

RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE
Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte
Lietišķās ķīmijas institūts

Kristīne LAZDOVIČA

Doktorantūras programmas “Ķīmija” doktorante

GRAUDKOPIBAS ATLIKUMU VIDĒJI ĀTRĀ PIROLĪZE

Promocijas darbs

Zinātniskais vadītājs:

Dr. habil. chem., profesors

Valdis KAMPARS

RTU Izdevniecība

Rīga 2019

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 167 lpp. Darbā ir 82 attēli, 29 tabulas, 12 formulas, viens pielikums, tajā izmantoti 249 literatūras avoti.

ANOTĀCIJA

BIOMASAS VIDĒJI ĀTRĀ PIROLĪZE

Atslēgas vārdi: griķu, kviešu salmi un kviešu klijas, termiskā un katalītiskā pirolīze, TG - FTIR metode

Viena no bioresursu pārstrādes tehnoloģijas grupām ir termokīmiskā pārveide. Tā ietver gazifikāciju, pirolīzi un sašķidrināšanu, tieši pirolīzes process tiek uzskatīts par vienu no daudzsološākajiem variantiem. Pirolīzes procesā no biomasas iegūst nekondensējamās gāzes, bioeļļu un bioogli. Strauji attīstās virziens, kurā pirolīzes mērķis ir transporta degvielas - bioeļļa ar augstu aromātisko un alifātisko ogļūdeņražu saturu.

Pirolīzes procesi vidēji ātrās pirolīzes apstākļos, izmantojot zemas kvalitātes izejvielas, ir maz pētīti. Promocijas darbā pētīta, vietējo bioresursu – griķu un kviešu salmu un kviešu kliju termiskā un katalītiskā vidēji ātrā pirolīze, izmantojot TG - FTIR metodi.

Termiskajā pirolīzē noskaidrots, ka lielāks temperatūras celšanas ātrums un augstāka temperatūra termiskās pirolīzes procesā neatkarīgi no izejvielas nodrošina augstākas kvalitātes bioeļļu, ar zemāko organisko skābju un augstāko ogļūdeņražu, anhidrocukuru un fenolu saturu tajā.

Darbā izpētīta, kalciju saturošu neorganisku (CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , $850\text{ }^\circ\text{C}$ termiski apstrādāts dolomīts), mezoporainu ceolītu (ZSM-5, MCM-41), platīna grupas metālu (5% Pt/C, 5% Pd/C) un nanopulveru (NiFe_2O_4 , $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$, NiAl_2O_4 , $\text{Ni-MnAl}_2\text{O}_4$, Ni-MgO , Fe_3O_4) katalizatoru spēju katalizēt deoksigenēšanas reakcijas, nodrošinot augstvērtīgākas bioeļļas ieguvu.

Veikto eksperimentu rezultāti parādīja, ka kalciju saturošie neorganiskie katalizatori daļēji uzlabo bioeļļas sastāvu, samazinot organisko skābju saturu. Ceolīti neveicina anhidrocukuru un fenolu veidošanos pirolīzes eļļā, toties ir piemēroti bioeļļas ar augstu ogļūdeņražu saturu iegūšanai. Platīna grupas katalizatori ir aktīvāki zemākās temperatūrās un intensīvāk spēj samazināt karboksil- un karbonilgrupu saturošo savienojumu rašanos, tādējādi stabilizējot bioeļļu. Visi pētījumā izmantotie niķeli saturošie katalizatori spēj samazināt cieto atlikumu biomasai pirolīzes procesā, šos katalizatorus var izmantot kā pārrogļošanās produkta daudzuma samazinātājus. Nanopulveri ir piemēroti bioeļļas ar augstu ogļūdeņražu saturu iegūšanai.

Apkopojot pētījuma rezultātus, noskaidrots, ka augstāko ogļūdeņražu saturu bioeļļā var sasniegt, veicot kviešu salmu pirolīzi $700\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrā katalizatoru ZSM-5 un 5% Pd/C klātbūtnē.

ANNOTATION

INTERMEDIATE PYROLYSIS OF BIOMASS

Key words: buckwheat, wheat straws and wheat bran, thermal and catalytic pyrolysis, TGA-FTIR method

Thermochemical conversion processes include three subcategories: pyrolysis, gasification, and liquefaction. Pyrolysis plays a vital role in the biomass conversion as one of the promising thermal conversion routes. Non-condensable gases, bio-oil, and solid char are obtained from biomass pyrolysis. The rapidly evolving research direction to upgrade pyrolysis bio-oil into high quality liquid bio-fuels - bio-oil with high content of aromatic and aliphatic hydrocarbons.

The intermediate pyrolysis using low quality feedstocks was poorly studied. The thesis describes the thermal and catalytic intermediate pyrolysis of buckwheat and wheat straws and wheat bran by using TG-FTIR method.

We found that the higher heating rate and temperature on the pyrolysis provide the higher content of hydrocarbons, anhydrosugars and phenols and lowest content of acids in bio-oil from regardless feedstocks.

In this study, the ability of zeolites (ZSM-5, MCM-41), noble-metals (5% Pt/C, 5%Pd/C), nanopowders (NiFe₂O₄, Ni-Al₂O₃, NiAl₂O₄, Ni-MnAl₂O₄, Ni-MgO, Fe₃O₄), and inorganic calcium - based catalysts (CaO, Ca(OH)₂, CaCO₃, calcined dolomite of 850 °C) to catalyzed deoxygenation reactins on the pyrolysis from feedstocks were studied.

The results of experiments showed that the inorganic calcium based catalysts partly improved the composition of bio-oil by reducing content of organic acids. The zeolites didn't promote content of anhydrosugars and phenols in bio-oil but those are suistable to obtain bio-oil with higher content of hydrocarbons. The platinum group catalysts are more active at lower temperature on the pyrolysis than zeolites, nanopowders, and inorganic calcium-based catalysts. Those intense able to reduced carboxyl and carbonyl groups containing compounds thus stabilizing bio-oil. In this study, all of nickel containing nanopowders can able to reduce the solid residue from biomass pyrolysis processes. Nanopowders are suitable for the production of bio-oil with high hydrocarbon content.

To summarize the results of the study, we found that the ZSM-5 and 5% Pd/C give the highest hydrocarbon in the bio-oil from wheat straw pyrolysis at 700 °C.

SAĪSINĀJUMI

CHL	celuloze-hemiceluloze-lignīns
CLH	celuloze-lignīns-hemiceluloze
DTG _{max}	termiskās destrukcijas maksimums
<i>FTIR</i>	infrasarkanā Furjē spektroskopija
K/S	korporatīvā sabiedrība
<i>MCM-41</i>	(<i>Mobil Composition of Matter No 4</i>) silikātu ceolīts
Py - <i>GC/MS</i>	pirolīze apvienota ar gāzu hromatogrāfiju-masspektrometriju
TG	termogravimetrija
<i>TG-FTIR</i>	termogravimetrija apvienota ar infrasarkanā Furjē spektroskopiju
<i>TG - GC/MS</i>	termogravimetrija apvienota ar gāzu hromatogrāfiju-masspektrometriju
<i>TG – MS</i>	termogravimetrija apvienota ar masspektrometriju
<i>ZSM-5</i>	(<i>Zeolite Socony Mobil-5</i>) aluminosilikātu ceolīts

SATURS

IEVADS	9
1. LITERATŪRAS APSKATS	16
1.1. Biomasas nozīme un raksturošana	16
1.2. Biomasas termiskā pārstrāde.....	18
1.3. Biomasas galveno sastāvdaļu termokīmiskie procesi inertā atmosfērā	19
1.3.1. Hemicelulozes termiskā degradācija.....	19
1.3.2. Celulozes termiskā degradācija.....	23
1.3.3. Cietes termiskā degradācija	26
1.3.4. Lignīna termiskā degradācija	27
1.3.5. Proteīnu termiskā degradācija.....	30
1.3.6. Lipīdu termiskā degradācija.....	32
1.4. Pirolīzes produktu daudzumu un sastāvu ietekmējošie parametri	34
1.4.1. Temperatūras celšanas ātruma ietekme uz pirolīzes produktu saturu un sastāvu	34
1.4.2. Temperatūras ietekme uz pirolīzes produktu sadalījumu un sastāvu.....	38
1.5. Katalītiskā pirolīze	41
1.5.1. Sārmzemju metālu oksīdi, hidroksīdi un sāļi.....	42
1.5.2. Mikroporainie un mezoporainie ceolīti.....	46
1.5.3. Platīna grupas metālu katalizatori	50
1.5.4. Metālu oksīdu un sāļu nanopulveri	52
1.6. Pirolīzes gāzu sastāva pētīšanas metodes	54
1.6.1. TG-FTIR metode.....	54
1.6.2. TG-MS metode.....	54
1.6.3. TG-GC/MS metode	54
1.6.4. Py-GC/MS metode	55
2. REZULTĀTU IZVĒRTĒJUMS	56
2.1. Izejvielu raksturojums.....	57
2.2. Nekatalītiskā pirolīze	59
2.2.1. Kviešu, griķu salmu un kviešu kliju termokīmiskie raksturojumi	59
2.2.2. Gaistošo savienojumu relatīvie iznākumi un izdalīšanās profili.....	61
2.2.2.1. Nekondensējamo gāzu relatīvie iznākumi un izdalīšanās profili.....	62
2.2.2.2. Ogļūdeņražu relatīvie iznākumi un izdalīšanās profili	64

2.2.2.3. Karbonilgrupu un karboksilgrupu saturošo savienojumu relatīvie iznākumi un izdalīšanās profili.....	66
2.2.2.4. Hidroksilgrupu saturošo savienojumu relatīvie iznākumi un izdalīšanās profili.....	68
2.2.2.5. Slāpekli saturošie savienojumi un to izdalīšanās profili	70
2.2.3. Karsēšanas ātruma ietekme uz gaistošo savienojumu sastāvu un daudzumu	71
2.2.4. Temperatūras ietekme uz gaistošo savienojumu sastāvu un daudzumu	75
2.3. Katalītiskā pirolīze	80
2.3.1. Kviešu salmu katalītiskā pirolīze kalciju saturoša katalizatora klātbūtnē	81
2.3.1.1. CaO, Ca(OH) ₂ , CaCO ₃ un 850 °C termiski apstrādāta dolomīta (CaO·MgO) ietekme uz kviešu salmu termisko degradāciju	81
2.3.1.2. CaO, Ca(OH) ₂ , CaCO ₃ un 850 °C termiski apstrādāta dolomīta (CaO·MgO) ietekme uz nekondensējamo gāzu sastāvu	82
2.3.1.3. CaO, Ca(OH) ₂ , CaCO ₃ un 850 °C termiski apstrādāta dolomīta (CaO·MgO) ietekme uz ogļūdeņražu sastāvu	84
2.3.1.4. CaO, Ca(OH) ₂ , CaCO ₃ un 850 °C termiski apstrādāta dolomīta (CaO·MgO) ietekme uz karbonil- un karboksilgrupu saturošu savienojumu sastāvu	85
2.3.1.5. CaO, Ca(OH) ₂ , CaCO ₃ un 850 °C termiski apstrādāta dolomīta (CaO·MgO) ietekme uz hidroksilgrupu saturošu savienojumu sastāvu	86
2.3.1.6. CaO, Ca(OH) ₂ , CaCO ₃ un 850 °C termiski apstrādāta dolomīta (CaO·MgO) ietekmes salīdzinājums kviešu salmu pirolīzē	87
2.3.2. Kviešu salmu un kliju katalītiskā pirolīze ceolītu klātbūtnē	89
2.3.2.1. ZSM-5 un MCM-41 ietekme uz kviešu salmu un kliju termisko degradāciju.....	89
2.3.2.2. ZSM-5 un MCM-41 ietekme uz nekondensējamo gāzu sastāvu	91
2.3.2.3. ZSM-5 un MCM-41 ietekme uz karbonil- un karboksilgrupas saturošu savienojumu sastāvu	94
2.3.2.4. ZSM-5 un MCM-41 ietekme uz hidroksilgrupu saturošu savienojumu sastāvu	96
2.3.2.5. ZSM-5 un MCM-41 ietekme uz ogļūdeņražu sastāvu	97
2.3.2.6. ZSM-5 un MCM-41 ietekme uz slāpekli saturošu savienojumu sastāvu.....	100
2.3.2.7. ZSM-5 un MCM-41 ietekmes salīdzinājums kviešu salmu un kliju pirolīzē	100
2.3.3. Kviešu salmu un kliju katalītiskā pirolīze platīna grupas katalizatoru uz oglekļa nesēja klātbūtnē.....	102
2.3.3.1. 5 % Pt/C un 5 % Pd/C ietekme uz kviešu salmu un kliju termisko degradāciju	102
2.3.3.2. 5 % Pt/C un 5 % Pd/C ietekme uz nekondensējamo gāzu sastāvu	104
2.3.3.3. 5 % Pt/C un 5 % Pd/C ietekme uz karbonil- un karboksilgrupas saturošu savienojumu sastāvu.....	107
2.3.3.4. 5 % Pt/C un 5 % Pd/C ietekme uz hidroksilgrupu saturošu savienojumu sastāvu	108
2.3.3.5. 5 % Pt/C un 5 % Pd/C ietekme uz ogļūdeņražu sastāvu.....	109

2.3.3.6. 5 % Pt/C un 5 % Pd/C ietekme uz slāpekli saturošu savienojumu sastāvu	112
2.3.3.7. 5 % Pt/C un 5 % Pd/C ietekmes salīdzinājums kviešu salmu un kliju pirolīzē	112
2.3.4. Griķu salmu katalītiskā pirolīze nanopulveru klātbūtnē	114
2.3.4.1. Nanopulveru ietekme uz griķu salmu termisko degradāciju.....	115
2.3.4.2. Nanopulveru ietekme uz nekondensējamo gāzu un ūdens iznākumu.....	117
2.4.3.3. Nanopulveru ietekme uz monoaromātisko ogļūdeņražu un olefīnu iznākumiem	119
2.4.3.4. Nanopulveru ietekmes salīdzinājums griķu salmu pirolīzē	121
2.5. Visu pirolīzes procesā izmantoto katalizatoru efektivitāte	122
2.6. Galveno pirolīzes produktu absolūto iznākumu novērtējums.....	124
3. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA.....	127
3.1. Izejvielu raksturojumi	127
3.1.1. Relatīvā mitruma noteikšana (Gravimetriska sausnes satura noteikšana)	127
3.1.2. Siltumspējas noteikšana	127
3.1.3. Pelnu satura noteikšana.....	128
3.1.4. Pelnu sastāva analīze.....	129
3.1.5. Elementu satura noteikšana.....	130
3.1.6. Tiešā tauku ekstrakcija ar Soksleta aparātu	131
3.1.7. Ekstraktvielu ekstrakcija ar Soksleta aparātu	132
3.1.8. Celulozes noteikšana.....	132
3.1.9. Lignīna noteikšana (Klāsona metode)	133
3.1.10. Hemicelulozes noteikšana.....	134
3.1.11. Ekspres analīze (gaistošie savienojumi un cietais atlikums).....	134
3.2. TG-FTIR metode pirolīzes pētījumiem.....	135
3.2.1. TG analīzes parametri	136
3.2.2. FTIR analīze.....	137
3.2.3. Oglekļa dioksīda, oglekļa monoksīda un metāna satura noteikšanas metodes pirolīzes gaistošajos savienojumos un nekondensējamo gāzu absolūtā iznākuma aprēķins kviešu salmu nekatalītiskās pirolīzes produktos	141
3.2.3.1. Oglekļa dioksīda un oglekļa monoksīda noteikšanas metode.....	141
3.2.3.2. Metāna noteikšanas metode	143
3.2.3.3. Nekondensējamo gāzu absolūtā iznākuma aprēķins kviešu salmu nekatalītiskās pirolīzes produktos.....	144
SECINĀJUMI.....	146
LITERATŪRAS SARAKSTS.....	147
PIELIKUMI	166

IEVADS

Katru gadu pieaug transporta radītais gaisa piesārņojums no izplūdes gāzēm, izmantojot fosilās degvielas, palielinās sēra oksīda, slāpekļa oksīda un oglekļa dioksīda emisijas. 2016. gada 22. aprīlī 175 valstis, tostarp arī Latvija, parakstīja Parīzes nolīgumu par klimata pārmaiņām, apņemoties pildīt solījumu ierobežot siltumnīcefekta gāzu izmešu daudzumu. Valstis tika vienojušās īstenot tādu klimata politiku, kas ļautu līdz 2030. gadam samazināt oglekļa dioksīda emisiju un nepārsniegt globālas gaisa temperatūras vidējo paaugstināšanos par 2 °C.

Dominējošie atjaunojamie produkti, kas pieejami pasaules degvielu tirgū, ir biometāns, bioetānols, biobutanols un biodīzeļdegviela, to izejvielas ir pirmās paaudzes bioenergoresursi, kurus nevar uzskatīt par ilgtspējīgu risinājumu fosilās degvielas aizvietošanai. Tādējādi arvien lielāku interesi rada produkti, kas iegūti no otrās paaudzes bioenergoresursiem, kas ir lētas un zemas kvalitātes izejvielas. Būtiskākā otrās paaudzes biodegvielas priekšrocība ir tā, ka tiek novērsta konkurence starp biodegvielas un pārtikas ražošanu.

Viena no bioresursu pārstrādes tehnoloģijas grupām ir termoķīmiskā pārveide. Tā ietver gāzifikāciju, pirolīzi un sašķidrināšanu, tieši pirolīzes process tiek uzskatīts par vienu no daudzsološākajiem variantiem. Pirolīzes procesā no biomasas iegūst nekondensējamās gāzes (CO₂, CO, CH₄), bioeļļu (kondensējamie gāzveida produkti, kas veido šķidro fāzi) un bioogli (produkti, kas veido cieto fāzi). Iegūtajiem produktiem, it īpaši bioeļļai, ir plašas pielietošanas iespējas – ķīmiskā rūpniecība, transporta degviela, siltumenerģijas ražošana.

Daudzās valstīs realizē lignocelulozes biomasas termiskās un katalītiskās pirolīzes pētījumus, Latvijā sistemātiski koksnes pirolīzes pētījumi ir veikti Latvijas Valsts koksnes ķīmijas institūtā ar mērķi iegūt augstas pievienotās vērtības produktus, tai skaitā, levoglīkozānu un levoglīkozenonu.

Pirolīzes tehnoloģijai ir īpaša nozīme bezatkritumu ražošanas koncepcijas attīstībā, jo tajā var izmantot visus iegūstamos produktus, vērtība ir arī biooglei – tai piemīt plašs izmantošanas spektrs, kas attiecīgi paaugstina pirolīzes ekonomisko efektivitāti. Tā kā alternatīvajām degvielām piemīt tendence kļūt “zaļākām”, bezatkritumu ražošanas tehnoloģijas ir ļoti nozīmīgas.

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**.

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 Andersonei, par sapratni, pacietību un mīlestību darba tapšanas laikā!

1. LITERATŪRAS APSKATS

1.1. Biomasas nozīme un raksturošana

Terminu “biomasa” plaši izmanto rūpniecībā un tautsaimniecībā, lai apzīmētu senāko, bet joprojām nozīmīgāko atjaunojamās enerģijas avotu. Biomasa ir bioloģiskas izcelsmes organisks materiāls, kura sastāvā dominē ogleklis, ūdeņradis, skābeklis un slāpeklis, no enerģētikas viedokļa tā ir uzkrāta saules enerģija, kas periodiski atjaunojas. Enerģētikā izmantojamā biomasa ir bioloģiski noārdāma frakcija lauksaimniecības, mežsaimniecības un ar tām saistīto nozaru produktos, atkritumos un atliekās, kā arī bioloģiski noārdāma frakcija rūpniecības un sadzīves atkritumos. Tā ietver:

- saharozi, cieti un lipīdus saturošas izejvielas, ko izmanto pārtikas rūpniecībā;
- cieti, lipīdus un proteīnus saturošas izejvielas, ko neizmanto pārtikas rūpniecībā;
- speciāli audzētu biomasu (kārkli, apses, papeles);
- mežsaimniecības blakusproduktus (zari, galotnes, celmi);
- lauksaimniecības blakusproduktus (salmi, kūtsmēsli);
- rūpnieciskos blakusproduktus (pārtikas atkritumi, mežrūpniecības atkritumi);
- sadzīves atkritumus (notekūdeņu dūņas) [1 - 3].

Biomasai salīdzinājumā ar fosilajiem kurināmajiem ir vairākas priekšrocības, kas veicina tās izmantošanu:

- sadedzināšanas procesā veidojas ļoti minimāla sēra oksīdu emisija, tās lielums nepārsniedz sēra oksīdu emisijas normatīvos un standartos noteiktās robežvērtības;
- sadedzināšanas procesā veidojas salīdzināmi zemāka slāpekļa oksīdu emisija nekā no fosilajiem kurināmajiem;
- aizstājot fosilos kurināmos ar biomasu, var nodrošināt siltumnīcefektu izraisošo gāzu emisijas samazinājumu;
- palielinot biomasas īpatsvaru kopējā energoresursu patēriņā, ir iespējams samazināt Eiropas Savienības dalībvalstu enerģētisko atkarību [1, 3].

Biomasas izmantošanai ir izstrādāti un tiek izstrādāti ļoti atšķirīgi tehnoloģiski procesi. Biomasa kā izejviela ir ļoti daudzveidīga, un to nepieciešams raksturot ne tikai atkarībā no izcelsmes avota, bet arī atkarībā no ķīmiskā sastāva. Biomasas raksturošanai parasti izmanto tādas raksturlielumus kā mitruma saturs, siltumspēja, gaistošie savienojumi, saistītais ogleklis, pelnu saturs un sastāvs, elementu analīze, kā arī hemicelulozes/celulozes/lignīna attiecība, kas sniedz pirmo priekšstatu par izejvielas piemērotību kādam no pārstrādes veidiem [1, 4].

Ekspress analīzi (*Proximate analysis*) plaši izmanto biomasu raksturošanai, tā ietver relatīvo mitrumu, gaistošo komponentu saturu, saistīto oglekli un pelnu saturu [5, 6]. Biomasas žāvēšanas un uzglabāšanas laikā relatīvā mitruma saturs var svārstīties no 5 līdz 20 %, kurināmajā mitruma saturs ir nevēlams, jo samazina kurināmā sadegšanas siltumu. Koksnes biomasai ar mitruma saturu 6 % ir 16,8 MJ/kg augsta siltumspēja, bet, mitruma saturam pieaugot līdz 15 %, siltumspēja samazinās līdz 14,4 MJ/kg [7], lai kokskaidu granulas izmantotu siltumenerģijas ražošanai, to siltumspējai jābūt vismaz 17,5 MJ/kg [8]. Pelnu saturam un sastāvam ir būtiska ietekme biomasas termokīmiskajā pārstrādes procesā. Lēni augošas kultūras, piemēram, koksne ir ar zemu pelnu saturu ~ 1 %, savukārt ātri augošās kā graudaugi, zāle, krūmi, pelnu saturs var sasniegt līdz 15 %, augsts pelnu saturs līdzīgi kā relatīvais mitrums samazina kurināmā sadegšanas siltumu [9, 10]. Pelnu ķīmiskais sastāvs ietekmē pelnu saķepšanas un kušanas temperatūras. Zemas pelnu kušanas temperatūras rada pelnu saķepšanu, tādējādi apgrūtina apkures katlu darbību. Pelnu saturs un sastāvs ietekmē pirolīzes procesā radušos produktu sastāvu un saturu, katalītiski aktīvās pelnu sastāvdaļas kā sārmu metāli, it īpaši kālijs, veicina nekondensējamo gāzu veidošanos [11 - 13].

Atšķirībā no fosilā kurināmā, biomasai ir augsts skābekļa saturs, toties daudz mazāks sēra saturs ~ 0,3 %. Sēra, slāpekļa un hlora saturs biomasā ir nevēlams, salmi atšķirībā no citiem lignocelulozes biomasas veidiem satur hloru. Paaugstināts hlora saturs veicina izdedžu veidošanos, koroziju, degšanas procesā rodas HCl, Cl₂, kā arī izgulsnējas sāļi KCl un NaCl [6, 10, 13].

Pēdējā laikā liela uzmanība ir pievērsta nevis lignocelulozes biomasas sadedzināšanai, bet tās pārstrādei, jo pēc apjoma tā ir lielākā biomasas daļa. Hemicelulozes, celulozes un lignīna attiecības var mainīties no biomasas izcelsmes, lignocelulozes biomasas iedala piecās grupās (CHL, CLH, HCL, LCH un HLC) (1.1. tabula) [14]. Atšķirīgām lignocelulozes biomasām termokīmiskajā pārstrādē iegūstamo produktu sastāvs un iznākums būs atšķirīgi [10, 14].

1.1. tabula

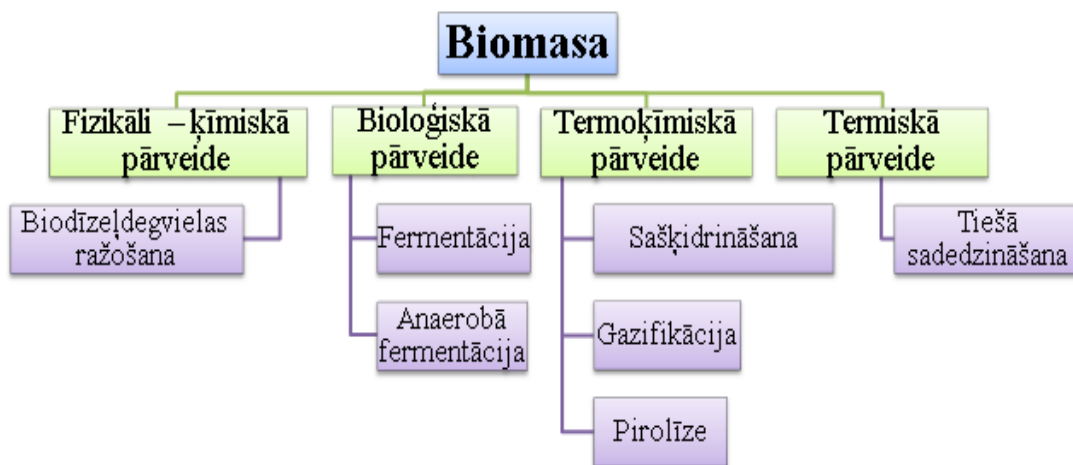
Lignocelulozes biomasu veidi [13]

Hemicelulozes (H), celuloze (C), lignīns (L)	Biomasa	Hemicelulozes, celulozes un lignīna saturs biomasā, %
CHL	Dižskārbarža koksne	C (45,8 %), H (31,8 %), L (21,9 %)
CLH	Egles koksne	C (50,8 %), L (27,5 %), H (21,2 %)
HCL	Bērzu koksne	H (40,0 %), C (25,7 %), L (15,7 %)
LCH	Lazdu riekstu čaula	L (53 %), C (29,6 %), H (15,7 %)
HLC	Koka miza	H (47 %), L (31 %), C (22 %)

1.2. Biomasas termiskā pārstrāde

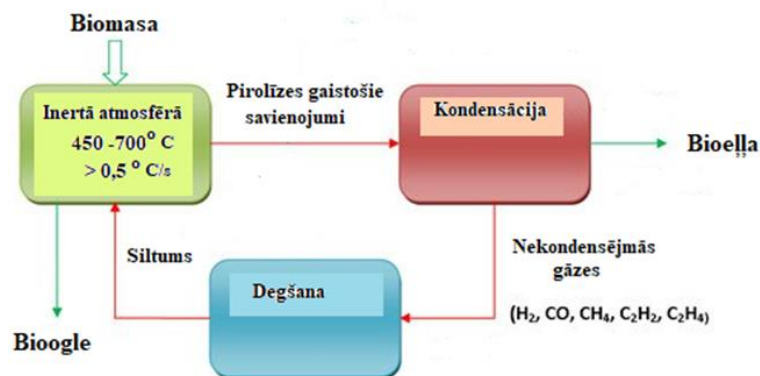
Kā redzams 1.1. attēlā, ir vairākas biomasas pārstrādes tehnoloģiju grupas – termiskā, termokīmiskā, bioloģiskā un fizikāli – ķīmiskā pārveide [2]. Biomasas termokīmiskā pārveide tiek uzskatīta par vienu no daudzsološākajiem biomasas izmantošanas variantiem [15]. Tā ietver gazifikāciju, pirolīzi un sašķidrināšanu.

Gazifikācija ir biomasas vai bioeļļas pārvēršana gāzu maisījumā skābekļa vai gaisa klātbūtnē, augstā temperatūrā (700 - 1500 °C), bez vai ar katalizatoru izmantošanas. Gazifikācijas rezultātā veidojas gāzu maisījums, kas sastāv no ūdeņraža, oglekļa monoksīda un dioksīda, metāna, ūdens un viegli gaistošiem ogļūdeņražiem, kā arī piesārņotājiem (cietas daļiņas, darva, slāpekļa un sēra savienojumi un sārmu metālu savienojumi) [16 - 18]. Mērķis ir iegūt gāzu maisījumu ar augstu ūdeņraža un oglekļa monoksīda koncentrāciju – sintēzes gāzi, ko tālāk var izmantot gāzes turbīnās elektroenerģijas un siltumenerģijas ražošanai [16], vai arī kā nozīmīgu ķīmiskās rūpniecības izejvielu [19 - 21].



1.1. att. Biomasas pārstrādes tehnoloģijas.

Pirolīze ir biomasas pārvēršana nekondensējamās gāzēs, bioeļļā un cietajā atlikumā. Process notiek bezskābekļa vidē 400 °C līdz 700 °C temperatūrā, bez vai ar katalizatoru izmantošanas, skatīt 1.2. attēlu [4, 14, 22 - 29].



1.2. att. Vispārēja vidēji ātrās, ātrās un ļoti ātrās pirolīzes shēma.

Hidrotermālā un solvotermālā sašķidrināšana ir biomasas pārvēršana nekondensējamās gāzēs, bioeļļā un cietajā atlikumā. Process notiek salīdzinoši zemās temperatūrās (200 - 350 °C), ūdeņraža atmosfērā (20 - 200 bar), bez vai ar šķīdinātāju un katalizatoru izmantošanas [15 - 17]. Atšķirībā no pirolīzes sašķidrināšana ir ilgāks un dārgāks process, toties bioeļļa satur mazāk skābekļa savienojumus [15].

Mana darba tēma ir saistīta ar termisko un katalītisko pirolīzes procesu pētījumiem dažādām izejvielām, tādēļ turpmāk literatūras apskatā aplūkosim biomasu galveno sastāvdaļu termokīmiskos procesus inertā atmosfērā, kā arī tādus pirolīzes produkta iznākumu un sastāvu ietekmējošos parametrus kā pirolīzes temperatūra, temperatūras celšanas ātrums un katalizatori.

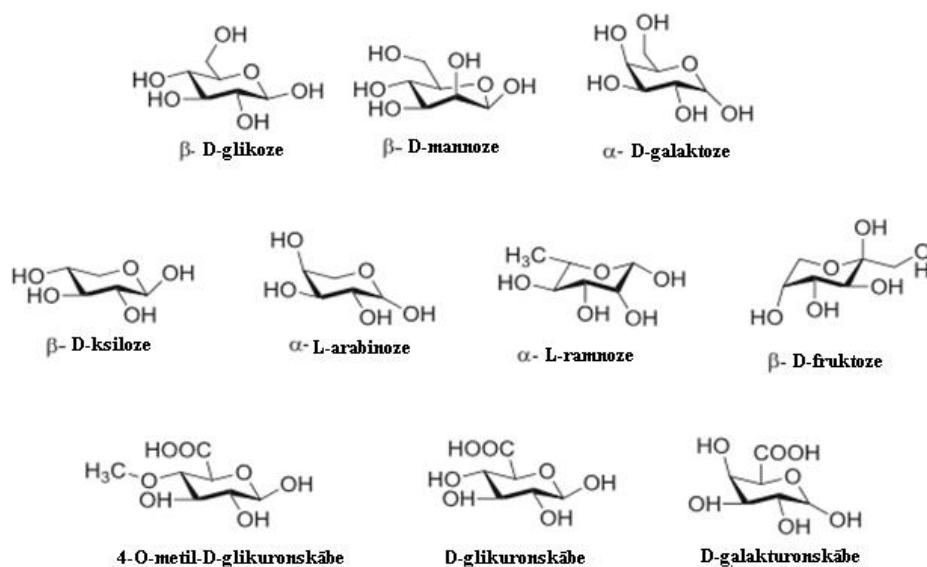
1.3. Biomasas galveno sastāvdaļu termokīmiskie procesi inertā atmosfērā

Lapu kokiem celulozes saturs ir 40 – 55 %, hemicelulozes 25 – 40 %, lignīna 18 – 22 %, skuju kokiem celulozes saturs ir 35 – 45 %, hemicelulozes 17 – 25 %, lignīna 25 – 30 %. Zālaugiem celulozes saturs ir 25 – 45 %, hemicelulozes 15 – 30 %, lignīna 10 – 25 %, atlikušo daļu sastāda ekstraktvielas, lipīdi, proteīni un pelni [30]. Galveno biomasu veidojošo komponentu uzvedība termokīmiskās destrukcijas procesā noteikti ir jāapskata atsevišķi, lai labāk izprastu pirolīzes procesu.

1.3.1. Hemicelulozes termiskā degradācija

Hemiceluloze ir sazarots heteropolisaharīds, kas sastāv no atšķirīgiem monomēriem. Hemicelulozes veidojošie monomēri ir pentozes (ksiloze, arabinoze), heksozes (glikoze, galaktoze, mannoze), uronskābes (4-O-metilglikuronskābe, glikuronskābe, galakturonskābe) un 6-dezoksiheksozes (ramnoze, fruktoze) (1.3. attēls), kas kā struktūrelementus satur arī acetilgrupas [30 - 32]. Atkarībā no hemicelulozes avota, tās ķīmiskais sastāvs un struktūra var ļoti atšķirties,

piemēram, priedes hemicelulozes dominējošie monomēri ir mannoze, glikoze un ksiloze, savukārt kviešu kliju hemicelulozi veidojošie monomēri ir glikoze, ksiloze un arabinoze [4, 24, 30, 31].



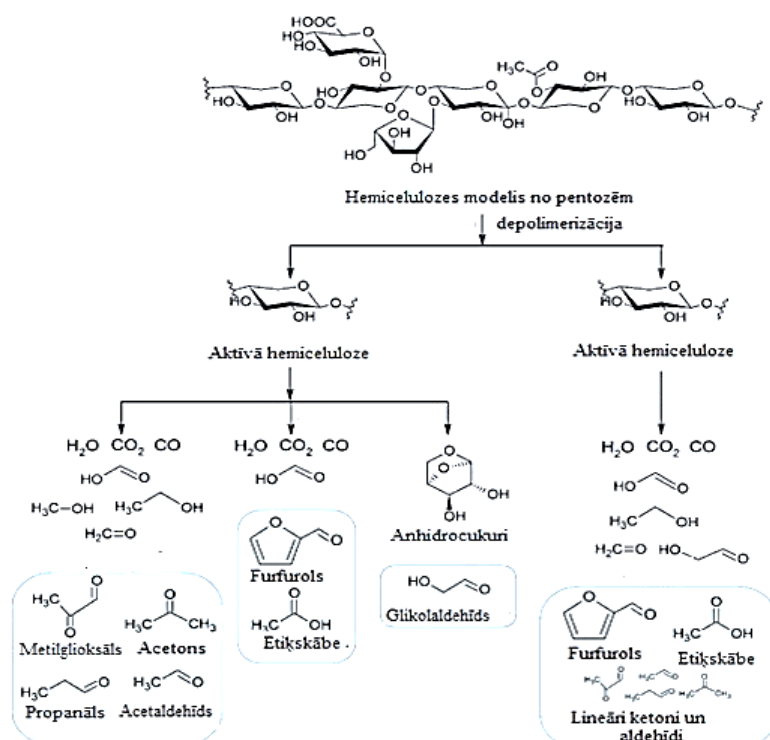
1.3. att. Hemicelulozi veidojošie monomēri [30].

Dominējošie hemicelulozi veidojošie polisaharīdi ir glikuronoksilāns, 4-O-metilglikuronoksilāns, galaktoglikomannāns, O-acetilgalaktoglikomannāns, arabinoglikuronoksilāns, arabinoksilāns, ksiloglikāns un glikomannāns. Dominējošais hemicelulozi veidojošie polisaharīdi lapukociem ir O-acetil-4-O-metilglikuronoksilāns, ksiloglikāns un glikomannāns, skujukociem – ksiloglikāns, arabinoglikuronoksilāns un O-acetil-galaktoglikomannāns, zālaugiem – ksiloglikāns un arabinoglikuronoksilāns [30].

Hemiceluloze ir termiski nestabila, inertā atmosfērā visstraujāk hemicelulozes termiskā destrukcija norisinās temperatūras intervālā no 200 °C līdz 350 °C, pirolīzes process ir eksotermisks [4, 22, 24, 32 - 34, 35 - 38]. Skujkoku hemiceluloze termiskās destrukcijas maksimumu sasniedz ~ 310 °C, savukārt lapukoku un zālaugu hemiceluložu termiskās destrukcijas maksimumu temperatūras ir zemākas – eikaliptam 274 °C, osim 286 °C, bambusam 291 °C, kukurūzas stiebriem 291 °C un rīsu salmiem 286 °C [30, 31].

Hemicelulozes termisko degradāciju var iedalīt trīs posmos, temperatūras intervālā no 30 °C līdz 150 °C novēro masas zudumus, kas saistīti ar ūdens iztvaikošanu [4]. Pirmais termiskās destrukcijas posms ksilānam notiek temperatūras intervālā no 150 °C līdz 240 °C, savukārt glikomannānam līdz 270 °C. Hemicelulozei termiskās sadalīšanas sākuma posmā notiek dehidratācija un sānu ķēžu šķelšanās. Ap 200 °C novēro metanola izdalīšanos, tas veidojas atšķeloties metoksigrupām no 4-O-metilglikuronskābes. Veidojas organiskās skābes, it īpaši etiķskābe, tās avots ir hemicelulozē esošo acetilgrupu eliminēšanās, sāk novērot arī oglekļa dioksīda

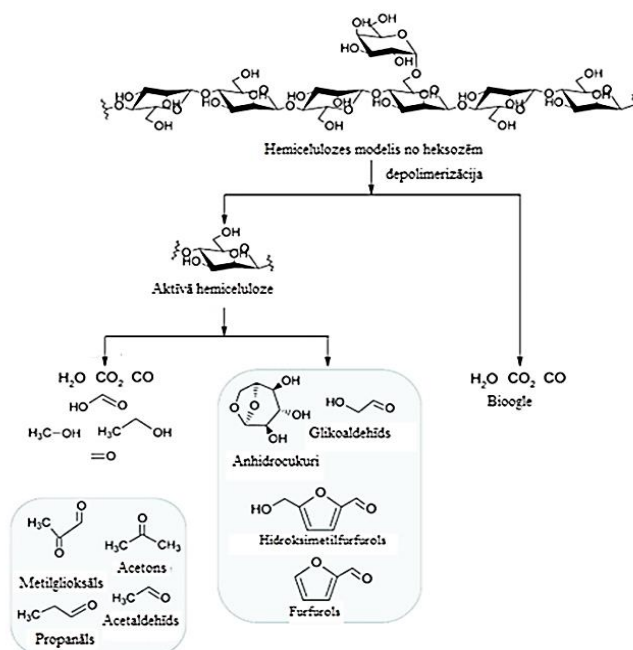
izdalīšanos. Furfurola veidošanās ap 220 °C liecina par hemicelulozes termiskās depolimerizācijas sākšanos [22, 39, 40].



1.4. att. Hemicelulozes pentožu termiskās degradācijas shēma [41].

Otrais termiskās destrukcijas posms ksilānam notiek temperatūras intervālā no 240 °C līdz 320 °C, glikomannānam no 270 °C līdz 350 °C, glikozīdiskās saites starp monomēriem kļūst nestabilas, tādējādi novēro strauju termisko depolimerizāciju, kuras rezultātā veidojas anhidrocukuri – ksilozāns, levoglikozāns, levomannozāns, levogalaktozāns. Vienlaicīgi, noris anhidrocukuru dehidratācijas, dekarboksilēšanās, dekarbonilēšanās reakcijas, veidojas nekondensējamās gāzes, furāns un tā atvasinājumi, organiskās skābes, aldehīdi, ketoni [22, 24].

Ksilānam no 320 °C līdz 800 °C, glikomannānam no 350 °C līdz 800 °C notiek pāroģļošanās procesi, veidojas bioogle – policikliska aromātiska struktūra, kas var saturēt dažādas skābekli saturošas funkcionālās grupas. Ap 550 °C sāk novērot minimālu metāna izdalīšanos, tā avots ir bioogles struktūrā esošo metilgrupu demetilēšanās. No 480 °C līdz 800 °C novēro oglekļa monoksīda un ūdeņraža veidošanos [4, 24].



1.5. att. Hemicelulozes heksožu termiskās degradācijas shēma [41].

Hemicelulozes termiskās sadalīšanās rezultātā veidojas plašs savienojuma klāsts. *Shen* ar līdzautoriem [22] pētīja termiskās degradācijas produktus hemicelulozes modelim no O-acetil-4-O-metilglikuronoksilāna 425 °C, 475 °C, 510 °C, 570 °C un 690 °C temperatūrās, pieaugot temperatūrai, nekondensējamo gāzu saturs palielinājās, cietā atlikuma daudzums samazinājās, maksimālo bioeļļas saturu novēroja 475 °C temperatūrā. Visvairāk radās ksilozāns, novēroja arī metanola, acetona, furfurola, acetaldehīda, glikolaldehīda, skudrskābes, etiķskābes un propānskābes veidošanos. No nekondensējamām gāzēm visvairāk radās oglekļa dioksīds, mazāk monoksīda un mazliet izveidojās arī ūdeņradis un metāns. Oglekļa dioksīda veidošanās bija saistīta ar hemicelulozē esošo O-acetilsilāna un 4-O-metilglikuronoksilāna vienību dekarboksilēšanos. Etiķskābes veidošanās, galvenokārt, bija saistīta ar hemicelulozē esošo acetilgrupu eliminēšanos. Metanola izdalīšanās bija saistīta ar metoksigrupu atšķelšanos no 4-O-metilglikuronskābes, furfurola veidošanās, galvenokārt, ar ksilozāna dehidratāciju.

Peng ar līdzautoriem [4] ieguva hemicelulozi no kviešu salmiem, hemicelulozes veidojošie monomēri bija ksiloze (77,4 %), arabinoze (9,3 %), glikoze (8,7 %), galaktoze (1,4 %), kā arī galakturonskābe (1,2 %) un glikuronskābe (0,5 %). Hemicelulozes termisko destrukciju veica 250 °C, 350 °C, 500 °C, 700 °C temperatūrās. Dominējošie hemicelulozes destrukcijas produkti 250 °C temperatūrā bija etiķskābe un oglekļa dioksīds, savukārt 350 °C temperatūrā novēroja arī hidroksiketonu un furfurola veidošanos. Pieaugot pirolīzes temperatūrai, veidojās arī 1,2-ciklopentāndions un dažādi ciklopentēnoni.

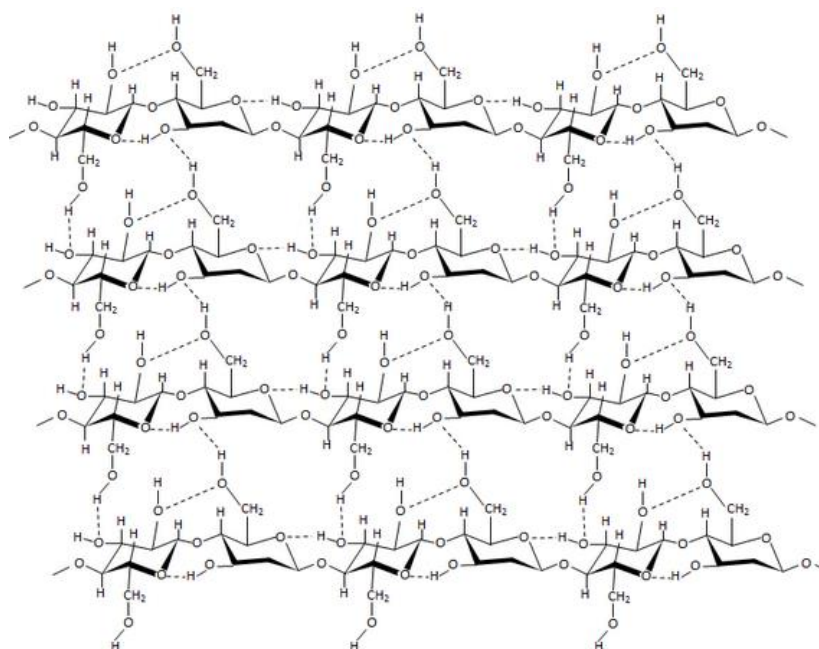
Rīsu salmu un kukurūzas stiebru hemicelulozes atšķirībā no kviešu salmu hemicelulozes satur arī mannozi, bet dominējošais monomērs tāpat ir ksiloze. Kukurūzas stiebru hemicelulozes veidojošie monomēri ir ksiloze (61,0 %), arabinoze (8,3 %), mannoze (5,1 %), glikoze (5,0 %), galaktoze (7,5 %) un uronoskābes (13,1 %). Rīsu salmu hemicelulozi veido ksiloze (59,9 %), arabinoze (7,9 %), mannoze (5,4 %), glikoze (7,2 %), galaktoze (7,9 %) un uronoskābes (9,7 %). Veicot pirolīzi 800 °C temperatūrā, abām izejvielām novēroja lineāro un ciklisko ketonu (visvairāk 1,2-ciklopentāndionu), hidroksiketonu (visvairāk acetolu), organisko skābju (visvairāk etiķskābes), furāna atvasinājumu (visvairāk furfurola) veidošanos, kā arī dažādu furanonu un piranonu izdalīšanos [31]. Arī hemicelulozei no pacipreses, kura satur monomērus ksilozi (75,6 %), arabinozi (5,9 %), glikozi (1,2 %), galaktozi (0,5 %) un mannozi (0,6 %), veicot pirolīzi 500 °C, 600 °C un 700 °C temperatūrās, novēroja līdzīgus pirolīzes produktus kā kviešu, rīsu salmu un kukurūzas stiebru pirolīžu gadījumos [42].

Dussan ar līdzautoriem [41], pētot termisko degradāciju hemicelulozes modeļiem no pentozēm un heksozēm, bez iepriekš minētajiem savienojumiem, novēroja arī lineāru aldehīdu veidošanos, skatīt 1.4. un 1.5. attēlā.

Wener ar līdzautoriem [32] pētīja hemicelulozi veidojošu polisaharīdu pirolīzi 450 °C temperatūrā. No ksilāna, galvenokārt, veidojās metilglioksāls, glikolaldehīds, furfurols un ksilozāns, no arabinoksilāna izveidojās metilglioksāls, glikoaldehīds, furfurols, arabinozāns, ksilozāns un levoglikozāns. Dominējošie produkti no galaktomannāna bija metilglioksāls, glikoaldehīds, furfurols, hidroksimetilfurfurols, levogalaktozāns, levomanozāns, no glikomannāna - metilglioksāls, glikoaldehīds, furfurols, hidroksimetilfurfurols, levoglikozāns un levomannozāns.

1.3.2. Celulozes termiskā degradācija

Atšķirībā, no hemicelulozes, celuloze ir nesazarots homopolisaharīds, kas sastāv no β -D-glikopiranozes (glikozes) monomēriem, kas savstarpēji saistījušies ar β -1,4-glikozīdiskajām saitēm, celulozi veidojošais disaharīds ir celobioze. Kā redzams 1.6. attēlā, starp esošajiem glikozes monomēriem veidojas iekšmolekulārās un starpmolekulārās ūdeņraža saites [23, 24, 36, 43].

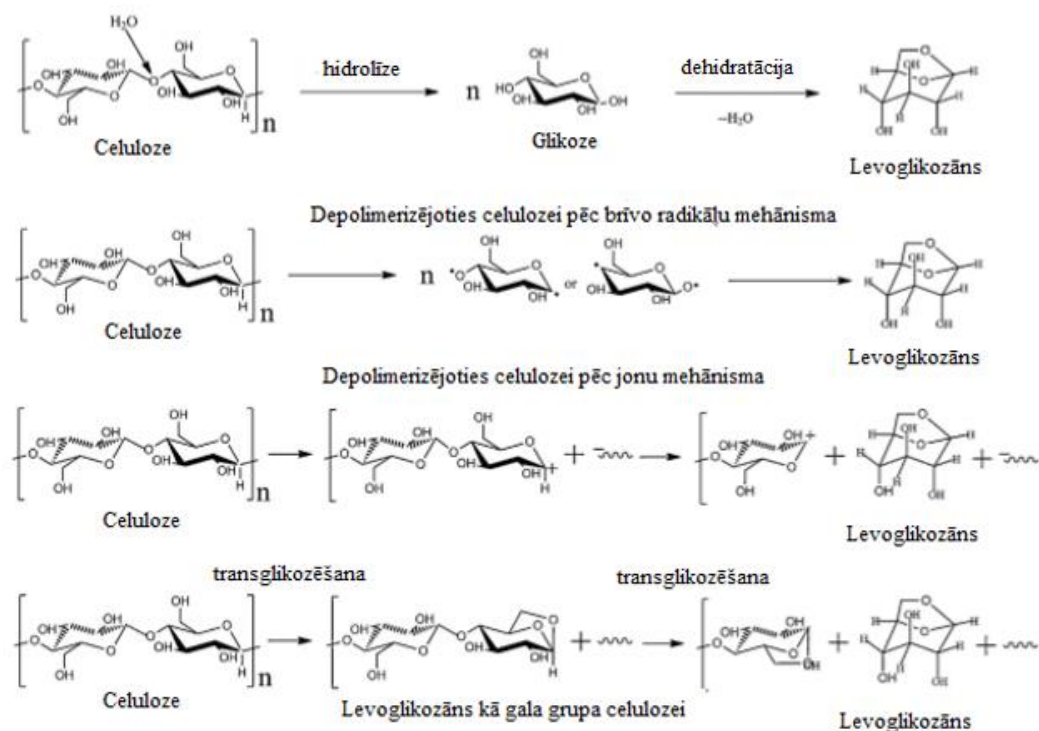


1.6. att. Celulozes struktūra [30].

Atšķirībā no hemicelulozes celuloze ir termiski stabilāka, inertā atmosfērā visstraujāk celulozes termiskā destrukcija norisinās temperatūras intervālā no 300 °C līdz 390 °C, termiskās destrukcijas maksimumu sasniedzot ~340 °C, pirolīzes process ir endotermisks [23, 24, 33, 35, 36, 44].

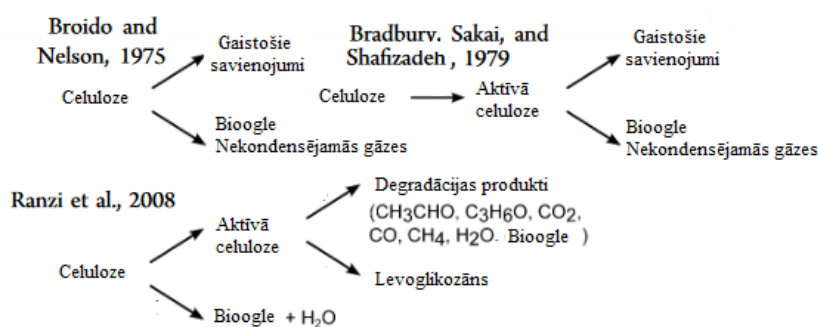
Celulozes termisko degradāciju var iedalīt trīs posmos, novēro sākotnēju masas zudumu temperatūras intervālā no 30 °C līdz 150 °C, kas saistīts ar ūdens iztvaikošanu. Pirmais termiskās destrukcijas posms notiek temperatūras intervālā no 150 °C līdz 300 °C un ir saistīts ar anhidrocelulozes veidošanos. Notiek iekšmolekulārās un starpmolekulārās dehidratācijas reakcijas, it īpaši iekšmolekulārās dehidratācijas rezultātā celulozes polimērā veidojas dubultsaites, kas stabilizē celulozi [45]. Vairāki autori apgalvo, ka jau ap 260 °C sāk notikt celulozes depolimerizācijas reakcijas, novēro transglikozilēšanas reakcijas, kuru rezultātā veidojas levoglikozāns [45, 46].

Otrais termiskās destrukcijas posms celulozei notiek temperatūras intervālā no 300 °C līdz 390 °C, glikozīdiskās saites starp monomēriem kļūst nestabilas, novēro strauju termisko depolimerizāciju, dominējošais produkts ir levoglikozāns [23, 24]. Nav vienprātības par levoglikozāna veidošanās mehānismu pirolīzes procesā, levoglikozāns var veidoties depolimerizējoties celulozei pēc brīvo radikāļu [23, 47] vai jonu mehānisma [47, 48]. Levoglikozāna veidošanās var būt arī saistīta ar celulozes hidrolīzi, kā starpproduktu veidojot glikozi ar sekojošu tās dehidratāciju [49]. Levoglikozāna veidošana ir saistīta ar transglikozilēšanas reakcijām, skatīt 1.7. attēlu [47].



1.7. att. Levoglukoza veidošanās no celulozes [47].

Literatūrā doti vairāki celulozes termiskās sadalīšanās modeļi, skatīt 1.8. attēlu. Vienlaicīgi ar levoglukoza veidošanos, noris anhidrocukuru dehidratācijas, dekarboksilēšanās, dekarbonilēšanās reakcijas, veidojas furāna atvasinājumi, ketoni, aldehīdi un nekondensējamās gāzes, it īpaši oglekļa monoksīds [23, 24, 35].



1.8. att. Celulozes termiskās degradācijas modeļi [44].

Celulozei temperatūras intervālā no 380 °C līdz 800 °C notiek pārogļošanās procesi, veidojas bioogle – policikliska aromātiska struktūra, kas var saturēt arī dažādas skābekli saturošas funkcionālās grupas. Temperatūras intervālā no 500 °C līdz 600 °C novēro metāna izdalīšanos, tā avots ir bioogles struktūrā esošo metilgrupu demetilēšanās. No 500 °C līdz 800 °C novēro oglekļa monoksīda un ūdeņraža veidošanos [24].

Celulozes termiskās sadalīšanās rezultātā veidojas plašs savienojuma klāsts. Shen ar līdzautoriem [23, 24] pētīja termiskās degradācijas produktus celulozei 425 °C, 475 °C, 530 °C,

580 °C, 630 °C, 680 °C un 730 °C temperatūrās un novēroja, ka, pieaugot temperatūrai, nekondensējamo gāzu saturs palielinājās, cietā atlikuma daudzums samazinājās, maksimālo bioeļļas saturu novēroja 580 °C temperatūrā. No nekondensējamām gāzēm visvairāk radās oglekļa monoksīds, mazāk dioksīda un mazliet izveidojās arī ūdeņradis un metāns. Oglekļa monoksīda veidošanās avots bija primāro reakcijas produktu dekarbonilēšanās. Visvairāk radās levoglikozāns, acetons, acetols, glikolaldehīds, 5-hidroksimetilfurfuols, furfuols, glicerīnaldehīds un metilglioksāls. Anhidrocukuru dehidratācija rezultātā izveidojās 5-hidroksimetilfurfuols no tā tālāk 5-metifurfuols, furfuols un furfurilspirts. Levoglikozāna dekarboksilēšanas, dekarbonilēšanas rezultātā un-C-C- saitēm šķēļoties, veidojās acetols, glikoaldehīdi, glicerīnaldehīdi un metilglioksāls.

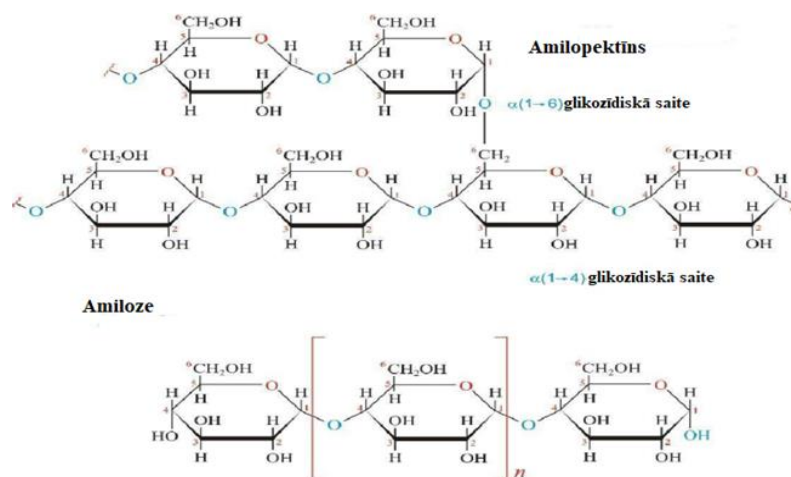
Zhang ar līdzautoriem [50] noskaidroja, ka, levoglikozānā -C-O-C- saitēm šķēļoties, veidojās acetaldehīds, malondialdehīds, 2,3-dihidroksipropanāls, diketoni, savukārt -C-C- saitēm šķēļoties var veidoties vinilacetāts.

Lu ar līdzautoriem [51], veicot celulozes termisko degradāciju, bez iepriekšminētiem savienojumiem, novēroja etiķskābes, furāna un 1,3-dihidroksi-2-propanona izdalīšanos.

1.3.3. Cietes termiskā degradācija

Rūpniecības blakusprodukti, it īpaši graudu malšanas blakusprodukti, satur cieti. Ciete ir polisaharīds, kas sastāv no amilozes un amilopektīna. Kā redzams 1.9. attēlā, amiloze sastāv no α -D-glikopiranozes (glikozes) monomēriem, kas savstarpēji saistījušies ar α -1,4-glikozīdiskajām saitēm. Amilopektīns ir sazarots polisaharīds, kas arī sastāv no α -D-glikopiranozes (glikozes) monomēriem, kas savstarpēji saistījušies ar α -1,4-glikozīdiskajām saitēm, atzarojuma vietās ar α -1,6-glikozīdiskajām saitēm [43, 52]. Atkarībā no cietes avota, tās struktūra var atšķirties: kviešu cietēs amilozes saturs ir no 36 līdz 43 % [53], kartupeļu cietē ~ 25 %, saldajos kartupeļos ~ 19 %, kukurūzas cietē ~ 24 % [54], rīsu cietēs no 15 līdz 32 % [55].

Līdzīgi kā celulozei, inertā atmosfērā visstraujāk cietes termiskā destrukcija norisinās temperatūras intervālā no 300 °C līdz 350 °C, pirolīzes process ir endotermisks [25, 56, 57]. Vaska kukurūzas (*Waxy maize*) ciete satur tikai amilopektīnu, tā termiskās destrukcijas maksimumu sasniedz ~ 330 °C temperatūrā, cietēm ar augstu amilozes saturu termiskās destrukcijas maksimumu temperatūras ir zemākas – kukurūzas ciete ar ~ 50 % amilozes saturu termiskās destrukcijas maksimumu sasniedz ~ 320 °C temperatūrā, ar ~ 80 % amilozes saturu 310 °C temperatūrā [58].



1.9. att. Cietes struktūra [52].

Līdzīgi kā celulozei, arī cietes termisko degradāciju var iedalīt trīs posmos, novēro sākotnēju masas zudumu temperatūras intervālā no 30 °C līdz 160 °C, kas saistīts ar ūdens iztvaikošanu. Pirmais termiskās destruktijas posms notiek temperatūras intervālā no 160 °C līdz 300 °C, notiek iekšmolekulārās un starpmolekulārās dehidratācijas reakcijas, iekšmolekulārās dehidratācijas rezultātā cietes polimērā veidojas dubultsaites, kas stabilizē cieti [25, 59].

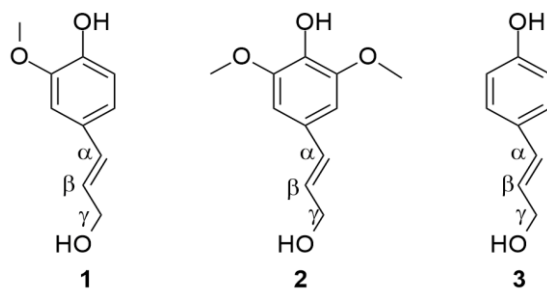
Otrais termiskās destruktijas posms cietei notiek no 300 °C līdz 500 °C, glikozīdiskās saites starp monomēriem kļūst nestabilas, novēro strauju termisko depolimerizāciju, dominējošie produkti ir anhidrocukuri. Cietei no 500 °C notiek pārogļošanās procesi, veidojas bioogle, novēro minimālu metāna un ūdeņraža veidošanos.

Cietes termiskās sadalīšanās rezultātā veidojas līdzīgs savienojumu klāsts kā celulozes gadījumā, *Patwardhan* ar līdzautoriem [43] veica termisko pirolīzi kukurūzas cietei 500 °C temperatūrā, dominējošie pirolīzes produkti bija anhidrocukuri, galvenokārt, levoglīkozāns, novēroja arī organisko skābju, it īpaši skudrskābes izdalīšanos. Kukurūzas cietes pirolīzes procesā veidojās arī glikolaldehīds, furfurols, 5-hidroksimetilfurfurols. Līdzīgus savienojumus no kukurūzas cietes ieguva arī *Yang* ar līdzautoriem [60] veicot termisko pirolīzi 390 °C, dominējošais pirolīzes produkts bija levoglīkozāns, novēroja arī glikolaldehīda, skudrskābes, etiķskābes, 5-hidroksimetilfurfurola un acetola veidošanos.

1.3.4. Lignīna termiskā degradācija

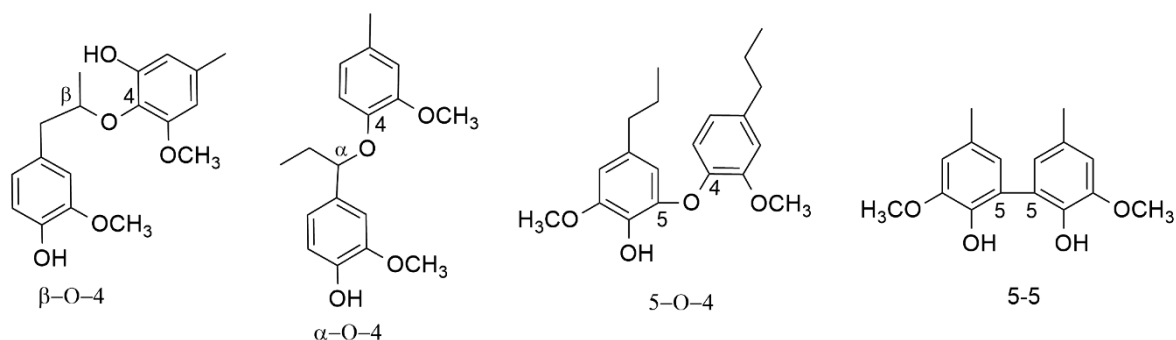
Lignīns ir otrs izplatītākais biopolimērs augu valstī pēc celulozes, tas ir racēmisks heteropolimērs ar sarežģītu trīsdimensionālu struktūru, tā pamatā ir fenilpropānvienība. Dominējošie monolignoli ir koniferilspirts (4-hidroksi-3-metoksicinnamilspirts) **1**, sinapilspirts (4-hidroksi-3,5-dimetoksicinnamilspirts) **2** un *p*-kumarilspirts (4-hidroksicinnamilspirts) **3**, skatīt 1.10. attēlu [61, 62], tos sauc arī par gvajakola (G) **1**, siringola (S) **2** un *p*-hidroksifenil- (H) **3** vienībām. Sānu propil-

ķēde var saturēt dažādas funkcionālās grupas, piemēram, hidroksilgrupas (pirmējā alifātiskā pie γ -C atoma, otrējā alifātiskā pie α -C atoma, fenoliskā pie C-4 aromātiskajā gredzenā), karbonilgrupas (aldehīdgrupa pie γ -C atoma un ketogrupa pie α -C un β -C atomiem) un karboksilgrupa pie γ -C [24].



1.10.att. Lignīnu veidojošie monolignoli [61, 62].

Lignīna monomēri ir savienoti ar -C-O-C- (β -O-4, α -O-4, 4-O-5) vai C-C (5-5) saitēm, 2/3 no visām saitēm ir tieši ētera saites (β -O-4, α -O-4, 4-O-5), no kurām dominējošā ir β -O-4, skatīt 1.11. attēlu [24, 61, 62].



1.11. att. Lignīna struktūrā dominējošās ķīmiskās saites [24, 61, 62].

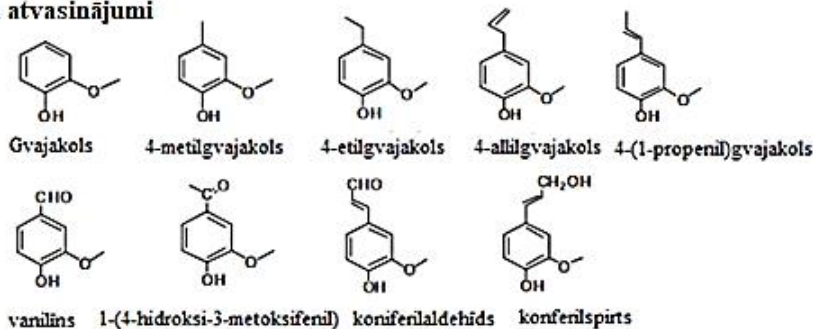
Atkarībā no lignīna struktūras īpatnībām tos iedala trīs grupās – skujuoku, lapu koku un zāles lignīns. Skujuoku lignīnā dominējošās ir gvajakola vienības, lapu koku lignīnā dominējošās ir gan gvajakola, gan siringola vienības. Zāles lignīns satur gvajakola, siringola un *p*-hidroksifenil- vienības [63 - 65].

Lignīna termiskās stabilitātes pamatā ir tā sarežģītā struktūra, kas nodrošina, ka lignīna termiskā sadalīšanās sākas salīdzinoši zemā temperatūrā, turpinās plašā temperatūras intervālā ~ no 150 °C līdz 1000 °C termiskās destruktijas maksimumu sasniedzot ~ 380 °C temperatūrā. Lignīna termiskās degradācijas procesi ir eksotermiski [24, 33, 34, 63 - 67].

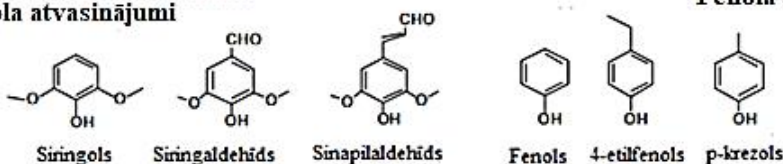
Lignīna termisko degradāciju var iedalīt divos posmos, temperatūras intervālā no 30 °C līdz 120 °C novēro masas zudumu, kas ir saistīts ar ūdens iztvaikošanu. Pirmais termiskās destruktijas posms notiek temperatūras diapazonā no ~ 150 °C līdz 380 °C. Lignīna termiskās sadalīšanas sākuma posmā līdz 200 °C notiek dehidratācijas, dekarboksilēšanās un dekarbonilēšanās reakcijas. Atšķēloties alifātiskajām hidroksilgrupām sānu ķēdēs, galvenokārt, rodas ūdens. Taču atšķēloties alifātiskajai

hidroksilgrupai pie γ -C oglekļa, starp γ -C un β -C oglekļiem var notikt saites šķelšanās ar sekojošu pārgrupēšanās reakciju, kuras rezultātā rodas formaldehīds. Savukārt oglekļa dioksīds un monoksīds veidojas atšķēloties karbonil- un karboksilgrupām sānu ķēdēs, visvairāk pie γ -C oglekļa. Ap 200 °C jau šķēļas α -O-4 saites, savukārt ap 245 °C sāk šķēlēties arī β -O-4 saites lignīnā. Šo saišu šķelšanās rezultātā veidojas oglekļa monoksīds, dioksīds, ūdens un dažādi fenolu atvasinājumi (monomēri un oligomēri). Ap 300 °C -C-C- saites kļūst nestabilas un, temperatūrai palielinoties, novēro to šķelšanos, sāk izdalīties metāns, acetaldehīds, etiķskābe, no fenoliem dominējošie ir gvajakola, siringola atvasinājumi, *p*-krezols.

