



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

**Saulėgražų sėklų lukštų biomasės katalizinės konversijos
tyrimas TG-FTIR ir TG-GC/MS metodais skirtingo
inertiškumo dujų aplinkoje**

Baigiamasis magistro projektas

Ieva Kiminaitė

Projekto autorė

Doc. dr. Ilona Jonuškienė

Vadovė

Kaunas, 2022



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

**Saulėgražų sėklų lukštų biomasės katalizinės konversijos
tyrimas TG-FTIR ir TG-GC/MS metodais skirtingo
inertiškumo dujų aplinkoje**

Baigiamasis magistro projektas

Pramoninė biotechnologija (6211FX010)

Ieva Kiminaitė

Projekto autorė

Doc. dr. Ilona Jonuškienė

Vadovė

Doc. dr. Kostas Radzevičius

Recenzentas

J. m. d. Justas Eimontas

Konsultantas

Kaunas, 2022



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Ieva Kiminaitė

**Saulėgražų sėklų lukštų biomasės katalizinės konversijos
tyrimas TG-FTIR ir TG-GC/MS metodais skirtingo
inertiškumo dujų aplinkoje**

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad:

1. baigiamąjį projektą parengiau savarankiškai ir sąžiningai, nepažeisdama(s) kitų asmenų autoriaus ar kitų teisių, laikydamasi(s) Lietuvos Respublikos autorių teisių ir gretutinių teisių įstatymo nuostatų, Kauno technologijos universiteto (toliau – Universitetas) intelektinės nuosavybės valdymo ir perdavimo nuostatų bei Universiteto akademinės etikos kodekse nustatytų etikos reikalavimų;
2. baigiamajame projekte visi pateikti duomenys ir tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti teisėtai, nei viena šio projekto dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar elektroninių šaltinių, visos baigiamojo projekto tekste pateiktos citatos ir nuorodos yra nurodytos literatūros sąrašė;
3. įstatymų nenumatytų piniginių sumų už baigiamąjį projektą ar jo dalis niekam nesu mokėjęs (-usi);
4. suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo ar kitų asmenų teisių pažeidimo faktui, man bus taikomos akademinės nuobaudos pagal Universitete galiojančią tvarką ir būsiu pašalinta(s) iš Universiteto, o baigiamasis projektas gali būti pateiktas Akademinės etikos ir procedūrų kontrolieriaus tarnybai nagrinėjant galimą akademinės etikos pažeidimą.

Ieva Kiminaitė

Patvirtinta elektroniniu būdu

Kiminaitė, Ieva. Saulėgražų sėklų lukštų biomasės katalizinės konversijos tyrimas TG-FTIR ir TG-GC/MS metodais skirtingo inertiškumo dujų aplinkoje. Magistro baigiamasis projektas / vadovė doc. dr. Ilona Jonuškienė; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų kryptių grupė): Biotechnologijos, Technologijų mokslai.

Reikšminiai žodžiai: saulėgražų sėklų lukštai; biomasė; pirolizė; biodervos; ZSM-5 katalizatorius.

Kaunas, 2022. 61 p.

Santrauka

Gausus iškastinio kuro vartojimas didina globalias problemas, kaip klimato atšilimas, aplinkos tarša, o taip pat dėl spartaus šio kuro išteklių sekimo yra keliama energetikos krizės grėsmė. Dėl šių priežasčių yra stengiamasi padidinti atsinaujinančių energijos šaltinių suvartojimo mastus. Lignoceliuliozinė biomasė, kuri yra vienas iš atsinaujinančių energijos šaltinių pavyzdžių, gali būti naudojama kaip žaliava termocheminei konversijai atlikti ir gauti aukštesnės energinės vertės skystąjį, dujinį ar kietąjį biokurą. Termocheminės konversijos tyrimams atlikti pasirinkta saulėgražų sėklų lukštų biomasė, yra dideliais kiekiais maisto pramonėje susikaupianti atlieka, kurią galima valorizuoti pirolizės proceso metu ir gauti skystąsias biodervas, turinčias potencialą būti panaudojamos kaip skystieji biodegalai. Kadangi biodervų sudėtis pasižymi aukšta deguonies dalimi, yra būtina atlikti papildomą jų apdorojimą. Ankstesni tyrimai parodė, kad biodervų apdorojimo procesas gali būti atliekamas pasitelkiant katalizatorius, kaip ZSM-5, tačiau katalizatoriaus koncentracijos įtaka biodervų sudėčiai buvo tirta mažai. Dėl to, šio tyrimo metu buvo ištirti skirtingi saulėgražų sėklų lukštų ir ZSM-5 katalizatoriaus masės santykiai: (1:0, 1:1, 1:2, 1:5 ir 1:10) bei jų įtaką lakiųjų pirolizės junginių, biodervų šaltinio, sudėčiai. Tyrimo metu buvo nustatyta, kad katalizatoriaus proporcija bandinyje turi reikšmingą įtaką lakiųjų produktų sudėčiai ir didinant ją, konversijos metu susidaro mažiau deguonies turinčių junginių bei didesnė dalis aromatinių angliavandenilių, kurie leistų padidinti gaminamų biodervų energinę vertę.

Kiminaitė, Ieva. TG-FTIR and TG-GC/MS investigation of sunflower seed shells biomass catalytic conversion in the environment of different inertness. Master's Final Degree Project / supervisor asoc. prof. Ilona Jonuškienė; Faculty of chemical technology, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): Biotechnology, Technological Sciences.

Keywords: sunflower seed shells; biomass; pyrolysis; bio-oil; ZSM-5 catalyst.

Kaunas, 2022. 61 p.

Summary

The high consumption of fossil fuels exacerbates such global problems as greenhouse effect, environmental pollution, as well as the rapid depletion of these fuels raises the risk of energy crisis. Therefore, efforts are being made to increase the consumption of renewable energy sources. Lignocellulosic biomass, one of renewable energy sources, can be used as a feedstock for thermochemical conversion to produce higher energy value liquid, gaseous or solid biofuels. The biomass of sunflower seed shells selected for thermochemical conversion studies is a waste that accumulates in large quantities in the food industry and can be valorized during the pyrolysis process to obtain liquid bio-oil with the potential to be used as liquid biofuels. Due to the high oxygen content of bio-oil, it is necessary to perform an upgradation step. Previous studies have shown that the upgrading of bio-oil can be carried out using catalysts such as ZSM-5, but the influence of catalyst concentration on the composition of bio-oils has been studied to a smaller extent. Therefore, this study has focused on the investigation of different weight ratios of sunflower seed shells and ZSM-5 catalyst (1:0, 1:1, 1:2, 1:5 and 1:10) influence on the composition of volatile pyrolysis compounds. The study has revealed that the proportion of catalyst in the sample has a significant impact on the composition of volatile products and by increasing ZSM-5 concentration, less oxygen-containing compounds and a higher proportion of aromatic hydrocarbons are formed during the conversion, which would increase the energy value of produced bio-oil.

Turinys

Santrumpų ir terminų sąrašas	8
Įvadas.....	9
1. Literatūros apžvalga	10
1.1. Augalinė biomasė ir jos sudėties ypatumai	10
1.1.1. Celiuliozė.....	10
1.1.2. Hemiceliuliozė.....	11
1.1.3. Ligninas	12
1.1.4. Ekstrakcinės medžiagos.....	12
1.2. Saulėgražų sėklų lukštų biomasė kaip tiriamasis objektas	13
1.3. Biomasės konversija	14
1.3.1. Pirolizė.....	14
1.3.2. Katalizinė pirolizė	18
1.4. Projekto temos ir uždavinių pagrindimas	21
2. Medžiagos ir tyrimų metodai	22
2.1. Tyrimams naudota žaliava ir katalizatorius.....	22
2.2. Tiesioginė žaliavos analizė.....	22
2.2.1. Drėgmės kiekio nustatymas.....	23
2.2.2. Lakiųjų medžiagų kiekio nustatymas	23
2.2.3. Pelenų ir fiksuotos anglies kiekio nustatymas.....	24
2.3. Pirminė žaliavos analizė	24
2.4. Termogravimetrinė analizė (TGA).....	26
2.4.1. Tiriamosios žaliavos paruošimas ir taikyta temperatūrinė programa.....	26
2.4.2. Biomasės konversija inertinėje N ₂ dujų aplinkoje.....	28
2.4.3. Biomasės konversija dalinai reaktingoje aplinkoje su CO ₂ dujomis	29
2.5. Terminės konversijos metu susidariusių lakiųjų produktų analizė.....	29
2.5.1. Termogravimetrijos – Furje transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopijos analizė	29
2.5.2. Termogravimetrijos – dujų chromatografijos apjungtos su masių spektrometru analizė.....	31
3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas.....	33
3.1. Žaliavos charakterizavimas tiesioginės ir pirminės analizės metu.....	33
3.2. Termogravimetrinė analizė kombinuota su diferencine termine analize	34
3.2.1. Žaliavos terminis charakterizavimas	34
3.2.2. Bandinių su skirtingu žaliavos ir ZSM-5 santykiu TGA tyrimas.....	38
3.3. Lakiųjų produktų analizė FTIR spektroskopijos metodu	39
3.3.1. Žaliavos pirolizės lakiųjų produktų analizė.....	39
3.3.2. Žaliavos konversijos dalinai reaktingoje aplinkoje metu gautų lakiųjų produktų analizė	41
3.4. Lakiųjų produktų sudėties analizė, taikant dujų chromatografiją.....	42
3.4.1. Žaliavos pirolizės lakiųjų produktų analizė.....	42
3.4.2. Žaliavos konversijos dalinai reaktingoje aplinkoje metu gautų lakiųjų produktų analizė	44
4. Rekomendacijų dalis	47
Išvados	49
Literatūros sąrašas	50
Priedai.....	58

1 priedas. TG-GC/MS analizės metu nustatyti saulėgrąžų sėklų lukštų lakieji produktai ir jų procentinės dalys, gautos konversijos N ₂ dujų aplinkoje metu, panaudojant skirtingus biomasės ir ZSM-5 katalizatoriaus masės santykius (1:0, 1:1, 1:2, 1:5 ir 1:10).....	58
2 priedas. TG-GC/MS analizės metu nustatyti saulėgrąžų sėklų lukštų lakieji produktai ir jų procentinės dalys, gautos konversijos aplinkoje su CO ₂ dujomis metu, panaudojant skirtingus biomasės ir ZSM-5 katalizatoriaus masės santykius (1:0, 1:1, 1:2, 1:5 ir 1:10).	60

Santrumpų ir terminų sąrašas

Santrumpos:

SSL – saulėgrąžų sėklų lukštai;

ZSM-5 – ceolitas *Socony Mobil-5*;

TGA – termogravimetrinė analizė;

DTG – diferencinė termogravimetrinė analizė;

DTA – diferencinė terminė analizė;

TG-GC/MS – termogravimetrinė analizė kombinuota su dujų chromatografija ir masių spektrometrija;

TG-FTIR – termogravimetrinė analizė kombinuota su Furje transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopija;

HHV – aukšutinio šilumingumo vertė;

RT – junginio sulaikymo chromatografinėje kolonėlėje trukmė.

Terminai:

Lignoceliuliozinė biomasa – tai augalinė masė, sudaryta iš trijų pagrindinių komponentų: lignino, celiuliozės ir hemiceliuliozės.

Termocheminė konversija – tai procesas, kurio metu kontroliuojant temperatūrą bei aplinkos reakingumą, iš žaliavos gaunama šilumos energija arba tarpiniai energetiniai produktai.

Pirolizė – tai technologija, kurią panaudojant inertinėje aplinkoje žaliava dėl aukštos temperatūros poveikio yra konvertuojama į skystąsias biodervas arba bioanglį, susidarant nedidelei daliai dujų.

Termogravimetrija – tai analizės metodas, kurį pasitelkiant yra nustatomi tiriamosios medžiagos masės pokyčiai keliant temperatūrą tam tikru greičiu ir kontroliuojant proceso atmosferą.

Įvadas

Tokios globalinės problemos kaip stiprėjantis klimato atšilimas bei spartus iškastinio kuro sekimas, sukeltas itin gausaus šios rūšies kuro suvartojimo, skatina ieškoti draugiškų aplinkai alternatyvų energetikos srityje. Vienas iš galimų pasirinkimų yra atsinaujinanti lignoceliuliozinė biomasė, iš kurios konversijos metu gali būti gaminamas aplinkai draugiškas skystasis, kietasis arba dujinis biokuras. Šiame tyrime buvo analizuojama lignoceliuliozės atliekų, saulėgražų sėklų lukštų, termocheminė konversija į lakiuosius produktus, iš kurių kondensavimo būdu gaunami skystieji biodegalai – biodervos. Nors biodervos turi potencialą būti panaudojamos vidaus degimo varikliuose, neapdorotų biodervų sudėtis nėra palanki tokiam jų utilizavimui, nes pasižymi dideliu rūgštingumu bei aukšta deguonies procentine masės dalimi. Atitinkamai, šios biodervų sudėties savybės kelia korozijos grėsmę bei lemia mažesnę jų šilumingumo vertę, dėl to yra reikalinga atlikti papildomą šio susintetinto biokuro apdorojimą, pašalinat jo sudėties trūkumus. Šiam tikslui pasiekti, termocheminės konversijos metu gali būti panaudojami katalizatoriai. Vienas iš ankstesniuose tyrimuose analizuotų katalizatoriaus pavyzdžių yra ceolitas ZSM-5, pasižymintis dideliu specifiniu paviršiaus plotu bei aktyviaisiais centrais, katalizuojančiais dehidratacijos reakcijas generuojamose biodervose, kurių metu gali būti reikšmingai sumažinama deguonies proporcija. Daugelis tyrimų su skirtingomis žaliavomis parodė, jog šis katalizatorius turi teigiamą poveikį sintetinamo skystojo biokuro sudėčiai, bet vos keletas jų koncentravosi į reikiamos koncentracijos įvertinimą, siekiant pagaminti biodervas, pasižyminčias optimaliausiomis savybėmis. Taipogi, yra sukaupta labai mažai informacijos, kokią įtaką lakiųjų produktų sudėčiai turi katalizinės konversijos aplinkos reakingumas – beveik visi anksčiau atlikti tyrimai buvo atlikti katalizatorių panaudojant inertinėje konversijos aplinkoje, t. y. vykdant žaliavos pirolizę. Dėl šių priežasčių yra aktualu atlikti biomasės katalizinę konversiją skirtingo reakingumo aplinkoje bei nustatyti ZSM-5 katalizatoriaus koncentraciją, kuri būtų optimali, vertinant generuojamų biodervų sudėtį.

Tikslas: Katalizinės pirolizės metu kokybiškai įvertinti saulėgražų sėklų lukštų konversiją į lakiuosius produktus, nustatant reikalingą katalizatoriaus koncentraciją bandinyje.

Uždaviniai:

1. pirminės ir tiesioginės analizės būdu atlikti saulėgražų sėklų lukštų biomasės charakterizavimą;
2. kokybiškai nustatyti tiriamosios biomasės konversijos metu susidarančius lakiuosius produktus, panaudojant termogravimetrijos kombinuotos su dujų chromatografija – masių spektrometrija ir Furje transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopijos metodus, analizę atliekant N_2 ir CO_2 dujų aplinkoje.
3. įvertinti pasirinkto katalizatoriaus koncentracijos bandinyje įtaką saulėgražų sėklų lukštų lakiųjų produktų sudėčiai, konversiją atliekant N_2 ir CO_2 dujų aplinkoje.

1. Literatūros apžvalga

2019 metų duomenimis, vidutiniškai 85 % viso sunaudojamo kuro pasauliniu mastu sudarė kuras, gautas iš neatsinaujančių energijos šaltinių [1]. Tai kelia didelį susirūpinimą, nes iškastinio kuro gavyba bei jo deginimas yra siejamas su šiltnamio efekto stiprėjimu, taip pat didėjančia oro tarša, kuri lygiagrečiai lemia tam tikrus žmonių sveikatos sutrikimus [2]. Dažnai pasitaikantys pavyzdžiai – plaučių, kvėpavimo takų, širdies, kraujagyslių ir net nervų sistemos būklės pablogėjimas [3], susijęs su ženkliais iškastinio kuro gavybos bei deginimo mastais.

Dar vienas neigiamas energijos, gautos iš iškastinių šaltinių, vartojimo aspektas yra siejamas su iškastinio kuro baigtinumu [2]. Yra įvertinta, kad pilnai atsinaujinti iškastiniam energijos šaltiniui kaip nafta reikia milijonų metų, tad skaičiavimai rodo, jog tokie energijos šaltiniai, intensyviai vartojami, ženkliai greičiau išseks, nei spės atsinaujinti. To pasekmė – globalinės energetikos krizės rizikos augimas [4]. Dėl to, vienas iš Europos sąjungos tikslų yra efektyviai vystyti atsinaujančios energetikos rinką, prisidedant prie žiedinės ekonomikos kūrimo [2].

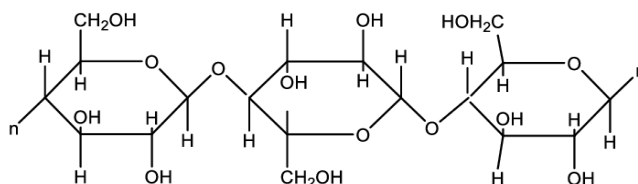
Atliekinė lignoceliuliozinė biomasė, apimanti miškininkystės, agrokultūros, pramonės bei maisto atliekas, yra atsinaujinantis ir nebrangus energijos šaltinis, kurio kasmet susikaupia itin dideli kiekiai [5]. Termocheminės konversijos būdai, kaip pirolizė, leidžia biomasę konvertuoti į pridėtinės vertės energetinius produktus – biodegalus tokiu būdu prisidedant prie žiedinės ekonomikos kūrimo [6]. Pastarieji konversijos tyrimai įprastai pradedami įgyvendinti mažame mastelyje, taikant termogravimetrinės analizės metodą, kuriuo įvertinami žaliavos masės pokyčiai keliant temperatūrą, pagrindiniai terminės dekompozicijos taškai [7] taip pat gali būti pasitelkiama tiesioginės analizės atlikimui (drėgmės, lakiųjų medžiagų, fiksuotos anglies ir pelenų masės dalies nustatymui žaliavoje) [8]. Termogravimetrijos metodas bus taikomas ir šiame tyrime, analizuojant atliekinės lignoceliuliozės kaip biokuro savybes.

1.1. Augalinė biomasė ir jos sudėties ypatumai

Lignoceliuliozinė biomasė, paprastai vadinama lignoceliulioze, yra gausiausiai žemėje paplitusi biologiškai atsinaujinanti medžiaga, kurią sudarantys organiniai junginiai formuojasi fotosintezės proceso metu iš atmosferinio CO₂ bei vandens, panaudodami saulės šviesą kaip energijos šaltinį. Pagrindiniai lignoceliuliozės komponentai yra polisacharidai celiuliozė bei hemiceliuliozė, o fenolinis polimeras – ligninas. Taip pat joje yra ekstraktinių medžiagų, baltymų, paprastųjų cukrų, krakmolo, vandens, pelenų ir kt. [9]. Didesnę dalį sudarantys polisacharidai – celiuliozė ir hemiceliuliozė (holoceliuliozė) – turi ypač didelę reikšmę biomasės konversijoje [10].

1.1.1. Celiuliozė

Celiuliozė – tai gausiausiai žemėje paplitęs polisacharidas, sudarantis vidutiniškai 35–45 % lignoceliuliozės masės [11]. Celiuliozės polimeras turi linijinę struktūrą ir yra sudarytas iš d-anhidroglukozės vienetų (gliukozės likučių), sujungtų β-1,4-glikozidiniais ryšiais per deguonies atomą [12]. Šio polisacharido cheminė struktūra yra pateikta 1.1 pav.

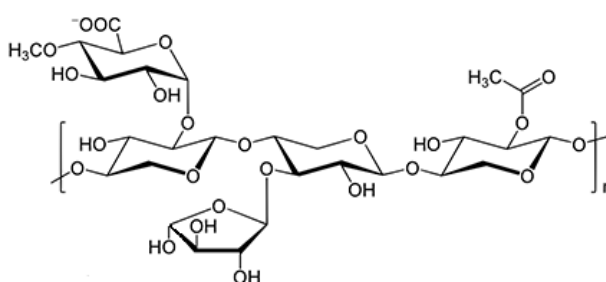


1.1 pav. Celiuliozės cheminė struktūra

Celiuliozės polimerinės grandinės turi tiek kristalinių (tvarkingo išsidėstymo), tiek amorfinių (mažiau tvarkingo išsidėstymo) regionų. Atomų struktūrinis išsidėstymas kristalinėse polimero dalyse, priešingai, nei amorfinėse srityse, yra fiksuotose padėtyse vienas kito atžvilgiu [13]. Pluoštų, randamų augalų sienelėse, kaip celiuliozė, sudėtis skiriasi, priklausomai nuo augalo rūšies, augalo dalies ir net amžiaus ar augimo sąlygų [14], o tai lemia mechaninio bei terminio atsparumo pokyčius, vertinant skirtingą augalinę žaliavą [15]. A. Hidenas [16] tyrė kristalinės ir amorfinės celiuliozės terminį atsparumą ir nustatė, kad mažėjant šio polisacharido kristališkumo laipsniui, celiuliozės skilimo temperatūra mažėja. Tad, kristalinės celiuliozės dalis biomasėje vaidina svarbų vaidmenį, vertinant tokios žaliavos terminį stabilumą, taip pat skilimo produktus tam tikroje temperatūroje.

1.1.2. Hemiceliuliozė

Antras pagal gausumą komponentas, randamas augalinių ląstelių sienelėse, yra hemiceliuliozė, kuri sudaro vidutiniškai 20–30% biomasės [11]. Šis polisacharidas yra heteropolimerinės struktūros, nes jį sudaro skirtingi sacharidų monomerai, o jų santykis polimere stipriai priklauso nuo augalo rūšies bei jo dalies [17]. Hemiceliuliozė turi šakotą struktūrą (žr. 1.2 pav.), kurią sudaro 5 ir 6 anglies atomų monosacharidų likučiai [18]: gliukozės, manozės, ksilozės, arabinozės, glukurono bei galakturono rūgštis [17]. Hemiceliuliozė savo struktūra skiriasi nuo celiuliozės visų pirma tuo, kad ją sudaro įvairūs monomeriniai vienetai, priešingai nei celiuliozė, ji yra šakotos struktūros, taip pat savo polimerizacijos laipsniu. Yra žinoma, kad polimerizacijos laipsnis celiuliozėje yra 10–100 kartų didesnis, lyginant su hemiceliuliozės polimerizacijos laipsniu. Šie struktūriniai ypatumai lemia polimero hemiceliuliozės mažesnę mechaninį bei terminį atsparumą [18].

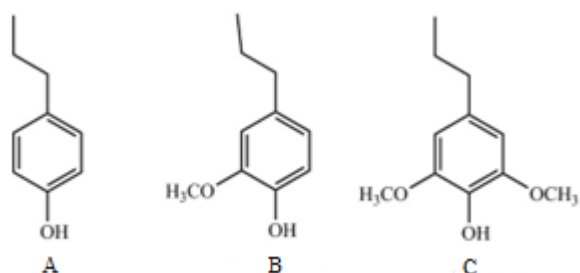


1.2 pav. Hemiceliuliozės cheminė struktūra

Monomerų sudėties skirtumai hemiceliuliozėje taip pat lemia lignoceliuliozinės žaliavos termines savybes [17]. K. Vernerio [19] atliktame tyrime su skirtingomis hemiceliuliozėmis buvo pateikta išvada, kad nuo polisacharido sudėties ypatumų stipriai priklauso ne tik pagrindinė terminė dekompozicijos temperatūra, bet ir pirolizės metu susiformuojančios anglies kiekis. Taigi, hemiceliuliozės, kaip atskiro biomasės komponento, sudėtis vaidina pakankamai svarbų vaidmenį tiriant biomasės žaliavos konversijos procesus.

1.1.3. Ligninas

Trečias pagrindinis augalinių ląstelių sienelių komponentas, sudarantis vidutiniškai 20–30 % biomasės, yra aromatinis polimeras ligninas, kurio pagrindinė funkcija yra sutvirtinti sienelės [20] – lignino polimeras sudaro kovalentinius ryšius su holoceliuliozės skaidulomis, taip suteikdamas lignoceliuliozės masei tvirtumo [21]. Amorfinis polimeras ligninas yra sudarytas iš nevienodai išsidėsčiusių fenilpropano monomerų (žr. 1.3 pav.) – p-kumarilo alkoholio, koniferilo alkoholio ir sinapilo alkoholio [22], kurie daugiausiai sujungti eterinėmis jungtimis ir formuoja į tinklą panašią struktūrą [20].



1.3 pav. Ligniną sudarantys monomeriniai vienetai: A – p-kumarilo alkoholis (p-hidroksifenil), B – koniferilo alkoholis (gvajacil-), C – sinapilo alkoholis (siringil-).

Ligninas dėl savo kompleksinės struktūros yra termiškai atspariausias biomasės komponentas. Polimerą tiriant termogravimetrinės analizės būdu buvo nustatyta, kad lėtos pirolizės metu jis skyla itin lėtai, susidarant žemoms lakiųjų produktų koncentracijoms. Ankstesni tyrimai parodė, kad lignino sudėtis taip pat turi įtakos jo terminio skilimo produktams. Buvo nustatyta, kad nuo metoksi- (O–CH₃) grupių kiekio lignine priklauso, kiek bioanglies susiformuos lignino pirolizės metu – kuo pastarųjų grupių polimere yra mažiau, tuo didesnės anglies ir mažesnės lakiųjų junginių išeigos susidaro [23]. Taip pat buvo iširta, kad spygliuočių ligninas, dar vadinamas gvajacil- ligninu [24], pasižymi didesniu terminiu stabilumu, lyginant su lapuočiais [23]. Taigi, skirtinga lignoceliuliozės žaliava turi nevienodą ne tik lignino kiekį, bet ir paties lignino sudėtį, o tai turi svarbią įtaką žaliavos terminiam atsparumui bei pirolizės produktų pasiskirstymui.

1.1.4. Ekstrakcinės medžiagos

Monomerinės, dimerinės ar polimerinės formos ekstrakcinės medžiagos, randamos augalų ląstelių sienelėse, apima įvairius riebalus, riebalų rūgštis, alkoholius, fenolius, terpenus, steroidus, karboksilines rūgštis, dervas bei vaškus. Kai kurios šių medžiagų suteikia biomasei tam tikrą spalvą, kvapą ar net fizikines savybes (ilgaamžiškumą). Šių medžiagų pasiskirstymas tarp įvairių augalų rūšių ir konkrečių dalių yra nevienodas – yra žinoma, kad spygliuočių medienoje yra sukaupta daugiau ekstrakcinių medžiagų, nei lapuočiuose ir jų didelė dalis yra randama medžio šerdyje [24]. Ekstrakcinės medžiagos paprastai sudaro labai mažą lignoceliuliozės masės dalį – nuo 0 iki 15 % [25].

