



Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας
Πολυτεχνική Σχολή
Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών

Διδακτορική διατριβή

Καταλυτική πυρόλυση βιομάζας για την παραγωγή εναλλακτικών βιο-καυσίμων και χρήσιμων χημικών προϊόντων

Στυλιανού Δ. Στεφανίδη

Επιβλέπων Καθηγητής:

Ομότιμος Καθηγητής Πέτρος Α. Πηλαβάκης (ΠΔΜ)

Τριμελής Επιτροπή:

Καθηγητής/Ομότιμος Ερευνητής Ιάκωβος Α. Βασάλος (ΑΠΘ/ΕΚΕΤΑ)

Ερευνητής Α' Άγγελος Α. Λάππας (ΕΚΕΤΑ)

Κοζάνη 2016

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΣΤΥΛΙΑΝΟΥ Δ. ΣΤΕΦΑΝΙΔΗ

«ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΠΥΡΟΛΥΣΗ ΒΙΟΜΑΖΑΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΩΝ ΒΙΟ-ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΚΑΙ ΧΡΗΣΙΜΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ»

Υποβλήθηκε στο Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών
του Πανεπιστημίου Δυτικής Μακεδονίας
Ημερομηνία προφορικής εξέτασης, 2 Νοεμβρίου, 2016

Εξεταστική Επιτροπή

Ομότιμος Καθηγητής **Π. Πηλαβάκης**, Επιβλέπων

Καθηγητής/Ομότιμος Ερευνητής **Ι. Βασάλος**, Μέλος Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής
Ερευνητής Α' **Α. Λάππας**, Μέλος Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής

Καθηγητής **Ι. Μπακούρος**, Μέλος Επταμελούς Εξεταστικής Επιτροπής

Καθηγήτρια **Α. Λεμονίδου**, Μέλος Επταμελούς Εξεταστικής Επιτροπής

Αν. Καθηγητής **Γ. Μαρνέλλος**, Μέλος Επταμελούς Εξεταστικής Επιτροπής

Αν. Καθηγητής **Γ. Σκόδρας**, Μέλος Επταμελούς Εξεταστικής Επιτροπής

Ευχαριστίες

Με την ολοκλήρωση της διδακτορικής μου διατριβής, η οποία πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Καυσίμων και Υδρογονανθράκων (ΕΠΚΥ) του Ινστιτούτου Χημικών Διεργασιών και Ενεργειακών Πόρων (ΙΔΕΠ) του Εθνικού Κέντρου Έρευνας και Τεχνολογικής Ανάπτυξης (ΕΚΕΤΑ), νοιώθω την ανάγκη να ευχαριστήσω όλους του ανθρώπους με τους οποίους συνεργάστηκα και που χωρίς τη συμβολή τους, η επιτυχής ολοκλήρωση αυτού του σημαντικού μέρους της ζωής μου θα ήταν αδύνατη.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Ομότιμο Καθηγητή Πέτρο Πηλαβάκη για την επίβλεψη της παρούσας διατριβής και την παρότρυνσή του να κάνω αυτό το μεγάλο βήμα. Η συνεχής και ακούραστη επίβλεψη της προόδου της διατριβής και η συμπαράστασή στις δυσκολίες που παρουσιάστηκαν ήταν καθοριστικές για την ολοκλήρωσή της. Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω στον Καθηγητή και Ομότιμο Ερευνητή Ιάκωβο Βασάλο και στον Ερευνητή Α' Άγγελο Λάππα για την εμπιστοσύνη τους και την ευκαιρία που μου έδωσαν να δουλέψω με την εξαιρετική ομάδα του ΕΠΚΥ στα πλαίσια της διατριβής μου, καθώς και στα πλαίσια ερευνητικών προγραμμάτων, μέσω των οποίων αποκόμισα πολύτιμες γνώσεις και εμπειρία. Οι γνώσεις τους, η επιστημονική τους υποστήριξη, οι χρήσιμες παρατηρήσεις και οι υποδείξεις τους ήταν ανεκτίμητες. Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω και στον Δρ. Κωνσταντίνο Καλογιάννη για την επίβλεψη, καθοδήγηση και την μετάδοση της εμπειρίας και των γνώσεών του καθ'όλη τη διάρκεια της διατριβής αυτής.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω ολόψυχα όλο το επιστημονικό, τεχνικό και διοικητικό προσωπικό του ΕΠΚΥ και τους συνεργάτες του για την συνεργασία μας και τη πολύτιμη βοήθειά τους. Ιδιαίτερα θέλω να ευχαριστήσω τους Κ. Τριανταφυλλίδη, Ε. Ηλιοπούλου, Χ. Μιχαήλωφ, Ε. Ηρακλέους και Σ. Καρακούλια για τη συνεργασία μας όλα αυτά τα χρόνια, τη Μ. Μήσια για την ανεκτίμητη βοήθειά της με τα πειράματα πυρόλυσης, το προσωπικό του αναλυτικού εργαστηρίου Γ. Τσιώνη, Δ. Πατιάκα, Ξ. Κλαρνέτση, Μ. Μίλτση, Σ. Καλατζίδου, Ε. Ευαγγέλου και Σ. Χαριστίδου για τις αμέτρητες αναλύσεις που έγιναν, τους Α. Μουδιώτη, Ν. Γεωργίου, Κ. Γιαννακούδη, Π. Ταμπάρεσκος, Δ. Φαρδής και Μ. Νικηφοράκης για την τεχνική υποστήριξη, καθώς και τις Σ. Βαλασιάδου και Σ. Βάκλα για την γραμματειακή υποστήριξη.

Ακόμη, τους συναδέλφους και φίλους που έκανα από τότε που ξεκίνησα αυτή τη προσπάθεια, Ε. Λιακάκου, Ε. Μήτρακα, Α. Ψαρρά, Μ. Μαριανού, Ε. Παχατουρίδου και Α. Pineda για την παρέα τους, τις συζητήσεις μας και τη στήριξή τους όλα αυτά τα χρόνια που περάσαμε μαζί στο εργαστήριο, στα επαγγελματικά ταξίδια μας και τις εξόδους μας.

Η υλοποίηση της διατριβής αυτής θα ήταν αδύνατη χωρίς την οικονομική υποστήριξη της Ευρωπαϊκής Ένωσης, της Γενικής Γραμματείας Έρευνας και Τεχνολογίας και του Υπουργείου Εκπαίδευσης, Έρευνας και Θρησκευμάτων μέσω των ερευνητικών προγραμμάτων HECABIO, ΘΑΛΗΣ, NANOMgO και BIOBOOST.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους κοντινούς μου φίλους Πάνο, Γιώργο και Βερόνικα που στάθηκαν δίπλα μου σε στιγμές καλές και μη, και φυσικά την οικογένεια και τους γονείς μου για την αμέριστη συμπαράσταση και την πολύπλευρη στήριξή τους.