Gvajakola atvasinājumi

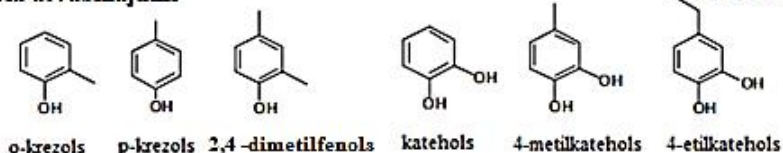


Siringola atvasinājumi



Fenola atvasinājumi

Krezola atvasinājumi



Katehola atvasinājumi

1.12. att. Lignīna termiskās pirolīzes procesā radušies fenoli [29].

Otrais termiskās destrukcijas posms notiek temperatūras diapazonā no ~ 380 °C līdz 800 °C, pirolīzes process, galvenokārt, notiek pēc radikāļu mehānisma. Ap ~ 380 °C lignīnā esošās metoksigrupas *orto* pozīcijā kļūst reaģētspējīgas, sāk notikt homolītiska metoksigrupu saites šķelšanās, kuras rezultātā 400 °C temperatūrā veidojas metanols, bet ap 430 °C sāk veidoties metāns. Lielākā daļa sākotnējo saišu starp monomēriem ir sašķeltas temperatūrā, kas augstāka par 450 °C, taču 5-5 un 4-O-5 saites vēl ir stabilas, sāk notikt pārogļošanās procesi, un veidojas ogle. Temperatūras intervālā no 500 °C līdz 600 °C novēro metāna izdalīšanos, kas saistīta ar lignīna struktūrā esošo metilgrupu demetilēšanās. No 500 °C līdz 800 °C novēro arī intensīvu oglekļa monoksīda izdalīšanos, rodas maz kondensējamo organisko savienojumu, līdz ar to oglekļa monoksīda veidošanās nav saistīta ar sekundārajām reakcijām. Šajā temperatūras intervālā notiek ēteru saites 4-O-5 šķelšanās, kuras

rezultātā veidojas oglekļa monoksīds. No 500 °C sāk novērot ūdeņraža izdalīšanos, kas visticamāk ir saistīta ar policiklisko aromātisko ogļūdeņražu veidošanos [24].

Lignīna termiskās pirolīzes procesā radusies bioeļļa, galvenokārt, sastāv no fenola atvasinājumiem (1.12. attēls), arī no aromātiskajiem ogļūdeņražiem (benzols, toluols, ksilols) [61, 63, 66, 68] un mazliet no karbonil- un karboksilgrupu saturošiem savienojumiem (etiķskābe, 2-butanons, butanāls) [61, 66, 69].

Shen ar līdzautoriem [68] veica kļavas, rīsu salmu un sēnalu lignīnu termisko pirolīzi 550 °C, 650 °C, 800 °C un 900 °C temperatūrās, kļavas lignīnam dominējošie bija gvajakola un siringola atvasinājumi, pieaugot pirolīzes temperatūrai to iznākums samazinājās, savukārt aromātisko ogļūdeņražu un fenolu iznākums palielinājās. Veicot rīsu salmu lignīna termisko pirolīzi 550 °C un 650 °C temperatūrās, veidojās gvajakola un siringola atvasinājumi, taču 800 un 900 °C visvairāk radās aromātiskie ogļūdeņraži. Savukārt rīsu sēnalu lignīnam dominējošie bija gvajakola un fenola atvasinājumi, kas veidojās termiskās pirolīzes procesā 550 °C un 650 °C temperatūrās, augstākās temperatūrās visvairāk radās aromātiskie ogļūdeņraži. Šo tendenci, ka, gvajakola un siringola atvasinājumi radās zemākās temperatūrās, savukārt fenoli un aromātiskie ogļūdeņraži bija dominējošie produkti augstās temperatūrās, novēroja arī citu autoru darbos, veicot graudzāļu, kviešu salmu, bambusu, bērzu un ozolu lignīnu termisko pirolīzi 550 °C, 650 °C, 800 °C un 900 °C temperatūrās [29, 61, 63, 64, 66, 69].

1.3.5. Proteīnu termiskā degradācija

Lignocelulozes tipa biomasas sastāvā slāpekļa saturs ir niecīgs, koksnē slāpekļa saturs ir ~ 0,05-0,9 %, salmos ~ 0,3-0,7 % [27]. Savukārt rūpniecības blakusprodukti un atkritumi ir biomasu veidi, kas var saturēt slāpekli augstākā koncentrācijā, proteīnu veidā, piemēram, notekūdeņu dūņās slāpekļa saturs ir ~ 6,1 %, pārtikas atkritumos ~ 5,4 % [50].

Proteīnu termiskās sadalīšanās rezultātā veidojas plašs savienojuma klāsts – nekondensējamās gāzes, amonjaks, cianīdi un izocianīdi, diketopiperazīni, amīni, amīdi, nitrili, laktāmi, ogļūdeņraži un policikliskie aromātiskie ogļūdeņraži [28, 70 - 74].

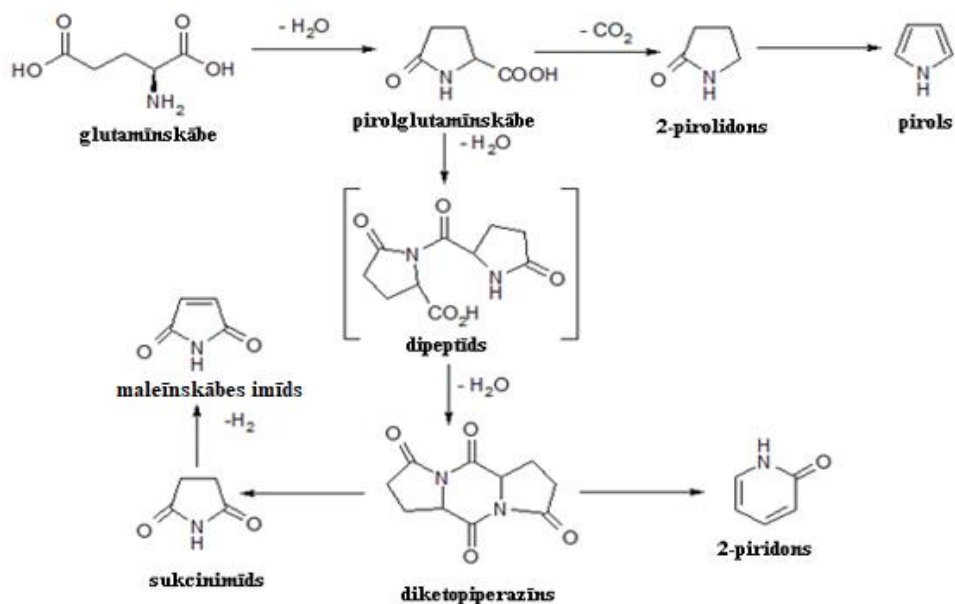
Aminoskābju pirolīze ir plaši pētīta, *Lien* ar līdzautoriem [70] veica termisko pirolīzi valīnam, leicīnam un izoleicīnam 500 °C un 800 °C temperatūrās. Alifātisko aminoskābju termiskās destrukcijas rezultātā veidojās amonjaks, oglekļa dioksīds un monoksīds, dažādi piesātināti un nepiesātināti ogļūdeņraži, amīni. Valīnam un leicīnam novēroja arī acetona, 2-metilpropanāla veidošanos, izoleicīnam novēroja 2-butanona un 2-metilbutanāla veidošanos.

Rodante ar līdzautoriem [75] pētīja alifātisko α -aminoskābju termisko destrukciju inertā atmosfērā, termisko degradāciju novēroja šaurā intervālā, leicīnam no 207 °C līdz 342 °C, termiskās

destrukcijas maksimumu sasniedzot 305 °C, izoleicīnam no 201 °C līdz 331 °C (300 °C), valīnam no 161 °C līdz 323 °C (295 °C), glicīnam no 226 °C līdz 573 °C (255 °C), alanīnam no 217 °C līdz 358 °C (301 °C) un metionīnam no 236 °C līdz 367 °C (295 °C). Savukārt asparagīna, asparagīnskābes, glutamīna un glutamīnskābes termisko degradāciju var iedalīt divos posmos, asparagīnam no 181 °C līdz 293 °C un no 293 °C līdz 521 °C, termiskās destrukcijas maksimumu sasniedzot 247 °C. Asparagīnskābei no 212 °C līdz 317 °C, termiskās destrukcijas maksimumu sasniedzot 240 °C un no 317 °C līdz 521 °C (264 °C), glutamīnam no 173 °C līdz 246 °C (188 °C) un no 246 °C līdz 481 °C (304 °C), glutamīnskābei no 186 °C līdz 236 °C (197 °C) un no 236 °C līdz 481 °C (283 °C).

Sharma ar līdzautoriem [73] veica asparagīna, asparagīnskābes, glutamīna un glutamīnskābes termisko degradāciju. Veicot asparagīna pirolīzi no 150 °C līdz 360 °C termiskās destrukcijas produkti bija maleīnskābes imīds un sukcinimīds, ap 230 °C novēroja ūdens un amonjaka izdalīšanos, oglekļa dioksīda veidošanās notika ap 380 °C. Relatīvi zemās temperatūrās vispirms notika dipeptīdu veidošanās, tai sekojošas ūdens molekulas atšķelšanas rezultātā veidojās diketopiperazīni, savukārt maleīnskābes imīds un sukcinimīds bija sekundārie diketopiperazīna degradācijas produkti. Veicot asparagīnskābes termisko pirolīzi, novēroja oglekļa dioksīda, amonjaka, ūdens, maleīnskābes imīda, sukcinimīda un diketopiperazīnu veidošanos. Glutamīnu un glutamīnskābi pirolizējot, novēroja maleimīda un sukcinimīda veidošanos, kā arī 2,6-dihidroksipiridīna, 2-pirolidona klātbūtni.

Kibet ar līdzautoriem [72] arī pētīja glutamīnskābes termisko destrukciju inertā atmosfērā, galvenie termiskās degradācijas produkti bija sukcinimīds, pirols, 2-piridons, acetonitrils, 2-pirolidons, maleīnskābes imīds un ciānūdeņradis, notika dehidratācijas, dekarboksilēšanās un deamidēšanas reakcijas. Kā redzams 1.13. attēlā, amīdu iekšmolekulārās ciklizācijas rezultātā no glutamīnskābes veidojās pirolglutamīnskābe, dekarboksilēšanas reakcijas rezultātā radās 2-pirolidons, tālāk izveidojās pirols. No pirolglutamīnskābes ieguva dipeptīdu, un sekojošai ūdens molekulas atšķelšanai veidojās diketopiperazīns. Tā termiskās degradācijas produkti bija 2-piridons un sukcinimīds. Maleīnskābes imīda veidošanās bija saistīta ar sukcinimīda dehidrogenēšanos.



1.13. att. Glutamīnskābes termiskā degradācija [72].

Jie ar līdzautoriem [71] pētīja aromātisko aminoskābju – fenilalanīna un tirozīna – termisko degradāciju, izmantojot TG-FTIR metodi. Fenilalanīna un tirozīna termisko degradāciju novēroja plašā temperatūras diapazonā, fenilalanīnam no 240 °C līdz 800 °C, termiskās destrukcijas maksimumus sasniedzot 291 °C un 404 °C. Tirozīnam no 300 °C līdz 800 °C, termiskās destrukcijas maksimumus sasniedzot 334 °C un 378 °C. Fenilalanīnam termisko degradāciju var iedalīt divos posmos, pirmajā posmā no 240 °C līdz 317 °C, novēroja oglekļa dioksīda, amonjaka, ūdens un feniletilamīna veidošanos. Otrajā posmā no 317 °C līdz 452 °C, novēroja amonjaka, oglekļa dioksīda un monoksīda, izocianīda, ciānūdeņraža un toluola izdalīšanos. Tirozīnam pirmais termiskās degradācijas posms ir no 300 °C līdz 374 °C, otrais no 347 °C līdz 431 °C. Bez oglekļa dioksīda un monoksīda, ūdens, amonjaka un ciānūdeņraža izdalīšanās, novēroja arī metāna, 4-metilfenola un fenola veidošanos. Termiskās destrukcijas produkti fenilalanīnam un tirozīnam izveidojās dekarboksilēšanās, dekarbonilēšanās, dehidratācijas, deamidēšanās, -C-C- saišu šķelšanās rezultātā.

1.3.6. Lipīdu termiskā degradācija

Atšķirībā no lignocelulozes tipa biomasas, bioenergoresursu izejvielas kā, piemēram, aļģes, rūpnieciskie blakusprodukti (klijas, rauši) un atkritumi (notekūdeņu dūņas) var saturēt lipīdus: parastajā spirodelā (*Spirodela*) lipīdu saturs ir 1,5%, mazajā ūdensziedā (*Lemno minor L*) – 2,5 %, sālsbaseinu aļģēs ~ 5-10 % [76], kokvilnas sēklās [77] un saulespuķu raušos [78] apmēram 17 %, kviešu klijās no 2,5 līdz 4,5 % [1, 79].

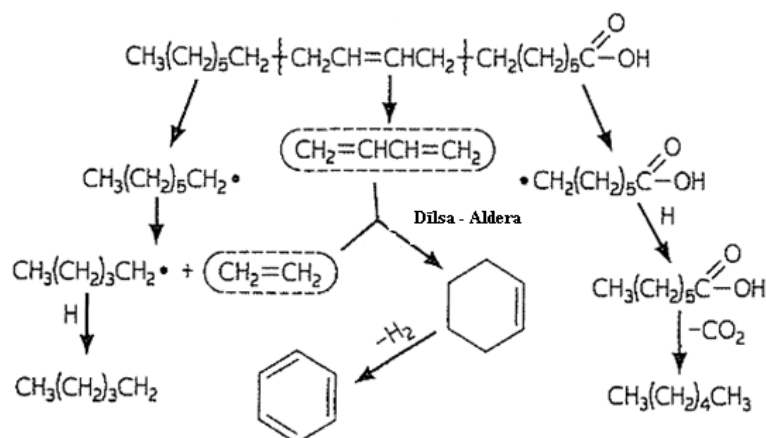
Lipīdi ir glicerīna un taukskābju esteri (triglicerīdi), lipīdu pirolīze ir plaši pētīta ar mērķi iegūt dīzeļa tipa degvielu [80 - 84]. Inertā atmosfērā lipīdu termiskā destrukcija norisinās temperatūras intervālā no 200 °C līdz 600 °C, termiskās destrukcijas maksimumu sasniedz ~ 380 °C.

Lipīdiem masas zudumus novēro divos temperatūras intervālos, temperatūras intervālā no 30 °C līdz 350 °C masas zudums, galvenokārt, ir saistīts ar lipīdu iztvaikošanu. No 350 °C līdz 600 °C notiek termiskā krekinga reakcijas [82], veidojas ogļūdeņraži, organiskās skābes, kā arī ketoni, esteri un akroleīns. Termiskās lipīdu sadalīšanās procesā vispirms norisinās dekarboksilēšanās un dekarbonilēšanās reakcijas, vienlaicīgi, notiek dehidrogenēšanās, izomerizācija, aromātiskā cikla veidošanās un polimerizācija [83]. *Alencar* ar līdzautoriem [85] veica babasū un palmu eļļas pirolīzi 300-500 °C temperatūrā atmosfēras spiedienā, galvenie termiskās degradācijas produkti bija dažādi alkāni, sākot no heksāna līdz oktadekānam, alkēni (no oktēna līdz pentadecēnam), nedaudz arī cikloalkāni un cikloalkēni. Arī *Lima* ar līdzautoriem [81], veicot palmu eļļas pirolīzi, ieguva taukskābes, alkānus un alkēnus.

Hu ar līdzautoriem [86] veica behenskābes pirolīzi 500 °C temperatūrā ar mērķi iegūt dīzeļa tipa degvielu. Autori konstatēja, ka no nekondensējamām gāzēm visvairāk radās oglekļa monoksīds nevis, oglekļa dioksīds. Galvenie termiskās degradācijas produkti bija dažādi alkāni (no tridekāna līdz eikozānam), alkēni (no tridecēna līdz nonadecēnam), palmitīnskābe, stearīnskābe, mazliet arī ketoni, šeit nenovēroja aromātisko ogļūdeņražu veidošanos. *Maher* ar līdzautoriem [87] pētīja stearīnskābes termisko degradāciju inertā atmosfērā, galvenie termiskās degradācijas produkti bija alkāni, it īpaši n-heptadekāns, alkēni, oglekļa dioksīds, minimāli novēroja aromātisko ogļūdeņražu veidošanos. Autori apgalvoja, ka no piesātinātām taukskābēm veidojās daudz mazāk aromātisko ogļūdeņražu nekā no nepiesātinātām taukskābēm.

Schwab ar līdzautoriem [80] veica sojas eļļas un oleīnskābes pirolīzi inertā atmosfērā, termiskās sadalīšanas rezultātā veidojās alkāni, alkēni, alkadiēni, aromātiskie ogļūdeņraži, organiskās skābes.

Kā redzams 1.14. attēlā, aromātisko ogļūdeņražu veidošanās ir saistīta ar alkadiēnu un etilēna Dīlsa-Aldera reakciju un sekojošo dehidrogenēšanu. Alkānu un alkēnu veidošanās ir saistīta ar brīvo radikāļu reakcijām, $-C_{\alpha}-C_{\beta}-$ saites šķelšanos un dekarboksilēšanos.



1.14. Oleīnskābes termiskās destrukcija inertā atmosfērā [80].

1.4. Pirolīzes produktu daudzumu un sastāvu ietekmējošie parametri

Pirolīzes procesa rezultātā iegūst trīs galaproduktus – nekondensējamās gāzes, kondensējamās gāzveida produktus (bioeļļu) un cieto atlikumu (bioogli). Atkarībā no pirolīzes procesa parametriem – pirolīzes temperatūras, temperatūras celšanas ātruma un noturēšanas ilguma izmainās trīs minēto galaproduktu daudzums un sastāvs [88].

1.4.1. Temperatūras celšanas ātruma ietekme uz pirolīzes produktu saturu un sastāvu

Viens no pirolīzes procesa parametriem, kas ietekmē pirolīzes produktu sastāvu un iznākumu, ir temperatūras celšanas ātrums (karsēšanas ātrums). Atkarībā no temperatūras celšanas ātruma, pirolīzi iedala lēnā, vidēji ātrā, ātrā un ļoti ātrā [88].

Ir vispār zināma likumsakarība, ka, straujāk ceļot temperatūru, intensīvāk notiek masas un siltuma pārneses procesi parauga iekšienē, rezultātā palielinās gaistošie savienojumi un samazinās cietā atlikuma daudzums [89].

Pirolīzes produktu sadalījums atkarībā no temperatūras celšanas ātruma [88]

Pirolīze	Karsēšanas ātrums	Produktu sadalījums		
		Gāze	Bioeļļa	Cietais atlikums
Lēnā pirolīze (<i>slow pyrolysis</i>)	0,005-0,5 °C/s	~35 %	~30 %	~35 %
Vidēji ātrā pirolīze (<i>intermediate pyrolysis</i>)	0,5-5 °C/s	~25 %	~50 %	~25 %
Ātrā pirolīze (<i>fast pyrolysis</i>)	5-100 °C/s	~13 %	~70 %	~17 %
Ļoti ātrā pirolīze (<i>flash pyrolysis</i>)	> 100 °C/s	~13 %	~75 %	~12 %

Vairums pētījumu veikti lēnās pirolīzes beigu daļā un vidēji ātrās pirolīzes sākumdaļā no 5 līdz 100 °C/min diapazonā. Izmantojot termogravimetrijas iekārtu, lopbarības kukurūzas termiskās pirolīzēs pētījumos 850 °C temperatūrā, secina, ka, pieaugot karsēšanas ātrumam no 10 līdz 50 °C/min, minimāli pieaug gaistošo savienojumu daudzums no 75,0 līdz 75,5 % [90]. Līdzīgus rezultātus iegūst, pētot lignocelulozes biomasu (egles, priedes un eikalipta koksnes) termisko pirolīzi. Izmantojot karsēšanas ātrumus 5 °C/min, 15 °C/min un 40 °C/min, egles koksnei gaistošo savienojumu daudzums palielinās no 74,0 līdz 75,5 %, priedes koksnei no 64,6 līdz 66,1 % un eikalipta koksnei no 71,5 līdz 74,2 %. Pētot lignocelulozes biomasu kā lazdu riekstu čaulu [91], bambusa koksnes [92], kviešu salmu [93] un *Eremurus spectabili* auga [94] termisko pirolīzi, novēro līdzīgu tendenci, ka, pieaugot karsēšanas ātrumam no 5 līdz 50 °C/min, palielinās gaistošo savienojumu daudzums. Pieaugot karsēšanas ātrumam no 5 līdz 40 °C/min, *Dunaliella tertiolecta* alģēm gaistošo savienojumu daudzums palielinās no 52,3 līdz 66,7 % [95]. Pētot rapšu sēklu termisko pirolīzi 900 °C temperatūrā, izmantojot termogravimetrijas iekārtu, arī konstatē, ka gaistošo savienojumu daudzums palielinās no 75,0 līdz 85,0 %, pieaugot karsēšanas ātrumam no 5 līdz 50 °C/min [96].

Maz ir pētījumu par karsēšanas ātruma ietekmi uz gaistošo savienojumu daudzumu un cieto atlikumu vidēji ātrās pirolīzes beigu daļā no 150 līdz 300 °C/min un ātrajā pirolīzē. Izmantojot karsēšanas ātrumus 1 °C/s, 10 °C/s un 100 °C/s celulozes un lignīna termiskajā pirolīzē, novēro, ka, pieaugot karsēšanas ātrumam, celulozei gaistošie savienojumi pieaug no 96 līdz 99 %, savukārt lignīnam palielinās no 56 līdz 60 % [97]. Arī *Iwasaki* ar līdzautoriem [98] pētot bioogles iegūšanu termiskās pirolīzes procesā, izmantojot 10 °C/min un 1000 °C/s, secināja, ka, pieaugot karsēšanas ātrumam, strauji samazinājās bioogles iznākums un mainās tās struktūra.

Ir pētījumi, no kuriem jāsecina, ka šaurā temperatūras celšanas ātruma diapazonā var parādīties arī no minētajām vispārīgajām likumsakarībām atšķirīgas tendences, izmantojot O-acetil-4-O-metilglikuronoksilānu vai ksilānu kā hemicelulozes modeli, vairākos pētījumos secināts, ka, palielinot karsēšanas ātrumu no 3 līdz 80 °C/min, cietais atlikums palielinās no 10,1 līdz 24,5 % [22, 44, 99]. Savukārt celulozei, palielinot karsēšanas ātrumu no 5 līdz 60 °C/min, cietais atlikums samazinās no 10,1 līdz 7,5% [23, 44]. Līdzīgi kā celulozei arī Kraft lignīnam, palielinoties karsēšanas ātrumam no 5 līdz 40 °C/min, cietā atlikuma daudzums samazinās no 46,2 līdz 43,8 % [99], koksnes lignīnam arī cietā atlikuma daudzums samazinās no 38,5 līdz 36,3 %, palielinoties karsēšanas ātruma no 20 līdz 40 °C/min [29]. Celulozei strauju termisko destruktiju novēro šaurā temperatūras intervālā no 300 °C līdz 390 °C, taču celulozes fizikāli – ķīmiskās īpašības izmainās jau pirms termiskās sadalīšanās. Temperatūras intervālā no 150 °C līdz 300 °C veidojas aktīvā jeb anhidroceluloze, notiek iekšmolekulārās un starpmolekulārās dehidratācijas reakcijas. It īpaši iekšmolekulāro dehidratācijas reakciju rezultātā celulozes polimērā veidojas dubultsaites (-C=C-), kas stabilizē celulozi, samazinot gaistošo savienojumu veidošanos termiskās destruktijas procesā. Karsēšanas ātrumam vislielākā nozīme ir aktīvās celulozes struktūru veidošanā, lēni ceļot temperatūru, celulozei vairāk veidosies dubultsaites, līdz ar to būs lielāks cietais atlikums. Strauji ceļot temperatūru, depolimerizācijas reakcijas norisināsies daudz straujāk, līdz ar to gaistošo savienojumu daudzums palielinās [23, 24, 44, 99]. Līdzīgi kā celulozes arī lignīna fizikāli – ķīmiskās īpašības izmainās pirms tā termiskās sadalīšanās, temperatūras intervālā no 170 °C līdz 180 °C novēro lignīna kušanu un vienlaicīgi, noris kondensācijas reakcijas, kas veicina cietā atlikuma veidošanos. Strauji ceļot temperatūru, lignīnā esošo saišu C_α-O-4, C_β-O-4 un C_α-C_β šķelšanās noris daudz straujāk, līdz ar to cietā atlikuma daudzums samazinās [29, 99]. Hemicelulozei, atšķirībā no celulozes un lignīna, cietais atlikums, galvenokārt, veidojas termiskās sadalīšanās rezultātā. Straujāk ceļot temperatūru, intensīvi notiek iekšmolekulārās un starpmolekulārās pārgrupēšanās reakcijas, kuru rezultātā veidojas bioogle [24, 44].

Līdzīgu efektu kā hemicelulozei, novēro arī lipīdus un proteīnus saturošām izejvielām, izmantojot karsēšanas ātrumus 5 °C/min, 10 °C/min un 15 °C/min, linsēklām cietā atlikuma daudzums pirolīzes procesā pieaug no 3,1 līdz 15,4 %, abesīnijas gizotijas sēklām no 3,3 līdz 12,7 %, mahua sēklām no 2,3 līdz 5,0% un karanja sēklām no 0,78 līdz 11,98% [100]. *Nannochloropsis gaditana* aļģēm cietais atlikums palielinās no 5,9 līdz 10,9 %, palielinoties karsēšanas ātrumam no 5 līdz 40 °C/min [99].

Arī izejvielām ar augstu pelnu saturu novēro līdzīgu tendenci, ka šaurs temperatūras celšanas ātruma diapazons neveicina gaistošo savienojumu veidošanos. Pētot *Spirulina platensis* un *Chlorilla protothecoides* aļģu termisko pirolīzi, novēro, ka gaistošo savienojumu daudzums paliek nemainīgs,

pieaugot karsēšanas ātrumam no 15 līdz 80 °C/min [101]. Arī *Kan* ar līdzautoriem [102] pētīja temperatūras celšanas ātruma ietekmi dūņu pirolīzē, pelnu saturs dūņās 34 %, un konstatēja, ka, karsēšanas ātrumam pieaugot no 10 līdz 100 °C/min, cietais atlikums palika nemainīgs, apmēram 37,5 %.

Arī rezultāti, kas iegūti pētot karsēšanas ātruma ietekmi uz gaistošo savienojumu daudzumu un cieto atlikumu no bambusa pirolīzes 700 °C, izmantojot termogravimetrijas iekārtu vai verdošā slāņa reaktoru, atšķiras. Izmantojot termogravimetrijas iekārtu, cietā atlikuma daudzums no bambusa pirolīzes minimāli izmainās, pieaugot karsēšanas ātrumam no 5 līdz 30 °C/min, cietais atlikums palielinās no 21,3 līdz 22,6 %. Savukārt verdošā slāņa reaktorā, bambusa cietais atlikums strauji samazinās no 31,1 līdz 22,5 % [103]. Veicot rīsu sēnalu pirolīzi 500 °C verdošā slāņa reaktorā, izmantojot dažādus karsēšanas ātrumus, konstatē, ka cietais atlikums strauji samazinās no 42,5 līdz 36,0 %, pieaugot karsēšanas ātrumam no 20 līdz 60 °C/min [104]. Izmantojot ablatīvā tipa reaktoru, secina, ka karsēšanas ātruma ietekme uz gaistošo savienojumu daudzumu ir atkarīga arī no temperatūras, kurā notiek pirolīzes process. Pētot karsēšanas ātruma ietekmi uz cietā atlikuma daudzuma no priežu koksnes pirolīzes 300 °C, 420 °C, 600 °C un 720 °C, konstatē, ka 300 °C temperatūrā cietā atlikuma daudzums palielinās no 53,8 līdz 60,8 %, izmantojot 5 °C/min, 20 °C/min, 40 °C/min un 80 °C/min. Savukārt 420 °C, 600 °C un 720 °C temperatūrās, cietais atlikums samazinās, pieaugot karsēšanas ātrumam [105].

No pētījumiem var secināt, ka šaurā temperatūras celšanas ātruma diapazonā var būt arī citas likumsakarības nekā plašā temperatūras celšanas ātruma diapazonā. Izmantojot šauru temperatūras celšanas ātruma diapazonu pirolīzes procesos, būtiska loma ir izejvielas ķīmiskajam komponentsastāvam, pirolīzes temperatūrai un pirolīzes iekārtai.

Literatūrā ir maz pētījumu par karsēšanas ātruma ietekmi uz pirolīzes produktu sastāvu. Ir pētītas nekondensējamo gāzu sastāva izmaiņas atkarībā no karsēšanas ātruma, mazāk kondensējamo gāzveida produktu sastāvs.

Izmantojot karsēšanas ātrumus 10 °C/min, 40 °C/min, 70 °C/min un 100 °C/min dūņu termiskajā pirolīzē, noskaidrots, ka, pieaugot karsēšanas ātrumam, palielinās nekondensējamo gāzu, it īpaši oglekļa dioksīda un monoksīda daudzums. Arī gāzu sastāvs izmainās atkarībā no karsēšanas ātruma, izmantojot 10 °C/min un 40 °C/min, nenovēro ūdeņraža, etāna un etēna izdalīšanos [102]. Veicot priedes koksnes pirolīzi ablatīvā tipa reaktorā, izmantojot karsēšanas ātrumus 5 °C/min, 20 °C/min, 40 °C/min un 80 °C/min 720 °C temperatūrās, novēro līdzīgu tendenci, ka nekondensējamo gāzu sastāvs un daudzums izmainās atkarībā no karsēšanas ātruma. Oglekļa dioksīda un monoksīda daudzumi palielinās, pieaugot karsēšanas ātrumam. Izmantojot zemas karsēšanas ātrumus nenovēro propāna, propēna, butāna un butēna izdalīšanos [105].

Līdzīgu tendenci novēro arī sēņu augļķermeņu [106] un kūdras [107] pirolīzē, oglekļa dioksīda un monoksīda daudzums palielinās, pieaugot karsēšanas ātrumam no 10 līdz 30 °C/min. Savukārt dūņu termiskajā pirolīzē, izmantojot karsēšanas ātrumus 10 °C/min un 100 °C/min, izmainās kondensējamo gāzveida produktu sastāvs. Sviestskābes, 3-metilbutānskābes, acetamīda un fenolu saturs palielinās, bet slāpekli saturošo ciklisko savienojumu iznākumi samazinās, pieaugot karsēšanas ātrumam [102]. Kviešu salmu termiskajā pirolīzē, izmantojot karsēšanas ātrumus 10 °C/min un 100 °C/min, novēro etiķskābes daudzuma samazināšanos, dažādu fenolu satura palielināšanos, savukārt ketonu, furfurilspirta un anhidrocukuru saturs paliek nemainīgi [93].

Analizējot nekondensējamo gāzu daudzumu no bambusa termiskās pirolīzes 700 °C atkarībā no karsēšanas ātruma, konstatēts, ka, pieaugot karsēšanas ātrumam no 5 līdz 30 °C/min, metāna un oglekļa monoksīda daudzumi palielinās, oglekļa dioksīda daudzums samazinās, bet ūdeņraža daudzumu neietekmē šie karsēšanas ātrumi. Analizējot, bioeļļas sastāvu atkarībā no karsēšanas ātruma, konstatē, ka mainās kondensējamo gāzveida produktu sastāvs. Pieaugot karsēšanas ātrumam no 5 līdz 30 °C/min, ūdens un etiķskābes saturs samazinās, savukārt fenolu iznākums palielinās [103].

1.4.2. Temperatūras ietekme uz pirolīzes produktu sadalījumu un sastāvu

Temperatūrai ir milzīga ietekme uz pirolīzes produktu sadalījumu un sastāvu: zemas temperatūras ≤ 400 °C veicina cietā atlikuma veidošanos, ~ 600 °C visvairāk rodas kondensējamie gaistošie savienojumi, bet augstas temperatūras ≥ 700 °C veicina nekondensējamo gāzu veidošanos [77, 108].

Temperatūras ietekme uz pirolīzes produktu sadalījumu un sastāvu ir plaši pētīta ātrajā pirolīzē, literatūrā daudz mazāk informācijas ir par temperatūras ietekmi uz pirolīzes produktu sadalījumu un sastāvu vidēji ātrajā pirolīzē.

Analizējot nekondensējamo gāzu, bioeļļas un bioogles iznākumu no Kraft lignīna ātrajā pirolīzē atkarībā no temperatūras, konstatē, ka, pieaugot temperatūrai no 475 °C līdz 825 °C, bioogles saturs samazinās no ~ 53 līdz 36 %, nekondensējamo gāzu daudzums palielinās no ~ 14 līdz 28 %. Savukārt bioeļļas iznākums palielinās no ~ 33 līdz 43 % temperatūras intervālā no 475 °C līdz 650 °C, pēc tam, pieaugot temperatūrai, samazinās līdz ~ 36 %. Gvajakola un siringola atvasinājumu iznākumi samazinās, bet fenolu, kateholu un krezolu atvasinājumu saturs palielinās, pieaugot pirolīzes temperatūrai [29]. Līdzīgu tendenci novēro arī lignīnam no bambusa ātrajā pirolīzē, ka, pieaugot temperatūrai no 400 °C līdz 800 °C, nekondensējamo gāzu daudzums palielinās no 6,16 līdz 20,34 %, maksimālo bioeļļas iznākumu sasniedz 500 °C (57,07 %), savukārt 800 °C temperatūrā bioeļļas saturs ir 53,26 %. Bioogles saturs samazinās, 800 °C temperatūrā tas ir 26,64 % [109].

Veicot Kraft lignīna lēno un ļoti ātro pirolīzi dažādās temperatūrās, konstatē, ka lēnajā pirolīzē, pieaugot temperatūrai no 325 °C līdz 525 °C, cietā atlikuma daudzums samazinās no 74,9 līdz 52,2 %, nekondensējamo gāzu daudzums palielinās no 11,7 līdz 24,7 %, bioeļļas saturs arī palielinās no 13,4 līdz 23,1 %. Ļoti ātrajā pirolīzē novēro līdzīgu tendenci, cietā atlikuma daudzums samazinās no 71,2 līdz 34,8 %, bioeļļas palielinās no 17,8 līdz 46,3 % un nekondensējamās gāzes no 11,0 līdz 18,9 % [110]. Pētot sārma lignīna, gaistošo savienojumu sastāvu atkarībā no pirolīzes temperatūras, konstatē, ka gvajakola atvasinājumu saturs vispirms palielinās no 400 °C līdz 500 °C, tad samazinās. Līdzīgu tendenci novēro arī siringola atvasinājumiem, savukārt fenolu un kateholu atvasinājumu saturs palielinās, pieaugot pirolīzes temperatūrai no 400 °C līdz 700 °C [66]. Līdzīgu tendenci novēro arī rīsu salmu lignīnam, gvajakola un siringola atvasinājumu saturs vispirms līdz 650 °C palielinās, tad samazinās. Savukārt fenola un aromātisko ogļūdeņražu saturs palielinās, pieaugot pirolīzes temperatūrai no 550 °C līdz 900 °C. Kļavu koksnes lignīnam fenola, siringola un gvajakola atvasinājumu iznākumi samazinās, pieaugot pirolīzes temperatūrai no 550 °C līdz 900 °C [68], arī citā darbā par kļavas koksnes lignīna termisko pirolīzi dažādās temperatūrās novēro līdzīgu tendenci [63].

Analizējot nekondensējamo gāzu, bioeļļas un bioogles saturu no hemicelulozes modeļa ksilāna ātrajā pirolīzē atkarībā no temperatūras, konstatēts, ka, pieaugot temperatūrai no 425 °C līdz 690 °C, bioogles iznākums samazinās no ~ 28 līdz 22 %, nekondensējamo gāzu daudzums palielinās no ~ 31 līdz 42 %. Savukārt bioeļļas iznākums palielinās no ~ 41 līdz 44 % temperatūras intervālā no 425 °C līdz 475 °C, pēc tam, pieaugot temperatūrai, samazinās līdz ~ 36 %. Etiķskābes un ksilozāna saturs samazinās, bet metanola, acetona un furfurola iznākumi palielinās, pieaugot pirolīzes temperatūrai no 425 °C līdz 690 °C. Pētot nekondensējamo, gāzu sastāvu atkarībā no pirolīzes temperatūras, konstatē, ka oglekļa monoksīda, ūdeņraža un metāna daudzumi palielinās savukārt oglekļa dioksīda daudzums nemainās [22]. Līdzīgu tendenci novēro analizējot nekondensējamo gāzu, bioeļļas un bioogles saturu no O-acetil-4-O-metilglikuronoksilāna ātrajā pirolīzē dažādās temperatūrās. Pieaugot temperatūrai no 400 °C līdz 700 °C, bioogles iznākums samazinās no ~ 29 līdz 22 %, nekondensējamo gāzu daudzums palielinās no ~ 31 līdz 43 %, maksimālo bioeļļas iznākumu novēro 475 °C (45 %) [44]. Pētot hemicelulozes, no kviešu salmiem gaistošo savienojumu sastāvu atkarībā no pirolīzes temperatūras, konstatē, ka etiķskābes iznākums samazinās savukārt acetona, furfurola saturs palielinās, pieaugot pirolīzes temperatūrai no 250 °C līdz 700 °C [4].

Celulozes ātrajā pirolīzē atkarībā no temperatūras, novēro, ka cietais atlikums strauji samazinās no ~ 48 līdz 5 %, pieaugot temperatūrai no 400 °C līdz 750 °C. Maksimālo bioeļļas iznākumu novēro 575 °C (72 %). Pētot, gaistošo savienojumu sastāvu atkarībā no pirolīzes temperatūras, konstatē, ka furfurola, 5-hidroksimetilfurfurola, acetona, hidroksiactaldehīda un

hidroksiacetona saturs palielinās, savukārt levoglīkozāna un citu anhidrocukuru saturs samazinās, pieaugot pirolīzes temperatūrai [44]. Veicot kukurūzas cietei ātro pirolīzi dažādās temperatūrās, konstatē, ka bioogles iznākums samazinās no ~ 28 līdz 22 %, pieaugot temperatūrai no 360 °C līdz 420 °C, maksimālo levoglīkozāna iznākumu sasniedz 390 °C (~ 16 %) un tad samazinās līdz ~13 % [60].

Veicot rapšu salmu un rapšu raušu ātro pirolīzi dažādās temperatūrās, konstatē, ka bioogles iznākums rapšu salmiem samazinās no ~ 34,48 līdz 19,67 %, rapšu raušiem no ~ 34,16 līdz 22,28 %, pieaugot temperatūrai no 400 °C līdz 800 °C. Maksimālo bioeļļas iznākumu rapšu salmiem novēro 500 °C (30,73 %), rapšu raušiem arī 500 °C (46,89 %), savukārt nekondensējamo gāzu daudzums rapšu salmiem palielinās no ~ 35,36 līdz 52,69 %, rapšu raušiem no 19,88 līdz 39,70 % [111]. Arī citā autoru darbā [112] rapšu raušiem, veicot ātro pirolīzi dažādās temperatūrās, novēro līdzīgu tendenci, ka maksimālo bioeļļas un ūdens iznākumu iegūst 500 °C. Bioogles iznākums samazinās no ~ 38,4 līdz 30,1 % un nekondensējamo gāzu daudzums palielinās no ~ 7,7 līdz 14,1 %, pieaugot temperatūrai no 400 °C līdz 900 °C. Pētot iegūtās bioeļļas elementsastāvu atkarībā no temperatūras, konstatēts, ka oglekļa, ūdenraža, slāpekļa un sēra saturs palielinās, savukārt skābekļa saturs samazinās, pieaugot temperatūrai no 400 °C līdz 500 °C.

Pētot biomasu kā kokvilnas sēklu [77], lakricu (*Glycyrrhiza glabra L.*) [113], tabakas atlikumu [114] un kāršrožu kātu [115] termisko pirolīzi novēro līdzīgu tendenci, ka, pieaugot pirolīzes temperatūrai, samazinās cietā atlikuma daudzums, palielinās nekondensējamo gāzu daudzums. Maksimālo bioeļļas iznākumu kokvilnas sēklām novēro 500 °C, lakricai 550 °C, tabakas atlikumam 300 °C un kāršrožu katiem 500 °C.

Veicot debeszilās vēršmēlītes (*Anchusa azurea*) vidēji ātro pirolīzi dažādās temperatūrās, novēro, ka bioogles iznākums samazinās no ~ 44,9 līdz 35,9 % un nekondensējamo gāzu daudzums palielinās no ~ 25,2 līdz 33,2 %, pieaugot temperatūrai no 350 °C līdz 550 °C. Maksimālo bioeļļas iznākumu novēro 450 °C (37,5 %). Pētot iegūtās bioeļļas elementsastāvu, konstatē, ka oglekļa un ūdenraža saturs samazinās, savukārt skābekļa saturs palielinās, pieaugot temperatūrai no 350 °C līdz 550 °C [116].

Pētot temperatūras un karsēšanas ātruma ietekmi uz saulespuķu sēklu pirolīzes produktu sastāvu un iznākumu, konstatē, ka, ceļot temperatūru ar 100 °C/min, maksimālo bioeļļas iznākumu novēro 600 °C (52,5 %), bioogles iznākums samazinās no ~ 27 līdz 15 % un nekondensējamo gāzu daudzums palielinās no ~ 26 līdz 30 %, pieaugot temperatūrai no 400 °C līdz 700 °C. Savukārt, ceļot temperatūru ar 300 °C/min, novēro līdzīgu tendenci, maksimālo bioeļļas saturu sasniedz arī 600 °C (53 %) [117].

Līdzīgi kā citu autoru darbos, veicot zemesriekstu čaulu, priedes skuju, alģu un kukurūzas ātro pirolīzi dažādās temperatūras, novēro, ka bioogles iznākums samazinās un nekondensējamo gāzu daudzums palielinās, pieaugot temperatūrai no 300 °C līdz 900 °C. Maksimālo bioeļļas iznākumu zemesriekstu čaulām, priedes skujām un alģēm novēro 500 °C, savukārt kukurūzai 400 °C. Atšķirībā no citu autoru darbiem, ir plaši analizēts nekondensējamo gāzu un kondensējamo gāzveida produktu sastāvs un daudzums atkarībā no temperatūras. Bioeļļas sastāvā neatkarīgi no izejvielas 300 °C temperatūrā dominē organiskās skābes, spirti, aldehīdi, ketoni un fenoli, pieaugot temperatūrai, visām izejvielām izmainās bioeļļas sastāvs, veidojas policikliskie aromātiskie ogļūdeņraži, dažādi benzola atvasinājumi, ogļūdeņraži, samazinās skābekli saturošie savienojumi. Visām izejvielām novēro līdzīgu tendenci saistībā ar nekondensējamo gāzu sastāva izmaiņām atkarībā no temperatūras, ūdeņraža, metāna un oglekļa monoksīda daudzums palielinās, pieaugot temperatūrai no 300 °C līdz 900 °C [118].

1.5. Katalītiskā pirolīze

Kā jau iepriekš minējām, viens no pirolīzes produktiem ir bioeļļa, tā var saturēt vairāk nekā 300 atšķirīgus savienojumus. Augstais skābekļa (35 – 40 %) un ūdens (15 – 25 %) saturs bioeļļā samazina iespēju to izmantot kā biodegvielu, neveicot papildus apstrādi. Atšķirībā no jēlnaftas kas, galvenokārt, sastāv no ogļūdeņražu maisījuma, bioeļļas dominējošās komponentes ir organiskās skābes, ketoni, aldehīdi, anhidrocukuri, spirti, esteri, furāni un fenoli, līdz ar to bioeļļai ir zema pH vērtība (2 - 4), siltumspēja (16-19 MJ/kg), tā ir nestabila, korozīva un viskoza (1.3. tabula) [119, 120].

Viens no veidiem, kā uzlabot bioeļļas sastāvu, ir katalītiskā pirolīze ar katalizatoru biomasā. Lai novērotu katalītisko efektu zinātniskos pētījumos parasti izmanto katalizatoru daudzumu, kas pēc masas ir līdzīgs [121, 122, 123] vai pat pārsniedz biomasas daudzumu [124].

Skābekli saturošu savienojumu deoksigenēšanās katalītiskajā pirolīzes procesā, galvenokārt, ir saistīta ar dekarbonilēšanās, dekarboksilēšanās un dehidratācijas reakcijām, skābeklis tiek aizvadīts oglekļa dioksīda, oglekļa monoksīda un ūdens veidā [16, 119, 120, 125]. Katalītiskās pirolīzes pētījumos izmantoto katalizatoru klāsts ir plašs, sākot no sārmiem un sāļiem un beidzot ar ceolītiem un sarežģītas uzbūves nanomateriāliem. Ceolīti un to modifikācijas ir visplašāk izmantotie katalizatori biomasas konversijai biodegvielās, sākot jau no 1980. gada literatūrā atrodami pētījumi par ogļhidrātu pārvēršanu alkēnos jeb olefīnos un aromātiskajos ogļūdeņražos ceolītu klātbūtnē. Arī sārmezemju metālu oksīdu izmantošana biomasu pirolīzē ir plaši pētīta to zemo iegūšanas izmaksu dēļ. Pēdējos gados pastiprinātu interesi ir piesaistījuši nanopulveri. Platīna grupas katalizatori ir plaši pētīti hidrodeoksigenēšanas reakcijās, bet salīdzinoši maz ir apskatītas to izmantošanas iespējas biomasu katalītiskajā pirolīzē [16, 125].

Jēlnaftas un bioeļļas salīdzinājums [119, 120]

	Bioeļļa no lignocelulozes biomasām	Jēlnafta
Ūdens saturs, %	15 - 30	0,1
pH	2,8 - 3,8	-
Blīvums, kg/L	1,05 - 1,25	0,86
Viskozitāte 50 °C, cP	40 - 100	180
Siltumspēja, MJ/kg	16 - 19	44
C, %	55 - 65	83 - 86
O, %	28 - 40	< 1
H, %	5 - 7	11 - 14
S, %	< 0,05	< 4
N, %	< 0,4	< 1
Pelnu saturs, %	< 0,2	0,1

1.5.1. Sārmzemju metālu oksīdi, hidroksīdi un sāļi

Lignocelulozes biomasas pirolīze CaO klātbūtnē ir plaši pētīta ar mērķi iegūt augstas kvalitātes deggāzi. Neskatoties uz plašo pētījumu klāstu, autoriem ir dažādi viedokļi par CaO spēju samazināt skābekli saturošos savienojumus un veicināt ogļūdeņražu veidošanos.

Chen ar līdzautoriem [126] veica koksnes skaidu ļoti ātro pirolīzi CaO klātbūtnē 700 °C ar mērķi iegūt augstas kvalitātes deggāzi. Pētot nekondensējamo gāzu sastāvu, autori novēroja, ka CaO klātbūtne veicināja ūdeņraža un metāna veidošanos, ar biomasas un katalizatora attiecību 1:1, ieguva deggāzi ar siltumspēju 16 MJ/Nm³. Pētot kondensējamo gaistošo savienojumu sastāvu, autori novēroja, ka CaO samazināja organisko skābju, aldehīdu, ketonu, fenolu, kā arī aromātisko ogļūdeņražu veidošanos. *Hlavsová* ar līdzautoriem [127], veicot notekūdeņu dūņu lēno pirolīzi CaO klātbūtnē 750 °C temperatūrā ar notekūdeņu dūņu un katalizatora attiecību 9:1, novēroja, ka CaO veicināja ūdeņraža un metāna veidošanos, savukārt samazināja oglekļa dioksīda, kā arī etāna un propāna iznākumus. Pirolīzes procesā CaO ietekmē notekūdeņu dūņu bioeļļas iznākums pieauga no 35 līdz 37 %.

Arī, veicot dažādu augu atlikumu (*herb residue*) vidēji ātro pirolīzi ar CaO, novēroja, ka CaO veicināja metāna un ūdeņraža izdalīšanos, savukārt intensīvi samazināja oglekļa dioksīda iznākumu [128]. *Guo* ar līdzautoriem [129] arī novēroja CaO un kalcinēta dolomīta spēju veicināt oglekļa monoksīda un ūdeņraža veidošanos darvas termiskajā krekingā inertos apstākļos. Spēju samazināt organisko skābju, fenolu un aromātisko ogļūdeņražu veidošanos novēroja arī *Han* ar līdzautoriem [130] veicot kviešu salmu vidēji ātro pirolīzi CaO klātbūtnē. Veicot kukurūzas pirolīzi ar CaO, novēroja, ka CaO veicināja metāna veidošanos, savukārt samazināja organisko skābju, fenolu, aldehīdu un ketonu veidošanos [121]. Savukārt, *Veses* ar līdzautoriem [131], veicot koksnes pirolīzi CaO klātbūtnē 450 °C temperatūrā ar koksnes un katalizatora attiecību 3:1, novēroja ketonu un policiklisko aromātisko ogļūdeņražu iznākumu pieaugumu. Pirolīzes procesā CaO klātbūtnē koksnes bioeļļas iznākums pieauga no 48 līdz 50 %, bioogles saturs no 25 līdz 27 %, savukārt nekondensējamo gāzu daudzums samazinājās no 27 līdz 23 %.

Atšķirībā no citu autoru darbiem, *Zhang* ar līdzautoriem [132], pētot CaO un Fe(III)/CaO aktivitāti koksnes ļoti ātrajā pirolīzē 800 °C temperatūrā, secināja, ka CaO un Fe(III)/CaO klātbūtnē veicināja alifātisko un aromātisko ogļūdeņražu veidošanos, samazināja organisko skābju un fenolu saturu. Atšķirībā no Fe(III)/CaO, CaO veicināja aldehīdu un ketonu veidošanos. Arī *Vichanphund* ar līdzautoriem [122] pētot CaO, Ni/CaO un Fe/CaO aktivitāti tapiokas auga spiedpalieku ļoti ātrajā pirolīzē, konstatēja, ka visi katalizatori veicināja alifātisko un aromātisko ogļūdeņražu veidošanos un samazināja fenolu un organisko skābju saturu. Atšķirībā no Fe/CaO un Ni/CaO, CaO veicināja ketonu un aldehīdu veidošanos. *Zhu* ar līdzautoriem [133] veica celulozes pirolīzi CaO un MgO klātbūtnē un novēroja, ka abi katalizatori neietekmēja furānu un pirānu veidošanos, taču samazināja anhidrocukuru veidošanos. CaO klātbūtnē novēroja intensīvu aldehīdu un ketonu daudzumu pieaugumu. *Mahadevan* ar līdzautoriem [123] pētīja CaO, MgO un ZSM-5 (*Zeolite Socony Mobil-5*) spēju samazināt skābekli saturošu savienojumu veidošanos un palielināt ogļūdeņražu saturu bioeļļā, CaO klātbūtnē novēroja intensīvu ketonu izdalīšanos. Visi katalizatori samazināja anhidrocukuru un fenolu veidošanos. Pēc savas ietekmes uz ogļūdeņražu veidošanos pētītos katalizatorus var izvietot sekojošā rindā: ZSM-5 > CaO > MgO. Autori konstatēja, ka MgO minimāli ietekmēja priežu skaidu pirolīzes produktu iznākumu. Pirolīzes procesā CaO ietekmē priežu skaidu bioeļļas iznākums samazinājās no 52 līdz 40 % un bioogles saturs pieauga no 20 līdz 25 %. ZSM-5 klātbūtnē bioeļļas iznākums samazinājās līdz 35 %, toties nekondensējamo gāzu daudzums pieauga no 28 līdz 45 %.

Case ar līdzautoriem [134] pētīja CaO un CaC₂O₄ aktivitāti hemicelulozes, celulozes un Kraft lignīna pirolīzē. Nekatalītiskajā Kraft lignīna pirolīzē dominējošie produkti bija fenols, krezols un katehols, CaC₂O₄ ietekmē pieauga fenolu un krezolu veidošanās, savukārt strauji samazinājās katehola iznākums. CaO klātbūtnē samazinājās fenolu, kateholu veidošanās, pieauga krezola

iznākums, atšķirībā no CaC_2O_4 , novēroja arī intensīvu policiklisko aromātisko ogļūdeņražu veidošanos. Nekatalītiskajā celulozes un hemicelulozes pirolīzē dominējošais produkts bija anhidrocukuri, abi katalizatori samazināja anhidrocukuru veidošanos un palielināja ciklopentēnonu iznākumu. *Lin* ar līdzautoriem [135] pētīja CaO spēju samazināt skābekli saturošo savienojumu veidošanos priežu skaidu pirolīzē. Autori secināja, ka ar biomasas un katalizatora attiecību 1:5, skābekļa saturs bioeļļā samazinājās par 21 %, CaO klātbūtnē samazinājās levoglīkozāna, skudrskābes, etiķskābes veidošanās, bet pieauga furfurola daudzums.

Kopumā var secināt, ka pirolīzes procesā CaO veicina ūdeņraža un metāna izdalīšanos, samazina organisko skābju un oglekļa dioksīda daudzumus. Taču autoru darbos nav vienprātības par CaO spēju veicināt monociklisko aromātisko ogļūdeņražu veidošanos pirolīzes procesā.

Daudz mazāk pētījumu ir par MgO izmantošanu pirolīzē un, atšķirībā no CaO , zinātniskajos pētījumos ir vienprātība, ka MgO nepiemīt spēja veicināt monociklisko aromātisko ogļūdeņražu veidošanos, taču tas spēj samazināt organisko skābju veidošanos. *Vinu* ar līdzautoriem [136] pētīja ceolītu, MgO , ZrO_2 , TiO_2 aktivitāti mikroaļģu ļoti ātrajā pirolīzē $400\text{ }^\circ\text{C}$, atšķirībā no visiem katalizatoriem, MgO klātbūtnē intensīvi samazinājās organisko skābju veidošanās, taču pieauga karbonilgrupu saturošo savienojumu daudzumi. Kā arī MgO ietekmē nenovēroja monociklisko un policiklisko aromātisko ogļūdeņražu, cikloalkānu un cikloalkēnu intensīvu veidošanos. Savukārt *Ruan* ar līdzautoriem [137] pētīja lignīna un zema blīvuma polietilēna *co*-pirolīzi $500\text{ }^\circ\text{C}$ ceolīta un MgO klātbūtnē un secināja, ka ceolīti pastiprināja aromātisko ogļūdeņražu veidošanos, bet MgO veicināja fenolu alkilēšanos. Izmantojot ceolītus un MgO lignīna pirolīzē, *Park* ar līdzautoriem [138] secināja, ka MgO klātbūtnē intensīvi samazinājās oligomēru veidošanās, pieauga fenolu un policiklisko ogļūdeņražu iznākumi. Atšķirībā no ceolītiem MgO ietekmē nenovēroja monociklisko aromātisko ogļūdeņražu veidošanos. *Pūtūn* [139] pētīja MgO ietekmi kokvilnas sēklu pirolīzē $550\text{ }^\circ\text{C}$ un secināja, ka MgO piemīt deoksigenēšanas spēja, skābekļa saturs bioeļļā samazinājās no 9,56 līdz 4,90 %.

Ir plašs datu klāsts par Ca(OH)_2 spēju pirolīzes procesā samazināt skābekli saturošu savienojumu, it īpaši karbonskābju, veidošanos, taču nav skaidra tā ietekme uz ogļūdeņražu veidošanos.

Auta ar līdzautoriem [140] pētīja MgO , K_2CO_3 un Ca(OH)_2 aktivitāti palmu augļu spiedpalieku pirolīzē $600\text{ }^\circ\text{C}$ un secināja, ka visi katalizatori veicināja nekondensējamo gāzu veidošanos un samazināja kondensējamo gāzveida savienojumu rašanos. Ca(OH)_2 visvairāk samazināja organisko skābju daudzumu. Savukārt, *Aysu* ar līdzautoriem [116] pētīja Ca(OH)_2 , Na_2CO_3 , ZnCl_2 , Al_2O_3 ietekmi uz vidēji ātrās pirolīzes produktiem, autori konstatēja, ka Ca(OH)_2 samazināja gaistošo savienojumu veidošanos un veicināja cietā atlikuma rašanos lignocelulozes

(debeszilā vēršmele) pirolīzes procesā 350 °C, 450 °C un 550 °C temperatūrās. Taču $\text{Ca}(\text{OH})_2$ piemīt deoksigenēšanās spēja, tā ietekmē skābekļa saturs bioeļļā samazinājās no 45,6 līdz 39,4 % (350 °C), no 45,7 līdz 33,0 % (550 °C). Savukārt pretēju tendenci novēroja Wang ar līdzautoriem [141] veicot priežu skaidu vidēji ātro pirolīzi K_2CO_3 un $\text{Ca}(\text{OH})_2$ klātbūtnē 700 °C. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ klātbūtne veicināja kondensējamo gaistošo savienojumu veidošanos, abi katalizatori samazināja organisko skābju, aldehīdu, anhidrocukuru, furāna, gvajakola veidošanos, savukārt veicināja ketonu, fenolu un alifātisko ogļūdeņražu daudzumu palielināšanos. Pirolīzes procesā $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ietekmē priežu skaidu bioeļļas iznākums pieauga no 57 līdz 60 %, bioogles saturs samazinājās no 19,6 līdz 16,3 % un nekondensējamo gāzu daudzums minimāli pieauga no 23,4 līdz 23,7 %. Izmantojot K_2CO_3 , priežu skaidu bioeļļas iznākums samazinājās līdz 49,1 %, bioogles saturs pieauga līdz 22,9 %, nekondensējamo gāzu daudzums pieauga līdz 28 %.

Patwardhan ar līdzautoriem [142] pētīja CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ un CaHPO_4 aktivitāti celulozes ļoti ātrajā pirolīzē 500 °C. Visi katalizatori samazināja levoglīkozāna, bet palielināja skudrskābes un acetola veidošanos. Visvairāk furfurola un 5-hidroksimetilfurfurola veidojās CaCl_2 klātbūtnē. Turpinot pētījums autori salīdzināja NaCl, KCl, MgCl_2 un CaCl_2 aktivitāti celulozes pirolīzē, visvairāk levoglīkozāns samazinājās izmantojot katalizatorus: $\text{KCl} > \text{NaCl} > \text{CaCl}_2 > \text{MgCl}_2$. Savukārt visvairāk furfurola un 5-hidroksifurfurola veidojās ar CaCl_2 un MgCl_2 , KCl un NaCl klātbūtnē intensīvi palielināja skudrskābes un acetola veidošanos. Izmantojot KCl, CaCl_2 un FeCl_3 Krafl lignīna vidēji ātrajā pirolīzē, Wang ar līdzautoriem [143] secināja, ka katalītiskā aktivitāte samazinājās rindā $\text{FeCl}_3 > \text{CaCl}_2 > \text{KCl}$, savukārt spēja palielināt nekondensējamo gāzu daudzumu pieauga rindā $\text{KCl} > \text{FeCl}_3 > \text{CaCl}_2$.

Lai arī CaCO_3 ir lēts un viegli iegūstams katalizators, ir ļoti maz informācijas par tā izmantošanas iespējām katalītiskajā pirolīzē. Gulab ar līdzautoriem [144] veica lignocelulozes (ūdens hiacintes) vidēji ātro pirolīzi Fe un CaCO_3 klātbūtnē 450 °C temperatūrā ar mērķi iegūt ogļūdeņražus. Autori secināja, ka Fe katalizators veicināja alifātisko ogļūdeņražu veidošanos, savukārt CaCO_3 klātbūtnē pirolīzes procesā pieauga monoaromātisko ogļūdeņražu, īpaši toluola daudzums. Pirolīzes procesā CaCO_3 ietekmē lignocelulozes bioeļļas iznākums samazinājās no 29,8 līdz 26,6 %, bioogles saturs pieauga no 40,2 līdz 44,4 %. Lietojot Fe katalizatoru, novēroja bioeļļas iznākuma pieaugumu līdz 34,4 %.

Ir atrodami pētījumi par lignocelulozes biomasas pirolīzi nogulumiežu minerālu klātbūtnē, taču šos minerālus pirms pirolīzes eksperimenta termiski apstrādā. Lv ar līdzautoriem [145] veica lignocelulozes ātro pirolīzi termiski apstrādāta dolomīta un niķeli saturošu katalizatoru klātbūtnē ar mērķi iegūt augstas kvalitātes deggāzi. Autori secināja, ka > 800 °C termiski apstrādāts dolomīts uzrādīja lielāku efektivitāti nekā niķeļa katalizators, abi katalizatori veicināja ūdeņraža veidošanos.

Līdzīgu tendenci, ka termiski apstrādāta dolomīta klātbūtne veicināja intensīva ūdeņraža veidošanos no rīsu salmiem inertos apstākļos, novēroja arī *Chen* ar līdzautoriem [146]. Arī *Xin* ar līdzautoriem [147] novēroja, ka termiski apstrādāts dolomīts veicināja oglekļa monoksīda un ūdeņraža veidošanos lignocelulozes pirolīzē. *Hou* ar līdzautoriem [148] pētīja termiski apstrādāta dolomīta un kaļķakmeņa aktivitāti darvas katalītiskajā krekingā inertos apstākļos 800 °C un 850 °C temperatūrās, autori konstatēja, ka termiski apstrādāts kaļķakmenis uzrādīja lielāku efektivitāti, nekā termiski apstrādāts dolomīts.

Apkopojot plašo, literatūras klāstu par sārmzemju metālu oksīdiem, hidroksīdiem un sāļiem, līdz galam nerod atbildi, vai lētie un viegli iegūstamie katalizatori kā CaO, Ca(OH)₂, CaCO₃ un termiski apstrādāts dolomīts ir piemēroti tāda pirolīzes mērķa sasniegšanai kā transporta degviela.

1.5.2. Mikroporainie un mezoporainie ceolīti

Kā jau iepriekš minēts, ceolīti un to modifikācijas ir visplašāk izmantotie katalizatori biomasas konversijai biodegvielās. Literatūrā atrodami pētījumi par hemicelulozes, celulozes, celobiozes un lignīna [149 – 154], mannozes [155], furāna un tā atvasinājumu [156, 157], propanāla, sorbīta, ksilīta, glikozes un saharozes [154, 158 – 160], kukurūzas [152, 161], kļavas koksnes [158], priedes koksnes [151, 162], ozola koksnes, kukurūzas salmu, klūdziņprosas (*Panicum virgatum*) [152], olu pulvera [163], karanjas (*Milletia pinnata*) rauša [164] un jūras biomasas [163, 165 - 167] pārvēršanu aromātiskajos ogļūdeņražos, alkēnos (olefīnos) un alkānos (parafīnos) ZSM-5 un HZSM-5 (H⁺-ZSM-5) klātbūtnē. ZSM-5 spēja katalizēt deoksigenēšanās reakcijas ir atkarīga no tā struktūras, poru un kristāla izmēra, īpatnējās virsmas laukuma un aciditātes [150 - 152, 153, 155].

ZSM-5 ir mikroporaini un mezoporaini aluminosilikāti, kas sastāv no alumīnija un silīcija oksīdu tetraedriem, vispārējā struktūrformula ir $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot zH_2O$. Visplašāk lietotais ir NH₄⁺-ZSM-5, kuru kalcinējot 550 °C, iegūst H⁺-ZSM-5 (HZSM-5) [150, 156, 165], šiem ceolītiem piemīt spēcīgas Bronsteda skābju, kā arī Lūisa skābju īpašības. Ar piesūcināšanas metodi (impregnēšanas metode) var iegūst Me-ZSM-5 ceolītus (Me = Co, Cu, Fe, Ga, Mo, Ni - ir šo metālu oksīdi) [163, 168], turpmāk aplūkosim tikai ZSM-5 ceolīta katalītisko aktivitāti biomasas pirolīzes procesā.

Kā jau iepriekš minēju, ceolīta spēja ogļhidrātus pārveidot ogļūdeņražos ir atkarīga no tā aciditātes, ceolīts ar augstāku aciditāti, tas ir ar zemāku Si/Al attiecību, efektīvāk veicina krekinga reakcijas. Atkarībā no aciditātes (Si/Al attiecības) ceolītus, tos iedala:

1. Aluminosilikāti:

1.1. Zems silīcija dioksīda saturs - Si/Al attiecība no 1 līdz 1,5

1.2. Vidējs silīcija dioksīda saturs - Si/Al attiecība no 2 līdz 5

1.3. Augsts silīcija dioksīda saturs - Si/Al attiecība no 10 līdz 100

2. Silikāti - Si/Al > 100

Behrens ar līdzautoriem [169] pētīja dažādu mikroporainu ZSM-5 ar atšķirīgu aciditāti (Si/Al 40 un 1500) spēju palielināt aromātisko ogļūdeņražu veidošanos celulozes un Japāņu cipreses koksnes vidēji ātrajā pirolīzē 500 °C temperatūrā. Abiem katalizatoriem piemīt deoksigenēšanās spēja, taču visvairāk aromātisko ogļūdeņražu veidojās ZSM-5 (Si/Al 40) klātbūtnē. Pirolīzes procesā ZSM-5 (Si/Al 1500) ietekmē celulozes bioeļļas iznākums samazinājās no 40 līdz 30 %, izmantojot ZSM-5 (Si/Al 40) bioeļļas iznākums pirolīzes procesā samazinājās līdz 25 %. Abu katalizatoru klātbūtnē nekondensējamo gāzu daudzums palielinājās no 45 līdz 55 %. Pētot ZSM-5 (Si/Al 40) un ZSM-5 (Si/Al 1500) ietekmi uz Japāņu cipreses koksnes vidēji ātrās pirolīzes produktu iznākumiem, novēroja līdzīgu tendenci, ka katalizatora klātbūtnē samazinājās bioeļļas iznākums un palielinājās nekondensējamo gāzu daudzums. Abu katalizatoru ietekmē Japāņu cipreses koksnes bioeļļas iznākums samazinājās no 45 līdz 35 %, nekondensējamo gāzu daudzums palielinājās no 35 līdz 40 %.