Ankstesniuose tyrimuose buvo aprašyta, kokią įtaką ekstrakcinių medžiagų kiekis biomasėje daro tam tikroms jos savybėms. A. Demirbo [26] atliktame tyrime buvo nustatyta, kad ekstrakcinių medžiagų kiekis biomasėje turi svarbią įtaką jos aukštutinio šilumingumo vertei. Buvo patvirtinta, kad biomasė su aukštesne ekstrakcinių medžiagų koncentracija pasižymi didesne aukštutinio šilumingumo verte. Tyrėjas taip pat apibūdino ir holoceliuliozės bei lignino įtaką biomasės

šilumingumo vertei ir patvirtino, kad reikšmingą įtaką šilumingumo vertei daro tik lignino koncentracija [26]. Ekstrakcinių medžiagų kiekis lignoceliuliozėje daro įtaką ne tik jos energinei vertei, tačiau veikia ir skilimo temperatūros dydį. R. Mojós *et al.* [27] atliktame tyrime, kuriame termogravimetrinės analizės būdu tirtos penkios skirtingos medienos žaliavos buvo nustatyta, kad didesnė ekstrakcinių medžiagų koncentracija lemia lignoceliuliozės skilimą žemesnėse temperatūrose. Taip pat buvo ištirta, kad šis veiksnys turi įtakos lakiųjų junginių išsiskyrimo greičiui – didesnė ekstrakcinių medžiagų koncentracija lemia greitesnį lakiųjų junginių išsiskyrimą celiuliozės dekompozicijos metu. Taigi, moksliniai tyrimai patvirtina, kad ne tik pagrindinių lignoceliuliozės komponentų (lignino ir holoceliuliozės) kiekis, jų sudėtis, tačiau ir ekstrakcinių medžiagų dalis turi reikšmingą įtaką biomasės kaip kuro savybėms.

1.2. Saulėgrąžų sėklų lukštų biomasė kaip tiriamasis objektas

Yra įvertinta, jog priklausomai nuo saulėgrąžų rūšies bei augimo sąlygų, vidutiniškai pusę saulėgrąžų sėklų masės sudaro lukštai – apie 45–60 % [28]. Dėl to, dideli kiekiai šių atliekų susikaupia valgomąjo aliejaus industrijoje kaip šalutinis produktas. Pasauliniu mastu pagrindinė saulėgrąžų sėklų aliejaus gamintoja yra Ukraina, kurioje, 2019 metų duomenimis, per metus šio valgomąjo aliejaus buvo pagaminama 5,413 milijonų tonų [29], susikaupiant didžiulei lignoceliuliozės atliekų daliai. Yra apskaičiuota, kad iš sėklos galima išgauti vidutiniškai 25–40 % aliejaus (priklausomai nuo spaudimo būdo) [30], tad 1 litrui saulėgrąžų sėklų aliejaus pagaminti gali būti reikalingi apie 4 kg sėklų, o tai leidžia įvertinti, jog Ukrainoje saulėgrąžų sėklų lukštų atliekų dalis, susidaranti kasmet siektų net 10 milijonų tonų (priimant, kad vidutiniškai pusę sėklos masės sudaro lukštai). Taigi, vien tik Europos kontinente šio tipo biomasės atliekų susikaupia itin dideli kiekiai, dėl to yra prasminga panaudoti šias gausias atliekas pridėtinių produktų gavimui.

Didžioji dalis aliejaus spaudimo metu susikaupusių saulėgrąžų lukštų yra deginama arba išvežama į sąvartynus, pastarasis šių atliekų atsikratymo būdas kelia susirūpinimą dėl neigiamų padarinių aplinkai [31]. Biomasei patekus į sąvartynus, jos pagrindą sudarantys komponentai – celiuliozė ir hemiceliuliozė skyla anaerobinėmis sąlygomis, susidarant šiltnamio efektą sukeliančioms dujoms. Yra nustatyta, kad skylant celiuliozei, metanogeniniame etape susidaro ~51 % metano ir ~49 % anglies dioksido bei kitų dujų [32]. Jungtinių Valstijų aplinkos apsaugos agentūros teigimu, metanas turi didesnę globalinio atšilimo potencialo vertę, nes šios dujos, lyginant su anglies dioksido dujomis, sugeria gerokai daugiau šilumos energijos. Tačiau CH₄ dujos pasižymi trumpesne išsilaikymo atmosferoje trukme – vidutiniškai dešimt metų, o emisijų sukeltas CO₂ koncentracijos padidėjimas atmosferoje gali išsilaikyti net tūkstančius metų [33]. Siekiant sumažinti šiltnamio efekto dujų emisijas, sąvartynuose susidaranti dujos yra surenkamos ir vėliau panaudojamos šilumos ar elektros energijos gamybai, jas deginant. Tačiau, ne visos šalys gali tai sau leisti – besivystančiose šalyse, dėl sudėtingo tokios sistemos įgyvendinamumo, atliekos laikomos atvirose aikštelėse, kas skatina šiltnamio efekto stiprėjimą [34]. Dėl to, saulėgrąžų sėklų lukštų biomasę yra itin aktualu ir siektina konvertuoti į pridėtinius produktus, taip prisidedant ir prie žiedinės ekonomikos kūrimo bei išvengiant mažiau draugiškų aplinkai utilizavimo būdų.

Nedidelė dalis saulėgrąžų sėklų lukštų taip pat yra naudojama gyvulių pašarams, tačiau didžioji dalis jų visgi yra deginama [35]. Biomasės deginimas, kaip žinoma, nesukelia CO₂ dujų kiekio atmosferoje padidėjimo, nes degimo metu yra išmetamos augalo absorbuotos CO₂ dujos iš atmosferos (fotosintezės metu), dėl to toks kuras yra vadinamas neutraliu CO₂ atžvilgiu (angl. *carbon-neutral fuel*). Yra žinoma, kad biomasės degimo metu į aplinką yra išmetamas toks CO₂ dujų kiekis, koks

buvo absorbuotas iš aplinkos tik pastaraisiais keliais metais ar net valandomis, priešingai, nei deginant iškastinį kūrą, kurio degimo metu į aplinką patenka per milijonus metų sukauptas CO₂ kiekis [36]. Biomasė yra laikoma draugiška aplinkai kuro alternatyva, nes jos degimo metu ne tik nėra didinamas suminis CO₂ kiekis atmosferoje, bet ir, lyginant su iškastiniu kuru, ją deginant išsiskiria mažiau azoto oksidų (NO_x), taip pat sieros oksidų (SO_x) [37]. Tad, vertinant išvardintus lignoceliuliozės kaip kuro privalumus, vienas iš pagrindinių šiuolaikinės energetikos tikslų yra mažinti iškastinio kuro suvartojimo mastus, pakeičiant jį atsinaujinančiais energijos šaltiniais, kaip biomasė.

1.3. Biomasės konversija

Dideli biomasės gabaritai, mažas energijos tankis, nepatogi forma (transportavimui bei laikymui) yra esminiai lignoceliuliozės kaip kuro trūkumai. Tai yra pagrindinės priežastys, kodėl yra atliekama biomasės konversija į skystąjį ar dujinį kūrą, nes tokie lignoceliuliozės produktai turi didesnį energijos tankį, yra patogesni transportuoti, sandėliuoti ir kt. Konversija gali būti atliekama keliais pagrindiniais būdais: biocheminiu keliu (fermentacija) arba termocheminiu keliu (gazifikacija ar pirolizė) [36]. Šios technologijos ne tik leidžia efektyviu būdu utilizuoti agrokultūros bei miškininkystės atliekas, bet taip pat yra svarbios sprendžiant ekologines problemas [38], nes išvengiama biomasės puvimo atviruose sąvartynuose.

1.3.1. Pirolizė

Pirolizė yra apibūdinama kaip procesas, kurio metu dėl terminio poveikio medžiaga skyla inertinėje aplinkoje (be deguonies) arba prie itin žemos deguonies koncentracijos, kuri yra nepakankama pilnai žaliavos oksidacijai įvykti [10]. Skilimo metu biomasės molekulės yra suskaidomos iki mažos molekulinės masės dujinių, skystųjų (biodervų) produktų ir kietosios fazės – anglies. Susidariusios degios dujos, kaip ir skystosios biodervos, dėl savo aukštos šiluminės vertės gali būti panaudojamos kaip kuras [38]. Kuo aukštesnė temperatūra yra naudojama procese, tuo didesnė yra terminė biomasės dekompozicija ir dėl to gali susidaryti platesnis produktų spektras. O dar svarbiau, kad tokiomis sąlygomis susidaro mažesnės molekulinės masės molekulės su aukšta energine verte [39].

Priklausomai nuo naudojamų analizės sąlygų, pirolizė yra skirstoma į tris pagrindinius tipus [10]:

- standartinė (lėtoji),
- greitoji,
- žaibiška.

Standartinės pirolizės metu susidaro visos trys pirolizės produktų fazės, biomasę kaitinant nedideliu temperatūros kėlimo greičiu iki vidutinės temperatūros (~ 600 °C) [36]. Dažniausiai lėtoji pirolizė yra pasirenkama tuomet, kai tikslinis produktas yra bioanglis, nes šio tipo pirolizės proceso metu gaunamas anglies kiekis yra didžiausias [6]. Temperatūros kėlimo greitis lėtosios pirolizės metu yra apie 5–7 °C/min [40]. Tačiau, gali siekti ir iki 50 °C/min [39], o taikoma garo išlaikymo trukmė yra palyginti ilga – trunka apie 5–30 minučių. Dėl šios priežasties komponentai garų fazėje tarpusavyje reaguoja daugiausiai besiformuojant angliui bei didesnės molekulinės masės skystiesiems produktams [41]. Tad, taikant lėtąją pirolizę galima analizuoti visų trijų pagrindinių produktų sudėtį bei savybes, tačiau reikia atkreipti dėmesį, kad kietojo produkto – bioanglies gamybai šis pirolizės tipas yra palankiausias, o biodervų sintezei – ne toks palankus, dėl mažesnės jų koncentracijos susidarymo.

Siekiant gauti didesnę aukštos energinės vertės skystųjų produktų išėigą, dažnai yra vykdoma biomasės greitoji pirolizė. Ji atliekama greitai kaitinant biomasę, bet mažesniu greičiu nei taikant žaibišką pirolizę. Greitosios pirolizės metu naudojamas temperatūros kėlimo greitis siekia vidutiniškai 300 °C/min [40]. Procesas yra charakterizuojamas tokiais savybėmis, kaip puikus šilumos perdavimas, aukštas kaitinimo greitis, itin trumpas garo išbuvimo laikas (iki 10 s) [42], preciziška temperatūros kontrolė (300–700 °C) bei greitas garų ataušinimas, gaunant aukštą biodervų išėigą (60–75 %) [41]. R. J. M. Vesterhofas *et al.* [43] patvirtinto, kad biodervų procentinė masės dalis tarp kitų produktų reikšmingai priklauso nuo greitosios pirolizės temperatūros ir proporcingai didėja vykstant konversiją tarp 330 ir 450 °C, o keliant temperatūrą iki 530 °C skystųjų produktų dalis nebeauga. Greitoji biomasės pirolizė yra dažnai pasirenkama ne tik dėl aukštos biodervų išėigos šio proceso metu, bet ir geresnės jų gaunamos kokybės, o ir dėl mažesnių finansinių investicijų šis konversijos tipas yra populiarus [41].

Žaibiška pirolizė, dar kitaip vadinama labai greita pirolize, pasižymi itin dideliu temperatūros kėlimo greičiu, siekiančiu 1000 °C/s ir daugiau bei yra vykdoma aukštoje temperatūroje 900–1300 °C [44]. Maždaug 70–75 % žaibiškos pirolizės produktų sudaro biologinės kilmės dervos –vienas iš svarbiausių skystųjų pirolizės produktų, turintis didelę energetinę vertę [36]. Šio proceso metu yra išgaunamas ne tik ypač aukštas konversijos laipsnis, bet ir geresnė gaunamų biodervų kokybė su mažesniu vandens kiekiu jose. Garo išbuvimo trukmė reaktoriuje gali trukti vos pusę sekundės ir trumpiau [44]. Tokie proceso parametrai lemia aukštą gaunamų biodervų kokybę, tačiau buvo pastebėta ir trūkumų – žaibiškos pirolizės biodervos dažnai pasižymi žemu terminiu stabilumu bei kelia korozijos grėsmę ir kt. [41]. Taip pat vykstant žaibišką pirolizę yra sunaudojama gerokai daugiau energijos, lyginant su kitais dviem pirolizės tipais, dėl to šio ir kitų trūkumų žaibiška pirolizė yra rečiau pasirenkama biodervų gamybai.

Biomasės pirolizės metu vyksta daugybė cheminių reakcijų, kurios lemia lakiųjų produktų, iš kurių yra gaunamas skystasis biokuras – biodervos, sudėtį. Lignoceliuliozinės biomasės terminis irimas – labai sudėtingas procesas, dėl didelio skaičiaus bei skirtingos kilmės vykstančių reakcijų [38], kurių vyksmui įtaką daro daugybė faktorių. Pirolizės proceso metu vykstantys pokyčiai žaliavoje yra sukeliama pasiekus tam tikrą aplinkos temperatūrą. Keliant temperatūrą iki vidutiniškai 180 °C iš medžiagos pašalinama absorbuota drėgmė. Toliau keliant temperatūrą iki vidutiniškai 400 °C prasideda pirminės pirolizės reakcijos – cheminių ryšių suskaldymas, šio tipo reakcijos apima biomasės komponentų depolimerizaciją, dekompoziciją bei persitvarkymą [45]. Lignoceliuliozės pirminio skilimo metu formuojasi nesikondensuojančios dujos bei kambario temperatūroje besikondensuojantys lakieji produktai, vadinami pirminėmis pirolizės dervomis bei susidaro itin maža bioanglies frakcija [46]. Dujiniai junginiai, kurie pradeda formotis nuo pradinės skilimo temperatūros apima sintezės dujas (CO ir H₂), o taip pat CO₂ ir CH₄. Mažos molekulinės masės angliavandeniliai etenas ir propenas bei tokie azoto junginiai kaip HCN, NH₃ ar HNCO taip pat susidaro šių reakcijų metu. Paminėti dujiniai junginiai yra visų pagrindinių lignoceliuliozės komponentų skilimo rezultatas. Lengvosios biodervos, susidarantios pirminio skilimo metu dėl pagrindinių lignoceliuliozės komponentų depolimerizacijos yra deguonies turintys organiniai junginiai: alkoholiai, karboniliniai, heterocikliniai junginiai, cukrai bei fenoliai. Fenolinių junginių šaltinis – ligninas, heterocikliniai junginiai bei cukrai formuojasi skylant holoceliuliozei, o karboniliniai junginiai bei alkoholiai susidaro iš visų pagrindinių biomasės komponentų (holoceliuliozės ir lignino) [47]. Temperatūrą keliant virš 400 °C prasideda antrinės termolizės pirolizės reakcijos dujinėje fazėje – lakieji junginiai, susidarę pirminio biomasės skilimo metu ima

skilti tuo pačiu vykstant heteroatomų pasišalinimui, kondensacijos bei persitvarkymo procesams, susidarant lakiesiems junginiams, turintiems didelį anglies kiekį [45].

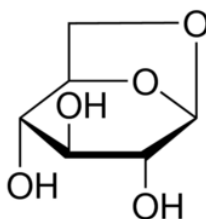
1.3.1.1. Pirolizės lakieji produktai, besiformuojantys iš lignoceliuliozės

F. Linas *et al.* [48] aprašė tris pagrindinius modelius, kuriais remiantis aiškinama biomasės sudėties ypatumų įtaka pirolizės produktų sudėčiai. Pirmasis modelis apibūdina, kaip biomasės pagrindinių komponentų sudėtis ir kiekis tiesiogiai lemia susidarantių junginių kompoziciją pirolizės metu. Tuo tarpu antrasis modelis aprašo, kokią įtaką pirolizės biodervų sudėčiai daro kitų komponentų katalizuojamos reakcijos. Trečiasis modelis aiškina biomasės komponentų sudėties ir struktūrinių ypatumų skirtumų poveikį gaunamų biodervų išėigai ir kokybei.

1.3.1.1.1. Tiesioginiai lignoceliuliozės komponentų pirolizės produktai

Lakiųjų produktų susidarymui ypatingai didelę reikšmę turi holoceliuliozės dalis biomasėje – įvertinta, jog tai yra pagrindinis jų šaltinis. Viena iš holoceliuliozės dedamųjų – hemiceliuliozė, dėl savo struktūrinių ypatumų (kristalinių sričių molekulėje nebuvimo) pasižymi mažiausiu terminiu atsparumu ir skyla prie žemiausios skilimo temperatūros, intervale nuo 200 iki 300 °C [8]. Šio biomasės polisacharido produktai, jų sudėtis, ir kiekis daugiausiai priklauso nuo polimerinės sudėties – anglies skaičiaus monosachariduose, formuojančiuose hemiceliuliozė [48]. Yra žinoma, kad heksozės ir pentozės skiriasi savo pirolizės produktų sudėtimi – vykdant spygliuočių medienos hemiceliuliozės pirolizę, kurios sudėtyje vyrauja heksozės, pagrindinis susidarantis produktas yra hidroksimetilfurfurolas, tačiau jo nesusidaro pirolizuojant gausią pentozėmis, lapuočių, hemiceliuliozė [49]. Dar vienas skirtumas, lyginant heksozių ir pentozių skilimo produktus yra toks, kad iš pentozių susiformuoja mažesnės molekulinės masės junginiai ir tik pėdsakai angliavandenilių turinčių šešis anglies atomus [48]. Atliktuose tyrimuose su ksilanu – hemiceliulioze, kurioje dominuoja monosacharido ksilozės vienetai [50], buvo nustatyta, kad pagrindiniai, didžiausią dalį sudarantys, hemiceliuliozės pirolizės produktai yra acto rūgštis, furfurolas, 1-hidroksi-2-propanonas, CO₂, CO ir H₂O [47]. Taigi, hemiceliuliozės lakiųjų pirolizės produktų tarpe vyrauja nesikondensuojantys kambario temperatūroje dujiniai produktai bei mažos molekulinės masės deguonies turintys junginiai [8].

Didžiąją lignoceliuliozės masės dalį sudarantis polisacharidas, celiuliozė, skyla antrasis po hemiceliuliozės – keliant temperatūrą nuo 300 iki 400 °C [8]. 1.4 paveiksle pavaizduotas monomeras levogliukozanas (1,6-anhidro-β-D-gliukopiranozė) yra pirminis ir pagrindinis produktas, susidarantis celiuliozės pirolizės metu [51]. Daugiausiai šio monosacharido išsiskiria prie 500 °C temperatūros, tačiau be šio pagrindinio produkto susiformuoja nedideli kiekiai ir kitų cukrų, turinčių šešis anglies atomus, kaip 1,6-anhidrogliukofuranozė, 5-hidroksimetilfurfurolas, tačiau ir mažesnės molekulės: furfurolas, skruzdžių rūgštis bei glikolaldehidas [48].



1.4 pav. Levogliukozano cheminė struktūra

X. Guo *et al.* [52] tyrė pušų biomasės lėtosios pirolizės produktus ir gauti rezultatai parodė, kad iš celiuliozės susiformuojantis levogliukozanas antrinių reakcijų metu daugiausiai skyla į vandenį ir CO₂. Pagrindinės levogliukozano skilimo reakcijos keliant temperatūrą virš 400 °C yra dehidratacijos. Dehidratacija vyksta prie hidroksilo grupę turinčių anglies atomų, išsiskiriant vandeniui. Dehidratacijos reakcija taip pat lemia dalinį ciklinio anglies žiedo atvėrimą, dėl kurio antrinių pirolizės reakcijų metu susidaro didesnė įvairovė, mažesnės molekulinės masės junginių [53]. Tad, pagrindinis lignoceliuliozės komponentas, celiuliozė, tarnauja kaip pirminis besikondensuojančių junginių, susidarančių pirolizės metu šaltinis [8]. Be šių vertingų produktų iš levogliukozano taip pat formuojasi ir nedideli kiekiai bioanglies (tai, be abejonės, reikšmingai priklauso nuo proceso sąlygų). Levogliukozanas praeina eilę reakcijų, įskaitant dehidrataciją, aromatizaciją, dekarboksilinimą bei kondensaciją, kad susiformuotų kompleksinis anglies tinklas – kietasis pirolizės produktas, bioanglis [54]. Tad, celiuliozės dalis biomasėje daro reikšmingą įtaką biodervų susidarymui pirolizės metu, tuo tarpu susiformuojant nedideliu bioanglies kiekiui.

Priešingai nei holoceliuliozei, trečiajam pagrindiniam biomasės komponentui, ligninui, inertinėje aplinkoje yra būdinga skilti plačiame temperatūros intervale [8]. W. H. Čenas *et al.* [55], tyrė lignoceliuliozės komponentų termocheminę konversiją, remiantis termogravimetrija, ir įvertino, kad natūralios kilmės lignino dekompozicija pradeda vykti jau prie 200 °C temperatūros ir vyksta itin lėtai iki vidutiniškai 780 °C su maksimaliu skilimo greičiu prie vidutiniškai 350 °C temperatūros. Yra žinoma, jog šioje temperatūroje atskyla lignino metoksi- grupės, alifatinių grandinių skilimui reikia šiek tiek mažiau energijos – jis vyksta prie vidutiniškai 300 °C temperatūros, o C–C ryšių skilimui reikia aukščiausios temperatūros, skilimas vyksta 370 – 400 °C intervale [47]. Dėl savo struktūrinių skirtumų, lyginant ligniną su holoceliulioze, skylant šiam heteropolimerui pirolizės metu susidaro daugiau bioanglies bei aromatinių junginių [8]. Lignino pirolizės produktai apima fenolinius junginius, vandenį, karbonilinius junginius, alkoholius bei pastoviasias proceso dujas – CO, CO₂ ir CH₄. Yra žinoma, kad pirminių pirolizės reakcijų metu besiformuojantis metanas bei metanolis susidaro dėl metoksi- grupių skilimo. Tačiau iš šių būdingų ligninui grupių pirolizės metu formuojasi ir anglis, tai daugiausiai buvo pastebėta tiriant lapuočių medieną, kurio lignine dominuoja siringil-fenilpropano vienetai, kas taip pat lemia padidėjusį anglies dvideginio bei metano išsiskyrimą [47]. Taigi, trečiasis pagrindinis biomasės komponentas ligninas dėl savo aromatinės sudėties keliant temperatūrą skyla lėčiausiai, daugiausiai formuojantis aromatiniams junginiams bei bioangliai [8].

1.3.1.1.2. Neorganinių elementų įtaką biodervų sudėčiai

Biomasę formuojantys biologinės kilmės polimerai tarnauja kaip pirminis lakiųjų produktų šaltinis, tačiau yra patvirtinta, kad antrinių reakcijų vyksmui tarp jų reikšmingą įtaką daro mineralai liekantys kietojoje fazėje – bioanglyje [48]. Vienas iš pavyzdžių yra levoglukozano antrinės reakcijos, kurias katalizuoja kalio bei natrio jonai, susidarant levogliukozanonui, furano dariniais bei tokiems deguonies turintiems mažamolekuliniams junginiams, kaip acetonui, hidroksiacetoniui bei acto rūgščiai [56].

Šarminiai bei šarminiai žemės metalai yra pagrindiniai mineralai randami kiekvienoje biomasėje, kurie lemia susidarančių organinių junginių kompoziciją biomasės pirolizės metu [57]. Lignoceliuliozinėje biomasėje Na⁺ ir K⁺ šarminiai metalai daugiausiai randami chlorido (Cl⁻) ir malato (C₄H₄O₅²⁻) druskų formoje. Šie šarminiai metalai būna ištirpę, t. y. jonų pavidale, fazėje tarp augalinių ląstelių sienelių. Nors retai, bet pasitaiko ir tokie atvejai, kai Na⁺ ir K⁺ jonai sudaro druskas, kurios išsidėsto ląstelių sienelių paviršiuje ir yra nedisocijuotos. Priešingai nei šarminiai metalai, šarminiai žemės metalai kaip Ca²⁺ ir Mg²⁺ yra rečiau sutinkami disocijuotoje, jonų formoje, nes

sudaro cheminius ryšius su organiniais biomasės komponentais [58]. Y. Zangas ir C. Liu [56] įvertino, kad šarminiai metalai kaip K^+ ir Na^+ daro įtaką pereinamosioms reakcijoms bei padidina energinį barjerą, lemiantį sumažėjusį levogliukozano formavimąsi. Panašus efektas buvo nustatytas ir su Mg^{2+} jonais – dėl jų įtakos buvo įvertinti mažesni levogliukozano ir kitų mažų molekulių susidarantys kiekiai, tuo tarpu išsaugant oligomerų bei bioanglies susidarymui [59]. Levogliukozano koncentracijos sumažėjimas lakiųjų pirolizės produktų tarpe yra aiškinamas jo dekompozicija, kurią katalizuoja išvardinti metalų jonai natūraliai esantys biomasėje. Furfuralas – kitas svarbus biodervų organinis komponentas, kurio susidarymui turi įtakos šarminiai ir šarminiai žemės metalai. Buvo nustatyta, kad šio junginio susidaro daugiau pirolizuojant biomasę, kurioje yra didesnė Ca^{2+} ir Mg^{2+} jonų koncentracija. Taigi, buvo pasiūlyta, kad Na^+ ir K^+ jonai katalizuoja skilimo reakcijas, o Ca^{2+} ir Mg^{2+} jonai skatina dehidratacijos reakcijų vykimą, tokiu būdu reikšmingai darydami įtaką biodervų, gaunamų biomasės pirolizės metu sudėčiai [48].

1.3.1.1.3. Sąveikos tarp biomasės pagrindinių komponentų įtaka

Trečiasis modelis aprašo sąveikos bei ryšių tarp lignoceliuliozės komponentų daromą netiesioginę įtaką lakiųjų produktų sudėčiai [48]. Natūraliai tarp holoceliuliozės ir lignino susidarę kovalentiniai ir vandeniliniai ryšiai lemia biomasės tvirtumą ir tuo pačiu terminį stabilumą, kas taip pat gali daryti įtaką lakiųjų junginių susidarymui skilimo metu [60]. Ankstesniuose tyrimuose buvo nustatyta, kad dėka tarp celiuliozės ir lignino egzistuojančių cheminių ryšių susidaro daugiau mažamolekulinių 1–3 anglies atomų angliavandenių, tarp kurių daugiausiai aptinkamas glikoaldehidas, taip pat patvirtintas intensyvesnis furanų susidarymas. Dėl didesnio kiekio furanų ir mažamolekulinių produktų išsiskyrimo buvo pastebėta įtaka piranų susidarymui biomasės pirolizės metu, kuri natūraliai yra mažesnė ir taip pat yra siejama su mažesnėmis levogliukozano išeigomis [61]. Taigi, natūralioje biomasėje tarp komponentų esantys ryšiai reikšmingai veikia lakiųjų produktų pasiskirstymą sintetinėse biodervose.

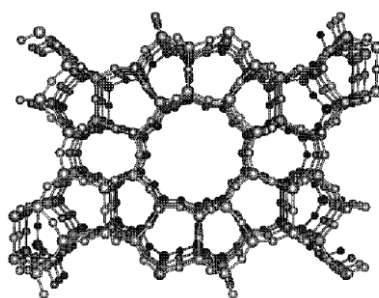
Pirolizės produktų pasiskirstymui daro įtaką ne tik biomasės kompozicijos skirtumai, tačiau įtaką gali daryti ir morfologiniai ypatumai. Keliant temperatūrą ir vykstant terminei biomasės dekompozicijai lignoceliuliozė turi savybę išlaikyti savo struktūrą ir tai pastebėta taikant net itin aukštas temperatūras. Kadangi biomasė pasižymi prastu terminiu laidumu, yra įprasta paruošti ją biodervų sintezei susmulkinant iki reikiamo dydžio dalelių, priklausomai nuo reaktoriaus tipo taikomos pirolizės parametrai. Susmulkinimas nepadaro reikšmingos įtakos bendrai komponentų struktūrai audiniuose, tačiau gali lemti intensyvesnį mikroporų susidarymą bei efektyvesnį lakiųjų junginių pasišalinimą pirolizės metu – pirolizuojant mažesnes biomasės daleles yra gaunamas didesnis biodervų kiekis [48]. Tad, lignoceliuliozės natūrali struktūra ir jo paruošimas pirolizei yra reikšmingi faktoriai, vertinant biodervų išeigas.