*Στους γονείς μου
Δημήτρη & Γεωργία*

Abstract

The continued increase in world energy demand, the concern over the protection of the environment and the limited reserves of fossil fuels have turned research efforts towards the investigation of alternative, environmentally-friendly and renewable energy sources. Lignocellulosic biomass in particular is an abundant, low-cost and widely available renewable energy source that does not compete with food production. Lignocellulosic biomass can be converted directly to liquid, gas and solid biofuels through the fast pyrolysis process. The primary product of fast pyrolysis is the liquid, which is known as bio-oil and presents many advantages as an energy carrier compared to solid biomass, such as higher energy density, lower transportation and storage costs and easier handling. However, bio-oil also has several adverse properties due to its high content in oxygenates, which are products of the thermal decomposition of biomass and render it unsuitable as a fuel, making its introduction in the world energy balance difficult. Some of these adverse properties are its high water content, its immiscibility with conventional hydrocarbon fuels, its high content in heavy compounds and more importantly, its instability under storage and transportation conditions.

For the production of a higher quality bio-oil with improved properties, it is necessary to remove a significant part of the oxygen that originates from the biomass and convert the undesirable oxygenates into more desirable products. The above goal can be achieved with the catalytic pyrolysis of biomass, in which biomass is decomposed in the presence of a solid catalyst. The pyrolysis vapours that are formed during the thermal decomposition of biomass come in contact with the catalyst particles and the catalytic reactions that take place remove oxygen and form compounds that impart the bio-oil with improved properties for its use as a fuel. Among the disadvantages of the catalytic pyrolysis of biomass are the reduced yields of organic bio-oil, the formation of undesirable solid products (catalytic coke) and the limited life-time of the catalyst, which has to be replenished frequently. As such, the major challenge in the development of the process is the design of suitable catalysts that are effective at removing oxygen from the pyrolysis vapors, exhibit good selectivity towards the formation of desirable compounds, minimize the formation of undesirable byproducts and are stable, with long life spans. The achievement of the above goal is not simple because biomass is a complex feedstock and its composition in the various biopolymers (cellulose, hemicellulose and lignin) and inorganic components varies greatly depending on its type and origin. The thermal decomposition of these biopolymers results in the formation of hundreds of compounds, which react differently with the catalyst. The design of catalysts that can handle such a complex mixture of reactants is a complicated problem, while the

exact mechanisms of the thermal decomposition of biomass and the catalytic conversion of its products remain unknown and are the subject of many studies in the literature.

In this thesis, an experimental methodology was developed for the evaluation of candidate catalysts for the catalytic pyrolysis of biomass in a bench-scale pyrolysis unit with a fixed bed catalytic reactor. Using the developed methodology, a range of commercially available catalysts were evaluated. Based on the results of this evaluation, new catalytic materials were synthesized in the lab as candidate catalysts. The new materials were extensively characterized and their performance in the catalytic pyrolysis of biomass was evaluated using the developed experimental methodology.

Thermal and catalytic pyrolysis of the separate biopolymers of lignocellulosic biomass (cellulose, hemicellulose and lignin) was also carried out in the same pyrolysis unit. The experiments were carried out in an effort to simplify the pyrolysis feedstock and gain an understanding of the reaction pathways that take place during the thermal decomposition and catalytic conversion of biomass. In addition, thermal and catalytic pyrolysis experiments were carried out using representative pure model compounds of the compounds in the pyrolysis vapors from biomass and possible thermal decomposition and catalytic reaction mechanisms were proposed.

Finally, a semi-pilot scale pyrolysis unit with a fluidized bed catalytic reactor was utilized to investigate the hydrothermal deactivation and poisoning of the catalyst from its exposure to high temperature steam and to the inorganic components (alkali and alkaline earth metals) that are contained in the biomass. An appropriate experimental procedure was developed and several hydrothermally deactivated catalyst samples were prepared, as well as poisoned catalyst samples that were exposed to multiple reaction-regeneration cycles in the reactor. The samples were extensively characterized in order to investigate the effect of hydrothermal deactivation and metal poisoning on the catalytic properties. In addition, biomass catalytic pyrolysis experiments were carried out with the deactivated catalyst samples in order to evaluate the effect of hydrothermal deactivation and metal poisoning on catalyst performance.

This thesis is written in the Greek language. A list of relevant publications in peer-reviewed scientific journals written in the English language is provided in Page 221.

Περίληψη

Η συνεχής αύξηση της παγκόσμιας ενεργειακής ζήτησης, το ενδιαφέρον για τη προστασία του περιβάλλοντος και τα περιορισμένα αποθέματα ορυκτών καυσίμων έχουν στρέψει τα τελευταία χρόνια την έρευνα στην αναζήτηση εναλλακτικών ανανεώσιμων πηγών ενέργειας φιλικών προς το περιβάλλον. Μία τέτοια πηγή ενέργειας είναι η βιομάζα. Πιο συγκεκριμένα, η λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα είναι μία χαμηλού κόστους, άφθονη και ευρέως διαθέσιμη ανανεώσιμη πηγή ενέργειας, η οποία δεν αξιοποιείται για τη παραγωγή τροφής για τον άνθρωπο και δεν ανταγωνίζεται τη διατροφική αλυσίδα. Η λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα μπορεί να μετατραπεί απ' ευθείας σε υγρά, αέρια και στερεά καύσιμα μέσω της διεργασίας της ταχείας πυρόλυσης. Το κύριο προϊόν της διεργασίας είναι το υγρό προϊόν, το οποίο είναι γνωστό ως βιοέλαιο και εμφανίζει σημαντικά πλεονεκτήματα ως ενεργειακός φορέας σε σύγκριση με την αρχική βιομάζα, όπως μεγαλύτερη ενεργειακή πυκνότητα, μικρότερο κόστος μεταφοράς και αποθήκευσης και ευκολία στο χειρισμό. Ωστόσο, το βιοέλαιο έχει και ορισμένες πολύ σημαντικές αρνητικές ιδιότητες, οι οποίες οφείλονται στα οξυγονούχα συστατικά που περιέχει και προέρχονται από τη θερμική διάσπαση της βιομάζας και το καθιστούν ακατάλληλο για χρήση ως καύσιμο, δυσκολεύοντας την ενσωμάτωσή του στο παγκόσμιο ενεργειακό ισοζύγιο. Ορισμένες από τις ιδιότητες αυτές είναι το υψηλό περιεχόμενο σε νερό, η μη αναμιξιμότητα με ορυκτά καύσιμα, η μεγάλη περιεκτικότητα σε βαριές ενώσεις και κυρίως, η αστάθεια σε συνθήκες αποθήκευσης και μεταφοράς.

Για τη παραγωγή βιοελαίου καλύτερης ποιότητας, με βελτιωμένες ιδιότητες απαιτείται η απομάκρυνση μεγάλου μέρους του οξυγόνου που προέρχεται από τη βιομάζα και τη μετατροπή των ανεπιθύμητων οξυγονούχων ενώσεων σε πιο επιθυμητές. Τα παραπάνω μπορούν να επιτευχθούν με τη καταλυτική πυρόλυση βιομάζας, κατά την οποία η βιομάζα διασπάται υπό τη παρουσία στερεού καταλύτη. Οι ατμοί πυρόλυσης που σχηματίζονται έρχονται σε επαφή με τον καταλύτη και οι καταλυτικές αντιδράσεις απομακρύνουν οξυγόνο και σχηματίζουν συστατικά που προσδίδουν στο βιοέλαιο καλύτερες ιδιότητες για χρήση ως καύσιμο. Το μειονέκτημα της καταλυτικής πυρόλυσης είναι η μείωση της απόδοσης στο επιθυμητό υγρό προϊόν, ο σχηματισμός ανεπιθύμητων στερεών παραπροϊόντων (κωκ στην επιφάνεια του καταλύτη) και η περιορισμένη διάρκεια ζωής του καταλύτη, ο οποίος πρέπει να αναπληρώνεται. Η κυριότερη πρόκληση που παρουσιάζει επομένως η τεχνολογία της καταλυτικής πυρόλυσης βιομάζας είναι ο σχεδιασμός κατάλληλων καταλυτών που να είναι αποτελεσματικοί στην απομάκρυνση οξυγόνου από τους ατμούς πυρόλυσης της βιομάζας, να είναι εκλεκτικοί προς το σχηματισμό επιθυμητών προϊόντων, να ελαχιστοποιούν το σχηματισμό ανεπιθύμητων παραπροϊόντων και να είναι ανθεκτικοί στην απενεργοποίηση, με όσο το δυνατόν μεγαλύτερη διάρκεια ζωής. Η επίτευξη του παραπάνω στόχου δεν είναι