Arī *Mihalcik* ar līdzautoriem [152] pētīja dažādu mikroporainu H-ceolītu ar atšķirīgu aciditāti spēju katalizēt deoksigenēšanas reakcijas un veicināt aromātisko ogļūdeņražu pieaugumu lignocelulozes ātrajā pirolīzes procesā. Autori konstatēja, ka pēc savas ietekmes uz aromātisko ogļūdeņražu veidošanos pētītos katalizatorus var izvietot sekojošā rindā: HZSM-5 (Si/Al 23) > HZSM-5 (Si/Al 50) > HZSM-5 (Si/Al 230). Līdzīgu tendenci novēroja arī mikroporainu H-Beta ceolītu gadījumā, pēc savas ietekmes uz ogļūdeņražu veidošanos izmantotos katalizatorus var sakārtot sekojošā rindā: H-Beta (Si/Al 25) > H-Beta (Si/Al 38) > H-Beta (Si/Al 360). Pētot katalizatora ietekmi uz lignocelulozes ātrās pirolīzes produktu iznākumu, konstatēja, ka visu katalizatoru klātbūtnē samazinājās bioeļļas iznākums un palielinājās nekondensējamo gāzu daudzums. Nekatalītiskajā lignocelulozes ātrās pirolīzes procesā veidojās 70 % bioeļļas, pēc savas ietekmes uz bioeļļas veidošanos izmantotos katalizatorus var sakārtot sekojošā rindā: nekatalītiskais > H-ZSM-5 (Si/Al 230) > H-Beta (Si/Al 360) > HZSM-5 (Si/Al 23) \approx HZSM-5 (Si/Al 50) > H-Beta (Si/Al 25) \approx H-Beta (Si/Al 38), minimālo bioeļļas daudzumu ieguva H-Beta (Si/Al 38) klātbūtnē (44 %).

Arī katalītiskajā lignīna ļoti ātrajā pirolīzē novēroja līdzīgu sakarību, ka, izmantojot HZSM-5 ar augstāku aciditāti, aromātisko ogļūdeņražu daudzums palielinājās no 0,76 % (HZSM-5 (Si/Al 280)) līdz 2,62 % (HZSM-5 (Si/Al 30)) [153].

Ir zināms, ka katalizatora aktivitāte ir atkarīga arī no tā īpatnējā virsmas laukuma, *Zhang* ar līdzautoriem [170] pētīja dažādu mikroporainu ZSM-5 ar atšķirīgu īpatnējās virsmas laukumu ietekmi kukurūzas stiebru ļoti ātrajā pirolīzē. Visvairāk gaistošo savienojumu veidojās izmantojot ZSM-5

(308 m²/g) > ZSM-5 (300 m²/g) > ZSM-5 (269 m²/g), taču pretēju tendenci novēroja saistībā ar aromātisko ogļūdeņražu veidošanos. Pēc savas ietekmes uz aromātisko ogļūdeņražu veidošanos pētītos katalizatorus var sakārtot rindā: ZSM-5 (269 m²/g) > ZSM-5 (300 m²/g) > ZSM-5 (308 m²/g). Līdzīgu tendenci novēroja arī *Abudula* ar līdzautoriem [171], pētot dažādu ceolītu ar atšķirīgu īpatnējās virsmas laukumu ietekmi Japānas dižsūrenes vidēji ātrajā pirolīzē 500 °C temperatūrā. Visvairāk aromātiskie ogļūdeņraži veidojās lietojot ZSM-5 (312 m²/g) > *Beta* (410 m²/g) > *Beta* (505 m²/g) > *USY* (580 m²/g).

Atkarībā no poru izmēriem ceolītus iedala mikroporainajos (līdz 2 nm), mezoporainajos (no 2 līdz 50 nm) un makroporainajos (lielāks par 50 nm). *Huber* ar līdzautoriem [172] apgalvoja, ka ceolīti ar poru izmēriem no 0,39 līdz 0,43 nm nav piemēroti aromātisko ogļūdeņražu iegūšanai, tie vislabāk piemēroti metanola konversijai olefīnos. Ceolīti ar poru izmēru no 0,52 līdz 0,59 nm vislabāk der ogļhidrātu konversijai ogļūdeņražos. Mezoporainie ceolīti veicināja aromātisko ogļūdeņražu rašanos no lignocelulozes biomasām, kā arī koksa veidošanos, tādējādi samazinot katalizatora aktivitāti.

Atkarībā no ZSM-5 ceolīta struktūras (ZSM-5, HZSM-5 vai Me-ZSM-5) izmainās tā katalītiskā aktivitāte lignocelulozes pirolīzes procesā. *Zhang* ar līdzautoriem [173] pētīja ZSM-5 un Me-ZSM-5 (Me = Mg, K, Fe, Ga, Ni – ir šo metālu oksīdi) ietekmi uz aromātisko ogļūdeņražu un olefīnu veidošanos vītola koksnes pirolīzes procesā 600 °C temperatūrā. Visvairāk aromātisko ogļūdeņražu un olefīnu veidojās Fe-ZSM-5 klātbūtnē, vismazāk ar ZSM-5. Līdzīgu tendenci novēroja arī *Sun* ar līdzautoriem [174], izmantojot ZSM-5 un Fe-ZSM-5 lapu koku skaidu pirolīzē 600 °C temperatūrā, visvairāk monociklisko aromātisko ogļūdeņražu veidojās Fe-ZSM-5 klātbūtnē. Savukārt *Veses* ar līdzautoriem [168] novēroja, ka, izmantojot HZSM-5 un Me-ZSM-5 katalizatorus (Me = Mg, Ni, Cu, Ga, Sn – ir šo metālu oksīdi), ogļūdeņražu veidošanās izmainās rindā: Ga-ZSM-5 > Ni-ZSM-5 > Sn-ZSM-5 > HZSM-5 > Cu-ZSM-5 > Mg-ZSM-5. Me-ZSM-5 tipa katalizatoriem negatīvais aspekts ir katalizatora deaktivēšanās pirolīzes procesā, kas saistīta ar koksa veidošanos. Pēc savas ietekmes uz koksa veidošanos izmantotos katalizatorus var izvietot sekojošā rindā: Cu-ZSM-5 > Ni-ZSM-5 > Fe-ZSM-5 > Ga-ZSM-5 > H-ZSM-5.

ZSM-5 struktūras ietekme deoksigenēšanas reakcijās ir plaši pētīta, taču salīdzinoši maz ir pētījumu par ZSM-5 spēju samazināt slāpekli saturošu savienojumu veidošanos pirolīzes procesā. *Thangalazhy-Gopakumar* ar līdzautoriem [165], pētot aļģu katalītisko pirolīzi HZSM-5 klātbūtnē, novēroja, ka, izmantojot biomasas un katalizatora attiecību 1:1, pieauga slāpekli saturoši savienojumi bioeļļā. Izmantojot lielāku katalizatora pārkumu, tas ir biomasas un katalizatora attiecību 1:9, novēroja strauju slāpekļu saturošu savienojumu samazināšanos. Līdzīgu tendenci, ka, izmantojot lielāku katalizatora pārkumu (biomasas un *USY* attiecība 1:5), straujāk samazinās slāpekli saturošu

savienojumu veidošanās, novēroja arī *Soongprasit* ar līdzautoriem [164]. *Du* ar līdzautoriem [163] veica mikroaļģu katalītisko ļoti ātro pirolīzi dažādu ceolītu klātbūtnē (biomasas un katalizatora attiecība 1:5). Salīdzinot H-Y, H-Beta un H-ZSM-5 ietekmi, autori novēroja, ka visvairāk nitrili veidojās ar ceolītiem H-Y un H-Beta. Savukārt, salīdzinot H-ZSM-5 aciditātes ietekmi, autori secināja, ka H-ZSM-5 (Si/Al 30) vistraujāk samazināja nitrilu veidošanos, toties H-ZSM-5 (Si/Al 80) un H-ZSM-5 (Si/Al 280) mazliet veicināja nitrilu rašanos. Pētot H-ZSM-5, Fe-ZSM-5, Cu-ZSM-5 un Ni-ZSM-5 spēju samazināt slāpekli saturošus savienojumus bioeļļā, *Campanella* ar līdzautoru [166] secināja, ka vismazāk slāpekli saturošu savienojumu veidojās ar H-ZSM-5, savukārt pārējie ceolīti veicināja to rašanos. *Wang* ar līdzautoriem [167], veicot aļģu katalītisko pirolīzi H-ZSM-5 klātbūtnē (biomasas un katalizatora attiecības 1:20), novēroja, ka H-ZSM-5 veicināja intensīvu amonjaka un ciānūdeņraža veidošanos augstās temperatūrās, ciānūdeņraža koncentrācijas pieaug no 3 līdz 13 %, amonjaka no 6 līdz 53 %, pieaugot temperatūrai no 400 °C līdz 800 °C.

Sākot ar 1992. gadu literatūrā atrodami pētījumi par lignocelulozes biomasas pārvēršanu aromātiskajos ogļūdeņražos mezoporaina silikāta ceolītu klātbūtnē. Atšķirībā no ZSM-5 ceolītiem, *MCM-41* (*Mobil Composition of Matter No. 41*) ceolītiem piemīt liels īpatnējais virsmas laukums (~ 1000 m²/g), poru izmērs ir no 1,4 līdz 20 nm. To vispārējā struktūra ir ~ 99 % SiO₂, tādējādi tiem piemīt vāja aciditāte, visplašāk lietotais ir Al-*MCM-41* [175]. *Wang* ar līdzautoriem [121] veica kukurūzas pirolīzi *MCM-41* un CaO klātbūtnē. Autori secināja, ka visvairāk gaistošo savienojumu veidojās *MCM-41* klātbūtnē, pieauga ne tikai aromātisko ogļūdeņražu veidošanās, bet arī organisko skābju, fenolu un karbonilgrupu saturošo savienojumu saturs. *Antonakou* ar līdzautoriem [176] pētīja *MCM-41*, Al-*MCM-41*, Cu-*MCM-41*, Fe-*MCM-41* un Zn-*MCM-41* ietekmi lignocelulozes biomasas pirolīzē 500 °C temperatūrā. Visi katalizatori veicināja fenolu veidošanos, *MCM-41* un Al-*MCM-41* ietekmē pieauga monociklisko un policiklisko ogļūdeņražu veidošanās, savukārt pārējie katalizatori to samazināja, visiem ceolītiem piemīta deoksigenēšanas spēja. Līdzīgu pētījumu veica arī *Adam* ar līdzautoriem [175, 177], *MCM-41*, Al-*MCM-41* un Cu-Al-*MCM-41* klātbūtnē pieauga nekondensējamo gāzu un gaistošo savienojumu veidošanās lapu koksnes ļoti ātrajā pirolīzē 500 °C temperatūrā. *MCM-41* un Al-*MCM-41* ietekmē pieauga fenolu, monociklisko un policiklisko aromātisko ogļūdeņražu veidošanās, visiem katalizatoriem piemīta spēja katalizēt deoksigenēšanas reakcijas. *Iliopoulou* ar līdzautoriem [178] pētīja *MCM-41*, Al-*MCM-41* ietekmi uz koksnes pirolīzes produktu iznākumu. Pirolīzes procesā *MCM-41* klātbūtnē koksnes bioeļļas iznākums pieauga no 46 līdz 56 %, cietais atlikums samazinājās no 35 līdz 32 %. Izmantojot Al-*MCM-41*, bioeļļas iznākums pirolīzes procesā samazinājās līdz 39 %, cietais atlikums pieauga līdz 38 %. Pētot katalizatoru ietekmi, uz pirolīzes produktu sastāvu, secināja, ka *MCM-41* ietekmē vairāk veidojās policikliskie ogļūdeņraži, Al-*MCM-41* klātbūtnē vairāk radās monocikliskie ogļūdeņraži.

Jackson ar līdzautoriem [179] salīdzināja H-ZSM-5, Al-MCM-41, K-ZSM-5 aktivitāti lignīna pirolīzē 600 °C temperatūrā. Pēc savas ietekmes uz skābekli saturošu savienojumu veidošanos izmantotos katalizatorus var izvietot sekojošā rindā: K-ZSM-5 > Al-MCM-41 > H-ZSM-5, monociklisko ogļūdeņražu veidošanās izmainās rindā: H-ZSM-5 > K-ZSM-5 > Al-MCM-41, savukārt pēc policiklisko ogļūdeņražu veidošanas H-ZSM-5 > Al-MCM-41 > K-ZSM-5.

No pētījumiem var secināt, ka ZSM-5 un MCM-41 piemīt deoksigenēšanās spēja, ZSM-5 spēj katalizēt arī denitrogenēšanās reakcijas, savukārt literatūra nav atrodami pētījumi par MCM-41 spēju samazināt slāpekli saturošus savienojumus bioeļļā. Nepietiekami izpētīts ir jautājums par “skāba” ceolīta (ZSM-5) un “neitrāla” ceolīta (MCM-41) salīdzinošo aktivitāti lignocelulozes materiālu pirolīzē.

1.5.3. Platīna grupas metālu katalizatori

Platīna grupas metālu katalizatorus plaši izmanto organiskajā ķīmijā šķērssametināšanas reakcijās - Suzuki-Mijauras sametināšanā [180], Stilles sametināšanā [181], Kumandas sametināšanā [182], Hijamas reakcijās [183], Bukvalda-Hartviga reakcijās [184], C-H olefinēšanas reakcijās [185], izmanto arī dehidrogenēšanās [186], dekarbonilēšanās [187] un dekarboksilēšanās [188] reakcijās. Šie katalizatori ir plaši pētīti hidrodeoksigenēšanās reakcijās, toties salīdzinoši maz ir apskatītas to izmantošanas iespējas katalītiskajā pirolīzē [16, 119, 125].

Lipīdu deoksigenēšanos platīna grupas metālu katalizatoru klātbūtnē inertā atmosfērā ir plaši pētīta, lai iegūtu dīzeļa tipa degvielu, tomēr visi katalizatori uzrāda aktivitāti tikai tad, ja tos pirms eksperimenta vairākas stundas notur ūdeņraža atmosfērā. *Murzin* ar līdzautoriem [189] pētīja stearīnskābes deoksigenēšanos platīna grupas metālu katalizatoru (Ru, Pd, Pt, Ir, Os, Rh) klātbūtnē hēlija atmosfērā 300 °C temperatūrā, vislielākā stearīnskābes konversija notika un visvairāk heptadekāns veidojās 5 % Pd/C un 5 % Pt/C ietekmē. Turpinot pētījumus, *Murzin* ar līdzautoriem veica stearīnskābes, oleīnskābes, behenskābes, pelargonskābes un etilsteāra [190] un laurīnskābes [191] deoksigenēšanos Pd/C klātbūtnē ar mērķi iegūt ogļūdeņražus. Arī *Dominguez – Barroso* ar līdzautoriem [192] veica līdzīgus eksperimentus, pētīja saulespuķu eļļas deoksigenēšanos Pt-Ni/Al₂O₃ vai Pd/C klātbūtnē inertā atmosfērā 300 °C, abiem katalizatoriem piemīt vienāda ogļūdeņražu veidošanas aktivitāte. Ir pētījumi, kuros autori apgalvo, ka platīna grupas metālu katalizatori spēj veicināt katalītisko krekingu arī tad, ja pirms eksperimenta nav turēti ūdeņraža atmosfērā. *Chen* ar līdzautoriem [193] pētīja oleīnskābes katalītisko krekingu Pt/C, Pt/C+20H₂O un Pt/C+30H₂O klātbūtnē inertā atmosfērā 350 °C temperatūrā, vislielākā oleīnskābes konversija un visvairāk heptadekāns veidojās Pt/C+30H₂O klātbūtnē, savukārt visi katalizatori vienlīdzīgi ietekmēja aromātisko ogļūdeņražu veidošanos. Ar mērķi iegūt ogļūdeņražus *Yue* ar līdzautoriem

[194] veica dekalīna katalītisko krekingu platīna nanopulveru (Pd@S, Pd@N, Pd@S&N) klātbūtnē inertā atmosfērā 440 – 470 °C temperatūrā, vislielāko dekalīna konversiju un visvairāk aromātisko ogļūdeņražu, cikloalkānu, cikloalkēnu un alifātisko alkānu novēroja Pd@N klātbūtnē.

Kaut arī maz ir pētījumu par biomasas deoksigenēšanu platīna grupas metālu katalizatoru klātbūtnē inertā atmosfērā, visos autoru darbos ir vienprātība, ka, izmantojot šos katalizatorus pirolīzes pētījumos, novēro intensīvu nekondensējamo gāzu daudzuma pieaugumu. *Fisk* ar līdzautoriem [195] veica bioeļļas ar pH 2,3 (5 % metanols, 12 % acetaldehīds, 14 % etiķskābe, 8 % acetols, glikoze un vanilīns, 4 % glikolaldehīds, 17 % gvajakols, 4 % furfurols un 20 % ūdens) deoksigenēšanos platīna katalizatoru (Pt/CeO₂, Pt/CeZrO₂, Pt/TiO₂, Pt/ZrO₂, Pt/Al₂O₃) klātbūtnē inertā atmosfērā 350 °C temperatūrā ar bioeļļas un katalizatora attiecību 5:1. Katalītiskās pirolīzes procesā visvairāk nekondensējamo gāzu veidojās Pt/ZrO₂ klātbūtnē (57,5 %), savukārt maksimālo deoksigenēto bioeļļas iznākumu ieguva ar Pt/Al₂O₃ (22 %). Pt/Al₂O₃ ietekmē skābekļa saturs bioeļļā samazinājās no 43 līdz 5,8 %.

Mettler ar līdzautoriem [196] pētīja furfurola, metilfurfurola un 5-hidroksimetilfurfurola dekarbonilēšanos Pt/C, Pd/C, Pd/SiO₂, Pt/SiO₂, Pd/Al₂O₃ un Pt/Al₂O₃ klātbūtnē hēlija atmosfērā 500 °C temperatūrā un novēroja intensīvu oglekļa monoksīda daudzuma pieaugumu, visvairāk furāna atvasinājumu veidojas ar Pt/C un Pd/C. Izmantojot Ru/C, Ru/SBA, Ru/MgO, Rh/C, Pt/C, Pd/C, Pd/SBA-15 katalizatorus, *Huang* ar līdzautoriem [197] pētīja 5-hidroksimetilfurfurola dekarbonilēšanos, vislielāko 5-hidroksimetilfurfurola konversiju un visvairāk furfurlspirta veidojās ar Pd/SBA-15. *Ye* ar līdzautoriem [198] pētīja 3-(1-metilpirol-2-il)piridīna iegūšanu no tabakas ātrās pirolīzes Pd/C, Ru/C un Pd/SBA-15 klātbūtnē inertā atmosfērā no 250 °C līdz 500 °C grādu intervālā. Nekatalītiskajā procesā dominējošais produkts bija nikotīns, savukārt Pd/C ietekmē visvairāk radās 3-(1-metilpirol-2-il)piridīns, kā arī samazinājās skābekli saturošo savienojumu veidošanās, autori secināja, ka Pd/C piemīt deoksigenēšanas un dehidrogenēšanas spēja inertā atmosfērā.

Zinātniskajos pētījumos nav vienprātības par platīna grupas met spēju biomasas pirolīzes procesā veicināt ogļūdeņražu veidošanos. *Ohra-Aho* ar līdzautoriem [199] pētīja Kraft lignīna un priedes koksnes ļoti ātro pirolīzi HZSM-5, Y-Zeolite, 5 % Pd/C vai 10 % Pd/C klātbūtnē 600 °C temperatūrā ar mērķi iegūt aromātiskos ogļūdeņražus. Autori secināja, ka zemākā aktivitāte aromātisko ogļūdeņražu veidošanā no abām izejvielām bija ar Pd/C katalizatoriem. Pretēju tendenci novēroja *Kaewpengkrow* ar līdzautoriem [200], veicot tapiokas augļa spiedpalieku ļoti pirolīzi 5 % CeO₂/AC, 5 % PdO/AC, 5 % RuO₂/AC vai 5 % NiO/AC klātbūtnē 600 °C temperatūrā. Visvairāk aromātisko ogļūdeņražu veidojās 5 % PdO/AC klātbūtnē ar katalizatora un biomasas attiecību 1:1, savukārt ar katalizatora un biomasas attiecību 10:1 visvairāk aromātiskie ogļūdeņraži veidojās no

5 % CeO_2/AC . Arī *Fisk* ar līdzautoriem [195] novēroja, ka visvairāk aromātisko ogļūdeņražu un cikloalkānu veidojās $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ietekmē.

Kopumā var secināt, ka pirolīzes procesā platīnu grupas metālu katalizatori spēj samazināt skābekli saturošu savienojumu veidošanos, veicinot dekarbonilēšanās un dekarboksilēšanās reakcijas. Ja pirolīzes mērķis ir transporta degviela, ir par maz informācijas, vai šie katalizatori ir piemēroti tāda mērķa sasniegšanai un vai platīna grupas metālu katalizatori vienlīdz labi spēj veicināt deoksigenēšanos lignocelulozes biomasām un izejvielām, kas satur lipīdus un proteīnus.

1.5.4. Metālu oksīdu un sāļu nanopulveri

Kā jau iepriekš minēju, ceolīti un to modifikācijas ir visplašāk izmantotie katalizatori biomasas konversijai biodegvielās, taču viens no šo katalizatoru negatīviem aspektiem ir to deaktivizācija pirolīzes procesā, kā arī ceolītu spēja veicināt policiklisko ogļūdeņražu veidošanos. Tieši tādēļ pēdējo gadu laikā, īpaši no 2010. gada, nanomateriālus kā katalizatorus plaši izmanto termokīmiskās pārveides tehnoloģijās.

Literatūrā ir atrodami dati par nanopulveru izmantošanu biomasas hidrotermālajā un solvotermālajā sašķidrināšanā, kā arī gazifikācijā. *Sinağ* ar līdzautoriem [201] veica celulozes hidrotermālo sašķidrināšanu ZnO un SnO_2 nanopulveru klātbūtnē un secināja, ka 300 °C temperatūrā ZnO veicināja gaistošo savienojumu veidošanos, savukārt 400 °C un 500 °C temperatūrās efektīvāks bija SnO_2 . *Mahmood* ar līdzautoru [202] veica tējas koka biomasas sašķidrināšanu nano-Co katalizatora klātbūtnē 300 °C temperatūrā un ieguva 60 % bioeļļas, 28 % deggāzes un 12 % cietā atlikuma. *Zakaria* ar līdzautoriem [203] pētīja Fe_2O_3 nanopulvera ietekmi palmu koku augļu solvotermālajā sašķidrināšanā, katalizatora klātbūtnē veicināja gaistošos savienojumu veidošanos un samazināja skābekļa saturu bioeļļā. Savukārt, *Aradi* ar līdzautoriem [204], veicot biomasas gazifikāciju nanopulvera - $\text{Ni}_3\text{Cu}(\text{SiO}_2)_6$ klātbūtnē, novēroja intensīvu ūdeņraža veidošanos.

Pirolīzes procesos visplašāk pētīti ir NiO nanopulveri, *Li* ar līdzautoriem [205] veica hemicelulozes, celulozes un lignīna pirolīzi NiO nanopulvera klātbūtnē, NiO veicināja gaistošo savienojumu veidošanos no visām izejvielām. Pirolīzes procesā NiO ietekmē celulozei bioogles iznākums samazinājās no 6,14 līdz 5,64 %, hemicelulozei no 34,48 līdz 32,31 %, lignīnam no 34,48 līdz 32,31 %. Arī *Chen* ar līdzautoriem [206] pētīja NiO nanopulvera aktivitāti lignīna pirolīzē, NiO ietekmē lignīna bioeļļas iznākums pieauga no 52 līdz 59 %, cietais atlikums samazinājās no 42 līdz 35 %. NiO ietekmē skābekļa saturs bioeļļā samazinājās no 29,6 līdz 25,4 %.

Mante ar līdzautoriem [207] pētīja TiO_2 nanopulvera, 5 % Ni/TiO_2 (niķeļa nanodaļiņas uznestas uz TiO_2 nanopulvera) un 5 % Pt/TiO_2 (platīna nanodaļiņas uznestas uz TiO_2 nanopulvera) ietekmi lignocelulozes pirolīzē 550 °C temperatūrā, lai samazinātu karbonskābju, anhidrocukuru un

oksikarbonilsavienojumu veidošanos un veicinātu lineāro un ciklisko ketonu rašanos. Autori konstatēja, ka pēc savas katalītiskās aktivitātes izmantotos katalizatorus var izvietot sekojošā rindā: 5 % Pt/TiO₂ > 5 % Ni/TiO₂ > TiO₂.

Lu ar līdzautoriem [208] pētīja MgO, CaO, TiO₂, Fe₂O₃, NiO vai ZnO nanopulveru aktivitāti apses pirolīzē 600 °C temperatūrā. Visiem nanopulveriem piemīta deoksigenēšanās spēja. Autori secināja, ka aromātisko ogļūdeņražu veidošanās samazinājās izmantojot katalizatoru rindu: CaO ≈ Fe₂O₃ > TiO₂ ≈ MgO > NiO ≈ ZnO. Atšķirībā no citiem katalizatoriem, NiO nanopulvera klātbūtne veicināja anhidrocukuru un fenolu veidošanos. Savukārt *Nassar* ar līdzautoriem [209] pētīja NiO, Co₃O₄ un Fe₃O₄ nanopulveru aktivitāti asfaltēna pirolīzē 800 °C temperatūrā. Autori noskaidroja, ka visi katalizatori veicināja katalītiskā krekinga reakcijas un katalizatoru aktivitāte samazinājās sekojošā rindā: NiO > Co₃O₄ > Fe₃O₄.

No pētījumiem var secināt, ka NiO nanopulveri veicina gaistošo savienojumu veidošanos, tādējādi samazinot cieta atlikumu, kā arī tiem piemīt deoksigenēšanas spēja. Ļoti iespējams, ka niķeli saturošus, nanopulverus, varētu izmantot kā pārogļošanās produktu daudzuma samazinātājus.

Fabbri ar līdzautoriem [210] pētīja ceolītu (H-Y, H-ZSM-5) un nanopulveru (SiO₂, Al₂O₃, MgO, TiSiO₄, vai Al₂O₃TiO₂) aktivitāti celulozes pirolīzē 500 °C temperatūrā, lai iegūtu hirālos anhidrocukurus. Ceolītu ietekmē novēroja strauju levoglīkozenona daudzuma samazināšanos, savukārt nanopulveri veicināja tā veidošanos pirolīzes procesā, visvairāk levoglīkozenona rašanos veicināja Al₂O₃TiO₂ un TiSiO₄. Abas katalizatoru grupas samazināja levoglīkozenona veidošanos celulozes pirolīzē. Autori turpināja pētījumus par nanopulveru (TiO₂, Al₂O₃ un AlTi) ietekmi celulozes pirolīzes procesā ar mērķi iegūt hirālos hidroksilaktonus, vislielākā efektivitāte bija nano-AlTi katalizatoram. Pētīti ir arī SnO₂ un TiO₂ nanopulveri, *Donar* ar līdzautoru [211] veica celulozes pirolīzi SnO₂ klātbūtnē 700 °C temperatūrā un noskaidroja, ka SnO₂ veicināja gaistošo savienojumu veidošanos un samazināja cieta atlikumu. SnO₂ ietekmē samazinājās karbonilgrupu saturošo savienojumu veidošanās un novēroja intensīvu metāna izdalīšanos. *Chen* ar līdzautoriem [212] salīdzināja TiO₂, TiOSO₄, TiN un nano-MoN, nano-GaN, nano-VN spēju veicināt furfurola veidošanos pirolīzes procesā no celulozes. Autori noskaidroja, ka TiN un nano-GaN intensīvi samazināja anhidrocukurus un veicināja furfurola izdalīšanos.

Kopumā var secināt, ka pirolīzes procesā nanopulveru katalizatori spēj veicināt gaistošo savienojumu veidošanos. Nav skaidrs, vai šie katalizatori ir piemēroti bioeļļas sintēzei transporta degvielas ražošanai.

1.6. Pirolīzes gāzu sastāva pētīšanas metodes

Lai iegūtu informāciju par pirolīzes procesa norisi, pirolīzes gāzu sastāva analīzi nepieciešams veikt nepārtraukti visā pirolīzes procesa laikā. Termiskās degradācijas produktu analīzei izmanto kombinētās TG-FTIR, TG-MS, TG-GC/MS un Py-GC/MS metodes [11, 14, 22].

1.6.1. TG-FTIR metode

Viena no kvalitatīvām un kvantitatīvām analīzes metodēm biomasas termiskās degradācijas produktu identificēšanai ir termogravimetriskā analizatora apvienošana ar Furjē infrasarkanā spektrometru - TG-FTIR metode. Analīzes laikā pētāmo paraugu var karsēt inertā (slāpekļa, hēlija) atmosfērā, temperatūras diapazonā no 15 °C līdz 1000 °C, izmantojot temperatūras celšanas ātrumus no 1°C/min līdz 100°C/min. Iekārta ir piemērota pētījumiem biomasas lēnajā vai vidēji ātrajā pirolīzē. Gaistošie komponenti no TG pa pāreju nonāk FTIR spektrometrā, kur tiek reģistrēti. Pārejai nodrošināta 230-280 °C temperatūra, lai novērstu gaistošo komponentu adsorbciju un kondensēšanos. Šī metode ļauj identificēt CO, CO₂, CH₄, NH₃, NO, NO₂, SO₂. Funkcionālo grupu: -COOH, -CHO, -OH, -CH₃, -OCH₃, -CO, -C₆H₅, -CN, u.c. identificēšana ļauj spriest par sarežģītāku savienojumu rašanos pirolīzes produktos [4, 14, 22, 23, 29, 103, 128, 213].

1.6.2. TG-MS metode

Analīzes laikā paraugu karsē TG iekārtā, gaistošie komponenti pa pāreju nonāk masas spektra (MS) analizatorā. Iegūst jonus, kuri nonāk masas detektorā, kur tiek sadalīti pēc masas lādiņa attiecības. Masas detektorā joni rada elektrisko strāvu, kuru reģistrē kā masspektu. Jonu lādiņš galvenokārt ir +1 un detektora signāls ir proporcionāls jonu daudzumam, līdz ar to molekulārā jona vērtībai atbilst savienojuma molekulmasa. Mainot magnētisko lauku, atšķirīgas masas joni tiek apkopoti un saskaitīti. Izmantojot TG-MS metodi, var viegli noteikt savienojumus ar zināmu molmasu. Masasspektrometram izmanto elektronu jonizācijas metodi ar augstu (70eV) vai zemu (18eV) spriegumu un 10⁻⁴ Pa spiedienu. Metodes priekšrocība ir spēja identificēt ūdeņradi, trūkums - var analizēt savienojumus ar molekulmasu līdz 1200 Da jeb mazmolekulāras masas frakcijas [11, 213].

1.6.3. TG-GC/MS metode

TG-GC/MS metode sniedz pilnīgāku informāciju par termiskās degradācijas produktiem. Analīzes laikā paraugu karsē TG iekārtā, gaistošie komponenti pa pāreju nonāk gāzes hromatogrāfā (GC), kur tiek sadalīti un pēc tam nonāk masas spektra (MS) analizatorā un tiek identificēti. Izmanto no 10 līdz 100 m garas polāras, nepolāras vai vidēji polāras kolonnas. Šī metode ir efektīva sarežģītu maisījumu analīzei, piemēram, ogļhidrātu un fenola atvasinājumu noteikšanai. Metodes trūkums

bieži vien ir produktu uzkrāšanās kolonnas augšgalā, kas atsevišķiem pirolīzes komponentiem var veicināt tālāku termisko degradāciju. Lai spētu identificēt savienojumus ar vienādām molmasām, jālieto zema sprieguma elektronu jonizācijas metode (12-25 eV) [77].

1.6.4. Py-GC/MS metode

Viena no kvalitatīvām un kvantitatīvām ātrās pirolīzes analīzes metodēm. Analīzes laikā pētāmo paraugu karsē slāpekļa, hēlija atmosfērā pirolīzes iekārtā (Py) līdz tā termiskās sadalīšanās temperatūrai, lai iegūtu mazmolekulārus savienojumus, kurus atdala GC un identificē MS [14, 23, 29, 64, 66, 69].

2. REZULTĀTU IZVĒRTĒJUMS

Promocijas darbā, vietējo bioresursu (griķu, kviešu salmu un kviešu kliju) vidēji ātrās pirolīzes procesa norises pētīšanai, izmantojām literatūrā akceptētu TG-FTIR metodi [4, 14, 22, 23, 29, 103, 128, 213].

Galvenie faktori, kas ietekmē pirolīzes procesā radušo, nekondensējamo gāzu un kondensējamo gāzveida produktu sastāvu un saturu, ir :

1. Izejvielas ķīmiskais komponentsastāvs, pelnu saturs un sastāvs,
2. Pirolīzes procesa parametri:
 - 2.1. Pirolīzes temperatūra,
 - 2.2. Temperatūras celšanas ātrums,
3. Katalizatori.

Darbā pētīta vietējo izejvielu ķīmiskā komponentsastāva, pelnu satura un sastāva ietekme uz pirolīzes produktu sastāvu un izvērtēti pirolīzes produktu praktiskās izmantošanas virzieni.

Darbā aplūkota tādu pirolīzes procesa parametru kā temperatūras celšanas ātruma (60 °C/min, 80 °C/min, 90 °C/min, 100 °C/min) un pirolīzes temperatūras (300 °C, 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C) ietekme uz griķu, kviešu salmu un kviešu kliju termiskās pirolīzes produktu sastāvu un relatīvo iznākumu.

Darbā pētīta, kalciju saturošu neorganisku, mezoporainu ceolītu, platīna grupas metālu un nanopulveru katalizatoru spēja katalizēt deoksigenēšanas reakcijas, nodrošinot augstvērtīgāku pirolīzes produktu ieguvī.

Katru eksperimentu veicu trīs reizes, par noteikšanas rezultātu noderēja šo datu aritmētiskais vidējais ar drošības intervālu. Drošības intervālam izvēloties varbūtību $p = 0,95$, atradu Stjūdenta koeficientu $t_{0,95;3} = 4,303$. Jebkura identificējamā savienojuma relatīvais iznākums ir norādīts ar drošības intervālu.

2.1. Izejvielu raksturojums

K/S “LATRAPs” kultūraugu pēcplaujas atliekas (kviešu un griķu salmus) un graudu malšanas blakusproduktu (kviešu klijas) izmantojām kā izejvielas termiskās un katalītiskās pirolīzes pētījumos. Sākot pētījumus, izejvielām noteicām relatīvo mitruma saturu, siltumspēju, gaistošo savienojumu daudzumu un saistīto oglekli, pelnu saturu un sastāvu, kā arī hemicelulozes/celulozes/lignīna attiecību, veicām elementu analīzi. Iegūtie dati ir apkopoti 2.1. tabulā.

2.1. 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%;

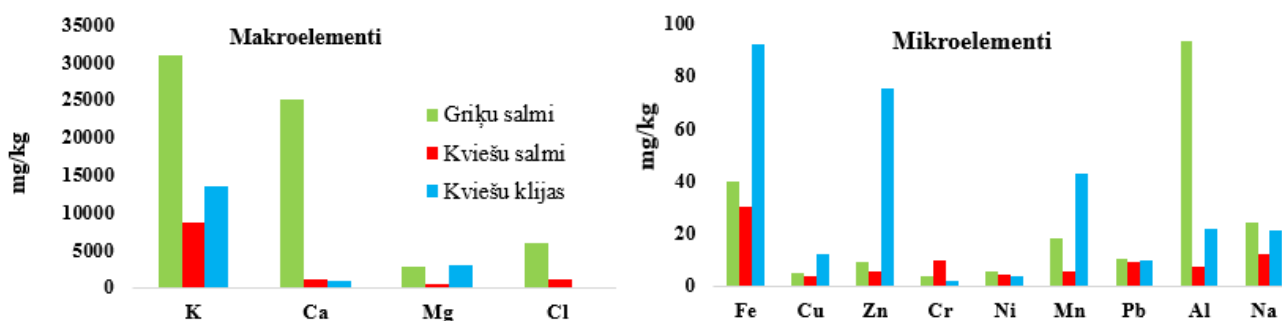
^d – citi% (proteīni, ciete) = 100 % – celuloze% – hemiceluloze% – lignīns% – lipīdi% – ekstraktvielas% – pelni%;

^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 klijās arī ciete. Sēra saturs visās izejvielās ir ļoti zems, metodes minimālā detektēšanas robeža ir 0,2 %. Atšķirībā no salmiem kviešu klijās ir augsts slāpekļa saturs – 2,78 %, kas liecina ar proteīnu klātbūtni.

Ekspresanalīžu 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. Ātri augošai biomasai kā labībai un zālei ir augsts pelnu saturs, kā arī ievērojama sārmu, sārmzemju metālu un hlora koncentrācija pelnos. Tādējādi ātri augoša biomasa ir problemātiska izejviela tiešai sadedzināšanai. Paaugstinātais kālija saturs biomasas pelnos, pazemina pelnu kušanas un saķepšanas temperatūras, līdz ar to apgrūtina apkures katlu darbību [11].

Kviešu un griķu salmi ir raksturīgas lignocelulozes biomasas, kviešu salmi pieder CHL un griķu salmi CLH grupai. Savukārt kviešu klijas ir cieti, lipīdus un proteīnus saturoša izejviela. Biomasas pirolīzes mērķis ir iegūt kvalitatīvu bioeļļu, tās vērtību nosaka ogļūdeņražu, fenolu, anhidrocukuru un karbonilsavienojumu klātbūtne. 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 ogļūdeņražu 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 sastāvām, katalītiski aktīvās pelnu sastāvdaļas var veicināt sekundārās krekinga reakcijas, tādējādi izmainot pirolīzes produktu sastāvu un daudzumu.



2.1. 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 (2.1. att.). Ir zināms, ka paaugstināta sārmu un sārmzemju metālu koncentrācija lignocelulozes

biomasas pelnos var izraisīt bioeļļas (kondensējamo gāzveida produktu) iznākuma samazināšanos un nekondensējamo gāzu un ūdens satura palielināšanos [214]. Atšķirībā no kviešu klijām hlora saturs salmos ir ļoti augsts. Paaugstinātais hlora saturs var veicināt izdedžu veidošanos, koroziju, kā arī degšanas procesā rodas gāzveida HCl, Cl₂ [6].

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.

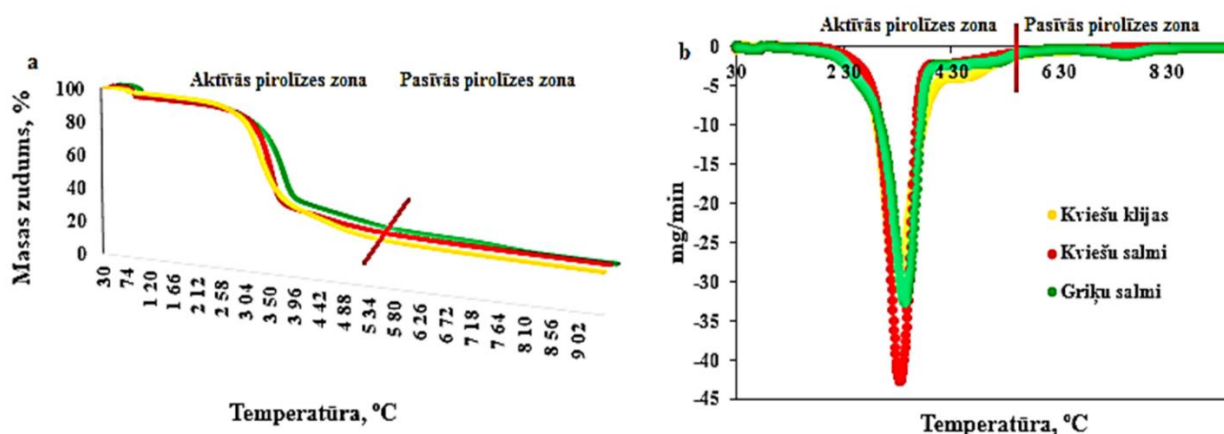
2.2. Nekatalītiskā pirolīze

Promocijas darbā, pirolīzes procesa norises un nekondensējamo gāzu un kondensējamo gāzveida produktu sastāva pētīšanai, izmantojām literatūrā akceptētas TG un TG-FTIR metodikas.

2.2.1. Kviešu, griķu salmu un kviešu kliju termokīmiskie 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 destrukciju līkņu (TG un DTG) raksturs un termiskās destrukcijas temperatūras (T_s , T_{max} un T_b) izejvielām ir atšķirīgas.



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

Kā redzams 2.2. attēlā, termiskās degradācijas procesā griķu salmiem, kviešu salmiem un klijām 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 [4, 23, 24, 29]. Minētie termokīmiskie procesi norisinās aktīvās pirolīzes zonā.

Atšķirībā no kviešu salmiem un klijām griķu salmiem termiskās destrukcijas sākuma temperatūra (T_s) ir augstāka (2.2. tab.). Kviešu salmos un klijās ir augstāks hemicelulozes saturs nekā

griķu salmos. Ir zināms, ka hemiceluloze termiski sāk sadalīties zemākā temperatūrā (~ 200 °C) nekā celuloze un lignīns [4, 22], tādēļ termiskās degradācijas process kviešu salmiem un klijām sākas ātrāk. Kviešu salmiem temperatūras intervālā no 193 °C līdz 550 °C, griķu salmiem no 214 °C līdz 575 °C un kviešu klijām no 197 °C līdz 570 °C novēro vislielāko masas zudumu. Visām izejvielām masas zudumi līdz ~ 550 °C ir saistīti ar pilnīgu hemicelulozes, celulozes un daļēju lignīna termisko sadalīšanos.

2.2. tabula

Kviešu, griķu salmu un kviešu kliju termiskās destruktācijas 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 destruktācijas sākuma temperatūra;

* T_{max} , T_{max}^2 , T_{max}^3 (DTG_{max}) – termiskās destruktācijas maksimumi;

* T_b – termiskās destruktācijas beigu temperatūra aktīvās pirolīzes zonā;

* T_b^2 – termiskās destruktācijas beigu temperatūra.

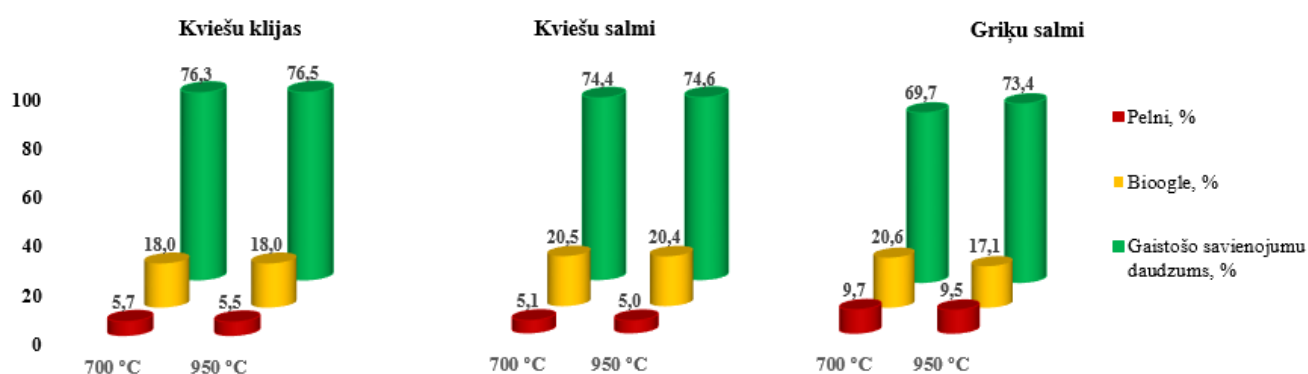
Atšķirībā no salmiem klijas satur cieti un proteīnus. Kviešu kliju masas zudumi līdz ~ 550 °C ir saistīti arī ar pilnīgu cietes un daļēju proteīnu termisko sadalīšanos.

Griķu salmiem novēro termiskās destruktācijas maksimumus (T_{max} , T_{max}^2) augstākās temperatūrās nekā kviešu salmiem un klijām (2.2. tab.). Kā redzams 2.1. tabulā, griķu salmiem ir augstāks lignīna saturs nekā kviešu salmiem un klijām, līdz ar to termiskās destruktācijas maksimumu (T_{max}) novēro augstākās temperatūrās. Otrais termiskais destruktācijas maksimums (T_{max}^2) ir saistīts ar lignīna termisko sadalīšanos.

Atšķirībā no kviešu salmiem klijām novēro divus termiskās destruktācijas maksimumus. No literatūras [28] zināms, ka lielākais slāpekli saturošu savienojumu daudzums proteīnu pirolīzes rezultātā veidojas ~ 450 °C temperatūrā, kas liek domāt, ka kviešu kliju otrais termiskās destruktācijas maksimums ir saistīts ar proteīnu termisko sadalīšanos.

Temperatūras intervālā no ~ 500 °C līdz 800 °C biomasai novēro pārogļošanās procesus, notiek iekšmolekulārās un starpmolekulārās pārgrupēšanās reakcijas [24]. Šie termokīmiskie procesi norisinās pasīvās pirolīzes zonā. Kviešu salmiem temperatūras intervālā no 550 °C līdz 700 °C un klijām no 570 °C līdz 750 °C novēro nelielus masas zudumus.

Atšķirībā no kviešu salmiem un klijām griķu salmiem novēro termiskās destrukcijas maksimumu (T_{\max}^3) pasīvās pirolīzes zonā. Griķu salmos ir daudz augstākas sārmu un sārmzemju metālu koncentrācijas, īpaši kālija saturs (2.1. att.). Griķu salmiem masas zudumi temperatūras intervālā no 690 °C līdz 950 °C varētu būt saistīti ar neorganisko savienojumu sadalīšanos, tomēr 2.3. 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.



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

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. 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 [24]. Sārmu un sārmzemju metālu klātbūtne veicina bioogles deoksigenēšanu, kā redzams 2.4. attēlā, griķu salmiem pasīvās pirolīzes zonā novēro oglekļa monoksīda un dioksīda pastiprinātu izdalīšanos.

Atkarībā no izejvielas ķīmiskā sastāva un pelnu satura izmaiņās 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.

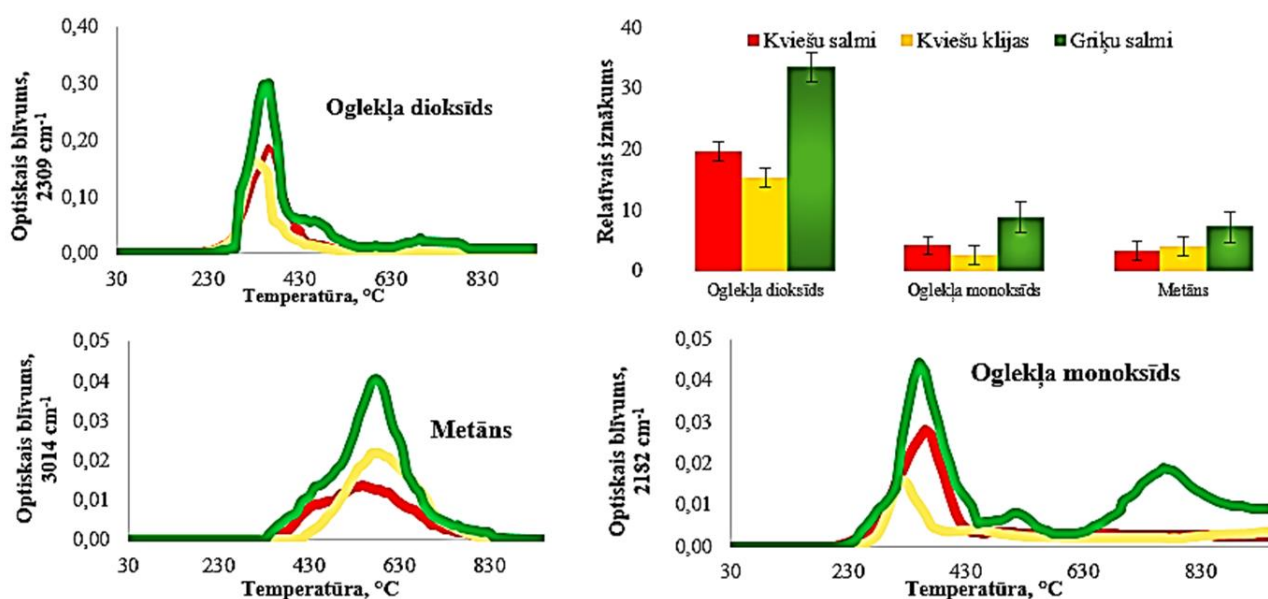
2.2.2. Gaistošo savienojumu relatīvie iznākumi un izdalīšanās profili

TG-FTIR metodika balstās uz infrasarkanā spektra uzņemšanu gāzes fāzei visā pirolīzes procesa laikā. Atsevišķu savienojumu vai savienojumu klašu satura noteikšanu gāzes fāzē veicām pēc izvēlētās funkcionālās grupas raksturīgas svārstības absorbcijas joslas intensitātes pie viļņa

skaitļa, kas saskaņā ar literatūras datiem ir visvairāk piemērots kvantitatīvai analīzei (skatīt 3.10 tabulā). Pierakstot izvēlētajās absorbcijas optisko blīvumu atkarībā no temperatūras/laika, iegūst dotā savienojuma vai savienojuma klases izdalīšanās temperatūras/laika profilu. Izmantojot matemātisku formulu (skatīt eksperimentālajā daļā 3.2.2. nodaļā), aprēķina laukumu zem temperatūras/laika profila līknes, ko pieņem kā produktu relatīvo iznākumu. Teorētiski tas ir pilnīgi pamatoti tikai individuālu savienojumu iznākumu noteikšanas gadījumā. Nosakot savienojumu klases relatīvo iznākumu, tiek pieņemts, ka klases savienojumu sastāvs mainās maz un arī šajā gadījumā iegūtos raksturojumus pieņem kā produktu relatīvo iznākumu.

2.2.2.1. Nekondensējamo gāzu relatīvie iznākumi un izdalīšanās profili

No literatūras [22, 77, 97, 99, 215] 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*” (1. pielikums) un literatūras avotiem [22, 77, 97, 99], oglekļa dioksīda kvantificēšanai izmantojām optisko blīvumu pie 2309 cm^{-1} , oglekļa monoksīda un metāna kvantificēšanai attiecīgi pie 2182 cm^{-1} un 3014 cm^{-1} .



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

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).

Kā redzams 2.4. attēlā, kviešu salmu un kliju oglekļa dioksīda izdalīšanās profili ir līdzīgi, tos novēro aktīvās pirolīzes zonā ar vienu absorbcijas intensitātes maksimumu. Oglekļa dioksīds izdalās

temperatūras intervālā no 200 °C līdz 600 °C, kviešu klijām maksimumu sasniedz 330 °C, kviešu salmiem 361 °C temperatūrā. Griķu salmu oglekļa dioksīda izdalīšanās profilu novēro plašā temperatūras intervāla ~ no 290 °C līdz 840 °C ar diviem absorbcijas intensitātes 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 [214]. Kālija klātbūtne griķa 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, oglekļa monoksīda avots ir primāro reakcijas produktu dekarbonilēšanās [23]. 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 kālija klātbūtne griķa salmos veicina gan celulozes degradāciju, gan sekundārās krekinga reakcijas, kuru rezultātā novēro oglekļa monoksīda pastiprinātu izdalīšanos aktīvās pirolīzes zonā.

No literatūras [29] ir zināms, ka oglekļa monoksīda veidošanās temperatūras intervālā no 500 °C līdz 800 °C, galvenokārt, ir saistīta ar lignīnā esošo gvajacilpropāna un siringilpropāna vienību demetoksilēšanos un sekojošām brīvo radikāļu ķēdes reakcijām. Kā arī lignīnam vienlaicīgi ar gaistošo savienojumu izdalīšanos, notiek pārogļošanās procesi. Lignīna biooglē esošo dibenzofurāna un dibenzopirāna vienību termiskā krekinga rezultātā izdalās, galvenokārt, oglekļa monoksīds [216]. Savukārt *Wang* ar līdzautoriem noskaidroja, ka temperatūras intervālā no 650 °C līdz 830 °C kālija hlorīda klātbūtne veicina pastiprinātu oglekļa monoksīda izdalīšanos no lignīna

pirolīzes [217]. 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 [71]. Līdz ar to kviešu kliju oglekļa monoksīda otrs maksimums ir saistīts ar proteīnu termisko sadalīšanos.

Metāna veidošanās lignocelulozes biomasas pirolīzes procesā, galvenokārt, ir saistīta ar, lignīnā esošo metoksi grupu (-OCH₃) homolītisku saišu šķelšanos un sekojošām pārgrupēšanas reakcijām [14].

Kā redzams 2.4. attēlā, metāns visvairāk rodas griķu salmu termiskās destrukcijas 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 arī veidojas proteīnu termiskā degradācijas rezultātā [71], tādējādi palielina metāna kopējo saturu.

2.2.2.2. Ogļūdeņražu relatīvie iznākumi un izdalīšanās profili

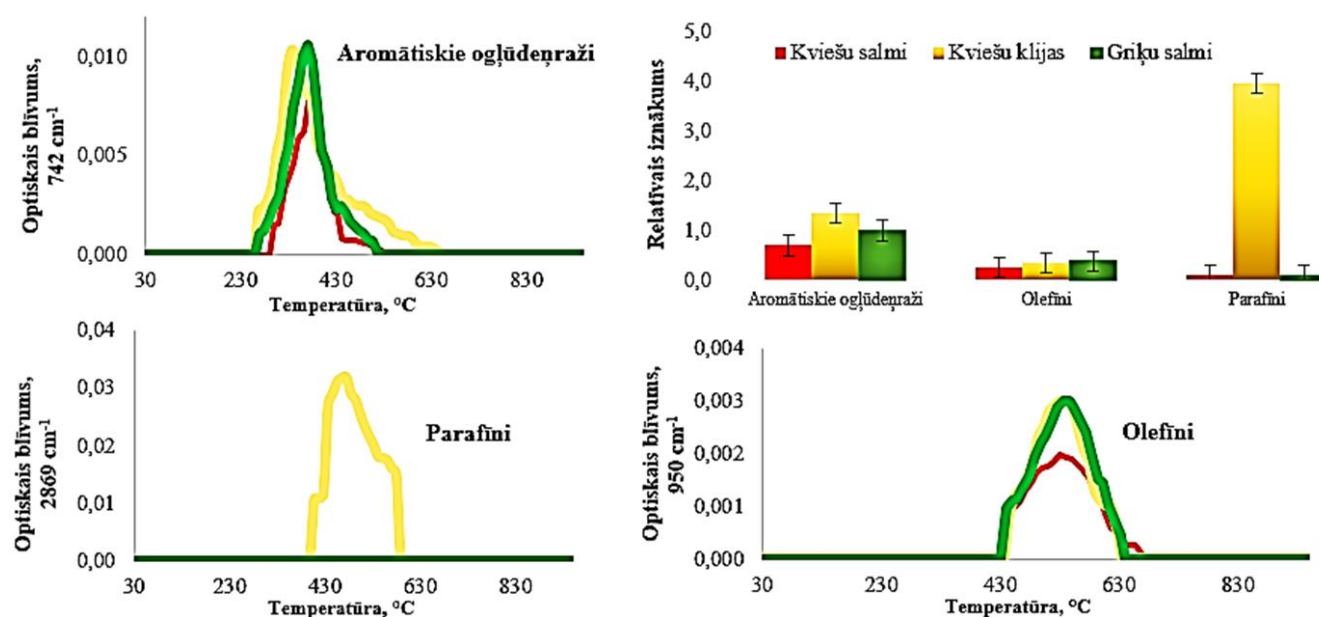
No literatūras [29, 71, 64, 66, 121, 215] ir zināms, ka ogļūdeņražiem ir vairākas absorbcijas joslas, no kurām monoaromātisko ogļūdeņražu kvantificēšanai vispiemērotākās ir 3032 cm⁻¹, 1598 cm⁻¹, 740 cm⁻¹. Olefinu kvantificēšanai vispiemērotākā ir 950 cm⁻¹ absorbcijas josla, parafīniem – 2869 cm⁻¹ absorbcijas josla. Savā darbā monoaromātisko savienojumu identificēšanai izmantojām optisko blīvumu pie 742 cm⁻¹, olefinu un parafīnu kvantificēšanai attiecīgi pie 950 cm⁻¹ un 2869 cm⁻¹.

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

Kā redzams 2.5. attēlā, visvairāk aromātiskie ogļūdeņraži rodas kviešu kliju pirolīzes produktos, 1,9 reizes vairāk nekā no kviešu salmiem un 1,4 reizes vairāk nekā no griķu salmiem. Visu izejvielu pirolīzē iegūto aromātisko ogļūdeņražu izdalīšanās profili ir līdzīgi, tos novēro aktīvās pirolīzes zonā ar vienu maksimumu. Kviešu un griķu salmiem tos novēro temperatūras intervālā no 265 °C līdz 520 °C, kviešu klijām no 260 °C līdz 650 °C. Griķu salmiem absorbcijas intensitātes

maksimumu sasniedz 371 °C, kviešu klijām 361 °C, kviešu salmiem 382 °C temperatūrā. Vislielākais šo savienojumu daudzums veidojas aktīvās pirolīzes zonā līdz 450 °C.

Salīdzinot griķu un kviešu salmu pirolīzes produktus, vairāk aromātiskie ogļūdeņraži rodas no griķu salmiem, kas izskaidrojams ar lielāku lignīna saturu. Savukārt aromātisko ogļūdeņražu veidošanās no kviešu klijām ir saistīta ne tikai ar lignīna termisko degradāciju. No literatūras [71, 218] ir zināms, ka dominējošās aromātiskās aminoskābes kviešu kliju proteīnā ir fenilalanīns un tirozīns, kuru termiskās degradācijas procesā rodas toluols un benzols. Aromātisko ogļūdeņražu veidošanās no kviešu klijām ir saistīta arī ar proteīnu termisko destrukciju.



2.5. att. Ogļūdeņražu relatīvie iznākumi un izdalīšanās profili.

Kā redzams 2.5. attēlā, kviešu kliju un griķu salmu termiskās destrukcijas procesā rodas līdzīgs olefīnu relatīvais daudzums, vismazāk olefīnu rodas no kviešu salmiem. Visi izdalīšanās profili ir līdzīgi ar vienu absorbcijas intensitātes maksimumu, tos novēro temperatūras intervālā no 430 °C līdz 640 °C. Griķu salmiem maksimumu sasniedz 546 °C, kviešu klijām 540 °C, kviešu salmiem 530 °C temperatūrā. Vislielākais olefīnu daudzums veidojas pasīvās pirolīzes zonā līdz 600 °C. Olefīnu veidošanās pirolīzes procesā galvenokārt ir saistīta ar primāro reakcijas produktu - spirtu dehidratāciju.

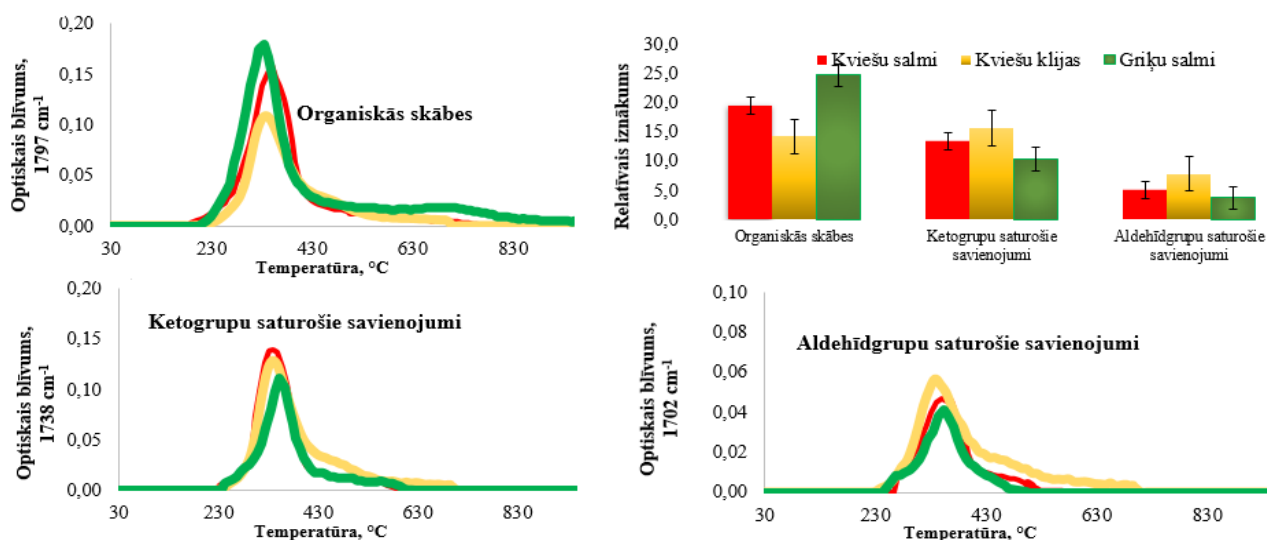
Kviešu kliju termiskās destrukcijas procesā parafīnu izdalīšanos novēro temperatūras intervālā no 400 °C līdz 600 °C ar maksimumu 475 °C temperatūrā, vislielākais parafīnu daudzums veidojas pasīvās pirolīzes zonā līdz 600 °C. Atšķirībā no salmiem kviešu klijās ir augstāks lipīdu saturs, kā arī proteīni. Galvenie alifātisko aminoskābju un triglicerīdu termiskās degradācijas produkti ir piesātinātie un nepiesātinātie ogļūdeņraži [70, 218, 219].

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.

2.2.2.3. Karbonilgrupu un karboksilgrupu saturošo savienojumu relatīvie iznākumi un izdalīšanās profili

No literatūras [22, 23, 64, 66, 77, 107, 217] 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), 1702 cm^{-1} (aldehīdgrupu saturošiem) 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.



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

Kā redzams 2.6. 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 salmu 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 [4, 217] ir zināms, ka etiķskābe ir dominējošā organiskā skābe, kas rodas lignocelulozes pirolīzes procesā. Etiķskābes veidošanās galvenokārt ir saistīta hemicelulozē esošo acetilgrupu eliminēšanās. 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 palielināšana rada bioeļļas pH vērtības pazemināšanos. Bioeļļa kļūst korozīva, kā arī organiskajām skābēm piemīt spēja katalizēt polimerizācijas reakcijas bioeļļā, samazinās tās stabilitāte. Kviešu klijas ir piemērotākā izejviela bioeļļas ar pazeminātu organisko skābju saturu iegūšanai.

Ketoni un aldehīdi ir potenciālie transporta degvielas prekursori [207], tomēr – kā visi skābekli saturošie savienojumi – samazina bioeļļas siltumspēju un veicina arī bioeļļas novecošanos ekspluatācijas un uzglabāšanas laikā.

Kā redzams 2.6. attēlā, 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. Ketogrupas saturošo savienojumu veidošanās lignocelulozes pirolīzes procesā, galvenokārt, ir saistīta ar celulozes termiskās noārdīšanas galvenā produkta levoglīkozāna un hemicelulozē esošo ksilāna vienību tālāko termisko sadalīšanos [22, 23]. Arī cietes un proteīnu termiskās degradācijas rezultātā veidojas ketogrupu saturošie savienojumi, dominējošais ketons cietes termiskās noārdīšanas rezultātā ir acetons [43], savukārt proteīnu degradācijas procesā rodas diketopiperazīns, sukcinimīds, maleīnimīds un piperidons [72].

Kā redzams 2.6. attēlā, visām pētītajām izejvielām aldehīdgrupas saturošo savienojumu izdalīšanās profili ir līdzīgi un 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 savienojumi 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.

2.2.2.4. Hidroksilgrupu saturošo savienojumu relatīvie iznākumi un izdalīšanās profili

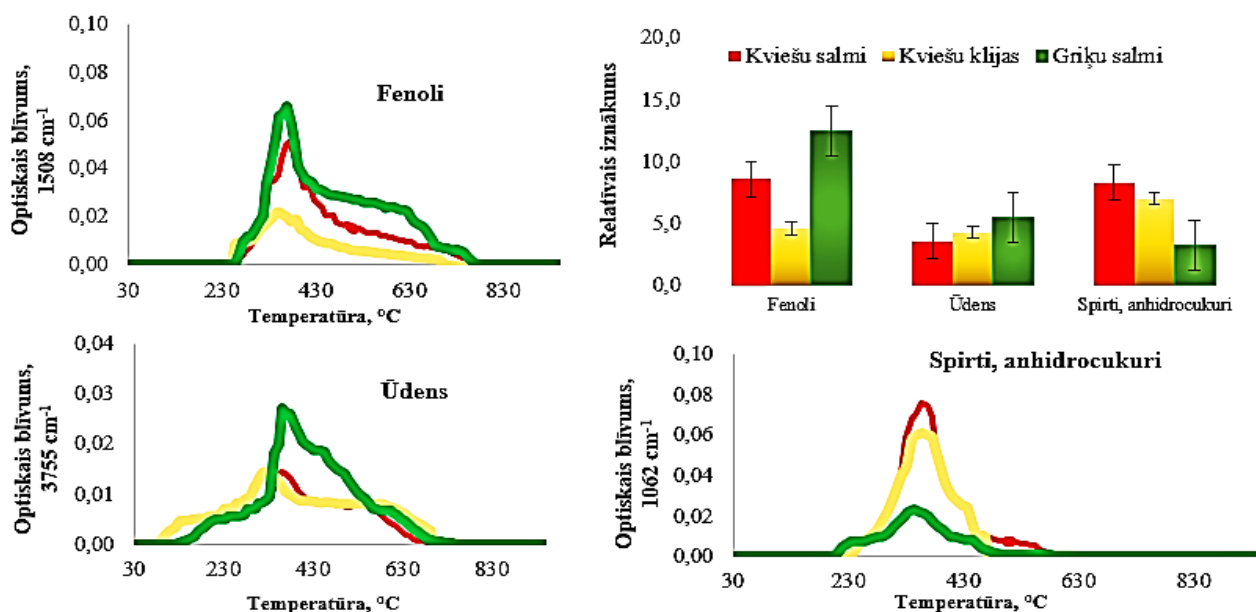
No literatūras [29, 64, 66, 67, 121, 143] ir zināms, ka spirtu kvantificēšanai vispiemērotākās ir 3200 cm^{-1} un 1060 cm^{-1} absorbcijas josls, fenolu – 3610 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} , 1300 cm^{-1} absorbcijas joslas, anhidrocukuru – 3200 cm^{-1} , 1183 cm^{-1} un 1060 cm^{-1} absorbcijas joslas. Ūdens kvantificēšanai vispiemērotākā ir 3755 cm^{-1} absorbcijas josla.

Savā darbā hidroksilgrupu saturošo savienojumu kvantificēšanai, izmantojām optisko blīvumu pie 1062 cm^{-1} (spirti un anhidrocukuri), 1508 cm^{-1} (fenoli) un 3755 cm^{-1} (ūdens).

Fenoli un anhidrocukuri ir svarīgas izejvielas ķīmiskajai rūpniecībai, fenolus izmanto farmācijā, polimēru un sintētiskās šķiedras ražošanā, kā arī krāsvielu, pesticīdu un antioksidantu iegūšanai. No anhidrocukuriem var iegūst glikozi, kura ir izejviela furfurola, furāna un tetrahidrofurāna iegūšanai, kā arī tā ir izejviela dažādu ketonu, spirtu, pienskābes un levulīnskābes iegūšanai [220].

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 2.7. 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 atvasinājumu 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, optimālā pirolīzes temperatūra ir 700 °C .