1.3.2. Katalizinė pirolizė

Yra įvertinta, kad biodervose deguonis sudaro apie 35–40 % [62]. Tai yra neigiamas aspektas dėl to, kad dideli deguonies kiekiai kure sumažina jo šilumingumo (energinę) vertę ir dėl to yra apsunkinamas biodervų kaip kuro panaudojimas [63, 64]. Šie biodervų trūkumai skatina ieškoti būdų, kaip pirolizės proceso eigoje gauti aukštesnės kokybės skystuosius produktus, kurių sudėtis leistų efektyviai juos panaudoti vidaus degimo varikliuose. Tam tikslui pasiekti dažniausiai yra pasitelkiami katalizatoriai, kurie gali būti naudojami žaliavos pirolizės metu, arba atskirai apdorojant biodervas, gautas termocheminės konversijos metu [65].

Iš lignoceliuliozinės biomasės gautų biodervų katalizinis apdorojimas dažniausiai yra vykdomas šiais būdais: panaudojant ceolito katalizatorius arba hidrovalymo procesą. Hidrovalymas tai hidrogenolizės procesas, kurio metu aukštame slėgyje yra sumažinama deguonies proporcija biodervose, panaudojant vandenilio atomus ir taip pagaminant biodervas, kurių savybės prilygsta naftos produktams. Hidrovalymui atlikti dažniausiai pasirenkami hidrodesulfuracijos katalizatoriai, kurių vienas iš pavyzdžių yra Co–MoS₂/Al₂O₃, arba metalo, kaip paladžio-anglies katalizatoriai. Vienas iš pagrindinių šių katalizinių medžiagų trūkumų – jų neilgaamžiškumas, lemiamas anglies atramos atsiskyrimo vykdant apdorojimo procesą ilgiau nei 200 valandų. Ceolito katalizatorių, kaip ZSM-5, panaudojimas yra dar vienas plačiai taikomas būdas, leidžiantis gauti geresnės kokybės biodervas. Apdorojimo metu, pasitelkiant ceolitus, vyksta deguonies šalinimo reakcijos, kurioms vandenilio tiekimas yra nereikalingas ir dėl to apdorojimas vykdomas atmosferiniame slėgyje [66]. Tai yra teigiamas aspektas, nes toks procesas įgyvendinamas su mažesnėmis finansinėmis išlaidomis (nereikia skirti papildomos energijos aukšto slėgio sukūrimui). Taigi, siekiant pagerinti gaunamo biokuro kokybę su žemesnėmis energijos sąnaudomis, verčiau apdorojimo procesui yra rinktis ceolito katalizatorius, kaip ZSM-5.

ZSM-5 yra ceolitas, aliuminio silikatas, susidedantis iš silicio (Si⁴⁺) ir aliuminio jonų (Al³⁺), apsuptų keturiais deguonies anijonais (O²⁻) [63]. Šis katalizatorius yra vertinamas kaip ypač gerai tinkantis biomasės konversijai, nes turi mezoporinę struktūrą (žr. 1.5 pav.) su vidutinio dydžio poromis (apie 5 Å) [67], kurios pasižymi selektyvumu aromatiniams angliavandeniliams bei turi didelį paviršiaus plotą [68,69]. Aromatiniai angliavandeniliai yra viena iš lakiųjų produktų rūšių, sudaranti skystąsias dervas, kurių poreikis yra pakankamai aukštas, dėl jų gero aukštos energetinės vertės bei terminio stabilumo savybių [68]. Siekiant iš biomasės gauti aukštą biodervų proporciją, panaudojant ceolito katalizatorių yra taikoma greitoji katalizinė pirolizė, kurios metu vyksta keletas pagrindinių reakcijų: deoksigenacija, krekingas, angliavandenilių susitelkimo procesas, aromatizacija, ketonizacija bei aldolinė kondensacija [64,70]. Už šių cheminių reakcijų vykimą yra atsakingi Bronstedo ir Liuiso rūgštiniai centrai, išsidėstę ZSM-5 katalizatoriaus paviršiuje. Bronstedo centrai katalizuoja dehidratacijos reakciją, prie hidroksilo grupės organiniuose junginiuose prijungdamas protonus. Reakcijos metu, panaudojant deguonies atomus junginiuose ir susiformuojant vandeniui [62], yra pagerinama gaunamų biodervų sudėtis, nes tokiu principu reikšmingai sumažinama deguonies koncentracija lakiųjų pirolizės produktų tarpe.



1.5 pav. ZSM-5 katalizatoriaus struktūra [71]

Ceolitas ZSM-5 dėl savo specifinės struktūros ir didelio specifinio paviršiaus ploto buvo pripažintas kaip puikus katalizatorius atliekinei biomasei konvertuoti į pridėtinės vertės skystuosius energetinius produktus [68]. Aromatizacijos reakcijos yra pagrindinis kelias, kuriuo etenai ir mažamolekuliniai deguonies turintys junginiai (karboksilinės rūgštys, alkoholiai, aldehydai, eteriai, esteriai ir furanai)

yra konvertuojami į aromatinius angliavandenilius. Aromatizacijos procesas vyksta dėl angliavandenilių susitelkimo – šių reakcijų trukmė ilgesnė, nei dekompozicijos reakcijos ir vyksta ceolito katalizatoriaus porose. Skilimo metu pasklidę tarpiniai deguonies turintys junginiai yra dekarboksilinami, dekarbonilinami ir galiausiai vyksta jų oligomerizacija katalizatoriaus porose, susidarant 2–6 anglies atomų olefinams, mono- ir policikliniams angliavandeniliams. Aromatiniai angliavandeniliai taip pat gaunami *Diels-Alder* kondensacijos reakcijų dėka, pavyzdžiui toluenas susidaro reaguojant propilenui su furanu, o kitas būdingas katalizinės pirolizės junginys naftalenas – formuojasi vykstant reakcijai tarp furano ir benzeno [64]. Taigi, ZSM-5 katalizatoriaus naudojimas biomasės pirolizės metu leidžia gauti didesnės energinės vertės biodervas, kurios turi būti mažiau aprodorojamos, paruošiant jas naudojimui degimo varikliuose ar kt.

Daugelis tyrimų patvirtino ZSM-5 katalizatoriaus daromą teigiamą įtaką iš skirtingos atliekinės biomasės gaunamų biodervų kompozicijai. Tyrime su jatrofos augalo atliekomis, panaudojant monoklininės struktūros HZSM-5 katalizatorių buvo nustatyta, kad katalizinės pirolizės metu gautos biodervos pasižymėjo mažesniu rūgštingumu ir klampumu. Proceso metu buvo identifikuotos ne tik deguonies, bet ir azoto turinčių grupių pašalinimo reakcijos tuo pačiu susidarant aromatiniams angliavandeniliams, kurių didžiausia koncentracija gauta su mažiausiu biomasės ir katalizatoriaus santykiu, kuris aptartame tyrime buvo lygus 1:10 [72]. Taip pat buvo atliktų katalizinės ko-pirolizės tyrimų, kuriuose naudotas ZSM-5 katalizatorius. Mikrodumblių *Chlorella vulgaris* ir komunalinių atliekų greitos pirolizės tyrime buvo nustatyta, kad tiek mikro-, tiek makroporų turintis ZSM-5 katalizatorius yra vidutiniškai 34 % selektyvus monocikliniams aromatiniams angliavandeniliams ir šiek tiek mažiau nei 10 % – karboksirūgštims su žaliavos ir katalizatoriaus santykiu 1:1 [73]. Dar vienas atliekinės biomasės katalizinės pirolizės pavyzdys – pušies žievės konversija su ZSM-5 katalizatoriumi santykiu 20:1 nejudančio sluoksnio pirolizės reaktoriuje. Atliekant katalizinę atliekos pirolizę su ZSM-5 buvo nustatyti mažesni vandens kiekiai taip pat mažesnė deguonies proporcija gaunamose biodervose, tačiau skystuosiuose produktuose taip pat nustatytos aukštesnės tirpių vandenyje produktų koncentracijos [74].

Siekiant įvertinti pirolizės aplinkos inertiškumo įtaką biomasės katalizinės pirolizės lakiųjų produktų sudėčiai buvo atlikta keletas tyrimų, konversiją vykdant CO₂ aplinkoje, arba taikant tam tikrą CO₂ ir N₂ dujų santykį. L. Mo *et al.* [75] tyrė mikrodumblių *Spirulina platensis* konversijos metu su ZSM-5 katalizatoriumi gautų biodervų sudėtį CO₂ ir N₂ dujų aplinkoje prie skirtingų pirolizės temperatūrų. Buvo nustatyta, kad tinkamiausia konversijos temperatūra buvo lygi 450 °C, nes šioje temperatūroje gaunamų biodervų masės santykis buvo didžiausias – vidutiniškai 50 %. Tokie rezultatai buvo gauti inertinėje azoto aplinkoje su 10 % katalizatoriaus masės dalimi. Tyrėjai įvertino, kad CO₂ aplinkos poveikyje iš mikrodumblių susiformuoja didesnė bioanglies proporcija, lyginant su inertinėje aplinkoje gautais rezultatais. Kitas tyrimas atliktas B. ir J. Zangų [76] atskleidė, kad medicininių žolelių atliekų konversijos metu panaudojant ZSM-5 (biomasės ir katalizatoriaus santykis – 120:1) didžiausia skystųjų produktų išeiga buvo gauta taip pat N₂ aplinkoje, o šiek tiek mažiau CO₂ aplinkoje. Tyrimo metu taip pat nustatytas intensyvesnis sintezės dujų (CO ir H₂) susidarymas CO₂ aplinkoje su vidutiniškai 20 % proporcija galutinių produktų tarpe. Taigi, biomasės katalizinė konversija su ZSM-5 katalizatoriumi CO₂ aplinkoje yra mažiau ištirtas procesas, tačiau iki šiol atlikti tyrimai rodo, kad toks metodas gali būti taikomas, kai tikslinis produktas yra dujiniai pirolizės produktai.

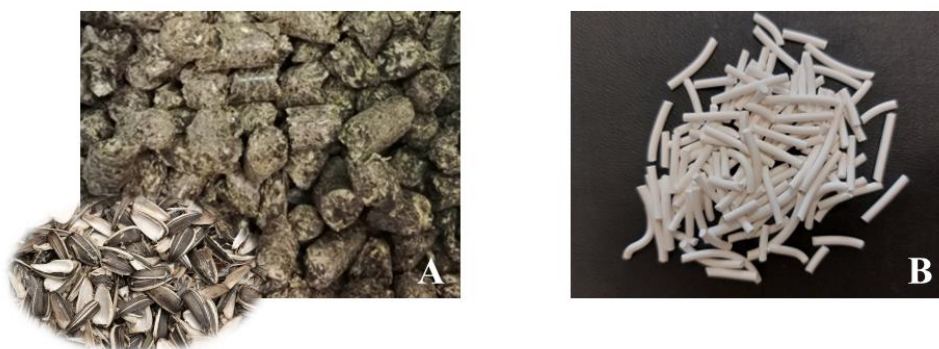
1.4. Projekto temos ir uždavinių pagrindimas

Projekto tema atspindi atliekinės lignoceliuliozinės biomasės – saulėgražų sėklų lukštų utilizavimo būdą, kuris ateityje leistų išvengti nedraugiškų aplinkai alternatyvų tuo pačiu gaminant aukštos energetinės vertės biokurą, prisidedant prie žiedinės ekonomikos kūrimo. Senkant iškastinio kuro šaltiniams, žalioji energetika susilaukia vis daugiau mokslininkų dėmesio ir poreikis ją vystyti tik auga. Atliekinė lignoceliuliozė – vienas iš atsinaujinančių energijos šaltinių, kuris gali būti konvertuojamas į pridėtinės vertės energetinius produktus. Daugiausiai taikomas biomasės konversijos būdas į aukštos energetinės vertės biodervas yra pirolizė. Biologinės kilmės dervos yra gera naftos kilmės skystojo kuro alternatyva, tačiau tokios biodervų savybės kaip didelė deguonies koncentracija bei rūgštingumas apsunkina šio pirolizės produkto kaip kuro panaudojimą. Siekiant pagerinti biodervų kokybę yra naudojami katalizatoriai, vienas iš dažnų pavyzdžių – ceolito katalizatorius ZSM-5. Daugiausiai tyrimų buvo atlikta analizuojant biomasės pirolizės lakiuosius produktus inertinėje aplinkoje, konvertuojant įvairios kilmės biomasės žaliavą. Dėl šios priežasties buvo pasirinkta mažiau ištirta lignoceliuliozinė atlieka – saulėgražų sėklų lukštai, kurių maisto pramonėje susikaupia itin dideli kiekiai. Taip pat buvo ištirta konversijos aplinkos inertiškumo įtaka lakiųjų produktų susidarymui su skirtinga ZSM-5 katalizatoriaus dalimi bandinyje, nes tokių tyrimų atlikimo apimtis yra gana siaura. Taigi, projekto uždaviniai padės atskleisti saulėgražų sėklų lukštų biomasės konversijos į pridėtinius energetinius produktus ypatumus, priklausomai, nuo proceso aplinkos inertiškumo ir ZSM-5 katalizatoriaus koncentracijos skirtumų.

2. Medžiagos ir tyrimų metodai

2.1. Tyrimams naudota žaliava ir katalizatorius

Tyrimams naudota žaliava – saulėgražų sėklų lukštų granulės (kilmės šalis – Ukraina) (žr. 2.1 pav. A). Įsigytos granulės buvo pagamintos pirmiausiai susmulkinant saulėgražų sėklų lukštus, tuomet iš jų džiovinimo metu buvo šalinama drėgmė, vėliau sumalama iki vientisos masės, atvėsinama ir galiausiai formuojamos granulės. Tokia žaliava pasirinkta todėl, kad yra nesudėtinga ją paruošti pirolizei atlikti – didžioji drėgmės dalis iš biomasės pašalinta granuliuojant, dėl to nėra reikalingas papildomas džiovinimas. Taip pat, granulės yra lengviau susmulkinamos, nei negranuluota biomasė ir greičiau gaunama smulki biomasės frakcija, kurią galima tirti termogravimetrijos būdu.



2.1 pav. A – saulėgražų sėklų lukštų granulės, B – ZSM-5 (38) katalizatoriaus granulės

Katalizinės konversijos metu naudotas ceolito katalizatorius ZSM-5, gautas hidroterminės kristalizacijos metodu. Katalizatorių apibūdinančios charakteristikos yra pateiktos 2.1 lentelėje. Eksperimentams įgyvendinti iš ACS Material[®] įsigytas katalizatoriaus buvo granuliuotas – cilindrinės formos, kaip pateikta 2.1 paveikslo B dalyje. Katalizatoriaus granuliuotą formą palaikė 30 % katalizatoriaus masės dalies sudaranti rišančioji medžiaga – bemitas (aliuminio oksihidroksidas $\text{AlO}(\text{OH})$). Šis katalizatorius buvo pasirinktas katalizinės biomasės pirolizės tyrimams atlikti dėl to, kad pasižymėjo pageidaujamos savybėmis, kaip didelis paviršiaus plotas bei vidutinis porų dydis (apie 5 Å), kurių įtakoje būtų gaunama didesnė angliavandenilių ir aromatinių junginių išėiga pirolizės lakiųjų junginių tarpe.

2.1 lentelė. Pagrindinės naudoto ZSM-5 katalizatoriaus charakteristikos

Ypatybė	Reikšmė
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molinis santykis	38
Porų tūris	$\geq 0,25$ ml/g
Tūrinis tankis	$\sim 0,72$ kg/l
Specifinis paviršiaus plotas	≥ 250 m ² /g
Porų dydis	~ 5 Å

2.2. Tiesioginė žaliavos analizė

Tiesioginė analizė apima drėgmės, lakiųjų junginių, fiksuotos anglies ir pelenų masės dalies nustatymą biokure (šiuo atveju – biomasėje). Kitaip tariant, tiesioginės analizės dėka nustatoma

žaliavos masės dalis, kuri keliant aplinkos temperatūrą dega dujinėje fazėje – lakiųjų medžiagų, o taip pat kietojoje fazėje – fiksuotos anglies ir neorganinių medžiagų – pelenų dalis, kurie yra degimo proceso atliekos. Dėl to, šios analizės atlikimas yra svarbus, siekiant tinkamai panaudoti biomasėje sukauptą energiją [77].

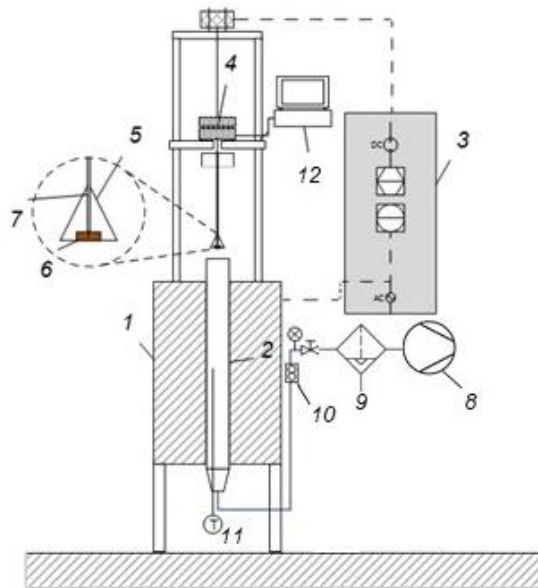
Nustačius išvardintų pagrindinių dedamųjų procentines masės dalis, galima spręsti apie biomasės kaip biokuro savybes. Didelis drėgmės kiekis žaliavoje stipriai sumažina jo šilumingumą, o didelis lakiųjų junginių bei anglies kiekis siejamas su didesniu kuro reaktingumu. Pelenų gausus kiekis kure yra nepageidaujamas, nes pelenai daro reikšmingą įtaką korozijos atsiradimui bei šlakų susidarymui degimo metu [78]. Tad, nustatant šiuo pagrindinių dedamųjų masės dalis biokure yra sprendžiama apie jo panaudojimą degimo reaktoriuose, galimai kilsiančias problemas ar papildomą apdorojimą bei konversijos būdą, nes šios analizės metu yra charakterizuojamos svarbios biokuro savybės.

2.2.1. Drėgmės kiekio nustatymas

Siekiant įvertinti drėgmės kiekį žaliavoje buvo remtasi LST CEN/TS 15414-1:2010 en [79] standartu, taikant džiovavimo krosnyje metodą. Pirmiausiai, sausi ir švarūs tigliai buvo pasveriami, nustatant jų masę, tuomet dedamas bent vienas sluoksnis susmulkintos žaliavos (iki 0,25–20 mm dalelių dydžio) taip, kad ja būtų padengiamas visas tiglio paviršius, tokiu principu pasiruošiant tris bandinius. Prieš eksperimentą pasvėrus atskirą bandinį buvo nustatoma žaliavos masė kiekviename tiglioje. Tuomet į 105 ± 2 °C stacionarią džiovyklę bandiniai sudedami džiūti ir laikoma, kad eksperimentas yra pasibaigęs, kai masės pokytis nevyksta ne trumpiau nei 60 min (masės kitimo nėra, kai ji svyruoja iki 0,2 %). Bandiniams atvėsus, jie pasveriami ir apskaičiuojamas pradinės žaliavos masės ir žaliavos masės po džiovavimo procedūros pokytis, kurio procentinė išraiška atitinka drėgmės masės dalį bandinyje.

2.2.2. Lakiųjų medžiagų kiekio nustatymas

Lakiųjų medžiagų procentinės dalies nustatymas žaliavoje buvo atliekamas vadovaujantis LST EN 15148:2010 en [80] standartiniu metodu. Tyrimams atlikti naudota elektrinė krosnelė Nabertherm RS 80/500/13, tyrimo stendo schema yra pateikta 2.2 pav. Pirmiausiai, biomasė yra išdžiovinama ir susmulkinama iki dalelių, kurių skersmuo siekia iki 1 mm, gaunant homogenišką masę. Tuomet, paruošta žaliava dedama į žinomos masės tiglius. Nustačius pradinę žaliavos masę kiekvienu atveju, bandiniai 7 min \pm 5 sek. buvo talpinami į 900 ± 10 °C temperatūros krosnelę, į kurią nuolatos tiekta suspaustas oras. Pasibaigus eksperimentui, bandiniai buvo atvėsinami iki kambario temperatūros ir galiausiai pasveriami. Lakiųjų junginių kiekis laikomas lygiu apskaičiuotam žaliavos masės procentiniam pokyčiui prieš terminio skilimo eksperimentą ir po jo.



2.2 pav. Lakiųjų medžiagų kiekio nustatymo stendo schema: 1 – elektrinė krosnelė Nabertherm RS 80/500/13; 2 – aliuminio keramikos (silamantino) vamzdis; 3 – valdymo blokas; 4 – elektrinės svarstyklės Kern EW 420-3NM; 5 – bandinio krepšelis; 6 – bandinys; 7 – bandinio krepšelio laikiklis; 8 – oro kompresorius; 9 – oro filtras; 10 – oro srauto matuoklis; 11 – termopora; 12 – kompiuteris duomenų apdorojimui.

2.2.3. Pelenų ir fiksuotos anglies kiekio nustatymas

Biomasės peleningumui nustatyti buvo remtasi LST EN 14775:2010 en [81] standartiniu metodu, naudojant peleningumo nustatymo krosnį Nabertherm LVT/9/11/P330 su specialia oro paėmimo sistema. Eksperimentams naudoti peleningumo tigliai, kurių masė nustatyta prieš analizę ir į juos pasverta po vidutiniškai 1 g sausos žaliavos. Eksperimentas atliktas pirmiausiai oksidavimą vykdant 250 °C temperatūroje viso 60 min, o vėliau temperatūra pakelta iki 550 °C ir taip buvo kaitinama dar bent 120 min. Eksperimentas laikomas pasibaigusiu, kai yra nustatoma, jog žaliavos masė yra pastovi (masės pokytis neviršija 0,5 mg). Tuo tikslu yra atliekami masės matavimai svarstyklėmis minimaliais intervalais kas 30 min. Nustačius, jog masė nebekinta, tигlis su pelenais pasveriamas ir apskaičiuojamas sausos žaliavos ir likutinės masės po oksidacijos pokytis, kurį išreiškus procentais gaunama pelenų kiekio biomasėje išraiška.

Įvertinus drėgmės, lakiųjų medžiagų ir pelenų masės dalį žaliavoje galima apskaičiuoti fiksuotos anglies procentinę dalį, kuri yra lygi visų išvardintų dedamųjų žaliavos masės procentinės dalies sumos skirtumui iš 100 %. Skaičiavimas atliktas pagal 1 formulę.

$$FC \% = 100 \% - (M \% + VM \% + A \%) \quad (1)$$

Čia FC – fiksuotos anglies masės dalis (%), M – drėgmės masės dalis (%), VM – lakiųjų medžiagų masės dalis (%), A – pelenų masės dalis (%).

2.3. Pirminė žaliavos analizė

Pirminė analizė suteikia informacijos apie elementinę kuro sudėtį – apima anglies, vandenilio, azoto ir sieros kiekio nustatymą. Lyginant su tiesiogine analize, jos atlikimas yra sudėtingesnis ir brangesnis

[36]. Kuro pirminės analizės rezultatai gali būti naudojami šilumingumo verčių apskaičiavimui [82], kaip pavaizduota 2 formulėje. Aukštesnio šilumingumo vertė (HHV) parodo energijos kiekį, išsiskiriančią pilno sudegimo metu. Ši vertė apima ir latentinę šilumą – dėl vandens garų, susidariusių degimo metu, kondensacijos išspinduliuojamą šilumos energiją (egzoterminis procesas) [83]. HHV (MJ/kg) vertė buvo apskaičiuojama pagal (2) formulę (modelis, paremtas elementine biomasės analize) [84]:

$$\text{HHV} = 33,5 \times \%C + 142,3 \times \%H - 15,4 \times \%O - 24,5 \times \%N \times 10^{-2} \quad 2$$

Čia %C, %H, %O ir %N atitinkamai yra anglies, vandenilio, deguonies ir azoto procentinės masės dalys bandinyje.

Standartai, kuriais remtasi šios analizės metu buvo LST EN 15407:2011 [85] ir 15408:2011 en [86]. Pagrindinių elementų nustatymui biomasėje buvo naudotas Flash 2000 analizatorius parodytas 2.3 pav. Analizė prasideda atsiveriant deguonies srautą kontroliuojančiam vožtuvui ir nustatytą laiko intervalą į degimo reaktorių tiekiant deguonį. Pasvertas mėginys yra patalpinamas į automatinę mėginių ėmimo sistemą ir po kelių sekundžių yra nuleidžiamas į degimo reaktorių. Vyksta intensyvi oksiduojančios aplinkos sukelta egzoterminė reakcija, dėl kurios temperatūra pakyla iki vidutiniškai 1800 °C. Šios aplinkos poveikyje bandinys užsidega akimirksniu ir vyksta jo komponentų oksidacija. Praėjus nustatytam deguonies tiekimo laikui, srautą reguliuojantys vožtuvai automatiškai grįžta į pradinę padėtį ir į reaktorių tiekiamos helio dujos. Išlaikant deguonies perteklių, susidarę azoto oksidas ir sieros trioksidas yra redukuojami iki azoto ir sieros dioksido dujų. Degimo metu susidarę CO₂, H₂O, N₂ ir SO₂ dujų mišinys yra perduodamas į chromatografinę kolonėlę, kurioje vyksta jų atskyrimas, o detekcija vykdoma terminio laidumo detektoriumi. Aptikti signalai yra apdorojami „Eager Xperience“ programa ir sugeneruojama ataskaita, kurioje pateikta procentinės anglies, vandenilio, azoto ir sieros masės dalys bandinyje.



2.3 pav. Flash 2000 pirminės analizės įrenginys: 1 – degimo reaktorių, 2 – redukcijos reaktorių, 3 – automatinė bandinių paėmimo sistema, 4 – dujų chromatografijos kolonėlė.

Tiesioginės analizės metu ištyrus pelenų ir pirminės analizės metu C, H, N, S komponentų procentinį kiekį bandinyje buvo apskaičiuojama deguonies masės dalis pagal 3 formulę:

$$O\% = 100\% - A\% - C\% - H\% - N\% - S\% \quad (3)$$

Čia A%, C%, H%, N% yra pelenų, anglies, vandenilio ir azoto masės dalys bandinyje, nustatytos analizės metu.

2.4. Termogravimetrinė analizė (TGA)

Termogravimetrinė analizė (TGA) – tai analizės metodas, naudojamas medžiagos terminiam atsparumui nustatyti, kurio metu stebimas bandinio svorio pokytis priklausomai nuo eksperimento temperatūros arba laiko, keliant temperatūrą pastoviu greičiu [87]. TGA yra dažnai kombinuojama su diferenciniais analizės metodais, kurie praplečia analizės apimtį ir leidžia išsamiau identifikuoti fizikinius pokyčius, vykstančius keliant temperatūrą bei detalizuoti tam tikras medžiagos charakteristikas. Diferencinės termogravimetrinės (DTG) analizės kreivė, kuri yra gaunama programiškai apskaičiuojant TGA kreivės pirmo laipsnio išvestinę, yra naudojama pagrindiniams medžiagos terminės dekompozicijos taškams nustatyti [88]. DTG yra tokia terminės analizės rūšis, kuris leidžia įvertinti dėl temperatūros kėlimo vykstančio tiriamosios žaliavos masės pokyčio greitį ir yra išreiškiamas procentais arba masės vienetu per laiko vienetą. Tokiu būdu yra palengvinama gautų termogramų analizė – atskiriami komponentų terminio skilimo pikai, kurių degradacija vyksta arti vienas kito esančiame temperatūros intervale [89]. Taigi, remiantis masės kritimo greičių pikais, atsirandančiais prie tam tikros temperatūros DTG kreivėse gali būti daromos išvados apie tiriamosios medžiagos kompoziciją ir jų termines savybes [90].

