10. Effect of pyrolysis temperature on the relative yield of acids, ketones, aldehydes, and water during the pyrolysis of all feedstocks.

It can be concluded that the recommended pyrolysis temperature is 700 °C for all feedstocks in order to obtain a better quality bio-oil with the lowest organic acid content.

As depicted in Fig. 11, the relative yield of phenols during pyrolysis increased with increasing pyrolysis temperature, going through a maximum at about 600 °C (wheat bran) and 700 °C (buckwheat and wheat straw). The relative yield of aromatics during pyrolysis increased with increasing pyrolysis temperature. Compared to phenols and aromatics, the evolution of olefins delays at low temperature, the relative yield of olefins from pyrolysis of all feedstocks increased from 500 °C to 700 °C. The production of phenols and aromatics become more extensive with the rise of temperature, encouraging the decomposition of lignin. It can be concluded that the recommended pyrolysis temperature is 700 °C for all feedstocks in order to obtain a better quality bio-oil with the higher hydrocarbons and phenols content.

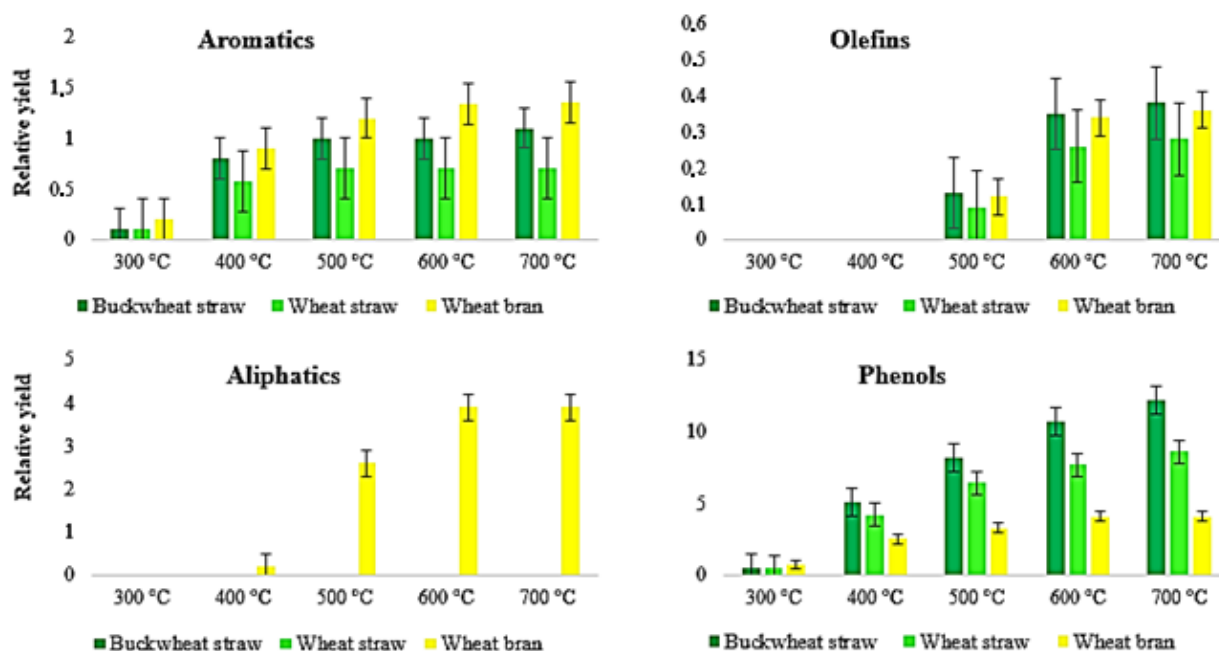


Fig. 11. Effect of pyrolysis temperature on the relative yield of hydrocarbons and phenols during the pyrolysis of all feedstocks.

The relative yield of alcohols, and anhydrosugars increased with increasing pyrolysis temperature, going through a maximum at about 500 °C and decreased at 700 °C from buckwheat straw and wheat bran. The relative yield of alcohols, and anhydrosugars was going through a maximum at about 600 °C and decreased at 700 °C from wheat straw.

If the pyrolysis were used in the chemical industry the highest amount of anhydrosugars could be obtained from the wheat straw pyrolysis at 600 °C, whereas from buckwheat straw and wheat bran – at 500 °C.