Kā redzams 2.7. attēlā, visvairāk spirta un anhidrocukura 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 [142, 221, 222].

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 (2.7. 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.

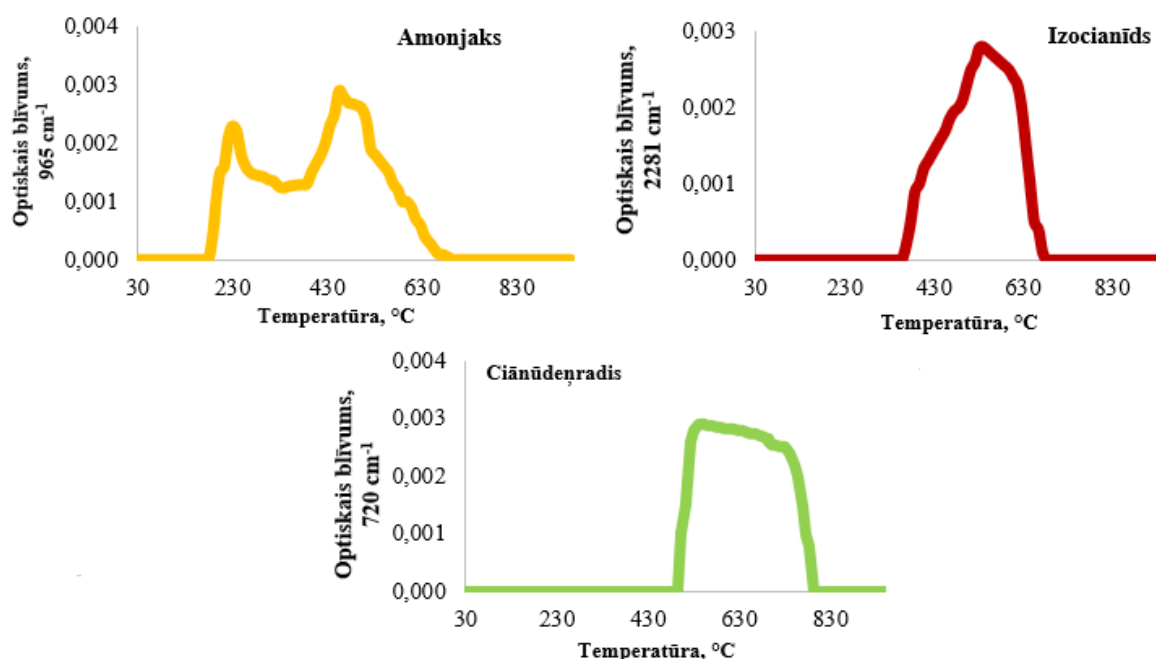
Ja pirolīzes mērķis ir ķīmiskā rūpniecība, tad visvairāk anhidrocukuru būs no kviešu salmu pirolīzes procesa, savukārt no griķu salmiem fenolu atvasinājumi.

2.2.2.5. Slāpekli saturošie savienojumi un to izdalīšanās profili

No literatūras [28, 71, 223] 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*” (1. pielikums) un literatūras avotiem [28, 71, 223], 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 2.8. attēlā, amonjaka izdalīšanās profilu novēro plašā temperatūras intervālā no 180 °C līdz 692 °C , maksimumus sasniedz 239 °C un 455 °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 [28].



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

Diketopiperazīniem termiski sadaloties, veidojas izocianīdi un ciānūdeņradis, savukārt izocianīdiem termiski sadaloties, veidojas ciānūdeņradis un oglekļa monoksīds [28, 223]. Izocianīda izdalīšanās profilu novēro ~ no 367 °C līdz 673 °C maksimumu sasniedz 541 °C temperatūrā. Izocianīda izdalīšanos novēro gan aktīvā, gan pasīvā pirolīzes zonā. Ciānūdeņraža izdalīšanās profilu

novēro ~ no 503 °C līdz 785 °C, maksimumu sasniedzot 541 °C temperatūrā. Tā izdalīšanos novēro pasīvā pirolīzes zonā.

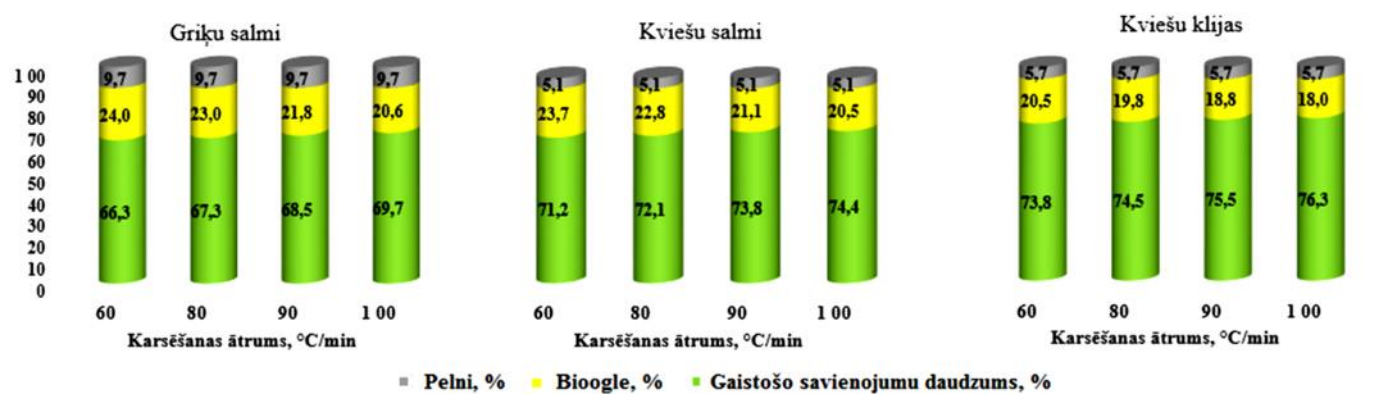
Tādējādi biomasām ar palielinātu slāpekļa saturu pirolīzes produktos neglābjami rodas tādi toksiski savienojumi kā amonjaks un izocianīdi. Kā arī bīstama inde – ciānūdeņradis, kas prasa realizēt šādu izejvielu pirolīzes procesus stingri ievērojot drošības noteikumus.

2.2.3. 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.

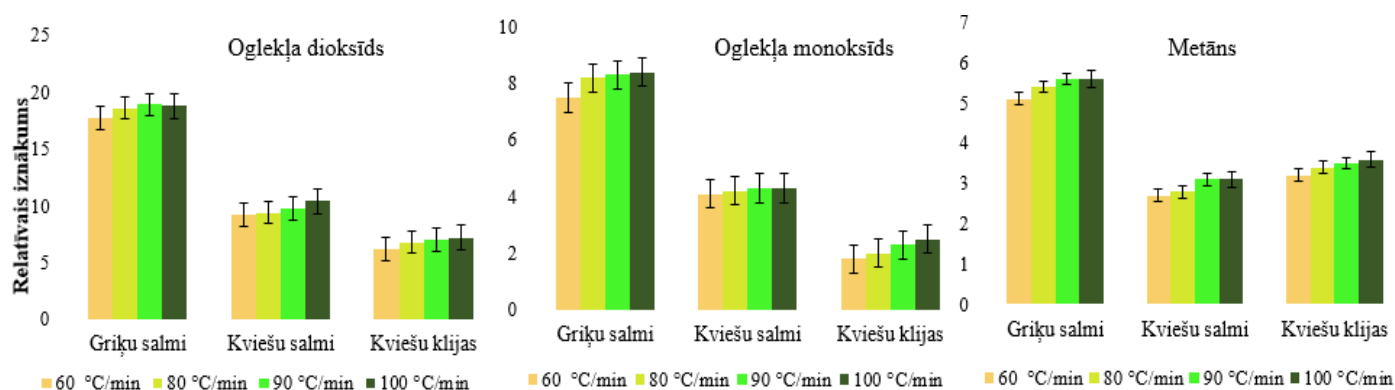
Termogravimetrijas analīžu rezultāti parādīja, ka, pieaugot temperatūras celšanas ātrumam, minimāli palielinās gaistošo savienojumu daudzums no visām izejvielām termiskajā pirolīzē 700 °C temperatūrā. Kā redzams 2.9. attēlā, pieaugot karsēšanas ātrumam no 60 līdz 100 °C/min, griķu salmu gaistošo savienojumu daudzums palielinās no 66,3 līdz 69,7 %, kviešu salmu no 71,2 līdz 74,4 %, kviešu kliju no 73,8 līdz 76,3 %.



2.9. att. Karsēšanas ātruma ietekme uz gaistošo savienojumu un bioogles daudzumu griķu, kviešu salmu un kviešu kliju termiskajā pirolīzē 700 °C temperatūrā.

TG-FTIR metodes analīžu rezultāti parādīja, ka, pieaugot temperatūras celšanas ātrumam, izmainās nekondensējamo gāzu relatīvie iznākumi visām izejvielām termiskajā pirolīzē 700 °C temperatūrā. Kā redzams 2.10. attēlā, visvairāk nekondensējamo gāzu, it īpaši oglekļa dioksīda un monoksīda relatīvie iznākumi, pieaug kviešu kliju pirolīzes procesos. Pieaugot karsēšanas ātrumam no 60 līdz 100 °C/min, kviešu klijām oglekļa dioksīda relatīvais iznākums pieaug 1,2 reizes, oglekļa monoksīda relatīvais iznākums pieaug 1,4 reizes un metāna 1,1 reizi. Kviešu kliju oglekļa dioksīda

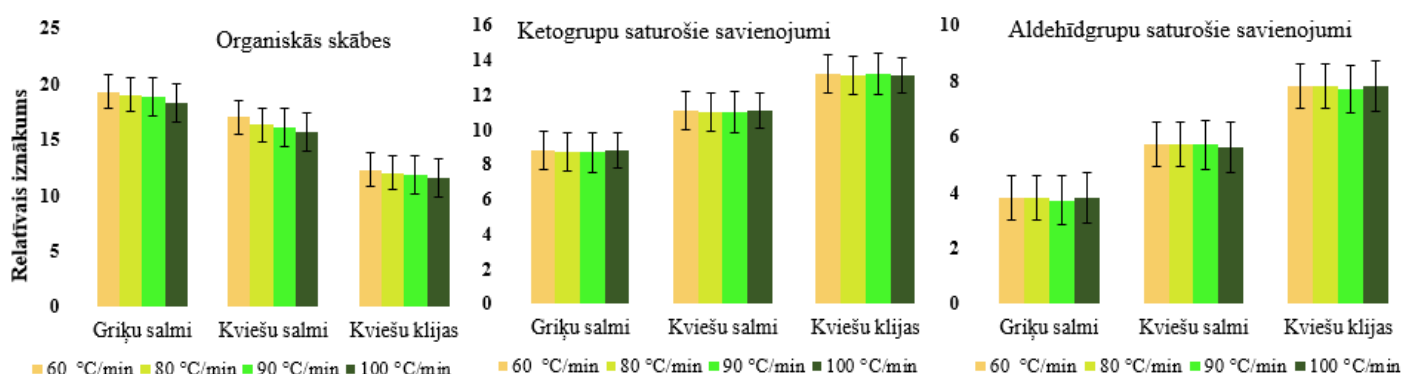
un monoksīda relatīvo iznākumu pieaugums, pieaugot temperatūras celšanas ātrumam, ir saistīts ar intensīvu proteīnu un lipīdu termisko destrukciju.



2.10. att. Karsēšanas ātruma ietekme uz nekondensējamo gāzu relatīvo iznākumu griķu, kviešu salmu un kviešu kliju termiskajā pirolīzē 700 °C.

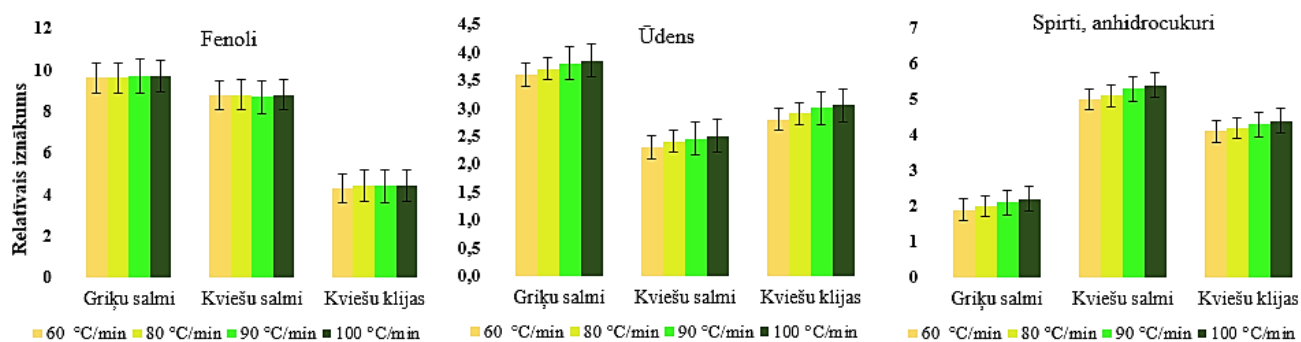
Savukārt griķu un kviešu salmu visu nekondensējamo gāzu relatīvie iznākumi palielinās tikai 1,1 reizi. Pētot temperatūras celšanas ātrumu šaurā diapazonā, līdzīgas tendences novēro arī citu autoru darbos [102, 105 - 107].

Kā redzams 2.11. attēlā, atšķirībā no nekondensējamām gāzēm, organiskajām skābēm novēro pretēju tendenci, pieaugot temperatūras celšanas ātrumam, organisko skābju relatīvie iznākumi samazinās, līdzīgu tendenci novēro arī citu autoru darbos [93, 103]. Etiķskābes un oglekļa dioksīda veidošanās avots ir hemicelulozē esošās O-acetilksilāna vienības [4, 22]. Pieaugot temperatūras celšanas ātrumam, dominējošā kļūst dekarboksilēšanās reakcija, kā jau 2.10. attēlā redzams, pieaug oglekļa dioksīda relatīvais iznākums. Tā kā organisko skābju saturs palielināšanās bioeļļā nav vēlama, ieteicamais temperatūras celšanas ātrums ir 100 °C/min, lai iegūtu pēc iespējas mazāku organisko skābju saturu bioeļļā no visām pētītajām izejvielām pirolīzes procesā. Savukārt ketogrupu un aldehīdgrupu saturošo savienojumu veidošanos pētījumā izmantotie karsēšanas ātrumi neietekmē.



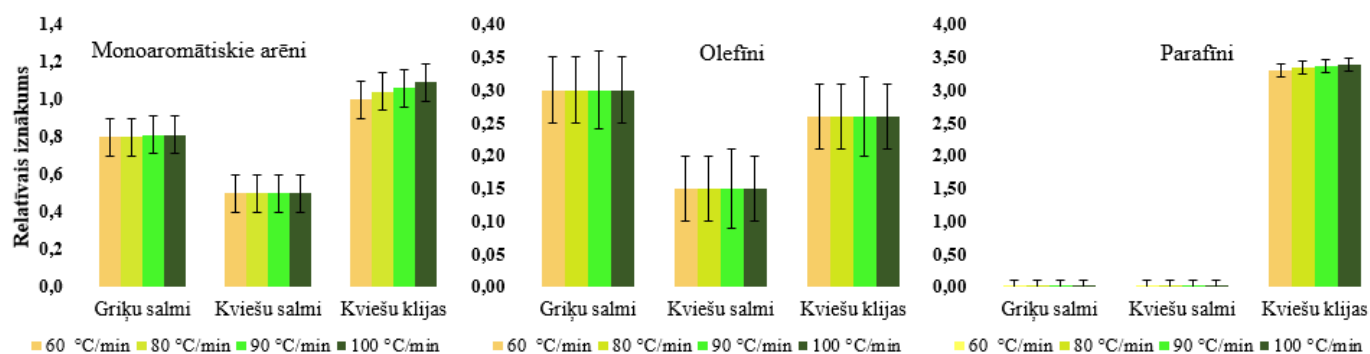
2.11. att. Karsēšanas ātruma ietekme uz acilgrupu saturošo savienojumu relatīvo iznākumu griķu, kviešu salmu un kviešu kliju termiskajā pirolīzē 700 °C.

Kā redzams 2.12. attēlā, fenolu veidošanos pētījumā izmantotie karsēšanas ātrumi neietekmē, bet ūdens un spirtu, anhidrocukuru relatīvie iznākumi minimāli palielinās, pieaugot temperatūras celšanas ātrumam. Hidroksilgrupu saturošo savienojumu daudzumu palielināšanos, pieaugot karsēšanas ātrumam, novēro arī citu autoru darbos [103, 106] un to saista ar depolimerizāciju. Pieaugot temperatūras celšanas ātrumam, straujāk notiek homolītisko 1,4 – glikozīdisko saišu šķelšanās celulozes un hemicelulozes polimērā, tādējādi novēro ūdens, spirtu, levoglīkozānu, ksīlozānu daudzumu pieaugumu. Ja pirolīzes mērķis ir anhidrocukuru kā izejvielu iegūšana ķīmiskajai rūpniecībai, ieteicamais temperatūras celšanas ātrums, lai iegūtu pēc iespējas augstāku anhidrocukuru iznākumu, ir 100 °C/min.



2.12. att. Karsēšanas ātruma ietekme uz hidroksilgrupu saturošo savienojumu un ūdens relatīvo iznākumu griķu, kviešu salmu un kviešu kliju termiskajā pirolīzē 700 °C.

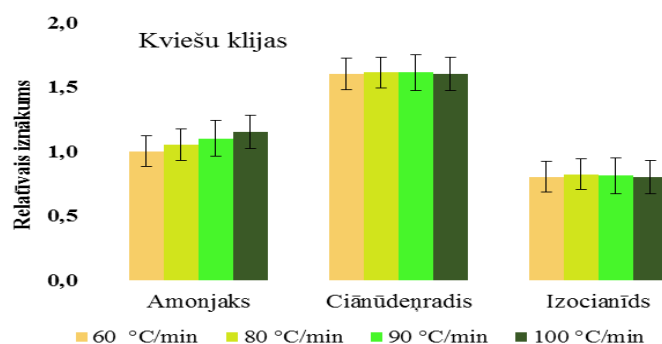
2.13. Attēlā redzams, ka olefīnu veidošanos neietekmē pētījumā izmantotie karsēšanas ātrumi. Atšķirībā no eksperimentiem ar griķu un kviešu salmiem, eksperimentos ar kviešu klijam monoaromātisko arēnu un parafīnu relatīvie iznākumi minimāli palielinās, pieaugot temperatūras celšanas ātrumam.



2.13. att. Karsēšanas ātruma ietekme uz ogļūdeņražu relatīvo iznākumu griķu, kviešu salmu un kviešu kliju termiskajā pirolīzē 700 °C.

Kviešu kliju monoaromātisko arēnu un parafīnu relatīvo iznākumu kāpums, pieaugot temperatūras celšanas ātrumam, ir saistīts ar intensīvu proteīnu un lipīdu termisko destrukciju. Tā kā ogļūdeņražu satura palielināšanās bioeļļā ir vēlama, ja pirolīzes mērķis ir transporta degviela, ieteicamais temperatūras celšanas ātrums, lai iegūtu pēc iespējas augstāku ogļūdeņražu iznākumu, ir 100 °C/min.

Kā redzams 2.14. attēlā, ciānūdeņraža un izocianīda veidošanos kviešu kliju pirolīzē neietekmē pētījumā izmantotie karsēšanas ātrumi. Savukārt amonjaka relatīvais iznākums minimāli palielinās, pieaugot temperatūras celšanas ātrumam. Pieaugot temperatūras celšanas ātrumam no 60 līdz 100 °C/min, proteīniem intensīvāk notiek sākotnējās sadalīšanās reakcijas kā dehidratācija, deaminēšana, sānu ķēdes termiskais krekings, kuru rezultātā palielinās ūdens, amonjaka, monoaromātisko arēnu un ogļūdeņražu relatīvie iznākumi. Taču izmantotie karsēšanas ātrumi maz ietekmē sekundāro produktu veidošanos, līdz ar to ciānūdeņraža un izocianīda relatīvie iznākumi ir nemainīgi.

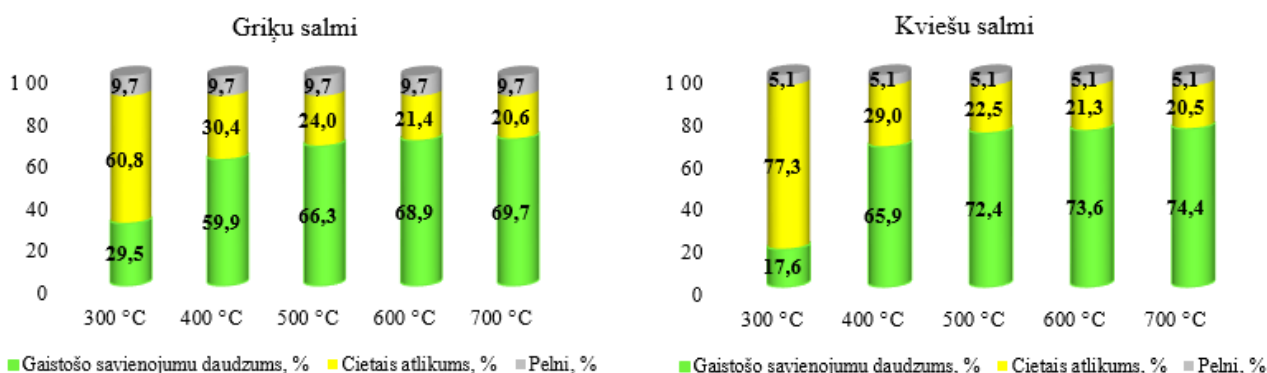


2.14. att. Karsēšanas ātruma ietekme uz slāpekli saturošu savienojumu relatīvo iznākumu kviešu kliju termiskajā pirolīzē 700 °C.

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.

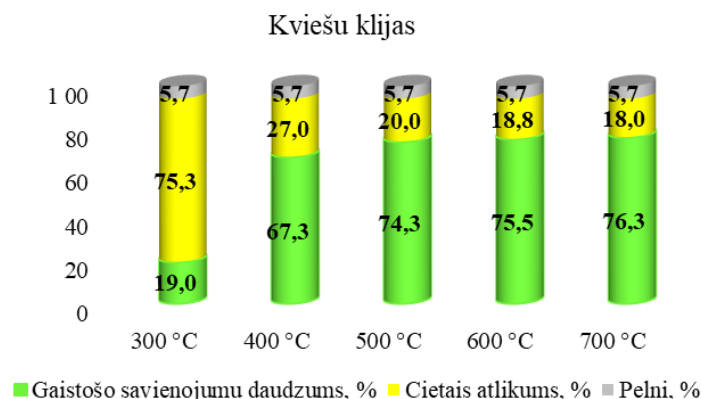
2.2.4. Temperatūras ietekme uz gaistošo savienojumu sastāvu un daudzumu

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.



2.15. att. Temperatūras ietekme uz gaistošo savienojumu un cietā atlikuma daudzumu griķu, kviešu salmu termiskajā pirolīzē, ceļot temperatūru ar 100 °C/min.

Termogravimetrijas analīžu rezultāti parādīja, ka, pieaugot temperatūrai no 300 °C līdz 700 °C, strauji palielinās gaistošo savienojumu daudzums no visām izejvielām pirolīzes procesā. Kā redzams 2.15. un 2.16. attēlā, griķu salmu gaistošo savienojumu daudzums pieaug no 29,5 līdz 69,7 %, kviešu salmu no 17,6 līdz 74,4 %, kviešu kliju no 19,0 līdz 76,3 %. Visām izejvielām vistraujākais gaistošo savienojumu pieaugums novērojams intervālā no 300 °C līdz 500 °C, kas ir, saistīts ar pilnīgu hemicelulozes, celulozes un cietes termisko sadalīšanos, kā arī ar daļēju lignīna un proteīna sadalīšanos. Pieaugot temperatūrai no 500 °C līdz 700 °C, visām izejvielām novēro minimālu gaistošo savienojumu daudzuma palielināšanos, griķu salmu eksperimentā gaistošo savienojumu daudzums pieaug 3,4 %, eksperimentā ar kviešu salmiem un klijām 2,0 %.

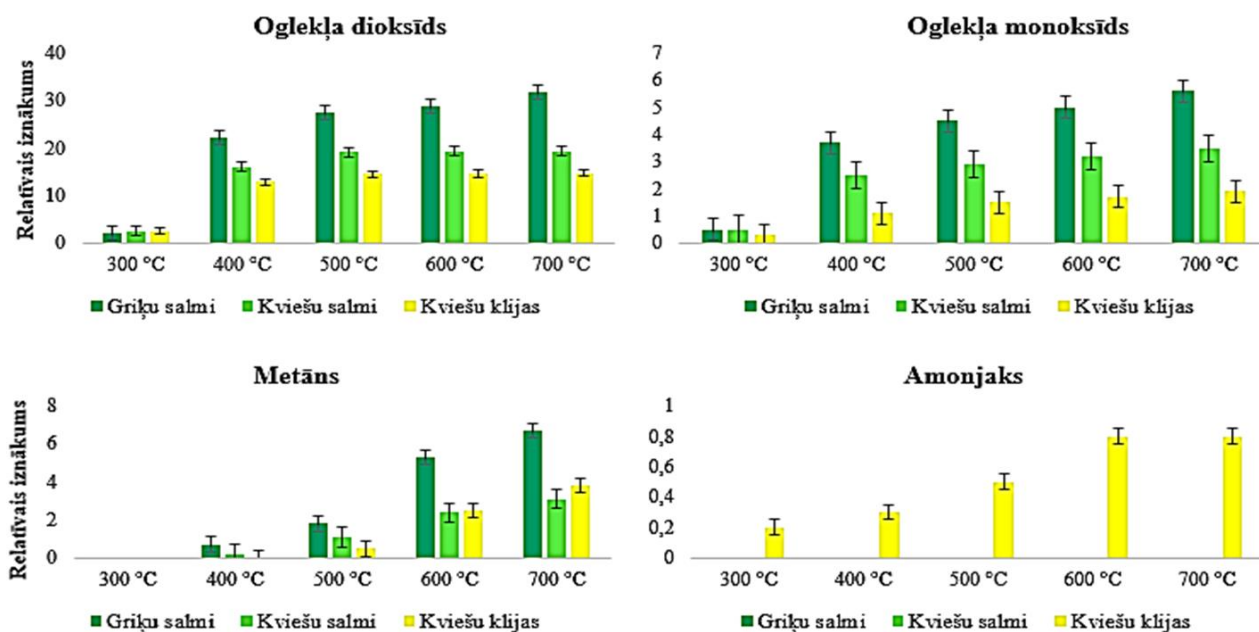


2.16. att. Temperatūras ietekme uz gaistošo savienojumu un cietā atlikuma daudzumu kviešu kliju termiskajā pirolīzē, ceļot temperatūru ar 100 °C/min.

Kā redzams 2.15. un 2.16. attēlā, 300 °C temperatūrā griķu salmiem novēro salīdzinoši lielāku gaistošo savienojumu daudzumu, nekā kviešu kliju un salmu pētījumā, savukārt augstākās temperatūrās novēro pretējo efektu. Zemās temperatūrās ≤ 300 °C sārmu un sārmzemju metālu augstā koncentrācija griķa salmos veicina iekšmolekulārās dehidratācijas reakcijas celulozei un kondensācijas reakcijas lignīnam, kuru rezultātā palielinās gaistošo savienojumu, it īpaši ūdens veidā, daudzums griķu salmu gadījumā. Savukārt, augstākās temperatūrās ≥ 300 °C sārmu un sārmzemju metālu augstā koncentrāciju griķa salmos samazina gaistošo savienojumu veidošanos [143, 221].

TG-FTIR metodes analīžu rezultāti parādīja, ka, pieaugot temperatūrai, izmainās nekondensējamo gāzu relatīvie iznākumi visām izejvielām. Kā redzams 2.17. attēlā, temperatūras diapazonā no 300 °C līdz 700 °C, griķu salmiem oglekļa dioksīda relatīvais iznākums pieaug 15,2 reizes. Kviešu salmiem un klijām visstraujāk oglekļa dioksīds relatīvais iznākums palielinās, pieaugot temperatūrai no 300 °C līdz 500 °C, tad kļūstot nemainīgs, kviešu salmiem tas pieaug 7,8 reizes un kviešu klijām 5,9 reizes. Griķu salmiem oglekļa monoksīda relatīvais iznākums pieaug 11,2 reizes, kviešu salmiem 7,0 reizes un kviešu klijām 6,3 reizes. Visu izejvielu pirolīzē visstraujāk oglekļa dioksīda un monoksīda veidošanās notiek temperatūras intervālā no 300 °C līdz 500 °C, kas ir saistīts ar pilnīgu hemicelulozes, celulozes un cietes termisko sadalīšanos, šīs izejvielu sastāvdaļas ir galvenie oglekļa dioksīda un monoksīda veidošanās avoti. Savukārt nekondensējamo gāzu daudzuma pieaugums temperatūras intervālā no 500 °C līdz 700 °C ir saistīts ar pirolīzes produkta tvaika krekinga reakcijām.

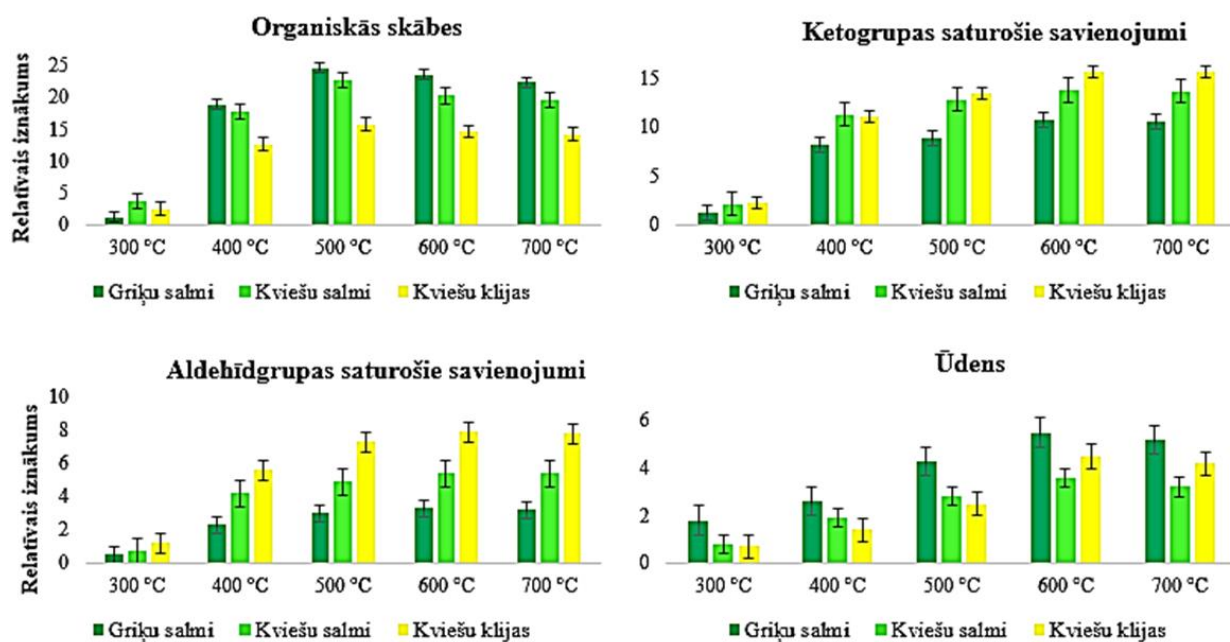
Atšķirībā no oglekļa dioksīda un monoksīda, metāna veidošanās novēro augstākās temperatūrās, griķu un kviešu salmu gadījumā no 400 °C līdz 700 °C, kviešu kliju eksperimentā no 500 °C līdz 700 °C.



2.17. att. Temperatūras ietekme uz nekondensējamo gāzu relatīvo iznākumu griķu, kviešu salmu un kviešu kliju pirolīzē, ceļot temperatūru ar 100 °C/min.

Pirolīzes procesā radušais metāna relatīvais iznākums no griķu salmiem pieaug 9,6 reizes, no kviešu salmiem 15,5 reizes un no kviešu klijām 7,6 reizes. Amonjaka relatīvais iznākums palielinās 4,0 reizes, pieaugot temperatūrai no 300 °C līdz 600 °C savukārt no 600 °C līdz 700 °C kviešu kliju pirolīzē amonjaka relatīvais iznākums nemainās.

Kā redzams 2.18. attēlā, 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. Temperatūras diapazonā no 300 °C līdz 500 °C, no griķu salmiem radušais organisko skābju relatīvais iznākums pieaug 20,4 reizes, no kviešu salmiem 6,1 reizes un no kviešu klijām 6,2 reizes. 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 jau 2.18. attēlā redzams, ketonu un aldehīdu relatīvie iznākumi palielinās, pieaugot temperatūrai.



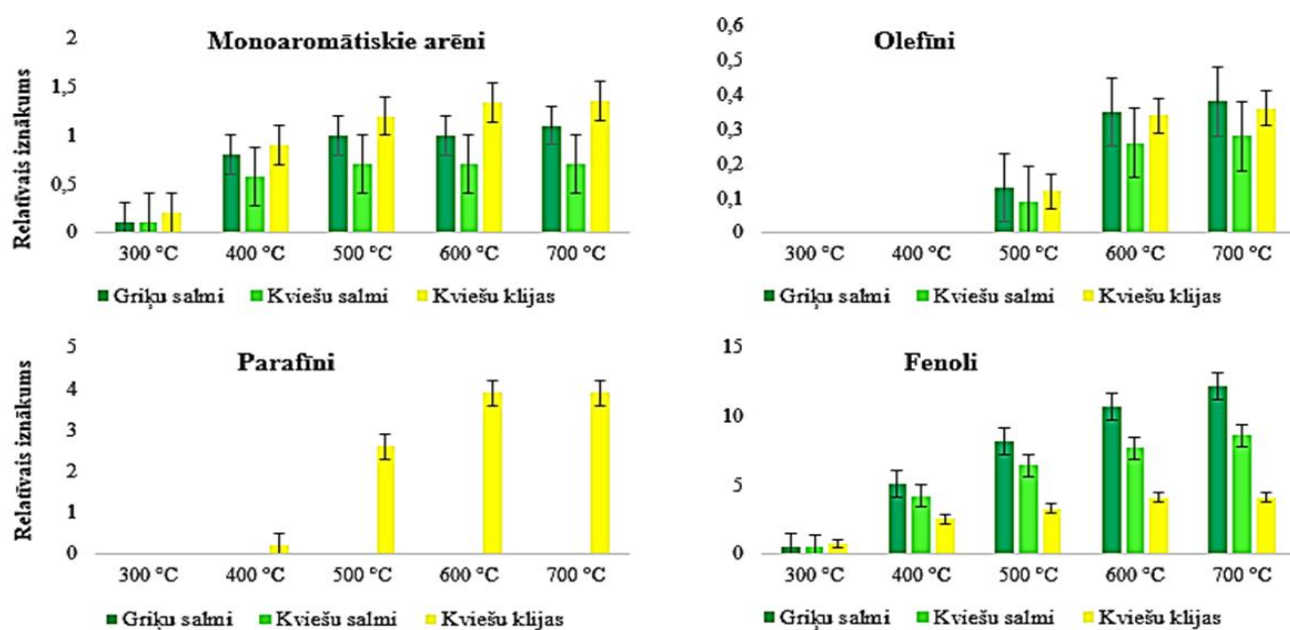
2.18. att. Temperatūras ietekme uz acilgrupu saturošo savienojumu un ūdens relatīvo iznākumu griķu, kviešu salmu un kviešu kliju pirolīzē, ceļot temperatūru ar 100 °C/min.

2.18. attēlā redzams, ka no visām izejvielām pirolīzes procesā, pieaugot temperatūrai no 300 °C līdz 600 °C, ketogrupu un aldehīdgrupu saturošo savienojumu relatīvie iznākumi palielinās, savukārt no 600 °C līdz 700 °C tie nemainās.

Temperatūras diapazonā no 300 °C līdz 600 °C, griķu salmu eksperimentā ketogrupu saturošo savienojumu relatīvais iznākums pieaug 8,9 reizes, kviešu salmu gadījumā 6,5 reizes un kviešu kliju 7,0 reizes. Griķu salmiem aldehīdgrupu saturošo savienojumu relatīvais iznākums pieaug 6,6 reizes, kviešu salmiem 7,7 reizes un kviešu klijām 6,5 reizes. 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, tas ir ar zemāko organisko skābju un ūdens saturu, no visām izejvielām ir 700 °C.

2.19. attēlā redzams, ka, pieaugot pirolīzes temperatūrai no 300 °C līdz 700 °C, griķu salmu gadījumā fenolu relatīvie iznākumi palielinās 24,4 reizes, kviešu salmu eksperimentā 17,2 reizes un kviešu kliju 5,8 reizes. Dažādi fenolu atvasinājumi ir galvenie lignīna termiskās destruktācijas 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.

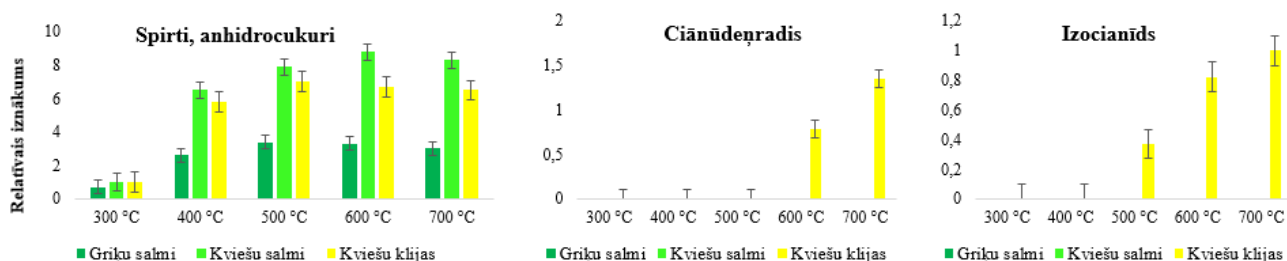


2.19. att. Temperatūras ietekme uz ogļūdeņražu un fenolu relatīvo iznākumu griķu, kviešu salmu un kviešu kliju pirolīzē, ceļot temperatūru ar 100 °C/min.

Griķu salmu pirolīzes procesā monoaromātisko arēnu relatīvie iznākumi palielinās 11,0 reizes, kviešu salmu pētījumā 7,1 reizes un kviešu kliju 6,8 reizes. Arī monoaromātiskie arēni ir lignīna termiskās destrukcijas produkti, kviešu kliju gadījumā tie veidojas arī no proteīnu termiskās degradācijas. Pieaugot pirolīzes temperatūrai, intensīvāk notiek lignīna un proteīnu termiskā sadalīšanās, līdz ar to novēro monoaromātisko arēnu daudzumu palielināšanos. No visām izejvielām olefīnu veidošanos pirolīzes procesā novēro augstās temperatūrās, pieaugot pirolīzes temperatūrai no 500 °C līdz 700 °C, griķu salmu olefīnu relatīvais iznākums palielinās 2,9 reizes, kviešu salmu 3,1 reizes un kviešu kliju 3,0 reizes. Tikai augstās temperatūrās notiek olefīnu veidošanās, tie ir sekundārie reakciju produkti, olefīnu veidošanās pirolīzes procesā, galvenokārt, ir saistīta ar spirtu dehidratāciju. Kviešu kliju pirolīzes procesā parafīnu veidošanos novēro no 400 °C līdz 700 °C, to relatīvais iznākums palielinās 19,5 reizes, kas saistīts ar proteīnu termisko krekingu. No rezultātiem var secināt, lai iegūtu visaugstāko ogļūdeņražu un fenolu saturu bioeļļā no visām izejvielām, ieteicamā pirolīzes temperatūra ir 700 °C.

2.20. Attēlā redzams, ka, pieaugot temperatūrai no 300 °C līdz 500 °C, no griķu salmiem un kviešu klijām pirolīzes procesā hidroksilgrupu saturošo savienojumu relatīvie iznākumi palielinās, no 500 °C līdz 700 °C tie samazinās. Temperatūras diapazonā no 300 °C līdz 500 °C griķu salmu

eksperimentā hidroksilgrupu saturošo savienojumu relatīvais iznākums pieaug 4,8 reizes un kviešu kliju 7,0 reizes. Savukārt kviešu salmu pētījumā hidroksilgrupu saturošo savienojumu relatīvais iznākums pieaug 8,8 reizes, palielinoties temperatūrai no 300 °C līdz 600 °C, 700 °C temperatūrā hidroksilgrupu saturošo savienojumu relatīvais iznākums samazinās.



2.20. att. Temperatūras ietekme uz hidroksilgrupu saturošo savienojumu, ciānūdeņraža un izocianīda relatīvo iznākumu griķu, kviešu salmu un kviešu kliju pirolīzē, ceļot temperatūru ar 100 °C/min.

Augstākās temperatūrās levoglukošana un ksilozāna veidošanās ir mazāk konkurētspējīgas, dominējošās kļūst sekundāro produktu veidošanās reakcijas. Ja pirolīzes mērķis ir anhidrocukuru kā izejvielu iegūšana ķīmiskajā rūpniecībā, ieteicamā pirolīzes temperatūra, lai iegūtu visaugstāko anhidrocukuru saturu bioeļļā no griķu salmiem un kviešu klijām, ir 500 °C, no kviešu salmiem 600 °C.

Ciānūdeņraža un izocianīdu veidošanos no kviešu klijām novēro augstākās temperatūrās, ciānūdeņradi temperatūras intervālā no 600 °C līdz 700 °C, izocianīdu no 500 °C līdz 700 °C. Ieteicamā pirolīzes temperatūra, lai pēc iespējas mazāk bioeļļā no kviešu klijām būtu toksiskie savienojumi (amonjaks, izocianīdi) un inde (ciānūdeņradis) ir 500 °C.

2.3. Katalītiskā pirolīze

Vērtējot bioeļļu kā degvielu, jāatzīt, 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 saturošos savienojumu daudzumu un palielinot monoaromātisko un alifātisko ogļūdeņražu daudzumu, kā arī spirta saturu tajā [224]. Vērtējot bioeļļu kā atjaunojamo ķīmiskās rūpniecības izejvielu, jāatzīmē, ka anhidrocukuri, fenoli un furāna atvasinājumi ir ķīmiskas vielas ar augstu pievienoto vērtību.

Katalītiskā pirolīze ir viens no veidiem, kā uzlabot bioeļļas sastāvu gan vienam, gan otram mērķim, tādēļ tā tiek ļoti plaši pētīta, jo praktiski nozīmīgi risinājumi līdz šim nav atrasti.

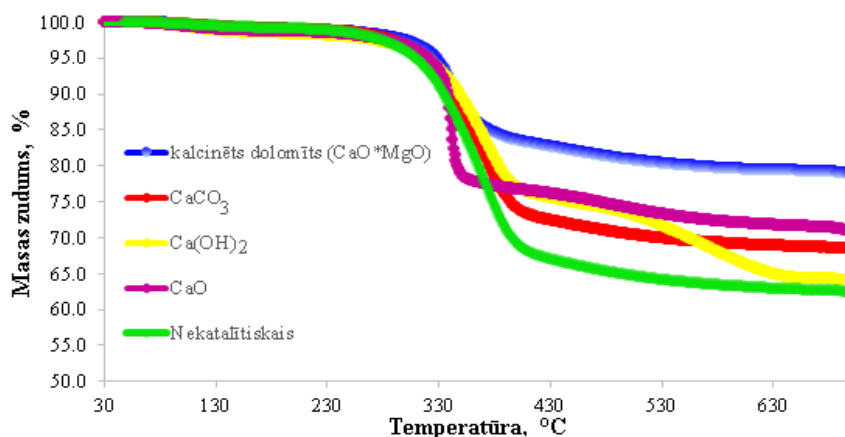
2.3.1. Kviešu salmu katalītiskā pirolīze kalciju saturoša katalizatora klātbūtnē

Lai novērotu katalītisko efektu pētījumos, izmanto katalizatora daudzumu, kas pēc masas ir līdzīgs ar biomasas daudzumu, vai arī pārsniedz to. Šajā darbā izmantojām biomasas un katalizatora attiecību 1:1. Veicot pirolīzi “*in bed*” veidā, negatīvais aspekts ir katalizatoru deaktivēšanās, un apgrūtināta vai neiespējama to reģenerācija. Tādēļ 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, ir atšķirīgi viedokļi par CaO spēju samazināt skābekli saturošo savienojumu veidošanos un veicināt ogļūdeņražu rašanos, kā arī par CaO izmantošanas lietderību kopumā.

Lai precizētu šī tipa katalizatora izmantošanas iespējas, kviešu salmu (lignocelulozes biomasas) pirolīzē izmantojām CaO, Ca(OH)₂, CaCO₃, 850 °C temperatūrā termiski apstrādātu dolomītu (CaO·MgO). Promocijas darbā izmantotie CaO, Ca(OH)₂, CaCO₃ ir no “*Sigma Aldrich*”, dolomīts no SIA “*Jēkabpils dolomīts*” (~ 28 % CaO, 18 % MgO, 5 % Al₂O₃, 0,6 % Fe₂O₃), eksperimentus veicām 700 °C temperatūrā, ceļot temperatūru 100 °C/min, inertā slāpekļa atmosfērā ar plūsmas ātrumu 20 ml/min.

2.3.1.1. CaO, Ca(OH)₂, CaCO₃ un 850 °C termiski apstrādāta dolomīta (CaO·MgO) ietekme uz kviešu salmu termisko degradāciju

Termogravimetrijas analīžu rezultāti parādīja, ka termiskās destrukcijas līkņu raksturs kviešu salmiem ar un bez CaO, CaCO₃, 850 °C termiski apstrādāta dolomīta (CaO·MgO) ir līdzīgs, bet mainās gaistošo savienojumu daudzums un cietais atlikums. Kā jau iepriekš minēts, kviešu salmu nekatalītiskā pirolīzē iedalās trīs posmos, vislielākais masas zudums novērojams aktīvās pirolīzes zonā no 200 °C līdz 550 °C. Termiskās destrukcijas pamatā ir depolimerizācijas, notiek arī dehidratācijas, sānu ķēžu atšķelšanās, dažādu saišu šķelšanās, dekarboksilēšanās, dekarbonilēšanās, pārgrupēšanās reakcijas. Termiskās destrukcijas līknes raksturs kviešu salmiem ar Ca(OH)₂ ir atšķirīgs, novēro strauju masas zudumu temperatūras intervālā no 450 °C līdz 630 °C. Ir zināms, ka ap 500 °C Ca(OH)₂ sadalās par CaO un ūdeni. Straujais masas zudums virs 500 °C ir saistīts ar katalizatora termisko destrukciju.



2.21. att. CaO, Ca(OH)₂, CaCO₃ un 850 °C termiski apstrādāta dolomīta (CaO·MgO) ietekme uz kviešu salmu TG līknēm (masas attiecība smiltīm (nekatalītiskais) vai kalciju saturošiem katalizatoriem un kviešu salmiem 1:1).

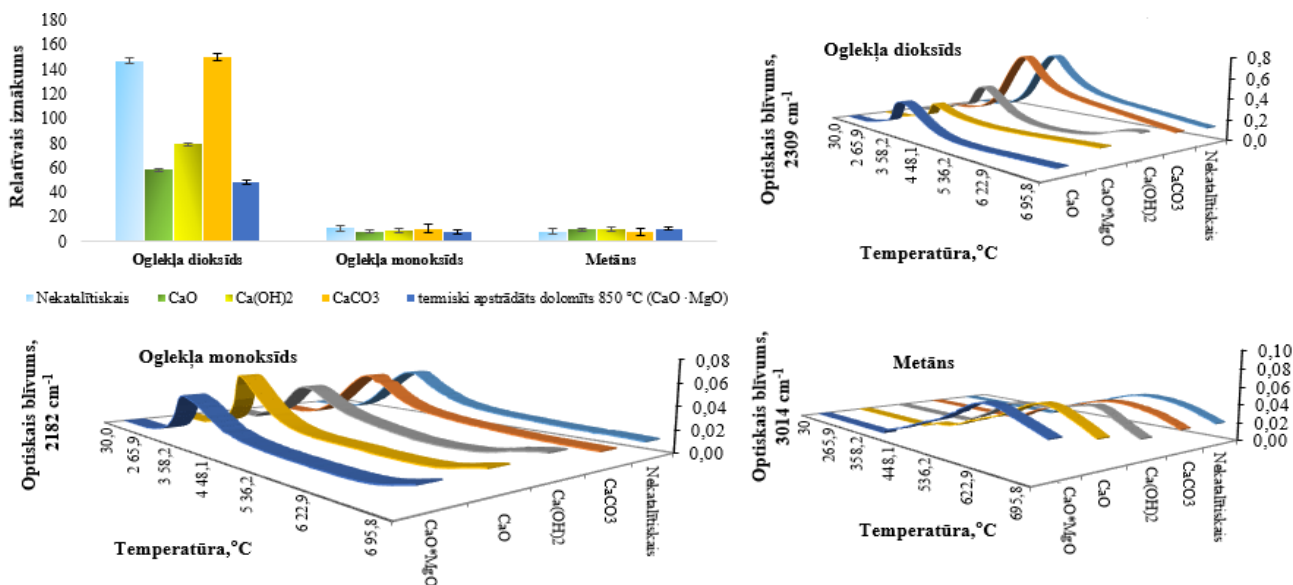
Kā redzams 2.21. attēlā, kalciju saturošu katalizatoru klātbūtnē strauji samazinās gaistošo savienojumu daudzums un veidojas lielāks cietā atlikuma daudzums. Vislielākais tas ir 850 °C termiski apstrādāta dolomīta (CaO·MgO) gadījumā, bet izņēmums ir (CaOH)₂, kas tikai nedaudz palielina cieto atlikumu.

2.3.1.2. CaO, Ca(OH)₂, CaCO₃ un 850 °C termiski apstrādāta dolomīta (CaO·MgO) ietekme uz nekondensējamo gāzu sastāvu

TG-FTIR metodes analīžu rezultāti parādīja, ka CaO, Ca(OH)₂ un 850 °C termiski apstrādāta dolomīta (CaO·MgO) ietekmē intensīvi samazinās oglekļa dioksīda un monoksīda relatīvie iznākumi, kamēr CaCO₃ neietekmē to veidošanos kviešu salmu katalītiskās pirolīzes procesā.

Kā redzams 2.22. attēlā, oglekļa dioksīda relatīvais saturs pirolīzes gāzveida produktos samazinās 3,0 reizes lietojot (CaO·MgO), 2,5 reizes ar CaO un 1,8 reizes ar Ca(OH)₂. Kviešu salmu pirolīzē oglekļa dioksīda izdalīšanās notiek aktīvās pirolīzes zonā no 220 °C līdz 550 °C, sasniedzot maksimumu 395 °C (nekatalītiskajā), 411 °C (CaCO₃), 385 °C (Ca(OH)₂), 379 °C (CaO) un 347 °C (CaO·MgO). Kalcija oksīds, hidroksīds un termiski apstrādāts dolomīts spēj reaģēt ar oglekļa dioksīdu, veidojot karbonātus, tādējādi pieaug cietā atlikuma daudzums pirolīzes procesā.

Oglekļa monoksīds izdalās aktīvās pirolīzes zonā no 250 °C līdz 600 °C, sasniedzot maksimumu 385 °C (nekatalītiskajā), 406 °C (CaCO₃), 369 °C (Ca(OH)₂), 358 °C (CaO) un 363 °C (CaO·MgO).



2.22. att. CaO, Ca(OH)₂, CaCO₃ un 850 °C termiski apstrādāta dolomīta (CaO·MgO) ietekme uz nekondensējamo gāzu sastāvu un izdalīšanas profiliem kviešu salmu pirolīzes procesā 700 °C.

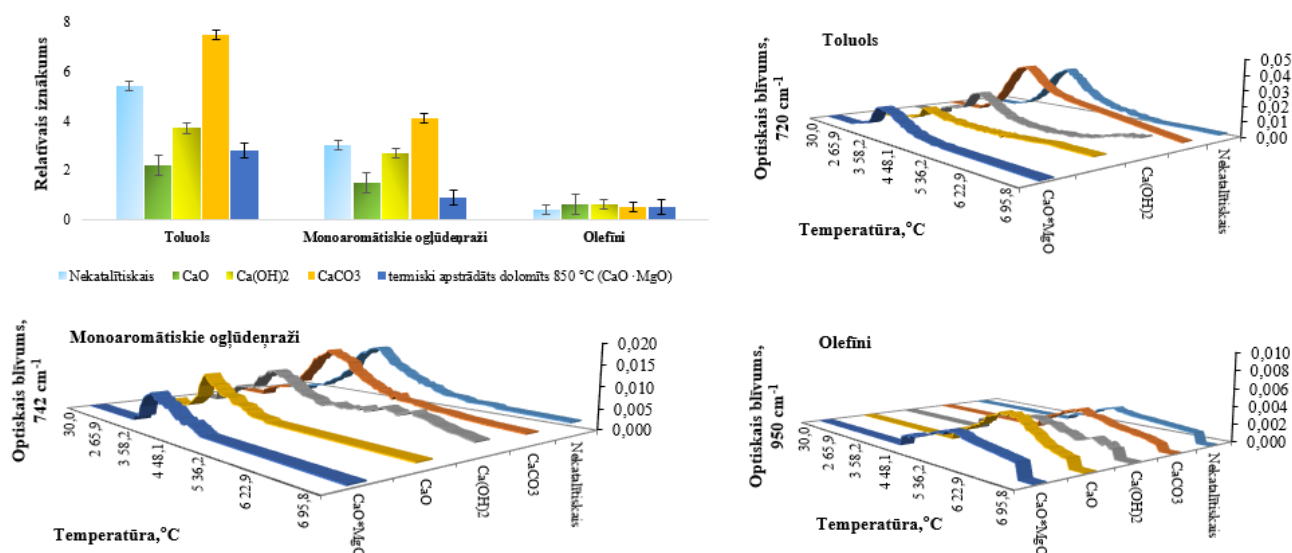
Oglekļa monoksīda relatīvais iznākums samazinās 1,5 reizes lietojot 850 °C termiski apstrādātu dolomītu (CaO·MgO), 1,4 reizes ar CaO un 1,2 reizes ar Ca(OH)₂. Ir zināms, ka kalcija hidroksīds spēj reaģēt ar oglekļa monoksīdu, veidojot kalcija formiātu. Vienlaicīgi ar kalcija formiāta veidošanos, notiek tā termiskā destrukcija, dominējošie degradācijas produkti ir formaldehīds, oglekļa dioksīds un monoksīds, ūdeņradis un kalcija karbonāts [225], kā redzams 2.24. attēlā, Ca(OH)₂ klātbūtnē kviešu salmu pirolīzes procesā novēro vislielāko aldehīdu relatīvā iznākuma palielināšanos. Ir zināms arī, ka CaO spēj katalizēt *water-gas shift* reakcijas [225, 226], veidojot ūdeņradi un oglekļa dioksīdu, ko vienlaicīgi, absorbē. Rezultātā novēro oglekļa monoksīda relatīvā iznākuma samazinājumu, līdzīgu tendenci novēro arī citos autoru darbos [126, 131, 227].

Metāna relatīvais iznākums pieaug 1,3 reizes ar 850 °C termiski apstrādātu dolomītu (CaO·MgO), 1,2 reizes ar CaO un Ca(OH)₂, CaCO₃ neietekmē tā veidošanos. Metāns izdalās pasīvās pirolīzes zonā no 390 °C līdz 700 °C, sasniedzot maksimumu 612 °C (nekatalītiskajā), 628 °C (CaCO₃), 643 °C (Ca(OH)₂), 643 °C (CaO) un 628 °C (CaO·MgO). Metāna relatīvā iznākuma pieaugums katalizatoru klātbūtnē liecina, ka tie veicina metoksigrupu homolītisko saites šķelšanos gvajakola un siringola atvasinājumos.

2.3.1.3. CaO, Ca(OH)₂, CaCO₃ un 850 °C termiski apstrādāta dolomīta (CaO·MgO) ietekme uz ogļūdeņražu sastāvu

Kā jau iepriekš minēts, bioeļļa ar augstu ogļūdeņražu saturu ir vēlama degvielas ražošanai. TG-FTIR metodes analīžu rezultāti parādīja, ka kviešu salmu katalītiskajā pirolīzē visvairāk monoaromātisko ogļūdeņražu veidojas CaCO₃ klātbūtnē, savukārt visvairāk olefīnu izmantojot CaO un Ca(OH)₂. Kā redzams 2.23. attēlā, CaCO₃ klātbūtnē monoaromātisko ogļūdeņražu relatīvais iznākums pieaug 1,4 reizes, savukārt CaO, Ca(OH)₂ un 850 °C termiski apstrādāts dolomīts (CaO·MgO) neveicina monoaromātisko ogļūdeņražu veidošanos.

2.23. Attēlā redzams, ka monoaromātiskie ogļūdeņraži izdalās aktīvās pirolīzes zonā no 240 °C līdz 550 °C, sasniedzot maksimumu 406 °C (nekatalītiskajā), 411 °C (CaCO₃), 390 °C (Ca(OH)₂), 358 °C (CaO) un 379 °C (CaO·MgO). CaO klātbūtnē monoaromātisko ogļūdeņražu relatīvais iznākums samazinās 2,5 reizes, lietojot Ca(OH)₂ 1,9 reizes, bet ar 850 °C termiski apstrādātu dolomītu (CaO·MgO) 1,5 reizes.



2.23. att. CaO, Ca(OH)₂, CaCO₃ un 850 °C termiski apstrādāta dolomīta (CaO·MgO) ietekme uz ogļūdeņražu sastāvu un izdalīšanas profiliem kviešu salmu pirolīzes procesā 700 °C.

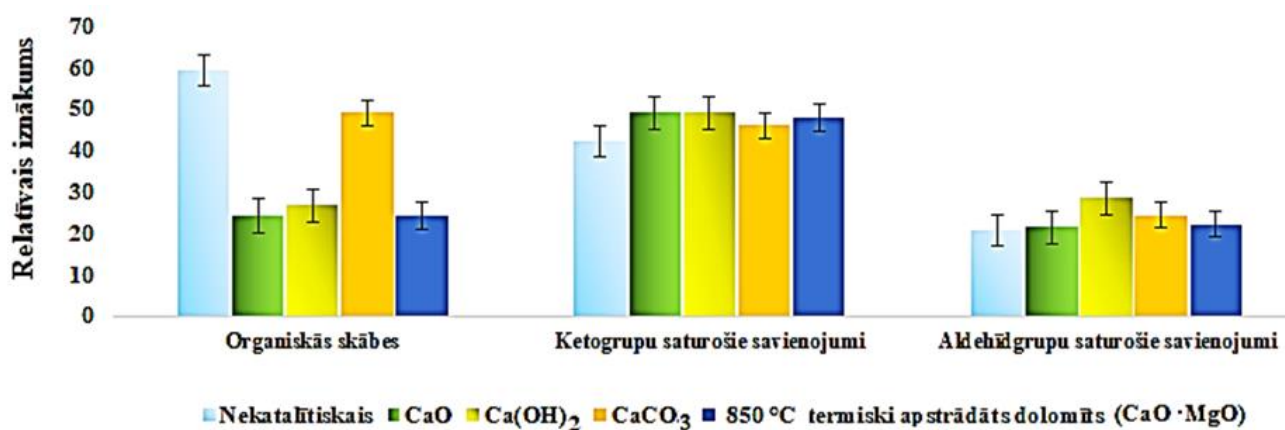
CaO spēja samazināt monoaromātisko ogļūdeņražu saturu kondensējamās gāzes fāzē ir parādīta vairākos darbos [126, 130, 131], *Veses* ar līdzautoriem [131] novēroja, ka CaO klātbūtnē notiek intensīva policiklisko aromātisko ogļūdeņražu veidošanās, līdzīgu tendenci termiski apstrādāta dolomīta klātbūtnē novēro arī *Zhang* ar līdzautoriem [227]. Autori secina, ka lignocelulozes pirolīzes procesā CaO un termiski apstrādāta dolomīta klātbūtnē samazina fenolu un monoaromātisko ogļūdeņražu veidošanos, savukārt veidojas policikliskie aromātiskie ogļūdeņraži. Kā redzams 2.25. attēlā, visi izmantotie katalizatori samazina fenolu veidošanos kviešu salmu katalītiskajā pirolīzē.

CaO, Ca(OH)₂ un 850 °C termiski apstrādāta dolomīta (CaO·MgO) klātbūtne veicina policiklisko aromātisko ogļūdeņražu veidošanos, tādējādi samazinās monoaromātisko ogļūdeņražu un fenolu rašanās. Atšķirībā no pārējiem katalizatoriem, CaCO₃ veicina monoaromātisko ogļūdeņražu veidošanos, līdzīgu tendenci novēro arī *Gulab* ar līdzautoriem [144].

Kā redzams 2.23. attēlā, olefīni izdalās pasīvās pirolīzes zonā no 440 °C līdz 700 °C, sasniedzot maksimumu 536 °C (nekatalītiskajā), 556 °C (CaCO₃), 530 °C (Ca(OH)₂), 592 °C (CaO) un 582 °C (CaO·MgO). CaO un Ca(OH)₂ klātbūtnē olefīnu relatīvais iznākums palielinās 1,5 reizes, ar 850 °C termiski apstrādātu dolomītu (CaO·MgO) un CaCO₃ 1,3 reizes. Kā jau zināms, olefīnu veidošanās pirolīzes procesā ir saistīta ar primāro reakcijas produktu dehidratāciju, kā redzams 2.25. attēlā, visi katalizatori samazina hidroksilgrupu saturošu savienojumu veidošanos.

2.3.1.4. CaO, Ca(OH)₂, CaCO₃ un 850 °C termiski apstrādāta dolomīta (CaO·MgO) ietekme uz karbonil- un karboksilgrupu saturošu savienojumu sastāvu

TG-FTIR metodes analīžu rezultāti parādīja, ka 850 °C termiski apstrādāta dolomīta (CaO·MgO) un CaO ietekmē organisko skābju relatīvais iznākums samazinās 2,5 reizes, Ca(OH)₂ gadījumā 2,2 reizes, ar CaCO₃ 1,2 reizes. Toties pieaug ketonu un aldehīdu relatīvie iznākumi, CaO, Ca(OH)₂ un 850 °C termiski apstrādāta dolomīta (CaO·MgO) ietekmē ketonu relatīvais iznākums pieaug 1,2 reizes, lietojot CaCO₃ novēro tā minimālu palielināšanos. Aldehīdu relatīvais iznākums pieaug 1,4 reizes izmantojot Ca(OH)₂, 1,2 reizes CaCO₃ gadījumā, savukārt ar CaO un 850 °C termiski apstrādāta dolomīta (CaO·MgO) minimāli pieaug.



2.24. att. CaO, Ca(OH)₂, CaCO₃ un termiski apstrādāta dolomīta 850 °C (CaO·MgO) ietekme uz karbonil- un karboksilgrupu saturošu savienojumu sastāvu kviešu salmu pirolīzes procesā 700 °C.

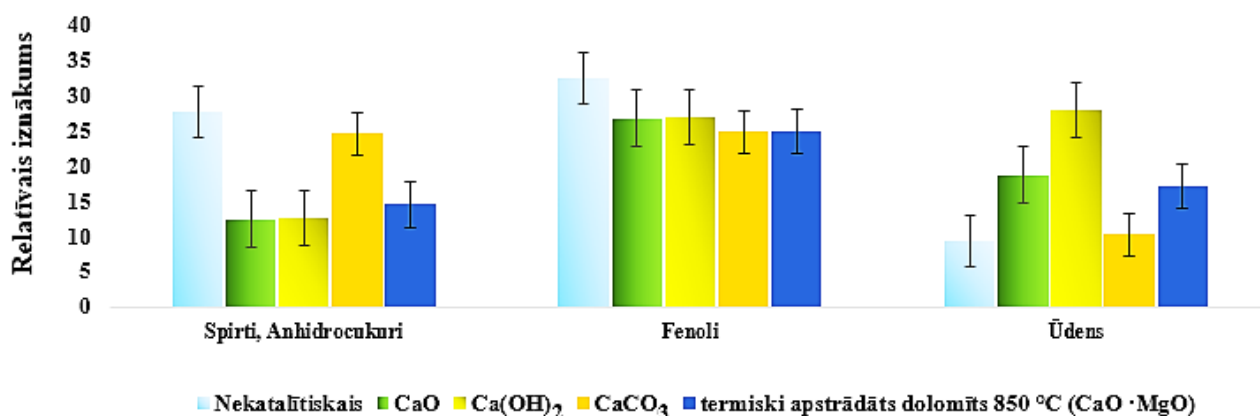
Katalizatori CaO, Ca(OH)₂ reaģē ar organiskajām skābēm, veidojot kalcija karboksilātus. Vienlaicīgi ar to veidošanos, notiek arī šo sāļu termiskā destrukcija, dominējošie degradācijas produkti ir kalcija

karbonāts, formaldehīds, acetaldehīds un acetons, tādēļ arī kviešu salmu pirolīzes procesā novēro ketonu un aldehīdu relatīvā iznākuma palielināšanos.

Taču ketonu un aldehīdu veidošanās katalītiskajā kviešu salmu pirolīzē nav tik intensīva, cik ir organisko skābju daudzuma samazinājums CaO , Ca(OH)_2 un $850\text{ }^\circ\text{C}$ termiski apstrādāta dolomīta ($\text{CaO}\cdot\text{MgO}$) klātbūtnē. CaO , Ca(OH)_2 un $850\text{ }^\circ\text{C}$ termiski apstrādāts dolomīts ($\text{CaO}\cdot\text{MgO}$) spēj veicināt alifātisko ogļūdeņražu veidošanos aktīvās pirolīzes zonā. Wang ar līdzautoriem [121], pētot kukurūzas katalītisko pirolīzi CaO un *MCM-41* klātbūtnē, novēro, ka ar CaO intensīvi samazinās organisko skābju veidošanās, minimāli pieaug karbonilgrupu saturošo savienojumu daudzums, taču novēro arī alifātisko ogļūdeņražu un metāna pieaugumu, līdzīga tendence ir arī citu autoru darbos [123, 132]. CaO , Ca(OH)_2 un $850\text{ }^\circ\text{C}$ termiski apstrādāta dolomīta ($\text{CaO}\cdot\text{MgO}$) klātbūtne veicina ne tikai organisko skābju katalītisko ketonizāciju, bet arī katalītisko krekingu. CaO , Ca(OH)_2 un $850\text{ }^\circ\text{C}$ termiski apstrādāts dolomīts ($\text{CaO}\cdot\text{MgO}$) ir piemēroti bioeļļas ar pazeminātu organisko skābju saturu iegūšanai, taču paaugstina ketonu un aldehīdu daudzumu, tādējādi daļēji uzlabojot bioeļļas sastāvu.