Termogravimetrinėje analizėje yra taikomi ir tokie diferenciniai metodai, kaip diferencinė terminė analizė (DTA) bei diferencinė skenuojančioji kalorimetrija (DSC), kurie leidžia identifikuoti terminius pokyčius, lydymus fizikinių ir cheminių virsmų medžiagoje [91]. DTA metodo principas yra paremtas temperatūros skirtumo funkcija tarp bandinio ir standarto (dažniausiai aliuminio oksido Al_2O_3) – medžiagos, kuri yra atspari aukštai temperatūrai. Vykdamas šio tipo analizę yra priimama, kad bandinio ir standarto temperatūra turi būti tokia pati, kol nepradeda vykti aplinkos temperatūros kėlimo nulemti egzoterminiai ar endoterminiai pokyčiai, tai yra bandinio lydymasis arba dekompozicija [92]. Kitas diferencinis metodas – DSC, dažniausiai yra naudojamas šiluminiam pokyčiams įvertinti medžiagoje terminio proceso metu. Taikant šią techniką taip pat gali būti fiksuojami endoterminiai ir egzoterminiai vyksmai medžiagoje [91]. Remiantis DIN 51 007 metodu, DTA yra taikoma būdingiems žaliavai temperatūros pokyčiams nustatyti, tuo tarpu DSC technika be šių būdingų terminių virsmų leidžia įvertinti ir šilumingumą, lydymosi ar kristalizacijos (kristalų formavimosi) sukeltą šilumos išsiskyrimą [93]. Taigi, tiriant medžiagą termogravimetrinės analizės būdu, pritaikant diferencinius metodus, yra daromos išvados apie bandinio fizikinius ir cheminius virsmus, kurie įvyksta jį kaitinant pastoviu greičiu, sprendžiama apie tiriamosios medžiagos sudėtį, terminį stabilumą, egzoterminius bei endoterminius procesus, o taip pat komponentų kaip drėgmė, lakiųjų junginių, bioanglies kiekį bandinyje [94].

2.4.1. Tiriamosios žaliavos paruošimas ir taikyta temperatūrinė programa

Saulėgrąžų sėklų lukštų granulės (žr. 2.4 pav. A) pirmiausiai buvo susmulkintos rankiniu būdu panaudojant dildę (žr. 2.4 pav. B), tuomet gauta masė prasijota pro 250 mikronų tinklinį sietą, siekiant gauti kuo homogeniškesnę biomasės frakciją su ne didesnėmis, nei 250 μm dydžio dalelėmis (žr. 2.4

pav. C). Tiriamosios medžiagos dalelių dydis vaidina labai svarbų vaidmenį termogravimetrinėje analizėje, nes nuo dalelių dydžio priklauso tiriamos medžiagos skilimo laikas ir rezultatų patikimumas – kuo mažesnės medžiagos dalelės, tuo terminis skilimas įvyksta greičiau, o taip pat išvengiama didesnių nukrypimų analizės metu, nes yra pasiekiamas patikimesnis medžiagos komponentų pasiskirstymas ir šilumos mainai bandinyje [95].

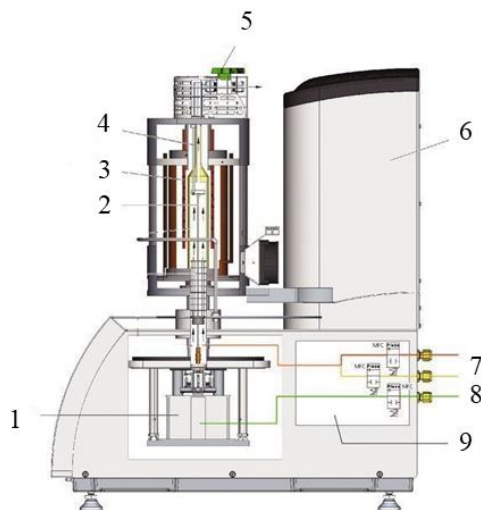


2.4 pav. SSL granulių paruošimas termogravimetrinei analizei

Atliekant saulėgražų sėklų lukštų biomasės katalizinės pirolizės tyrimus, į tigli su tiriamąją medžiaga buvo dedami skirtingi ceolito katalizatoriaus ZSM-5 kiekiai, prieš tai katalizatoriaus grūdėlius sutrynus grūstuvėje ir gaunant miltelius. Paruošta analizei biomasė buvo maišoma su katalizatoriaus milteliais skirtingais masės santykiais: 1:0, 1:1, 1:2, 1:5 bei 1:10 ir pasvertas bandinys dedamas į švarų tigli konversijai atlikti N_2 ar CO_2 aplinkoje. Pastarieji biomasės ir ZSM-5 katalizatoriaus masės santykiai buvo pasirinkti vadovaujantis ankstesniais tyrimais – daugeliu atveju buvo patvirtinta, kad siekiant gauti kuo mažesnę deguonies turinčių organinių junginių ir didesnę aromatinių angliavandenilių kiekį biodervose, atliekant pirolizę yra reikalinga kelis kartus žaliavos masę viršijanti ZSM-5 masės dalis [68].

Termogravimetrinė analizė šiame tyrime buvo atlikta panaudojant terminės analizės įrenginį NETZSCH STA 449 F3 Jupiter (žr. 2.5 pav.) su silicio karbido (SiC) krosnele. $10\text{ mg} \pm 2\text{ mg}$ bandinio buvo kaitinama Al_2O_3 tigliuose nuo $40\text{ }^\circ\text{C}$ iki $900\text{ }^\circ\text{C}$, pastoviu, $35\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ temperatūros kėlimo greičiu.

Pirolizės procesas buvo vykdomas inertinėje N_2 aplinkoje su $60\text{ ml}/\text{min}$ dujų srauto greičiu. Pirmasis izoterminis etapas buvo nustatytas $110\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje ir truko 5 minutes, siekiant užtikrinti pilną drėgmės išgaravimą iš bandinio [96]. Temperatūrai pasiekus $900\text{ }^\circ\text{C}$ bandinys buvo nustatyta laiko tarpą laikomas šioje temperatūroje – tai antrasis izoterminis žingsnis, leidęs užtikrinti pilną lakiųjų junginių išsiskyrimą iš žaliavos ir tolygų bioanglies formavimąsi. Po šio 7 minutes trukusio izoterminio etapo inertinėje aplinkoje, temperatūra buvo sumažinama iki $800\text{ }^\circ\text{C}$, siekiant išvengti degimo sukkelto pliūpsnio. Į krosnelę pradėtos tiekti reaktingos dujos – eksperimentuose naudotas suspaustas oras, kurio srauto greitis $25\text{ ml}/\text{min}$, o apsauginės azoto dujos šiame eksperimento etape tiekios $35\text{ ml}/\text{min}$ greičiu (N_2 dujų tiekiamas srautas yra visuomet palaikomas bent $20\text{ ml}/\text{min}$, siekiant apsaugoti svarstyklių sistemą nuo nepageidautino proceso metu gautų junginių poveikio joms). Reaktingų dujų (CO_2 ir O_2 suspausto oro sraute) įtakoje pirolizės metu susidariusi anglis ir joje susikaupusios neorganinės medžiagos buvo suoksiduojamos, eksperimento pabaigoje tigyje liekant tik pelenų frakcijai. Termogravimetrinės analizė duomenų apdorojimui ir analizavimui eksploatuota NETZSCH Proteus – Thermal Analysis® v. 6.0.0 programinė įranga.



2.5 pav. Terminės analizės įrenginio NETZSCH STA 449 F3 Jupiter schema: 1 – svarstyklių sistema, 2 – bandinių laikiklis, 3 – kaitinimo elementas, 4 – krosnelės termopora, 5 – dujų išleidimo vožtuvas, 6 – pakėlimo mechanizmas, 7 – dujų išleidimo vožtuvai, 8 – apsauginių dujų vožtuvas, 9 – dujų tiekimo mazgas.

Termogravimetrinės analizės metu buvo paruošta ir naudojama temperatūrinė programa, kurios pagrindiniai rodikliai yra pateikti 2.2 lentelėje. Siekiant gauti patikimus žaliavos masės pokyčio temperatūros kėlimo metu duomenis sukurta temperatūrinė programa pirmiausiai buvo realizuojama sukuriant korekcinį failą *Proteus*[®] programoje. Korekciniame faile sukaupti masės pokyčio duomenys yra panaudojami, kaip bazinė linija, atliekant tam tikro bandinio analizę. Bazinė linija yra gaunama atliekant eksperimentą su tuščiu tigliu ir prie skirtingų sąlygų (temperatūros, temperatūros kėlimo greičio ir kt.) yra vis kitokia. Pakoreguota bandinio masės kritimo kreivė yra gaunama iš bandinio kreivės atėmus bazinės linijos kreivę, šį veiksmą atliekant programos pagalba.

2.2 lentelė. Temperatūrinė programa, taikyta biomasės termogravimetrinės analizės atlikimui

Eil. Nr.	Proceso stadijos tipas	Temperatūra (°C)	Temperatūros kėlimo greitis (°C/min)	Laikas (min)	Dujų srautas (ml/min)	
					N ₂	Oras (N ₂ /O ₂)
1	Pradinių sąlygų užtikrinimas	40			60	0
2	Dinaminis žingsnis	110	35	02:00	60	0
3	Izoterminis žingsnis	110		05:00	60	0
4	Dinaminis žingsnis	900	35	22:34	60	0
5	Izoterminis žingsnis	900		07:00	60	0
6	Dinaminis žingsnis	800	35	02:51	35	25
7	Izoterminis žingsnis	800		30:00	35	25
8	Apsauginis žingsnis	910			35	25

2.4.2. Biomasės konversija inertinėje N₂ dujų aplinkoje

Saulėgražų sėklų lukštų biomasės su skirtingomis ZSM-5 koncentracijomis bandinių pirolizės eksperimentai buvo įgyvendinti eksploatuojant 2.4.1. skyriuje aprašytą įrangą. Pradinė proceso temperatūra buvo 40 °C, temperatūra buvo keliama iki 900 °C 35 °C/min greičiu. Bandinių pirolizė

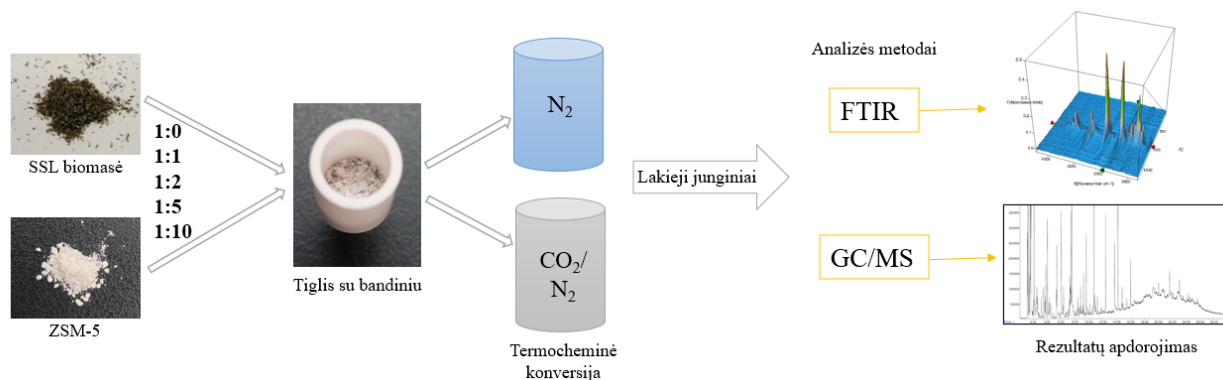
vyko inertinėje azoto dujų aplinkoje su 60 ml/min srauto tiekimo į krosnelę greičiu. Pirolizės metu susidarantys lakieji junginiai dujinėje fazėje buvo analizuojami vienalaikės analizės būdu dujų chromatografijos bei Furje transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopijos metodais, tiekiant dujų mišinį iš pirolizės krosnelės per kaitinama perdavimo linija į sudėties analizės instrumentus. Sudėties tyrimo dalis yra aprašyta 2.5. skyriuje.

2.4.3. Biomasės konversija dalinai reaktingoje aplinkoje su CO₂ dujomis

Bandinių konversija dalinai reaktingoje aplinkoje su CO₂ dujomis buvo atliekama vadovaujantis Lai *et al.* [97] aprašyta metodika. Pradinė eksperimento temperatūra buvo 40 °C, o maksimali – 900 °C, temperatūrą keliant 35 °C/ min greičiu. Bendras paduodamų į kolonėlę dujų srautas buvo lygus 60 ml/min, sudarytas iš 20 ml/min apsauginių N₂ dujų ir 40 ml/min reaktingų CO₂ dujų srauto. Proceso metu susidarę dujiniai produktai buvo analizuojami metodais aprašytais 2.5. skyriuje.

2.5. Terminės konversijos metu susidariusių lakiųjų produktų analizė

2.6 paveiksle yra pateikta principinė tirtos biomasės su skirtingomis ZSM-5 katalizatoriaus dalimis konversijos ir jos metu susidariusios dujinės frakcijos analizės eksperimentų schema.

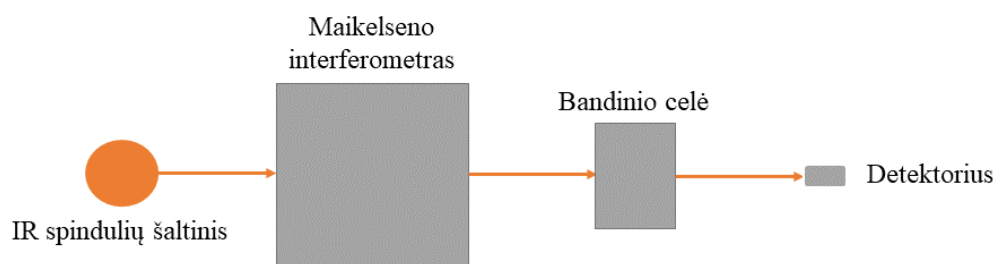


2.6 pav. Termocheminės konversijos atlikimo ir lakiųjų produktų analizės schema

2.5.1. Termogravimetrijos – Furje transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopijos analizė

Furje transformacijos infraraudonųjų spindulių (FTIR) spektroskopijos principas yra paremtas dujinių, skystųjų ar kietųjų produktų sudėties nustatymu remiantis sudarančių cheminių grupių infraraudonosios spinduliuotės absorbcija būdingame bangos dažnio intervale. Ši spektroskopijos rūšis nuo kitų skiriasi tuo, kad FTIR analizė atliekama plačiame bangos dažnių intervale [98]. Itin svarbus FTIR spektrometro komponentas yra Michelsono interferometras, kurį sudaro veidrodžių sistema ir spindulių skirstytuvas. IR spindulių bangos 45° kampu iš šaltinio pirmiausiai sklinda iki spindulio skirstytuvo, kuriame idealiu atveju yra praleidžiama pusė išspinduliuotos šviesos, o kita pusė yra atspindima. Atspindėtasis ir praleistas pro skirstytuvą spindulys stačiu kampu krenta iš skirstytuvo į veidrodžių sistemą, atsispindėję spinduliai vėl grįžta į skirstytuvą, kuriame susijungia į vieną bendrą spindulį ir pasireiškia interferencija [99] (reiškinys, kai susiliejus dvejoms bangoms susidaro mažesnės, didesnės ar tokios pačios amplitudės banga) [100]. Pro interferometrą praėję IR spinduliai toliau sklinda į dujinio bandinio celę, kurioje tam tikrame bangos skaičiaus intervale dujiniai junginiai absorbuoja tam tikrą spindulių dalį, o praėjusi pro bandinį spinduliuotė patenka į detektorius, kuriame registruojamas IR spinduliuotės intensyvumo pokytis.

Detektoriaus registruoti pokyčiai yra pateikiami interferogramoje, kurioje išreikšta signalo ir laiko funkcija. Tad, absorbcijos spektras yra gaunamas atlikus sugeneruotos interferogramos Furje transformaciją – matematinę operaciją, kurios metu laiko funkcija transformuojama į dažnio funkciją [98]. 2.7 paveiksle yra pavaizduota principinė FTIR spektroskopo schema.



2.7 pav. FTIR spektroskopijos analizės principinė schema – iš spinduliuotės šaltinio IR bangos pirmiausiai patenka į interferometrą, tuomet sklinda bandiniu, vykstant absorbcijai ir galiausiai IR spindulių intensyvumo pokyčiai registruojami detektoriumi

FTIR yra spektroskopinės analizės rūšis, kurios metu tirama IR spinduliuotės įtaka virpesiams natūraliai egzistuojantiems molekulėje tarp ją sudarančių atomų. Analizės metu tiriamoji medžiaga yra apšvitinama IR srities elektromagnetinėmis bangomis ir yra tirama, kaip keičiasi IR spinduliuotės absorbcija. FTIR spektroskopinės analizė principas yra paremtas konkrečios funkcinės grupės molekulėje IR spinduliuotės absorbcija tik tokioje srityje, kurioje pasireiškia rezonansas tarp išorinės IR spinduliuotės dažnio ir molekulinės vibracijos dažnio, vibracijos metu įvykstant dipolinio momento molekulėje pokyčiui. Yra žinoma, jog natūraliai molekulėse egzistuoja dviejų tipų virpesiai, t. y. tokie, kuriems vykstant keičiasi cheminio ryšio ilgis – tempimo vibracijos (deformacinės) ir tokie, dėl kurių keičiasi kampas tarp molekule sudarančių atomų – lenkimo vibracijos (valentinės). Šie virpesių molekulėje judėsiai yra absorbcijos juostų atsiradimo spektre priežastis. FTIR analizėje yra naudojami bangos skaičiaus vienetai (cm^{-1}) – tokia IR spindulių ilgio išraiška yra proporcinga spinduliuotės energijos ir dažnio dydžiui. Daugiausiai FTIR analizėje yra taikoma IR spektro vidurinė sritis nuo 400 iki 4000 cm^{-1} bangos skaičiaus, nes šioje srityje atsispindi molekulės pirminės vibracijos ir dėl to junginys yra efektyviai charakterizuojamas [101]. Taigi, specifinės molekulinės vibracijos, vykstančios skirtingose funkcinėse grupėse, yra junginių charakterizavimo FTIR metodo būdu pagrindas.

FTIR analizės metu yra ne tik kokybiškai nustatomos funkcinės junginius sudarančius grupės, tačiau galima atlikti ir kiekybinę junginių koncentracijos analizę. IR spektroskopijai galioja Lamberto-Bero dėsnis, kuris teigia, kad absorbcinio piko intensyvumas spektre tiesiogiai priklauso nuo junginio koncentracijos mišinyje taip pat nuo molinio sugerties koeficiento ir bandinio apimtys (kiuvetės ar dujų celės ilgio). Taigi, sudarius kalibracinę kreivę, kurioje išreikšta absorbcijos intensyvo priklausomybė nuo junginio koncentracijos, galima tiksliai nustatyti tiriamo junginio kiekį mišinyje [102].

Vykstant bandinių termocheminei saulėgrąžų sėklų lukštų biomasės konversijai inertinėje N_2 ir reaktingoje CO_2 aplinkoje, išsiskiriantys lakieji junginiai buvo siurbiami kaitinama perdavimo linija į FTIR dujų celę, kurios optinio kelio ilgis lygus 123 mm. Analizės atlikimui buvo naudotas Bruker Tensor 27 TGA-IR spektroskopijos įrenginys (žr. 2.8 pav.). Dujų celė ir perdavimo linija buvo kaitinama iki 250 °C temperatūros tam, kad terminio proceso metu susidarę didesnės molekulinės

masės lakieji junginiai išliktų dujinėje fazėje ir nesikondensuotų. FTIR dujų celė, esanti išoriniame spektroskopo mazge, viso TGA eksperimento metu keliant temperatūrą nuo 40 iki 900 °C buvo užpildoma besikeičiančios kompozicijos dujų mišiniu, registruojant IR spindulių absorbcijos skirtumus. FTIR įrenginyje pirolizės lakiuosius junginius sudarančios funkcinės grupės buvo detektuojamos gyvsidabrio kadmio telūrido (MCT) detektoriumi, kuris veikia skysto azoto temperatūroje (-196 °C). IR spindulių absorbcija buvo registruojama vidutinėje IR spektro srityje – nuo 4500 iki 650 cm⁻¹ bangos skaičiaus. Dujiniai junginiai buvo skenuojami 32 s vidutiniškai 14 s intervalais, su 4 cm⁻¹ nuskaitymo skiriamąja geba. Gauti rezultatai buvo apdorojami ir analizuojami Opus v7.0 programa.



2.8 pav. Bruker Tensor 27 TGA-IR spektroskopijos įrenginys

2.5.2. Termogravimetrijos – dujų chromatografijos apjungtos su masių spektrometru analizė

Chromatografija – tai junginių atskyrimo metodas, paremtas junginių pasiskirstymo koeficiento tarp mobilios ir stacionarios fazės dydžio skirtumų. Dujų chromatografijos (GC) atveju, mobili fazė yra inertinės nešančiosios dujos, o stacionari – tam tikro poliškumo sorbentas, kuriuo padengta kolonėlė [103]. Termogravimetrinės analizės metu susidarę lakieji junginiai iš mišinio buvo atskiriami pasitelkiant GC sistemą apjungtą su masių spektrometru, kurį panaudojant atskirti junginiai buvo identifikuojami ir kiekvienai registruotai smailei automatiškai duomenų bazėje priskirtas atitinkamas junginys, pagal jam būdingą sulaikymo kolonėlėje trukmę. Masių spektrometrija (MS) yra analizės metodas, kurį panaudojant krūvį turinčios dalelės yra atskiriamos dėl jų masės ir krūvio santykio skirtumų. Chromatografinėje kolonėlėje atsiskirti lakieji junginiai patenka į MS įrenginio jonizacijos kamerą, kurioje molekulės yra suskaldomos į jonus, tuomet krūvį turinčios dalelės yra analizuojamos masių analizatoriuje – elektromagnetinio lauko įtakoje jos yra suskirstomos pagal masės vertes ir galiausiai patenka į detektorių. Detektorius registruoja atskirų jonizuotų dalelių signalus, pagal kurių intensyvumą yra nustatomas jų kiekis mišinyje [104]. Taigi, MS instrumentas tarnauja kaip detektorius dujų chromatografijos metu atskirtiems junginiams registruoti.

Lakiųjų produktų analizė buvo atliekama panaudojant Agilent 7890A dujų chromatografą apjungtą su kvadrupoliniu masių spektrometru Agilent 5975C (žr. 2.9 pav.). Pasirinktos nešančiosios dujos buvo helis su 1,5 ml/min srauto greičiu. Vakuuminės pompos pagalba konversijos proceso metu susidarę lakieji junginiai šildoma iki 250 °C temperatūros perdavimo linija buvo traukiami į kaitinamą 250 µl talpos mėginio kilpą, ją užpildant. Temperatūra, prie kurios dujos iš TG krosnelės buvo traukiamos į mėginio kilpą nustatoma iš diferencinės termogravimetrinės kreivės pagrindinio piko. Junginiai yra analizuojami būtent šioje temperatūroje dėl to, jog didžiausia lakiųjų junginių

proporcija ir įvairovė susidaro vykstant pagrindinei bandinio dekompozicijai – kai masės mažėjimo greitis pasiekia maksimalią vertę.



2.9 pav. Agilent 7890A dujų chromatografas su kvadrupoliniu masių spektrometrijos detektoriumi Agilent 5975C

Atskyrimo procesui atlikti naudota 30 m ilgio, 0,25mm skersmens HP-5MS chromatografinė kolonėlė padengta 0,25 μm storio (5%-fenil)-metilpolisiloksano sorbentu. Iš krosnelėje susidariusio dujų mišinio chromatografijos būdu atskirti lakieji junginiai buvo analizuojami kvadrupolinio masės spektrometro pagalba, registruojant jonizuotų dalelių masės ir krūvio santykio vertes nuo 13 iki 300 m/z 160 $^{\circ}\text{C}$ temperatūroje, skenuojant 4 vienetus, 1 s dažnumu. Duomenys analizuoti panaudojant MS E.02.01.1177 Chemstation programinę įrangą.

3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

3.1. Žaliavos charakterizavimas tiesioginės ir pirminės analizės metu

Tiesioginės ir pirminės analizės metu buvo nustatytos pagrindinės biomasės biokuro komponentės ir jų procentinės dalys tirtose saulėgražų sėklų lukštų (SSL) granulėse (žr. 3.1 lentelę). Tiesioginės analizės metu gauti rezultatai atskleidė, kad pagrindinę SSL biomasės dalį sudaro lakiosios medžiagos (apie 71,72 %), kurios susiformuoja terminio skilimo metu ir yra biodervų šaltinis. Buvo nustatyta, kad drėgmės kiekis žaliavoje siekia vidutiniškai 4,75 % – žema drėgmės dalis kure yra siekiamybė, nes toks kuras yra lengviau ir greičiau paruošiamas termocheminės konversijos atlikimui. Kure sukaupta drėgmė prieš konversijos procesus turi būti pašalinama kaitinimo būdu, tad žemesnis absorbuotos drėgmės kiekis kure reikalauja mažesnių energijos sąnaudų, reikalingų jos išgarinimui. Taip pat buvo nustatyta, kad SSL sudaro nedidelis pelenų kiekis, siekiantis apie 2,73 % biomasės dalies. Yra žinoma, jog pelenų kiekis daro reikšmingą įtaką pirminių ir antrinių skilimo reakcijų metu gaunamų skystųjų organinių produktų išeigai. Buvo nustatyta, kad katalizinės pirolizės būdu konvertuojant biomasę su aukštesne pelenų dalimi yra gaunama ne tik mažesnė organinių junginių koncentracija, bet ir didesnė konversijos metu susidarančio vandens dalis biodervose, o taip pat didesnės CO₂ išeigos. Didesnė vandens dalis biodervose sumažina energinę šio biokuro vertę, dėl to yra reikalingas papildomas biodervų apdorojimas, pašalinant vandens perteklių distiliavimo kolonose apjungtose su kondensatoriumi [105]. Paprastai katalizinės pirolizės biodervos yra gaunamos homogeniškos, vienos fazės skysčio formoje, kai pelenų dalis žaliavoje siekia 2,5 % masės dalies arba mažiau, tačiau aukštos kalio junginių koncentracijos gali stipriai pakenkti gaunamų dervų homogeniškumui [106]. Šiame tyrime lignoceliuliozinės žaliavos pelenų sudėtis nebuvo tirta, tačiau ankstesni moksliniai tyrimai atskleidė, kad pagrindinės SSL pelenų dedamosios yra fosforo pentoksidas, kalio oksidas, kalcio oksidas ir mangano oksidas. Neorganinės medžiagos iš biomasės gali būti šalinamos plaunant vandeniu ar rūgštimis, tačiau tai reikalauja papildomos energijos ir finansinių pajėgumų [107]. Paskutinio komponento dalis, nustatyta biomasėje panaudojant tiesioginės analizės metu gautus duomenis buvo fiksuotos anglies procentinė masė. Apskaičiuotas masės skirtumas buvo lygus vidutiniškai 20,08 %, šio rodiklio dydis yra esminis, kai tikslinis pirolizės produktas yra bioanglis [108]. Taigi, tirta biomasė tiesioginės analizės būdu buvo charakterizuota kaip didelę lakiųjų junginių dalį turintis biokuras su žemomis pelenų ir drėgmės masės dalimis.