εύκολη καθώς η λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα είναι σύνθετη τροφοδοσία που αποτελείται από διαφορετικά βιοπολυμερή και ανόργανα συστατικά σε διαφορετικές αναλογίες, ανάλογα με τη προέλευσή της και η διάσπαση των συστατικών αυτών οδηγεί στο σχηματισμό εκατοντάδων ενώσεων, οι οποίες αλληλεπιδρούν διαφορετικά μεταξύ τους και με τον καταλύτη. Ο σχεδιασμός καταλύτη που να μπορεί να διαχειριστεί τόσο πολύπλοκο μείγμα αντιδρώντων είναι σύνθετο πρόβλημα, ενώ παράλληλα, οι ακριβείς μηχανισμοί της θερμικής διάσπασης της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας και της καταλυτικής μετατροπής των συστατικών των ατμών πυρόλυσης είναι άγνωστοι και αποτελούν αντικείμενο συνεχούς μελέτης στη βιβλιογραφία.

Στη παρούσα διατριβή αναπτύχθηκε πειραματική μεθοδολογία σε μία μονάδα καταλυτικής πυρόλυσης βιομάζας εργαστηριακής κλίμακας με αντιδραστήρα σταθερής κλίνης για την αξιολόγηση υποψήφιων καταλυτών για τη καταλυτική πυρόλυση βιομάζας και με βάση αυτή αξιολογήθηκε μία σειρά από εμπορικά διαθέσιμους καταλύτες. Με βάση τα συμπεράσματα από την αξιολόγηση των εμπορικά διαθέσιμων καταλυτών, παρασκευάστηκαν νέα καταλυτικά υλικά τα οποία χαρακτηρίστηκαν και αξιολογήθηκαν με τη μεθοδολογία που αναπτύχθηκε.

Στην ίδια μονάδα πραγματοποιήθηκε επίσης θερμική και καταλυτική πυρόλυση μεμονωμένων βιοπολυμερών/δομικών συστατικών της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας (κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη) με στόχο να απλουστευθεί η τροφοδοσία και να γίνουν κατανοητοί οι μηχανισμοί θερμικής διάσπασης και καταλυτικής μετατροπής που λαμβάνουν χώρα στη διεργασία. Προς αυτή τη κατεύθυνση επίσης, πυρολύθηκαν θερμικά και καταλυτικά πρότυπες ενώσεις, αντιπροσωπευτικές αυτών που συναντώνται στους ατμούς πυρόλυσης της βιομάζας και με βάση τα προϊόντα που παρατηρήθηκαν προτάθηκαν πιθανοί μηχανισμοί που λαμβάνουν χώρα κατά την επαφή των συστατικών αυτών με τον καταλύτη.

Τέλος, χρησιμοποιήθηκε μία μονάδα καταλυτικής πυρόλυσης βιομάζας ημι-πιλοτικής κλίμακας με αντιδραστήρα ρευστοστερεάς κλίνης για να μελετηθεί η απενεργοποίηση του καταλύτη από τη συνεχή έκθεσή του σε ατμό υψηλής θερμοκρασίας και στα ανόργανα συστατικά της βιομάζας. Αναπτύχθηκε κατάλληλη πειραματική μεθοδολογία και παρασκευάστηκαν δείγματα υδροθερμικά απενεργοποιημένου καταλύτη και καταλύτη που είχε υποστεί πολλαπλούς κύκλους αντίδρασης-αναγέννησης, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν στη συνέχεια για να μελετηθούν οι παράγοντες που επηρεάζουν την απενεργοποίηση και η επίδρασή της στην ενεργότητα και την εκλεκτικότητα του καταλύτη.

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες.....	5
Abstract.....	9
Περίληψη.....	11
Περιεχόμενα.....	13
Κεφάλαιο 1. Εισαγωγή.....	17
1.1 Πυρόλυση βιομάζας για τη παραγωγή καυσίμων και χημικών προϊόντων.....	17
1.2. <i>In-situ</i> ταχεία καταλυτική πυρόλυση βιομάζας.....	21
1.2.1. <i>In-situ</i> Ταχεία καταλυτική πυρόλυση με ζεόλιθους.....	22
1.2.2. <i>In-situ</i> ταχεία καταλυτική πυρόλυση με μεσοπορώδη αργιλοπυριτικά υλικά.....	32
1.2.3. <i>In-situ</i> ταχεία καταλυτική πυρόλυση με μεσοπορώδεις ζεόλιθους.....	35
1.3. Μηχανισμοί αντιδράσεων – Επίδραση της οξύτητας, του πορώδους και της μορφολογίας των καταλυτών.....	38
1.4. Απενεργοποίηση καταλύτη κατά την <i>in-situ</i> ταχεία καταλυτική πυρόλυση βιομάζας ...	43
1.5. Σκοπός διατριβής – Πρωτοτυπία.....	47
Κεφάλαιο 2. Περιγραφή πειραματικών διατάξεων και μεθόδων χαρακτηρισμού	51
2.1. Διάταξη πυρόλυσης βιομάζας εργαστηριακής κλίμακας σταθερής κλίνης.....	51
2.1.1. Περιγραφή διάταξης.....	51
2.1.2. Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας.....	51
2.1.3. Συλλογή προϊόντων.....	53
2.2. Διάταξη πυρόλυσης βιομάζας ημι-πιλοτικής κλίμακας ρευστοστερεάς κλίνης.....	56
2.2.1. Περιγραφή διάταξης.....	56
2.2.2. Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας.....	57
2.2.3. Συλλογή προϊόντων.....	58
2.3. Διάταξη πυρόλυσης υγρών τροφοδοσιών εργαστηριακής κλίμακας σταθερής κλίνης .	60
2.4. Διάταξη υδροθερμικής κατεργασίας καταλυτικών υλικών.....	61
2.5. Μέθοδοι χαρακτηρισμού.....	61
2.5.1. Προσδιορισμός υγρασίας.....	61
2.5.2. Προσδιορισμός τέφρας.....	61