Catalytic pyrolysis

When evaluating bio-oil as a fuel, it should be recognized that it has a high content of organic acids. The organic acids and nitrogen containing compounds have the ability to catalyze polymerization reactions in bio-oil, thus reducing their stability. The oxygen containing compounds can reduce the calorific value of bio-oil but ketones and aldehydes also contribute to the aging of bio-oil during operation and storage. The bio-oil value could be increased by reducing the amount of carbonyl and carboxyl containing compounds and by increasing the amount of monoaromatic and aliphatic hydrocarbons as well as the alcohol content [28]. When assessing the bio-oil as a renewable raw material for the chemical industry, it should be noted that anhydrosugars, phenols, and furans are high value added chemicals. More or less selective catalytic pyrolysis would be one of the ways to

improve the bio-oil composition for one and the other aim, therefore it is extensively studied. Unfortunately, practically significant solutions have not been found by now.

In this study, the catalytic effect of calcium-based catalysts (CaO , Ca(OH)_2 , CaCO_3 and calcined dolomite) on the pyrolysis of wheat straw were studied, we were focusing only on the composition of volatile compounds. The composition of biochar and coke were not investigated. The influences of ZSM-5, MCM-41, 5 % Pt/C and 5 % Pd/C on the pyrolysis of wheat straw and wheat bran and the catalytic effect of nanopowders (NiFe_2O_4 , Ni-MgO , $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$, NiAl_2O_4 , $\text{Ni-MnAl}_2\text{O}_4$) on the pyrolysis of buckwheat straw were studied. All experiments were conducted with a heating rate of $100\text{ }^\circ\text{C/min}$ at final temperatures of $700\text{ }^\circ\text{C}$ to determine the effect of a catalyst on the product yield of pyrolysis. The mass of the sample consists of 32 mg of biomass and 32 mg of catalyst (1 : 1). We assumed that catalysts, which change the composition of volatile compounds by at least 40 %, can be considered perspective (see Table 3).

If the purpose of catalytic processes is to obtain high-value biofuel, several catalysts can be used to achieve the target.

It can be clearly seen that the yield of organic acids significantly decreased when CaO , Ca(OH)_2 , and calcined dolomite ($\text{CaO}\cdot\text{MgO}$) were used as catalysts, compared to the non-catalyzed experiment, they partially improve the bio-oil composition. Unlike MCM-41, by using ZSM-5 the relative yield of compounds containing carbonyl groups decreased and relative yield of aromatics increased from wheat straw pyrolysis. MCM-41 enhances the formation of aromatics from wheat bran pyrolysis. MCM-41 and ZSM-5 are not able to reduce the yield of acids, which is a disadvantage of these catalysts.

The noble-metal catalysts (5 % Pt/C and 5 % Pd/C) considerably decreased the formation of acids, including acetic acid, ketones, and aldehydes but increased the formation of aromatic and olefinic compounds from wheat straw and bran pyrolysis.

All nickel containing nanopowders are able to reduce the solid residue and promote the content of aromatics in bio-oil obtained from buckwheat straw pyrolysis.

The noble-metal catalysts and zeolites showed high selectivity of aromatics compared to the nanopowders and non-catalytic process, the ranking order of aromatics selectivity was 5 % Pt/C and 5 % Pd/C $\approx$ MCM-41 and ZSM-5 > nanopowders.

Table 3

Summary of the Effect of all Catalysts

		Catalysts that change the characterization by at least 40 %							
Wheat straw		Condensable volatile compounds							
		Acids	Aldehydes	Ketones	Alcohols, anhydrosugars	Phenols	Aromatics	Olefins	
	CaO	d ^a	—	—	d	—	d	—	
	Ca(OH) ₂	d	—	—	d	—	d	—	
	CaCO ₃	—	—	—	—	—	—	—	
	(CaO·MgO)	d	—	—	d	—	—	—	
	ZSM-5	—	d	—	d	—	i ^b	i	
	MCM-41	—	—	—	d	—	i	i	
	5 % Pd/C	—	d	d	—	—	i	i	
	5 % Pt/C	—	d	d	—	d	i	i	
Wheat bran		Condensable volatile compounds							
		Acids	Aldehydes	Ketones	Alcohols, anhydrosugars	Phenols	Aromatics	Olefins	Aliphatics
	ZSM-5	—	—	—	—	—	—	i	—
	MCM-41	—	—	—	—	—	i	i	—
	5 % Pd/C	d	—	d	—	—	i	i	d
	5 % Pt/C	d	d	d	—	—	i	i	d
Buckwheat straw		Condensable volatile compounds							
		Aromatics						Olefins	
	NiFe ₂ O ₄	i						d	
	Ni-Al ₂ O ₃	i						—	
	NiAl ₂ O ₄	i						—	
	Ni-MnAl ₂ O ₄	i						—	
	Ni-MgO	i						i	

^a decreased

^b increased

To summing up all the results of the research carried out, it has to be concluded that the highest content of hydrocarbons in biofuel can be achieved at 700 °C in the presence of ZSM-5 and 5 % Pd/C from wheat straw pyrolysis.