2.3.1.5. CaO , Ca(OH)_2 , CaCO_3 un $850\text{ }^\circ\text{C}$ termiski apstrādāta dolomīta ($\text{CaO}\cdot\text{MgO}$) ietekme uz hidroksilgrupu saturošu savienojumu sastāvu

TG-FTIR metodes analīžu rezultāti parādīja, ka visi pētījumā iekļautie katalizatori samazina spirtu, levoglīkozāna un ksilozāna veidošanos. Kā redzams 2.25. attēlā, spirtu, levoglīkozāna, ksilozāna relatīvais iznākums samazinās 2,2 reizes lietojot CaO un Ca(OH)_2 , 1,9 reizes izmantojot $850\text{ }^\circ\text{C}$ termiski apstrādāta dolomīta ($\text{CaO}\cdot\text{MgO}$) un arī ar CaCO_3 novēro minimālu šo produktu samazināšanos.



2.25. att. CaO , Ca(OH)_2 , CaCO_3 un termiski apstrādāta dolomīta $850\text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{CaO}\cdot\text{MgO}$) ietekme uz hidroksilgrupu saturošu savienojumu sastāvu kviešu salmu pirolīzes procesā $700\text{ }^\circ\text{C}$.

Kā jau iepriekš minēts, CaO , Ca(OH)_2 un $850\text{ }^\circ\text{C}$ termiski apstrādāta dolomīta ($\text{CaO}\cdot\text{MgO}$) ietekmē novēro olefinu relatīvā iznākuma palielināšanos, olefinu veidošanās lignocelulozes procesā ir saistīta ar spirtu dehidratācijas reakcijām.

Līdzīgu tendenci, ka kalciju saturošie katalizatori spēj samazināt anhidrocukuru un spirtu veidošanos, novēro arī citu autoru darbos [122, 123, 142], *Patwardhan* ar līdzautoriem [142] apgalvo, ka atšķirībā no ceolītiem, kas veicina furāna atvasinājumu veidošanos no anhidrocukuriem, kalciju saturošie katalizatori (CaCl_2 , Ca(OH)_2 , $\text{Ca(NO}_3)_2$, CaCO_3 , CaHPO_4) pastiprina skudrskābes, acetolu un glikolaldehīda daudzuma rašanos no levoglikozāna. Tas liek domāt, ka kalciju saturošie katalizatori spēj vienlaicīgi gan veicināt, gan kavēt organisko skābju veidošanos pirolīzes procesā.

Kā redzams 2.25. attēlā, visi izmantotie katalizatori veicina ūdens veidošanos pirolīzes procesā, lietojot Ca(OH)_2 ūdens relatīvais iznākums pieaug 3,0 reizes, ar CaO 2 reizes, izmantojot $850\text{ }^\circ\text{C}$ termiski apstrādātu dolomītu ($\text{CaO}\cdot\text{MgO}$) 1,8 reizes un ar CaCO_3 novēro minimālu palielināšanos. Ca(OH)_2 termiskās destrukcijas rezultātā novēro intensīvo ūdens izdalīšanos.

Visi pētījumā izmantotie katalizatori spēj samazināt arī fenolu veidošanos kviešu salmu katalītiskajā pirolīzē, $850\text{ }^\circ\text{C}$ termiski apstrādāta dolomīta ($\text{CaO}\cdot\text{MgO}$) un CaCO_3 klātbūtnē fenolu relatīvais iznākums samazinās 1,3 reizes, ar CaO un Ca(OH)_2 1,2 reizes. Līdzīgu tendenci, ka CaO , Ca(OH)_2 un termiski apstrādāts dolomīts spēj samazināt fenolu veidošanos, tādējādi veicinot policiklisko aromātisko ogļūdeņražu rašanos, novēro arī citu autoru darbos [121, 122, 126, 130 - 132].

2.3.1.6. CaO , Ca(OH)_2 , CaCO_3 un $850\text{ }^\circ\text{C}$ termiski apstrādāta dolomīta ($\text{CaO}\cdot\text{MgO}$) ietekmes salīdzinājums kviešu salmu pirolīzē

Lignocelulozes biomasas pirolīze CaO klātbūtnē ir plaši pētīta ļoti atšķirīgu mērķu sasniegšanai. Šajā darbā izmantojam biomasas un katalizatora attiecību 1:1, par perspektīvākajiem katalizatoriem varētu uzskatīt tādas, kas izmaina gaistošo savienojumu saturu vismaz 40 %.

Katalītisko procesu mērķis ir iegūt augstvērtīgu bioeļļu, katalizatori CaO , Ca(OH)_2 un $850\text{ }^\circ\text{C}$ termiski apstrādāts dolomīts ($\text{CaO}\cdot\text{MgO}$) daļēji uzlabo bioeļļas sastāvu, samazinot organisko skābju saturu, taču neveicina monoaromātisko ogļūdeņražu rašanos kviešu salmu pirolīzes procesā. Vērtējot bioeļļu kā atjaunojamo ķīmiskās rūpniecības izejvielu, kalciju saturošie katalizatori neveicina fenolu un anhidrocukuru veidošanos tajā (2.3. tabula).

Apkopojums par kalciju saturošo katalizatoru ietekmi

Izejviela	Raksturojums	Katalizators, kas izmaina raksturojumu vismaz 40 %			
Kviešu salmi		CaO	Ca(OH) ₂	CaCO ₃	850 °C termiski apstrādāts dolomīts (CaO·MgO)
	Nekondensējamās gāzes				
	CO ₂	samazinās	samazinās	-	samazinās
	CO	-	-	-	-
	CH ₄	-	-	-	-
	Kondensējamie gaistošie savienojumi				
	Karbonskābes	samazinās	samazinās	-	samazinās
	Aldehīdi	-	-	-	-
	Ketoni	-	-	-	-
	Spirti, anhidrocukuri	samazinās	samazinās	-	samazinās
	Fenoli	-	-	-	-
	Monoaromātiskie ogļūdeņraži	samazinās	samazinās	-	-
	Olefīni	-	-	-	-

CaO, Ca(OH)₂, CaCO₃ un 850 °C termiski apstrādāta dolomīta (CaO·MgO) izmantošanas rezultātā atsevišķu kviešu salmu pirolīzes produktu iznākumu pieaugums ir neliels un pārsvarā dominē pirolīzes produktu iznākuma samazināšanās, ko tikai CO₂ gadījumā varētu vērtēt kā pozitīvu.

Tā kā mērķis ir iegūt bioeļļu kā degvielu vai kā atjaunojamo ķīmiskās rūpniecības izejvielu, ir jāmeklē cita veida katalizatori. Kā jau iepriekš literatūras apskatā minēts, ceolīti un to modifikācijas ir visplašāk pētītie katalizatori biomasas konversijai biodegvielās, tādēļ pētījumus turpinājām, izmantojot ceolītu katalizatorus.

2.3.2. Kviešu salmu un kliju katalītiskā pirolīze ceolītu klātbūtnē

Ceolītiem piemīt spēja veicināt deoksigenēšanas reakcijas 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).

Lai noskaidrotu ceolītu izmantošanas iespējas, katalītiskajā kviešu salmu un kliju pirolīzē pētījām komerciālos aluminosilikātu (*ZSM-5*) un silikātu (*MCM-41*) ceolītus. 2.4. Tabulā apkopoti katalizatora raksturojumi, eksperimentus veicām 700 °C, ceļot temperatūru ar ātrumu 100 °C/min, inertā slāpekļa atmosfērā ar plūsmas ātrumu 20 ml/min.

2.4. tabula

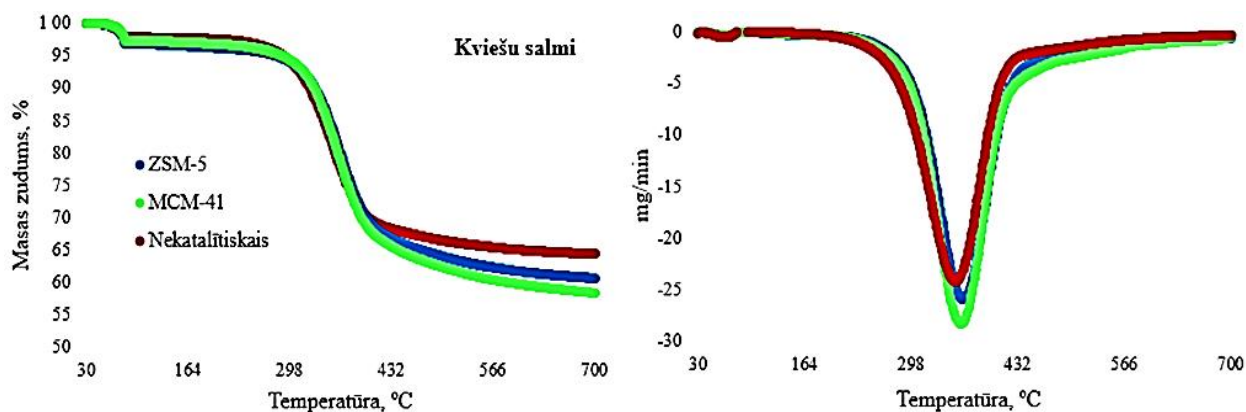
Katalizatoru raksturojumi*

	<i>MCM-41</i> (pulveris)	<i>ZSM-5</i> (pulveris)
Vispārējā struktūrformula	SiO ₂	(SiO ₂) _x (Al ₂ O ₃) _y
Īpatnējais virsmas laukums (m ² /g)	856,4	321,2
Kopējais poru tilpums (cm ³ /g)	0,49	0,18
Mikroporainība (cm ³ /g)	0,25	0,11
Mezoporainība (cm ³ /g)	0,24	0,07
Vidējais poru diametrs (nm)	3,0	2,0
Si/Al	-	70

*Katalizatora raksturojumi ir veikti Latvijas Valsts koksnes ķīmijas institūtā, izmantojot *Sorptometer* KELVIN 1042

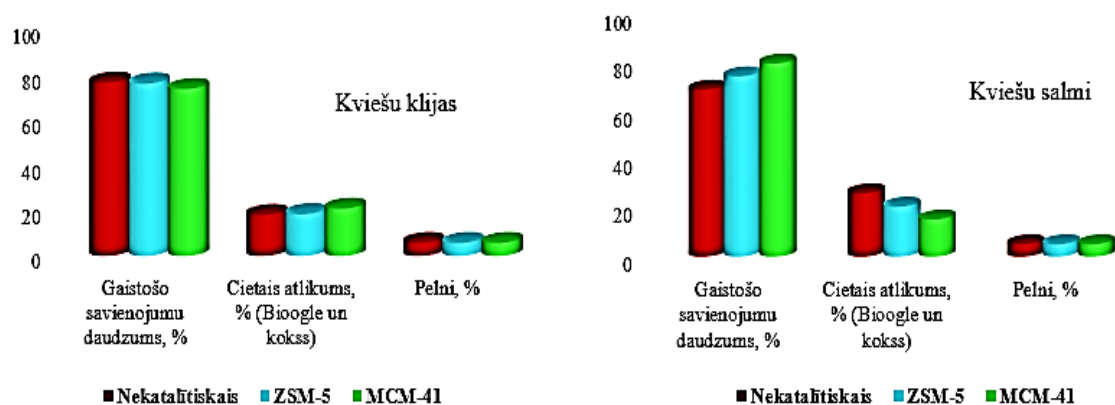
2.3.2.1. *ZSM-5* un *MCM-41* ietekme uz kviešu salmu un kliju termisko degradāciju

Termogravimetrijas analīžu rezultāti parādīja, ka termiskās destrukcijas līkņu raksturs kviešu salmiem ar un bez ceolītu klātbūtnes ir līdzīgs, bet mainās gaistošo savienojumu daudzums un cietais atlikums. Vislielākais masas zudums novērojams aktīvās pirolīzes zonā no 200 °C līdz 550 °C, nekatalītiskajā procesā termiskās destrukcijas maksimumu (DTG_{max}) sasniedz 354 °C temperatūrā, katalītiskajos procesos termiskās destrukcijas maksimuma temperatūras ir augstākas - 363 °C (*MCM - 41*) un 368°C (*ZSM - 5*).



2.26. att. Ceolītu ietekme uz kviešu salmu TG (a) un DTG (b) līknēm (masas attiecība smiltīm (nekatalītiskais) vai ceolītiem un kviešu salmiem 1:1).

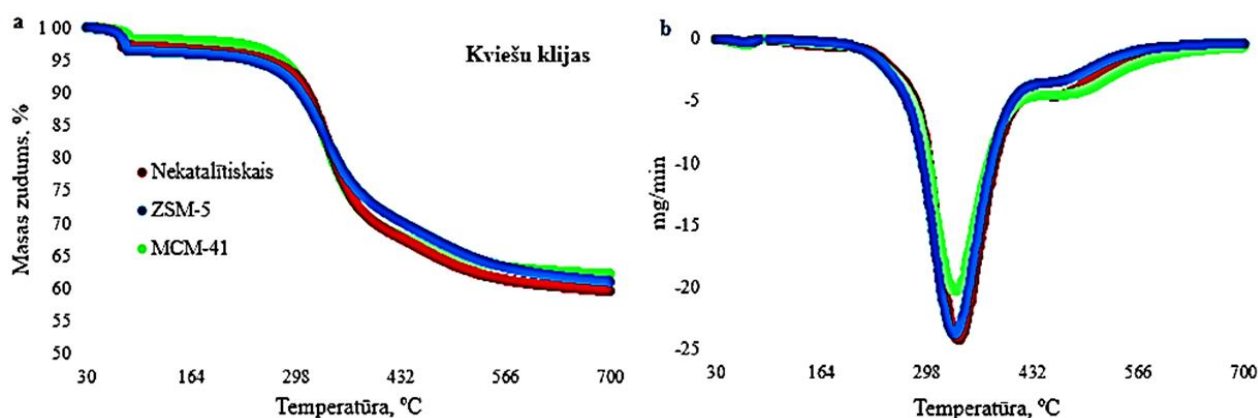
Izmantojot eksperimentālajā daļā 3.2.1. nodaļā dotos vienādojumus, aprēķina kviešu salmu gaistošo savienojumu daudzumu un cieto atlikumu. Kā redzams 2.27. attēlā, ceolītu klātbūtnē kviešu salmu pirolīzes procesā gaistošo savienojumu daudzums palielinās, nekatalītiskajā procesā kviešu salmu gaistošo savienojumu daudzums ir 68,8 %, *ZSM-5* ietekmē ir 74,3 %, ar *MCM-41* 79,6 %, līdz ar to cietais atlikums samazinās. Tas, ka ceolītu ietekmē termiskās sadalīšanas maksimuma temperatūras ir augstākas un pasīvās pirolīzes zonā novēro nelielus masas zudumus, liecina, ka ceolītiem piemīt spēja lielmolekulārus savienojumus pārvērst mazmolekulāros savienojumus.



2.27. att. Ceolīta ietekme uz kviešu salmu un kliju sausnes termiskās degradācijas produktiem.

Veikto eksperimentu rezultāti parādīja, ka termiskās destrukcijas līkņu raksturs kviešu klijām ar un bez ceolītu klātbūtnes ir līdzīgs, bet mainās gaistošo savienojumu daudzums un cietais atlikums. Kā redzams 2.28. attēlā, vislielākais masas zudums novērojams aktīvās pirolīzes zonā no 200 °C līdz 570 °C. Atšķirībā no kviešu salmiem, nekatalītiskajā procesā kviešu klijām novēro divus

termiskās destrukcijas maksimumus (DTG_{max} 336 °C un 464 °C), otrais termiskās destrukcijas maksimums ir saistīts ar proteīnu termisko sadalīšanos. Kviešu kliju katalītiskajos procesos pirmais termiskās destrukcijas maksimums ir gandrīz nemainīgs - 334 °C (*MCM-41*) un 338 °C (*ZSM-5*), *ZSM-5* ietekmē arī otrā termiskās sadalīšanas maksimuma temperatūra ir līdzīga, bet *MCM-41* klātbūtnē tā ir augstāka – 485 °C. Temperatūras intervālā no 570 °C līdz 700 °C kviešu klijām novēro pārogļošanās procesus, termiskie procesi norisinās pasīvās pirolīzes zonā, taču atšķirībā no kviešu salmiem, ceolītu klātbūtnē nenovēro nelielus masas zudumus.

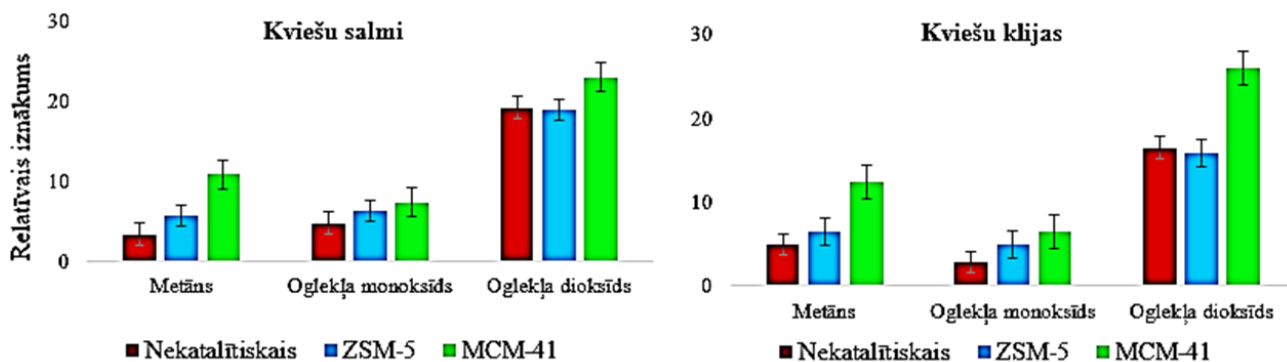


2.28. att. Ceolītu ietekme uz kviešu klijas TG (a) un DTG (b) līknēm (masas attiecība smiltīm (nekatalītiskais) vai ceolītiem un kviešu klijām 1:1).

Kā redzams 2.27. attēlā, kviešu kliju pirolīzes procesā gaistošo savienojumu daudzums ir 76,3 %, *ZSM-5* ietekmē 75,9 %, ar *MCM-41* 73,5 %. Kā redzams 2.4. tabulā, silikātu ceolītam (*MCM-41*) ir lielāks vidējais poru diametrs nekā aluminosilikātu ceolītam (*ZSM-5*), ceolītos ar lielākām porām intensīvāk notiek polimerizācijas reakcijas, kuru rezultātā veidojas kokss, tādējādi samazinās katalizatora efektivitāte [163]. Ceolītu ietekmē kviešu kliju termiskās sadalīšanas maksimuma temperatūras ir gandrīz nemainīgas, pasīvās pirolīzes zonā nenovēro palielinātus masas zudumus, kas liecina, ka pirolīzes laikā samazinās katalizatora efektivitāte, līdz ar to palielinās cietā atlikuma veidošanās.

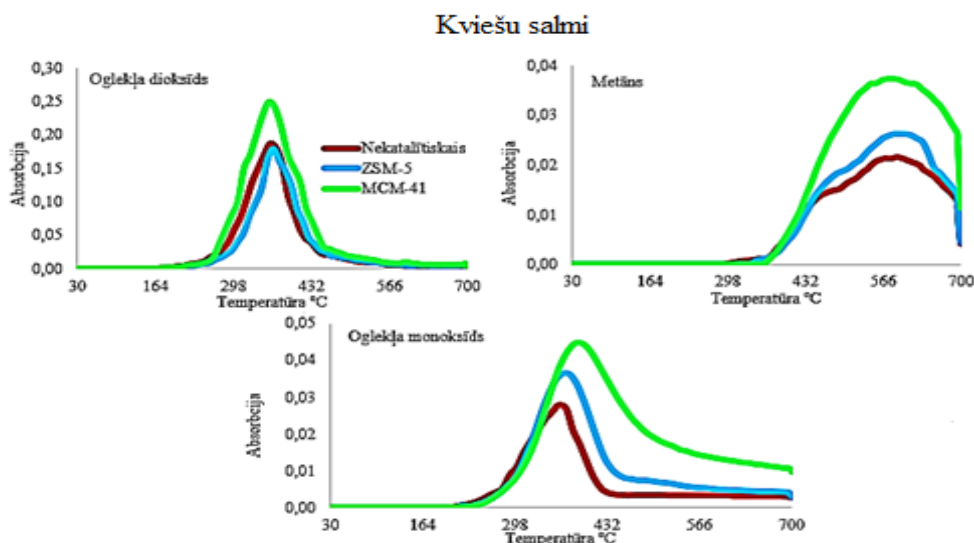
2.3.2.2. *ZSM-5* un *MCM-41* ietekme uz nekondensējamo gāzu sastāvu

TG-FTIR metodes analīžu rezultāti parādīja, ka kviešu salmu un kliju pirolīzes procesos ceolīti uzrāda katalītisko aktivitāti, palielinot nekondensējamo gāzu iznākumu un izmainot to sastāvu. Izmantojot mezoporaino silikātu ceolītu (*MCM-41*) nekondensējamo gāzu saturs strauji palielinās, pieaug metāna un oglekļa dioksīda daudzums.



2.29. att. Ceolīta ietekme uz nekondensējamo gāzu sastāvu un relatīvo iznākumu kviešu salmu un kliju pirolīzes procesā 700 °C.

Kā redzams 2.30. attēlā, oglekļa dioksīds izdalās no 200 °C līdz 550 °C, sasniedzot maksimumu 361 °C temperatūrā (nekatalītiskajā), 359 °C (*MCM-41*) un 367 °C (*ZSM-5*). *ZSM-5* neietekmē oglekļa dioksīda veidošanos, savukārt izmantojot *MCM-41*, tas pieaug 1,2 reizes (2.29. attēls). Visticamāk, ka *ZSM-5* neveicina organisko skābju dekarboksilēšanos, kuru rezultātā novērotu intensīvu oglekļa dioksīda veidošanos.



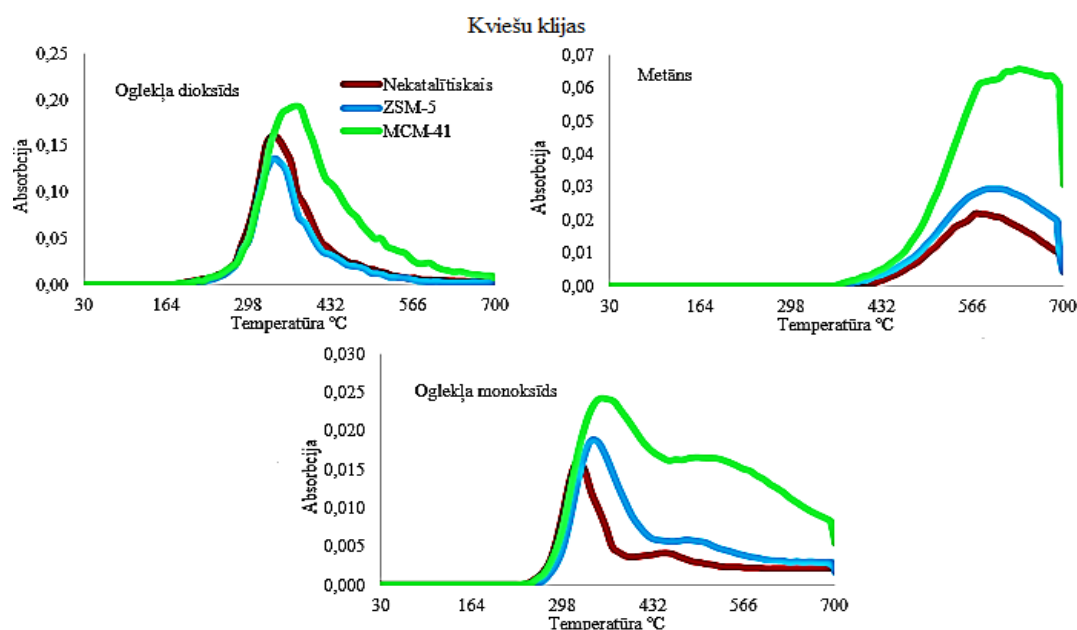
2.30. att. Ceolīta ietekme uz nekondensējamo gāzu izdalīšanas profiliem kviešu salmu pirolīzes procesā 700 °C.

Kā redzams 2.30 attēlā, kviešu salmu nekatalītiskajā pirolīzē oglekļa monoksīds izdalās no 230 °C līdz 440 °C ar maksimumu 361 °C, *ZSM-5* ietekmē izdalās no 230 °C līdz 580 °C ar maksimumu 367 °C. Savukārt, *MCM-41* klātbūtnē oglekļa monoksīdu novēro plašā temperatūras intervālā no 230 °C līdz 700 °C ar maksimumu 385 °C. Vislielāko oglekļa monoksīda daudzuma pieaugumu novēro, izmantojot *MCM-41*. Oglekļa monoksīda relatīvais iznākums pieaug 1,3 reizes ar *ZSM-5*, lietojot *MCM-41* 1,5 reizes (2.29. attēls). Atšķirībā no *ZSM-5* un nekatalītiskā procesa,

MCM-41 klātbūtnē novēro oglekļa monoksīda izdalīšanos pasīvās pirolīzes zonā. Oglekļa monoksīda veidošanās temperatūras intervālā no 500 °C līdz 700 °C ir saistīta ar lignīna termisko degradāciju un pārogļošanās procesiem. Pasīvās pirolīzes zonā *MCM-41* klātbūtne veicina katalītisko krekingu lignīnam, kura rezultātā novēro oglekļa monoksīda izdalīšanos.

Kā redzams 2.30. attēlā, metāna izdalīšanos novēro no 360 °C līdz 700 °C, sasniedzot maksimumu 588 °C (nekatalītiskajā), 583 °C (*MCM-41*) un 584 °C (*ZSM-5*). Metāna relatīvais iznākums palielinās 1,6 reizes lietojot *ZSM-5* savukārt izmantojot *MCM-41* pieaug 3,2 reizes (2.29. attēls). Metāna relatīvā iznākuma pieaugums ceolītu klātbūtnē liecina, ka *MCM-41* un *ZSM-5* veicina metoksigrupu homolītisko saišu šķelšanos gvajakola un siringola atvasinājumiem.

2.31. Attēlā redzams, ka oglekļa dioksīds kviešu kliju pirolīzes procesos izdalās no 200 °C līdz 580 °C, sasniedzot maksimumu 337 °C (nekatalītiskajā), 339 °C (*ZSM-5*). Atšķirībā no *ZSM-5* un nekatalītiskā procesa, izmantojot *MCM-41* novēro oglekļa dioksīda izdalīšanos pasīvās pirolīzes zonā, tas izdalās plašā temperatūras diapazonā no 200 °C līdz 700 °C ar maksimumu 373 °C. Līdzīgi kā kviešu salmu katalītiskajā pirolīzē, *ZSM-5* neietekmē oglekļa dioksīda veidošanos. Savukārt, *MCM-41* klātbūtnē strauji pieaug oglekļa dioksīda daudzums, tas palielinās 1,5 reizes (2.29. attēls).



2.31. att. Ceolīta ietekme uz nekondensējamo gāzu izdalīšanas profiliem kviešu kliju pirolīzes procesā 700 °C.

Kā redzams 2.29. un 2.31. attēlā, nekatalītiskajā pirolīzē kviešu klijam oglekļa monoksīda izdalīšanās profilu novēro no 250 °C līdz 600 °C ar diviem absorbcijas intensitātes maksimumiem (320 °C un 461 °C). *ZSM-5* ietekmē mainās oglekļa monoksīda absorbcijas intensitātes maksimumi – 339 °C un 498 °C, oglekļa monoksīda relatīvais iznākums palielinās 1,7 reizes. Vislielāko oglekļa

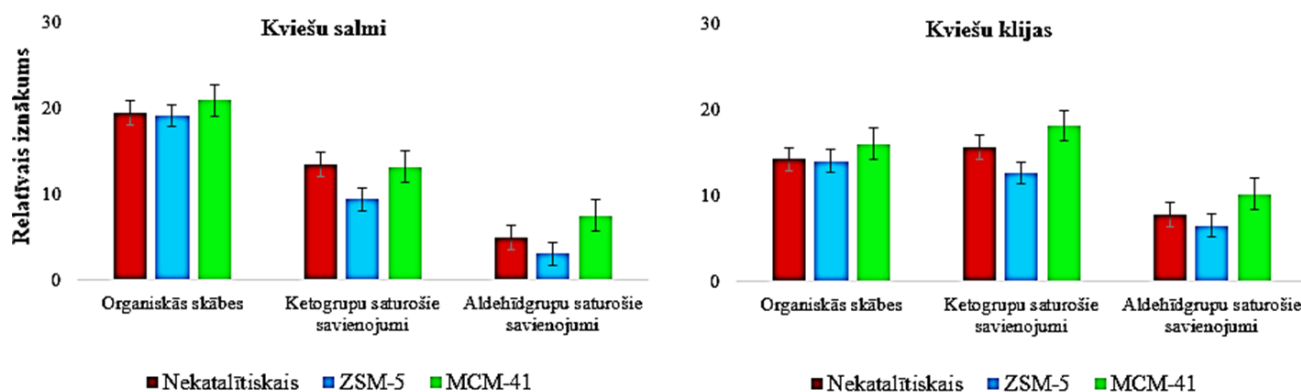
monoksīda pieaugumu novēro izmantojot *MCM-41*, tā klātbūtnē oglekļa monoksīda relatīvais iznākums palielinās 2,3 reizes. *MCM-41* ietekmē oglekļa monoksīds izdalās plašā temperatūras intervālā no 250 °C līdz 700 °C ar maksimumiem - 362 °C un 524 °C. Kviešu klijām oglekļa dioksīda un monoksīda izdalīšanās pasīvās pirolīzes zonā *MCM-41* ietekmē ir saistīta ar proteīnu termisko degradāciju.

Kā redzams 2.29. un 2.31. attēlā, arī metāna gadījumā, vislielāko relatīvā iznākuma pieaugumu novēro lietojot *MCM-41*. Metāna izdalīšanos novēro no 370 °C līdz 700 °C, sasniedzot maksimumu 569 °C (nekatalītiskajā), 595 °C (*ZSM-5*) un 634 °C (*MCM-41*). Metāna relatīvais iznākums pieaug 1,3 reizes ar *ZSM-5*, izmantojot *MCM-41* pieaug 2,5 reizes. Metāna relatīvā iznākuma daudzuma pieaugums ceolītu klātbūtnē liecina, ka *MCM-41* un *ZSM-5* veicina metoksi-grupu homolītisko saišu šķelšanos gvajakola un siringola atvasinājumiem. Tā kā metāns veidojas arī no proteīnu termiskās degradācijas, ļoti iespējams, ka metāna veidošanās ceolītu klātbūtnē ir arī saistīta ar proteīnā esošo alifātisko sānu ķēžu katalītisko krekingu.

Veikto eksperimentu rezultāti parādīja, ka kviešu kliju katalītiskajā pirolīzē *MCM-41* klātbūtnē pieaug cietā atlikuma veidošanās, kas ir saistīta ar koksa veidošanos ceolīta porās, tādējādi samazinot katalizatora efektivitāti. Taču *MCM-41* ietekmē novēro intensīvu nekondensējamo gāzu pieaugumu gan kviešu salmu, gan kviešu kliju katalītiskajā pirolīzē. Katalizatora aktivitāte ir atkarīga arī no tā īpatnējā virsmas laukuma, 2.4. tabulā redzams, ka silikātu ceolītam (*MCM-41*) ir daudz lielāks īpatnējais virsmas laukums nekā aluminosilikātu ceolītam (*ZSM-5*). Ceolītu spēja palielināt nekondensējamo gāzu daudzumu, norāda uz katalizatoru spēju katalizēt deoksigenēšanas reakcijas.

2.3.2.3. *ZSM-5* un *MCM-41* ietekme uz karbonil- un karboksilgrupas saturošu savienojumu sastāvu

TG-FTIR metodes analīžu rezultāti parādīja, ka pētītajām izejvielām *ZSM-5* klātbūtnē nenovēro organisko skābju daudzuma samazināšanos, savukārt samazinās ketogrupu un aldehīdgrupu saturošie savienojumi. Savukārt, *MCM-41* veicina karbonil- un karboksilgrupu saturošu savienojumu rašanos. Atšķirībā no kalciju saturošiem katalizatoriem, ceolīti nespēj samazināt organisko skābju saturu bioeļļā.



2.32. att. Ceolīta ietekme uz karbonil- un karboksilgrupu saturošu savienojumu sastāvu un relatīvo iznākumu kviešu salmu un kliju pirolīzes procesā 700 °C.

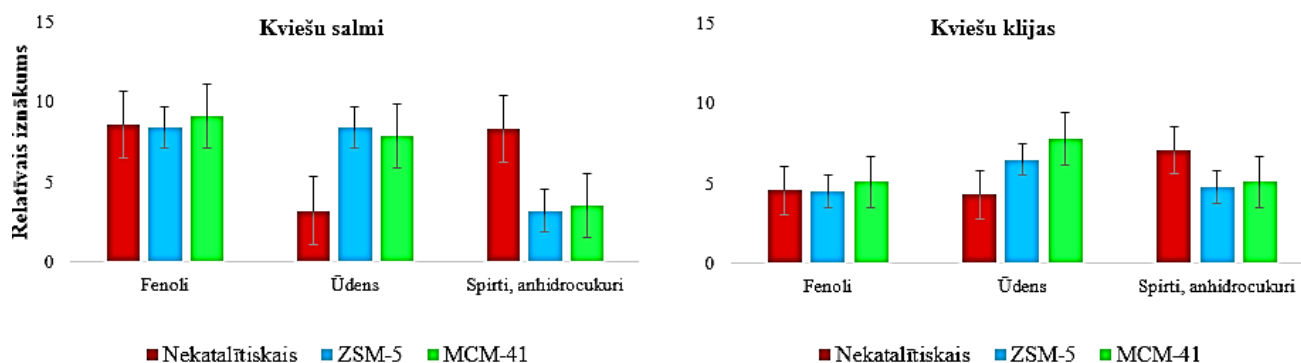
Veikto pētījumu rezultāti parādīja, ka lietojot *MCM-41* pieaug oglekļa dioksīda relatīvais iznākums abu izejvielu pirolīzē, kas liek domāt, ka *MCM-41* veicina gan organisko skābju veidošanos, gan to dekarboksilēšanos katalītiskās pirolīzes procesā. Līdzīgu tendenci var novērot citu autoru darbos [121, 177, 228, 229], izmantojot *MCM-41* vai tā modifikācijas, novēro oglekļa dioksīda, organisko skābju un karbonilgrupu saturošu savienojumu satura palielināšanos. *Aho* ar līdzautoriem apgalvo [229], ka mezoporaini ceolīti veicina etiķskābes un acetaldehīda veidošanos no levoglukoāna, savukārt mikroporaini ceolīti veicina dažādu furāna atvasinājumu veidošanos no anhidrocukuriem [150].

Kā redzams 2.32. attēlā, kviešu salmu katalītiskajā pirolīzē ar *MCM-41* aldehīdgrupas saturošo savienojumu relatīvais iznākums pieaug 1,5 reizes, kviešu kliju 1,3 reizes. Lielāks īpatnējais virsmas laukums un vidējais poru izmērs nodrošina *MCM-41* spēju lielmolekulārus savienojumus pārvērst tādos mazmolekulārajos kā organiskās skābes, ketoni un aldehīdi.

Kā novērojams 2.32. attēlā, abu izejvielu pirolīzē *ZSM-5* ietekmē samazinās ketogrupas un aldehīdgrupas saturošu savienojumu veidošanās. Kviešu salmu katalītiskajā pirolīzē *ZSM-5* klātbūtnē ketogrupas saturošu savienojumu relatīvais iznākums samazinās 1,4 reizes, aldehīdgrupas saturošo savienojumu relatīvais iznākums samazinās 1,6 reizes. Kviešu klijām ketogrupas un aldehīdgrupas saturošo savienojumu relatīvais iznākums samazinās 1,2 reizes. Kā jau iepriekš novēroja 2.29. attēlā, *ZSM-5* veicina dekarbonilēšanās reakcijas. Atšķirībā no silikāta ceolītiem, aluminosilikātu ceolīti ir ar augstāku aciditāti. No literatūras [152, 163, 230-233] zināms, ka ceolīts ar augstāku aciditāti efektīvāk veicina krekinga reakcijas. *ZSM-5* var darboties kā Lūisa skābe, *ZSM-5* spēj katalizēt virkni reakciju kā aldolā kondensācija, dehidratācija, Dīlsa-Aldera ciklopievienošanās, kuru rezultātā no ketoniem un aldehīdiem veidojas aromātiskie ogļūdeņraži.

2.3.2.4. ZSM-5 un MCM-41 ietekme uz hidroksilgrupu saturošu savienojumu sastāvu

TG-FTIR metodes analīžu rezultāti parādīja, ka pētījumos izmantotie katalizatori spēj samazināt spirtu un anhidrocukuru saturu kviešu salmu un kliju pirolīzes gāzveida produktos. Abos pētījumos ZSM-5 klātbūtne neietekmē fenolu veidošanos, savukārt ar MCM-41 fenolu relatīvais iznākums pieaug.



2.33. att. Ceolīta ietekme uz hidroksilgrupu saturošu savienojumu sastāvu un relatīvo iznākumu no kviešu salmu un kliju pirolīzes 700 °C.

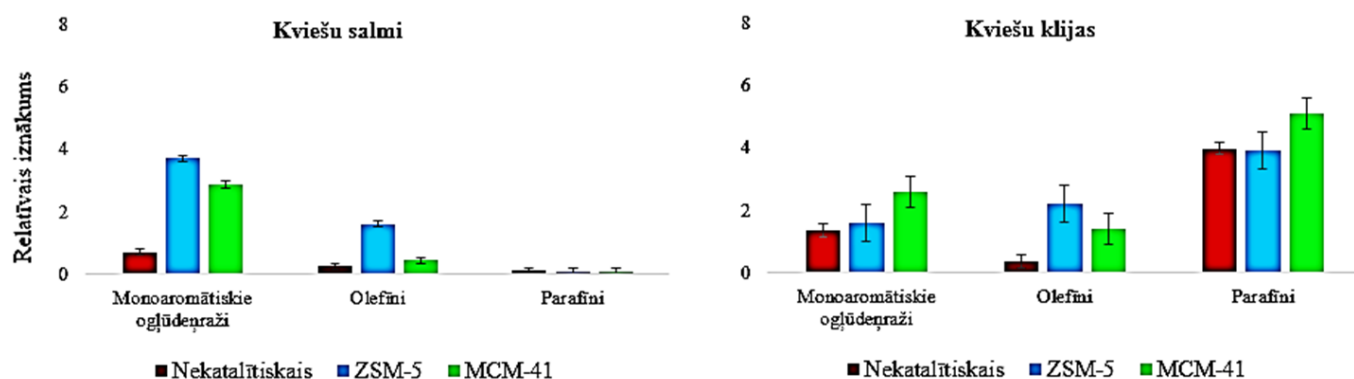
Kā redzams 2.33. attēlā, kviešu salmu katalītiskajās pirolīzē ZSM-5 klātbūtnē spirtu, levoglīkozānu, ksīlozānu relatīvais iznākums samazinās 2,6 reizes, ūdens relatīvais iznākums palielinās 2,7 reizes, MCM-41 ietekmē spirtu, levoglīkozānu, ksīlozānu relatīvais iznākums samazinās 2,3 reizes, ūdens relatīvais iznākums palielinās 2,4 reizes.

Kviešu kliju gadījumā ZSM-5 klātbūtnē spirtu, levoglīkozānu, ksīlozānu relatīvais iznākums samazinās 1,4 reizes un ūdens relatīvais iznākums palielinās 1,5 reizes, MCM-41 ietekmē spirtu un anhidrocukuru relatīvais iznākums samazinās 1,3 reizes, ūdens palielinās 1,8 reizes.

Izmantojot MCM-41 un ZSM-5 novēro intensīvu spirtu un anhidrocukuru dehidratāciju, tādējādi veicinot olefīnu un furāna atvasinājumu veidošanos [150, 234], savukārt tās ir izejvielas aromātisko ogļūdeņražu veidošanai katalītiskajā pirolīzē [152].

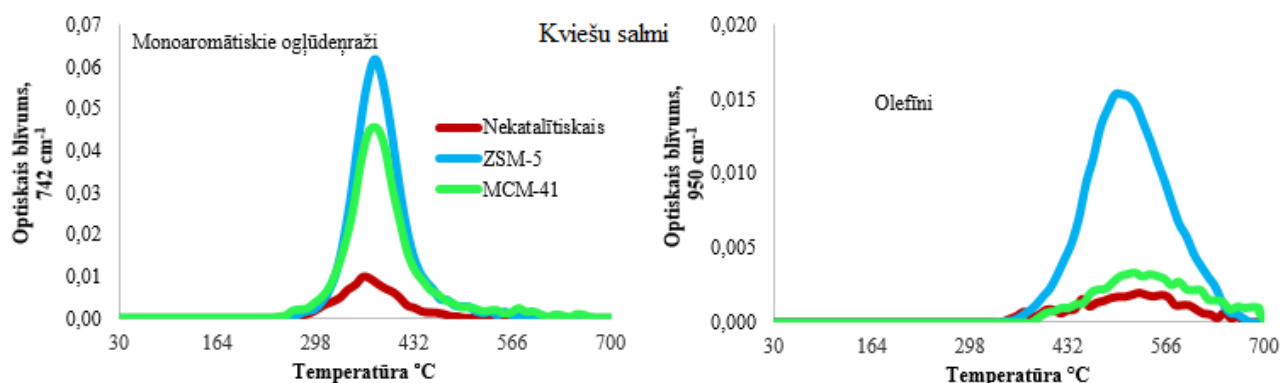
2.3.2.5. ZSM-5 un MCM-41 ietekme uz ogļūdeņražu sastāvu

TG-FTIR metodes analīžu rezultāti parādīja, ka kviešu salmu katalītiskajā pirolīzē visvairāk ogļūdeņražu rodas ZSM-5 klātbūtnē, savukārt MCM-41 ietekmē visvairāk ogļūdeņraži rodas kviešu kliju pirolīzē.



2.34. att. Ceolīta ietekme uz ogļūdeņražu sastāvu un relatīvo iznākumu kviešu salmu un kliju pirolīzes procesā 700 °C.

Kā redzams 2.35. attēlā, kviešu salmu pirolīzes procesā monoaromātiskie ogļūdeņraži izdalās aktīvās pirolīzes zonā no 250 °C līdz 525 °C, absorbcijas intensitāte sasniedz maksimumu 361 °C (nekatalītiskajā), 381 °C (MCM-41) un 377 °C (ZSM-5). Aromātisko ogļūdeņražu relatīvais iznākums palielinās 5,3 reizes izmantojot ZSM-5, 4,5 reizes lietojot MCM-41. Veikto eksperimentu rezultāti parādīja, ka atšķirībā no kalciju saturošiem katalizatoriem, ceolīti intensīvi veicina aromātisko ogļūdeņražu veidošanos no lignocelulozes biomasām.



2.35. att. Ceolīta ietekme uz ogļūdeņražu izdalīšanas profiliem kviešu salmu pirolīzes procesā 700 °C.

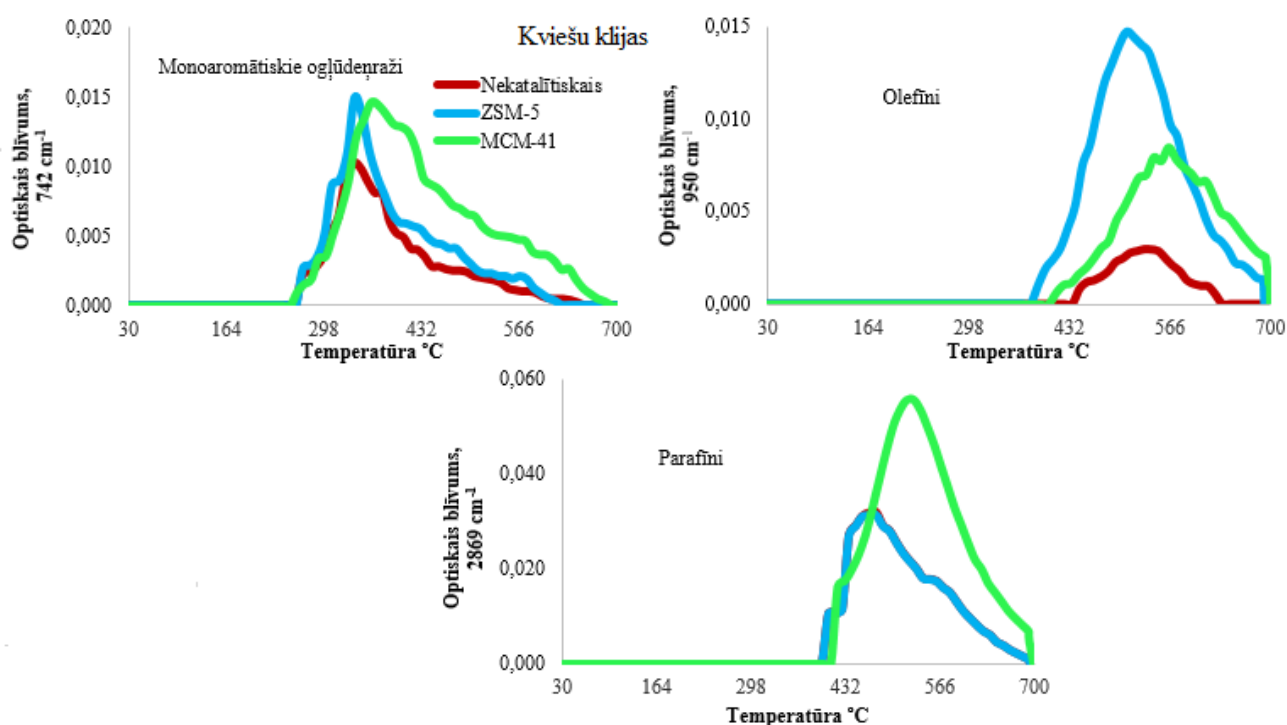
Kā novērojams 2.35. attēlā, kviešu salmu nekatalītiskajā un katalītiskajā pirolīzē olefīni izdalās plašā temperatūras intervālā no 380 °C līdz 700 °C, sasniedzot maksimumu 529 °C

(nekatalītiskajā), 506 °C (*ZSM-5*) un 524 °C (*MCM-41*). Vislielāko olefinu daudzuma pieaugumu novēro, izmantojot *ZSM-5*. *ZSM-5* klātbūtnē olefinu relatīvais iznākums palielinās 6,2 reizes, ar *MCM-41* 1,7 reizes. Ir zināms, ka ceolīts ar augstāku aciditāti un mazāku īpatnējās virsmas laukumu, efektīvāk veicina aromātisko ogļūdeņražu veidošanos, tādējādi ir likumsakarīgi, ka *ZSM-5* klātbūtnē aromātisko ogļūdeņražu relatīvais iznākums ir augstāks. Abi katalizatori visai līdzīgi ietekmē aromātisko ogļūdeņražu izdalīšanos kviešu salmu pirolīzē. Atšķirībā no *ZSM-5*, *MCM-41* veicina arī aromātisko ogļūdeņražu veidošanos no lignīna.

Veikto pētījumu rezultāti parādīja, ka ceolīta aciditātei, īpatnējam virsmas laukumam un poru izmērām ir daudz lielāka ietekme uz olefinu veidošanos, *ZSM-5* 3,6 reizes vairāk veicina olefinu izdalīšanos nekā *MCM-41*. Kā jau iepriekš novērojām, abi ceolīti spēj samazināt spirtu, levoglīkozānu un ksilozānu veidošanos. Ir vispār zināms, ka *ZSM-5* klātbūtnē novēro intensīvu spirtu un anhidrocukuru dehidratāciju, tādējādi veicinot olefinu un furāna atvasinājuma veidošanos un, vienlaicīgi, noris arī furāna un tā atvasinājumu dekarbonilēšanās kā starpprodukti rodas allēni. Savukārt, notiekot allēnu oligomerizācijai un katalītiskajam krekingam, rodas olefini [156, 157]. *ZSM-5* ietekmē notiek iepriekš minētās reakcijas un tādēļ arī novēro intensīvu olefinu veidošanos. Savukārt, *MCM-41* klātbūtnē no anhidrocukuriem veidojas karboksilgrupu un karbonilgrupu saturošie savienojumi, kā redzams 2.32. attēlā, *MCM-41* ietekmē pieaug organisko skābju, ketonu un aldehīdu relatīvie iznākumi, tādējādi nenovēro intensīvu olefinu izdalīšanos. Atšķirībā no ceolīta struktūras, mainās tā spēja veicināt olefinu, nevis aromātisko ogļūdeņražu veidošanos kviešu salmu pirolīzes procesā.

Atšķirībā no pētījumiem pirolīzes procesā ar kviešu salmiem, kviešu kliju gadījumā ceolītu ietekmē nenovēro intensīvu monoaromātisko ogļūdeņražu veidošanos pirolīzes gāzveida produktos. Kā novērojams 2.36. attēlā, kviešu kliju pirolīzē *MCM-41* ietekmē veidojas vairāk monoaromātisko ogļūdeņražu nekā no *ZSM-5*. *ZSM-5* klātbūtnē monoaromātisko ogļūdeņražu relatīvais iznākums palielinās vien 1,2 reizes, lietojot *MCM-41* 1,9 reizes. Monoaromātisko ogļūdeņražu veidošanās notiek ceolītu porās, ļoti iespējams, ka klijās esošā proteīna termiskās destruktijas produkti daļēji bloķē ceolītu poras, tādējādi nenovēro strauju monoaromātisko ogļūdeņražu daudzuma pieaugumu.

Kā redzams 2.36. attēlā, kviešu kliju pirolīzes procesā monoaromātiskie ogļūdeņraži izdalās plašā temperatūras intervālā no 250 °C līdz 620 °C, sasniedzot maksimumu 327 °C (nekatalītiskajā) un 339 °C (*ZSM-5*). Atšķirībā no *ZSM-5* un nekatalītiskā procesa, *MCM-41* klātbūtnē novēro monoaromātisko ogļūdeņražu izdalīšanos pasīvās pirolīzes zonā, tas izdalās plašā temperatūras diapazonā no 200 °C līdz 700 °C ar maksimumu 373 °C. *MCM-41* ietekmē aromātisko ogļūdeņražu veidošanās pasīvās pirolīzes zonā ir saistīta ar proteīna termisko destruktiju.



2.36. att. Ceolīta ietekme uz ogļūdeņražu izdalīšanas profiliem kviešu kliju pirolīzes procesā 700 °C.

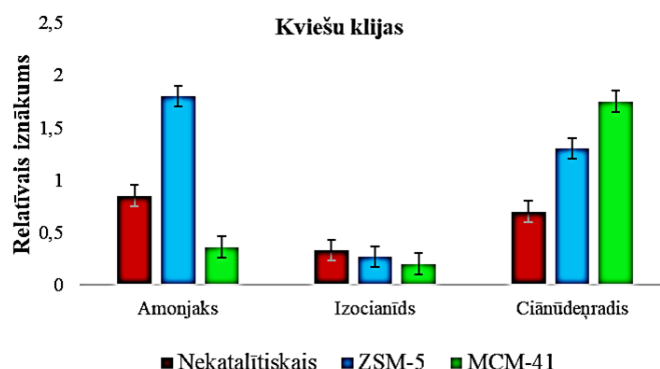
Līdzīgi kā kviešu salmiem, kviešu kliju katalītiskajā pirolīzē izmantojot *ZSM-5* novēro intensīvu olefīnu veidošanos, olefīnu relatīvais iznākums palielinās 6,0 reizes. *MCM-41* ietekmē olefīnu relatīvais iznākums pieaug 4,0 reizes, šāds pieaugums visticamāk ir saistīts arī ar proteīnu termisko destruktiju. Kviešu kliju pirolīzes procesā olefīni izdalās pasīvās pirolīzes zonā no 380 °C līdz 700 °C, absorbcijas intensitāte sasniedz maksimumu 541 °C (nekatalītiskajā), 518 °C (*ZSM-5*) un 564 °C (*MCM-41*).

Kviešu kliju nekatalītiskajā un katalītiskajā pirolīzes procesā novēro parafīnu izdalīšanos pasīvās pirolīzes zonā no 410 °C līdz 700 °C, sasniedz maksimumu 474 °C (nekatalītiskajā), 475 °C (*ZSM-5*) un 527 °C (*MCM-41*). *ZSM-5* klātbūtne neietekmē parafīnu veidošanos, savukārt izmantojot *MCM-41* parafīnu relatīvais iznākums palielinās 1,5 reizes. *MCM-41* ietekmē parafīnu veidošanos kviešu kliju pirolīzes procesā ir saistīta ar proteīna termisko destruktiju.

Veikto eksperimentu rezultāti parādīja, ka ceolīta spēja veicināt ogļūdeņražu veidošanos ir atkarīga ne tikai no tā struktūras, bet arī no izejvielas ķīmiskā komponentsastāva. Ja pirolīzes mērķis ir transporta degviela, ieteicamais katalizators kviešu salmu (lignocelulozes biomasas) katalītiskajā pirolīzē ir *ZSM-5*, toties klijām (biomasai ar augstu proteīnu saturu) *MCM-41*.

2.3.2.6. ZSM-5 un MCM-41 ietekme uz slāpekli saturošu savienojumu sastāvu

Kviešu klijās ir augsts slāpekļa saturs, kas liecina par proteīnu klātbūtni šīs biomasas sastāvā. Vairāki autori uzsver [163-165, 167], ka tikai izmantojot, lielāku katalizatoru pārākumu, vismaz biomasas un katalizatora attiecība 1:5, novēro slāpekļa saturošu savienojumu daudzuma samazināšanos pirolīzes gāzveida produktos. Kā redzams 2.37. attēlā, lietojot ZSM-5 novēro intensīvu amonjaka izdalīšanos, tā relatīvais iznākums palielinās 2,1 reizes, savukārt ar MCM-41 samazinās 2,3 reizes. Tas liek domāt, ka MCM-41 labāk katalizē dehidratācijas nevis deamidēšanās reakcijas.



2.37. att. Ceolīta ietekme uz slāpekli saturošo savienojumu sastāvu un relatīvo iznākumu kviešu kliju pirolīzes procesā 700 °C.

Kā redzams 2.37. attēlā, izmantojot ZSM-5 un MCM-41 novēro intensīvu ciānūdeņraža veidošanos, ciānūdeņraža relatīvais iznākums palielinās 1,8 reizes ar ZSM-5 un 2,5 reizes ar MCM-41. Tas liecina, ka abu ceolītu klātbūtnē strauji samazinās diketopiperazīnu veidošanās, jo tiek veicinātas sekundārās reakcijas. ZSM-5 klātbūtnē izocianīda relatīvais iznākums samazinās 1,2 reizes, bet MCM-41 klātbūtnē 1,6 reizes.

Veikto eksperimentu rezultāti parādīja, ka ceolītu klātbūtnē pieaug sekundāro produktu veidošanās, līdz ar to ceolītiem piemīt spēja veikt arī denitrogenēšanu amonjaka un ciānūdeņraža veidā, būtiski palielinot pirolīzes gāzu toksiskumu.

2.3.2.7. ZSM-5 un MCM-41 ietekmes salīdzinājums kviešu salmu un kliju pirolīzē

Veikto pētījumu rezultāti parādīja, ka ceolīti neveicina augstāku anhidrocukuru un fenolu saturu pirolīzes eļļā, toties ir piemēroti bioeļļas ar augstu ogļūdeņražu saturu iegūšanai un, ja pirolīzes mērķis ir transporta degviela, šie katalizatori ir piemēroti augsta rezultāta sasniegšanai. Ieteicamais katalizators kviešu salmu (lignocelulozes biomasas) katalītiskajā pirolīzē ir ZSM-5, toties kliju (biomasai ar augstu proteīnu saturu) MCM-41.

Apkopojums par ZSM-5 un MCM-41 ietekmi

Izejviela	Raksturojums	Katalizators, kas izmaina raksturojumu vismaz 40 %	
		ZSM-5	MCM-41
Kviešu salmi		Nekondensējamās gāzes	
	CO ₂	-	-
	CO	-	-
	CH ₄	pieaug	pieaug
		Kondensējamie gaistošie savienojumi	
	Karbonskābes	-	-
	Aldehīdi	samazinās	-
	Ketoni	-	-
	Spirti, anhidrocukuri	samazinās	samazinās
	Fenoli	-	-
	Monoaromātiskie ogļūdeņraži	pieaug	pieaug
	Olefini	pieaug	pieaug
Kviešu klijas		Nekondensējamās gāzes	
	CO ₂	-	-
	CO	pieaug	pieaug
	CH ₄	-	pieaug
	NH ₃	pieaug	samazinās
		Kondensējamie gaistošie savienojumi	
	Karbonskābes	-	-
	Aldehīdi	-	-
	Ketoni	-	-
	Spirti, anhidrocukuri	-	-
	Fenoli	-	-
	Monoaromātiskie ogļūdeņraži	-	pieaug
	Olefini	pieaug	pieaug
	Parafīni	-	-
	Ciānūdeņradis	pieaug	pieaug
	Izocianīds	-	samazinās

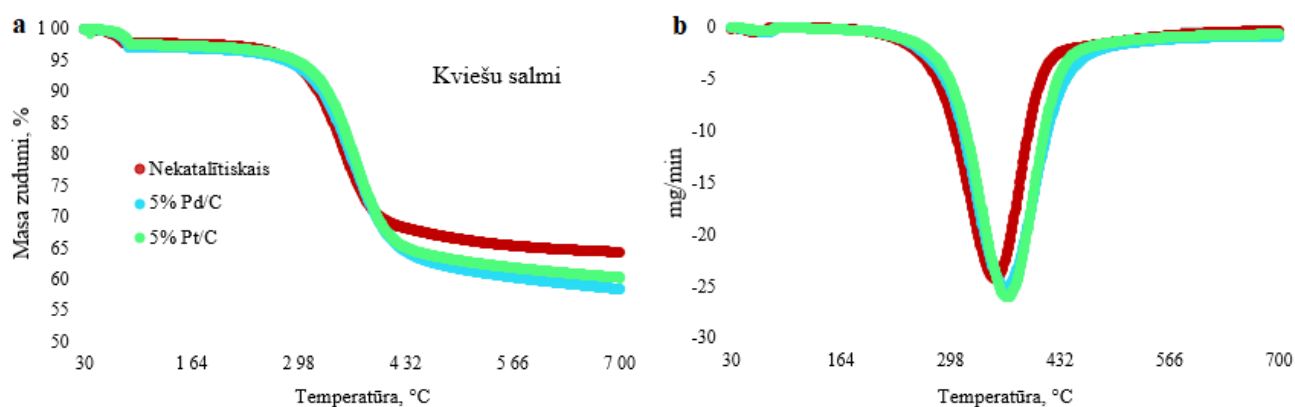
Diemžēl neviens no pētījumā izmantotajiem katalizatoriem nesamazina organisko skābju saturu, tādējādi iegūtā bioeļļa saglabāsies korozīva ar zemu pH vērtību un būs nestabila. Ir zināms, ka platīna grupas metālu katalizatoriem piemīt spēja katalizēt dekarbonilēšanas un dekarboksilēšanas reakcijas. Ir iespējams, ka šie katalizatori spēj veicināt gan ogļūdeņražu veidošanos, gan skābju īpatnsvara samazināšanos. Tādējādi kvalitatīvu bioeļļu ar zemu organisko skābju un augstu ogļūdeņražu saturu varētu iegūt, izmantojot, piemēram, Pt/C vai Pd/C katalizatorus.

2.3.3. Kviešu salmu un kliju katalītiskā pirolīze platīna grupas katalizatoru uz oglekļa nesēja klātbūtnē

Atšķirībā no ceolītiem platīna grupas katalizatori ir plaši pētīti deoksihidrogenēšanas reakcijās, bet dārdzības dēļ maz ir apskatītas to izmantošanas iespējas biomasu katalītiskajā pirolīzē. Lai noskaidrotu šīs grupas katalizatoru deoksigenēšanas un denitrogenēšanas spēju manā darbā izmantoti komerciālie platīna grupas katalizatoru uz oglekļa nesēja (5 % Pd/C un 5 % Pt/C). Promocijas darbā izmantotie 5 % Pd/C un 5 % Pt/C ir no “*Sigma Aldrich*” (abiem katalizatoriem īpatnējais virsmas laukums $\sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$). Pirolīze eksperimentus veicām 700°C , ceļot temperatūru ar ātrumu $100^\circ\text{C}/\text{min}$, inertā slāpekļa atmosfērā ar plūsmas ātrumu $20 \text{ ml}/\text{min}$.

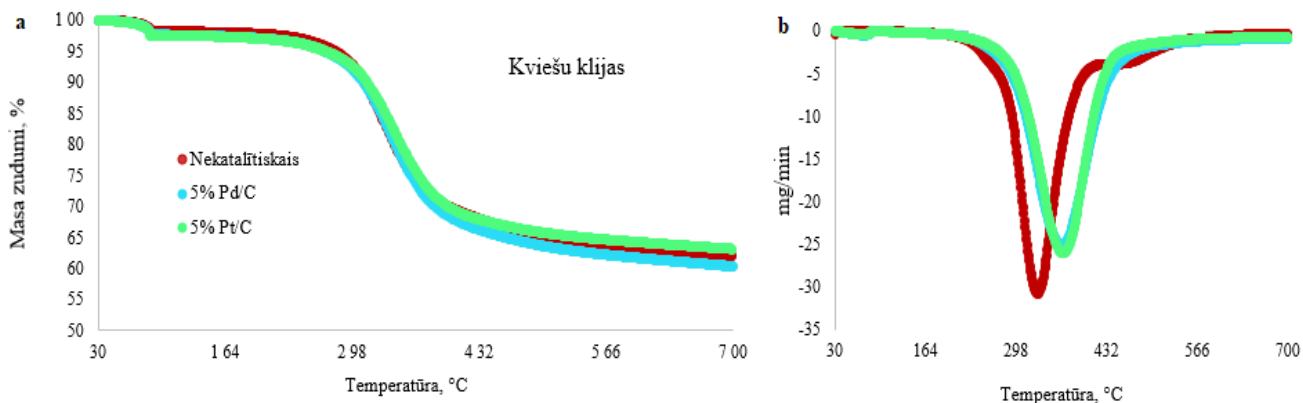
2.3.3.1. 5 % Pt/C un 5 % Pd/C ietekme uz kviešu salmu un kliju termisko degradāciju

Termogravimetrijas analīžu rezultāti parādīja, ka termiskās destrukcijas līkņu raksturs kviešu salmiem ar un bez 5 % Pt/C vai 5 % Pd/C klātbūtnes ir līdzīgs, bet mainās gaistošo savienojumu daudzums un cietais atlikums. Kā redzams 2.38. attēlā, vislielākais masas zudums novērojams aktīvās pirolīzes zonā no 200°C līdz 550°C . Nekatalītiskajā procesā termiskās destrukcijas maksimumu (DTG_{max}) sasniedz 354°C , katalītiskajos procesos termiskās destrukcijas maksimumi ir nobīdīti uz labo pusi un termiskās sadalīšanās maksimuma temperatūras ir augstākas - 364°C (5 % Pd/C) un 366°C (5 % Pt/C). Tā kā 5 % Pd/C un 5 % Pt/C ietekmē termiskās sadalīšanas maksimuma temperatūras ir augstākas un pasīvās pirolīzes zonā novēro nelielus masas zudumus, katalizatoriem piemīt spēja lielmolekulārus savienojumus pārvērst mazmolekulāros savienojumus, līdz ar to cietā atlikuma daudzums samazinās.



2.38. att. 5 % Pd/C un 5 % Pt/C ietekme uz kviešu salmu TG (a) un DTG (b) līknēm (masas attiecība smiltīm (nekatalītiskais) vai 5 % Pd/C un 5 % Pt/C un kviešu salmiem 1:1).

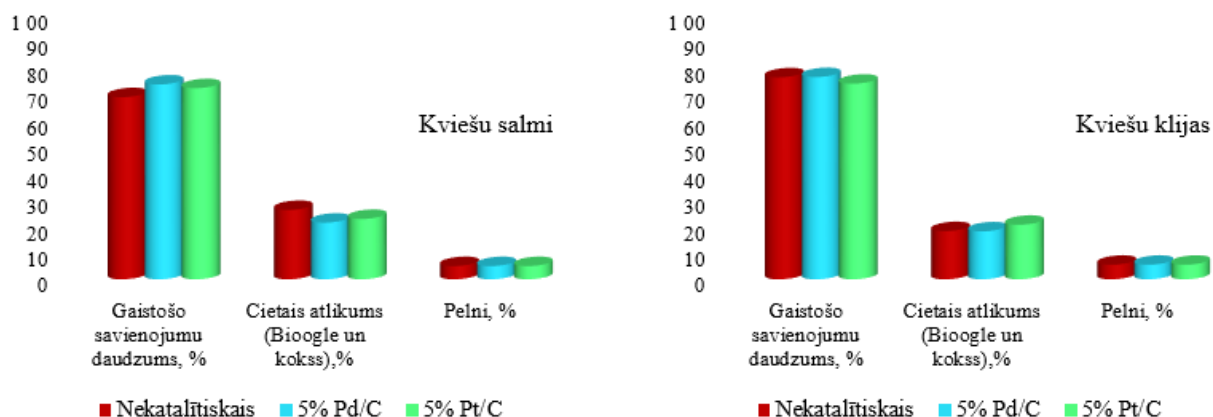
Termiskās destrukcijas līkņu raksturs kviešu kliju sadalīšanās procesā ar un bez 5 % Pt/C un 5 % Pd/C klātbūtnes ir līdzīgs, taču kviešu kliju gadījumā 5 % Pt/C un 5 % Pd/C klātbūtnē īpaši nemainās gaistošo savienojumu daudzums. Kā redzams 2.39. attēlā, kviešu kliju nekatalītiskā un katalītiskā pirolīze iedalās trīs posmos, vislielākais masas zudums novērojams aktīvās pirolīzes zonā no 200 °C līdz 570 °C. Nekatalītiskajā procesā kviešu klijām novēro divus termiskās destrukcijas maksimumus (DTG_{max} 336 °C un 464 °C). Kviešu kliju katalītiskajos procesos pirmais termiskās destrukcijas maksimums ir - 347 °C (5 % Pd/C) un 341 °C (5 % Pt/C), bet otru termiskās sadalīšanas maksimumu nenovēro.



2.39. att. 5 % Pd/C un 5 % Pt/C ietekme uz kviešu klijas TG (a) un DTG (b) līknēm (masas attiecība smiltīm (nekatalītiskais) vai 5 % Pd/C un 5 % Pt/C un kviešu klijām 1:1).

Kā novērojams 2.40. attēlā, 5 % Pt/C un 5 % Pd/C klātbūtnē kviešu salmu pirolīzes procesā gaistošo savienojumu daudzums palielinās, nekatalītiskajā procesā kviešu salmu gaistošo savienojumu daudzums ir 68,8 %, 5 % Pt/C ietekmē ir 72,2 %, ar 5 % Pd/C 73,6 %, līdz ar to cietais atlikums samazinās. Kviešu kliju pirolīzes procesā gaistošo savienojumu daudzums ir 76,3 %, ar 5 %

Pd/C tas ir gandrīz nemainīgs 76,4 %. Pretēju tendenci novēro izmantojot 5 % Pt/C, pirolīzes procesā gaistošo savienojumu daudzums samazinās (73,9 %), bet pieaug cietais atlikums.