Lyginant gautus rezultatus su kitų autorių duomenimis, įvertinta, jog medienos biomasėje dažniausiai yra sukaupta mažesnė pelenų dalis, nei nesumedėjusiose augalo dalyse, kaip lukštai, kevalai ar lapai dėl to, kad medienoje susikaupia tik nedidelė dalis iš dirvos gaunamų neorganinių medžiagų. P. Šrivastavos *et al.* [108] atliktame tyrime buvo nustatyta, jog mažiausia pelenų ir didžiausia lakiųjų medžiagų dalimi pasižymėjo kaučiukmedžio drožlių bandinys, lyginant su nesumedėjusios biomasės alyvpalmių kamieno ir lapų bandiniais. Taip pat [108] tyrime buvo nustatyta, kad skylant medienos drožlėms susidaro apie 4 % daugiau lakiųjų medžiagų, nei nesumedėjusių bandinių skilimo metu, tai aiškinama lignoceliuliozės kompozicijos skirtumais – tirtose medienos drožlėse buvo nustatyta vidutiniškai 10 % didesnė celiuliozės dalis, lyginant su alyvpalmių kamieno ir lapų bandiniais.

3.1 lentelė. Pagrindinių komponentių pasiskirstymas SSL biomasėje, išreikštas procentinėmis masės dalimis ir apskaičiuoti verčių standartiniai nuokrypiai

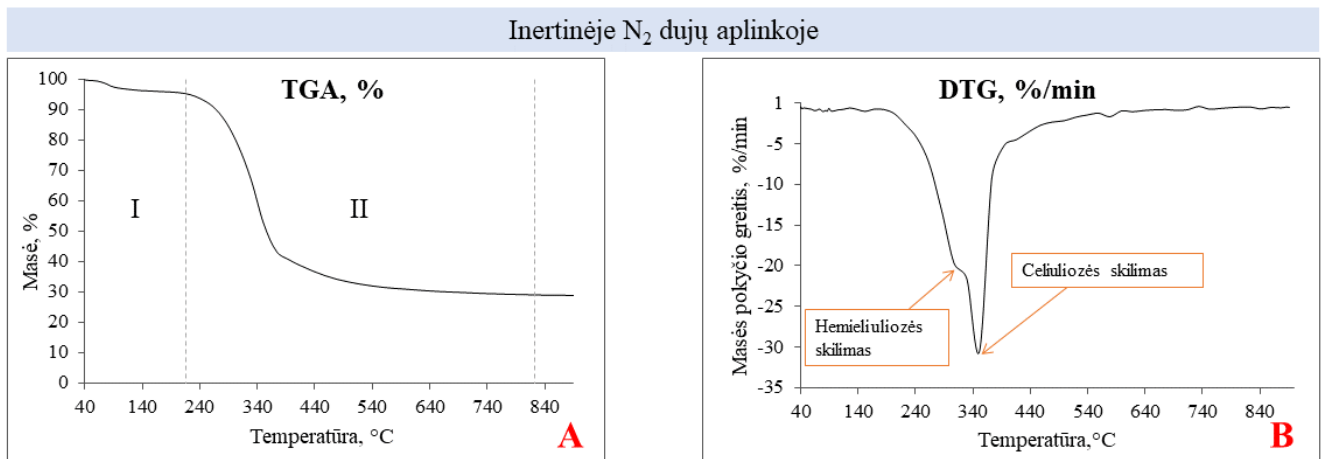
Komponentė	Masės dalis žaliavoje (%)	Standartinis nuokrypis
Drėgmė	4,75	0,07
Lakiosios medžiagos	71,72	0,07
Fiksuota anglis	20,8	0,07
Pelenai	2,73	0,02
C	49,6	0,06
H	6,1	0,36
N	0,602	0,003
S	0,432	0,265
O	40,54	0,58

Pirminės analizės metu buvo nustatyta elementinė (C, H, N, S, O) saulėgrąžų sėklų lukštų žaliavos sudėtis. Įvertinta, kad vidutiniškai pusę tirtos lignoceliuliozės sudaro anglis, 40,54 % – deguonis, 6,1 % – vandenilio ir apie 1 % azoto ir sieros atomai. Anglis sudaro didžiąją lignoceliuliozinės biomasės dalį dėl natūraliai ją sudarančių organinės kilmės biopolimerų – holoceliuliozės ir lignino. Pagrindiniai lignoceliuliozės komponentai taip pat yra deguonies elemento šaltinis, nes jų sudėtyje yra gausu hidroksilo, karbonilo ir metoksi grupių. Deguonis kure yra kaip balastas, apsunkinantis jo panaudojimą energijos išgavimo tikslais, nes sumažina kuro šiluminę vertę. Kiti heteroatomai taip pat mažina kuro šilumingumą, tačiau didžiausią neigiamą įtaka šilumingumo vertei visgi daro deguonies kiekis kure (tai taip pat reikšmingai priklauso nuo skaičiavimuose taikomo modelio). Ankstesnių tyrimų duomenimis, dažniausiai lignoceliuliozę sudaro 47–53 % anglies, 5,7–6,3 % vandenilio, 39–44 % deguonies, 0,1–0,5 % azoto ir apie 0,1 % sieros atomų [109]. Šio tyrimo metu apskaičiuota žaliavos aukštutinio šilumingumo vertė, remiantis pirminės analizės rezultatais, yra lygi vidutiniškai 19,9 MJ/kg (toks šilumos kiekis išsiskiria pilnai sudegus 1 kg žaliavos) su 0,06 standartinio nuokrypio verte. Visais atvejais standartinio nuokrypio vertės buvo žemos (iki 1 %)–eksperimentų metų gautos vertės nežymiai skyrėsi nuo vidutinės vertės, kas rodo aukštą duomenų patikimumą. Taigi, pirminės analizės metu buvo nustatyta elementinės sudėties įtaka energinei saulėgrąžų sėklų lukštų vertei, kurią pagrinde nulėmė C, H ir O atomų procentinė dalis. Analizės metu nustatyta žema S ir N elementų dalis parodo, kad šios žaliavos degimo metu į aplinką bus išmetamos mažos azoto ir sieros oksidų koncentracijos, su minimaliu poveikiu aplinkai [109].

3.2. Termogravimetrinė analizė kombinuota su diferencine termine analize

3.2.1. Žaliavos terminis charakterizavimas

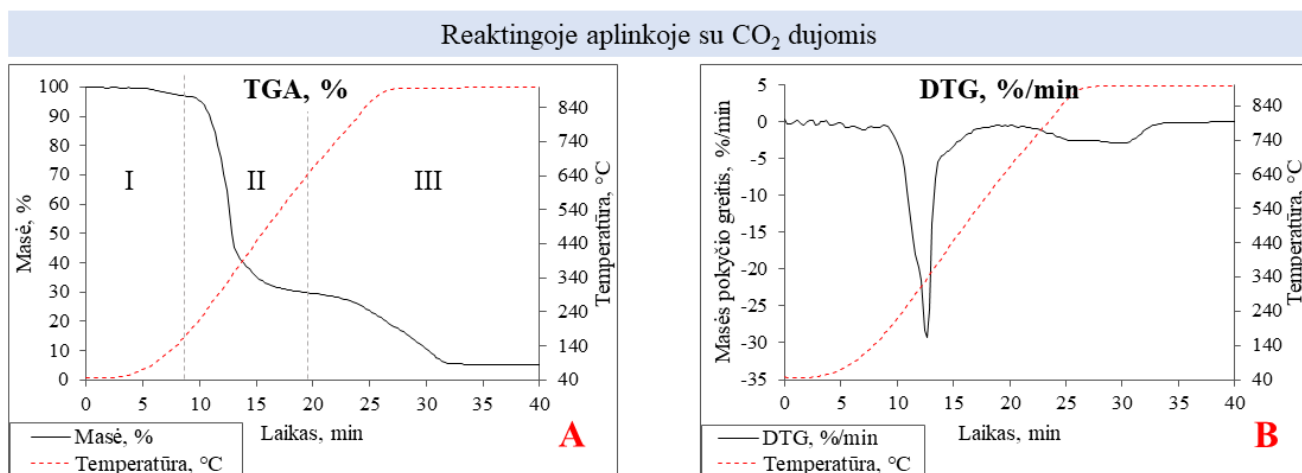
3.1 paveikslo A dalyje yra pateikta termogravimetrinė SSL žaliavos kreivė, kuri parodo, kaip kito bandinio masė prie skirtingos temperatūros inertinėje N₂ dujų aplinkoje. Remiantis šia kreive buvo išskirti du pagrindiniai masės mažėjimo etapai, keliant temperatūrą.



3.1 pav. TGA (A) ir DTG (B) analizės kreivės, gautos biomasės žaliavai skylant inertinėje konversijos aplinkoje

Pirmosios stadijos metu buvo stebimas nežymus bandinio masės sumažėjimas, vykstantis dėl absorbuoto vandens išgaravimo. Antrosios stadijos metu vyko keliolika kartų intensyvesnis SSL masės vertės kritimas, atspindintis biomasės terminį skilimą, kuris prasidėjo vidutiniškai 220 °C temperatūroje. Šio etapo metu skilo pagrindiniai lignoceliuliozę sudarantys komponentai. Tai buvo nustatoma iš diferencinės termogravimetrinės kreivės (DTG) (3.1 pav. B), kuri gauta NETZSCH Proteus programos pagalba apskaičiavus SSL TGA kreivės pirmo laipsnio išvestinę. DTG kreivėje yra matomi du pagrindiniai žaliavos terminės dekompozicijos inertinėje aplinkoje taškai prie 307,3 °C ir 351,56 °C temperatūros. Greičiausiai terminis SSL skilimas su 30 %/min masės kritimo greičiu vyko celiuliozės terminės dekompozicijos temperatūroje, kuri yra lygi vidutiniškai 350 °C. Iš to daroma išvada, kad didžiąją SSL biomasės dalį sudaro celiuliozė – remiantis ankstesniais tyrimais, vidutiniškai 39 % [31]. Atitinkami rezultatai buvo gauti ir kituose SSL terminio skilimo tyrimuose, A. I. Kasonis *et al.* [31] nustatė, kad pagrindinis saulėgrąžų sėklų kevalų skilimas su didžiausiu masės kritimo greičiu vyko ties 340 °C temperatūra, atitinkančia celiuliozės terminio skilimo tašką. Su pagrindiniu DTG kreivėje matomu terminės dekompozicijos pikų persidengiantis mažesnis pikas 307,3 °C temperatūroje siejamas su hemiceliuliozės skilimu. Tai patvirtina ankstesni lignoceliuliozės pirolizės tyrimai, kurie parodė, kad vidutinė hemiceliuliozės skilimo temperatūra inertinėje aplinkoje yra lygi 200 – 300 °C [110]. Masės mažėjimo greitis šiame taške buvo lygus 19 %/min, rodantis, kad tai antras reikšmingą procentinę dalį tirtoje biomasėje sudarantis komponentas, remiantis literatūra – vidutiniškai 18 %. Hemiceliuliozė pasižymi mažesne terminio skilimo temperatūra, nes šis polisacharidas yra mažiau termiškai atsparus, nei celiuliozė ar ligninas, tai siejama su struktūriniais komponentų skirtumais [31]. Tuo tarpu, ligninas, sudarantis apie 20 % SSL biomasės [31], yra mechaniškai atspariausias [111] ir tuo pačiu termiškai stabiliausias lignoceliuliozinės biomasės komponentas, o tai lemia aukštesnę jo skilimo temperatūrą. Kadangi lignino struktūra yra kompleksinė [111], jo dekompozicija vyksta plačiame temperatūros intervale [112]: 200–500 °C [110], tačiau skilimas gali tęstis net iki 900 °C [111]. Ankstesniuose tyrimuose buvo nustatyta, kad pagrindinė lignino dekompozicijos temperatūra yra tarp 280 ir 390 °C su itin žemu masės kritimo greičiu [23]. Tad, lignino terminio skilimo pikas DTG kreivėje persidengia su celiuliozės dekompozicijos pikų ir dėl šios priežasties negali būti tiksliai identifikuojamas. Taigi, daroma išvada, jog prie ~416 °C temperatūros matomas mažo greičio masės kritimas vyko dėl lignino terminio skilimo.

Dalinai reaktingoje konversijos aplinkoje su vidutiniškai 67 % CO₂ dujų dalimi SSL biomasės skilimas vyko panašiai, kaip ir inertinėje aplinkoje, tačiau šio proceso metu gautoje termogravimetrinėje kreivėje (žr. 3.2 pav. A) buvo stebėtas papildomas skilimo etapas.



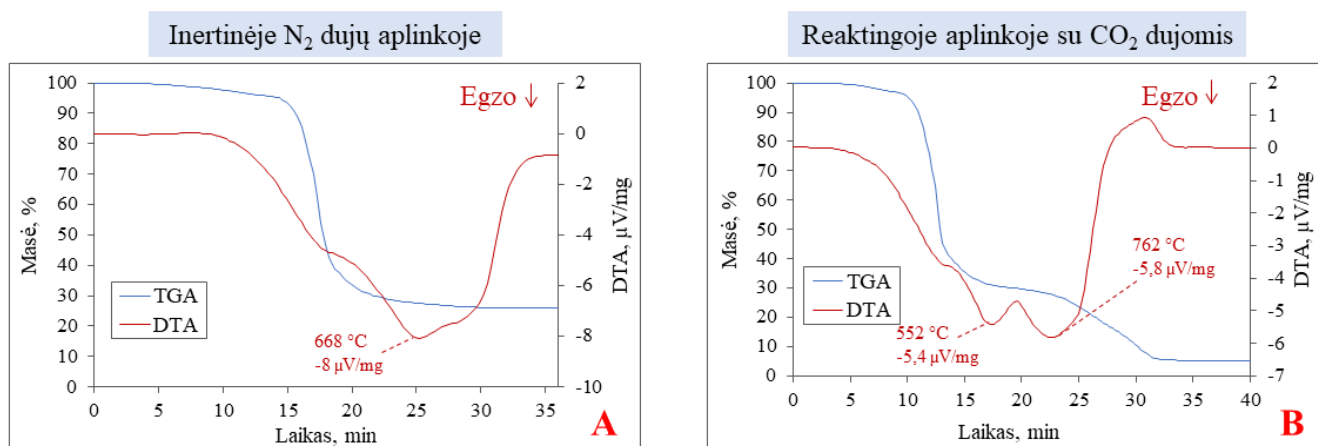
3.2 pav. TGA (A) ir DTG (B) analizės kreivės, gautos biomasės žaliavai skylant dalinai reaktingoje konversijos aplinkoje

Pirmosios stadijos metu, kaip ir inertinėje aplinkoje, reaktingomis sąlygomis keliant temperatūrą nuo 40 °C iki 195 °C vyko drėgmės išgaravimas iš žaliavos. Po šio prasidėjo antrasis – terminio skilimo etapas, tačiau prie žemesnės temperatūros, lyginant su skilimo temperatūra nustatyta inertinėje aplinkoje. Dalinai reaktingoje aplinkoje šis procesas pradėjo vykti nuo 204 °C keliant temperatūrą iki beveik 700 °C, susidarant vidutiniškai 77 % lakiųjų junginių. Lyginant su inertine konversijos aplinka, dalinai reaktingoje aplinkoje išsiskyrė daugiau lakiųjų medžiagų dėl to, kad tuo pačiu metu vyko ir biomasės skilimas formuojantis angliai, ir bioanglies oksidacija, susidarant papildomai išėigai nesikondensuojančių kambario temperatūroje dujų. Nespėjus pilnai nusistovėti bandinio masei prasidėjo intensyvi susiformavusios bioanglies oksidacija – tai trečiasis masės mažėjimo etapas, nulemtas temperatūros kėlimo ir aplinkos reaktingumo. Šios stadijos metu buvo sukurtas izoterminis žingsnis temperatūrinėje programoje, palaikant 900 °C temperatūra tam, kad bandinio masė pilnai nusistovėtų. Likutinė masė tiglyje įvykus oksidacijai aplinkoje su CO₂ dujomis buvo lygi vidutiniškai 5 %.

Remiantis DTG kreive (žr. 3.2 pav. B), gauta žaliavią analizuojant aplinkoje su CO₂ dujomis, buvo įvertinta, kad pagrindinė terminės dekompozicijos temperatūra buvo 336 °C. Atitinkamai, šis pikas DTG kreivėje vaizduoja celiuliozės skilimą su 29,3 %/min masės pokyčio greičiu. Hemceliuliozės skilimas šiuo atveju nėra taip ryškiai išreikštas, kaip inertinės aplinkos atveju, tačiau pagrindinio piko išplatėjimas ties ~11,6 minute (289 °C temperatūra) yra siejamas su šio komponento dekompozicija. Lignino skilimas vėlgi stebėtas ~427 °C temperatūroje, persidengiant pikui su pagrindinės dekompozicijos pikui DTG kreivėje. Be pagrindinių biomasės komponentų skilimo taškų buvo nustatytas ir dėl oksidacijos proceso vykęs bandinio masės kritimas, išreikštas ir DTG kreivėje. CO₂ dujų sukeltos bandinio oksidacijos metu žaliavos masė krito vidutiniškai 2,5 %/min greičiu, palaikant izoterminę, 900 °C temperatūrą.

SSL žaliavos skilimo inertinėje ir dalinai reaktingoje aplinkoje metu gautos termogramos (diferencinės terminės analizės DTA kreivės) yra pateiktos 3.3 paveiksle, atitinkamai A ir B dalyje. Tiek vienu,

ties kitu atveju buvo stebėtas ryškus egzoterminis vyksmas, pasireiškęs dėl žaliavos terminio skilimo. Prieš šį procesą buvo sunaudojama nedidelė dalis energijos vidutiniškai 90 °C temperatūroje – vyko endoterminis vandens išgaravimas iš SSL žaliavos. Temperatūrą keliant inertinėje konversijos aplinkoje buvo stebėtas egzoterminio proceso vykimas su maksimaliu šilumos išsiskyrimu 668 °C temperatūroje. Terminis žaliavos skilimas yra egzoterminis procesas, nes medžiagos skilimo metu yra išlaisvinama energija, sukaupta cheminiuose ryšiuose.



3.3 pav. TGA-DTA saulėgrąžų sėklų lukštų žaliavos kreivės, gautos inertinėje aplinkoje (A) ir dalinai reaktingoje aplinkoje (B)

Vertinant termogramą, gautą reaktingoje aplinkoje skylant SSL biomasei (žr. 3.3 pav B), pačioje pradžioje eksperimento vėlgi buvo stebėtas endoterminis etapas, kurio metu sunaudotas minimalus šilumos kiekis vandens išgaravimui. Visgi, intensyviausi pikai DTA kreivėje buvo stebėti vykstant terminiam SSL skilimui. Pirmasis egzoterminis pikas buvo nustatytas pagrindinių lakiųjų medžiagų išsiskyrimo metu prie 552 °C temperatūros. Antrojo egzoterminio proceso metu, skylant susidariusiai angliai prie 762 °C vyko intensyvesnis šilumos išspinduliavimas. Lyginant energijos kiekį, susidariusį inertinėje aplinkoje ir reaktingoje aplinkoje su CO₂ dujomis, buvo įvertinta, jog pirmuoju atveju skylant žaliai buvo išspinduliuota daugiau šilumos energijos. Be to, buvo nustatyta, kad skilimo procesai pradeda vykti žemesnėje temperatūroje. Tai gali būti siejama su mažesne aktyvacijos energija CO₂ konversijos aplinkoje. D. A. Mortario *et al.* [113] atliktame cukranendrių atliekų konversijos tyrime buvo apskaičiuota, kad CO₂ aplinkoje yra reikalingas mažesnis energijos kiekis temperatūros inicijuojamoms reakcijoms įvykti, nei inertinėje aplinkoje.

Kitų autorių tyrimuose, atliekant TGA-DTA analizę buvo nustatytos panašios atliekinės lignoceliuliozės skilimo tendencijos. Tyrime su migdolų kevalais buvo įvertinta, kad dinamiškai keliant temperatūrą pirmiausiai vyksta endoterminis drėgmės išgaravimo procesas, lydintas egzoterminio žaliavos skilimo proceso. Tačiau, buvo nustatyta, jog endoterminis pikas DTA kreivėje buvo aiškiai išreikštas ir platus, priešingai, nei šiame tyrime. Tai yra siejama su didesne drėgmės dalimi migdolų kevaluose, nei SSL biomasėje, kurios išgaravimui buvo reikalingas didesnis energijos kiekis. Iš migdolų kevalų, kaip ir SSL daugiausiai lakiųjų medžiagų susiformavo temperatūros intervale tarp 200 ir 500 °C, vykstant žaliavos terminiam skilimui, kurio metu išsiskyrė šilumos energija [114]. Taigi, TGA-DTA eksperimentų metu buvo nustatyti pagrindiniai SSL žaliavos terminės dekompozicijos taškai, masės pokyčiai keliant temperatūrą bei šiluminiai procesai, kurie

buvo panašūs ar atitinkami, lyginant su kitų lignoceliuliozinių atliekų termogravimetrinės analizės rezultatais.

3.2.2. Bandinių su skirtingu žaliavos ir ZSM-5 santykiu TGA tyrimas

Atliekant SSL žaliavos termogravimetrinę analizę su skirtingomis katalizatoriaus koncentracijomis buvo nustatyti pagrindiniai bandinio masės pokyčių etapai, nulemti temperatūros ir aplinkos inertiškumo ar reakingumo. Remiantis gautomis termogravimetrinėmis kreivėmis buvo nustatyta, kad pirmame etape, keliant temperatūrą nuo 40 °C iki vidutiniškai 200 °C temperatūros iš bandinių išgaravo drėgmė. Toliau keliant temperatūrą pastoviu 35 °C/min temperatūros kėlimo greičiu iki 900 °C inertinėje aplinkoje vyko terminis biomasės skilimas, išsiskiriant lakiesiems junginiams. Šio etapo metu stebėtas didžiausias žaliavos masės pokytis. Besiskiriant pagrindinei lakiųjų medžiagų daliai iš SSL tuo pačiu metu formavosi bioanglis, kurios masės dalis bandinyje nustatyta nusistovėjus masei aukščiausiam temperatūros taške. Likusi tiglyje anglis buvo oksiduojama, į krosnelę paduodant suspausto oro srautą – tai trečiasis etapas, kurio metu anglis buvo sudeginama, daugiausiai išsiskiriant CO ir CO₂ dujoms [115], o neorganinės medžiagos oksiduojamos iki pelenų, kurių procentinę dalį bandinyje atspindėjo likutinė bandinio masė tiglyje.

3.2 lentelėje yra pateikti termogravimetrinės analizės metu gauti rezultatai, tiriant SSL ir ZSM-5 katalizatoriaus masės santykius 1:0, 1:1, 1:2, 1:5 ir 1:10. Šios analizės metu buvo nustatyti pagrindiniai drėgmės, lakiųjų junginių, fiksuotos anglies ir pelenų masės procentiniai skirtumai terminio proceso metu, priklausomai nuo ZSM-5 katalizatoriaus koncentracijos bandinyje.

3.2 lentelė. Bandinių su skirtingais biomasės ir katalizatoriaus santykiais (B:K) termogravimetrinės analizės metu nustatyti masės pokyčiai

B:K	Drėgmė (%)	Lakieji junginiai (%)	Fiksuota anglis (%)	Likutinė masė (%)
1:0	4,71	66,32	21,45	7,21
1:1	3,59	37,17	12,38	46,85
1:2	3,92	24,05	8,42	63,61
1:5	3,17	12,67	4,07	80,10
1:10	3,32	8,11	2,15	86,42

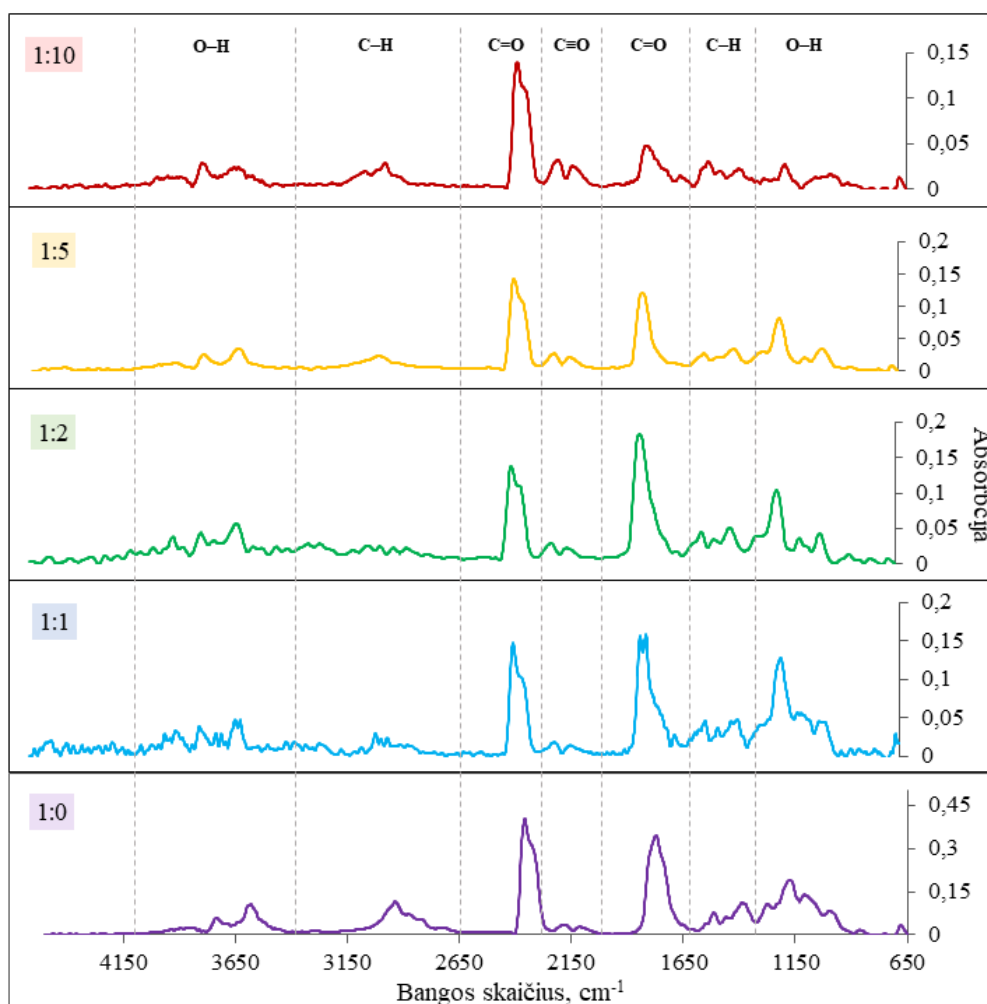
Gauti rezultatai parodė, jog didinant katalizatoriaus proporciją bandinyje, susidarančių lakiųjų junginių dalis mažėja, o likutinė masės dalis – reikšmingai išauga. Mažiausiai lakiųjų medžiagų išsiskyrė, kai biomasės ir ZSM-5 santykis bandinyje buvo 1:10, susidarant vos 8,11 % lakiųjų produktų ir po oksidacijos proceso liekant didžiausiai masės daliai – 86,42 %. Tai aiškinama remiantis ZSM-5 katalizatoriaus neorganine sudėtimi – tai ceolitas, sudarytas iš aliuminio, silicio ir deguonies atomų [116]. Tad, degimo aukštoje temperatūroje metu gali vykti tik ceolito struktūriniai pokyčiai, dėl perkaitinimo gali susidaryti ertmės, sumažėjant kataliziniam aktyvumui, tačiau ZSM-5 skilimo reakingoje aplinkoje prie aukštų temperatūrų nevyksta, dėl to oksidacijos metu nėra stebimas masės sumažėjimas [117]. O susidarančių lakiųjų produktų dalies mažėjimas didinant ZSM-5 proporciją bandinyje yra aiškinamas tuo, kad pridėjus didesnę katalizatoriaus koncentraciją, biomasės dalis, iš kurios formuojasi lakieji junginiai, yra mažesnė, tad kuo mažiau į tiglį dedama biomasės, tuo mažesnė ir lakiųjų produktų procentinė dalis susidaro analizės metu. Nustatomos fiksuotos anglies proporcija taip pat reikšmingai mažėjo, pridėdant daugiau katalizatoriaus, dėl tos pačios priežasties, dėl kurios buvo nustatoma mažesnė lakiųjų medžiagų dalis bandiniuose. Tuo tarpu, masės dalis, atspindinti

drėgmės kiekį bandinyje reikšmingai nekito, lyginant bandinius su skirtingais SSL ir ZSM-5 santykiais. Tai rodo, jog naudotas katalizatorius, nors ir pasižymi dideliu paviršiaus plotu, neturi polinkio absorbuoti drėgmės iš aplinkos.