2.5.3. Ανάλυση αέριων προϊόντων πυρόλυσης.....	62
2.5.4. Προσδιορισμός περιεχομένου σε νερό των υγρών δειγμάτων	62
2.5.5. Προσδιορισμός στοιχειακής σύστασης.....	62
2.5.6. Προσδιορισμός χημικής σύστασης βιοελαίου.....	62
2.5.7. Θερμοβαρυτική ανάλυση.....	63
2.5.8. Προσδιορισμός πορωδών χαρακτηριστικών καταλυτικών υλικών	63
2.5.9. Προσδιορισμός κρυσταλλικών ιδιοτήτων καταλυτικών υλικών	63
2.5.10. Προσδιορισμός οξύτητας καταλυτικών υλικών	64
2.5.11. Προσδιορισμός βασικότητας καταλυτικών υλικών.....	64
2.5.12. Προσδιορισμός περιεχομένου σε ανόργανα συστατικά (ICP, XRF)	65
2.5.13. Ανάλυση μορφολογίας καταλυτικών υλικών.....	65
2.6. Τροφοδοσία.....	65
Κεφάλαιο 3. Παρασκευή και αξιολόγηση καταλυτικών υλικών για τη καταλυτική πυρόλυση βιομάζας.....	67
3.1. Αξιολόγηση Εμπορικών Καταλυτών	69
3.1.1. Χαρακτηρισμός υλικών.....	70
3.1.2. Αποτελέσματα πειραμάτων πυρόλυσης	71
3.1.3. Συμπεράσματα	79
3.2. Παρασκευή και αξιολόγηση μεσοπορωδών μορντενιτών.....	80
3.2.1. Παρασκευή καταλυτικών υλικών	81
3.2.2. Χαρακτηρισμός υλικών.....	81
3.2.3. Αποτελέσματα πειραμάτων πυρόλυσης	84
3.2.4. Συμπεράσματα	91
3.3. Παρασκευή και αξιολόγηση καταλυτών ZSM-5 εμποτισμένων με Ni και Co	92
3.3.1. Παρασκευή καταλυτικών υλικών	92
3.3.2. Χαρακτηρισμός υλικών.....	93
3.3.3. Αποτελέσματα πειραμάτων πυρόλυσης	99
3.3.4. Συμπεράσματα	106
3.4. Παρασκευή και αξιολόγηση καταλυτών MgO φυσικής προέλευσης.....	107
3.4.1. Χαρακτηρισμός υλικών.....	108

3.4.2. Αποτελέσματα πειραμάτων πυρόλυσης	112
3.4.3. Συμπεράσματα	123
Κεφάλαιο 4. Πυρόλυση βασικών δομικών συστατικών λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας	125
4.1. Χαρακτηρισμός υλικών	126
4.1.1. Ιδιότητες τροφοδοσιών	126
4.1.2. Ιδιότητες καταλυτικών υλικών	126
4.2. Αποτελέσματα θερμοβαρυτικών αναλύσεων	127
4.2.1. Θερμοβαρυτική ανάλυση μεμονωμένων δομικών συστατικών	127
4.2.2. Θερμοβαρυτική ανάλυση μειγμάτων δομικών συστατικών	129
4.3. Αποτελέσματα πειραμάτων πυρόλυσης	133
4.3.1. Πυρόλυση μεμονωμένων δομικών συστατικών σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης	133
4.3.2. Πυρόλυση μειγμάτων δομικών συστατικών σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης....	137
4.4. Μελέτη μηχανισμών πυρόλυσης	140
4.4.1. Μηχανισμοί πυρόλυσης κυτταρίνης	140
4.4.2. Μηχανισμοί πυρόλυσης ξυλάνης	142
4.4.3. Μηχανισμοί πυρόλυσης λιγνίνης	144
4.5. Συμπεράσματα	146
Κεφάλαιο 5. Μηχανιστική Μελέτη με Πυρόλυση Πρότυπων Ενώσεων	149
5.1. Χαρακτηρισμός υλικών	150
5.1.1. Ιδιότητες τροφοδοσιών	150
5.1.2. Ιδιότητες καταλυτικών υλικών	151
5.2. Μηχανιστική μελέτη πυρόλυσης κυκλοπεντενόνης	152
5.2.1. Αποδόσεις και σύσταση προϊόντων πυρόλυσης κυκλοπεντενόνης	152
5.2.2. Προτεινόμενοι μηχανισμοί	158
5.3. Μηχανιστική μελέτη πυρόλυσης κρεοζόλης	160
5.3.1. Αποδόσεις και σύσταση προϊόντων πυρόλυσης κρεοζόλης	160
5.3.2. Προτεινόμενοι μηχανισμοί	165
5.4. Μηχανιστική μελέτη πυρόλυσης συριγκόλης	168

5.4.1. Αποδόσεις και σύσταση προϊόντων πυρόλυσης συριγκόλης	168
5.4.2. Προτεινόμενοι μηχανισμοί	175
5.5. Μηχανιστική μελέτη πυρόλυσης κατεχόλης.....	178
5.5.1. Αποδόσεις και σύσταση προϊόντων πυρόλυσης κατεχόλης.....	178
5.5.2. Προτεινόμενοι μηχανισμοί	181
5.6. Μηχανιστική μελέτη πυρόλυσης 4-μέθυλοκατεχόλης.....	183
5.6.1. Αποδόσεις και σύσταση προϊόντων πυρόλυσης 4-μεθυλοκατεχόλης.....	183
5.6.2. Προτεινόμενοι μηχανισμοί	186
5.7. Συμπεράσματα	189
Κεφάλαιο 6. Απενεργοποίηση καταλύτη κατά τη καταλυτική πυρόλυση βιομάζας.	193
6.1. Χαρακτηρισμός υλικών	194
6.1.1. Ιδιότητες τροφοδοσίας.....	194
6.1.2. Ιδιότητες καταλυτικών υλικών.....	194
6.2. Αποτελέσματα και συζήτηση	194
6.2.1. Επίδραση υδροθερμικής απενεργοποίησης στις ιδιότητες του καταλύτη	194
6.2.2. Συσσώρευση μετάλλων βιομάζας στον καταλύτη.....	197
6.2.3. Επίδραση μετάλλων βιομάζας στις ιδιότητές του καταλύτη	202
6.2.4. Επίδραση της απενεργοποίησης στη καταλυτική πυρόλυση βιομάζας	205
6.3. Συμπεράσματα	209
Συμπεράσματα	211
Καινοτομία της διατριβής	217
Προτάσεις για νέα έρευνα.....	219
Λίστα δημοσιεύσεων.....	221
Βιβλιογραφία	227

Κεφάλαιο 1. Εισαγωγή

1.1 Πυρόλυση βιομάζας για τη παραγωγή καυσίμων και χημικών προϊόντων

Η παγκόσμια ενεργειακή κρίση, τα χαμηλά αποθέματα και η συνεχής αύξηση της τιμής του πετρελαίου, σε συνδυασμό με την ανησυχία για τη προστασία του περιβάλλοντος έχουν υποκινήσει την αναζήτηση εναλλακτικών και ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. Η βιομάζα είναι μία άφθονη, φθηνή και ανανεώσιμη πηγή ενέργειας η οποία μέσω της αξιοποίησής της για τη παραγωγή ανανεώσιμων καυσίμων και χημικών προϊόντων αναμένεται να παίξει σημαντικό ρόλο στο μελλοντικό παγκόσμιο ενεργειακό ισοζύγιο [1-4]. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει συγκεντρώσει η θερμοχημική μετατροπή της βιομάζας, που περιλαμβάνει την αεριοποίηση, την εξανθράκωση, την υδροποίηση και τη θερμική διάσπαση (πυρόλυση), επειδή μπορεί να οδηγήσει σε υψηλής προστιθέμενης αξίας προϊόντα και να συμβάλλει συγχρόνως στην επίλυση των προβλημάτων ρύπανσης που σχετίζονται με τη συσσώρευσή της [5,6].