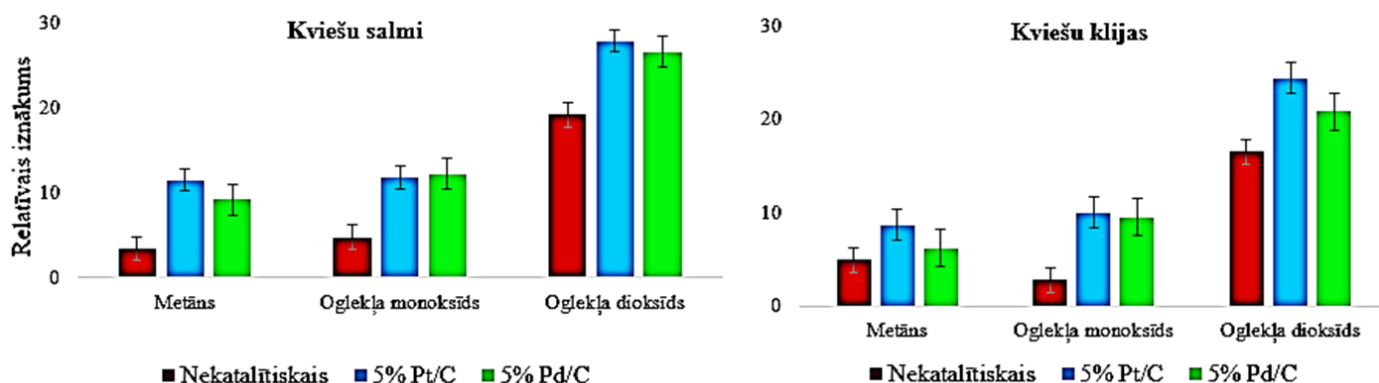


2.40. att. 5 % Pd/C un 5 % Pt/C ietekme uz kviešu salmu un kliju sausnes termiskās degradācijas produktiem.

Veikto pētījumu rezultāti parādīja, ka izejvielai ar augstu slāpekļa saturu pirolīze procesā, izmantojot ceolītus un pārejas metālu katalizatorus uz oglekļa nesēja, pieaug cietais atlikums, bet katalizatoru aktivitāte pirolīzes laikā samazinās. Tas norāda, ka izejvielu ķīmiskajam sastāvam, īpaši proteīniem, ir būtiska loma katalizatoru deaktivācijā pirolīzes procesā.

2.3.3.2. 5 % Pt/C un 5 % Pd/C ietekme uz nekondensējamo gāzu sastāvu

TG-FTIR analīžu rezultāti parādīja, ka abām izejvielām pirolīzes procesā, izmantojot pārejas metālu katalizatoru uz oglekļa nesēja, novēro strauju nekondensējamo gāzu daudzuma pieaugumu.

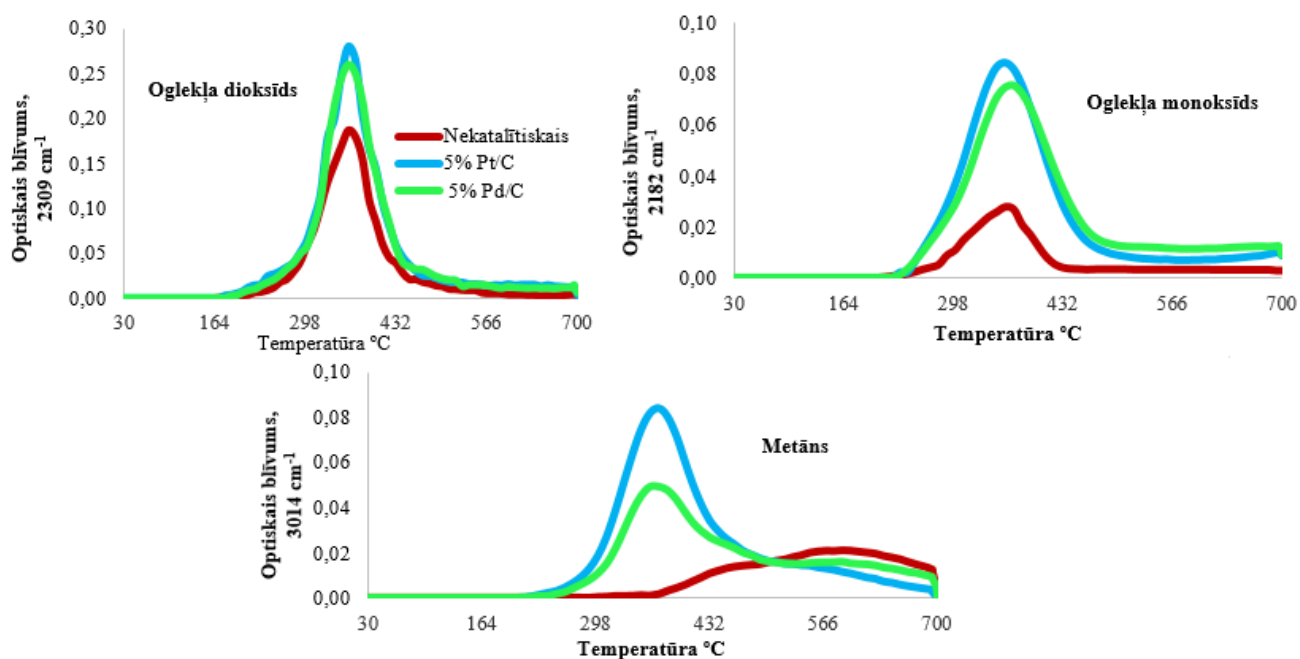


2.41. att. 5 % Pt/C un 5 % Pd/C ietekme uz nekondensējamo gāzu sastāvu un relatīvo iznākumu kviešu salmu un kliju pirolīzes procesā 700 °C.

Kā redzams 2.42. attēlā, kviešu salmu pirolīzes procesā oglekļa dioksīds izdalās no 180 °C līdz 560 °C, sasniedzot maksimumu 351 °C (nekatalītiskajā), 361 °C (5 % Pt/C un 5 % Pd/C).

Oglekļa dioksīda relatīvais iznākums pieaug 1,5 reizes lietojot 5 % Pt/C, izmantojot 5 % Pd/C pieaug 1,4 reizes. Visticamāk abi katalizatori veicina organisko skābju dekarboksilēšanos, kuras rezultātā novēro oglekļa dioksīda veidošanos.

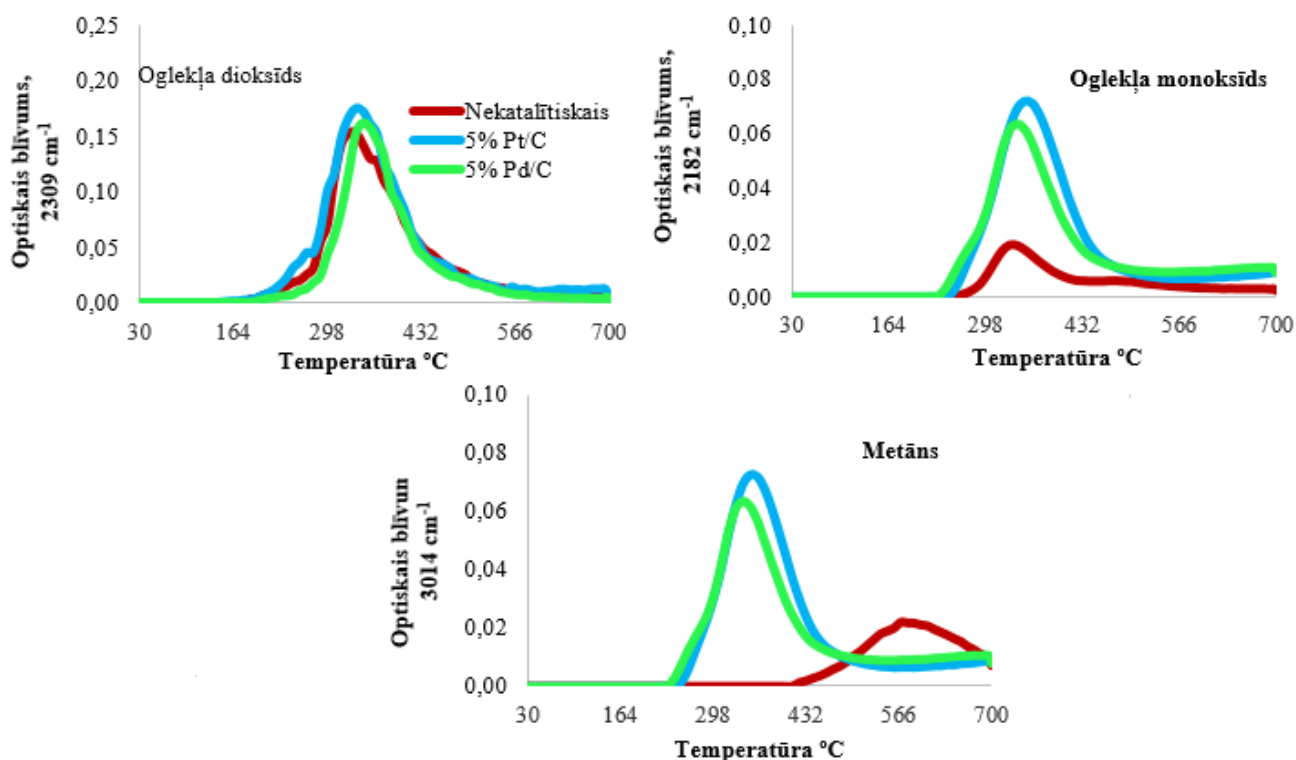
Kā redzams 2.42. attēlā, kviešu salmu nekatalītiskajā pirolīzē oglekļa monoksīds izdalās no 220 °C līdz 431 °C, sasniedzot maksimumu 361 °C, 5 % Pt/C un 5 % Pd/C ietekmē izdalās no 220 °C līdz 510 °C ar maksimumu 361 °C (5 % Pt/C) un 372 °C (5 % Pd/C). Abu katalizatoru klātbūtne veicina intensīvu oglekļa monoksīda izdalīšanos, tā relatīvais iznākums palielinās 2,5 reizes. Visticamāk, ka 5 % Pt/C un 5 % Pd/C veicina aldehīdu un ketonu dekarbonilēšanos, kuru rezultātā novēro oglekļa monoksīda veidošanos.



2.42. att. Pārejas metālu katalizatoru uz oglekļa nesēja ietekme uz nekondensējamo gāzu izdalīšanas profiliem kviešu salmu pirolīzes procesā 700 °C.

2.42. Attēlā redzams, ka atšķirībā no kviešu salmu nekatalītiskā procesa, abu izmantoto katalizatoru klātbūtnē novēro metāna izdalīšanos aktīvās pirolīzes zonā. Kviešu salmu nekatalītiskajā pirolīzē metāns izdalās no 340 °C līdz 700 °C, sasniedz maksimumu 578 °C, savukārt 5 % Pd/C un 5 % Pt/C klātbūtnē novēro neraksturīgu metāna izdalīšanos zemākās temperatūrās. Metāna izdalīšanās profils ir no 230 °C līdz 700 °C, sasniedzot maksimumu 372 °C (5 % Pd/C un 5 % Pt/C), 5 % Pt/C ietekmē metāna relatīvais iznākums palielinās 3,4 reizes, 5 % Pd/C klātbūtnē pieaug 2,7 reizes. Veikto eksperimentu rezultāti parādīja, ka platīna grupas katalizatori pastiprina dekarboksilēšanās un dekarbonilēšanās reakcijas, kurās kā blakusprodukti veidojas metāns un ūdeņradis.

Līdzīgi kā kviešu salmu katalītiskajā pirolīzē arī kviešu kliju pirolīzē, izmantojot pārejas metālu katalizatorus uz oglekļa nesēja, novēro intensīvu nekondensējamo gāzu daudzuma pieaugumu.



2.43.att. Pārejas metālu katalizatoru uz oglekļa nesēja ietekme uz nekondensējamo gāzu izdalīšanas profiliem kviešu kliju pirolīzes procesā 700 °C.

2.43. Attēlā redzams, ka kviešu kliju katalītiskajā pirolīzē oglekļa dioksīds izdalās no 230 °C līdz 530 °C, absorbcijas intensitāte sasniedz maksimumu 337 °C (nekatalītiskajā), 340 °C (5 % Pt/C) un 347 °C (5 % Pd/C). 5 % Pt/C klātbūtnē oglekļa dioksīda relatīvais iznākums pieaug 1,5 reizes, izmantojot 5 % Pd/C pieaug 1,3 reizes, abi katalizatori veicina organisko skābju dekarboksilēšanos.

Kā redzams 2.43. attēlā, kviešu kliju pirolīzes procesā oglekļa monoksīda izdalīšanās profilu novēro no 250 °C līdz 600 °C ar diviem absorbcijas intensitātes maksimumiem (320 °C un 461 °C). 5 % Pt/C un 5 % Pd/C ietekmē novēro vienu oglekļa monoksīda absorbcijas intensitātes maksimumu, abu katalizatoru klātbūtnē oglekļa monoksīds izdalās no 230 °C līdz 450 °C ar absorbcijas maksimumu 341 °C (5 % Pd/C) un 351 °C (5 % Pt/C). 5 % Pt/C klātbūtnē oglekļa monoksīda relatīvais iznākums pieaug 3,6 reizes, lietojot 5 % Pd/C 3,4 reizes, abi katalizatori veicina intensīvu aldehīdu un ketonu dekarbonilēšanos. Veikto eksperimentu rezultāti parādīja, ka kliju gadījumā oglekļa monoksīda pieaugums ir straujāks nekā salmiem, katalizatori darbojas daudz aktīvāk. Tā kā kviešu klijam oglekļa monoksīda otrs maksimums ir saistīts ar proteīnu termisko sadalīšanos, kuru

nenovēro 5 % Pt/C un 5 % Pd/C klātbūtnē, tas norāda, ka šie katalizatori veicina proteīnu sadalīšanos zemākās temperatūrās.

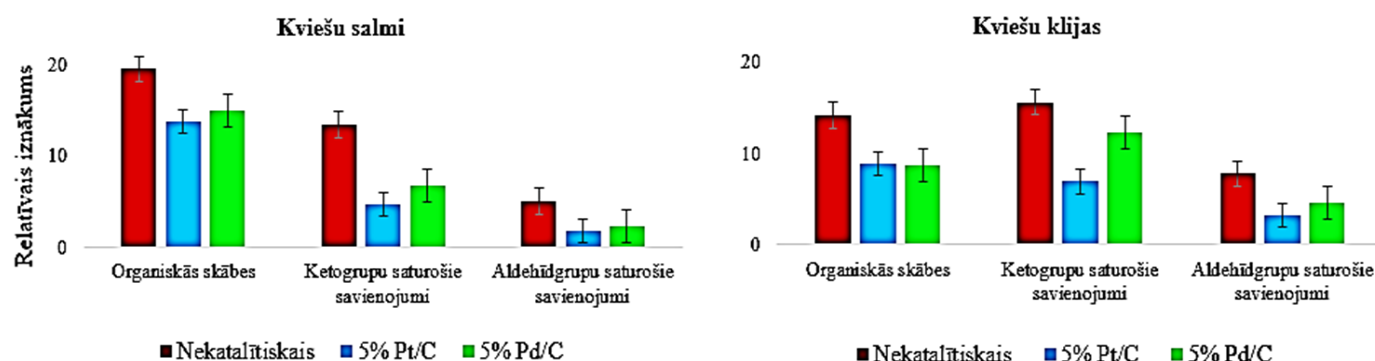
Līdzīgi kā kviešu salmu katalītiskajā pirolīzē, arī kviešu kliju pirolīzē abu katalizatoru klātbūtnē novēro intensīvu metāna izdalīšanos aktīvās pirolīzes zonā. Kviešu kliju nekatalītiskajā pirolīzē metāns izdalās no 370 °C līdz 700 °C, sasniedzot maksimumu 569 °C, savukārt 5 % Pd/C un 5 % Pt/C klātbūtnē novēro neraksturīgu metāna izdalīšanos zemākās temperatūrās. Metāna izdalīšanās profils ir no 230 °C līdz 700 °C, sasniedzot maksimumu 341 °C (5 % Pd/C) un 351 °C (5 % Pt/C), metāna relatīvais iznākums palielinās 1,7 reizes ar 5 % Pt/C, izmantojot 5 % Pd/C pieaug 1,3 reizes. 5 % Pd/C un 5 % Pt/C veicina dekarboksilēšanās un dekarbonilēšanās reakcijas, kurās kā blakusprodukts veidojas metāns.

Veikto pētījumu rezultāti parādīja, ka platīna grupas katalizatori uz oglekļa nesēja intensīvi palielina nekondensējamo gāzu daudzumu abām izejvielām, kā arī izmaina to izdalīšanās profilus, izmantotie katalizatori spēju katalizēt deoksigenēšanas reakcijas un tie ir aktīvi zemākās temperatūrās.

2.3.3.3. 5 % Pt/C un 5 % Pd/C ietekme uz karbonil- un karboksilgrupas saturošu savienojumu sastāvu

TG-FTIR analīžu rezultāti parādīja, ka abām izejvielām 5 % Pt/C un 5 % Pd/C ietekmē intensīvi samazinās karbonil- un karboksilgrupu saturošu savienojumu saturs.

Atšķirībā no ceolītiem abi katalizatori veicina dekarboksilēšanās reakcijas, tādējādi novēro organisko skābju samazināšanos kviešu salmu un kliju pirolīzes gāzveida produktos. Kviešu salmu katalītiskajā pirolīzē 5 % Pt/C ietekmē organisko skābju relatīvais iznākums samazinās 1,4 reizes, ar 5 % Pd/C 1,3 reizes. Kviešu kliju katalītiskajā pirolīzē ar 5 % Pt/C organisko skābju relatīvais iznākums samazinās 1,5 reizes un ar 5% Pd/C 1,6 reizes.



2.44. att. Pārejas metālu katalizatoru uz oglekļa nesēja ietekme uz karbonil- un karboksilgrupu saturošu savienojumu sastāvu un relatīvo iznākumu kviešu salmu un kliju pirolīzes procesā 700 °C.

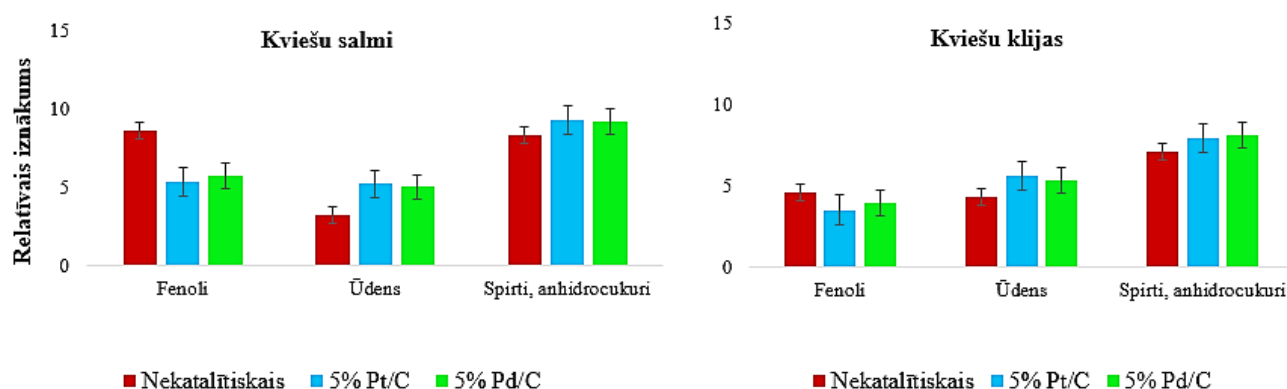
Kā redzams 2.44. attēlā, atšķirībā no ceolītiem, abi pārējas metālu katalizatori intensīvi samazina ketogrupu un aldehīdgrupu saturošu savienojumu veidošanos. Kviešu salmu katalītiskajā pirolīzē 5 % Pt/C klātbūtnē ketogrupu saturošo savienojumu relatīvais iznākums samazinās 2,8 reizes, aldehīdgrupas saturošo savienojumu relatīvais iznākums samazinās 2,7 reizes. Kviešu klijām ketogrupas saturošo savienojumu relatīvais iznākums samazinās 2,2 reizes, aldehīdgrupu saturoši savienojumi 2,4 reizes.

Kā novērojams 2.44. attēlā, arī 5 % Pd/C ietekmē 1,9 reizes samazinās ketogrupas saturošu savienojumu veidošanās kviešu salmu pirolīzē un 1,2 reizes kviešu kliju pirolīzē. Aldehīdgrupas saturošo savienojumu relatīvais iznākums samazinās 2,1 reizi no kviešu salmiem un 1,7 reizes no kviešu klijām. Kā jau iepriekš novēroja, 5 % Pt/C un 5 % Pd/C veicina dekarbonilēšanas reakcijas.

Veikto pētījumu rezultāti parādīja, ka atšķirībā no ceolītiem, kuru ietekmē no ketoniem un aldehīdiem veidojas aromātiskie ogļūdeņraži, pārējas metāli uz oglekļa nesēja veicina nekondensējamo gāzu veidošanos no karbonil- un karboksilgrupu saturošiem savienojumiem.

2.3.3.4. 5 % Pt/C un 5 % Pd/C ietekme uz hidroksilgrupu saturošu savienojumu sastāvu

TG-FTIR analīžu rezultāti parādīja, ka atšķirībā no ceolītiem, kuru klātbūtnē intensīvi samazinās spirtu, levoglīkozāna un ksilozāna saturs, 5 % Pt/C un 5 % Pd/C veicina to pieaugumu.



2.45. att. Pārējas metālu katalizatoru uz oglekļa nesēja ietekme uz hidroksilgrupu saturošu savienojumu sastāvu un relatīvo iznākumu kviešu salmu un kliju pirolīzes procesā 700 °C.

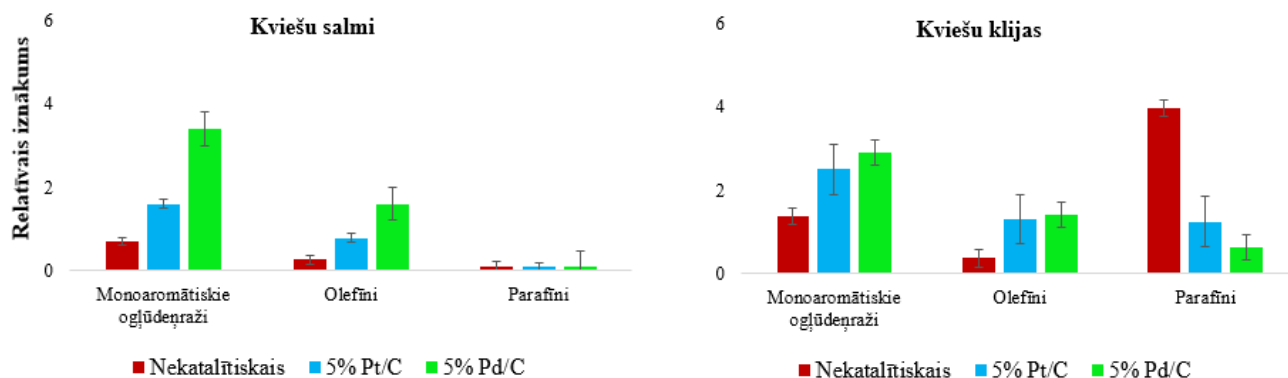
Kā redzams 2.45. attēlā, kviešu salmu katalītiskajā pirolīzē 5 % Pd/C vai 5 % Pt/C klātbūtnē spirtu, levoglīkozāna, ksilozānu relatīvais iznākums pieaug 1,2 reizes. Arī kviešu kliju pirolīzē katalizatoru klātbūtnē spirtu, levoglīkozāna, ksilozānu relatīvais iznākums pieaug 1,2 reizes. Ir zināms, ka pārējas metālu katalizatori neietekmē anhidrocukuru veidošanos, taču spēj katalizēt lignīna demetoksilēšanas, tādējādi veicinot metanola veidošanos [196, 197].

Neviens no abiem katalizatoriem neizraisa intensīvu ūdens izdalīšanos, kā tas bija ceolītu gadījumā. Kviešu salmu pirolīzē ūdens relatīvais iznākums pieaug 1,2 reizes ar 5 % Pd/C un 1,3

reizes lietojot 5 % Pt/C. Kviešu kliju gadījumā 5 % Pt/C ietekmē ūdens relatīvais iznākums arī pieaug 1,3 reizes, ar 5 % Pd/C 1,2 reizes. Atšķirībā no ceolītiem pārejas metāli uz oglekļa nesēja spēj samazināt fenolu veidošanos no abām izejvielām. Kviešu salmu katalītiskajās pirolīzē 5 % Pt/C klātbūtnē fenolu relatīvais iznākums samazinās 1,5 reizes, ar 5 % Pd/C 1,6 reizes. Kviešu kliju gadījumā fenolu relatīvais iznākums samazinās 1,3 reizes ar 5 % Pt/C un 1,2 reizes ar 5 % Pd/C, ir zināms, ka pārejas metālu katalizatori spēj katalizēt lignīna dehidratāciju, tādējādi veicinot aromātisko ogļūdeņražu veidošanos [120, 215].

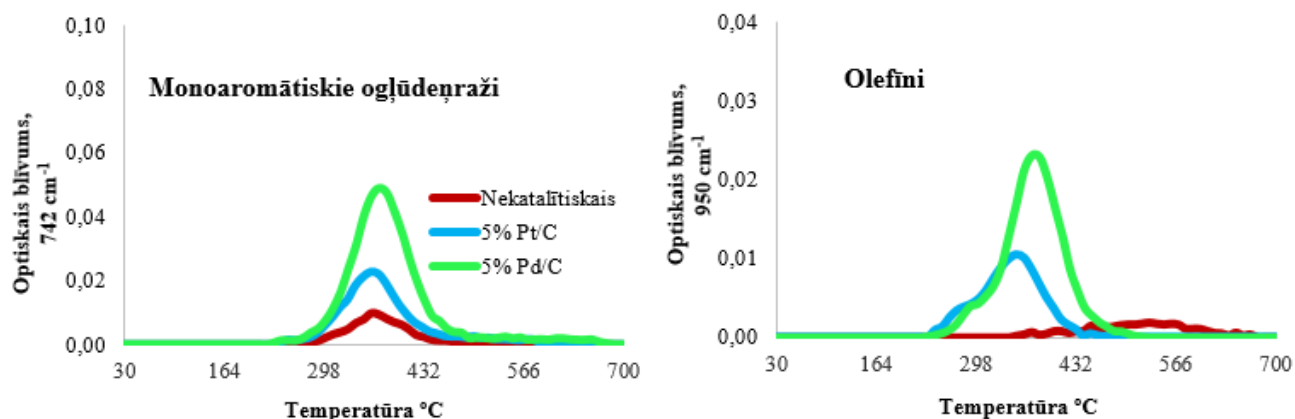
2.3.3.5. 5 % Pt/C un 5 % Pd/C ietekme uz ogļūdeņražu sastāvu

TG-FTIR metodes analīžu rezultāti parādīja, ka līdzīgi kā ar ceolītiem, arī 5 % Pt/C un 5 % Pd/C klātbūtne veicina ogļūdeņražu veidošanos kviešu salmu pirolīzes procesā. Kā redzams 2.46. attēlā, kviešu salmu katalītiskajā pirolīzē monoaromātisko ogļūdeņražu relatīvais iznākums pieaug 2,3 reizes ar 5 % Pt/C un 4,8 reizes lietojot 5 % Pd/C.



2.46. att. 5 % Pt/C un 5 % Pd/C ietekme uz ogļūdeņražu sastāvu un relatīvo iznākumu no kviešu salmu un kliju pirolīzes 700 °C.

Kā redzams 2.47. attēlā, kviešu salmu pirolīzē monoaromātiskie ogļūdeņraži izdalās aktīvās pirolīzes zonā no 250 °C līdz 525 °C, sasniedzot maksimumu 361 °C (nekatalītiskajā), 341 °C (5 % Pt/C) un 372 °C (5 % Pd/C). Kā jau iepriekš minēts, ceolīti spēj katalizēt aldolo kondensāciju, Dīlsa-Aldera ciklopievienošanas, dimerizāciju, oligomerizāciju un dehidrociklozāciju, dehidratāciju, kuru rezultātā no karbonilgrupu saturošiem savienojumiem, furāniem un olefīniem veidojas monoaromātiskie ogļūdeņraži [156, 157]. Atšķirībā no ceolītiem 5 % Pt/C un 5 % Pd/C intensīvi veicina aldehīdu, ketonu dekarbonilēšanās reakcijas, kuru rezultātā veidojas oglekļa monoksīds un alifātiskie ogļūdeņraži C₁-C₃. Ir zināms, ka platīna grupas katalizatori spēj veicināt monoaromātisko ogļūdeņražu veidošanos no lignīna [120, 215].

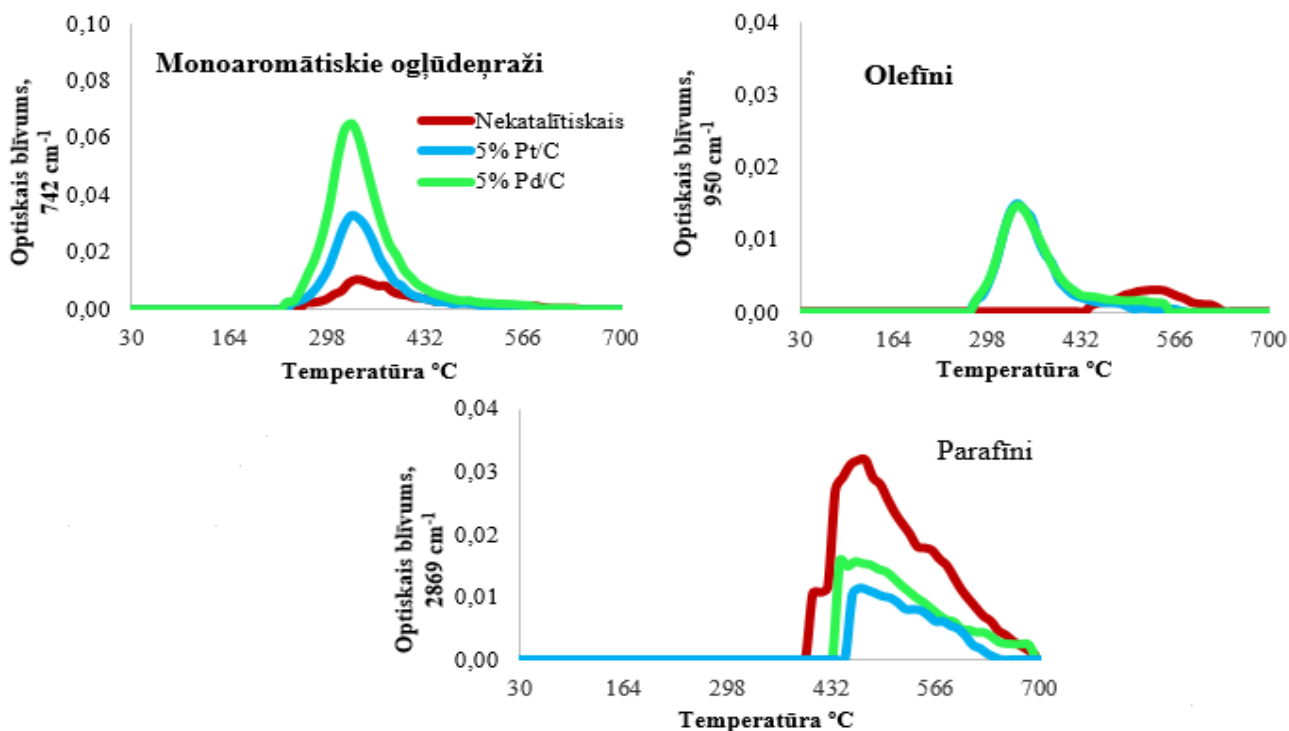


2.47. att. 5 % Pt/C un 5 % Pd/C ietekme uz ogļūdeņražu izdalīšanas profiliem kviešu salmu pirolīzes procesā 700 °C.

2.47. Attēlā redzams, ka atšķirībā no nekatalītiskā procesa, abu katalizatoru klātbūtnē novēro intensīvu olefīnu izdalīšanos aktīvās pirolīzes zonā. Kviešu salmu nekatalītiskajā pirolīzē olefīni izdalās no 330 °C līdz 630 °C, sasniedzot maksimumu 530 °C, savukārt lietojot 5 % Pd/C un 5 % Pt/C novēro neraksturīgu olefīnu izdalīšanos zemākās temperatūrās. Olefīnu izdalīšanās profils ir no 230 °C līdz 530 °C, sasniedzot maksimumu 372 °C ar 5 % Pd/C un 351 °C ar 5 % Pt/C. 5 % Pt/C ietekmē olefīnu relatīvais iznākums palielinās 3,0 reizes, izmantojot 5 % Pd/C pieaug 6,3 reizes. Kā jau iepriekš minēts, aktīvās pirolīzes zonā 5 % Pd/C un 5 % Pt/C intensīvi veicina ketonu un aldehīdu dekarbonilēšanos un, visticamāk, kā blakusprodukti veidojas olefīni, tādējādi veicinot olefīnu izdalīšanos zemākās temperatūrās.

Veikto pētījumu rezultāti parādīja, ka ZSM-5 un 5 % Pd/C piemīt gandrīz vienāda aktivitāte ogļūdeņražu veidošanā kviešu salmu pirolīzes procesā, taču 5 % Pd/C daudz intensīvāk samazina skābekli saturošos savienojumus un ir aktīvāks zemākās temperatūrās, tādējādi nodrošinot augstvērtīgāku bioeļļas ieguvu nekā ceolītu gadījumā.

Kā redzams 2.48. attēlā, kviešu kliju pirolīzē monoaromātiskie ogļūdeņraži izdalās aktīvās pirolīzes zonā no 230 °C līdz 435 °C, sasniedzot maksimumu 339 °C (nekatalītiskajā), 330 °C (5 % Pt/C) un 332 °C (5 % Pd/C). Kviešu kliju aromātisko ogļūdeņražu relatīvais iznākums pieaug 2,2 reizes ar 5 % Pt/C un 4,4 reizes lietojot 5 % Pd/C. Veikto eksperimentu rezultāti rāda, ka kliju gadījumā 5 % Pt/C un 5 % Pd/C klātbūtnē aromātisko ogļūdeņražu pieaugums ir intensīvāks nekā ar ceolītiem, ļoti iespējams, ka platīna grupas katalizatori uz oglekļa nesēja kviešu klijās veicina aromātisko ogļūdeņražu veidošanos no proteīna un arī no lignīna.



2.48. att. 5 % Pt/C un 5 % Pd/C ietekme uz ogļūdeņražu izdalīšanas profiliem kviešu kliju pirolīzes procesā 700 °C.

Kā novērojams 2.48. attēlā, atšķirībā no kviešu kliju nekatalītiskā procesa, abu katalizatoru klātbūtnē novēro intensīvu olefīnu izdalīšanos aktīvās pirolīzes zonā. 5 % Pt/C ietekmē olefīnu relatīvais iznākums palielinās 3,7 reizes, izmantojot 5 % Pd/C pieaug 3,8 reizes. Kviešu kliju nekatalītiskajā pirolīzē olefīni izdalās no 380 °C līdz 700 °C, sasniedzot maksimumu 541 °C savukārt, 5 % Pd/C un 5 % Pt/C klātbūtnē novēro neraksturīgu olefīnu izdalīšanos zemākās temperatūrās. Olefīnu izdalīšanās profils ir no 270 °C līdz 430 °C, sasniedzot maksimumu 342 °C ar 5 % Pd/C un 340 °C ar 5 % Pt/C. Kā jau iepriekš minēts, aktīvās pirolīzes zonā 5 % Pd/C un 5 % Pt/C intensīvi veicina dekarbonilēšanos un, visticamāk, kā blakusprodukti veidojas olefīni, tādējādi veicinot olefīnu izdalīšanos zemākās temperatūrās.

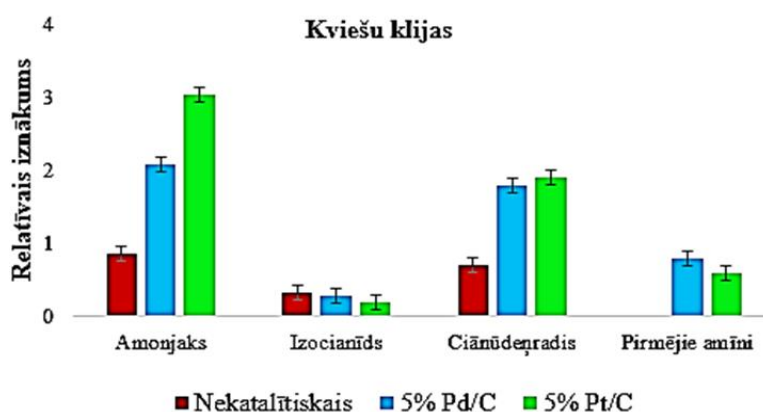
Kā redzams 2.48. attēlā, 5 % Pt/C un 5 % Pd/C klātbūtnē parafīnu relatīvie iznākumi strauji samazinās kviešu kliju pirolīzes gāzveida produktos, lietojot 5 % Pt/C 3,2 reizes un ar 5 % Pd/C 6,3 reizes. Kviešu kliju nekatalītiskajā un katalītiskajā pirolīzes procesā novēro parafīnu izdalīšanos no 430 °C līdz 700 °C, absorbcijas intensitāte sasniedz maksimumu 474 °C (nekatalītiskajā), 450 °C (5 % Pt/C) un 448 °C (5 % Pd/C). Katalizatori izmaina proteīna termiskās destruktijas produktu sastāvu, kā redzams 2.49. attēlā, šo katalizatoru klātbūtnē intensīvi veidojas pirmējie amīni.

Veikto eksperimentu rezultāti parādīja, ka, salīdzinot ar ceolītiem, 5 % Pd/C uzrāda daudz lielāku aktivitāti aromātisko ogļūdeņražu veidošanā kviešu kliju pirolīzes procesā, taču daudz

mazāku aktivitāti olefīnu un parafīnu veidošanā, toties intensīvāk samazina skābekli saturošo savienojumu veidošanos.

2.3.3.6. 5 % Pt/C un 5 % Pd/C ietekme uz slāpekli saturošu savienojumu sastāvu

TG-FTIR analīžu rezultāti parādīja, ka kviešu kliju pirolīzes procesā lietojot 5 % Pd/C un 5 % Pt/C novēro intensīvu amonjaka izdalīšanos, tā relatīvais iznākums pieaug 2,4 reizes ar 5 % Pd/C un 3,5 reizes izmantojot 5 % Pt/C (2.49. att.), tas liecina, ka abi katalizatori spēj veicināt deamidēšanas reakcijas.



2.49. att. Pārejas metālu katalizatoru uz oglekļa nesēja ietekme uz slāpekli saturošo savienojumu sastāvu un relatīvo iznākumu kviešu kliju pirolīzes procesā 700 °C.

Kā redzams 2.49. attēlā, pārejas metālu katalizatoru klātbūtnē samazinās izocianīdu daudzuma veidošanās, savukārt pieaug ciānūdeņraža relatīvais iznākums. Kviešu kliju pirolīzē izocianīdu relatīvais iznākums samazinās 1,2 reizes ar 5 % Pd/C un 1,6 reizes lietojot 5 % Pt/C. Ciānūdeņraža relatīvais iznākums pieaug 2,5 reizes ar 5 % Pd/C un 2,7 reizes ar 5 % Pt/C, tas liecina, ka abu katalizatoru klātbūtnē strauji samazinās diketopiperazīnu saturs. Atšķirībā, no ceolītiem, 5 % Pt/C un 5 % Pd/C klātbūtnē novēro pirmējo amīnu izdalīšanos. Abi katalizatori intensīvāk spēj samazināt slāpekli saturošus savienojumus bioeļļā, tiem piemīt denitrogenēšanas spēja.

2.3.3.7. 5 % Pt/C un 5 % Pd/C ietekmes salīdzinājums kviešu salmu un kliju pirolīzē

Vērtējot katalītiski iegūto bioeļļu, kā atjaunojamo ķīmiskās rūpniecības izejvielu jāsecina, ka 5 % Pt/C un 5 % Pd/C neveicina anhidrocukuru satura palielināšanos, toties paaugstina ogļūdeņražu saturu, vienlaicīgi, samazinot fenolu un karbonskābju saturu. Tādējādi bioeļļas skābums, korozivitāte un nestabilitāte tiks samazināti un bioeļļa būs piemērotāka degvielu sintēzei.

Apkopojums par 5 % Pd/C un 5 % Pt/C ietekmi

Izejviela	Raksturojums	Katalizators, kas izmaina raksturojumu vismaz 40 %	
		5 % Pd/C	5 % Pt/C
Kviešu salmi		Nekondensējamās gāzes	
	CO ₂	-	-
	CO	pieaug	pieaug
	CH ₄	pieaug	pieaug
		Kondensējamie gaistošie savienojumi	
	Karbonskābes	-	-
	Aldehīdi	samazinās	samazinās
	Ketoni	samazinās	samazinās
	Spirti, anhidrocukuri	-	-
	Fenoli	-	samazinās
	Monoaromātiskie ogļūdeņraži	pieaug	pieaug
	Olefīni	pieaug	pieaug
Kviešu klijas		Nekondensējamās gāzes	
	CO ₂	-	-
	CO	pieaug	pieaug
	CH ₄	-	pieaug
	NH ₃	pieaug	pieaug
		Kondensējamie gaistošie savienojumi	
	Karbonskābes	samazinās	samazinās
	Aldehīdi	-	samazinās
	Ketoni	samazinās	samazinās
	Spirti, anhidrocukuri	-	-
	Fenoli	-	-
	Monoaromātiskie ogļūdeņraži	pieaug	pieaug
	Olefīni	pieaug	pieaug
	Parafīni	samazinās	samazinās
	Ciānūdeņradis	pieaug	pieaug
	Izocianīds	-	-
	Pirmējie amīni	pieaug	pieaug

Atšķirībā no ceolītiem platīna grupas katalizatori ir aktīvāki zemākās temperatūrās un intensīvāk spēj samazināt karbonilgrupu saturošos savienojumu veidošanos, tādējādi stabilizējot bioeļļu.

2.3.4. Griķu salmu katalītiskā pirolīze nanopulveru klātbūtnē

Veikto eksperimentu rezultāti rāda, ka no visiem iepriekš izmantotajiem katalizatoriem, tikai ceolītiem piemīt katalītiskā aktivitāte arī pasīvās pirolīzes zonā. Temperatūras intervālā no $\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ līdz $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ pasīvās pirolīzes zonā biomasai novēro pārogļošanās procesus, veidojas bioogle, galvenais tās veidošanās avots lignocelulozes biomasām ir lignīns. Tādējādi biomasām ar augstu lignīna saturu kā klūdziņprosai, Ziemeļamerikas kokvilnas kokam, olīvu raušiem, riekstu čaulām, griķu salmiem pirolīzes procesā rodas zemāks gaistošo savienojumu daudzums, lielāks cietais atlikums [29, 63, 64, 69]. Biooglei ir policikliska aromātiska struktūra [24], kuras destrukcija varētu palielināt gaistošo savienojumu saturu, samazinot cieto atlikumu, kā arī atbrīvot katalizatorus no uzdegumiem. Tādējādi katalizatori, kuri varētu samazināt cieto atlikumu un vienlaicīgi, būtu pietiekami pieejami, neapšaubāmi izraisa īpašu intresi. Porainu katalizatoru kā ZSM-5 vispārzināmais trūkums ir ātra uzdegumu veidošana porām un katalītiskās aktivitātes samazināšanās, tad varētu domāt, ka katalizatori ar lielu īpatnējo virsmu, bet bez izteiktas poru struktūras varētu tikt izmantoti cietā atlikuma samazināšanai. Nanopulveri varētu būt katalizatori bez izteiktas poru struktūras, bet ar lielu īpatnējo virsmu šo katalizatoru izmantošana un piedāvājums nepārtraukti aug, piemēram, “*US Research Nanomaterials Inc.*” piedāvā ap 500 atšķirīgas uzbūves nanopulverus.

Kā jau iepriekš literatūras apskatā minēts, niķeli un dzelzi saturošie nanopulveri spēj samazināt cieto atlikumu un palielināt gaistošo savienojumu un ogļūdeņražu veidošanos [205, 206, 208]. Griķu salmu (biomasa ar viszemāko gaistošo savienojuma daudzumu un visaugstāko lignīna saturu) pirolīzē izmantojām piecus dažādus, niķeli saturošus, nanopulverus (NiFe_2O_4 , $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$, NiAl_2O_4 , $\text{Ni-MnAl}_2\text{O}_4$ un Ni-MgO) un arī Fe_3O_4 , lai noskaidrotu visu nanopulveru ietekmi uz pirolīzes produktu iznākumu un sastāvu. Visi promocijas darbā izmantotie nanopulveri sintezēti RTU NĶI, izmantojot augstfrekvences slāpekļa plazmas metodi, 2.7. tabulā redzami katalizatoru raksturojumi. Griķu salmu pirolīzes eksperimentus veicām $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, ceļot temperatūru ar ātrumu $100\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, inertā slāpekļa atmosfērā ar plūsmas ātrumu $20\text{ ml}/\text{min}$.

Katalizatoru raksturojumi

Izejmateriāls (daļiņu izmērs 10-40 μm)	Nanopulveri			
	pēc XRD* datiem	Īpatnējais virsmas laukums, m ² /g	Kristalītu izmērs, nm	Daļiņu izmērs, nm
Fe ₂ O ₃ , FeO	Fe ₃ O ₄	31,0	14	25-80
Fe ₂ O ₃ , NiO	NiFe ₂ O ₄ (niķeļa ferrīts)	26,5	16	
Ni, Al ₂ O ₃	Ni-Al ₂ O ₃	27,1	12	
NiO, Al ₂ O ₃	NiAl ₂ O ₄ (niķeļa alumināts)	26,2	15	
Ni, Al ₂ O ₃ , MnO	Ni-MnAl ₂ O ₄	34,0	13	
Ni, MgO	Ni-MgO	30,0	18	

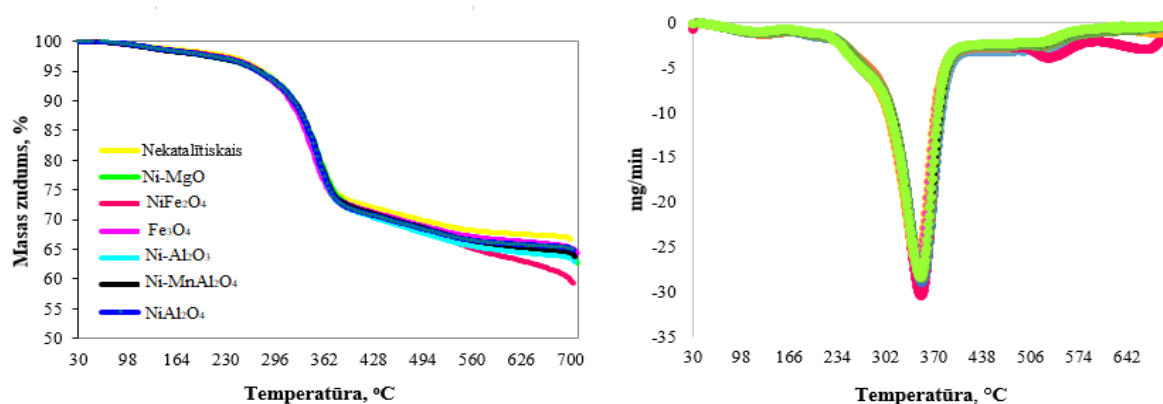
XRD* - katalizatoru rentgenogrāfiskā fāžu analīze

2.3.4.1. Nanopulveru ietekme uz griķu salmu termisko degradāciju

Termogravimetrijas analīžu rezultāti parādīja, ka termiskās destrukcijas līkņu raksturs griķu salmu pirolīzē bez katalizatora un nanopulveru Fe₃O₄, Ni-Al₂O₃, NiAl₂O₄, Ni-MnAl₂O₄ un Ni-MgO klātbūtnes ir līdzīgs, bet mainās gaistošo savienojumu daudzums un cietais atlikums. Taču NiFe₂O₄ ietekmē mainās termiskās destrukcijas līknes (DTG) raksturs, temperatūras intervālā no 500 °C līdz 700 °C novēro divus intensīvus termiskās sadalīšanas maksimumus.

Nekatalītiskajā procesā griķu salmiem aktīvās pirolīzes zonā novēro divus termiskās sadalīšanas maksimumus – 350 °C un 520 °C. Trešais masas zudums novērojams pasīvās pirolīzes zonā no 575 °C līdz 700 °C un ir saistīts ar izejvielas pārogļošanās procesiem. Griķu salmu katalītiskajā pirolīzē vislielākais masas zudums novērojams temperatūras intervālā no 210 °C līdz 575 °C, katalītiskajos procesos termiskās sadalīšanās maksimumu temperatūras (T_{\max} un T_{\max}^2) aktīvās pirolīzes zonā paliek gandrīz nemainīgas – 353 °C un 520 °C (Ni-MgO), 353 °C un 518 °C (Ni-Al₂O₃), 347 °C un 518 °C (Fe₃O₄), 353 °C un 517 °C (NiAl₂O₄), 353 °C un 522 °C (Ni-

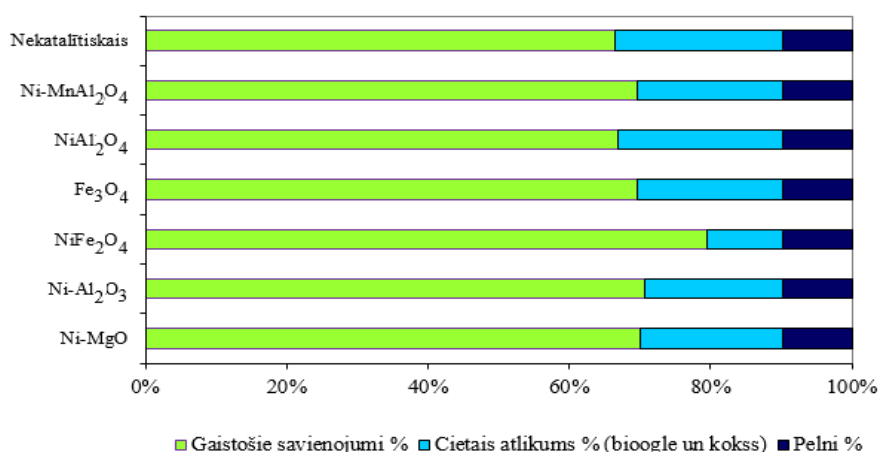
MnAl₂O₄). Taču NiFe₂O₄ ietekmē T_{\max}^2 ir nobīdīta uz labo pusi un tā ir augstāka, kā arī pasīvās pirolīzes zonā novēro intensīvu termiskās sadalīšanas maksimumu. NiFe₂O₄ ietekmē griķu salmiem novēro trīs maksimumus – 353 °C, 532 °C un 669 °C.



2.50. att. Nanopulveru ietekme uz griķu salmu TG (a) un DTG (b) līknēm (masas attiecība smiltīm (nekatalītiskais) vai nanopulveriem un griķu salmiem 1:1).

Zināms, ka pasīvās pirolīzes zonā dominējošie ir izejvielas pārogļošanās procesi, taču NiFe₂O₄ klātbūtnē cietais atlikums samazinās, kas liecina, ka katalizators veicina bioogles deoksigenēšanos. Līdzīgu tendenci novēro Huang ar līdzautoriem [235] pētot bioogles deoksigenēšanos NiO + Fe₂O₃ (oksīdu mehāniskais maisījums) un NiFe₂O₄ (niķeļa ferrīts) klātbūtnē inertā atmosfērā, tieši pasīvās pirolīzes zonā novēro intensīvus termiskās sadalīšanas maksimumus.

Kā redzams 2.51. attēlā, NiAl₂O₄, Ni-MnAl₂O₄, Ni-MgO, Ni-Al₂O₃, NiFe₂O₄ nanopulveru klātbūtnē griķu salmu pirolīzē gaistošo savienojumu saturs palielinās, savukārt ar Fe₃O₄ paliek gandrīz nemainīgs. Nekatalītiskajā procesā griķu salmu gaistošo savienojumu saturs ir 66,5 %, NiAl₂O₄ ietekmē ir 69,7 %, ar Ni-MnAl₂O₄ – 69,5 %, ar Fe₃O₄ – 66,9 %, ar Ni-MgO – 70,1 %, ar Ni-Al₂O₃ – 70,6 %, taču vislielākais gaistošo savienojumu saturs novērojams lietojot NiFe₂O₄ – 79,5 %.

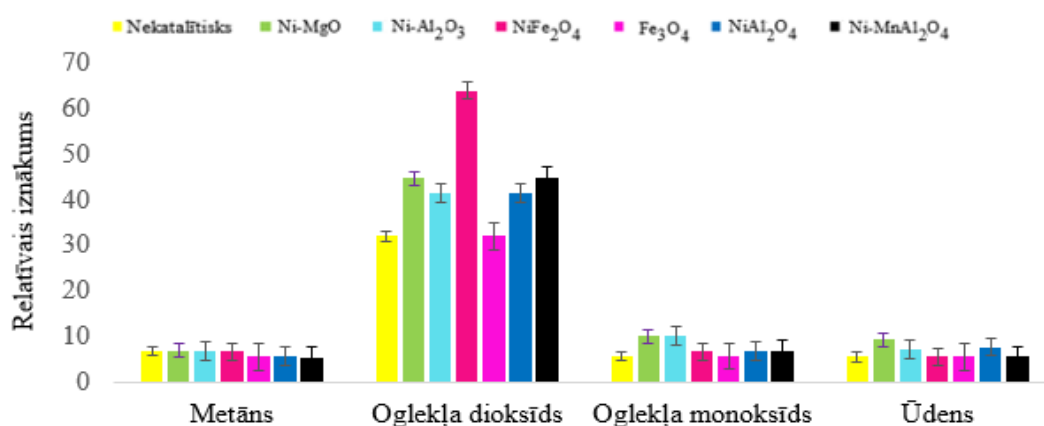


2.51. att. Nanopulveru ietekme uz griķu salmu sauses termiskās degradācijas produktiem.

Veikto pētījumu rezultāti parāda, ka nanopulveru ietekmē griķu salmu pirolīzes procesā samazinās cietais atlikums un pieaug gaistošie savienojumi, tas liecina, ka nanopulveriem piemīt spēja lielmolekulārus savienojumus pārvērst mazmolekulāros savienojumus.

2.3.4.2. Nanopulveru ietekme uz nekondensējamo gāzu un ūdens iznākumu

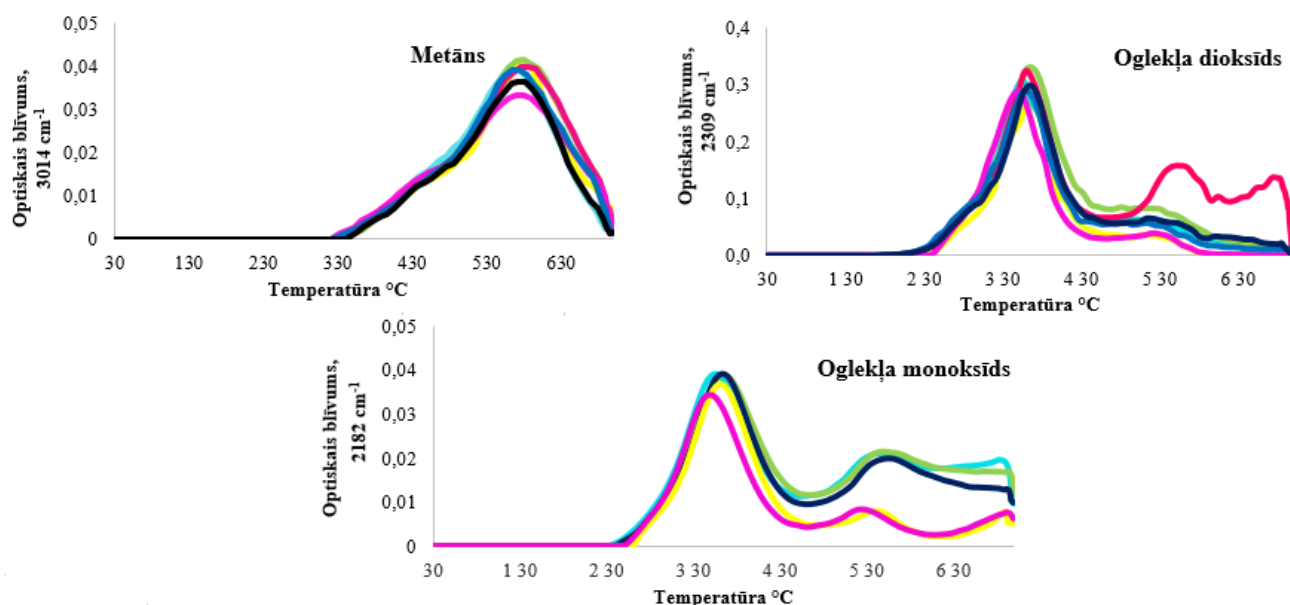
TG-FTIR metodes analīžu rezultāti parādīja, ka griķu salmu pirolīzē metāns izdalās no 330 °C līdz 700 °C, absorbcijas intensitāte sasniedz maksimumu 574 °C (nekatalītiskajā), 579 °C (Ni-MgO), 573 °C (Ni-Al₂O₃), 585 °C (NiFe₂O₄), 579 °C (Fe₃O₄), 563 °C (NiAl₂O₄) un 572 °C (Ni-MnAl₂O₄). Kā redzams 2.52. attēlā, Ni-MgO, Ni-Al₂O₃ un NiFe₂O₄ neietekmē metāna veidošanos, savukārt Fe₃O₄, NiAl₂O₄, Ni-MnAl₂O₄ klātbūtnē novēro minimālu metāna relatīvā iznākuma samazinājumu. Zināms, ka metāna veidošanās lignocelulozes biomasas pirolīzes procesā, galvenokārt, ir saistīta, ar lignīnā esošo metoksi grupu (-OCH₃) homolītisku atšķelšanu un sekojošām pārgrupēšanas reakcijām. Visticamāk, ka nanopulveri šo procesu gvajakola un siringola atvasinājumiem neveicina, tādēļ metāna izdalīšanos neaktivizē.



2.52. att. Nanopulveru ietekme uz nekondensējamo gāzu un ūdens relatīvo iznākumu griķu salmu pirolīzes procesā 700 °C.

Kā redzams 2.53. attēlā, griķu salmu pirolīzē oglekļa monoksīds izdalās plašā temperatūras intervālā no 240 °C līdz 700 °C ar diviem absorbcijas intensitātes maksimumiem 361 °C un 540 °C (nekatalītiskajā), 358 °C un 527 °C (NiFe₂O₄), 356 °C un 534 °C (NiAl₂O₄), 352 °C un 530 °C (Fe₃O₄), 362 °C un 559 °C (Ni-MgO), 357 °C un 549 °C (Ni-Al₂O₃), 365 °C un 562 °C (Ni-MnAl₂O₄). Fe₃O₄ neietekmē oglekļa monoksīda veidošanos, NiFe₂O₄ un NiAl₂O₄ klātbūtnē oglekļa monoksīda relatīvais iznākums pieaug 1,2 reizes. Lietojot Ni-MnAl₂O₄, Ni-MgO, Ni-Al₂O₃ novēro intensīvu oglekļa monoksīda izdalīšanos pasīvās pirolīzes zonā, ar Ni-MnAl₂O₄ oglekļa monoksīda relatīvais iznākums pieaug 1,6 reizes, izmantojot Ni-MgO un Ni-Al₂O₃ 1,8 reizes. Zināms, ka oglekļa monoksīda veidošanās temperatūras intervālā no 500 °C līdz 800 °C, ir saistīta ar lignīnā

esošo 4-O-5 saites šķelšanos un sekojošām brīvo radikāļu ķēdes reakcijām. Visticamāk, ka pasīvās pirolīzes zonā nanopulveru Ni-MnAl₂O₄, Ni-MgO un Ni-Al₂O₃ klātbūtne veicina katalītisko krekingu lignīnam, kura rezultātā novēro intensīvu oglekļa monoksīda izdalīšanos. Oglekļa monoksīda izdalīšanos aktīvās pirolīzes zonā nanopulveri palielina minimāli. Tas liecina, ka nanopulveri maz ietekmē aldehīdu un ketonu dekarbonilēšanos, kā tas bija novērojams kviešu salmu un kliju pirolīzē ar ceolītiem un pārējas metālu katalizatoriem uz oglekļa nesēja.



2.53.att. Nanopulveru ietekme uz nekondensējamo gāzu izdalīšanas profiliem griķu salmu pirolīzes procesā 700 °C.

Oglekļa dioksīds ir dominējošā gāze, kas rodas nekatalītiskajā un katalītiskajā griķu salmu pirolīzes procesā. Fe₃O₄ neietekmē oglekļa dioksīda veidošanos, izmantojot Ni-Al₂O₃ un NiAl₂O₄, oglekļa dioksīda relatīvais iznākums pieaug 1,3 reizes, ar Ni-MgO un Ni-MnAl₂O₄ pieaug 1,4 reizes. Lietojot NiFe₂O₄ novēro intensīvu oglekļa dioksīda izdalīšanos pasīvās pirolīzes zonā, tā relatīvais iznākums pieaug 2 reizes. Fe₃O₄ salīdzinājumā ar pārējiem katalizatoriem neveicina nekondensējamo gāzu un ūdens veidošanos, tas ir neaktīvs. Novērojām, ka pirolīzes procesā nanopulveris Fe₃O₄ maina krāsu no tumši brūnas uz sarkanīgi oranžu, augstas temperatūras ietekmē notiek fāzu pāreja no α-Fe (ferīta) uz γ-Fe (austenīta), tādējādi samazinot katalizatora aktivitāti.

Nekatalītiskajā un katalītiskajā pirolīzes procesā griķu salmu pirolīzē oglekļa dioksīda izdalīšanās profilus novēro temperatūras intervāla no 290 °C līdz 580 °C ar maksimumu 361 °C (nekatalītiskajā), 352 °C (Fe₃O₄), 357 °C (NiAl₂O₄), 356 °C (Ni-Al₂O₃), 362 °C (Ni-MgO), 365 °C (Ni-MnAl₂O₄). Visi nanopulveri minimāli palielina oglekļa dioksīda izdalīšanos aktīvās pirolīzes zonā, tas liecina, ka nanopulveri spēj veicināt dekarboksilēšanās reakcijas. NiFe₂O₄ klātbūtnē novēro

oglekļa dioksīda izdalīšanos plašā temperatūras intervālā no 290 °C līdz 700 °C ar trim absorbcijas intensitātes maksimumiem – 358 °C, 556 °C un 680 °C.

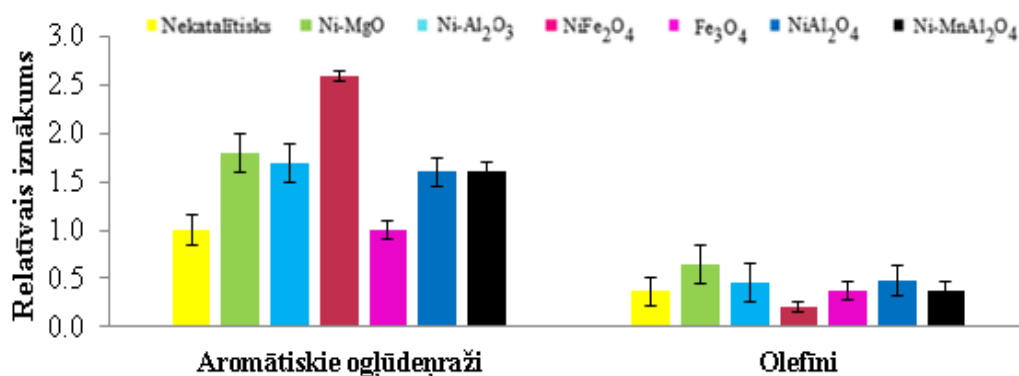
Huang ar līdzautoriem [235] pētot, nekondensējamo gāzu sastāvu bioogles deoksigenēšanās procesā NiFe_2O_4 klātbūtnē, novēro intensīvu ūdeņraža un oglekļa dioksīda izdalīšanos. Līdzīgu tendenci novēroja arī pētot, rīsu sēnalu pirolīzi dzelzs katalizatoru klātbūtnē, kas ļauj secināt, ka temperatūras intervālā virs 600 °C ar dzelzs katalizatoru palīdzību var panākt strauju ūdeņraža un oglekļa dioksīda veidošanos [236]. Niķeļa ferrītam piemīt sinerģisks efekts [235], visticamāk, niķeļa oksīds veicina lignīnā esošo 4-O-5 saites šķelšanos, tādējādi novēro oglekļa monoksīda veidošanos pasīvās pirolīzes zonā. Savukārt dzelzs oksīdam piemīt redoks īpašības un oglekļa monoksīds ir galvenais dzelzs oksīda reducētājs [237] līdz metālam ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$).

Veikto eksperimentu rezultāti parādīja, ka aktīvās pirolīzes zonā visi pētījumā izmantotie nanopulveri minimāli ietekmē gan dekarbonilēšanās reakcijas, gan dekarboksilēšanas reakcijas. Toties pasīvās pirolīzes zonā nanopulveri šīs reakcijas var veicināt, nodrošinot bioogles katalītisko krekingu, tādējādi samazinot cieto atlikumu un palielinot nekondensējamo gāzu daudzumu. Vislielākā katalītiskā aktivitāte piemīt NiFe_2O_4 , Ni-MgO un $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$.

2.4.3.3. Nanopulveru ietekme uz monoaromātisko ogļūdeņražu un olefīnu iznākumiem

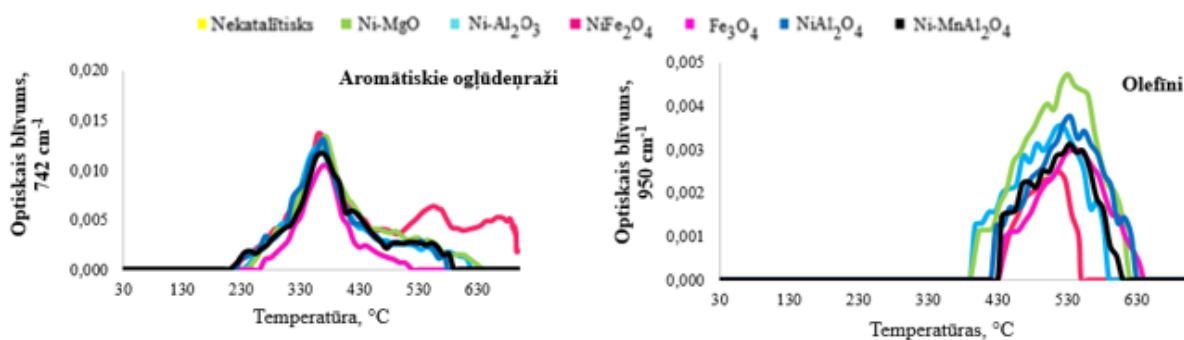
TG-FTIR metodes analīžu rezultāti parādīja, ka griķu salmu katalītiskajā pirolīzē visvairāk monoaromātisko ogļūdeņraži veidojas nanopulvera NiFe_2O_4 klātbūtnē, savukārt visvairāk olefīnu ar Ni-MgO . Fe_3O_4 neietekmē monoaromātisko ogļūdeņražu un olefīnu veidošanos, tas ir neaktīvs.