3.3. Lakiųjų produktų analizė FTIR spektroskopijos metodu

3.3.1. Žaliavos pirolizės lakiųjų produktų analizė

Pirolizuojant SSL biomasę N₂ dujų aplinkoje, panaudojant skirtingas ZSM-5 katalizatoriaus koncentracijas, TG-FTIR metodu buvo nustatomi terminio skilimo metu susidarantys lakieji produktai, pagal funkcinėms grupėms būdingas IR absorbcijos juostas. IR spinduliuotės absorbcija buvo pateikiama trimatėje sistemoje, stebint absorbcinių juostų pasiskirstymą esant tam tikram IR spindulių bangos skaičiui ir konversijos temperatūrai. Dėl šios priežasties buvo galima nustatyti, kokioje temperatūroje iš žaliavos susidaro didžiausia lakiųjų junginių dalis ir įvairovė, kuri inertinės konversijos aplinkos atveju buvo lygi vidutiniškai 350 °C. Tad, IR spindulių absorbcijos spektrai buvo analizuoti būtent šioje žaliavos skilimo temperatūroje ir yra pateikti 3.4 paveiksle.



3.4 pav. TG-FTIR spektrai, gauti 350 °C temperatūroje, SSL pirolizės metu, tiriant skirtingą biomasės ir ZSM-5 katalizatoriaus santykį bandinyje.

Remiantis gautais FTIR spektrais buvo įvertinta, jog SSL pirolizės metu susidaro reikšmingi kiekiai CO₂ dujų, kurių intensyvus absorbcijos pikas stebėtas visais tirtais atvejais. Taip pat, konversijos

metu N₂ aplinkoje įvertintas žymus deguonies turinčių junginių, alkoholių ir karboksirūgščių susidarymas. Pagrindinėje skilimo temperatūroje identifikuoti lakieji junginiai, susidarę SSL pirolizės metu buvo nustatyti ties atitinkamais bangos skaičiais (žr. 3.3 lentelę): H₂O prie 3735–3567 cm⁻¹, alifatiniai angliavandeniliai prie 2952–2807 cm⁻¹, CO₂ prie 2354 cm⁻¹, CO 2222–2036 cm⁻¹ bangos skaičiaus intervale, karboksirūgštys prie 1766 cm⁻¹, nedidelės koncentracijos aromatinių junginių buvo nustatytos, dėl deformacinių virpesių aromatiniam žiede sukeltos absorbcijos 1565–1315 cm⁻¹ srityje ir paskutinė cheminių junginių grupė, nustatyta šios analizės metu buvo alkoholiai, kurių absorbcijos juosta buvo matoma 1184–1095 cm⁻¹ IR spindulių bangos skaičiaus srityje. Taigi, TG-FTIR analizės metu pagrindiniai rezultatai buvo gauti funkcinių grupių srityje nuo vidutiniškai 4000 iki 1500 cm⁻¹ bangos skaičiaus, tačiau pirštų antspaudų sritis tarp 1500 ir 600 cm⁻¹ taip pat buvo analizuojama, nes šiame IR spindulių intervale buvo atpažintos būdingos lakiųjų pirolizės produktų absorbcijos juostos.

3.3 lentelė. TG-FTIR analizės metu nustatyti SSL žaliavos katalizinės pirolizės lakieji produktai ir juose vykstantys molekuliniai virpesiai prie specifinių bangos skaičiaus reikšmių

Eil. Nr.	Bangos skaičiaus sritis (cm ⁻¹)	Molekuliniai virpesiai	Cheminis junginys ar junginių grupė
1	3735–3567	O–H valentiniai	H ₂ O
2	3000–2807	C–H valentiniai	CH ₄ ir kiti alifatiniai angliavandeniliai
3	2354	C=O valentiniai	CO ₂
4	2222–2036	C≡O valentiniai	CO
5	1766	C=O valentiniai	Karboksirūgštys
6	1565–1315	C–H deformaciniai	Aromatiniai angliavandeniliai
7	1320–1000	C–O deformaciniai	Alkoholiai

V. Volis *et al.* [118] atliko agrokultūros atliekų lėtos pirolizės (10–50 °C/min) tyrimus kombinuotus su FTIR spektroskopija ir iš gautų spektrų nustatė, jog didelę dalį produktų dujinėje frakcijoje sudaro anglies di

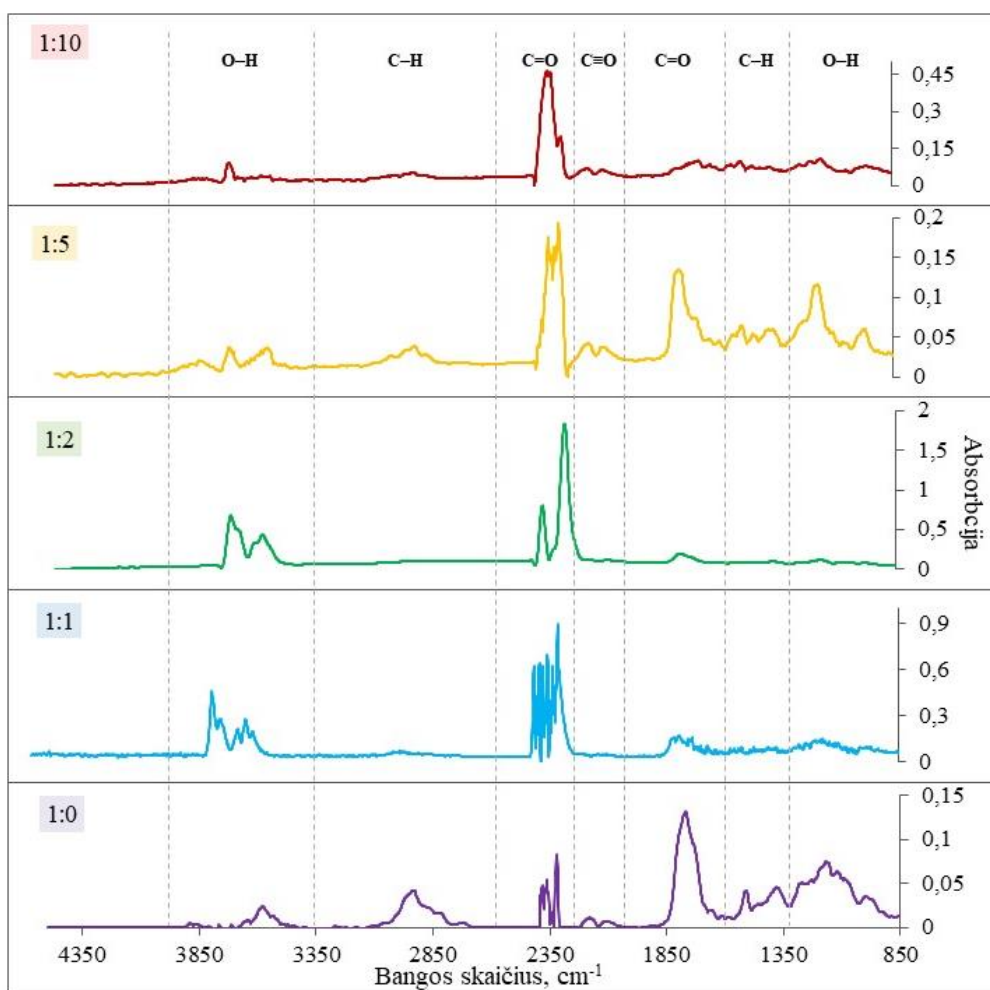
o dujos, kas taip pat buvo stebėta ir šio tyrimo metu. Taip pat tyrimo [118] metu buvo nustatytas CO, CH₄ dujų susidarymas bei identifikuoti C=C, C=O ir C–O molekuliniai virpesiai, atitinkantys aromatinio žiedo, karboksilinių rūgščių ir alkoholių funkcines grupes. Ankstesniuose tyrimuose, remiantis TG-FTIR metodu, taip pat buvo aprašytas ir greitos pirolizės lignoceliuliozės lakiųjų produktų pasiskirstymas. J. Zangas *et al.* [119] analizavo pušies drožlių skilimo lakiuosius produktus, gautus temperatūrą keliant 100–400 °C/min greičiu inertinėje aplinkoje ir nustatė atitinkamus biomasės lakiuosius produktus, kurių didžiausi absorbcijos pikai vėlgi buvo stebėti 350 °C temperatūroje: H₂O, CH₄, CO₂, CO taip pat identifikuoti C=C, C=H molekuliniai virpesiai.

Itin gausus pirolizės dujinis produktas, formavęsis tiriant kiekvieną SSL ir ZSM-5 katalizatoriaus santykį buvo CO₂ dujos, tad buvo įvertinta, kad jo susidarymo intensyvumui ZSM-5 koncentracija bandinyje įtakos neturi. Tačiau, reikšminga katalizatoriaus įtaka buvo stebima deguonies turinčių junginių susidarymui. Karboksilinių rūgščių absorbcijos pikai ties ~1770 cm⁻¹ bangos skaičiumi, mažinant SSL ir ZSM-5 santykį bandinyje sumažėjo nuo 0,346 iki 0,045. Įvertinus absorbcijos vertės skirtumą, karboksirūgščių išsiskyrimas buvo sumažintas vidutiniškai 86 %, lyginant SSL ir ZSM-5 masės santykį 1:0 su 1:10. Atitinkamos tendencijos buvo stebimos pirolizės metu formuojantis alkoholiams – žymiausias alkoholių išsiskyrimo sumažėjimas buvo, kai SSL ir ZSM-5 masės santykis

bandinyje buvo lygus 1:10 ir sumažėjo 88 %, lyginant alkoholių sukeltą absorbciją nenaudojant katalizatoriaus. Taip pat buvo pastebėta, kad katalizatoriaus koncentracija neturėjo reikšmingos įtakos gausesniai aromatinių junginių susidarymui SSL pirolizės metu. Taigi, TG-FTIR analizės rezultatai, gauti SSL katalizinės pirolizės metu N₂ aplinkoje parodė, kad didesnė ZSM-5 koncentracija bandinyje lemia mažesnę deguonies turinčių junginių susidarymą su mažiausiais šių junginių absorbcijos pikais katalizatoriui dešimt kartų viršijant biomasės dalį bandinyje.

3.3.2. Žaliavos konversijos dalinai reaktingoje aplinkoje metu gautų lakiųjų produktų analizė

SSL biomasės terminio skilimo CO₂ aplinkoje produktų TG-FTIR analizės metu gauti absorbcijos spektrai yra pavaizduoti 3.5 pav. Didžiausia įvairovė junginių, remiantis gautais spektrais, formavosi tame pačiame temperatūros intervale, kaip ir konversijos metu inertinėje azoto dujų aplinkoje. *Gram-Schmidt* kreivėse didžiausia IR spinduliuotės absorbcija nustatyta ties vidutiniškai 330 – 350 °C temperatūra, tad SSL terminis skilimas ir pagrindinių lakiųjų produktų susidarymas vyko panašioje temperatūroje ir nepriklausė nuo konversijos aplinkos inertiškumo. Atitinkami rezultatai buvo gauti ir ankstesniuose tyrimuose, pavyzdžiui, B. Vangas *et al.* [120] tyrė medžio pjuvenų terminio skilimo produktus bei atliko termogravimetrinę analizę inertinėje argono bei CO₂ dujų aplinkoje ir nustatė, kad pagrindinė pjuvenų biomasės skilimo temperatūra abiem atvejais yra tokia pati – 390 °C, kurioje susidaro ir didžiausia dalis lakiųjų junginių.



3.5 pav. TG-FTIR spektrai, gauti 350 °C temperatūroje, SSL biomasėi skylančios konversijos aplinkoje su CO₂ dujomis, panaudojant skirtingus biomasės ir ZSM-5 santykius bandinyje.

Pagrindinės cheminių junginių grupės, nustatytos FTIR spektruose buvo tokios pačios, kaip ir vykstant SSL skilimui azoto aplinkoje, tačiau skirtumai pastebėti, vertinant pikų absorbcijos intensyvumų pasiskirstymą. Taip pat pastebėta, jog IR spinduliuotės absorbcijos pikai slinkosi į didesnio bangos skaičiaus pusę, kai konversijos aplinka buvo CO₂ dujos – konkrečių cheminių grupių išsidėstymas bangos skaičiaus skalėje buvo prie vidutiniškai 60 cm⁻¹ ilgesnių bangų daugeliu atveju. Taigi, pagrindinės grupės ir junginiai CO₂ aplinkoje, aptiktos FTIR spektroskopijos pagalba buvo alkoholiai, aromatiniai junginiai, karboksilinės rūgštys, anglies monoksidas, alifatiniai junginiai ir vanduo. CO₂ dujų susidarymas šiuo atveju nebuvo vertintas.

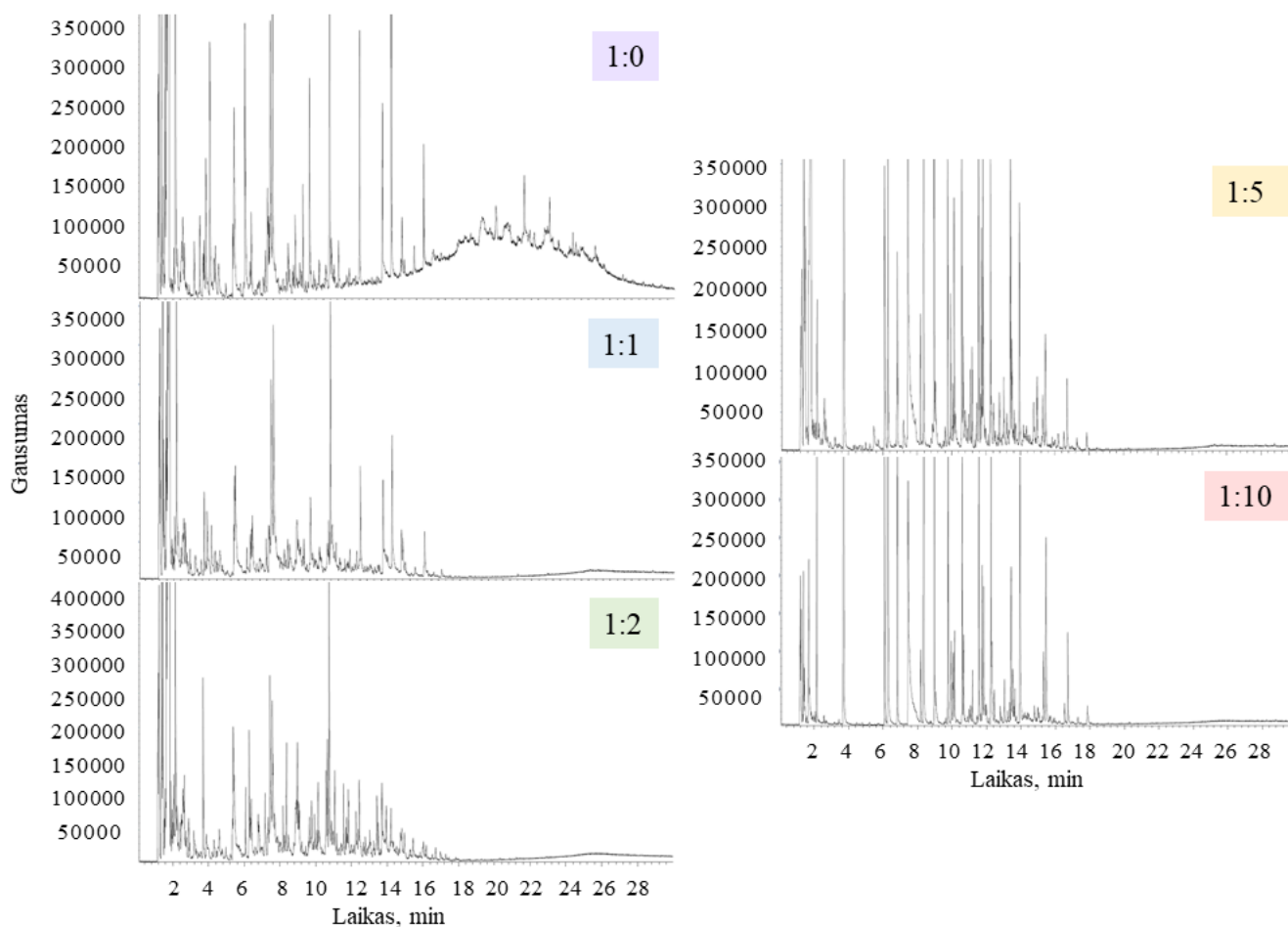
Didinant katalizatoriaus proporciją bandinyje FTIR spektruose karboksirūgščių absorbcijos pikai sumažėjo nuo 0,13 iki 0,09 (vidutiniškai 31 %), o alkoholių absorbcijos pikai mažėti tendencijos neturėjo, konvertuojant SSL biomase aplinkoje su CO₂ dujomis. SSL biomasei skylant CO₂ aplinkoje, TG-FTIR spektruose taip pat buvo stebimas gausus vandens garų susidarymas – vandens garų proporcionaliai susidarė daugiausiai tiriant bandinį su vidutine ZSM-5 koncentracija, SSL ir ZSM-5 masės santykiu 1:2. Tiriant SSL skilimą N₂ aplinkoje taip pat nustatytas vandens formavimasis, tačiau ne toks žymus kaip konversijos aplinkos su CO₂ dujomis atveju. Intensyvus vandens išsiskyrimas biomasės katalizinės pirolizės metu yra aprašytas ir kitų autorių – didesni jo kiekiai susidaro dėl deoksidacijos reakcijų biodervose, inicijuojamų ZSM-5 katalizatoriaus [76]. Taigi, remiantis TG-FTIR analizės rezultatais, SSL terminio skilimo produktų formavimuisi reikšmingą įtaką darė ZSM-5 katalizatoriaus proporcija bandinyje, kurią didinant deguonies turinčių junginių, karboksirūgščių, susidarymas mažėjo, o tai parodo sintetinamų biodervų kokybės pagerinimą abiejų konversijos aplinkų atveju.

3.4. Lakiųjų produktų sudėties analizė, taikant dujų chromatografiją

3.4.1. Žaliavos pirolizės lakiųjų produktų analizė

Dujų chromatografijos pagalba skylant SSL biomasei katalizinės pirolizės metu N₂ aplinkoje, viena laikės analizės būdu buvo įvertinti lakiuosius produktus sudarantys junginiai. Analizės metu gautos chromatogramos yra pateiktos 3.6 paveiksle.

Gausiausias produktas, nustatytas TG-GC/MS metodu, vykdant SSL biomasės pirolizę be katalizatoriaus, buvo alifatinis junginys 1-hidroksi-2-propanonas, sudarantis vidutiniškai 11,76 % identifiкуotų lakiųjų produktų, kurio sulaikymo trukmė chromatografinėje kolonėlėje buvo 2,15 min (RT=2,15). Antrasis gausiausias produktas, susidaręs žaliavos pirolizės metu – 2-metoksifenolis (RT=10,75), su vidutiniškai 8,7 % koncentracija. Taip pat buvo nustatyti acto rūgštis (RT=1,72), 2-furanmetanolio, 1,2-ciklopentanodiono ir 2-metoksi-4-vinilfenolio junginiai, kurių kiekvieno koncentracija siekė apie 5%. SSL pirolizės metu susidarė propano karboksirūgštis (RT=2,49) bei šie esteriai: 2-tetrahidrofurilmetil metoksiacetinės rūgštis esteris (RT=9,27) ir acto rūgštis esteriai (RT=1,45; 2,56; 3,85), kurie lakiųjų produktų tarpe sudarė viso 7,01 %. SSL terminio skilimo metu formavosi ketonai, gausias jų – acetonas (RT=1,36) su 3,7 % dalimi. Be deguonies turinčių alifatinių junginių buvo identifiкуoti ir aromatiniai fenoliniai junginiai, tarp kurių gausiausias – 2-metoksifenolis. Chromatografinės analizės metodu įvertinta, kad SSL pirolizės metu susidarė 42,4 % aromatinių junginių – fenolių ir didelė dalis deguonies turinčių alifatinių junginių – 54,08 %.



3.6 pav. TG-GC/MS chromatogramos, gautos SSL pirolizės metu (N_2 aplinkoje), panaudojant skirtingus SSL ir ZSM-5 katalizatoriaus santykius

Analizuojant SSL katalizinės pirolizės metu gautus lakiuosius produktus, kai žaliavos konversija atlikta lygiomis masės dalimis su ZSM-5 katalizatoriumi, buvo įvertinta, kad acetonas kaip vienas iš produktų nesiformavo, taip pat gautoje chromatogramoje nustatytas hidroksiacetaldehido susidarymo sumažėjimas vidutiniškai 1 %. Buvo pastebėta, kad susidarančių 2-metoksifenolio ir 2-metoksi-4-vinilfenolio junginių koncentracijos lakiųjų produktų tarpe atitinkamai sumažėjo šiek tiek daugiau nei 1 % ir vidutiniškai 2 %. Kitų fenolinių junginių susidarymas taip pat mažėjo, tačiau nežymiai. Tuo tarpu buvo nustatytas aromatinio angliavandenilio tolueno ($RT=3,7$) formavimasis, kurio koncentracija SSL katalizinės pirolizės lakiųjų produktų frakcijoje sudarė apie 2 %. Taip pat su šiuo biomasės ir katalizatoriaus santykiu gautose produktuose buvo užfiksuotas gausus heterociklinio aromatinio junginio furano ($RT=1,37$) susidarymas, kurio piko plotas sudarė viso 13,12 %. Formavosi ir 2-metilfuranas ($RT=1,72$), sudarantis 10 % lakiųjų produktų. Taigi, SSL skylant N_2 aplinkoje, panaudojant ZSM-5 lygiomis masės dalimis su žaliava, buvo nustatytas nežymus deguonies turinčių alifatinių bei aromatinių junginių išsiskyrimo sumažėjimas, o taip pat įvertinta, kad susiformavo nedidelė dalis aromatinių junginių, kurių molekulių deguonies turinčios funkcinės grupės nesudaro.

Tiriant pirolizės lakiuosius produktus gautus, kai buvo taikomas SSL biomasės ir katalizatoriaus masės santykis 1:2, buvo nustatytas aromatinio junginio p-ksileno ($RT=2,07$) susidarymas su 2 % koncentracija, taip pat intensyvesnis tolueno formavimasis, kuris sudarė viso 3 % lakiųjų pirolizės produktų. Tuo tarpu deguonies turinčių ciklinių junginių furano bei 2-metilfurano koncentracijos

išaugo šiek tiek mažiau nei 1 % ir 3 %. Ketono 1-hidroksi-2-propanono susidarymas sumažėjo iki 5 %. Tiriant SSL skilimo produktus inertinėje aplinkoje, kai ZSM-5 masės dalis dvigubai viršijo žaliavos masės vertę, fenolinių junginių susidarymas sumažėjo dar labiau, suintensyvėjant aromatinių bedeguonių junginių formavimuisi. Tad, deguonies proporcija gaunamuose lakiuosiuose produktuose buvo dar mažesnė, nei tiriant SSL pirolizės produktus su mažesne katalizatoriaus dalimi bandinyje.

Toliau keliant ZSM-5 proporciją bandinyje iki žaliavos ir katalizatoriaus masės santykio vertės 1:5, SSL katalizinės pirolizės metu susidarė didesnės šių aromatinių junginių koncentracijos: tolueno, p-ksileno bei 1-etil-2-metilbenzeno (RT=8,37) – jų procentinė masės dalis atitinkamai siekė 7,45 %; 8,48 % ir 7,16 %. Remiantis gautomis chromatogramomis buvo nustatyta, kad taikant šią katalizatoriaus masės dalį bandinyje, fenolinių junginių susidarymas SSL katalizinės pirolizės metu nevyko, arba jis buvo nežymus ir lakiųjų produktų frakcijoje dominavo aromatiniai bedeguniai junginiai – jų proporcija buvo lygi 79 %, o deguonies turintys alifatiniai junginiai tesudarė 16,36 %.