Η πυρόλυση εφαρμόζεται εδώ και χιλιάδες χρόνια για τη παραγωγή κάρβουνου, μόνο τα τελευταία 30 χρόνια όμως έχει συγκεντρώσει το ενδιαφέρον για τη παραγωγή υγρού προϊόντος με υψηλές αποδόσεις, το οποίο μπορεί να αξιοποιηθεί απ' ευθείας σε πληθώρα εφαρμογών [7], συμπεριλαμβανομένης και της δυνατότητας αξιοποίησής του ως ενός αποτελεσματικού ενεργειακού φορέα [4]. Οι ερευνητικές προσπάθειες για την αναβάθμιση της βιομάζας σε καύσιμα μεταφορών ξεκινούν από τα τέλη της δεκαετίας του 1980 [8-12], ενώ τη τελευταία δεκαετία, οι μελέτες επάνω στην ανάπτυξη και τη βελτιστοποίηση της διεργασίας αυξάνονται με εκθετικό ρυθμό [1,4,13-21].

Η πυρόλυση είναι η θερμική αποσύνθεση της βιομάζας σε αδρανή ατμόσφαιρα και έχει σαν αποτέλεσμα τη παραγωγή στερεού εξανθρακώματος (char), μη συμπυκνώσιμων αερίων και συμπυκνώσιμων ατμών. Ανάλογα με τις λειτουργικές συνθήκες, η διεργασία της πυρόλυσης μπορεί να χωριστεί σε τρεις τύπους: αργή πυρόλυση ή ανθρακοποίηση (slow pyrolysis), ταχεία πυρόλυση (fast pyrolysis) και ακαριαία πυρόλυση (flash pyrolysis). Στον Πίνακα 1.1 παρουσιάζεται το εύρος των κύριων λειτουργικών παραμέτρων της διεργασίας της πυρόλυσης [22]. Οι συμπυκνώσιμοι ατμοί σχηματίζουν το υγρό προϊόν της πυρόλυσης, γνωστό ως έλαιο πυρόλυσης (pyrolysis oil) ή βιοέλαιο (bio-oil). Το εξανθράκωμα και τα μη-συμπυκνώσιμα αέρια είναι τα κύρια προϊόντα της αργής πυρόλυσης, ενώ το βιοέλαιο είναι το κύριο προϊόν της ταχείας πυρόλυσης. Μεγαλύτερες αποδόσεις σε υγρό προϊόν μπορούν να επιτευχθούν με την ακαριαία πυρόλυση [18]. Ο Πίνακας 1.2 παρουσιάζει την κατανομή των προϊόντων που παράγονται με τους διάφορους τύπους πυρόλυσης και είναι

ενδεικτικός της ευελιξίας που μπορεί να επιτευχθεί με την αλλαγή των λειτουργικών παραμέτρων της διεργασίας [4]. Η τεχνολογία που παρουσιάζει το μεγαλύτερο ενδιαφέρον είναι η ταχεία ή ακαριαία πυρόλυση σε υψηλές θερμοκρασίες και με πολύ μικρούς χρόνους παραμονής που ακολουθείται από ταχεία ψύξη των ατμών πυρόλυσης ώστε να μεγιστοποιηθεί η παραγωγή βιοελαίου. Το βιοέλαιο μπορεί να αποθηκευθεί, να μεταφερθεί και να χρησιμοποιηθεί για τη παραγωγή καυσίμων/ενέργειας και χημικών προϊόντων υψηλής προστιθέμενης αξίας [4,16].

Πίνακας 1.1. Εύρος των κύριων λειτουργικών παραμέτρων των διεργασιών πυρόλυσης βιομάζας [22].

	Αργή Πυρόλυση	Γρήγορη Πυρόλυση	Ακαριαία Πυρόλυση
Ρυθμός θέρμανσης (°C/s)	0,1–1	10–200	>1.000
Μέγεθος σωματιδίων (mm)	5–50	<1	<0,2
Χρόνος παραμονής βιομάζας (s)	450–550	0,5–10	<0,5

Πίνακας 1.2. Τυπικές αποδόσεις προϊόντων (% κ.β. ξηρής τροφοδοσίας) από τους διάφορους τύπους πυρόλυσης ξύλου [4].

Τύπος	Συνθήκες	Υγρό	Στερεό	Αέρια
Γρήγορη πυρόλυση	~500 °C, μικρός χρόνος παραμονής ατμών ~1 s	75%	12%	13%
Ενδιάμεση πυρόλυση	~500 °C, χρόνος παραμονής ατμών ~10-30 s	50% σε 2 φάσεις	25%	25%
Αργή πυρόλυση (ανθρακοποίηση)	~400 °C, μεγάλος χρόνος παραμονής ατμών → μέρες	30%	35%	35%
Αεριοποίηση	~750-900 °C	5%	10%	85%
Φρύξη (torrefaction)	~290 °C, χρόνος παραμονής βιομάζας ~10-60 min	Μέχρι 5%	80%	20%

Το βιοέλαιο που παράγεται από την πυρόλυση της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας είναι ένα πολύπλοκο μείγμα 400 και περισσοτέρων οργανικών ενώσεων, πολλές από τις οποίες είναι οξυγονούχες, ενώ περιέχει επίσης και νερό σε σημαντικό ποσοστό. Το μοριακό βάρος αυτών των συστατικών διαφέρει σημαντικά, από 18 (νερό) και 60 (οξικό οξύ) έως 5000 g/mol ή και μεγαλύτερο (πυρολυτικές λιγνίνες). Αυτή η ποικιλία μορίων διαφορετικού μεγέθους που προέρχονται από τη ταχεία συμπίκνωση των προϊόντων της διάσπασης και του αποπολυμερισμού της κυτταρίνης, της ημικυτταρίνης και της λιγνίνης έχει σαν αποτέλεσμα τη παραγωγή ενός προϊόντος που είναι ασταθές σε συνθήκες αποθήκευσης

και μεταφοράς [23]. Το βιοέλαιο έχει σκούρο καφέ χρώμα και είναι υγρό με έντονη οσμή καπνού που διαφέρει σημαντικά από τα πετρελαϊκά καύσιμα ως προς τη χημική σύνθεση, με αποτέλεσμα να έχει σημαντικές διαφορές και ως προς τις ιδιότητές του και τη συμπεριφορά του στην καύση όταν χρησιμοποιείται ως καύσιμο [24].