Nekatalītiskajā griķu salmu pirolīzē monoaromātisko ogļūdeņražu izdalīšanās profilu novēro temperatūras intervālā no 290 °C līdz 580 °C ar maksimumu 371 °C. NiAl_2O_4 un $\text{Ni-MnAl}_2\text{O}_4$ ietekmē monoaromātiskie ogļūdeņraži izdalās no 210 °C līdz 590 °C ar maksimumu 365 °C ($\text{Ni-MnAl}_2\text{O}_4$) un 368 °C (NiAl_2O_4), palielinās monoaromātisko ogļūdeņražu izdalīšanās pasīvās pirolīzes zonā, monoaromātisko ogļūdeņražu relatīvais iznākums pieaug 1,6 reizes. Lietojot Ni-MgO un $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$, monoaromātisko ogļūdeņraži izdalās no 230 °C līdz 630 °C ar maksimumu 367 °C ($\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$) un 372 °C (Ni-MgO). Līdzīgi kā ar NiAl_2O_4 un $\text{Ni-MnAl}_2\text{O}_4$, arī $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ un Ni-MgO palielina monoaromātisko ogļūdeņražu izdalīšanos pasīvās pirolīzes zonā, monoaromātisko ogļūdeņražu relatīvais iznākums pieaug 1,7 reizes ar $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$, izmantojot Ni-MgO 1,8 reizes.



2.54. att. Nanopulveru ietekme uz monoaromātisko ogļūdeņražu un olefīnu relatīvo iznākumu griķu salmu pirolīzes procesā 700 °C.

NiFe₂O₄ klātbūtnē novēro intensīvu monoaromātisko ogļūdeņražu izdalīšanos pasīvās pirolīzes zonā, tie izdalās plašā temperatūras intervālā no 220 °C līdz 700 °C ar trim absorbcijas intensitātes maksimumiem – 358 °C, 556 °C un 663 °C, monoaromātisko ogļūdeņražu relatīvais iznākums pieaug 2,6 reizes. Ir zināms, ka dzelzi un niķeli saturošie katalizatori spēj veicināt monoaromātisko ogļūdeņražu veidošanos lignocelulozes pirolīzes procesā [207, 208, 238], kā arī Fe₂O₃ piemīt spēja veicināt krekinga reakcijas policikliskiem aromātiskajiem ogļūdeņražiem, kuru rezultātā veidojas monoaromātiskie ogļūdeņraži [239].



2.55.att. Nanopulveru ietekme uz ogļūdeņražu izdalīšanas profiliem griķu salmu pirolīzes procesā 700 °C.

Nekatalītiskajā griķu salmu pirolīzē olefīni izdalās 440 °C līdz 640 °C ar absorbcijas maksimumu 546 °C. Ni-Al₂O₃ un Ni-MgO klātbūtnē olefīnu veidošanos novēro no 400 °C līdz 610 °C ar absorbcijas intensitātes maksimumiem 466 °C (Ni-Al₂O₃) un 530 °C (Ni-MgO). Olefīnu relatīvais iznākums pieaug 1,2 reizes ar Ni-Al₂O₃ un 1,7 reizes izmantojot Ni-MgO. NiAl₂O₄ un Ni-MnAl₂O₄ ietekmē olefīni izdalās no 430 °C līdz 630 °C ar maksimumiem 534 °C (NiAl₂O₄) un 533 °C (Ni-MnAl₂O₄), ar NiAl₂O₄ olefīnu relatīvais iznākums pieaug 1,3 reizes, savukārt Ni-

MnAl₂O₄ neietekmē olefīnu veidošanos no griķu salmiem. Līdzīgu tendenci, ka visi niķeli saturošie katalizatori veicina olefīnu veidošanos, it īpaši ar Ni/MgO, Ni/Al₂O₃ un NiO, novēro arī *Grams* ar līdzautoriem [207].

Atšķirībā no citiem nanopulveriem, lietojot, NiFe₂O₄ olefīnu relatīvais iznākums strauji samazinās 1,8 reizes, NiFe₂O₄ klātbūtnē olefīnu izdalīšanos novēro no 440 °C līdz 550 °C ar maksimumu 516 °C. *Shimada* ar līdzautoriem [240] pētī katalītisko krekingu policikliskiem aromātiskiem ogļūdeņražiem, novēroja ūdeņraža pārnese reakcijas starp policikliskiem aromātiskajiem ogļūdeņražiem un katalītiskā krekinga starpproduktiem – olefīniem. Ūdeņradis, kas rodas olefīnu dehidrociklizācijas reakciju rezultātā, iesaistās ūdeņraža pārnese reakcijās ar policikliskiem aromātiskiem ogļūdeņražiem, veicinot monoaromātisko savienojumu veidošanos. Ļoti iespējams, ka NiFe₂O₄ spēj katalizēt olefīnu dehidrociklizācijas un ūdeņraža pārnese reakcijas veicinot monoaromātisko ogļūdeņražu veidošanos.

Veikto eksperimentu rezultāti parādīja, ka aktīvās pirolīzes zonā visi pētījumā izmantotie nanopulveri minimāli ietekmē aromātisko ogļūdeņražu un olefīnu veidošanos. Toties pasīvās pirolīzes zonā nanopulveri var veicināt krekinga reakcijas, tādējādi palielinot ogļūdeņražu veidošanās no bioogles. Pēc savas ietekmes uz monoaromātisko ogļūdeņražu veidošanos pētītos katalizatorus var izvietot sekojošā rindā: NiFe₂O₄ > Ni-MgO ≈ Ni-Al₂O₃ > NiAl₂O₄ ≈ Ni-MnAl₂O₄ > nekatalītiskais ≈ Fe₃O₄, savukārt pēc olefīnu veidošanas: Ni-MgO > NiAl₂O₄ ≈ Ni-Al₂O₃ > nekatalītiskais ≈ Fe₃O₄ ≈ Ni-MnAl₂O₄ > NiFe₂O₄.

2.4.3.4. Nanopulveru ietekmes salīdzinājums griķu salmu pirolīzē

2.8. tabula

Apkopojums par nanopulveru ietekmi

Izejviela	Raksturojums	Katalizators, kas izmaina raksturojumu vismaz 40 %					
		NiFe ₂ O ₄	Ni-MgO	Ni-Al ₂ O ₃	NiAl ₂ O ₄	Ni-MnAl ₂ O ₄	Fe ₃ O ₄
Griķu salmi	Nekondensējamās gāzes						
	CO ₂	pieaug	-	-	-	-	-
	CO	-	-	-	-	-	-
	CH ₄	-	-	-	-	-	-
	Kondensējamie gaistošie savienojumi						
	Monoaromātiskie ogļūdeņraži	pieaug	pieaug	pieaug	pieaug	pieaug	-
	Olefīni	samazinās	pieaug	-	-	-	-

Visi pētījumā izmantotie niķeli saturošie katalizatori spēj samazināt cieta atlikumu biomasai pirolīzes procesā, šos katalizatorus var izmantot kā pārogļošanās produkta daudzuma samazinātājus. Nanopulveri ir piemēroti bioeļļas iegūšanai ar augstu ogļūdeņražu saturu (2.8. tabula) un, ja pirolīzes mērķis ir transporta degviela, nanopulveri ir piemēroti šī mērķa sasniegšanai.

2.5. Visu pirolīzes procesā izmantoto katalizatoru efektivitāte

Viens no pirolīzes produktiem ir bioeļļa, tā var saturēt vairāk nekā 300 atšķirīgus savienojumus. Augstais skābekļa un ūdens saturs bioeļļā samazina iespēju to izmantot kā biodegvielu neveicot papildus apstrādi [119, 120, 125]. Katalītiskās pirolīzes pētījumos izmantojām četrus dažādus kalcija saturošus katalizatorus (CaO , Ca(OH)_2 , CaCO_3 , $\text{CaO} \cdot \text{MgO}$), ceolītus (*ZSM-5*, *MCM-41*), platīna grupas metālus uz oglekļa nesēja (5 % Pt/C , 5 % Pd/C) un nanopulverus (NiFe_2O_4 , Ni-MgO , $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$, NiAl_2O_4 , $\text{Ni-MnAl}_2\text{O}_4$) (2.9. tabula).

2.9. tabula

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

		Katalizators, kas izmaina raksturojumu vismaz 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	-	-	-	-	-	-	-	
	$(\text{CaO} \cdot \text{MgO})$	s	-	-	s	-	-	-	
	<i>ZSM-5</i>	-	s	-	s	-	p ^b	p	
	<i>MCM-41</i>	-	-	-	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	Parafīni
	<i>ZSM-5</i>	-	-	-	-	-	-	p	-
	<i>MCM-41</i>	-	-	-	-	-	p	p	-
	5 % Pd/C	s	-	s	-	-	p	p	s
	5 % Pt/C	s	s	s	-	-	p	p	s
Griķu salmi		Kondensējamie gaistošie savienojumi							
		Monoaromātiskie ogļūdeņraži							Olefīni
	NiFe_2O_4	p							s
	$\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$	p							-
	NiAl_2O_4	p							-
	$\text{Ni-MnAl}_2\text{O}_4$	p							-
	Ni-MgO	p							p

^a samazinās

^b pieaug

Vērtējot bioeļļu kā atjaunojamo ķīmiskās rūpniecības izejvielu, neviena no izmantotajām katalizatoru grupām neveicina fenolu vai anhidrocukuru satura paaugstināšanos, tādējādi, ja pirolīzes mērķis ir ķīmiskā rūpniecība, izmantotie katalizatori nav piemēroti šī mērķa sasniegšanai.

Katalītisko procesu mērķis ir iegūt augstvērtīgu bioeļļu, CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ un $850\text{ }^\circ\text{C}$ termiski apstrādāts dolomīts ($\text{CaO}\cdot\text{MgO}$) daļēji uzlabo bioeļļas sastāvu, samazinot organisko skābju saturu.

Ceolīti nesamazina organisko skābju saturu kviešu salmu un kliju pirolīzes procesā, savukārt 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.

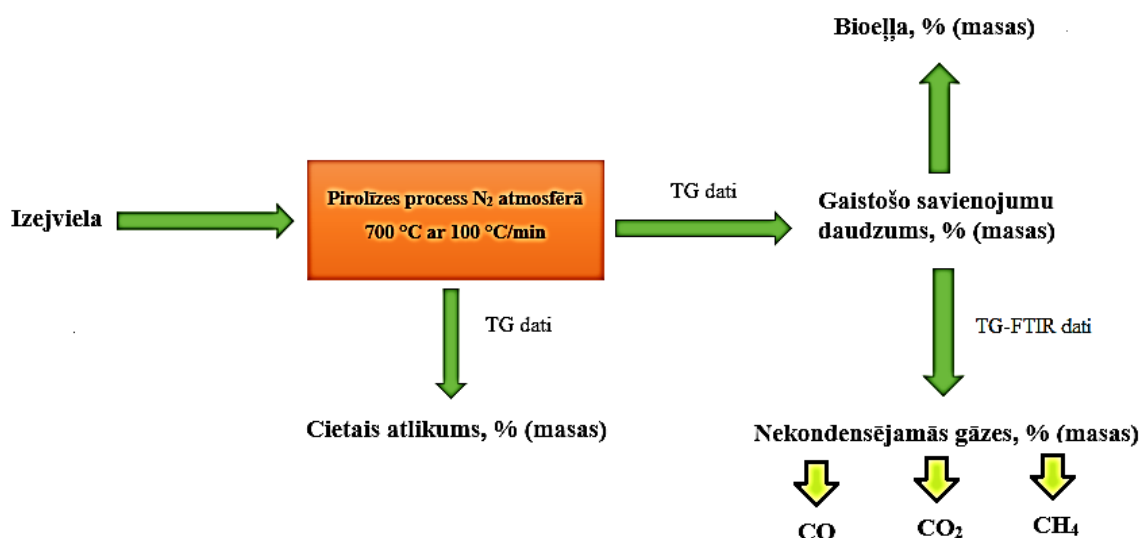
Platīna grupas katalizatori uz oglekļa nesēja intensīvi samazina karbonil- un karboksilgrupu saturošo savienojumu saturu kā arī veicina monoaromātisko ogļūdeņražu daudzuma pieaugumu kviešu salmu un kliju pirolīzes procesā.

Visi niķeli saturošie nanopulveri spēj samazināt cieto atlikumu un veicināt monoaromātisko ogļūdeņražu saturu bioeļļā griķu salmu pirolīzes procesā. Pēc savas ietekmes uz monoaromātisko ogļūdeņražu veidošanos pētītos katalizatorus var sakārtot sekojošā rindā: platīna grupas metālu katalizatori uz oglekļa nesēja \approx ceolīti $>$ niķeli saturošie nanopulveri.

Apkopojot visus, veiktos pētījumu rezultātus, secina, ka augstāko ogļūdeņražu saturu bioeļļā var sasniegt, veicot kviešu salmu pirolīzi $700\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrā katalizatoru *ZSM-5* un 5% Pd/C klātbūtnē.

2.6. Galveno pirolīzes produktu absolūto iznākumu novērtējums

Praktiski vērtējot bioeļļu kā transporta degvielu, būtisks ir ne tikai tās sastāvs, bet arī bioeļļas iznākums pirolīzes procesā masas daļās no izejvielas, kuru nevar novērtēt pēc produktu vai produktu grupas raksturīgo absorbcijas joslu intensitāšu maiņas. Ja raksturīgā absorbcijas josla attiecas uz konkrētu savienojumu (piemēram, CO, CO₂, CH₄), tad produkta absolūtais iznākums no *FTIR* spektra ir nosakāms, izmantojot savienojuma noteiktai masai atbilstošās absorbcijas joslas integrālo intensitāti eksperimenta apstākļos. Ja raksturīgā absorbcijas josla attiecas uz maisījumu, kura sastāvs mainās (piemēram, aldehīdi, ketoni, karbonskābes), tad produktu kvantitatīva analīze no *FTIR* spektra nav iespējama. Lai veiktu produktu absolūto iznākuma novērtējumu nekatalītiskās pirolīzes gadījumā un divu aktīvāko katalizatoru klātbūtnē, tika izstrādāta sekojoša shēma, skatīt 2.56. attēlu.



2.56. att. Darba gaitā izmantotās analīzes un rezultāti.

Izmantojot eksperimentālajā daļā 3.2.1. nodaļā dotos vienādojumus, aprēķina kviešu salmu gaistošo savienojumu daudzumu un cieto atlikumu no termogravimetrijas analīžu rezultātiem. Gaistošo savienojumu daudzumu veido nekondensējamās gāzes (CO₂, CO, CH₄, H₂) un kondensējamie gāzveida produkti (bioeļļa). Izmantojot TG-*FTIR* metodi, kvantificē oglekļa dioksīdu, oglekļa monoksīdu un metānu. No literatūras [111, 176, 241] ir zināms, ka lignocelulozes biomasas nekatalītiskajā pirolīzes procesā 700 °C veidojas apmēram 1 % (masas) ūdeņradis, tādējādi oglekļa dioksīda, monoksīda un metāna saturu gāzes fāzē var uzskatīt kā aptuvenu nekondensējamo gāzu iznākumu. Lai kvantificētu gāzes fāzē esošos oglekļa monoksīdu, dioksīdu un metānu, veicām šo gāzu kalibrēšanu, izmantojot kalcija oksalātu un nātrija acetātu. Zinot nekondensējamo gāzu iznākumu, un cietā atlikuma saturu, var aprēķināt bioeļļas iznākumu pirolīzes procesā, skatīt eksperimentālajā daļā 3.2.3. nodaļā.

Kā redzams 2.10. 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).

2.10. tabula

Kviešu salmu pirolīzes produktu absolūto iznākumu novērtējums

Kviešu salmi	Gaistošie savienojumi, % (masas)	Cietais atlikums, % (masas)	Nekondensējamās 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

^aBioeļļa % = Gaistošie savienojumi % - nekondensējamās gāzes %

Aqsha ar līdzautoriem [242], veicot kviešu salmu vidēji ātro pirolīzi 500 °C, ieguva līdzīgus rezultātus: 23,3 % nekondensējamo gāzu, 40,4 % bioeļļas un 36,2 % cietā atlikuma.

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). Līdzīgu tendenci novēroja arī Behrems ar līdzautoriem [169], pētot ZSM-5 ietekmi uz Japāņu cipreses koksnes vidēji ātrās pirolīzes produktu iznākumiem, bioeļļas iznākums samazinājās no 45 līdz 35 %, nekondensējamo gāzu daudzums pieauga no 35 līdz 40 %.

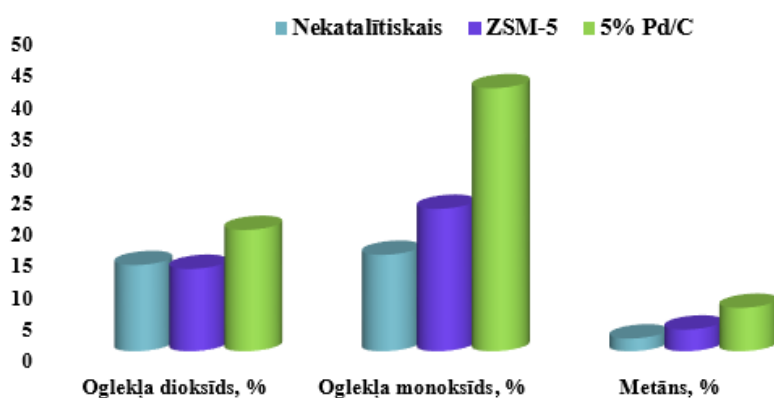
Kā novērojams 2.10. tabulā, visvairāk nekondensējamo gāzu rodas kviešu salmu pirolīzes procesā 5 % Pd/C klātbūtnē (67,0 %), savukārt bioeļļas iznākums ir tikai 6,6 %. Līdzīgu tendenci novēroja arī Fisk ar līdzautoriem [195] veicot bioeļļas deoksigenēšanos platīna katalizatoru (Pt/CeO₂, Pt/CeZrO₂, Pt/TiO₂, Pt/ZrO₂, Pt/Al₂O₃) klātbūtnē inerta atmosfērā 350 °C temperatūrā. Katalītiskās pirolīzes procesā visvairāk nekondensējamo gāzu veidojās Pt/ZrO₂ klātbūtnē (57,5 %), savukārt maksimālo deoksigenēto bioeļļas iznākumu ieguva ar Pt/Al₂O₃ (22 %).

Gan bioeļļa, gan nekondensējamās gāzes ir degvielas, kuru praktisko vērtību nosaka to sastāvs. Dabagāzes siltumspēja ir apmēram 37 MJ/N m³, bet nekatalītiskajā pirolīzes procesā rodas pirolīzes gāze ar siltumspēju no 5,5 līdz 12,0 MJ/N m³ [126, 243]. Pirolīzes gāzes siltumspēju nosaka oglekļa oksīda un metāna saturs tajā.

Kā redzams 2.57. attēlā, dominējošā nekondensējamā gāze, kas rodas kviešu salmu nekatalītiskajā vidēji ātrās pirolīzes procesā, ir oglekļa monoksīds (15,1 %), tad oglekļa dioksīds (13,5 %) un vismazāk veidojās metāns – 2,0 %. No literatūras ir zināms, ka nekatalītiskajā kviešu

salmu pirolīzes procesā veidojās apmēram 1% (masas) ūdeņradis, izmantojot [244] literatūrā norādīto vienādojumu, var aprēķināt aptuveno nekondensējamo gāzu siltumspēju. Nekatalītiskajā kviešu salmu vidēji ātrās pirolīzes procesā rodas pirolīzes gāze ar siltumspēju $\sim 11,3 \text{ MJ/N m}^3$.

Kā jau iepriekš minēts, *ZSM-5* neietekmē oglekļa dioksīda veidošanos kviešu salmu pirolīzes procesā. *ZSM-5* veicina dekarbonilēšanas reakcijas, katalizatora klātbūtnē pieaug oglekļa monoksīda iznākums no 15,1 līdz 22,3 %. Arī metāna iznākums pirolīzes procesā pieaug no 2,0 līdz 3,4 %.



2.57. att. *ZSM-5* un 5 % Pd/C ietekme uz nekondensējamo gāzu sastāvu un iznākumu kviešu salmu pirolīzes procesā 700 °C.

Kviešu salmu pirolīzes procesā 5 % Pd/C veicina kondensējamo gāzveida produktu dekarbonilēšanos un dekarboksilēšanos, kuru rezultātā novēro intensīvu oglekļa monoksīda un dioksīda veidošanos. Oglekļa monoksīda iznākums pieaug līdz 41,2 %, dioksīda iznākums līdz 19,8 %. Kā jau iepriekš minēts, platīna grupas katalizatori pastiprina arī metāna veidošanos, metāna iznākums 5 % Pd/C klātbūtnē pieaug līdz 6,8 %. *ZSM-5* un 5 % Pd/C klātbūtnē pirolīzes gāzē pieaug oglekļa monoksīda un metāna saturs, tas liecina, ka arī katalītiskajos apstākļos iegūtā pirolīzes gāze būs ar lielāku siltumspēju nekā $11,3 \text{ MJ/N m}^3$.

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*. Katalizators 5 % Pd/C neizraisa interesi, lai realizētu pirolīzes procesu ar mērķi iegūt vairāk augstas kvalitātes bioeļļu, bet var būt ļoti nozīmīgs sintēzes gāzes ražošanai no biomasas.

3. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

3.1. Izejvielu raksturojumi

3.1.1. Relatīvā mitruma noteikšana (Gravimetriska sausnes satura noteikšana)

1 g analizējamā parauga iesver vārglāzītē, notur žāvējamā skapī *SNOL 58/350* (3.1. tabula) 4 stundas 105 ± 3 °C temperatūrā, pēc tam atdzesē līdz istabas temperatūrai eksikatorā un nosver. Analizējamo paraugu ar vārglāzīti atkal ievieto žāvējamā skapī uz 4 stundām 105 ± 3 °C temperatūrā, pēc tam atdzesē un nosver, ja kopējā masa nav mainījusies, aprēķina relatīvo mitrumu, izmantojot 3.1. formulu [245]:

$$W_r \% = \frac{m - m_1}{m - m_2} \times 100, \quad (3.1.)$$

kur W_r – relatīvais mitruma saturs, %;

m – vārglāzītes un analizējamā parauga svars pirms žāvēšanas, g;

m_1 - vārglāzītes un analizējamā parauga svars pēc žāvēšanas, g;

m_2 - vārglāzītes svars, g.

3.1. tabula

Žāvējamā skapja *SNOL 58/350* tehniskie raksturojumi

Tehniskie dati	Raksturojums
Darba temperatūra, T_{\max} °C	350
Darba kameras izmēri, mm	390·380·390
Darba kameras tilpums, l	58
Elektriskā jauda, kW	2,0
Spriegums, V	220
Darba frekvence, Hz	50

3.1.2. Siltumspējas noteikšana

0,2 g sausa analizējamā parauga iesver stikla tīģelītī, tīģelīti ievieto statīvā, statīvu un paraugu savieno ar kokvilnas diegu. Ieliek statīvu traukā, kuru aiztaisa ciet, un traukā iepilda skābekli līdz 3 atm. Iepriekš sagatavoto trauku ar statīvu un paraugu ievieto kalorimetriskajā bumbā, kalorimetrā iepilda 2l ūdens, ūdens temperatūra ir no 18 līdz 25 °C. Kalorimetram *Calorimeter system C200* (3.2. tabula) iestāda nepieciešamo programmu, siltumspējas rādītājs parādās kā rezultāts uz kalorimetra ekrāna.

Kalorimetra *Calorimeter system C200* tehniskie raksturojumi

Tehniskie dati	Raksturojums
Telpas temperatūra, °C	20-25
Parauga atmosfēra	99,95% O ₂ , 3atm
Iepildāmā ūdens tilpums, l	2
Iepildāmā ūdens temperatūra, °C	18-25±1
Maksimālā parauga siltumspēja, J/g	40 000

3.1.3. Pelnu saturs noteikšana

3,0 g sausa analizējamā parauga iesver keramikas bļodiņā, bļodiņu karsē virs Bunzena degļa liesmas, kamēr vairs neizdalās gaistošās vielas, atdzesē. Atdzesēto atlikumu ieber tīģelītī. Tīģelīti ar atlikumu nosver, ievieto mufelkrāsnī *Nabertherm HTC 03/16* (3.3. tabula) un veic karsēšanas ciklus – 60 minūtes 250 °C, ceļot temperatūru ar ātrumu 5 °C/min sasniedz 550 °C, notur 120 minūtes. Ja pelni nekļūst balti/pelēki, pievieno ūdeņraža peroksīdu un atkārti pārroģlošanu. Izkarsētos atlikumus atdzesē eksikatorā un nosver kopā ar tīģelīti, aprēķina pelnu saturu izmantojot 3.2. formulam [245]:

$$W_p \% = \frac{m_2 - m_1}{m_p} \times 100, \quad (3.2.)$$

kur W_p - pelnu saturs absolūti sausam paraugam, %;

m_p – parauga masa ar tīģelīti pirms karsēšanas, g;

m_1 – tīģeliša masa, g;

m_2 – parauga masa ar tīģelīti pēc karsēšanas, g.

Mufelkrāsns *Nabertherm HTC 03/16* tehniskie raksturojumi

Tehniskie dati	Raksturojums
Darba temperatūra, T _{max} °C	1600
Darbības laiks līdz T _{max} , min	60
Darba kameras izmēri, mm	120·210·120
Darba kameras tilpums, l	3,0
Elektriskā jauda, kW	9,0
Spriegums, V	380-414
Darba frekvence, Hz	50/60

3.1.4. Pelnu sastāva analīze

Analizējamā parauga sagatavošanu (žāvēšanu, smalcināšanu un mineralizāciju) veica saskaņā ar LVS ISO 11466 metodiku. Pelnu sastāva analīzi veica, izmantojot *Varian Atomic Absorption Spectrometer, SpectrAA880* (3.4. tabula). K, Na, Mg, Mn, Zn, Fe, Ni, Al, Cu, Cr, Pb un Cd noteikšanai mineralizēto paraugu izsmidzina gaisa/acetilēna liesmā, savukārt Ca noteikšanai izmanto slāpekļa oksīda/acetilēna liesmu. Paraugā esošie atomi emitē tiem raksturīgo starojumu pie sekojošiem viļņu garumiem: Na - 589.0 nm, K – 766.5 nm, Mg – 285.2 nm, Mn – 279.5 nm, Zn – 213.9 nm, Fe – 372.0 nm, Ni – 232.0 nm, Al – 309.3 nm, Cu – 324.8 nm, Cr – 267. 7 nm, Pb – 220.3 nm, Cd – 228.8 nm, Ca – 422.7 nm, metālu koncentrācija paraugā nosakāma (skatīt 3.5. tabulu), izmantojot 3.3. formulu:

$$C \left(\frac{mg}{kg} \right) = \frac{C_i - C_0}{m} * 100, \quad (3.3.)$$

kur C_i – iegūtā koncentrācija no kalibrēšanas grafika, mg/l;

C_0 – “tukšā” parauga koncentrācija no kalibrēšanas grafika, mg/l;

m – sausa parauga iesvars, g;

$C_{mg/kg}$ - koncentrācija.

3.4. tabula

Iekārtas *Varian Atomic Absorption Spectrometer SpectrAA880* tehniskie dati

Tehniskie dati	Raksturojums
Atomizators	Liesmas
Viļņu garuma diapazons, nm	190 - 900
Nekustīgs lampu turētājs, lampu skaits	8
Korekcijas sistēma	Deitērija fons
Vienspraugas titāna deglis gaisa/acetilēna liesmai, garums cm	10
Vienspraugas titāna deglis slāpekļa oksīda/acetilēna liesmai, garums cm	5
Parauga ņemšanas ātrums, ml/min	10

3.5. tabula

Pelnu sastāvs izejvielās

Paraugs	Elementi (Rezultātu ticamības intervāls mg/kg)						
	K	Mg	Ca	Fe	Zn	Mn	Na
Kviešu salmi	8670±695	464±56	1077±54	30,4±2,4	5,5±0,5	5,7±0,3	12±0,7
Kviešu klijas	13465±1080	2897±348	799±41	92±7	75±6	42,7±2,6	21±1
Griķu salmi	31000 ± 2480	2754 ± 330	25020 ± 1250	40 ± 3	9,2±2	17,9 ± 1,1	24,2 ± 1,5
Paraugs	Elementi (Rezultātu ticamības intervāls mg/kg)						
	Al	Cu	Cr	Pb		Ni	
Kviešu salmi	7,6±0,8	4,0±0,3	10±1	<11		<4	
Kviešu klijas	22±2	11,9±0,9	<2	<11		<4	
Griķu salmi	92,9±12	4,7±0,4	3,6±1	<11		5,5±1	

3.1.5. Elementu satura noteikšana

0,5 - 1,5 mg sausa analizējamā parauga sadedzina 980 °C temperatūrā skābekļa klātbūtnē, kolonnā radušo gāzu maisījumu hromatogrāfiski sadala un, izmantojot siltumspējas detektoru, nosaka attiecīgo elementu saturu. Analīzes parametri redzami 3.6. tabulā. Elementu satura noteikšanai izmantoja *EuroVector EA3000* (3.7. tabula).

3.6. tabula

CHNS elementu analīzes metodes parametri

Parametrs	CHN analīze	S analīze
Nesējgāzes plūsmas ātrums, ml/min	115±5	90±5
Nesējgāzes spiediens, kPa	110	50
Skābekļa padeve (5·9 mm alvas kapsulām), ml	15	20
ΔPO_2 , kPa	35	35
Oksidācijas laiks, sek	6,6	8,8
Parauga padeves laiks, sek	5	4
Analīzes laiks, sek	250	320
Krāsns darba temperatūra, °C	980	980
Kolonnas darba temperatūra, °C	100	80

3.7. tabula

Elementu analizatora *EuroVector EA3000* tehniskie dati

Tehniskie dati	Raksturojums
Istabas temperatūra, °C	≤32
Mitruma saturs telpā, %	≤80
Hēlija gāzes tīrība, %	99,9995
Skābekļa gāzes tīrība, %	99,998
Spriegums, V	230±10%
Darba frekvence, Hz	50/60
Analizējamie elementi	CHNS/O
Analīzes laiks, min	5
Parauga iesvars, mg	0,5-1,5
Minimālā detektēšanas robeža, µg	0,2

3.1.6. Tiešā tauku ekstrakcija ar Soksleta aparātu

10 g sausa analizējamā parauga iesver attaukotā ekstrakcijas čaulā. Čaulu noslēdz ar vati un ievieto Soksleta ekstrakcijas aparātā. Apaļkolbā ar vārķermenīšiem iepilda 120 ml petrolētera, ekstrakcijas laiks ir no 4 līdz 6 stundām. Pēc ekstrakcijas apaļkolbu ievieto žāvējamā skapī uz 1 stundu 105 ± 3 °C temperatūrā, atbrīvojas no pēdējām šķīdinātāja paliekām. Izžāvēto apaļkolbu atdzesē eksikatorā un nosver. Tauku masas daļu procentos nosaka pēc 3.4. formulas [245]:

$$W_t \% = \frac{m_2 - m_1}{m_p} * 100, \quad (3.4.)$$

kur $W_t\%$ - tauku saturs, %;

m_1 – tukšās, izžāvētās apaļkolbas (ar vārķermenīšiem) masa, g;

m_2 – apaļkolbas (ar vārķermenīšiem) masa kopā ar taukiem pēc žāvēšanas, g;

m_p – sauss analizējamā parauga iesvars, g.

3.1.7. Ekstraktvielu ekstrakcija ar Soksleta aparātu

10 g sausa, attaukota analizējamā parauga iesver attaukotā ekstrakcijas čaulā. Čaulu noslēdz ar vati un ievieto Soksleta ekstrakcijas aparātā. Apaļkolbā ar vārķermeņiem iepilda 200 ml šķīdinātāja (toluola un etanola maisījums, attiecībā 2:1), ekstrakcijas laiks ir no 6 līdz 8 stundām. Pēc ekstrakcijas apaļkolbu ievieto žāvējamā skapī uz 1 stundu 105 ± 3 °C temperatūrā, atbrīvojas no pēdējām šķīdinātāja paliekām. Izžāvēto apaļkolbu atdzesē eksikatorā un nosver [246]. Ekstraktvielu saturu aprēķina pēc 3.5. formulas:

$$W_e \% = \frac{m_2 - m_1}{m_p \cdot \left(1 + \frac{W_t \%}{100}\right)} \cdot 100, \quad (3.5.)$$

kur W_e % - ekstraktvielu saturs, %;

m_1 – tukšās, izžāvētās apaļkolbas (ar vārķermeņiem) masa, g;

m_2 – apaļkolbas (ar vārķermeņiem) masa kopā ar ekstraktvielām pēc žāvēšanas, g;

m_p – sausa, attaukota parauga iesvars, g;

W_t % - tauku saturs, %.

3.1.8. Celulozes noteikšana

1 g sausa, attaukota un no ekstraktvielām atbrīvota analizējamā parauga iesver koniskajā kolbā, aplej ar 200 ml 0,5M KOH šķīdumu un uz 2 h ievieto ultraskaņas vannā (3.8. tabula). Šādu apstrādi veic 2 reizes. Pēc apstrādes ar sārmu, atlikumu filtrē un mazgā ar destilētu ūdeni līdz neitrālai reakcijai [244]. Iegūto atlikumu pārnes kolbā ar normālšlifu, aplej ar 25 ml slāpekļskābes un etanola maisījumu (attiecībā 1:4). Kolbai pievieno atteces dzesinātāju un ievieto ūdens vannā – maisījumam nodrošina vienmērīgas vārīšanās temperatūru. Pēc 1h kolbu atdzesē līdz istabas temperatūrai, dekantē lignīnu saturošo šķīdumu caur filtrstobriņu, un skaidiņas aplej ar 25 ml jaunu slāpekļskābes un etanola šķīdumu un vāra 1h. Šādu apstrādi veic 3-4 reizes. Pēc pēdējās apstrādes atlikumu nofiltrē un mazgā. Mazgāšanu veic sākotnēji ar 10 ml $\text{HNO}_3\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ maisījuma, pēc tam ar aukstu un karstu H_2O līdz neitrālai reakcijai (Kiršnera – Hofera metode) [247]. Filtru ar celulozi žāvē 105 ± 3 °C temperatūrā žāvējamā skapī, līdz konstantam svaram. Celulozes saturu analizējamajā paraugā nosaka pēc 3.6. formulas:

$$W_c \% = \frac{m_2 - m_1}{m_p \cdot \left(1 + \frac{W_t \% + W_e \%}{100}\right)} \cdot 100, \quad (3.6.)$$

kur W_c % - celulozes saturs, %;

m_1 – izžāvēta filtra masa, g;

m_2 – filtra + celulozes masa, g;
 m_p – izžāvēta parauga iesvars, g;
 $W_t\%$ - tauku saturs, %;
 $W_e\%$ - ekstraktvielu saturs, %.

3.8. tabula

Iekārtas *Elmasonic S30H* tehniskie dati

Tehniskie dati	Raksturojums
Ultraskaņas vanna izmēri (mm)	300·179·214
Ultraskaņas frekvence (kHz)	37
Elektriskā jauda (W)	80/280
Darba temperatūra, °C	30-80
Darba laiks, min	1-∞

3.1.9. Lignīna noteikšana (Klāsona metode)

1 g sausa, attaukota un no ekstraktvielām atbrīvota analizējamā parauga iesver koniskajā kolbā, aplej ar 15 ml 72% H_2SO_4 . Kolbu aptuveni 2,5 h notur 24-25 °C, vienmērīgi maisot maisījumu. Pēc tam kolbas saturu ar 200 ml destilēta H_2O kvantitatīvi pārnes 500 ml kolbā un vāra 1 h. Maisījumu atdzesē līdz istabas temperatūrai un nogulsnes atstāj koniskajā kolbā uz 12 h nosēsties. Filtrēšanu veic nākamajā dienā, nogulsnes mazgājot ar aukstu un karstu destilētu H_2O līdz neitrālai reakcijai. Filtrpapīru ar atlikumu žāvē 105±3 °C temperatūrā žāvējamā skapī, līdz konstantam svaram [248]. Klāsona lignīna saturu analizējamajā paraugā nosaka pēc 3.7. formulas:

$$W_l\% = \frac{m_2 - m_1}{m_p \cdot \left(1 + \frac{W_t\% + W_e\%}{100}\right)} \cdot 100, \quad (3.7.)$$

kur $W_l\%$ - Klāsona lignīna saturs, %;

m_1 – izžāvēta filtra masa, g;

m_2 – filtra + Klāsona lignīna masa, g;

m_p – izžāvēta parauga iesvars, g.

3.1.10. Hemicelulozes noteikšana

1g sausa, attaukota un no ekstraktvielām atbrīvota analizējamā parauga koniskajā kolbā aplej ar 100 ml 0,5M KOH šķīduma un uz 3h ievieto ultraskaņas vannā 55 °C temperatūrā. Iegūto filtrātu neitralizē ar 6 M etiķskābes šķīdumu līdz filtrāta pH = 5,5. Pēc neitralizācijas pievieno 300 ml 95% etanola, radušās nogulsnes nofiltrē un mazgā. Mazgāšanu veic ar 70% etanola šķīdumu, un žāvē 16 h 60 °C līdz konstantam svaram [246]. Hemicelulozes saturu analizējamā paraugā nosaka pēc 3.8. formulas:

$$W_h \% = \frac{m_2 - m_1}{m_p \cdot \left(1 + \frac{W_t \% + W_e \%}{100}\right)} \cdot 100 \quad (3.8.)$$

kur $W_h\%$ - hemicelulozes saturs, %;

m_1 – izžāvēta filtra masa, g;

m_2 – filtra + hemicelulozes masa, g;

m_p – izžāvēta parauga iesvars, g;

$W_t\%$ - tauku saturs, %;

$W_e\%$ - ekstraktvielu saturs, %.

3.1.11. Ekspress analīze (gaistošie savienojumi un cietais atlikums)

32 mg sausa analizējamā parauga iever keramiskajā tiģelītī, ievieto termogravimetrijas iekārtā *Simultaneous Thermal Analyzer STA 6000* (3.9. tabula), termisko analīzi veica inertā slāpekļa atmosfērā ar plūsmas ātrumu 20 ml/min, ceļot temperatūru ar ātrumu 10 °C/min līdz 950 °C. Aprēķina gaistošo savienojumu daudzumu un cieto atlikumu no izejvielu termogrammām. Izmantojot 3.1.3. nodaļā aprakstīto metodi, nosaka pelnu saturu cietajam atlikuma.

3.9. tabula

Iekārtas *Simultaneous Thermal Analyzer STA 6000* tehniskie dati

Tehniskie dati	Raksturojums
Temperatūras diapazons, °C	15–1000
Karsēšanas ātrums, °C/min	0,1–100
Nesējgāze	N ₂
Plūsmas ātrums, ml/min	20
Maksimālais parauga daudzums, mg	1500

3.2. TG-FTIR metode pirolīzes pētījumiem

TG-FTIR (3.1. attēls) metodi izmanto, lai analizētu pirolīzes produktu ķīmisko sastāvu un pētītu dažādu katalizatoru ietekmi uz produktu iznākumiem.



3.1. att. TG-FTIR iekārta.

TG-FTIR sastāv no trim blokiem - termogravimetrijas iekārtas *Simultaneous Thermal Analyzer STA 6000* tehniskie dati aplūkojami 3.8. tabulā. Pārnese līnija un gāzes kivete FTIR spektrometra un termogravimetrijas iekārtas savienošanai *PIKE TECHNOLOGIES* tehniskie dati redzami 3.10. tabulā. FTIR spektrometra *Perkin Elmer Spectrum 100* tehniskie dati redzami 3.11. tabulā.

3.10. tabula

Iekārtas *PIKE TECHNOLOGIES* gāzes kivetes un pārejas tehniskie dati

Tehniskie dati	Raksturojums
Kivetes materiāls	ZnSe
IR spektra darba diapazons, cm ⁻¹	4000-650
Kivetes un pārejas temperatūra, °C	200-300

Iekārtas *Perkin Elmer Spectrum 100* tehniskie dati

Tehniskie dati	Raksturojums
IR spektra darba diapazons, cm ⁻¹	4400-450
Labākā izšķirtspēja, cm ⁻¹	0,5
Darba temperatūra, °C	15-35
Mitruma saturs telpā, %	≤75
Jauda, mW	1
Spriegums, V	230
Darba frekvence, Hz	50/60

3.2.1. TG analīzes parametri

Lai pētītu izejvielu termiskās pirolīzes produktu sastāvu un relatīvo iznākumu atkarībā no izejvielas ķīmiskā sastāva, 32 mg sausa analizējamā parauga iever keramiskajā tiģelītī, ievieto termogravimetrijas iekārtā, termisko analīzi veica inertā slāpekļa atmosfērā ar plūsmas ātrumu 20 ml/min, ceļot temperatūru ar ātrumu 100 °C/min līdz 950 °C. Aprēķina gaistošo savienojumu daudzumu un cieto atlikumu no izejvielu termogrammām.

Lai pētītu izejvielu 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.

Lai pētītu izejvielu termiskās pirolīzes produktu sastāvu un relatīvo iznākumu atkarībā no temperatūras, pētījumus veicām 300 °C, 400 °C, 500 °C, 600 °C un 700 °C, ceļot temperatūru ar 100 °C/min.

Lai pētītu izejvielu pirolīzes produktu sastāvu un relatīvo iznākumu atkarībā no katalizatora, eksperimentus veica 700 °C, ceļot temperatūru 100 °C/min, inertā slāpekļa atmosfērā ar plūsmas ātrumu 20 ml/min. Masas attiecība smiltīm (nekatalītiskais) vai katalizatoriem un izejvielām 1:1 (32 mg izejviela un 32 mg katalizators). Ceolītus, pārejas metāla katalizatorus uz oglekļa nesēja un nanopulverus pirms pirolīzes kalcinē 550 °C 2h. Katalītiskajā pirolīzē aprēķina izejvielu sausnes gaistošo savienojumu daudzumu un cieto atlikumu pēc 3.9. un 3.10. formulām:

$$\text{Gaistošie savienojumi \%} = 2 * \frac{m_s - m_r}{m_s} * 100, \quad (3.9.)$$

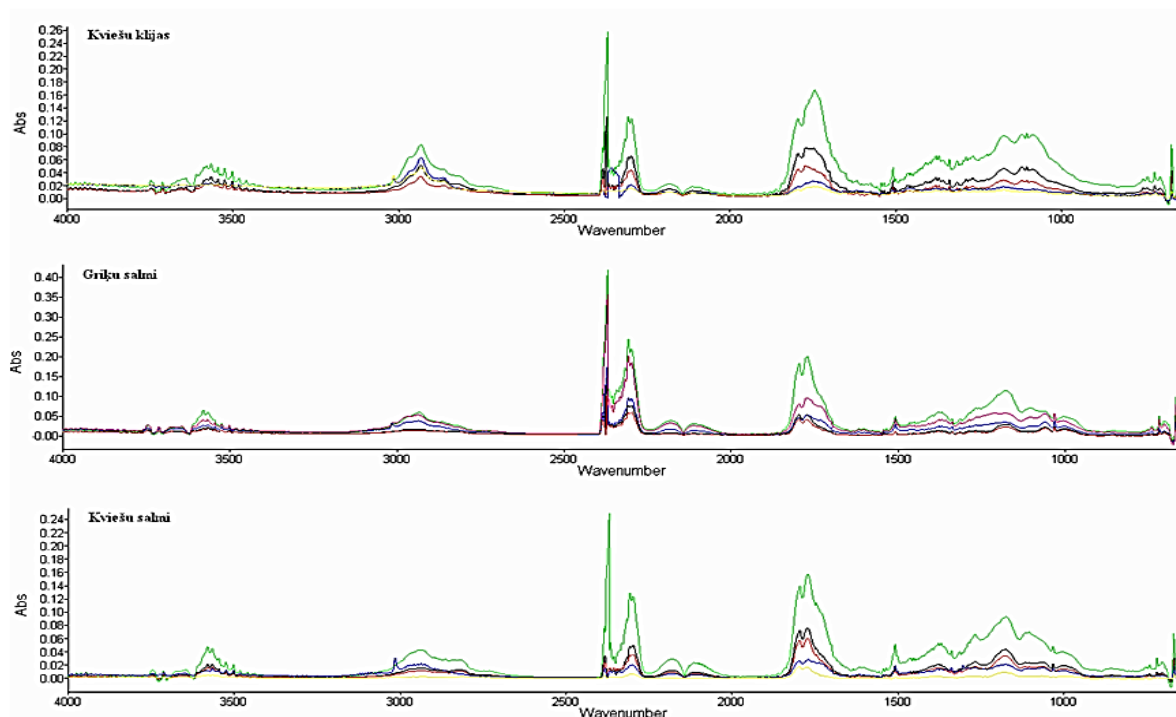
kur m_s – katalizatora un analizējamā parauga iesvars pirms pirolīzes, mg;

m_r – cietā atlikuma (bioogle, pelni, kokss, katalizators) iesvars pēc pirolīzes, mg;

$$\text{cietais atlikums (bioogle, kokss)\%} = 100 - (\text{gaistošie savienojumi\%} + \text{pelni\%}) \quad (3.10.)$$

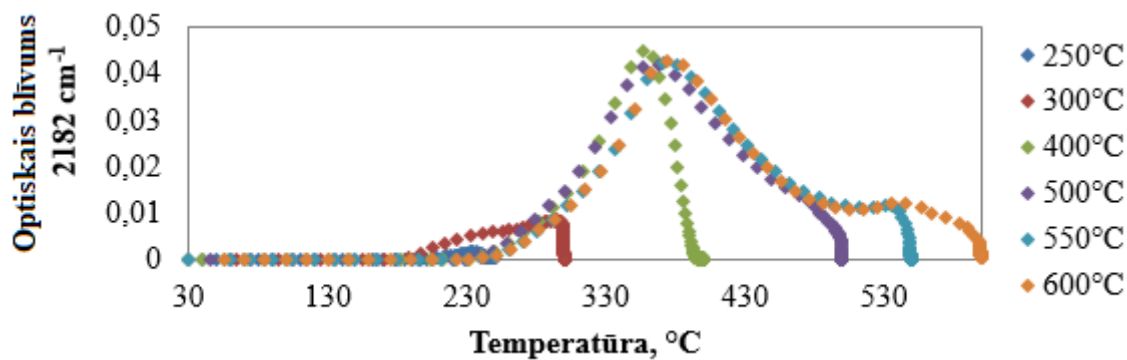
3.2.2. FTIR analīze

Izmanto infrasarkanā spektrometra *Perkin Elmer Spectrum 100* programmas papildnodrošinājumu *Timebase* ar *Spectrum Search Plus* datubāzi, lai identificētu gaistošos savienojumus pirolīzes procesā (3.2. attēls). 3.12. Tabulā ir redzami identificējamie savienojumi un to funkcionālo grupu raksturīgās svārstības.

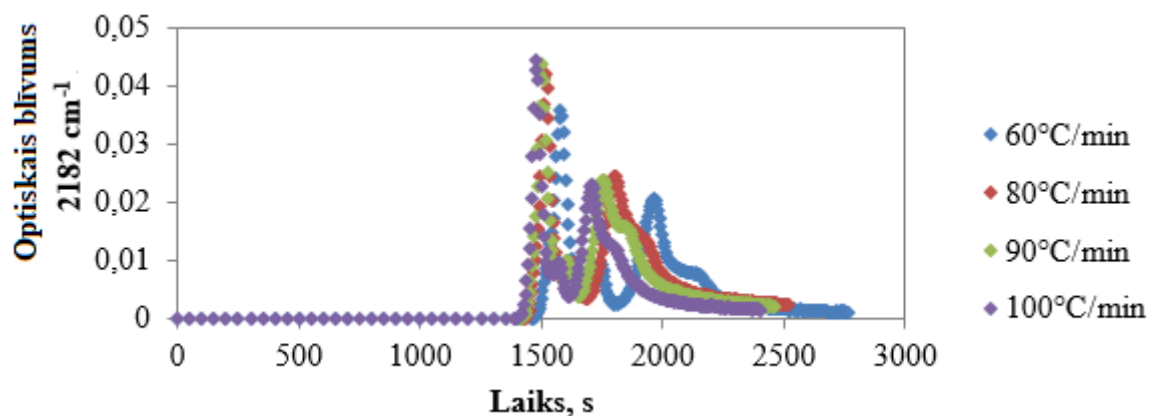


3.2.att. Kviešu salmu, kliju un griķu salmu FTIR spektri termiskajā pirolīzē.

Apstrādājot *FTIR* spektrus, iegūst identificējamā savienojuma izdalīšanās profilu atkarībā no temperatūras vai laika (3.3. un 3.4. att.).



3.3. att. Oglekļa monoksīda izdalīšanās profils atkarībā no temperatūras.



3.4. att. Oglekļa monoksīda izdalīšanās profils atkarībā no temperatūras celšanas ātruma.

Identificējamā savienojuma izdalīšanās profila laukumu pieņem kā produkta relatīvo iznākumu, to rēķina:

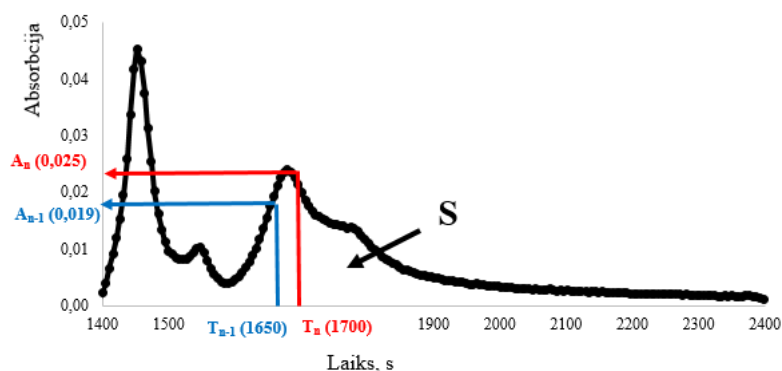
1. Pētot temperatūras celšanas ātruma ietekmi (3.4. att.), produkta relatīvo iznākumu aprēķina pēc 3.11. formula:

$$S = \sum_{n=30}^{n=700} 0.5 \cdot (A_n + A_{n-1}) \cdot (T_n - T_{n-1}), \quad (3.11.)$$

kur S – relatīvais iznākums;

A – absorbcijas laikā T_n and T_{n-1} ;

T_n, T_{n-1} – laiks.



3.5. att. Relatīvā iznākuma aprēķināšana no laika profila.

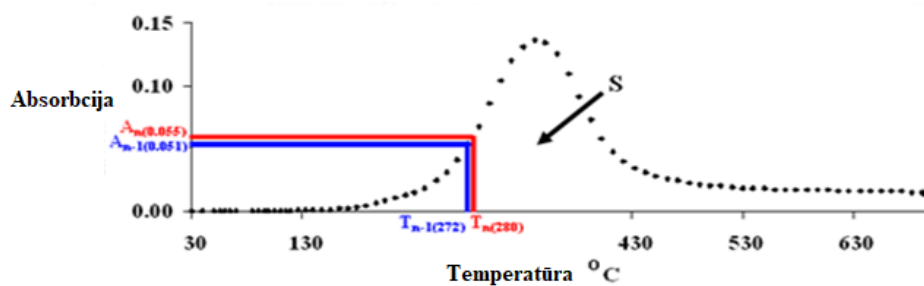
2. Pētot izejvielu termisko pirolīzi atkarībā no izejvielas ķīmiskā sastāva, no pirolīzes temperatūras ietekmes un katalizatoriem (3.5. att.), produktu relatīvo iznākumu aprēķina pēc 3.12. formulas:

$$S = \sum_{n=30}^{n=\text{temperatūra}} 0.5 \cdot (A_n + A_{n-1}) \cdot (T_n - T_{n-1}), \quad (3.12.)$$

kur S – relatīvais iznākums;

A – absorbcijas temperatūrā T_n and T_{n-1} ;

T_n, T_{n-1} – temperatūra.



3.6. att. Relatīvā iznākuma aprēķināšana no temperatūras profila.

Katru eksperimentu veicu trīs reizes, par noteikšanas rezultātu noderēja šo datu aritmētiskais vidējais ar drošības intervālu. Drošības intervālam izvēloties varbūtību $p = 0,95$, atradu Stjudenta koeficientu $t_{0,95;3} = 4,303$. Jebkura identificējamā savienojuma relatīvais iznākums ir norādīts ar drošības intervālu.

FTIR identificētie savienojumi, to funkcionālo grupu raksturīgās svārstības

Savienojums	Absorbciņa, cm ⁻¹	Bāzes līnija cm ⁻¹	Svārstību veids
CO ₂	2309	1930-2550	ν _{as} C=O
CO	2182	2008-2410	νC≡O
CH ₄	3014	2990-3013	νC-H
H ₂ O	3755	650-4000	νO-H
NH ₃	965	941-982	δN-H
HCN	720	650-4000	δC-H
HNCO	2251	1997-2099	νO=C=N
Organiskās skābes	1797	1644-1913	νC=O
Ketogrupu saturšie savienojumi	1738	1644-1913	νC=O
Aldehīdgrupu saturšie savienojumi	1702	1644-1913	νC=O
Fenoli	1508	650-4000	νC=C-OH
Spirti, levoglikozāns, ksilozāns	1062	650-4000	νC-O-H
Monoaromātiskie ogļūdeņraži	742	730-750	γC-H
Olefīni	950	945-956	γ = CH ₂
Parafīni	2869	650-4000	νC-H
Pirmējie amīni	1624	650-4000	δN-H
Toluols	720	650-4000	γC-H

ν – valences svārstības

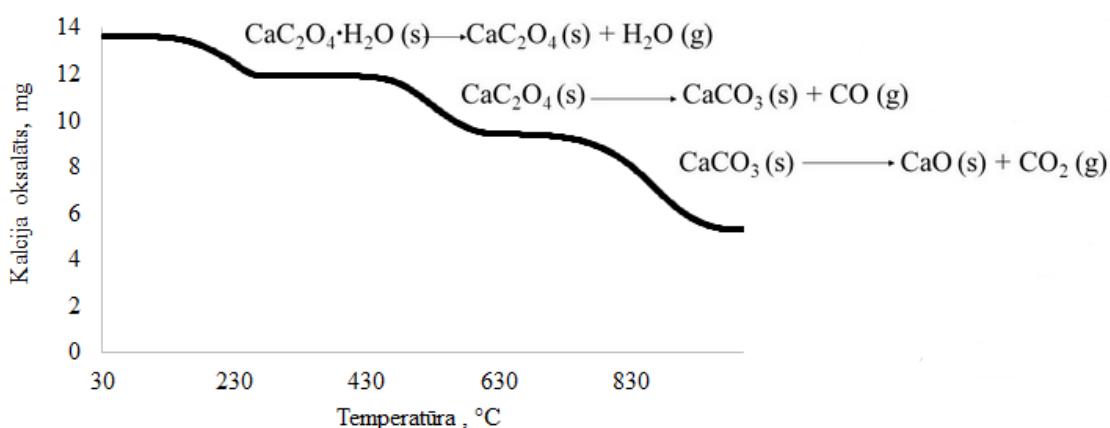
δ – deformācijas svārstības plaknē

γ – ārpusplaknes deformācijas svārstības

3.2.3. Oglekļa dioksīda, oglekļa monoksīda un metāna satura noteikšanas metodes pirolīzes gaistošajos savienojumos un nekondensējamo gāzu absolūtā iznākuma aprēķins kviešu salmu nekatalītiskās pirolīzes produktos

3.2.3.1. Oglekļa dioksīda un oglekļa monoksīda noteikšanas metode

No literatūras [249] ir zināms, ka termiskās degradācijas procesā kalcija oksalātam ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) novēro trīs masas zudumu stadijas. Pirmais masas zudums temperatūras intervālā no 30 °C līdz 250 °C ir saistīts ar ūdens izdalīšanos, temperatūras intervālā no 400 °C līdz 500 °C novēro oglekļa monoksīda izdalīšanos. Trešais masas zudums no 700 °C līdz 850 °C ir saistīts ar oglekļa dioksīda izdalīšanos (skatīt 3.7. att).



3.7. att. $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ TG līkne.

Lai noteiktu oglekļa dioksīda un monoksīda saturu pirolīzes gaistošajos produktos, izmantojām TG-FTIR metodiku, kā standartvielu lietojot kalcija oksalātu ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ termisko analīzi veicām inertā slāpekļa atmosfērā ar plūsmas ātrumu 20 ml/min, ceļot temperatūru ar ātrumu 100 °C/min līdz 1000 °C. Apstrādājot FTIR spektrus, ieguvām oglekļa monoksīda un oglekļa dioksīda izdalīšanās profilu atkarībā no temperatūras.

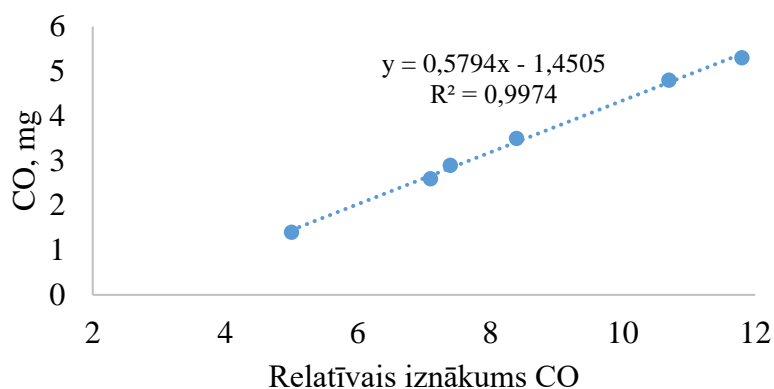
Izmantojot TG-FTIR metodiku oglekļa monoksīdam, linearitāti novērtē starp $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ masas zudumu temperatūras intervālā no 400 °C līdz 600 °C (termogravimetrijas dati) un relatīvo iznākumu (FTIR dati) (3.13. tab.).

3.13. tabula

Oglekļa monoksīda kalibrācijas dati

Kalcija oksalāts, mg	CO, mg	CO relatīvais iznākums
7,0	1,4	5,0
13,3	2,6	7,1
14,9	2,9	7,4
18,0	3,5	8,4
24,8	4,8	10,7
27,5	5,3	11,8

CO satura (mg) un relatīvā iznākuma korelācija ir laba (korelācijas koeficienta kvadrāts $R^2 = 0,9974$) un CO absolūto iznākumu (mg) aprēķina saskaņā ar vienādojumu (skatīt 3.8. att.).



3.8. att. CO saturs (mg) un relatīvā iznākuma korelācija.

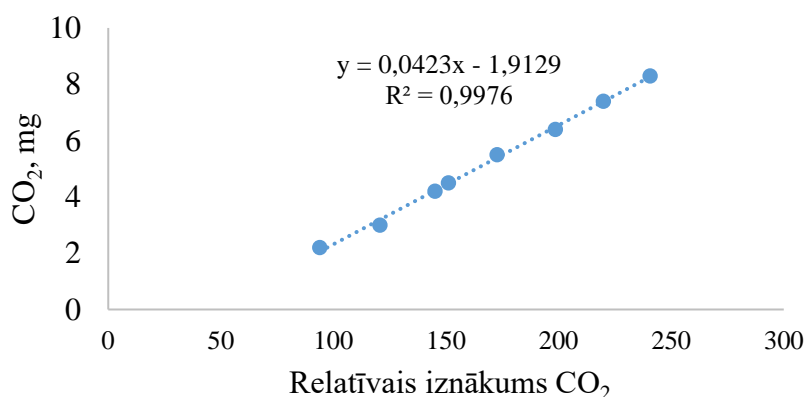
Izmantojot TG-FTIR metodiku oglekļa dioksīdam, linearitāti novērtē starp $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ masas zudumu temperatūras intervālā no 700 °C līdz 1000 °C un relatīvo iznākumu (3.14. tab.).

3.14. tabula

Oglekļa dioksīda kalibrācijas dati

Kalcija oksalāts, mg	CO ₂ , mg	CO ₂ relatīvais iznākums
7,0	2,2	94,0
10,0	3,0	120,7
13,8	4,2	145,2
14,9	4,5	151,2
18,0	5,5	172,8
21,2	6,4	198,6
24,4	7,4	220,0
27,5	8,3	240,7

CO₂ satura (mg) un relatīvā iznākuma korelācija ir laba (korelācijas koeficienta kvadrāts $R^2 = 0,9976$) un CO₂ absolūto iznākumu (mg) aprēķina saskaņā ar vienādojumu, skatīt 3.9. attēlu.

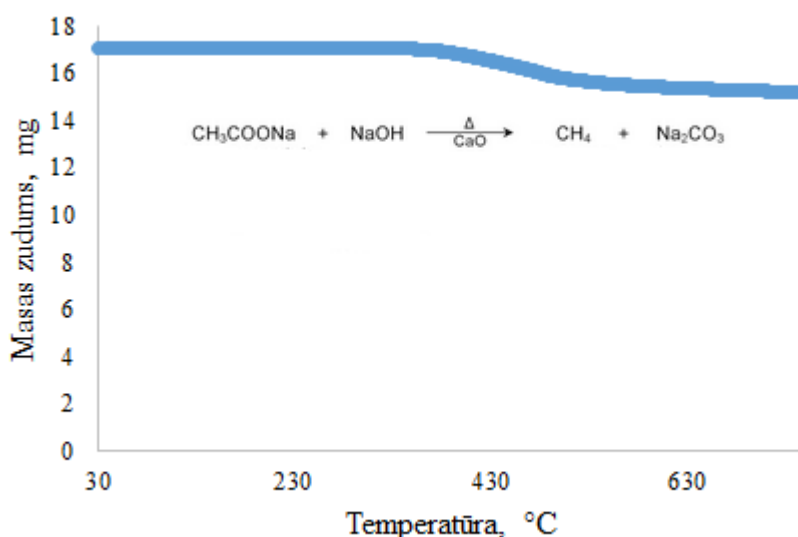


3.9. att. CO₂ saturs (mg) un relatīvā iznākuma korelācija.

3.2.3.2. Metāna noteikšanas metode

Ir zināms, ka laboratorijas apstākļos metānu var iegūt, karsējot nātrija acetātu NaOH un CaO (*natronkaļķis*) klātbūtnē.

Lai noteiktu metāna saturu pirolīzes gaistošajos produktos, izmantojām TG-FTIR metodiku kā standartvielu lietojot nātrija acetātu (CH₃COONa). Šajā pētījumā izmantojām CH₃COONa un natronkaļķa attiecību 1:3. Vielu maisījuma termisko analīzi veicām inertā slāpekļa atmosfērā ar plūsmas ātrumu 20 ml/min, ceļot temperatūru ar ātrumu 100 °C/min līdz 750 °C. Novērojām masas zudumu temperatūras intervālā no 300 °C līdz 600 °C, kas saistīts ar metāna izdalīšanos (3.10. att). Apstrādājot FTIR spektrus, ieguvām metāna izdalīšanās profilu atkarībā no temperatūras.



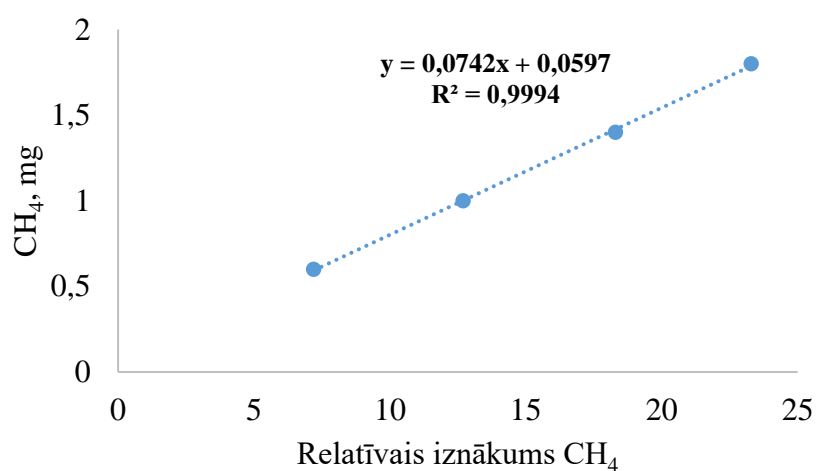
3.10. att. CH₃COONa ar NaOH un CaO TG līkne.

Izmantojot TG-FTIR metodiku metānam, linearitāti novērtē starp masas zudumu temperatūras intervālā no 300 °C līdz 750 °C un relatīvo iznākumu (3.15. tab.).

Metāna kalibrācijas dati

Nātrija acetāts, mg	CH ₄ , mg	CH ₄ relatīvais iznākums
6,8	1,8	23,3
5,3	1,4	18,3
3,5	1,0	12,7
1,9	0,6	7,2

CH₄ saturs (mg) un relatīvā iznākuma korelācija ir ļoti laba (korelācijas koeficienta kvadrāts $R^2 = 0,9994$) un CH₄ absolūto iznākumu (mg) aprēķina saskaņā ar vienādojumu, skatīt 3.11. attēlu.

3.11.att. CH₄ saturs (mg) un relatīvā iznākuma korelācija.

3.2.3.3. Nekondensējamo gāzu absolūtā iznākuma aprēķins kviešu salmu nekatalītiskās pirolīzes produktos

Izmantojot eksperimentālajā daļā 3.2.1. nodaļā dotos vienādojumus, aprēķina kviešu salmu gaistošo savienojumu daudzumu un cieto atlikumu no termogravimetrijas analīžu rezultātiem. Izmantojot TG-FTIR metodi, aprēķina oglekļa dioksīda, monoksīda un metāna iznākumu (mg), izmantojot vienādojumus no eksperimentālās daļas 3.2.3.1. un 3.2.3.2. nodaļas. Šo nekondensējamo gāzu saturu gāzes fāzē uzskata kā aptuveno absolūto nekondensējamo gāzu daudzumu. Zinot nekondensējamo gāzu iznākumu un gaistošo savienojumu daudzumu, aprēķina bioeļļas iznākumu (3.16. tab.).

3.16. tabula

Nekondensējamo gāzu iznākuma aprēķins

Produkti		Relatīvais iznākums	Iznākums, mg	Absolūtais iznākums, % (masas)
Nekondensējamās gāzes	CO ₂	147,0	4,32	13,5
	CO	10,7	4,83	15,1
	CH ₄	8,2	0,67	2,0
	Kopā:			30,6
Gaistošo savienojumu daudzums (nosaka no termogrammas)				68,8
Bioeļļa % = Gaistošo savienojumu daudzums % - nekondensējamās gāzes %				38,2
Cietais atlikums (nosaka no termogrammas)				31,2

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 %.