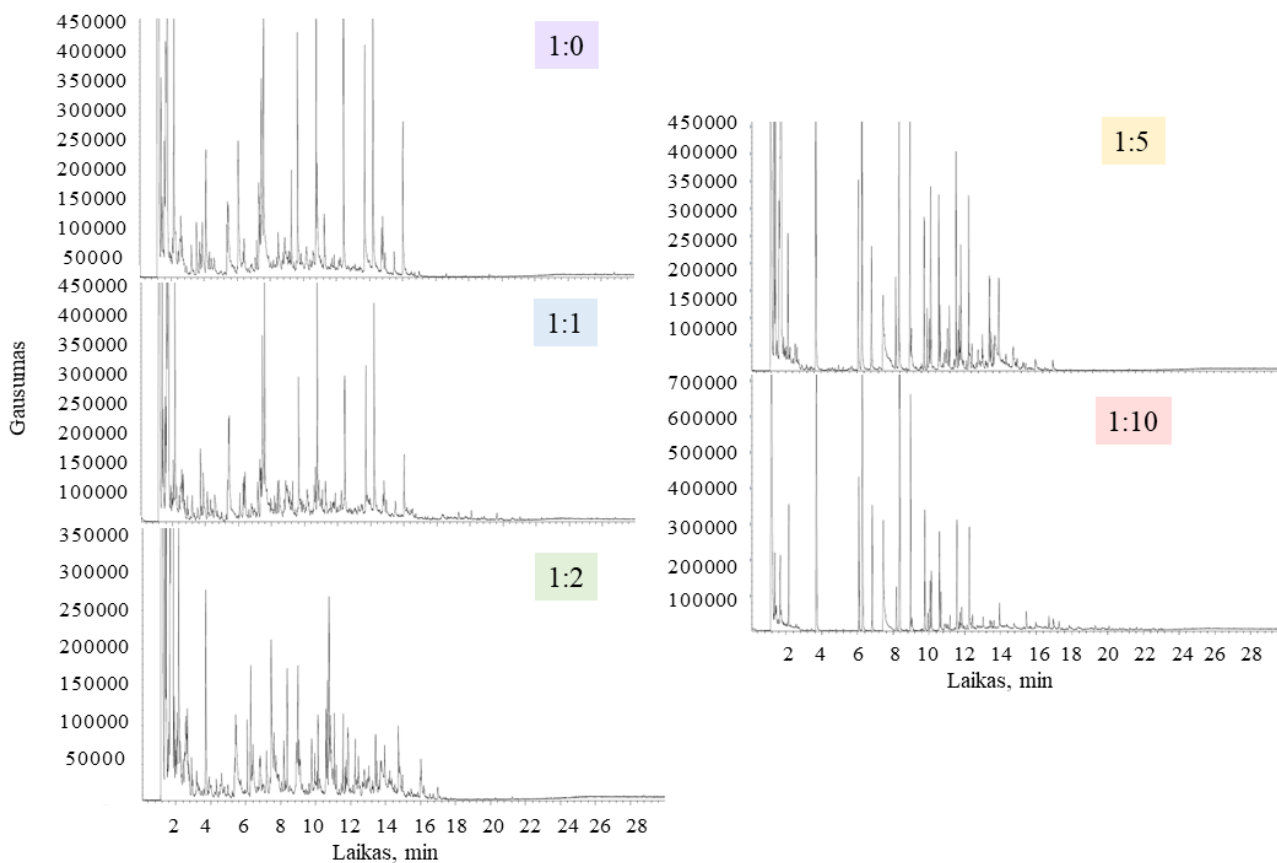
Gausiausiai susidaręs produktas, nustatytas vykdant SSL katalizinę pirolizę su didžiausia ZSM-5 katalizatoriaus dalimi (santykiu 1:10) buvo p-ksilenas, kurio koncentracija analizuotuose lakiuosiuose produktuose sudarė beveik 19 %. Toks šio aromatinio produkto prieaugis rodo, kad bandinyje su dešimčia kartų žaliavos masę viršijančia ZSM-5 masės dalimi, ypatingai intensyviai vyko polikondensacijos ir dehidratacijos reakcijos, kurios taip pat lėmė deguonies turinčių junginių formavimosi mažėjimą. Pavyzdžiui, acto rūgšties susidarymas sumažėjo daugiau kaip dvigubai ir sudarė 2,07 % lakiųjų pirolizės produktų, kai biomasės ir katalizatoriaus masės santykis bandinyje buvo lygus 1:10, lyginant su rezultatais, gautais vykdant SSL pirolizę be katalizatoriaus. Taip pat buvo nustatyta, jog su šiuo santykiu, SSL pirolizės lakiuosiuose produktuose dominavo ir pagrindinis produktas buvo aromatiniai angliavandeniliai – jie sudarė 92 % tirtų lakiųjų junginių, o deguonies turinčių junginių procentinė dalis sumažėjo iki 2 %. Taigi, didžiausias poveikis SSL pirolizės lakiesiems produktams N₂ dujų aplinkoje buvo stebimas taikant SSL ir ZSM-5 masės santykį 1:5 ir 1:10, nes su tokiomis katalizatoriaus proporcijomis susidarė mažiausiai deguonies turinčių junginių ir pagrindinis produktas buvo aromatiniai angliavandeniliai.

Atitinkami rezultatai buvo gauti ir dar viename tyrime, kuriame analizuota ZSM-5 katalizatoriaus koncentracijos įtaka biomasės lakiųjų produktų sudėčiai. W. H. Čenas *et al.* [68] atliko medžio pjuvenų bei sorgų atliekų katalizinės pirolizės tyrimus ir GC/MS metodu nustatė, kad didžiausia aromatinių angliavandenilių proporcija susidaro, taikant mažiausią biomasės ir katalizatoriaus masės santykį, kuris šiuo atveju taip pat buvo lygus 1:10. Tyrėjų gautuose dujų chromatografijos rezultatuose atsispindėjo atitinkami biomasės katalizinės pirolizės metu gautų lakiųjų produktų sudėties pokyčiai – vykdant grynų biomasės žaliavų pirolizę, buvo gauti tik deguonies turintys aromatiniai (pvz., 2-metoksi-4-(1-propil)fenolis, 2-metoksi-4-vinilfenolis, 2,6-dimetoksifenolis) bei alifatiniai junginiai (pvz., acto rūgštis, butandialdehidas, furfurolas, 1,2-ciklopentandionas), o didinant katalizatoriaus koncentraciją, šių junginių susidarymas mažėjo, išaugant aromatinių angliavandenilių (pvz., p-ksileno, tolueno bei 1-etil-2-metilbenzeno) koncentracijai, kurie buvo pagrindinis biomasės katalizinės pirolizės produktas su taikytu biomasės ir ZSM-5 masės santykiu 1:10.

3.4.2. Žaliavos konversijos dalinai reaktingoje aplinkoje metu gautų lakiųjų produktų analizė

3.7 paveiksle yra pateikta, kaip kito SSL biomasės lakiųjų produktų sudėtis konversijos aplinkoje su CO₂ dujomis, priklausomai nuo SSL ir ZSM-5 katalizatoriaus santykio bandinyje, analizę atliekant

TG-GC/MS metodu. Atliekant SSL žaliavos konversiją aplinkoje su reakingomis CO₂ dujomis, chromatogramose didžiausiomis plotų vertėmis pasižymėjo CO₂ dujų pikai (RT=1,18), kurių koncentracija kiekvienu tirtu atveju siekė apie 50 % ir daugiau. Kadangi šios dujos į chromatografinę kolonėlę pateko su išoriniu CO₂ dujų srautu iš baliono, jų koncentracija nevertinta ir eliminuota, vertinant SSL katalizinės konversijos metu susidarancius lakiuosius produktus.



3.7 pav. TG-GC/MS chromatogramos, gautos SSL konversijos metu su reakingomis CO₂ dujomis, panaudojant skirtingus SSL ir ZSM-5 katalizatoriaus santykius

TG-GC/MS analizės rezultatai parodė, kad CO₂ konversijos aplinkoje sklyant SSL be katalizatoriaus pagrindinis ir gausiausias produktas buvo 2-metoksifenolis (RT=10,75), taip pat 2-metoksi-4-vinilfenolis (RT=14,2), kurių dalys atitinkamai sudarė 12 % ir 10,55 %. Susidarė ir deguonies turinčių alifatinių junginių, kaip acto rūgšties (RT=1,74) – apie 5 %, 1-hidroksi-2-propanono (RT=2,16) – beveik 10 %, propileno oksido (RT=4,12) – 4%. Taip pat nustatytas ir deguonies turintis ciklinis junginys butirolaktonas (RT=7,32) su 2,7 % koncentracija, kuris biomasę konvertuojant be katalizatoriaus N₂ dujų aplinkoje nebuvo aptiktas. SSL sklyant CO₂ aplinkoje taip pat susiformavo reikšminga dalis 1,2-ciklopentandiono (RT=7,6), kurio koncentracija buvo lygi 9,16 %. Tad, tiek inertinėje, tiek dalinai reakingoje konversijos aplinkoje SSL žaliava skilo į deguonies turinčius aromatinius ir alifatinius lakiuosius junginius.

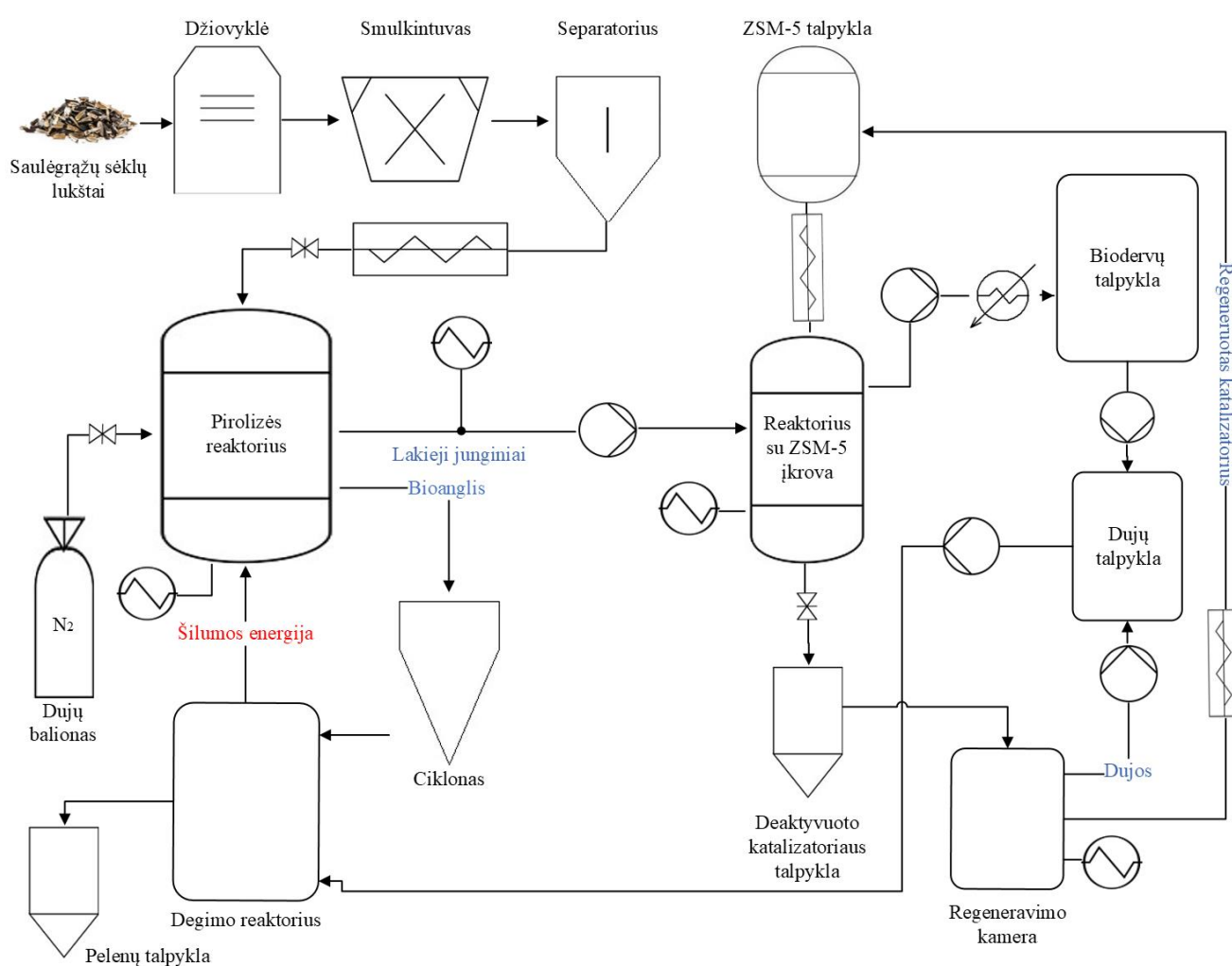
Tiriant SSL ir ZSM-5 masės santykio vertes 1:1 ir 1:2 buvo stebėtas heterociklinio junginio, furano išsiskyrimas, kurio koncentracija padidėjo nuo 17 % iki 21 % didinant katalizatoriaus proporciją bandinyje. Šio junginio taip pat susidarė dar pakėlus ZSM-5 masės dalį bandinyje iki santykio reikšmės 1:5, tačiau mažesni kiekiai – vidutiniškai 6 kartus, lyginant gautus rezultatus su biomasės ir ZSM-5 masės santykiais 1:1 ir 1:10. Buvo įvertintas ir 2-metilfurano (RT=1,73) formavimasis. Šio

junginio koncentracija konversijos lakiųjų junginių tarpe sumažėjo vidutiniškai 1 %, kai SSL ir ZSM-5 santykio vertė bandinyje buvo mažinama nuo 1:1 iki 1:2, o taikant 1:5 ir 1:10 santykio vertes, 2-metilfuranas lakiuosiuose produktuose nenustatytas. Taip pat buvo pastebėta, kad konversiją atliekant su bandiniais, kuriuose biomasės ir katalizatoriaus santykis buvo lygus 1:0, 1:1 ir 1:2, formavosi ketonas 2,3-butanodionas ($RT=1,66$) su 5% koncentracijos pagausėjimu katalizatoriaus proporciją didinant iki santykio vertės 1:2, o toliau ją keliant – šis junginys SSL konversijos metu su CO_2 dujomis nesusidarė. Kaip ir N_2 aplinkoje, konversijos aplinkoje su CO_2 su žemesnėmis katalizatoriaus koncentracijomis formavosi hidroksilo grupę turintys aromatiniai junginiai – fenoliai ir jų dariniai, kurių formavimosi nebuvo, taikant didesnes ZSM-5 masės dalis (santykiu 1:5 ir 1:10). Tiek N_2 , tiek CO_2 aplinkoje formavosi aromatinis junginys p-ksilenas ($RT=6,3$) pradedant nuo SSL ir ZSM-5 masės santykio 1:2 su koncentracijos didėjimu, keliant katalizatoriaus proporcija bandinyje. Atitinkamai šis junginys buvo pagrindinis produktas tiriant SSL ir ZSM-5 santykį 1:10 ir sudarė viso 21,8 % tirtų lakiųjų produktų. Tolueno susidarymas taip pat intensyvėjo didinant katalizatoriaus koncentraciją bandinyje – mažinant SSL ir ZSM-5 santykio reikšmę nuo 1:2 iki 1:10, šio aromatinio junginio lakiųjų produktų tarpe pagausėjo daugiau kaip 11 %. Aromatiniai junginiai buvo pagrindinis žaliavos konversijos CO_2 aplinkoje lakusis produktas, kai SSL ir ZSM-5 santykis buvo 1:10 – jų susidarymas, lyginant su SSL pirolizės metu gautais lakiaisiais produktais, pagausėjo daugiau kaip 50 %. Taigi, atliekant SSL biomasės katalizinę konversiją CO_2 aplinkoje ir N_2 aplinkoje, TG-GC/MS metodu buvo įvertinti atitinkami lakiųjų produktų sudėties pokyčiai – didinant ZSM-5 proporciją bandinyje deguonies turinčių junginių susidarė mažiau, o aromatinių junginių formavimasis intensyvėjo ir buvo pagrindinis SSL katalizinės pirolizės produktas, kai ZSM-5 masės dalis bandinyje dešimčia kartų viršijo žaliavos masės vertę.

4. Rekomendacijų dalis

Biodervų, gaminamų iš lignoceliuliozinės biomasės, sudėties ypatumai, kaip aukšta deguonies proporcija bei rūgštingumas, apsunkina jų kaip skystojo biokuro panaudojimą. Šią problemą yra siūloma spręsti atliekant biodervų, gautų pirolizės metu tiesiogiai iš biomasės, apdorojimą *ex situ* metodu su ZSM-5 katalizatoriumi. Šios technologijos įgyvendinimui buvo nubraižyta aukštesnės kokybės biodervų gamybos aparatūrinė schema, panaudojant saulėgražų sėklų lukštų biomasę kaip žaliavą ir ZSM-5, kaip agentą, kuris leidžia sumažinti biodervų rūgštingumą, deguonies proporciją sudarančiuose junginiuose bei praturtinti jas aromatiniais angliavandeniliais, pasižyminčiais aukšta energetine verte bei geru terminiu stabilumu.

4.1 paveiksle yra pateikta pagerintos kokybės skystųjų biodervų gamybos instrumentinė schema, panaudojant saulėgražų sėklų lukštų atliekas kaip žaliavą ir ZSM-5 katalizatorių lakiųjų pirolizės produktų apdorojimui.



4.1 pav. Aukštesnės kokybės skystųjų biodervų gamybos iš saulėgražų sėklų lukštų atliekų aparatūrinė schema

Procesą siūloma pradėti žaliavos paruošimu konversijos atlikimui – saulėgražų sėklų lukštų biomasę prieš vykdant pirolizę turi būti išdžiovinama ir susmulkinama, vėliau atskiriant stambesnes daleles separatoriaus pagalba ir gaunant smulkią biomasės frakciją, kuri yra paruošta pirolizei atlikti. Ši

frakcija yra paduodama į pirolizės reaktorių, kuriame žaliava suskyla dėl aukštos temperatūros poveikio ir vidutiniškai 550 °C temperatūroje [121] lakieji skilimo produktai yra pumpuojami kaitinama perdavimo linija į antrąjį reaktorių su ZSM-5 įkrova. Pirolizės eigoje susidariusi bioanglis yra panaudojama kaip papildomas energijos šaltinis, šilumos energijai išsiskiriant jos deginimo metu. Pagrindinis pirolizės produktas – lakieji junginiai yra perpumpuojami į antrąjį reaktorių perdavimo linija, kuri yra kaitinama iki ~315 °C temperatūros [122] tuo tikslu, kad išlaikyti lakiuosius junginius dujinėje fazėje. Antrasis reaktorius su ZSM-5 įkrova (naudojant nuo 2 iki 5 kartų žaliavos masės vertę viršijančią ZSM-5 katalizatoriaus dalį) yra kaitinamas iki 500 °C temperatūros [65]. Čia vyksta katalizinis pirminių biodervų apdorojimas, lakiesiems junginiams reaguojant su katalizatoriaus paviršiuje išsidėsčiusiais Bronstedo aktyviais centrais, katalizuojančiais deguonies pašalinimą iš junginių. Katalizatoriaus porėtumas taip pat vaidina svarbų vaidmenį biodervų apdorojimo procesuose – mažesnės molekulinės masės junginių kondensacija katalizatoriaus porose leidžia praturtinti biodervas aromatiniais angliavandeniliais. Apdoroti lakieji junginiai yra sukondensuojami kambario temperatūroje [121] ir pumpuojami į talpyklą, sukaupiant sugeneruotas biodervas, o pirolizės metu susidarę dujiniai junginiai yra perduodami į dujų talpyklą. Šalutiniai biomasės pirolizės produktai, dujos ir bioanglis, yra sudeginami krosnyje, išgaunant šilumos energiją, panaudojamą pirolizės reaktoriui kaitinti, tokiu būdu biodervų gamybos procesas yra ekonomiškesnis.

Pavaizduotoje aparatūrinėje schemoje (žr. 4.1 pav.) yra siūloma katalizinį biodervų apdorojimą atlikti *ex situ* metodu, nes tokiu būdu yra ilgiau išlaikomas ZSM-5 katalizinis aktyvumas, dėl mažesnės jo taršos bioanglimi, susidaranti proceso eigoje. Visgi, taikant šį metodą kas vidutiniškai 8 ciklus reikia regeneruoti katalizatorių, jį iškaitinant krosnyje iki 600 °C temperatūros (aukštesnės temperatūros reikia vengti dėl galimų katalizatoriaus struktūros pažeidimų) [123], nes porėta katalizatoriaus struktūra vykdant biodervų apdorojimą tokiomis sąlygomis užsiteršia tarpiniais produktais bei anglimi. Susikaupusių katalizatoriaus porose junginių skilimo metu susidariusios dujos yra perduodamos į dujų talpyklą, o regeneruotas katalizatorius transportuojamas į talpyklą, iš kurios antrasis reaktorius yra papildomas katalizatoriumi. Taigi, pateiktoje aparatūrinėje schemoje yra siūloma atlikti biomasės katalizinę pirolizę su ZSM-5 katalizatoriumi *ex situ* sąlygomis, panaudojant specifinę katalizinio agento koncentraciją, kuri leidžia pagaminti tokios sudėties biodervas, kurios būtų labiausiai pritaikytos eksploatavimui degimo varikliuose.

Išvados

1. Atlikus saulėgrąžų sėklų lukštų pirminę analizę nustatyta, kad pagrindiniai elementai, sudarantys žaliavą yra anglis ir deguonis su maža vandenilio dalimi; tiesioginės analizės rezultatai atskleidė, kad kaitinant biomasę išsiskiria vidutiniškai 72 % lakiųjų medžiagų, kurios yra pirminis biodervų šaltinis. Nustatytas žemas peleningumo lygis ir drėgmės kiekis žaliavoje rodo, jog saulėgrąžų sėklų lukštų biomasė pasižymi teigiamomis savybėmis kaip biokuro žaliava.
2. Nustatyta, kad saulėgrąžų sėklų lukštų lakiųjų produktų sudėtis, lyginant konversijos aplinkos inertiškumą buvo panaši – tiek pirolizės metu su N_2 , tiek konversiją vykdant aplinkoje su CO_2 dujomis, biomasės skilimo metu susidarė didelė dalis deguonies turinčių junginių. Inertinėje aplinkoje gauti pagrindiniai lakieji junginiai buvo 1-hidroksi-2-propanonas, 2-metoksifenolis, ciklopentandionas, 2-furanmetanolis ir 2-metoksi-4-vinilfenolis, taip pat kiti fenoliniai junginiai, aldehidai, ketonai ir karboksirūgštys, o aromatinių angliavandenilių formavimosi nenaudojant katalizatoriaus nebuvo. Dalinai reaktingoje aplinkoje pagrindiniai susidarę lakieji junginiai buvo tokie patys, kaip ir inertinės konversijos aplinkos atveju, tačiau pastebėtas intensyvesnis fenolinių junginių formavimasis. Tad, aplinkos inertiškumas turėjo įtaką saulėgrąžų sėklų lukštų lakiųjų produktų sudėčiai, nes TG-GC/MS ir TG-FTIR analizės metodais buvo nustatytas vidutiniškai 10 % gausnis fenolinių junginių susidarymas konversijos aplinkoje su CO_2 dujomis.
3. Įvertinta, kad ZSM-5 katalizatoriaus dalis bandinyje turi reikšmingą įtaką lakiųjų junginių sudėčiai, nes mažinant biomasės ir katalizatoriaus santykį bandinyje nuo 1:0 iki 1:10, ketonų, alkoholių, esterių ir fenolinių junginių koncentracijos mažėjo, o aromatinių angliavandenilių dalis išaugo. Buvo nustatyta, kad aromatiniai junginiai buvo pagrindinis saulėgrąžų sėklų lukštų biomasės katalizinės konversijos produktas, kurių masės dalis tirtuose lakiuosiuose produktuose sudarė 92 % inertinėje aplinkoje ir 97 % CO_2 dujų aplinkoje, kai taikytas biomasės ir ZSM-5 katalizatoriaus santykis 1:10.

Literatūros sąrašas

1. SUNDÉN, B. Hydrogen, batteries and fuel cells. 2019.
2. MARTINS, F. *et al.* Analysis of fossil fuel energy consumption and environmental impacts in european countries. *Energies*. 2019, 12 (6), 1–11.
3. KOTCHER, J. *et al.* Fossil fuels are harming our brains: Identifying key messages about the health effects of air pollution from fossil fuels. *BMC Public Health*. 2019, 19 (1), 1–12.
4. COYLE D., E. ir SIMMONS A., R. Understanding the Global Energy Crisis. Purdue University Press, 2014. ISBN 9781557536617.
5. MAITAN-ALFENAS, G.P. *et al.* Enzymatic hydrolysis of lignocellulosic biomass: converting food waste in valuable products. *Current Opinion in Food Science*. 2015, 1, 44–49.
6. DEMIRBAS, A. Effect of temperature on pyrolysis products from four nut shells. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2006, 76 (1), 85–289.
7. MÜSELLIM, E. *et al.* Thermokinetic and TG/DSC-FTIR study of pea waste biomass pyrolysis. *Applied Thermal Engineering*. 2018, 137, 54–61.
8. BASU, P. Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory. Elsevier, 2010, 1–377.
9. YOUSUF, A. *et al.* Fundamentals of lignocellulosic biomass. In Lignocellulosic Biomass to Liquid Biofuels, 2019, 1–15. ISBN 9780128159361.
10. DEMIRBAS, A. Pyrolysis mechanisms of biomass materials. *Energy Sources*. 2009, 31 (13), 1186–1193.
11. HO, N.W.Y. *et al.* Biofuels from Cellulosic Feedstocks. In Comprehensive Biotechnology. Elsevier, 2011. 51–62.
12. ANSELL, M.P. ir MWAIKAMBO, L.Y. Handbook of Textile Fibre Structure and other plant fibres. Elsevier, 2009, 516 p.
13. ESTELA, R. ir LUIS, J. Degradation of Lignocellulosic Biomass - Techniques, Applications and Commercialization Sustainable. InTech, 2013.
14. WALISZEWSKA, B. *et al.* Changes in the chemical composition and the structure of cellulose and lignin in elm wood exposed to various forms of arsenic. *Cellulose*. 2019, 26 (10), 6303–6315.
15. OWONUBI, S.J. *et al.* Non-woody Biomass as Sources of Nanocellulose Particles: A Review of Extraction Procedures. *Frontiers in Energy Research*. 2021, 9.
16. HIDENO, A. Comparison of the thermal degradation properties of crystalline and amorphous cellulose, as well as treated lignocellulosic biomass. *BioResources*. 2016, 11(3), 6309-6319.
17. STEVEN L. SUIB New and Future Developments in Catalysis. Elsevier, 2013. ISBN 9780444538789.
18. NAVINCHANDRA, G. S. Biodegradable and Biocompatible Polymer Composites. Elsevier, 2018. ISBN 9780081009703.
19. WERNER, K. *et al.* Thermal decomposition of hemicelluloses. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2014, 110, 130–137.
20. GOLDSTEIN, I.S. Wood formation and properties, Chemical Properties of Wood. Encyclopedia of Forest Sciences. Elsevier, 2004, 1835–1839.
21. REFAAT, A.A. Biofuels from Waste Materials. *Comprehensive Renewable Energy*. Elsevier, 2012, 217–261.

22. SOREK, N. *et al.* The Implications of Lignocellulosic Biomass Chemical Composition for the Production of Advanced Biofuels. *BioScience*. 2014, 64 (3), 192–201.
23. BREBU, M. ir VASILE, C. Thermal degradation of lignin—a review. *Cellulose Chemistry & Technology*. 2010, 44 (9), 353.
24. ROWELL, R. *et al.* Cell Wall Chemistry. In *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*, Second Edition. CRC Press, 2012, 33–72.
25. CHENXIAN YANG ir XIN LÜ *Advances in 2nd Generation of Bioethanol Production*. Elsevier, 2021. ISBN 9780128188620.
26. DEMIRBAS, A. Relationships between Heating Value and Lignin, Moisture, Ash and Extractive Contents of Biomass Fuels. *Energy Exploration & Exploitation*. 2002, 20 (1), 105–111.
27. MOYA, R. *et al.* Thermogravimetric and devolatilisation analysis for five plantation species: Effect of extractives, ash compositions, chemical compositions and energy parameters. In *Thermochimica Acta*. 2017, 647, 36–46.
28. PEREA-MORENO, M.A. *et al.* Sustainable energy based on sunflower seed husk boiler for residential buildings. In *Sustainability*. 2018, 10 (10).
29. Top Countries in Sunflower Oil Production. [interaktyvus]. [žiūrėta 2022-05-31]. Prieiga per internetą: <<https://www.nationmaster.com/nmx/ranking/sunflower-oil-production>>.
30. CLEF, E. LE ir KEMPER, T. *Sunflower Seed Preparation and Oil Extraction*. Sunflower. Elsevier, 2015, 187–226.
31. CASONI, A.I. *et al.* Conversion of sunflower seed hulls, waste from edible oil production, into valuable products. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2019, 7 (1), 102893.
32. MICALES, J.A. ir SKOG, K.E. The decomposition of forest products in landfills. *International Biodeterioration and Biodegradation*. 1997, 39 (2–3), 145–158.
33. Understanding global warming potentials. [Interaktyvus]. Prieiga per internetą: <<https://www.epa.gov/ghgemissions/understanding-global-warming-potentials>>.
34. YAMAN, C. Investigation of greenhouse gas emissions and energy recovery potential from municipal solid waste management practices. *Environmental Development*. 2020, 33, 100484.
35. LIU, X. *et al.* Characterization of Thermo-Chemical Degradation and Pyrolysis Properties for Three Kinds of Biomass Residues. *BioResources*. 2016, 11 (4), 8806–8819.
36. BASU, P. *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction*. Elsevier Inc., 2013. 1–530 . ISBN 978-0-12-396488-5.
37. JOURABCHI, S.A. *et al.* Comparison of conventional and fast pyrolysis for the production of *Jatropha curcas* bio-oil. *Applied Thermal Engineering*. 2016, 99, 160–168.
38. DAMARTZIS, T. *et al.* Thermal degradation studies and kinetic modeling of cardoon (*Cynara cardunculus*) pyrolysis using thermogravimetric analysis (TGA). *Bioresource Technology*. 2011, 102 (10), 6230–6238.
39. JOUHARA, H. *et al.* Pyrolysis of domestic based feedstock at temperatures up to 300 °C. In *Thermal Science and Engineering Progress*. 2018, 5, 117–143.
40. GOYAL, H.B. *et al.* Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2008, 12 (2), 504–517.
41. JAHIRUL, M. *et al.* Biofuels Production through Biomass Pyrolysis —A Technological Review. *Energies*. 2012, 5 (12), 4952–5001.