Το βιοέλαιο μπορεί να αντικαταστήσει τα πετρελαϊκά καύσιμα σε πολλές στατικές εφαρμογές όπως boilers, φούρνοι, μηχανές εσωτερικής καύσης και αεριοστρόβιλους που χρησιμοποιούνται για παραγωγή ενέργειας [16,25,26]. Θεωρείται επίσης μία πολύ σημαντική πηγή ανανεώσιμων χημικών προϊόντων [7]. Παρόλα αυτά, το βιοέλαιο δε μπορεί να χρησιμοποιηθεί απ' ευθείας ως καύσιμο μεταφορών, λόγω ορισμένων αρνητικών ιδιοτήτων του, όπως η μεγάλη περιεκτικότητα σε οξυγόνο (40-50% κ.β.), νερό (15-30% κ.β.), στερεά και τέφρα, η χαμηλή θερμογόνος δύναμη (16-19 MJ/kg) σε σχέση π.χ. με τη βενζίνη (46 MJ/kg), το υψηλό ιξώδες, η θερμική και χημική αστάθεια, οι χαμηλές τιμές pH (περίπου 2,5), οι κακές ιδιότητες ανάφλεξης και καύσης και η μη αναμιξιμότητά του με υδρογονάνθρακες. Το βιοέλαιο παρουσιάζει και ορισμένες επιθυμητές ιδιότητες, καθώς συνήθως εμφανίζει λιπαντικές ιδιότητες και είναι λιγότερο τοξικό και πιο βιοαποικοδομήσιμο από τα καύσιμα που προέρχονται από το πετρέλαιο [24,26-28]. Έχει γίνει πρόσφατα μία σύνοψη της βιβλιογραφίας πάνω στα χαρακτηριστικά και τις ιδιότητες του βιοελαίου [4].

Επειδή η διεργασία της πυρόλυσης δεν περιλαμβάνει εκτενή χημικό μετασχηματισμό των αρχικών μορίων της βιομάζας, απαιτείται εκτενής απομάκρυνση του οξυγόνου και μείωση του μοριακού βάρους προκειμένου το βιοέλαιο να αποκτήσει ιδιότητες παρόμοιες με αυτές των υδρογονανθράκων (υψηλή ενεργειακή πυκνότητα, πτητικότητα και θερμική σταθερότητα) [28]. Οι κυριότερες καταλυτικές διεργασίες που έχουν μελετηθεί για αυτή την αναβάθμιση είναι η καταλυτική υδρογονοαποξυγόνωση (hydrodeoxygenation, HDO) με χρήση υδρογόνου σε υψηλές πιέσεις και η καταλυτική πυρόλυση σε ατμοσφαιρική πίεση χωρίς τη χρήση υδρογόνου. Στη βιβλιογραφία έχουν γίνει εκτενείς ανασκοπήσεις και των παραπάνω διεργασιών [21,29,30]. Άλλες καταλυτικές διεργασίες που έχουν προταθεί για την αναβάθμιση του βιοελαίου είναι η εστεροποίηση [31] και η κετονοποίηση [32].

Η HDO (επεξεργασία του βιοελαίου σε ήπιες θερμοκρασίες και υψηλή πίεση υδρογόνου) είναι ίσως η πιο κοινή μέθοδος που επιτυγχάνει απομάκρυνση του οξυγόνου από το βιοέλαιο [33,34]. Με αυτή τη τεχνολογία, μπορεί να επιτευχθεί πλήρης υδρογόνωση των συστατικών του βιοελαίου και το οξυγόνο απομακρύνεται με τη μορφή CO₂, CO και νερού, το οποίο σχηματίζει στον αντιδραστήρα μία ξεχωριστή φάση από αυτή των υδρογονανθράκων. Τυπικά, η HDO διεξάγεται με σουλφονιομένους (sulphated) καταλύτες CoMo και NiMo (οι οποίοι χρησιμοποιούνται στη πετροχημική βιομηχανία για την απομάκρυνση θείου και αζώτου από το αργό πετρέλαιο), ενώ πολύτιμα μέταλλα όπως Pt

και Ru εμφανίζουν μεγαλύτερη ενεργότητα στην υδρογόνωση, με μειονέκτημα τη χαμηλή ανοχή σε ακαθαρσίες θείου. Η απομάκρυνση του οξυγόνου με τη διεργασία HDO έχει ιδιαίτερα υψηλό κόστος, καθώς απαιτεί μεγάλες ποσότητες υδρογόνου και υψηλές πιέσεις [35,36]. Ένα άλλο μειονέκτημα της μεθόδου είναι ότι απαιτεί παράγοντες θείωσης για τη διατήρηση της ενεργότητας των εμπορικών καταλυτών υδρογονοκατεργασίας, οι οποίοι μολύνουν το παραγόμενο αποξυγονωμένο βιοέλαιο. Επιπλέον, έχει παρατηρηθεί δηλητηρίαση του καταλύτη από το νερό που παράγεται κατά την αποξυγόνωση. Αρκετές ερευνητικές ομάδες έχουν προτείνει τη χρήση δύο σταδίων για τη διεργασία HDO. Στο πρώτο στάδιο, τα ασταθή συστατικά του βιοελαίου μετατρέπονται θερμικά σε θερμοκρασία περίπου 270 °C, χωρίς τη παρουσία καταλύτη, σε ένα μείγμα κωκ και σταθερότερων συστατικών. Έπειτα, τα σταθερά συστατικά αντιδρούν στο δεύτερο στάδιο υπό τη παρουσία καταλύτη υδρογονοκατεργασίας. Η κατανάλωση υδρογόνου στο πρώτο στάδιο είναι μικρή. Η χρήση δύο σταδίων/αντιδραστήρων ελαττώνει τον πολυμερισμό του βιοελαίου και την απενεργοποίηση του καταλύτη στον δεύτερο αντιδραστήρα. Πρόσφατα, έγινε μεγάλη ερευνητική προσπάθεια για την ανάπτυξη πιο σταθερών, εκλεκτικών και ενεργών καταλυτών (π.χ. στηριζόμενοι σε ευγενή μέταλλα ή διμεταλλικοί καταλύτες ευγενών μετάλλων) σε νέα υποστρώματα. Με αυτούς τους καταλύτες, δόθηκε βάση στην HDO διεργασία ενός σταδίου σε χαμηλότερες πιέσεις και θερμοκρασίες [19]. Εκτός των παραπάνω, η HDO επεξεργασία βιοελαίου που παράγεται με θερμική πυρόλυση είναι δύσκολη καθώς τα οξυγονούχα συστατικά του είναι ιδιαίτερα ασταθή και έχουν την τάση να πολυμερίζονται σε υψηλές θερμοκρασίες και δημιουργούν προβλήματα στην ομαλή λειτουργία της διεργασίας.