LITERATŪRAS SARAKSTS

- [1] P. McKendry, "Energy production from biomass (part 1): overview of biomass," *Bioresour. Technol.*, vol. 83, pp. 37-46, 2002.
- [2] P. Mckendry, "Energy production from biomass (part 2): conversion technologies," *Bioresour. Technol.*, vol. 83, pp. 47-54, 2002.
- [3] G. Klāvs, A. Kundziņa, J. Ozoliņš, J. Reķis, *Atjaunojamo energoresursu izmantošana Latvijas ilgtspējīgas attīstības nodrošināšanai*. Sorosa fonds – Latvija, pp. 31, ISBN 978-9934-8119-1-3, 2010.
- [4] Y. Peng, S. Wu, "The structural and thermal characteristics of wheat straw hemicellulose," *J. Anal. Appl. Pyrol.*, vol. 88, pp. 134 – 139, 2010.
- [5] J. Huang, C. He, "Pyrolysis mechanism of α -O-4 linkage lignin dimer: A theoretical study," *J. Anal. Appl. Pyrol.*, vol. 113, pp. 655 – 664, 2015.
- [6] C. Telmo, J. Lousada, N. Moreira, "Proximate analysis, backwards stepwise regression between gross calorific value, ultimate and chemical analysis of wood", *Bioresour. Technol.*, vol. 101, pp. 3808 – 3815, 2010.
- [7] S. Mani, L. G. Tabil, "Grinding performance and physical properties of wheat and barley straws, corn stover and switchgrass", *Biomass Bioenerg.*, vol. 27, pp. 339 – 352, 2004.
- [8] A. Tardenka, B. Spice, "Characterization of fuel granules and briquettes produced from fine-dispersed wastewood", *Abstracts of Eco-Balt international conference*, pp. 37, 2006.
- [9] M. Huller – Hagedorn, H. Bockhorn, "Pyrolytic behaviour of different biomasses (angiosperms) (maize plants, straws and wood) in low low temperature pyrolysis", *J. Anal. Appl. Pyrol.*, vol. 79, pp. 136 – 146, 2007.
- [10] S. V. Vassilev, D. Baxter, L. K. Andersen, C. G. Vassileva, "An overview of the chemical composition of biomass", *Fuel*, vol. 89, pp. 913 – 933, 2010.
- [11] S. Singh, C. Wu, P. T. Williams, "Pyrolysis of waste materials using TGA-MS and TGA-FTIR as complementary characterisation techniques," *J. Anal. Appl. Pyrol.*, vol. 94, pp. 99 – 107, 2012.
- [12] N. Tröger, D. Richter, R. Stahl, "Effect of feedstock composition on product yields and energy recovery rates of fast pyrolysis products from different straw types", *J. Anal. Appl. Pyrol.*, vol. 100, pp. 158 – 165, 2013.
- [13] V. Dhyani, T. Bhaskar, "A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass", *Renew. Energ.*, vol. 129, pp. 695 – 716, 2018.
- [14] L. Chen, X. Wang, H. Yang, Q. Lu, D. Li, Q. Yang, H. Chen, "Study on pyrolysis behaviours of non – woody lignins with TG – FTIR and Py – GC/MS," *J. Anal. Appl. Pyrol.*, vol. 113, pp. 499 – 507, 2015.

- [15] R. Murnieks, V. Kampars, K. Malins, L. Apeniece, “Hydrotreating of wheat straw in toluene and ethanol”, *Bioresour. Technol.*, vol. 163, pp. 106 - 111, 2014.
- [16] T. Tian, Q. Li, R. He, Z. Tan, Y. Zhang, “Effects of biochemical composition on hydrogen production by biomass gasification”, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, pp. 19723 - 19732, 2017.
- [17] K. Malins, V. Kampars, J. Brinks, I. Neibolte, R. Murnieks, R. Kampare, “Bio-oil from thermochemical hydro-liquefaction of wet sewage sludge”, *Bioresour. Technol.*, vol. 187, pp. 23 - 29, 2015.
- [18] H. Wiinikka, J. Wennebro, M. Gullberg, E. Pettersson, F. Weiland, “Pure oxygen fixed-bed gasification of wood under high temperature (>1000 °C) freeboard conditions”, *Appl. Energy*, vol. 191, pp. 153 – 162, 2017.
- [19] P. J. A. Tijm, F. J. Waller, D. M. Brown, “Methanol technology developments for the new millennium”, *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 221, pp. 275 – 282, 2001.
- [20] F. Dadgar, R. Myrstad, P. Pfeifer, A. Holmen, H. J. Venvik, “Direct dimethyl ether synthesis from synthesis gas: The influence of methanol dehydration on methanol synthesis reaction”, *Catal. Today*, vol. 270, pp. 76 – 84, 2016.
- [21] Y. Cheng, M. Qiao, B. Zong, “Fischer – Tropsch Synthesis”, *Encyclopedia of Sustainable Technologies*, pp. 403 – 410, 2016.
- [22] 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.
- [23] D. K. Shen, S. Gu, “The mechanism for thermal decomposition of cellulose and its main products,” *Bioresour. Technol.*, vol. 100, pp. 6496 – 6504, 2009.
- [24] 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.
- [25] X. Lui, Y. Wang, L. Yu, Z. Tong, L. Chen, H. Liu, X. Li, “Thermal degradation and stability of starch under different processing conditions,” *Starch/Stärke*, vol. 65, pp. 48 – 60, 2013.
- [26] V. A., Alvazer, A. Vazquez, “Thermal degradation of cellulose derivatives/starch blends and sisal fibre biocomposites,” *Polym. Degrad. Stabil.*, vol. 84, pp. 13 – 21, 2004.
- [27] K. M. Hansson, L. E. Amand, A. Habermann, F. Winter, “Pyrolysis of poly-L-Leucine under combustion – like conditions,” *Fuel*, vol. 82, pp. 653 – 660, 2003.
- [28] 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.
- [29] 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.

- [30] S. Wang, G. Dai, H. Yang, Z. Luo, "Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-review," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 62, pp. 33 - 86, 2017.
- [31] S. Wang, B. Ru, G. Dai, W. Sun, K. Qin, J. Zhon, "Pyrolysis mechanism study of minimally damaged hemicellulose polymers isolated from agricultural waste straw samples," *Bioresour. Technol.*, vol. 190, pp. 211 - 218, 2015.
- [32] K. Werner, L. Pommer, M. Broström, "Thermal decomposition of hemicelluloses," *J. Anal. Appl. Pyrol.*, vol. 110, pp. 130 – 137, 2014.
- [33] H. Yang, R Yan, H. Chen, D. H. Lee, C. Zheng, "Characteristics of hemicellulose, cellulose, and lignin pyrolysis," *Fuel* vol. 86, pp. 1781 – 1788, 2007.
- [34] C. Quan, N. Gao, Q. Song, "Pyrolysis of biomass components in a TGA and a fixed-bed reactor: Thermochemical behaviors, kinetics, and product characterization," *J. Anal. Appl. Pyrol.*, vol. 121, pp. 84 - 92, 2016.
- [35] S. D. Stefanidis, K. G. Kalogiannis, E. F. Iliopoulou, C. M. Michailof, P. A. Pilavachi, A. Lappas, "A study of lignocellulosic biomass pyrolysis via the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin," *J. Anal. Appl. Pyrol.*, vol. 105, pp. 143 – 150, 2014.
- [36] V. Pasangulapati, K. D. Ramachandriya, A. Kumar, M. R. Wilkins, C. L. Jones, R. L. Huhnke, "Effect of cellulose, hemicellulose and lignin on thermochemical conversion characteristics of the selected biomass," *Bioresour. Technol.*, vol. 114, pp. 663-669, 2012.
- [37] G. Dorez, L. Ferry, R. Sonnier, A. Taguet, J.-M. Lopez-Cuesta, "Effect of cellulose, hemicellulose and lignin contents on pyrolysis and combustion of natural fibers," *J. Anal. Appl. Pyrol.*, vol. 107, pp. 323 – 331, 2014.
- [38] S. Wang, B. Ru, G. Dai, W. Sun, K. Qin, J. Zhon, "Pyrolysis mechanism study of minimally damaged hemicellulose polymers isolated from agricultural waste straw samples," *Bioresour. Technol.*, vol. 190, pp. 211-218, 2015.
- [39] M.J. Prins, K.J. Ptasinski, F.J.G. Janssen, "Torrefaction of wood: part 2. Analysis of products," *J. Anal. Appl. Pyrol.*, vol. 77, pp. 35 – 40, 2006.
- [40] Z. Wang, J. Cao, J. Wang, "Pyrolytic characteristics of pine wood in a slowly heating and gas sweeping fixed-bed reactor," *J. Anal. Appl. Pyrol.*, vol. 84, pp. 179 – 184, 2009.
- [41] K. Dussan, S. Dooley, R. Monaghan, "Integrating compositional features in model compounds for a kinetic mechanism of hemicellulose pyrolysis," *Chem. Eng. J.*, vol. 328, pp. 943 – 961, 2017.
- [42] S. Wu, D. Shen, J. Hu, H. Zhang, R.Xiao, "Cellulose-hemicellulose interactions during fast pyrolysis with different temperatures and mixing methods," *Biomass Bioenergy*, vol. 95, pp. 55 – 63, 2016.

- [43] P. R. Patwardhan, J. A. Satrio, R. C. Brown, B. H. Shanks, "Product distribution from fast pyrolysis of glucose – based carbohydrates," *J. Anal. Appl. Pyrol.*, vol. 86, pp. 323 – 330, 2009.
- [44] F. Richter, G. Rein, "Pyrolysis kinetics and multi-objective inverse modelling of cellulose at the microscale," *Fire Saf. J.*, vol. 91, pp. 191 – 199, 2017.
- [45] J. Scheirs, G. Camino, W. Tumiatti, "Overview of water evolution during the thermal degradation of cellulose," *Eur. Polym. J.*, vol. 37, pp. 933 - 942, 2001.
- [46] X. Zhang, W. Yang, C. Dang, "Levoglucosan formation mechanism during cellulose pyrolysis," *J. Anal. Appl. Pyrol.*, vol. 104, pp. 19-27, 2013.
- [47] X. Zhang, W. Yang, C. Dang, "Levoglucosan formation mechanism during cellulose pyrolysis," *J. Anal. Appl. Pyrol.*, vol. 104, pp. 19 – 27, 2013.
- [48] G. R. Ponder, G. N. Richards, T. T. Stevenson, "Influence of linkage position and orientation in pyrolysis of polysaccharides: A study of several glucans," *J. Anal. Appl. Pyrol.*, vol. 22, pp. 217 – 229, 1992.
- [49] H. B. Mayes, L. J. Broadbelt, "Unraveling the Reactions that Unravel Cellulose," *J. Phys. Chem.*, vol. 116, pp. 7098-7106, 2012.
- [50] X. Zhang, W. Yang, W. Blasiak, "Thermal decomposition mechanism of levoglucosan during cellulose pyrolysis," *J. Anal. Appl. Pyrol.*, vol. 96, pp. 110 – 119, 2012.
- [51] Q. Lu, X-C. Yang, C-Q. Dong, Z-F. Zhang, X-M. Zhang, X-F. Zhun, "Influence of pyrolysis temperature and time on the cellulose fast pyrolysis products: Analytical Py-GC/MS study," *J. Anal. Appl. Pyrol.*, vol. 92, pp. 430 – 438, 2011.
- [52] S. A. Korma, Kamal-Alahmad, S. Niazi, Al-Farga Ammar, F. Zaaboul, T. Zhang, "Chemically Modified Starch and Utilization in Food Stuffs," *Int. J. Food Sci. Nutr.*, vol. 5, pp. 264-272, 2016.
- [53] J. Blazek, H. Salman, A. L. Rubio, E. Gilbert, T. Hanley, L. Copeland, "Structural characterization of wheat starch granules differing in amylose content and functional characteristics," *Carbohydr. Polym.*, vol. 75, pp. 705 – 711, 2009.
- [54] F. F. Takizawa, G. de Oliveira da Silva, F. E. Konkel, I. M. Demiate, "Characterization of tropical starches modified with potassium permanganate and lactic acid," *Braz. arch. biol. technol.*, vol. 47, pp. 921 – 931, 2004.
- [55] P. Fasahat, S. Rahman, W. Ratnam, "Genetic controls on starch amylose content in wheat and rice grains," *J. Genet.*, vol. 93, pp. 279 – 292, 2014.
- [56] M. G. L. Ramírez, G. I. Bolzon de Muniz, K. G. Satyanarayana, V. Tanobe, S. Iwakiri, "Preparation and characterization of biodegradable composites based on Brazilian cassava starch, corn starch and green coconut fibers," *Revista Matéria*, vol. 15, pp. 330 – 337, 2010.

- [57] L.I. G. Messina, P. R. Bonelli, A. L. Cukierman, "Copyrolysis of peanut shells and cassava starch mixtures: Effect of the components proportion," *J. Anal. Appl. Pyrol.*, vol. 113, pp. 508-517, 2015.
- [58] X. Liu, L. Yu, H. Liu, L. Chen, L. Li, "Thermal Decomposition of Corn Starch with Different Amylose/Amylopectin Ratios in Open and Sealed Systems," *Cereal. Chem.*, vol. 86, pp. 383 – 385, 2009.
- [59] X. Zhang, J. Golding, I. Burgar, "Thermal decomposition chemistry of starch studied by ^{13}C high-resolution solid-state NMR spectroscopy," *Polymer*, vol. 43, pp. 5791-5796, 2002.
- [60] Z. Yang, X. Liu, Z. Yang, G. Zhuang, Z. Bai, H. Zhang, Y. Guo, "Preparation and formation mechanism of levoglucosan from starch using a tubular furnace pyrolysis reactor", *J. Anal. Appl. Pyrol.*, vol. 102, pp. 83 – 88, 2013.
- [61] R. Lou, S. Wu, G. Lyu, "Quantified monophenols in the bio-oil derived from lignin fast pyrolysis," *J. Anal. Appl. Pyrol.*, vol. 111, pp. 27 – 32, 2015.
- [62] T. Kotake, H. Kawamoto, S. Saka, "Pyrolytic formation of monomers from hardwood lignin as studied from the reactivities of the primary products," *J. Anal. Appl. Pyrol.*, vol. 113, pp. 57-64, 2015.
- [63] J. Zhao, W. Xiuwen, J. Hu, Q. Liu, D. Shen, R. Xiao, "Thermal degradation of softwood lignin and harwood lignin by TG-FTIR and Py-GC/MS," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 108, pp. 133 – 138, 2014.
- [64] 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.
- [65] A. U. Buranov, G. Mazza, "Lignin in straw of herbaceous crops," *Ind. Crops Prod.*, vol. 28, pp. 237 – 259, 2008.
- [66] 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.
- [67] 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.
- [68] D. Shen, G.Liu, J. Zhao, J. Xue, S. Guan, R. Xiao, "Thermo-chemical conversion of lignin to aromatic compounds: Effect of lignin source and reaction temperature", *J. Anal. Appl. Pyrol.*, vol. 112, pp. 56 – 65, 2015.
- [69] M. Zhang, F. L.P. Resende, A. Moutsoglou, D. E. Raynie, "Pyrolysis of lignin extracted from prairie cordgrass, aspen, and Kraft lignin by Py-GC/MS and TGA/FTIR," *J. Anal. Appl. Pyrol.*, vol. 98 pp. 65-71, 2012.

- [70] 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.
- [71] L. Jie, L. Yuwen, S. Jingyuan, 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.
- [72] J. K. Kibet, L. Khachatryan, B. Dellinger, "Molecular products from the thermal degradation of glutamic acid," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 61, pp. 7696 – 7704, 2013.
- [73] K. Wu, J. Liu, Y. Wu, Y. Chen, Q. Li, X. Xiao, M. Yang, "Pyrolysis characteristics and kinetics of aquatic biomass using thermogravimetric analyzer," *Bioresour. Technol.*, vol. 163, pp. 18 - 25, 2011.
- [74] R. K. Sharma, W. G. Chan, M. R. Hajaligol, "Product compositions from pyrolysis of some aliphatic α -amino acids," *J. Anal. Appl. Pyrol.*, vol. 75, pp. 69 – 81, 2006.
- [75] F. Rodante, G. Marrosu, G. Catalani, "Thermal analysis of some α -amino acids with similar structures," *Thermochim. Acta*, vol. 194, pp. 197 - 213, 1992.
- [76] K. Wu, J. Liu, Y. Wu, Y. Chen, Q. Li, X. Xiao, M. Yang, "Pyrolysis characteristics and kinetics of aquatic biomass using thermogravimetric analyzer," *Bioresour. Technol.*, vol. 163, pp. 18 - 25, 2011.
- [77] 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.
- [78] S. Şensöz, D. Angin, "Pyrolysis of safflower (*Charthamus tinctorius* L.) seed press cake in a fixed-bed reactor: Part 2. Structural characterization of pyrolysis bio-oils," *Bioresour. Technol.*, vol. 99, pp. 5498 - 5504, 2008.
- [79] S. Apprich, Ö. Tirpanalan, J. Hell, M. Reisinger, S. Böhmendorfer, S. Siebenhandl-Ehn, S. Novalin, W. Kneifel, "Wheat bran-based biorefinery 2: Valorization of products" *Food Sci. Technol. Int.*, vol. 56, pp. 222 - 231, 2014.
- [80] A.W. Schwab, G. J. Dykstra, E. Selke, S. C. Sorenson, E. H. Pryde, "Diesel fuel from thermal decomposition of soybean oil," *JAACS*, vol. 65, pp. 1781 – 1786, 1988.
- [81] D. G. Lima, V. C. D. Scares, E. B. Ribeiro, D. A. Carualho, E. C. V. Cardoso, F. C. Rassi, K. C. Mundime, J. C. Rubin, P. A. Z. Suarez, "Diesel-like fuel obtained by pyrolysis of vegetable oils," *J. Anal. Appl. Pyrol.*, vol. 71, pp. 987 - 996, 2004.
- [82] E. Kwon, H. Yi, Y. J. Jeon, "Synergetic Sustainability Enhancement via Current Biofuel Infrastructure: Waste-to-Energy Concept for Biodiesel Production," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 47, pp. 2817 – 2822, 2013.

- [83] 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.
- [84] H. Lappi, R. Alén, "Pyrolysis of vegetable oil soaps – palm, olive, rapessed and castor oil," *J. Anal. Appl. Pyrol.*, vol. 91, pp. 154 – 158, 2011.
- [85] J. W. Alencar, P.B. Alves, A. A. Craveiro, "Pyrolysis of tropical vegetable oils," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 31, pp. 1268 – 1270, 1983.
- [86] Z.-X. Hu, P. Liu, G.-S. Xu, Z.-X. He, H.-S. Ji, Q. Wang, "Behenic acid pyrolysis to produce diesel-like hydrocarbons," *Energ. Convers. Manage.*, vol. 138, pp. 393 - 399, 2017.
- [87] K. D. Maher, K. M. Kirkwood, M. R. Gray, D. C. Bressier, "Pyrolytic decarboxylation and cracking of stearic acid," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 47, pp. 5328 - 5336, 2008.
- [88] X. Zhang, "Essential scientific mapping of the value chain of thermochemically converted second-generation bio-fuels", *Green Chem.*, vol. 18, pp. 5086 – 5117, 2016.
- [89] R. E. Guedes, A. S. Luna, A. R. Torres, "Operating parametrs for bio-oil production in biomass pyrolysis: A review", *J. Anal. Appl. Pyrol.*, vol. 129, pp. 134 – 149, 2018.
- [90] A. Kumar, L. Wang, Y.A. Dzenis, D.D. Jones, M.A. Hanna, "Thermogravimetric characterization of corn stover as gasification and pyrolysis feedstock", *Biomass Bioenerg.*, vol. 32, pp. 460 – 467, 2008.
- [91] S. Ceylan, Y. Topçu, "Pyrolysis kinetics of halzelnut husk using thermogravimetric analysis", *Bioresour. Technol.*, vol. 156, pp. 182 – 188, 2014.
- [92] F. Liang, R. Wang, X. Hongzhong, X. Yang, T. Zhang, W. Hu, B. Mi, Z. Liu, "Investing pyrolysis characteristics of moso bamboo throught TG – FTIR and Py-GC/MS", *Bioresour. Technol.*, vol. 256, pp. 53 – 60, 2018.
- [93] C.J. Mulligan, L. Strezov, V. Strezov, "Thermal decomposition of wheat straw and malle residue under pyrolysis conditions", *Energy Fuels*, vol. 24, pp. 46 – 52, 2010.
- [94] T. Aysu, "Catalytic pyrolysis of *Eremurus spectabilis* for bio-oil production in a fixed-bed reactor: Effect of pyrolysis parameters on product yield and character", *Fuel Process. Technol.*, vol. 129, pp. 24 – 38, 2015.
- [95] Z. Shuping, W. Yulong, Y. Mingde, L. Chun, T. Junmao, "Pyrolysis characteristics and kinetics of the marine microalgae *Dunaliella tertiolecta* using thermogravimetric analyzer", *Bioresour. Technol.*, vol. 101, pp. 359 – 365, 2010.
- [96] H. Haykiri-Acma, S. Yaman, S. Kucukbayrak, "Effect of heating rate on the pyrolysis yields of rapessed", *Renew. Energ.*, vol. 31, pp. 803 – 810, 2006.
- [97] 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.

- [98] T. Iwasaki, S. Suzuki, T. Kojima, "Influence of Biomass Pyrolysis Temperature, Heating Rate and Type of Biomass on Produced Char in a Fluidized Bed Reactor," *Energy and Environment Research*, vol. 4, pp. 64 – 72, 2014.
- [99] 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.
- [100] K. P. Shadangi, K. Mohanty, "Kinetic study and thermal analysis of the pyrolysis of non-edible oilseed powders by thermogravimetric and differential scanning calorimetric analysis", *Renew. Energ.*, vol. 63, pp. 337 – 344, 2014.
- [101] W. Peng, Q. Wu, P. Tu, N. Zhao, "Pyrolytic characteristics of microalgae as renewable energy source determined by thermogravimetric analysis", *Bioresour. Technol.*, vol. 80, pp. 1-7, 2001.
- [102] Kan, V. Strezov, T. Evans, "Effect of the heating rate on the thermochemical behavior and biofuel properties of sewage sludge pyrolysis", *Energy Fuels*, vol. 30, pp. 1564 – 1570, 2016.
- [103] D. Chen, J. Zhou, Q. Zhang, "Effect of heating rate on slow pyrolysis behavior, kinetic parameters and products properties of moso bamboo", *Bioresour. Technol.*, vol. 169, pp. 313 – 319, 2014.
- [104] E. Natarajan, E. Ganapathy – Sundaram, "Pyrolysis of rice husk in a fixed bed reactor" *World Academy of Science, Engineering and Technology*, vol. 56, pp. 504 – 508, 2009.
- [105] P. T. Williams, S. Besler, "The influence of temperature and heating rate on the slow pyrolysis of biomass", *Renew. Energ.*, vol. 7, pp. 233 – 250, 1996.
- [106] X. Guo, Y. Xu, X. Yang, F. G.F. Qin, "Effect of heating rate on edible mushroom bran pyrolysis", *Energy Procedia*, vol. 61, pp. 533 – 537, 2014.
- [107] 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.
- [108] M-S. Safdari, M. Rahmati, E. Amini, J. E. Howarth, J. P. Berryhill, M. Dietenberger, D. R. Weise, T. H. Fletcher, "Characterization of pyrolysis products from fast pyrolysis of live and dead vegetation native to the Southern United States", *Fuel* vol. 229, pp. 151-166, 2018.
- [109] R. Lou, S. Wu, G. Lyu, "Quantified monophenols in the bio-oil derived from lignin fast pyrolysis", *J. Anal. Appl. Pyrol.*, vol. 111, pp. 27 – 32, 2015.
- [110] I. Yu, N. Paterson, J. Blamy, M. Millan, "Cellulose, xylan and lignin interaction during pyrolysis of lignocellulosic biomass", *Fuel*, vol. 191, pp. 140 – 149, 2017.
- [111] J. Chen, X. Fan, B. Jiang, L. Mu, P. Yao, H. Yin, X. Song, "Pyrolysis of oil-plant wastes in a TGA and a fixed-bed reactor: Thermochemical behaviors, kinetics, and products characterization" *Bioresour. Technol.*, vol. 192, pp. 592 – 602, 2015.

- [112] S. Ucar, A.R. Ozkan, “Characterization of products from the pyrolysis of rapeseed oil cake”, *Bioresour. Technol.*, vol. 99, pp. 8771 – 8776, 2008.
- [113] T. Aysu, H. Durak, “Catalytic pyrolysis of liquorice (*Glycyrrhiza glabra* L.) in a fixed-bed reactor: Effects of pyrolysis parameters on product yields and character” *J. Anal. Appl. Pyrol.*, vol. 111, pp. 156 – 172, 2015.
- [114] A. González, M. Penedo, E. Mauris, M.J. Fernández-Berridi, L.Irusta, J.Iruin, “Pyrolysis analysis of different Cuban natural fibres by TGA and GC/FTIR”, *Biomass Bioenerg.*, vol. 34, pp. 1573 – 1577, 2010.
- [115] T. Aysu, “Catalytic pyrolysis of *Alcea pallida* stems in fixed-bed reactor for production of liquid bio-fuels”, *Bioresour. Technol.*, vol. 191, pp. 253 – 262, 2015.
- [116] T. Aysu, H. Durak, S. Güner, A. Ş. Bengü, N. Esim, “Bio-oil production via catalytic pyrolysis of *Anchusa azurea*: Effects of operating conditions on product yields and chromatographic characterization”, *Bioresour. Technol.*, vol. 205, pp. 7 – 14, 2016.
- [117] O. Onay, “Influence of pyrolysis temperature and heating rate on the production of bio-oil and char from safflower seed by pyrolysis, using a well-swept fixed-bed reactor”, *Fuel Process. Technol.*, vol. 88, pp. 523 – 531, 2007.
- [118] T. Yuan, A. Tahmasebi, J. Yu, “Comparative study on pyrolysis of lignocellulosic and algal biomass using a thermogravimetric and a fixed-bed reactor”, *Bioresour. Technol.*, vol. 175, pp. 333 – 341, 2015.
- [119] P. M. Mortensen, J-D. Grunwaldt, P.A. Jensen, K.G. Knudsen, A.D. Jensen, “A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels,” *Appl. Catal. A*, vol. 407, pp. 1 – 19, 2011.
- [120] C. A. Fisk, T. Morgan, Y. Ji, M. Crocker, C. Crofcheck, S. A. Lewis, “Bio-oil upgrading over platinum catalysts using in situ generated hydrogen,” *Appl. Catal. A*, vol. 358, pp. 150 – 156, 2009.
- [121] 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.
- [122] S. Vichaphund, V. Sricharoenchaikul, D. Atong, “Industrial waste derived CaO-based catalysts for upgrading volatiles during pyrolysis of *Jatropha* residues,” *J. Anal. Appl. Pyrol.*, vol. 124, pp. 568 - 575, 2017.
- [123] R. Mahadevan, R. Shakya, S. Neupane, S. Adhikari, “Physical and chemical properties and accelerated aging test of bio-oil produced from in situ catalytic pyrolysis in a bench-scale fluidized – bed reactor,” *Energy Fuels*, vol. 29, pp. 841 – 848, 2015.
- [124] V. Anad, V. Sunjeev, R. Vinu, “Catalytic fast pyrolysis of *Arthrospira platensis* (spirulina) algae using zeolites,” *J. Anal. Appl. Pyrol.*, vol. 118, pp. 298-307, 2016.

- [125] Y. Shen, K. Yoshikawa, "Recent progresses in catalytic tar elimination during biomass gasification or pyrolysis – A review," *Renew. Sust. Energ. Rev.*, vol. 21, pp. 371 – 392, 2013.
- [126] B. Zhao, X. Zhang, L. Chen, L. Sun, H. Si, G. Chen, "High quality fuel gas from biomass pyrolysis with calcium oxide," *Bioresour. Technol.*, vol. 156, pp. 78 - 83, 2014.
- [127] A. Hlavsová, A. Corsaro, H. Raclavská, D. Juchelková, "The effect of varying CaO content and rehydration treatment on the composition, yield, and evolution of gaseous products from the pyrolysis of sewage sludge," *J. Anal. Appl. Pyrol.*, vol. 108, pp. 160 - 169, 2014.
- [128] W. Ding, X. Zhang, B. Zhao, W. Zhou, A. Xu, L. Chen, L. Sun, S. Yang, H. Guan, X. Xe, G. Chen, L. Zhy, G. Song, "TG-FTIR and thermodynamic analysis of the herb residue pyrolysis with in-situ CO₂ capture using CaO catalyst", *J. Anal. Appl. Pyrol.*,
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.07.005>.
- [129] F. Guo, Y. Dong, P. Fan, Z. Lv, S. Yang, L. Dong, Detailed kinetic study of phenol decomposition under isothermal conditions to understand tar catalytic cracking process, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, vol. 118, pp. 155 - 163, 2016.
- [130] L. Han, Q. Wang, Q. Ma, C. Yu, Z. Luo, K. Cen, "Influence of CaO additives on wheat-straw pyrolysis as determined by TG-FTIR analysis," *J. Anal. Appl. Pyrol.*, vol. 88, pp. 199 - 206, 2010.
- [131] A. Veses, M. Aznar, J.D. Martínez, J.M. López, M.V. Navarro, M.S. Callén, R. Murillp, T. García, "Catalytic pyrolysis of wood biomass in an auger reactor using calcium-based catalysts," *Bioresour. Technol.*, vol. 162, pp. 250-258, 2014.
- [132] X. Zhang, L. Sun, L. Chen, X. Xie, B. Zhao, H. Si, Comparison of catalytic upgrading of biomass fast pyrolysis vapors over CaO and Fe(III)/CaO catalysts, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, vol. 108, pp. 35-40, 2014.
- [133] C. Zhu, S. Maduskar, A. D. Paulsen, P. J. Dauenhauer, "Alkaline-Earth-Metal-catalyzed thin-film pyrolysis of cellulose," *ChemCatChem*, vol. 8, pp. 818 - 829, 2016.
- [134] P. A. Case, C. Truong, M. C. Wheeler, W. J. DeSisto, "Calcium – catalyzed pyrolysis of lignocellulosic biomass components," *Bioresour. Technol.*, vol. 192, pp. 247-252, 2015.
- [135] Y. Li, C. Zhang, M. Zhang, J. Zhang, "Deoxygenation of bio-oil during pyrolysis of biomass in the presence of CaO in a fluidized-bed reactor," *Energy Fuels*, vol. 24, pp. 5686 - 5695, 2010.
- [136] V. Anand, R. Gautam, R. Vinu, "Non-catalytic and catalytic fast pyrolysis of *Schizochytrium limacinum* microalga," *Fuel*, vol. 205, pp. 1 - 10, 2017.
- [137] L. Fan, P. Chen, Y. Zhang, S. Liu, Y. Liu, Y. Wang, L. Dai, R. Ruan, "Fast microwave-assisted catalytic co-pyrolysis of lignin and low-density polyethylene with HZSM-5 and MgO for improved bio-oil yield and quality," *Bioresour. Technol.*, vol. 225, pp. 199 - 205, 2017.

- [138] H. Shafaghat, P. S. Rezaei, D. Ro, J. Jae, B.-S. Kim, S. C. Jung, B. H. Sung, Y.-K. Park, "In-situ catalytic pyrolysis of lignin in a bench-scale fixed bed pyrolyzer," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 54, pp. 447 - 453, 2017.
- [139] E. Pütün, Catalytic pyrolysis of biomass: Effects of pyrolysis temperature, sweeping gas flow rate and MgO catalyst, *Energy*, vol. 35, pp. 2761 - 2766, 2010.
- [140] M. Auta, L. M. Ern, B. H. Hameed, Fixed-bed catalytic and non-catalytic empty fruit bunch biomass pyrolysis, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, vol. 107, pp. 67 - 72, 2014.
- [141] Z. Wang, F. Wang, J. Cao, J. Wang, Pyrolysis of pine wood in a slowly heating fixed-bed reactors: Potassium carbonate versus calcium hydroxide as a catalysts, *Fuel Process. Technol.*, vol. 91, pp. 942 – 950, 2010.
- [142] 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.
- [143] 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.
- [144] H. Gulab, K. Hussain, S. Malik, Z. Hussain, Z. Shah, "Catalytic co-pyrolysis of Eichhornia Crassipes biomass and polyethylene using waste Fe and CaCO₃ catalysts," *Int. J. Energy Res.*, vol. 40, pp. 940 - 951, 2016.
- [145] P. Lv, I. Chang, T. Wang, C. Wu, N. Tsubaki, "A kinetic study on biomass fast catalytic pyrolysis," *Energy and Fuels*, vol. 18, pp. 1865 - 1869, 2004.
- [146] G. Chen, X. Lv, Q. Li, N. Deng, L. Jiao, "Production of hydrogen-rich gas through pyrolysis of biomass in a two-stage reactor," *Proceedings of the ASME Turbo Expo 2004*, vol. 7, pp. 711 - 721, 2004.
- [147] S. Xin, Y. Zhang, Q. Xu, S. Zhang, Y. Yan, "The selection of catalysts and its deactivation-regeneration research in integration of hydrogen production from biomass," *Taiyangneng Xuebao/Acta Energetica Sinica*, vol. 32, pp. 1069 - 1074, 2011.
- [148] B. Hou, Z.-A. Lü, X.- H. Li, D.-K. Li, "Catalytic cracking of tar derived from biomass pyrolysis," *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, vol. 29, pp. 75, 2001.
- [149] T. R. Carlson, G.A. Tompsett, W.C. Conner, G.W. Huber, "Aromatic Production from Catalytic Fast Pyrolysis of Biomass – Derived Feedstocks," *Top Catal.*, vol. 52, pp. 241 - 252, 2009.
- [150] K. Wang, K. H. Kim, R.C. Brown, "Catalytic pyrolysis of individual components of lignocellulosic biomass," *Green Chem.*, vol. 16, pp. 727 – 735, 2014.

- [151] A. Zheng, Z. Zhao, S. Chang, Z. Huang, H. Wu, X. Wang, "Effect of crystal size of ZSM-5 on the aromatic yields and selectivity from catalytic fast pyrolysis of biomass," *J. Mol. Catal. A: Chem.*, vol. 382, pp. 23 - 30, 2014.
- [152] D. J. Mihalcik, C. A. Mullen, A. A. Boateng, "Screening acidic zeolites for catalytic fast pyrolysis of biomass and its componts," *J. Anal. Appl. Pyrol.*, vol. 92, pp. 224 - 232, 2011.
- [153] J-Y. Kim, J. H. Lee, J. Park, J. K. Kim, D. An, I. K. Song, J. W. Choi, "Catalytic pyrolysis of lignin over HZSM-5 catalysts: Effect of various parameters on the production of aromatic hydrocarbon," *J. Anal. Appl. Pyrol.*, vol. 114, pp. 273 – 280, 2015.
- [154] T. Ennaert, J. Van Aelst, J. Dijkmans, R. De Clercq, W. Schutyser, M. Dusselier, D. Verboekend, B. F. Sels, "Potential and challenges of zeolite chemistry in the catalytic conversion of biomass," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 45, pp. 584 – 611, 2016.
- [155] S. Wang, Y. Zhou, T. Liang, X. Guo, "Catalytic pyrolysis of mannose as a model compound of hemicellulose over zeolites," *Biomass and Bioenergy*, vol. 57, pp. 106 – 112, 2013.
- [156] Yu-T. Cheng, G. W. Huber, "Production of targeted aromatics by using Diels-Alder classes of reactions with furans and olefins over ZSM-5," *Green Chem.*, vol. 14, pp. 3114 - 3125, 2012.
- [157] Yu-T. Cheng, G. W. Huber, "Chemistry of Furan Conversion into Aromatics and Olefins over HZSM-5: A Model Biomass Conversion Reaction," *ACS Catal.*, vol. 1, pp. 611 – 628, 2011.
- [158] A. J. Foster, J. Jae, Yu-T. Cheng, G. W. Huber, R. F. Lobo, "Optimizing the aromatic yields and distribution from catalytic fast pyrolysis of biomass over ZSM-5," *Appl. Catal., A Gen.*, vol. 423, pp. 154-161, 2012.
- [159] H. Chen, X. Shi, F. Zhou, H. Ma, K. Qiao, X. Lu, J. Fu, H. Huana, "Catalytic fast pyrolysis of cellulose to aromatics over hierarchical nanocrystalline ZSM-5 zeolites prepared using sucrose as a template", *Catal. Commun.*, vol. 110, pp. 102 – 105, 2018.
- [160] X. Zhu, L. L. Lobban, R. G. Mallinson, D. E. Resasco, "Tailoring the mesopore structure of HZSM-5 to control product distribution in the conversion of propanal," *J. Catal.*, vol. 271, pp. 88 – 98, 2010.
- [161] H. Zhang, R. Xiao, H. Huang, G. Xiao, "Comparison of non-catalytic and catalytic fast pyrolysis of corncob in a fluidized bed reactor," *Bioresour. Technol.*, vol. 100, pp. 1428 – 1434, 2009.
- [162] A. Aho, N. Kumar, K. Eränen, T. Salmi, M. Hupa, D. Y. Murzin, "Catalytic pyrolysis of woody biomass in a fluidized bed reactor: Influence of zeolite structure," *Fuel*, vol'. 87, pp. 2493 – 2501, 2008.

- [163] Z. Du, X. Ma, Y. Li, P. Chen, Y. Liu, X. Lin, H. Lei, R. Ruan, "Production of aromatic hydrocarbons by catalytic pyrolysis of microalgae with zeolites: Catalyst screening in a pyroprobe," *Bioresour. Technol.*, vol. 139, 397 – 401, 2013.
- [164] K. Soongprasit, V. Sricharoenchaikul, D. Atong, "Catalytic fast pyrolysis of *Millettia* (*Pongamia*) pinnata waste using zeolite Y," *J. Anal. Appl. Pyrol.*, vol. 124, pp. 696 – 703, 2017.
- [165] S. Thangalazhy-Gopakumar, S. Adhikari, S. A. Chattanathan, R.B. Gupta, "Catalytic pyrolysis of green algae for hydrocarbon production using H⁺ZSM-5 catalyst," *Bioresour. Technol.*, vol. 118, pp. 150 – 157, 2012.
- [166] A. Campanella, M. P. Harold, "Fast pyrolysis of microalgae in a falling solid reactor: Effects of process variables and zeolite catalysts," *Biomass and Bioenergy*, vol. 46, pp. 218 – 232, 2012.
- [167] K. Wang, R. C. Brown, "Catalytic pyrolysis of microalgae for production of aromatics and ammonia," *Green Chem.*, vol. 15, pp. 675 – 681, 2013.
- [168] A. Veses, B. Puértolas, M. S. Callén, T. García, "Catalytic upgrading of biomass derived pyrolysis vapors over metal-loaded ZSM-5 zeolites: Effect of different metal cations on the bio-oil final properties," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 209, pp. 189 – 196, 2015.
- [169] M. Behrens, J. S. Cross, H. Akasaka, N. Ohtake, "A study of guaiacol, cellulose, and Hinoki wood pyrolysis with silica, ZrO₂&TiO₂ and ZSM-5 catalysts," *J. Anal. Appl. Pyrol.*, vol. 125, pp. 178 – 184, 2017.
- [170] B. Zhang, Z.- P. Zhong, X. B. Wang, K. Ding, Z - W. Song, "Catalytic upgrading of fast pyrolysis biomass vapors over fresh, spent and regenerated ZSM-5 zeolites," *Fuel Process. Technol.*, vol. 138, pp. 430 – 434, 2015.
- [171] W. B. Widayatno, G. Guan, J. Rizkiana, X. Du, X. Hao, Z. Zhang, A. Abudula, "Selective catalytic conversion of bio-oil over high-silica zeolites," *Bioresour. Technol.*, vol. 179, pp. 518-523, 2015.
- [172] J. Jae, G. A. Tompsett, A. J. Foster, K. D. Hammond, S. M. Auerbach, R. F. Lobo, G. W. Huber, "Investigation into the shape selectivity of zeolite catalysts for biomass conversion," *Journal of Catalysis*, vol. 279, pp. 257-268, 2011.
- [173] H. Zhang, J. Zheng, R. Xiao, "Catalytic Pyrolysis of Willow Wood with Me/ZSM-5 (Me = Mg, K, Fe, Ga, Ni) to Produce Aromatics and Olefins," *BioResources*, vol. 8, pp. 5612-5621, 2013.
- [174] L. Sun, X. Zhang, L. Chen, B. Zhao, S. Yang, X. Xie, "Comparison of catalytic fast pyrolysis of biomass to aromatic hydrocarbons over ZSM-5 and Fe/ZSM-5 catalysts," *J. Anal. Appl. Pyrol.*, vol. 121, pp. 342 – 346, 2016.

- [175] J. Adam, E. Antonakou, A. Lappas, M. Stöcker, M. H. Nilsen, A. Bouzga, J. E. Hustad, G. Øye, "In situ catalytic upgrading of biomass derived fast pyrolysis vapours in a fixed bed reactor using mesoporous materials," *Microporous Mesoporous mater.*, vol. 96, pp. 93 – 101, 2006.
- [176] E. Antonakou, A. Lappas, M. H. Nilsen, A. Bouzga, M. Stöcker, "Evaluation of various of Al-MCM-41 materials as catalysts in biomass pyrolysis for the production of bio-fuels and chemicals," *Fuel*, vol. 85, pp. 2202 – 2212, 2006.
- [177] J. Adam, M. Blazsó, E. Mészáros, M. Stöcker, M. H. Nilsen, A. Bouzga, J. E. Hustad, M. Grønli, G. Øye, "Pyrolysis of biomass in the presence of Al-MCM-41type catalysts," *Fuel*, vol. 84, pp. 1494 – 1502, 2005.
- [178] E. F. Iliopoulou, E. V. Antonakou, S. A. Karakoulia, I. A. Vasalos, A. A. Lappas, K. S. Triantafyllidis, "Catalytic conversion of biomass pyrolysis products by mesoporous materials: Effect of steam stability and acidity of Al-MCM-41 catalysts," *Chemical Engineering Journal*, vol. 134, pp. 51 - 57, 2007.
- [179] M. A. Jackson, D. L. Compton, A. A. Boateng, "Screening heterogeneous catalysts for the pyrolysis of lignin," *J. Anal. Appl. Pyrol.*, vol. 85, pp. 226-230, 2009.
- [180] R. Martin, S. L. Buchwald, "Palladium-Catalyzed Suzuki-Miyaura Cross-coupling Reactions Employing Dialkylbiaryl Phosphine Ligands," *Acc. Chem. Res.*, vol. 41, pp. 1461 – 1473, 2008.
- [181] J. - H. Li, Y. Liang, D. - P. Wang, W. - J. Liu, Y.- X. Xie, D. - L. Yin, "Efficient Stille cross-coupling reaction catalyzed by the Pd(OAc)₂/Dabco catalytic system," *J. Org. Chem.*, vol. 70, pp. 2832-2834, 2005.
- [182] A. L. Krasovskiy, S. Haley, K. Voigtritter, B. H. Lipshutz, "Stereoretentive Pd-catalyzed Kumada-Corriu coupling of alkenyl halides at room temperature," *Org. Lett.*, vol. 16, pp. 4066 – 4069, 2014.
- [183] Z. D. Miller, J. Montgomery, "Regioselective allene hydroarylation via one-pot allene hydrosilylation/Pd –catalyzed cross coupling," *Org. Lett.*, vol. 16, pp. 5486-5489, 2014.
- [184] B. P. Fors, S. L. Buchwald, "A multiligand based Pd catalyst for C-N cross-coupling reactions," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, pp. 15914-15917, 2010.
- [185] A. Deb, S. Bag, R. Kancharla, D. Maiti, "Palladium-catalyzed Aryl C-H olefination with unactivated aliphatic alkenes," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, pp. 13602-13605, 2014.
- [186] Y. Chen, J. P. Romaine, T. R. Newhouse, "Palladium-catalyzed α,β -dehydrogenation of esters and nitriles," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, pp. 5875-5878, 2015.
- [187] N. E. Hoffman, A. T. Kanakannatt, R.F. Schneider, "Palladium-catalyzed decarbonylation of trans- α -substituted cinnamaldehydes," *J. Org. Chem.*, vol. 27, pp. 2687-2689, 1962.

- [188] F. Bilodeau, M. - C. Brochu, N. Guimond, K.H. Thesen, P. Forgione, "Palladium-catalyzed decarboxylative cross-coupling reaction between heteroaromatic carboxylic acids and aryl halides," *J. Org. Chem.*, vol. 75, pp. 1550 – 1560, 2010.
- [189] M. Snáre, I. Kubičková, P. Mäki-Arvela, K. Eränen, D.Yu. Murzin, "Heterogeneous Catalytic Deoxygenation of Stearic Acid for Production of Biodiesel," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, pp. 5708-5715, 2006.
- [190] P. Mäki-Arvela, I. Kubickova, M. Snáre, K. Eränen, D. Yu. Murzin, "Catalytic Deoxygenation of fatty acid and their derivatives," *Energy & Fuels*, vol. 21, pp. 30 - 40, 2007.
- [191] P. Mäki-Arvela, M. Snáre, K. Eränen, J. Myllyoja, D. Y. Murzin, "Continuous decarboxylation of lauric acid over Pd/C catalyst," *Fuel*, vol. 87, pp. 3543-3549, 2008.
- [192] M. V. Dominguez-Barroso, C. Herrera, M. A. Larrubia, L. I. Alemany, "Diesel oil-like hydrocarbon production from vegetable oil in a single process over Pt-Ni/Al₂O₃ and Pd/C combined," *Fuel Process. Technol.*, vol. 148, pp. 110 – 116, 2016.
- [193] H. Chen, K. Chen, J. Fu, X. Lu, H. Huang, P. Ouyang, "Water-mediated promotion of the catalytic conversion of oleic acid to produce an alternative fuel using Pt/C without a H₂ source," *Catalysis Communications*, vol. 98, pp. 26 – 29, 2017.
- [194] L. Yue, J. Wu, Y. Gong, W. Fang, "Thermodynamic properties and pyrolysis performances of hydrocarbon-fuel-based nanofluids containing palladium nanoparticles," *J. Anal. Appl. Pyrol.*, vol. 120, pp. 347 - 355, 2016.
- [195] C. A. Fisk, T. Morgan, Y. Ji, M. Crocker, C. Crofcheck, S.A. Lewis, "Bio-oil upgrading over platinum catalysts using in situ generated hydrogen," *Appl. Catal. A-Gen.*, vol. 358, pp. 150 – 156, 2009.
- [196] M. S. Metter, A. D. Paulsen, D. G. Vlachos, P. J. Dauenhauer, "Tuning cellulose pyrolysis chemistry: selective decarbonylation via catalyst-impregnated pyrolysis," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 4, pp. 3822 – 3825, 2014.
- [197] Y. - B. Huang, Z. Yang, M. - Y. Chen, J. - J. Dai, Q. - X. Guo, Y. Fu, "Heterogeneous palladium catalysts for decarbonylation of biomass – derived molecules under mild conditions," *Chemsuschem.*, vol. 6, pp. 1348-1351, 2013.
- [198] X-N. Ye, Q. Lu, W-T. Li, P. Gao, B. Hu, Z-B. Zhang, C-Q. Dong, "Selective production of nicotine from catalytic fast pyrolysis of tobacco biomass with Pd/C catalyst," *J. Anal. Appl. Pyrol.*, vol. 117, pp. 88 – 93, 2016.
- [199] T. Ohra-Aho, J. Linnekoski, "Catalytic pyrolysis of lignin by using analytical pyrolysis-GC-MS," *J. Anal. Appl. Pyrol.*, vol. 113, pp. 186 - 192, 2015.

- [200] R. Kaewpengkrow, D. Atong, V. Sricharenchaikue, "Selective catalytic fast pyrolysis of *Jatropha curcas* residue with metal oxide impregnated activated carbon for upgrading bio-oil," *International Journal of hydrogen energy*, vol. 42, pp. 18397 - 18409, 2017.
- [201] A. Sinağ, T. Yumak, V. Balci, A. Kruse, "Catalytic hydrothermal conversion of cellulose over SnO₂ un ZnO nanoparticle catalysts," *J. of Supercritical Fluids*, vol. 56, pp. 179 - 185, 2011.
- [202] T. Mahmood, S.T. Hussain,. "Nanobiotechnology for the production of biofuels from spent tea." *Afr. J. Biotech.*, vol'. 9, pp. 858 - 868, 2010.
- [203] S. Zakaria, T. K. Liew, C. H. Chia, F. L. Pua, F. S. Pin, R. Roslan, U. A. Amran, A. Potthast, T. Rosenam, F. Liebner, "Characterization of Fe₂O₃/FeOOH Catalyzed Solvolytic Liquefaction of Oil Palm Empty Fruit Bunch (EFB) Products," *J. Bioremed Biodeg* S4:001, 2013.
- [204] M. Akia, F. Yazdani, E. Motace, D. Han, H. Arandiyani, "A review on conversion of biomass to biofuel by nanocatalysts," *Biofuel Research Journal*, vol. 1, pp. 16 - 25, 2014.
- [205] J. Li, R. Yan, B. Xiao, D. - T. Liang, D. - H. Lee, "Preparation of nano-NiO particles and evaluation of their catalytic activity in pyrolyzing biomass components," *Energy & Fuel*, vol. 22, pp. 16 - 23, 2008.
- [206] J. Chen, C. Lin, S. - H. Wu, "Catalytic fast pyrolysis of Alcell lignin with Nano-NiO," *BioResources*, vol. 11, pp. 663 - 673, 2016.
- [207] 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.
- [208] Q. Lu, Z. - F. Zhang, C. - Q. Dong, X. - F. Zhu, "Catalytic Upgrading of biomass fast pyrolysis vapors with nano metal oxides: An analytical Py-GC/MS study," *Energies*, vol'. 3, pp. 1805 - 1820, 2010.
- [209] N. N. Nassar, A. Hassan, P. Pereira-Almao, "Thermogravimetric studied on catalytic effect of metal oxide nanoparticles on asphaltene pyrolysis under inert condition," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 110, pp. 1327 - 1332, 2012.
- [210] D. Fabbri, C. Torri, I. Mancini, "Pyrolysis of cellulose catalysed by nanopowder metal oxides: Production and characterisation of a chiral hydroxylactone and its role as building block," *Green Chem.*, vol. 9, pp. 1374-1379, 2007.
- [211] Y. O. Donar, A. Sinağ, "Catalytic effect of tin oxide nanoparticles on cellulose pyrolysis," *J. Anal. Appl. Pyrol.*, vol. 119, pp. 69 – 74, 2016.
- [212] X. Chen, H. Yang, Y. Chen, W. Chen, T. Lei, W. Zhang, H. Chen, "Catalytic fast pyrolysis of biomass to producē furfural using heterogeneous catalysts," *J. Anal. Appl. Pyrol.*, vol. 127, pp. 292 – 298, 2017.

- [213] G. Chang, P. Miao, X. Yan, G. Wang, Q. Guo, "Phenol preparation from catalytic pyrolysis of palm kernel shell at low temperatures," *Bioresour. Technol.*, vol. 253, pp. 214 - 219, 2018.
- [214] N. Abdullah, H. Gerhauser, "Bio – oil derived from empty fruit bunches," *Fuel*, vol. 87, pp. 2606 – 2613, 2008.
- [215] 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.
- [216] T. Hosoya, H. Kawamoto, S. Saka, "Role of methoxyl group in char formation from lignin-related compounds," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 84, pp. 79 – 83, 2009.
- [217] 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.
- [218] 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.
- [219] 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.
- [220] F. H. Isikgor, C. R. Becer, "Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers", *Polym. Chem.*, vol. 6, pp. 4497-4559, 2015.
- [221] 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.
- [222] 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.
- [223] 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.
- [224] 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.
- [225] Y. Liu, Z. Li, L. Xu, N. Cai, "Effect of sorbent type on the sorption enhanced water gas shift process in a fluidized bed reactor", *Industrial & Engineering chemistry research*, vol. 51, pp. 11989 – 11997, 2012.
- [226] B. Li, L. Wei, H. Yang, X. Wang, H. Chen, "The enhancing mechanism of calcium oxide on water-gas shift reaction for hydrogen production", *Energy*, vol. 68, pp. 248-254, 2014.

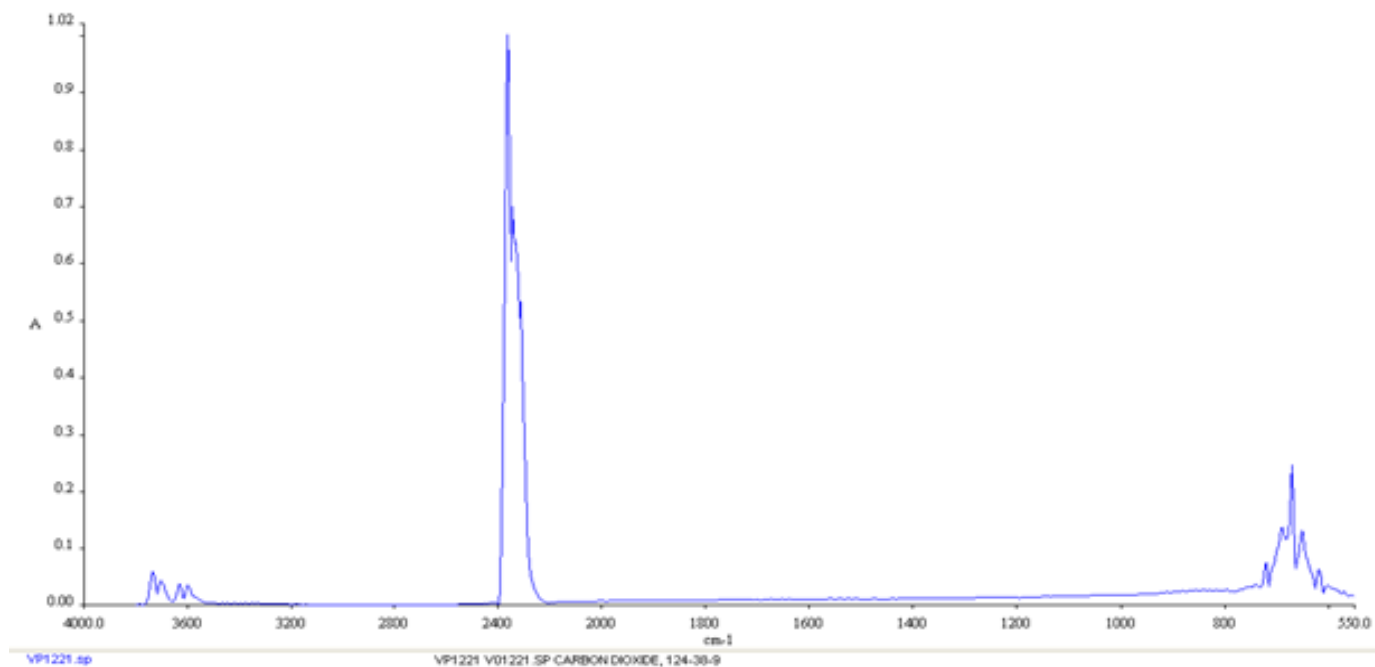
- [227] L. Zhang, B. Zhang, Z. Yang, Y. Yan, ‘‘Pyrolysis behaviour of biomass with different Ca-based additives’’, *RSC Advance*, vol. 4, pp. 39145-39155, 2014.
- [228] A. J. Casoni, M. L. Nievas, E. L. Moyano, A. Diez, M. Dennehy, M. A. Volpe, ‘‘Catalytic pyrolysis of cellulose using MCM-41 type catalysts’’, *Applied Catalysis A: General*, vol. 514, pp. 235 – 240, 2016.
- [229] A. Aho, M. K  ldstr  m, P. Fardim, N. Kumar, K. Er  nen, T. Salmi, B. Holmb  n, M. Hupa, D. Yu. Murzin, ‘‘Catalytic deoxygenation of cellulose pyrolysis vapours over mesoporous material’’, *Cell. Chem. Technol.*, vol. 44, pp. 89-96, 2010.
- [230] A. I. Inegbenebor, R.C. Moroli, O. M. Ogunwole, ‘‘Zeolite catalyzed aldol condensation reactions’’, *Int J Appl Sci Biotechnol.*, vol. 3, pp. 1-8, 2015.
- [231] K. A. Tarach, J. Tekla, W. Makowski, U. Filek, K. Mlekodag, V. Girman, M. Choi, K. G  ra-Marker, ‘‘Catalytic dehydration of ethanol over hierarchical ZSM-5 zeolites: studies of their acidity and porosity properties’’, *Catal. Sci. Technol.*, vol. 6, pp. 3568-3584, 2016.
- [232] T. Salavati – Ford, S. Caratzoulas, R. F. Lobo, D. J. Doren, ‘‘Catalysis of the Diels-Alder Reaction of Furan and Methyl Acrylate in Lewis Acidic Zeolites’’, *ACS Catal.*, vol. 7, pp. 2240 – 2246, 2017.
- [233] A. E. Settle, L. Berstis, N. A. Rorrer, Y. Roman-Leshk  v, G. T. Beckham, R. M. Richards, D. R. Vardon, ‘‘Heterogeneous Diels-Alder catalysts for biomass – derived aromatic compounds’’, *Green Chem.*, vol. 19, pp. 3431 – 3680, 2017.
- [234] T. Haishi, K. Kasai, M. Iwamoto, Fast and Quantitative Dehydration of Lower Alcohols to Corresponding Olefins on Mesoporous Silica Catalyst, *Chem. Lett*, vol. 40, pp. 614-616, 2011.
- [235] Z. Huang, Z. Den, F. He, D. Chen, G. Wei, K. Zhao, A. Zheng, Z. Zhao, H. Li, ‘‘Reactivity investigation on chemical looping gasification of biomass char using nickel ferrite oxygen carrier’’, *International Journal of Hydrogen energy*, vol. 42, pp. 14458 – 14470, 2017.
- [236] T. Zhang, W. Wang, ‘‘Catalytic pyrolysis of rice husk for syngas production over Fe-based catalyst in a fixed – bed reactor’’, *Energy Sources*, vol. 38, pp. 2190 – 2196, 2016.
- [237] E. R. Monazam, R. W. Breanlt, R. Siriwardane, ‘‘Kinetics of magnetite (Fe₃O₄) oxidation to hematite (Fe₂O₃) in air for chemical looping combustion’’, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 2014, pp. 13320 – 13328, 2014.
- [238] D. Wang, D. Li, D. Lv, Y. Liu, ‘‘Reduction of the variety of phenolic compounds in bio-oil via the catalytic pyrolysis of pine sawdust’’, *BioResources*, vol 9, pp. 4014-4021, 2014.
- [239] Y. Wang, R. Zhao, C. Zhang, G. Li, J. Zhang, F. Li, The Investigation of Reducing PAHs Emission from Coal Pyrolysis by Gaseous Catalytic Cracking, *The Scientific World Journal*, vol. 2014, pp. 6, 2014.

- [240] I. Shimada, K. Takizawa, H. Fukunaga, N. Takahashi, T. Takatsuka, "Catalytic cracking of polycyclic aromatic hydrocarbons with hydrogen transfer reaction", *Fuel*, vol. 161, pp. 207-214, 2015.
- [241] Y. Wang, J. Wang, "Multifaceted effects of HZSM-5 (Proton – exchanged Zeolite Socony Mobil – 5) on catalytic cracking of pinewood pyrolysis vapor in a two-stage fixed bed reactor", *Bioresour. Technol.*, vol. 214, pp. 700-710, 2016.
- [242] A. Aqsha, M. M. Tijani, B. Moghtaderi, N. Mahinpey, "Catalytic pyrolysis of straw biomasses (wheat, flax, oat and barley) and the comparison of their product yields" *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 125, pp. 201 – 208, 2017.
- [243] A. K. Hossain, P.A. Davies, "Pyrolysis liquids and gases as alternative fuels in internal combustion engines – A review", *Renew. Sust. Energ. Rev.*, vol. 21, pp. 165 – 189, 2013.
- [244] R. A. Moghadam, S. Yusup, W. Azlina, W. Azlina, S. Nehzati, A. Tavasoli, "Investigation on syngas production via biomass conversion through the intergration of pyrolysis and air – steam gasification processes", *Energy Convers. Manag.*, vol. 87, pp. 670 – 675, 2014.
- [245] R. Matiseks, F. M. Šnēpels, G. Šteinere, *Pārtikas analītiskā ķīmija (Tulkojums latviešu valodā, Tulkoja I. Jākobsone, M. Jākobsons)*, Rīga: Latvijas Universitāte, 1998 – 456. lpp, ISBN 9984-516-43-1.
- [246] R. C. Sun, J. Tomkinson, "Characterization of hemicellulose obtained by classical and ultrasonically assisted extractions from wheat straw", *Carbohydr. Polym.*, vol. 50, pp. 263 – 271, 2002.
- [247] G. J. Kulić, V. B. Radojičić, "Analysis of cellulose content in stalks and leaves of large leaf tobacco", *J. Agric. Sci.*, vol. 56, pp. 207 – 215, 2011.
- [249] D. I. Nicholson, A. T. Leavitt, R. C. Francis, "A Three-Stage Klason Method For More Accurate Determinations Of Hardwood Lignin Content", *Cellulose Chem. Technol.*, vol. 48, pp. 53 – 59, 2014.
- [249] J. Rak, P. Skurski, M. Gutowski, J. Błażejowski, "Thermodynamics of the thermal decomposition of calcium oxalate monohydrate examined theoretically", *Journal of Thermal Analysis*, vol. 43, pp. 239 – 246, 1995.

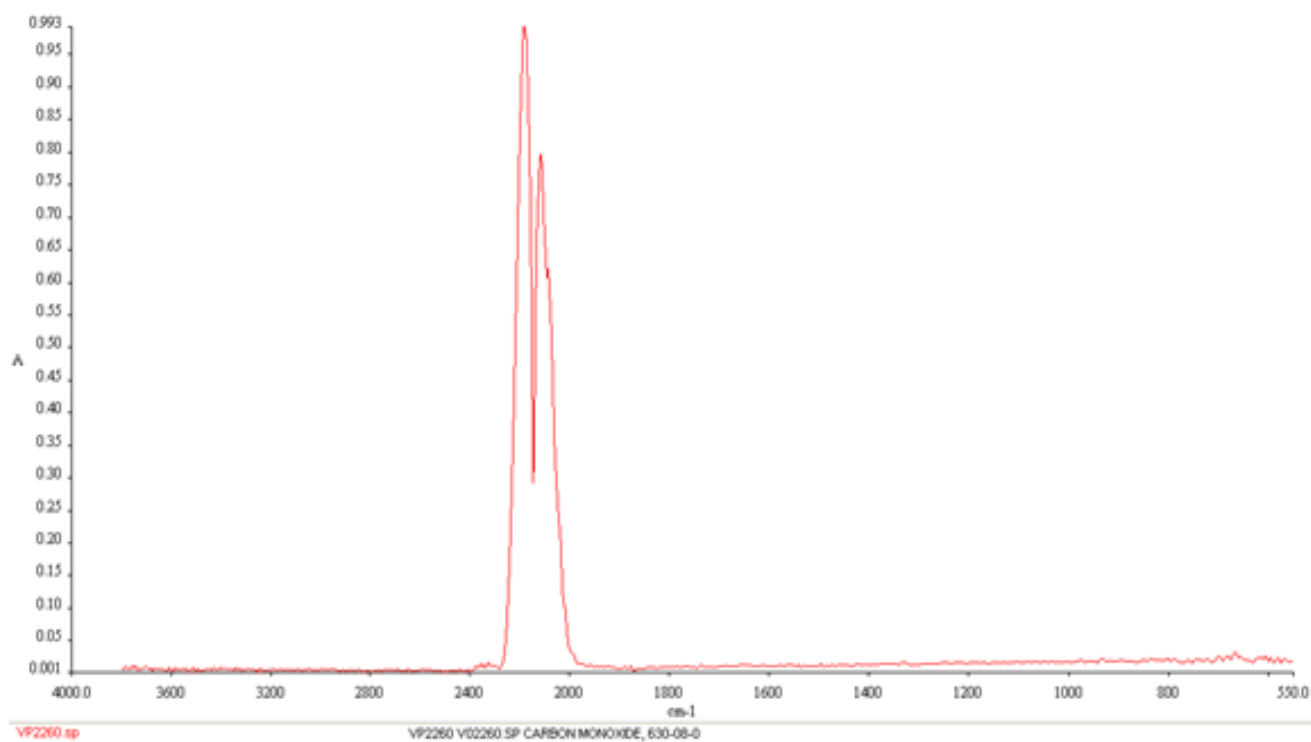
PIELIKUMI

1. Pielikums

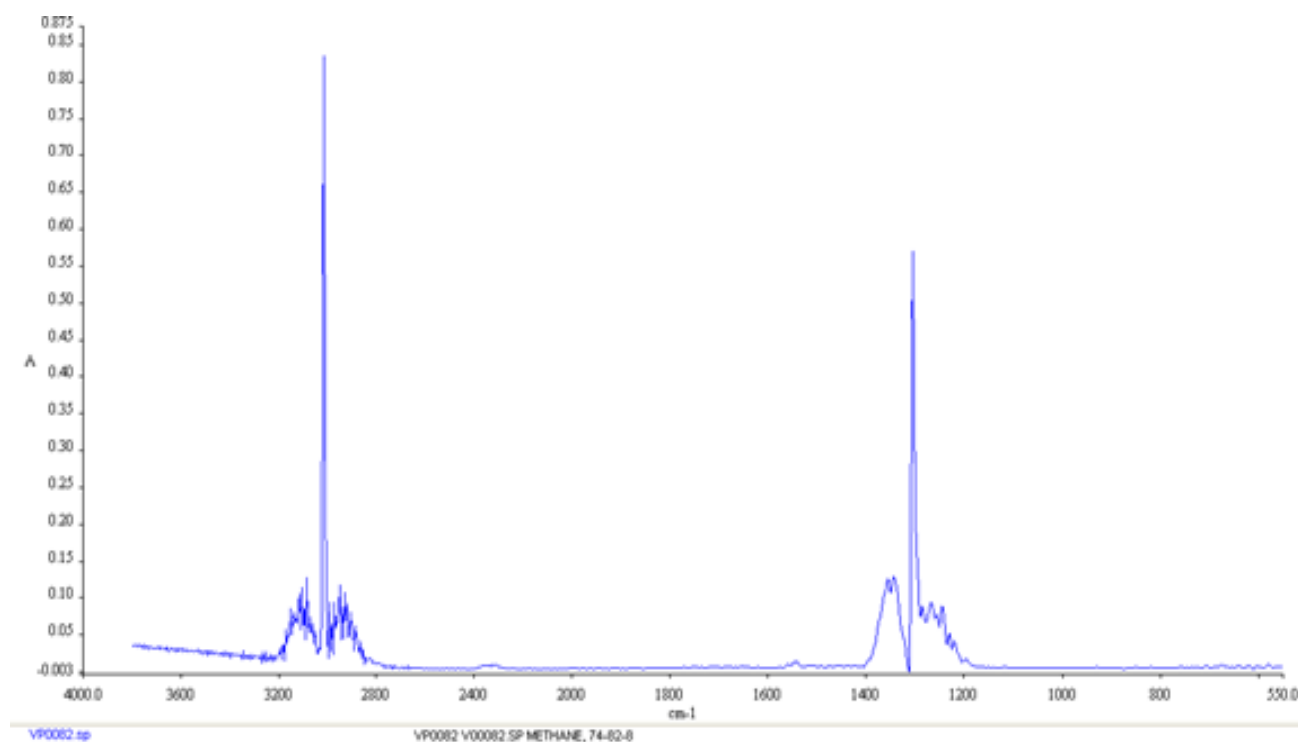
Oglekļa dioksīda FTIR references spektrs



Oglekļa monoksīda FTIR references spektrs



Metāna FTIR references spektrs



Amonjaka FTIR references spektrs