Product distribution from pyrolysis of wheat straw without and with catalysts

Non-condensable gases, bio-oil, and solid residue (biochar and ash) are obtained from biomass pyrolysis. When evaluating bio-oil as transport fuel, essential is not only its composition but also the yield of bio-oil in the pyrolysis process, which can not be assessed after changing the intensity of the absorption band characteristics of the product or group of products. To evaluate the yield of products during wheat straw pyrolysis without and with two active catalysts (ZSM-5 and 5 % Pd/C), we developed the following scheme, see Fig. 12.

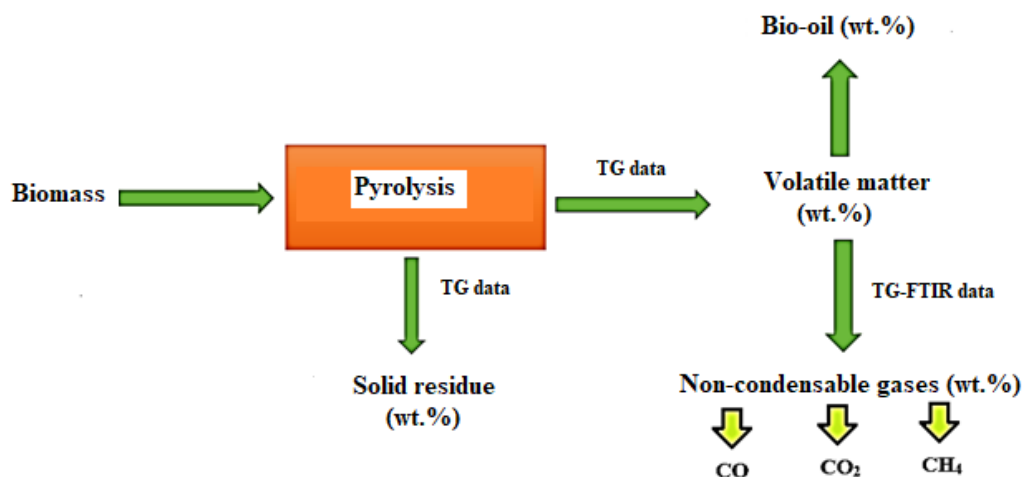


Fig. 12. The analysis and results used during the research.

It can be seen that the yield of non-condensable gases, bio-oil and solid residue (bio-char and ash) of wheat straw without catalysts is 30.6 %, 38.2 % and 31.2 %, respectively (see Table 4).

Table 4

Product Distribution from Pyrolysis of Wheat Straw Without and with Catalysts

Wheat straw	Volatile matter (wt.%)	Solid residue (wt.%)	Non-condensable gases (wt.%)	Bio-oil ^a (wt.%)
Non-catalytic process	68.8	31.2	30.6	38.2
ZSM-5	74.3	25.7	38.6	35.7
5 % Pd/C	73.6	26.4	67.0	6.6

^aBio-oil (wt.%) = Volatile matter (wt.%) – non-condensable gases (wt.%)

It was found that the bio-oil of wheat straw decreased from 38.2 % to 35.7 % and 6.6 % and non-condensable gases increased from 30.6 % to 38.6 % and 67.0 % under the catalyst of ZSM-5 and 5 % Pd/C, respectively.

It can be concluded that ZSM-5 is the most suitable catalyst for changing bio-oil composition, which does not result in a significant reduction in its yield by using an intermediate pyrolysis of wheat straw at 700 °C.