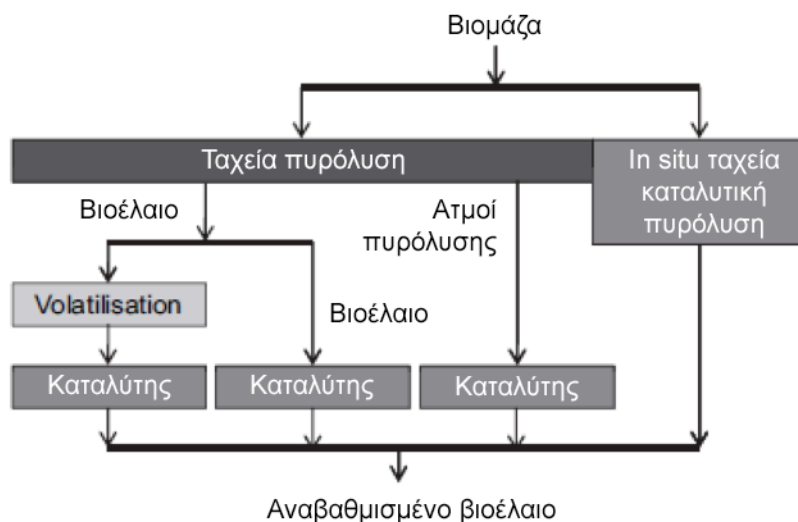
Μια διαφορετική προσέγγιση για την απομάκρυνση οξυγόνου από το βιοέλαιο είναι η καταλυτική πυρόλυση, η οποία πραγματοποιείται συνήθως με στερεούς όξινους καταλύτες, όπως αργιλοπυριτικά υλικά και ζεόλιθους. Η συγκεκριμένη διεργασία δεν απαιτεί τη προσθήκη υδρογόνου και λαμβάνει χώρα υπό ατμοσφαιρική πίεση, μειώνοντας έτσι το λειτουργικό κόστος. Οι θερμοκρασίες που απαιτούνται είναι παρόμοιες με τη θερμοκρασία στην οποία παράγεται το βιοέλαιο (διεργασία ταχείας πυρόλυσης), επιτρέποντας έτσι την ενσωμάτωση των δύο διεργασιών σε έναν αντιδραστήρα, όπως πρόσφατα παρουσιάστηκε (in-situ καταλυτική πυρόλυση βιομάζας, βλ. Κεφάλαιο 1.2) [37]. Το οξυγόνο απομακρύνεται με τη μορφή νερού, CO και CO₂, ενώ σε σύγκριση με την υδρογονοκατεργασία, η καταλυτική πυρόλυση παράγει περισσότερες αρωματικές ενώσεις [38]. Η αναβάθμιση του βιοελαίου με καταλυτική πυρόλυση (με χρήση της διεργασίας καταλυτικής πυρόλυσης με ρευστοαιώρηση – Fluid Catalytic Cracking, FCC), έχει μελετηθεί εκτενώς στη βιβλιογραφία [39]. Σε αρκετές μελέτες έχουν διερευνηθεί η δραστηριότητα και οι μηχανισμοί αντιδράσεων πρότυπων ενώσεων του βιοελαίου χρησιμοποιώντας καταλύτες ZSM-5 [40-42]. Αν και το

βιοέλαιο αποτελείται από εκατοντάδες ενώσεις, η χρήση πρότυπων ενώσεων που αντιπροσωπεύουν τα κυριότερα συστατικά του μπορεί να δώσει χρήσιμες πληροφορίες για τους μηχανισμούς των καταλυτικών αντιδράσεων. Έχουν γίνει επίσης μελέτες στις οποίες εξετάστηκε η καταλυτική μετατροπή πρότυπων ενώσεων βιοελαίου σε μείγμα με αερίελο κενού (vacuum gasoil, VGO), προκειμένου να εξεταστεί η επίδραση που μπορεί να έχουν οι οξυγονούχες ενώσεις στην καταλυτική μετατροπή πετρελαϊκών κλασμάτων, όταν αυτά συντροφοδοτούνται με βιοέλαιο στη διεργασία FCC. Οι Corma κ.α. μελέτησαν τη συντροφοδοσία γλυκερόλης (ως αντιπροσωπευτικό οξυγονούχο συστατικό βιομάζας βασισμένης σε τριγλυκερίδια), και VGO και βρήκαν ότι η κατανομή των προϊόντων δε μεταβλήθηκε σημαντικά, γεγονός που υποδεικνύει ότι προϊόντα προερχόμενα από τη βιομάζα μπορούν να συντροφοδοτηθούν με πετρελαϊκά προϊόντα σε βιομηχανικούς FCC αντιδραστήρες χωρίς να επηρεαστεί σημαντικά η διεργασία. Επιπλέον, με τη συντροφοδοσία παρατηρήθηκαν αλληλεπιδράσεις μεταξύ των υδρογονανθράκων και της γλυκερόλης οι οποίες οδήγησαν σε καλύτερες τελικές εκλεκτικότητες από αυτές που υπολογίζονταν λαμβάνοντας υπόψη την απλή ανάμιξη [43]. Οι Lappas κ.α. χρησιμοποίησαν μερικώς υδρογονοκατεργασμένο βιοέλαιο σε μείξη με VGO και παρατήρησαν συγκρίσιμες αποδόσεις κλάσματος βενζίνης με αυτές που παρατηρήθηκαν από την πυρόλυση καθαρού VGO [36]. Κατά τη συντροφοδοσία όμως, η απομάκρυνση οξυγόνου από το υδρογονοκατεργασμένο βιοέλαιο βρέθηκε ότι καταναλώνει υδρογόνο το οποίο προέρχονταν από το VGO. Σαν αποτέλεσμα, η σύσταση του τελικού προϊόντος ήταν φτωχότερη σε υδρογόνο και περιείχε περισσότερο κωκ, αρωματικά και ολεφίνες [44]. Από μία πρόσφατη σύνοψη της βιβλιογραφίας για την αναβάθμιση του βιοελαίου με καταλυτική πυρόλυση [45], βγήκε το συμπέρασμα πως για την απομάκρυνση του οξυγόνου απαιτείται ο σχεδιασμός νέων καταλυτών, με ενισχυμένη ενεργότητα και εκλεκτικότητα και καλύτερη ανθεκτικότητα στην απενεργοποίηση. Επίσης, η παραγωγή μερικώς μόνο αποξυγονωμένου βιοελαίου προτάθηκε ως η καλύτερη λύση, καθώς αυτό μπορεί έπειτα να αναβαθμιστεί περαιτέρω με συντροφοδοσία στη διεργασία FCC.

1.2. *In-situ* ταχεία καταλυτική πυρόλυση βιομάζας

Η παραγωγή βιοελαίου ανώτερης ποιότητας μπορεί να επιτευχθεί με αρκετούς διαφορετικούς τρόπους, όπως συνοψίζεται στο Σχήμα 1 [4]. Μία προσέγγιση είναι η καταλυτική πυρόλυση του βιοελαίου που παράγεται από τη θερμική πυρόλυση βιομάζας, όπως περιγράφηκε στο Κεφάλαιο 1.1. Μια διαφορετική προσέγγιση είναι η αναβάθμιση των ατμών πυρόλυσης που παράγονται «επί τόπου» (*in-situ*), πριν από τη συμπύκνωσή τους. Η *in-situ* αναβάθμιση των ατμών πυρόλυσης μπορεί να γίνει είτε σε δύο στάδια, είτε σε ένα. Στη περίπτωση της αναβάθμισης σε δύο στάδια, στο πρώτο στάδιο παράγονται οι ατμοί πυρόλυσης θερμικά και στο δεύτερο στάδιο έρχονται σε επαφή με μία καταλυτική κλίνη και

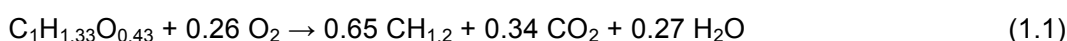
αναβαθμίζονται καταλυτικά (*ex-bed*). Στη περίπτωση της αναβάθμισης σε ένα στάδιο, γίνεται ταυτόχρονα η παραγωγή και αναβάθμιση των ατμών πυρόλυσης με επαφή της στερεής βιομάζας με θερμό καταλύτη, ο οποίος λειτουργεί πλέον και ως μέσο μεταφοράς θερμότητας.



Σχήμα 1.1. Διάφορες δυνατές μέθοδοι και τεχνολογίες για την αναβάθμιση των προϊόντων της ταχείας πυρόλυσης βιομάζας με χρήση καταλυτών πυρόλυσης [4].