42. BARIK, D. Energy Extraction From Toxic Waste Originating From Food Processing Industries. *Energy from Toxic Organic Waste for Heat and Power Generation*. Elsevier, 2019, 17–42.
43. WESTERHOF, R.J.M. et al. Effect of Temperature in Fluidized Bed Fast Pyrolysis of Biomass: Oil Quality Assessment in Test Units. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2010, 49 (3), 1160–1168.
44. LI, L. et al. An Introduction to Pyrolysis and Catalytic Pyrolysis: Versatile Techniques for Biomass Conversion. *New and Future Developments in Catalysis*. Elsevier, 2013, 173–208.
45. BENÍTEZ-GUERRERO, M. et al. Comparison of thermal behavior of natural and hot-washed sisal fibers based on their main components: Cellulose, xylan and lignin. TG-FTIR analysis of volatile products. *Thermochimica Acta*. 2014, 581, 70–86.
46. DIEGUEZ-ALONSO, A. et al. Understanding the primary and secondary slow pyrolysis mechanisms of holocellulose, lignin and wood with laser-induced fluorescence. *Fuel*. 2015, 153, 102–109.
47. ANCA-COUCÉ, A. Reaction mechanisms and multi-scale modelling of lignocellulosic biomass pyrolysis. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2016, 53, 41–79.
48. LIN, F. et al. Relationships between Biomass Composition and Liquid Products Formed via Pyrolysis. *Frontiers in Energy Research*. 2015, 3.
49. BLASI, C. DI et al. Biomass Screening for the Production of Furfural via Thermal Decomposition. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2010, 49 (6), 2658–2671.
50. GIRI, T.K. et al. Plant and Algal Hydrogels for Drug Delivery and Regenerative Medicine. Elsevier, 2021. ISBN 9780128216491.
51. MADUSKAR, S. et al. On the Yield of Levoglucosan from Cellulose Pyrolysis. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2018, 6 (5), 7017–7025.
52. GUO, X. et al. Influence of extractives on mechanism of biomass pyrolysis. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. 2010, 38 (1), 42–46.
53. LU, Q. et al. Insight into the mechanism of secondary reactions in cellulose pyrolysis: interactions between levoglucosan and acetic acid. *Cellulose*. 2019, 26 (15), 8279–8290.
54. LEE, J. et al. Production and Formation of Biochar. In *Biochar from Biomass and Waste*. Elsevier, 2019, 3–18.
55. CHEN, W.-H. et al. Torrefaction, pyrolysis and two-stage thermodegradation of hemicellulose, cellulose and lignin. *Fuel*. 2019, 258, 116168.
56. ZHANG, Y. ir LIU, C. A new horizon on effects of alkalis metal ions during biomass pyrolysis based on density function theory study. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2014, 110, 297–304.
57. NZIHO, A. et al. The catalytic effect of inherent and adsorbed metals on the fast/flash pyrolysis of biomass: A review. *Energy*. 2019, 170, 326–337.
58. LEIJENHORST, E.J. et al. Inorganic element transfer from biomass to fast pyrolysis oil: Review and experiments. *Fuel Processing Technology*. 2016, 149, 96–111.
59. HWANG, H. et al. Catalytic effects of magnesium on the characteristics of fast pyrolysis products – Bio-oil, bio-char, and non-condensed pyrolytic gas fractions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2015, 113, 27–34.

60. COLLARD, F.-X. ir BLIN, J. A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2014, 38, 594–608.
61. ZHANG, J. *et al.* Cellulose–Hemicellulose and Cellulose–Lignin Interactions during Fast Pyrolysis. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2015, 3 (2), 293–301.
62. BANKS, S.W.ir BRIDGWATER, A. V. Catalytic fast pyrolysis for improved liquid quality. Elsevier Ltd, 2016, 391–429. ISBN 9780081004562.
63. NISHU *et al.* A review on the catalytic pyrolysis of biomass for the bio-oil production with ZSM-5: Focus on structure. *Fuel Processing Technology*. 2020, 199, 106301.
64. RAHMAN, M.M. *et al.* Catalytic fast pyrolysis of biomass over zeolites for high quality bio-oil – A review. *Fuel Processing Technology*. 2018, 180, 32–46.
65. WANG, K. *et al.* Comparison of in-situ and ex-situ catalytic pyrolysis in a micro-reactor system. *Bioresource Technology*. 2014, 173, 124–131.
66. Mortensen, P.M., Grunwaldt, J.D., Jensen, P.A., Knudsen, K.G. and Jensen, A.D., A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels. *Applied Catalysis A: General*, 2011.407(1-2), 1-19.
67. HARYANI, N. *et al.* Synthesis, characterization, and application of ZnO/ZSM-5 as catalyst in the cracking process of palm methyl esters. *Journal of Applied Engineering Science* . 2022, 20 (1), 63–70.
68. CHEN, W.H. *et al.* Catalytic level identification of ZSM-5 on biomass pyrolysis and aromatic hydrocarbon formation. *Chemosphere*. 2021, 271, 129510.
69. RAHMAN, M.M. *et al.* Catalytic pyrolysis of pinewood over ZSM-5 and CaO for aromatic hydrocarbon: Analytical Py-GC/MS study. *Journal of the Energy Institute*. 2020, 93 (1), 425–435.
70. FOSTER, A.J. *et al.* Optimizing the aromatic yield and distribution from catalytic fast pyrolysis of biomass over ZSM-5. *Applied Catalysis*. 2012, 423–424, 154–161.
71. FALCIONI, M. ir DEEM, M.W. A biased Monte Carlo scheme for zeolite structure solution. *The Journal of Chemical Physics*. 1999, 110 (3), 1754–1766.
72. VICHAPHUND, S. *et al.* In situ catalytic pyrolysis of Jatropha wastes using ZSM-5 from hydrothermal alkaline fusion of fly ash. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2019, 139, 156–166.
73. LI, Y. *et al.* Fast Catalytic Co-pyrolysis Characteristics and Kinetics of Chlorella Vulgaris and Municipal Solid Waste over Hierarchical ZSM-5 Zeolite. *BioEnergy Research*. 2021, 14 (1), 226–240.
74. GÜNGÖR, A. *et al.* Comparison between the “one-step” and “two-step” catalytic pyrolysis of pine bark. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2012, 97, 39–48.
75. MO, L. *et al.* In-situ catalytic pyrolysis upgradation of microalgae into hydrocarbon rich bio-oil: Effects of nitrogen and carbon dioxide environment. *Bioresource Technology*. 2020, 314, 123758.
76. ZHANG, B. ir ZHANG, J. Influence of Reaction Atmosphere (N₂, CO, CO₂, and H₂) on ZSM-5 Catalyzed Microwave-Induced Fast Pyrolysis of Medicinal Herb Residue for Biofuel Production. *Energy and Fuels*. 2017, 31, 9627–9632.
77. NUNES, L.J.R. *et al.* Introduction. In *Torrefaction of Biomass for Energy Applications*. Elsevier, 2018, 1–43.

78. GARCÍA, R. *et al.* Biomass proximate analysis using thermogravimetry. *Bioresource Technology*. 2013, 139, 1–4.
79. LIETUVOS STANDARTIZACIJOS DEPARTAMENTAS. LST CEN/TS 15414-1:2010 en. Kietasis atgautasis kuras. Drėgmės kiekio nustatymas taikant džiovavimo krosnyje metodą. 1 dalis. Visuminio drėgmės kiekio nustatymas pamatiniu metodu.
80. LIETUVOS STANDARTIZACIJOS DEPARTAMENTAS. LST EN 15148:2010 en. Kietasis biokuras. Lakiųjų medžiagų kiekio nustatymas.
81. LIETUVOS STANDARTIZACIJOS DEPARTAMENTAS. LST EN 14775:2010 en. Kietasis biokuras. Peleningumo nustatymas.
82. NHUCHHEN, D. ir AFZAL, M. HHV Predicting Correlations for Torrefied Biomass Using Proximate and Ultimate Analyses. *Bioengineering*. 2017, 4, (4), 7.
83. CONTRERAS MONTOYA, L.T. *et al.* Renewable energy systems. *Hybrid Renewable Energy Systems and Microgrids*. Elsevier, 2021, 103–177.
84. DEMIRBAS, M.F. Microalgae as a feedstock for biodiesel. *Energy Educ Sci Technol*. 2010, 25, 31–43.
85. LIETUVOS STANDARTIZACIJOS DEPARTAMENTAS. LST EN 15407:2011 en Kietasis atgautasis kuras. Anglies (C), vandenilio (H) ir azoto (N) kiekio nustatymo metodai
86. LIETUVOS STANDARTIZACIJOS DEPARTAMENTAS. LST EN 15408:2011 en Kietasis atgautasis kuras. Sieros (S), chloro (Cl), fluoro (F) ir bromo (Br) kiekio nustatymo metodai
87. RAJISHA, K.R. *et al.* Thermomechanical and spectroscopic characterization of natural fibre composites. *Interface Engineering of Natural Fibre Composites for Maximum Performance*. Elsevier, 2011. 241–274.
88. STRIŪGAS, N. *et al.* Evaluation of straw with absorbed glycerol thermal degradation during pyrolysis and combustion by TG-FTIR and TG-GC/MS. *Fuel*. 2017, 204, 227–235.
89. KARAK, N. Vegetable oil-based polymer composites. *Vegetable Oil-Based Polymers*: Elsevier, 2012, 247–270.
90. CASTRO, R.I. *et al.* Thermal study and composition of edible oils combined by TG/DTG analysis through predictive statistical model. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2021, 145 (1), 153–160.
91. CHEN, M. Thermal Analysis. In *Materials Science and Engineering of Carbon*. Elsevier, 2016, 249–272.
92. BHOI, P.R. *et al.* Recent advances on catalysts for improving hydrocarbon compounds in bio-oil of biomass catalytic pyrolysis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2020, 121, 109676.
93. What Is the Difference Between DSC and DTA? [interaktyvus]. [žiūrėta 2022-05-12]. Prieiga per internetą: <<https://analyzing-testing.netzsch.com/en/landingpages/what-is-the-difference-between-dsc-and-dta>>.
94. SARFRAZ, A. *et al.* Electrode Materials for Fuel Cells. *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*. 2020.
95. NIU, Y. *et al.* The Effect of Particle Size and Heating Rate on Pyrolysis of Waste Capsicum Stalks Biomass. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. 2013, 35 (17), 1663–1669.
96. ZHANG, W. *et al.* Thermogravimetric and Online Gas Analysis on various Biomass Fuels. In *Energy Procedia*. 2017, 105, 162–167.

97. LAI, Z. *et al.* Thermogravimetric analysis of the thermal decomposition of MSW in N₂, CO₂ and CO₂/N₂ atmospheres. *Fuel Processing Technology*. 2012, 102, 18–23.
98. JANSSENS, M. Fundamental measurement techniques. *Flammability Testing of Materials Used in Construction, Transport and Mining*. Elsevier, 2006, 22–62.
99. COLTHUP, N.B. Encyclopedia of Physical Science and Technology. Infrared Spectroscopy. Elsevier, 2003, 793–816.
100. MARCHENKO OLEG *et al.* Demonstrational Optics. Interference of Light Waves. Boston, MA: Springer US, 2007, 1–68.
101. SAMPATH KUMAR, T.S. Characterization of Biomaterials. Physical and Chemical Characterization of Biomaterials. Elsevier, 2013, 11–47.
102. FRITZSCHE, A. *et al.* Identification and quantification of single constituents in groundwater with Fourier-transform infrared spectroscopy and Positive Matrix Factorization. *Vibrational Spectroscopy*. 2019, 100, 152–158.
103. STAUFFER, E. *et al.* Gas Chromatography and Gas Chromatography—Mass Spectrometry. Fire Debris Analysis. Elsevier, 2008, 235–293.
104. MURAYAMA, C. *et al.* Imaging mass spectrometry: principle and application. *Biophysical Reviews*. 2009, 1 (3), 131–139.
105. MARD INC (US). Removal of water from bio-oil. Inventor: RONNY W. Lin. Int. Cl. CIOB 47/00 F27B. 2011 08 15. Prieiga per: USPTO PatentCenter.
106. BRIDGWATER, A. Biomass Combustion Science, Technology and Engineering. Fast pyrolysis of biomass for the production of liquids. Elsevier, 2013, 130–171.
107. BARIŠIĆ, I. *et al.* Feasibility of Agricultural Biomass Fly Ash Usage for Soil Stabilisation of Road Works. *Materials*. 2019, 12 (9), 1375.
108. SHRIVASTAVA, P. *et al.* Comparative Investigation of Yield and Quality of Bio-Oil and Biochar from Pyrolysis of Woody and Non-Woody Biomasses. *Energies*. 2021, 14 (4), 1092.
109. BOUMANCHAR, I. *et al.* Biomass higher heating value prediction from ultimate analysis using multiple regression and genetic programming. *Biomass Conversion and Biorefinery*. 2019, 9 (3), 499–509.
110. PECHA, M.B. *et al.* Progress in understanding the four dominant intra-particle phenomena of lignocellulose pyrolysis: chemical reactions, heat transfer, mass transfer, and phase change. *Green Chemistry*. 2019, 21 (11), 2868–2898.
111. AMRO, S.A.E. ir NOSEIR, A.E.E.H. Sesame and broad bean plant residue: thermogravimetric investigation and devolatilization kinetics analysis during the decomposition in an inert atmosphere. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*. 2018, 5.
112. FASINA, O. ir LITTLEFIELD, B. TG-FTIR analysis of pecan shells thermal decomposition. *Fuel Processing Technology*. 2012, 102, 61–66.
113. MORTARI, D.A. *et al.* Experimental investigation of the carbon dioxide effect on the devolatilization and combustion of a coal and sugarcane bagasse. *Energy*. 2020, 204, 117824.
114. GARZÓN, E. *et al.* Thermal behaviour of the different parts of almond shells as waste biomass. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2022, 147 (8), 5023–5035.
115. SMOOT, L.D. ir BAXTER, L.L. . Encyclopedia of Physical Science and Technology. Fossil Fuel Power Stations—Coal Utilization. Elsevier, 2003, 121–144.

116. WIDAYAT, W. Ir ANNISA, A.N. Synthesis and Characterization of ZSM-5 Catalyst at Different Temperatures. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2017, 214, 012032.
117. SHAO, S. *et al.* Controlled regeneration of ZSM-5 catalysts in the combined oxygen and steam atmosphere used for catalytic pyrolysis of biomass-derivates. *Energy Conversion and Management*. 2018, 155, 175–181.
118. VOLLI, V. *et al.* Comparative studies on thermochemical behavior and kinetics of lignocellulosic biomass residues using TG-FTIR and Py-GC/MS. *Science of The Total Environment*. 2021, 792, 148392.
119. ZHANG, J. *et al.* Study on the Staged and Direct Fast Pyrolysis Behavior of Waste Pine Sawdust Using High Heating Rate TG-FTIR and Py-GC/MS. *ACS Omega*. 2022, 7 (5), 4245–4256.
120. WANG, B. *et al.* Thermogravimetric and Kinetic Analysis of High-Temperature Thermal Conversion of Pine Wood Sawdust under CO₂/Ar. *Energies*. 2021, 14 (17), 5328.
121. CAI, W. *et al.* Bio-oil production from fast pyrolysis of rice husk in a commercial-scale plant with a downdraft circulating fluidized bed reactor. *Fuel Processing Technology*. 2018, 171, 308–317.
122. CALCAN, S.I. *et al.* Valorization of Vine Prunings by Slow Pyrolysis in a Fixed-Bed Reactor. *Processes*. 2021, 10 (1), 37.
123. YUNG, M.M. *et al.* Restoring ZSM-5 performance for catalytic fast pyrolysis of biomass: Effect of regeneration temperature. *Catalysis Today*. 2019, 323, 76–85.

Publikacijų sąrašas

MOKSLINIŲ TYRIMŲ REZULTATŲ SKELBIMAS KONFERENCIJOSE

1. **KIMINAITĖ, I.** Catalytic pyrolysis TG-FTIR investigation of sunflower seed shells biomass. „CYSENI 2022“ May 24–27: Conference proceedings.
2. **KIMINAITĖ, I.; LISAUSKAS, A.; STRIŪGAS, N.; KRYŽEVIČIUS, Ž.** Fabrication and characterization of environmentally friendly biochar anode. eISSN: 1996-1073. *Energies*. Basel: MDPI AG. 2022, vol. 15, no. 1, art. no. 112, p. 1-13.
3. **KIMINAITĖ, I.; EIMONTAS, J.** Saulėgrąžų sėklų lukštų TG-GC/MS pirolizės tyrimas, panaudojant ZSM-5 katalizatorių. Studentų mokslinės konferencijos „Chemija ir cheminė technologija 2021“ pranešimų medžiaga: respublikinė studentų mokslinė konferencija, 2021 05 14. Kaunas : Kauno technologijos universitetas. eISSN: 2538-7332. 2021. p. 99-102.
4. **KIMINAITĖ, I.; STRIŪGAS, N.** Conversion of sunflower seed shells into valuable energy products and their analysis. *Industrial engineering 2021: international young researchers conference*. Kaunas, Lithuania / editor: Antanas Čiuplys. Kaunas : Kaunas University of Technology. ISSN: 2538-6727. 2021. p. 81-86.

Priedai

1 priedas. TG-GC/MS analizės metu nustatyti saulėgražų sėklų lukštų lakieji produktai ir jų procentinės dalys, gautos konversijos N₂ dujų aplinkoje metu, panaudojant skirtingus biomasės ir ZSM-5 katalizatoriaus masės santykius (1:0, 1:1, 1:2, 1:5 ir 1:10)

Sulaikymo trukmė	Junginys	Junginio kiekis (%)				
		1:0	1:1	1:2	1:5	1:10
1,181	Anglies dioksidas	3,54	4,1	3,17	1,74	1,74
1,239	1-butenas	–	5,3	4,75	2,43	1,42
1,222	Glikoaldehido dimeras	3,93	–	–	–	–
1,362	Acetonas	3,7	–	–	–	–
1,375	Furanas	–	13,12	13,94	4,34	–
1,452	Acto rūgšties metilo esteris	1,39	2,16	4,28	2,04	–
1,569	1-hidroksiacetaldehidus	3,25	2,63	–	–	–
1,647	2,3-butandionas	4,57	4,53	6,3	–	–
1,724	2-metilfuranas	–	9,93	13,83	–	–
1,795	Acto rūgštis	4,92	–	15,34	14,32	2,07
2,061	2-butenalas	–	1,21	–	–	–
2,145	1-hidroksi-2-propanonas	11,76	9,81	5,00	–	–
2,164	Benzenas	–	–	–	1,37	2,4
2,487	Propano rūgštis	0,95	–	–	–	–
2,565	Metilo 2-hidroksiacetatas	1,27	–	–	–	–
2,571	4,4-dimetilciklopentenas	–	–	1,32	–	–
3,199	1-metilpirolas	0,97	–	–	–	–
3,509	Pirolas	1,36	–	–	–	–
3,704	Toluenas	–	1,86	3,01	7,45	11,54
4,079	1,4-butandialdehidus	4,1	1,4	–	–	–
5,353	Tetrahydro-2-furanmetanolis	1,06	–	–	–	–
5,398	2-ciklopenten-1-onas	–	1,71	1,35	–	–
5,457	3-furaldehidus	4,3	3,36	–	–	–
6,039	2-furanmetanolis	5,34	–	–	–	–
6,084	Etilbenzenas	–	–	1,03	2,67	3,41
6,278	p-ksilenas	–	–	2,07	8,48	18,73
6,388	1-acetiloksi-2-propanonas	1,33	1,45	1,07	–	–
6,828	1,3-dimetilbenzenas	–	–	–	2,09	3,25
7,177	2-metil-2-ciklopentenonas	–	–	1,32	–	–
7,287	1-(2-furanil)-etanonas	1,04	–	–	–	–
7,449	p-benzochinonas	4,04	4,59	3,84	9,44	–
7,565	1,2-ciklopentandionas	5,85	4,94	1,61	–	–
8,180	Propilbenzenas	–	–	–	1,03	–

8,361	1-etil-2-metilbenzenas	–	–	1,89	7,16	10,44
8,445	5-metilfurfurolas	0,96	–	–	–	–
8,840	Fenolis	1,4	1,9	–	–	–
8,975	1,2,3-trimetilbenzenas	–	–	1,00	4,56	5,98
9,066	Benzofuranas	–	–	–	1,05	–
9,267	2-tetrahidrofurilmetil metoksiacto rūgšties esteris	1,3	–	–	–	–
9,629	3-metil-1,2-ciklopentandionas	2,6	1,57	–	–	–
9,771	Indanas	–	–	–	2,28	3,79
9,939	Indenas	–	–	–	1,12	0,88
10,133	1-metil-2-propilbenzenas	–	–	–	2,49	0,96
10,140	1,3,5-trimetilencikloheptanas	–	–	1,26	–	1,21
10,586	2-metil-1-propenilbenzenas	–	1,03	–	2,47	2,51
10,600	1-fenil-1-butenas	–	–	1,55	–	–
10,657	2,2-metilenebis-furanas	–	–	1,34	–	–
10,664	1-metil-2-(1-metiletil)benzenas	–	–	–	1,17	0,89
10,748	2-metoksifenolis	8,69	7,45	5,2	–	–
11,065	2-metil-benzofuranas	–	–	1,11	–	–
11,563	2,3-dihidro-4-metil-1-indenas	–	–	–	3,92	–
11,563	1-metil-2-ciklopropenil-1-benzenas	–	–	–	1,54	4,57
11,738	1-metil-1,2-propandienilbenzenas	–	–	–	–	1,52
11,828	2-metilindenas	–	–	–	3,08	1,43
12,262	1-metil-1-butenilbenzenas	–	–	–	2,17	2,78
12,423	2-metoksi-4-metilfenolis	3,12	2,82	1,00	–	–
13,413	1,3-dimetil-1-indenas	–	–	1,31	4,89	2,03
13,723	4-etil-2-metoksifenolis	2,85	1,95	1,11	–	–
13,950	2-metilnaftalenas	–	–	–	2,4	4,24
14,196	2-metoksi-4-vinilfenolis	5,52	3,41	–	–	–
14,733	2,6-dimetoksifenolis	–	1,01	–	–	–
14,965	1,2,3-trimetil-1-indenas	–	–	–	0,88	–
15,457	2,7-demtilnaftalenas	–	–	–	1,39	2,51
16,013	2-metoksi-4-(1-propenil)-fenolis	1,67	1,52	–	–	–
16,725	1,4,6-trimetilnaftalenas	–	–	–	–	1,1
20,043	2-(4-chlorfenil)-4-tiazolmetanolis	1,14	–	–	–	–

2 priedas. TG-GC/MS analizės metu nustatyti saulėgrąžų sėklų lukštų lakieji produktai ir jų procentinės dalys, gautos konversijos aplinkoje su CO₂ dujomis metu, panaudojant skirtingus biomasės ir ZSM-5 katalizatoriaus masės santykius (1:0, 1:1, 1:2, 1:5 ir 1:10).

Sulaikymo trukmė	Junginys	Junginio kiekis (%)				
		1:0	1:1	1:2	1:5	1:10
1,222	Glikoaldehido dimeras	2,23	–	–	–	–
1,375	Furanas	–	16,67	21,62	6,04	2,08
1,452	Acto rūgšties metilo esteris	–	2,84	8,21	4,63	–
1,647	2,3-butandionas	3,32	4,95	8,43	–	–
1,724	2-metilfuranas	–	12,21	13,26	–	–
1,795	Acto rūgštis	5,04	–	–	21,24	2,82
2,145	1-hidroksi-2-propanonas	9,85	10,92	7,23	–	–
2,164	Benzenas	–	–	–	1,74	3,1
3,704	Toluenas	–	–	5,21	9,75	16,35
4,117	Propileno oksidas	4	–	–	–	–
5,457	3-furaldehidas	–	2,65	2,97	–	–
6,039	2-furanmetanolis	5,39	–	–	–	–
6,084	Etilbenzenas	–	–	–	3,25	4,72
6,278	p-ksilenas	–	–	3,5	10,16	25,58
6,828	1,3-dimetilbenzenas	–	–	–	2,22	–
7,319	Butirolaktonas	2,71	–	–	–	–
7,449	p-benzochinonas	6,28	7,16	6,08	2,35	7,98
7,565	1,2-ciklopentandionas	9,16	7,63	–	–	–
8,180	Propilbenzenas	–	–	–	1,36	1,2
8,361	1-etil-2-metilbenzenas	–	–	3,33	8,97	14,62
8,840	Fenolis	–	–	2,29	–	–
8,975	1,2,3-trimetilbenzenas	–	–	2,27	8,97	6,03
9,066	Benzofuranas	–	–	–	1,15	–
9,642	2-hidroksi-3-metil-2-ciklopentenonas	4,5	3,95	–	–	–
9,771	Indanas	–	–	–	2,28	3,06
10,133	1-metil-2-propilbenzenas	–	–	2,13	3,52	3,96
10,586	2-metil-1-propenilbenzenas	–	–	2,1	2,43	–
10,600	1-fenil-1-butenas	–	–	–	–	2,75
10,664	1-metil-2-(1-metiletil)benzenas	–	–	2,1	–	–
10,748	2-metoksifenolis	12,22	11	5,05	–	–
10,838	2-butanaminas	2,83	–	–	–	–
11,563	2,3-dihidro-4-metil-1-indenas	–	–	–	3,16	2,97
11,563	1-metil-2-ciklopropenil-1-benzenas	–	–	2,21	2,37	–

12,262	2,3-dihidro-4,7-dimetil-1-indenas	–	–	–	2,41	2,78
12,423	2-metoksi-4-metilfenolis	5,84	–	–	–	–
13,723	4-etil-2-metoksifenolis	–	4,13	–	–	–
13,775	Hidrochinonas	–	–	–	2	–
13,950	2-metilnaftalenas	–	–	–	1,74	–
14,196	2-metoksi-4-vinilfenolis	10,55	6,95	–	–	–
14,733	2,6-dimetoksifenolis	–	–	2,35	–	–
16,013	2-metoksi-4-(1-propil)-fenolis	3,92	2,49	–	–	–