CONCLUSIONS

1. Higher content of lipids and proteins in the grain residues provides a higher quality bio-oil composition and better compliance with the requirements for transport fuels if the pyrolysis temperature is 700 °C and heating rate is 100 °C/min.
2. Higher content of lignin in the grain residues provides bio-oil with a higher phenolic content and better compliance with the requirements for the raw material of the chemical industry if the pyrolysis temperature is 700 °C and heating rate is 100 °C/min.
3. Higher content of cellulose in the grain residues provides bio-oil with a higher anhydrosugar content and better compliance with the requirements for the raw material of the chemical industry if the pyrolysis temperature is 600 °C and heating rate is 100 °C/min.
4. The presence of calcium inorganic catalysts in wheat straw pyrolysis at 700 °C does not improve the compliance of bio-oil composition with the requirements for transport fuels or the raw material of the chemical industry.
5. The presence of ZSM-5 and MCM-41 in the pyrolysis of wheat straw and bran at 700 °C provides the bio-oil composition with high hydrocarbon and organic acid content, thus the obtained bio-oil becomes more suitable for transport fuel but remains corrosive and has low pH value.
6. The presence of 5 % Pt/C and 5 % Pd/C in the pyrolysis of wheat straw and bran at 700 °C provides the bio-oil composition with high hydrocarbons and low carbonyl and carboxyl-containing compounds content, improving its compliance with the requirements for transport fuels and reducing corrosion activity.
7. The presence of nickel containing nanopowders in the pyrolysis of buckwheat straw at 700 °C provides the bio-oil composition with high hydrocarbon content while reducing solid residue. These nanopowders can be used as a reducing agent for a solid residue from biomass pyrolysis.
8. ZSM-5 and 5 % Pd/C provides a higher relative yield of hydrocarbons compared to the non-catalytic pyrolysis from wheat straw at 700 °C. The relative yield of aromatics increases 5.3 times with ZSM-5 and 4.8 times with 5 % Pd/C. The relative yield of olefins increases 6.3 times with both catalysts.
9. The active catalysts reduce the yield of bio-oil from wheat straw pyrolysis. The content of bio-oil decreases from 40.4 % to 35.7 % in the presence of ZSM-5 but by using 5 % Pd/C the content of bio-oil is only 6.6 %.

ACKNOWLEDGMENTS

I would like to express my deepest and sincere gratitude to the supervisor of the Doctoral Thesis Professor Dr. habil. chem. Valdis Kampars for invaluable support, responsiveness, and patience during the studies.

Thanks to my colleagues Zane Ābelniece, Ilze Māliņa, Kristaps Māliņš from the Institute of Applied Chemistry for their help and advice.

I would like to extend my sincere thanks to my family, especially my sister Zane Andersone, for understanding, patience, and love during the time of working on the Doctoral Thesis!

BIBLIOGRAPHY

- [1] Y. Peng, S. Wu, “The structural and thermal characteristics of wheat straw hemicellulose,” *J. Anal. Appl. Pyrol.*, vol. 88, pp. 134–139, 2010.
- [2] D. K. Shen, S. Gu, “The mechanism for thermal decomposition of cellulose and its main products,” *Bioresour. Technol.*, vol. 100, pp. 6496–6504, 2009.
- [3] F.-X. Collard, J. Blin, “A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicellulose, and lignin,” *Renew. Sustainable Energy Rev.*, vol. 38, pp. 594–608, 2014.
- [4] D. K. Shen, S. Gu, K.H. Luo, S.R. Wang, M.X. Fang, “The pyrolytic degradation of wood – derived lignin from pulping process,” *Bioresour. Technol.*, vol. 101, pp. 6136–6146, 2010.
- [5] J. Li, Z. Wang, X. Yang, L. Hu, Y. Liu, C. Wang, “Evaluate the pyrolysis pathway of glycine and glycyglycine by TG – FTIR”, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, vol. 80, pp. 247–253, 2007.
- [6] D. K. Shen, S. Gu, A.V. Bridgwater, “Study on the pyrolytic behaviour of xylan-based hemicellulose using TG–FTIR and Py–GC–FTIR,” *J. Anal. Appl. Pyrol.*, vol. 87, pp. 199–206, 2010.
- [7] E. Apaydin-Varol, B. Burcu Uzun, E. Önal, A. E. Pütün, “Synthetic fuel production from cottonseed: Fast pyrolysis and a TGA/FT–IR/MS study”, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, vol. 105, pp. 83–90, 2014.
- [8] C. Fushimi, K. Araki, Y. Yamaguchi, A. Tsutsumi, “Effect of Heating Rate on Steam Gasification of Biomass. 1. Reactivity of Char,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 42, pp. 3922–3928, 2003.
- [9] L. Sanchez-Silva, D. López-González, J. Villaseñor, P. Sánchez, J.L. Valverde, “Thermogravimetric–mass spectrometric analysis of lignocellulosic and marine biomass pyrolysis”, *Bioresour. Technol.*, vol. 109, pp. 163–172, 2012.
- [10] D. D. Laskar, M. P. Tucker, X. Chen, G.L. Helms, B. Yang, Noble–metal catalyzed hydrodeoxygenation of biomass–derived lignin to aromatic hydrocarbons, *Green Chem.*, vol 16, pp. 897–910, 2014.
- [11] N. Abdullah, H. Gerhauser, “Bio – oil derived from empty fruit bunches,” *Fuel*, vol. 87, pp. 2606–2613, 2008.
- [12] L. Jie, L. Yuwen, S. Jingyvan, W. Zhiyong, H. Ling, Y. Xi, W. Cunxin, “The investigation of thermal decomposition pathways of phenylalanine and tyrosine by TG–FTIR,” *Thermochim. Acta*, vol. 467, pp. 20–29, 2008.

- [13] M. Brebu, T. Tamminen, I. Spiridon, "Thermal degradation of various lignins by TG-MS/FTIR and Py-GC-MS," *J. Anal. Appl. Pyrol.*, vol. 104, pp. 531–539, 2013.
- [14] Z. Ma, Q. Sun, J. Ye, Q. Yao, C. Zhao, "Study on the thermal degradation behaviors and kinetics of alkali lignin for production of phenolic-rich bio-oil using TGA-FTIR and Py-GC/MS," *J. Anal. Appl. Pyrol.*, vol. 117, pp. 116–124, 2016.
- [15] D. Wang, R. Xiao, H. Zhang, G. He, "Comparison of catalytic pyrolysis of biomass with MCM-41 and CaO catalysts by using TGA-FTIR analysis," *J. Anal. Appl. Pyrol.*, vol. 89, pp. 171–177, 2010.
- [16] N. De Brier, S.V. Gomand, I. Celus, C.M. Courtin, K. Brijs – Delcour, "Extractability and chromatographic characterization of wheat bran protein," *J. Food Sci.*, vol. 80, pp. 967–974, 2015.
- [17] Y. C. Lien, W. W. Nawar, "Thermal decomposition of some amino acids. Valine, Leucine and Isoleucine," *J. Food Sci.*, vol. 39, pp. 911–913, 1974.
- [18] K. D. Maher, D.C. Bressler, "Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals," *Bioresour. Technol.*, vol. 98, pp. 2351–2368, 2007.
- [19] J. Yang, H. Chen, W. Zhao, J. Zhou, "TG-FTIR-MS study of pyrolysis products evolving from peat," *J. Anal. Appl. Pyrol.*, vol. 117, pp. 296–309, 2016.
- [20] W-L. Wang, X-Y. Ren, L-F. Li, J-M. Chang, L-P. Cai, J. Geng, "Catalytic effect of metal chlorides on analytical pyrolysis of alkali lignin," *Fuel Process. Technol.*, vol. 134, pp. 345–351, 2015.
- [21] O. D. Mante, J. A. Rodriguez, S. D. Senanayake, S. P. Babu, "Catalytic conversion of biomass pyrolysis vapors into hydrocarbons fuel precursors," *Green Chem.*, vol. 17, pp. 2362–2368, 2015.
- [22] Q. Liu, S. Wang, Y. Zheng, Z. Luo, K. Cen, "Mechanism study of wood lignin pyrolysis by using TG-FTIR analysis," *J. Anal. Appl. Pyrol.*, vol. 82, pp. 170–177, 2008.
- [23] W-L. Wang, X-Y. Ren, L-F. Li, J-M. Chang, L-P. Cai, J. Geng, "Catalytic effect of metal chlorides on analytical pyrolysis of alkali lignin," *Fuel Process. Technol.*, vol. 134, pp. 345–351, 2015.
- [24] P. R. Patwardhan, J. A. Satrio, R. C. Brown, B. H. Shanks, "Influence of inorganic salts on the primary pyrolysis products of cellulose," *Bioresour. Technol.*, vol. 101, pp. 4646–4655, 2010.
- [25] A. Trendewicz, R. Evans, A. Dutta, R. Sykes, D. Carpenter, R. Braun, "Evaluating the effect of potassium on cellulose pyrolysis reaction kinetics," *Biomass and Bioenergy*, vol. 74, pp. 15–25, 2015.
- [26] S. W. Banks, D. J. Nowakowski, A. V. Bridgwater, "Impact of potassium and phosphorus in biomass on the properties of fast pyrolysis bio-oil," *Energy Fuels*, vol. 30, pp. 8009–8018, 2016.

- [27] K. M. Hansson, J. Samuelsson, C. Tullin, L. E. Amand, ‘‘Formation of HNCO, HCN, and NH₃ from the pyrolysis of bark and nitrogen model compounds’’, *Combustion and Flame*, vol. 137, pp. 265–277, 2004.
- [28] S. D. Stefanidis, K. G. Kalogiannis, E. F. Iliopoulou, A. A. Lappas, P. A. Pilavachi, ‘‘In-situ upgrading of biomass pyrolysis vapors: Catalyst screening on a fixed bed reactor’’, *Bioresour. Technol.*, vol. 102, pp. 8261–8267, 2011.