1.2.1. In-situ Ταχεία καταλυτική πυρόλυση με ζεόλιθους

Έχει προταθεί στη βιβλιογραφία ότι η πυρόλυση/διάσπαση των οξυγονούχων συστατικών του βιοελαίου πραγματοποιείται μέσω της ακόλουθης ιδεατής αντίδρασης, η οποία οδηγεί σε απομάκρυνση του οξυγόνου ως CO_2 και H_2O [4]:



Αυτή η περίπτωση όμως δεν ισχύει πάντα, καθώς έχει παρατηρηθεί ότι η πυρόλυση ατμών λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας με ισχυρά όξιους ζεόλιθους ZSM-5 οδηγεί σε αυξημένο σχηματισμό CO (σε σύγκριση με το σχηματισμό CO_2) και νερού, σε σύγκριση με λιγότερο όξινα Al-MCM-41 αργιλοπυριτικά υλικά, τα οποία ευνοούν το σχηματισμό CO_2 έναντι του CO [46].

Οι μικροπορώδεις όξινοι, κυρίως ζεολιθικοί, καταλύτες έχουν χρησιμοποιηθεί εκτενώς στα διυλιστήρια πετρελαίου και είναι γνωστό ότι καταλύουν τη διάσπαση των δεσμών άνθρακα-άνθρακα των υδρογονανθράκων των βαριών πετρελαϊκών κλασμάτων. Στη καταλυτική πυρόλυση βιομάζας, παρόμοιοι μηχανισμοί λαμβάνουν χώρα για τη μετατροπή βαρύτερων οξυγονούχων συστατικών σε ελαφρύτερα. Η πλειοψηφία των μελετών έχει εστιάσει στη καταλυτική πυρόλυση βιομάζας με όξιους ζεόλιθους, με τον ZSM-5 να έχει μελετηθεί

εκτενέστερα από όλους [47-52]. Σε μία σειρά μελετών, οι Horne και Williams διερεύνησαν την επίδραση του ZSM-5 στη πυρόλυση της βιομάζας. Βρήκαν ότι τα οξυγονούχα συστατικά στο βιοέλαιο μειώθηκαν σημαντικά, ενώ τα αρωματικά συστατικά αυξήθηκαν, παράγοντας ένα υψηλής ποιότητας καύσιμο τύπου βενζίνης. Λεπτομερής ανάλυση των αναβαθμισμένων βιοελαίων έδειξε ότι περιείχαν επίσης μεγάλες συγκεντρώσεις σε πολύτιμα χημικά, αλλά και επικίνδυνους για το περιβάλλον και τον άνθρωπο πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAH), η συγκέντρωση των οποίων βρέθηκε να αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας της καταλυτικής κλίνης [53]. Σε χαμηλότερη θερμοκρασία καταλυτικής κλίνης παρατηρήθηκε απομάκρυνση του οξυγόνου από τους ατμούς πυρόλυσης κυρίως με τη μορφή H₂O ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες παρατηρήθηκε απομάκρυνση του οξυγόνου με τη μορφή CO και CO₂. Με αύξηση της θερμοκρασίας της καταλυτικής κλίνης, παρατηρήθηκε επίσης και μία κλίση προς προϊόντα χαμηλότερου μοριακού βάρους [12]. Λεπτομερέστερη ανάλυση των αρωματικών υδρογονανθράκων του βιοελαίου έδειξε ότι τα μονοαρωματικά συστατικά ήταν κυρίως βενζόλιο, τολουόλιο και αλκυλιωμένα βενζόλια. Οι ενώσεις PAH ήταν κυρίως ναφθαλένια, φαινανθρένια, φλουορένια και τα αλκυλιωμένα ανάλογά τους [54].

Η πολύπλοκη σύνθεση των βιοελαίων και οι διαφορετικές οξυγονούχες ενώσεις που περιέχουν προκαλούν παράλληλες ή διαδοχικές αντιδράσεις επάνω στις όξινες θέσεις του ζεόλιθου. Έτσι, οι καταλυτικές μελέτες με πρότυπες ενώσεις έχουν αποδειχθεί πολύ χρήσιμες για την απλούστευση και τη κατανόηση των μηχανισμών των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα. Οι Horne και Williams μελέτησαν την αντίδραση οξυγονούχων πρότυπων ενώσεων του βιοελαίου πάνω σε καταλύτη ZSM-5 και βρήκαν ότι η μεθανόλη μπορεί να μετατραπεί καταλυτικά σε υδρογονάνθρακες σε θερμοκρασίες 300-350 °C, ενώ η φουρφουράλη, η ανιζόλη και η κυκλοπεντανόνη απαιτούν υψηλότερες θερμοκρασίες. Με εξαίρεση τη περίπτωση της ανιζόλης, παρατηρήθηκε μείωση του σχηματισμού κωκ με την αύξηση της θερμοκρασίας της καταλυτικής κλίνης ενώ μία θερμοκρασία μεταξύ 500-500 °C θεωρήθηκε η βέλτιστη. Παρόλα αυτά, σε αυτή τη θερμοκρασία η ανιζόλη έδωσε υψηλές αποδόσεις σε κωκ, δείχνοντας ότι τα φαινολικά συστατικά είναι η κύρια αιτία σχηματισμού του. Ο δεσμός C-O της ανιζόλης ήταν πολύ σταθερός και οδήγησε στο σχηματισμό μεγάλων ποσοτήτων φαινολικών προϊόντων, ενώ έδωσε χαμηλές αποδόσεις σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες [55].

Οι Gayubo κ.α. επίσης μελέτησαν τη καταλυτική μετατροπή πρότυπων ενώσεων του βιοελαίου με ζεόλιθο ZSM-5 [40,41]. Παρατήρησαν ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες οι αλκοόλες μετασχηματίζονται μέσω αφυδάτωσης σε ελαφρές ολεφίνες, στους 250 °C σε ανώτερες ολεφίνες ενώ σε θερμοκρασίες πάνω από 350 °C σε παραφίνες και αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Η μετατροπή της φαινόλης ήταν χαμηλή. Η 2-μέθοξυ-φαινόλη

(γουαϊακόλη) εμφάνισε επίσης χαμηλή μετατροπή και σχημάτισε θερμικό κωκ. Η χαμηλή μετατροπή των φαινολικών ενώσεων ήταν σε συμφωνία με τις παρατηρήσεις των Horne και Williams [55]. Ο ρυθμός απενεργοποίησης του καταλύτη από την εναπόθεση κωκ ήταν χαμηλός τόσο για τις αλκοόλες όσο και για τις φαινόλες. Η ακεταλδεΐδη είχε χαμηλή ενεργότητα ως προς το σχηματισμό υδρογονανθράκων και εμφάνισε εντονότερη τάση για σχηματισμό κωκ, η οποία αποδόθηκε στη δυνατότητά της να πολυμερίζεται. Ο μετασχηματισμός κετονών και οξικού οξέος πραγματοποιήθηκε με αποκαρβοξυλίωση και σε μικρότερο βαθμό, με αφυδάτωση. Όπως και στη περίπτωση των αλκοολών, σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 400 °C, ο μετασχηματισμός των κετονών και των οξέων έδωσε ολεφίνες (οι οποίες θεωρήθηκαν ενδιάμεσα προϊόντα) και αρωματικές ενώσεις [40,41]. Σε μια άλλη μελέτη, οι Gayubo κ.α. μελέτησαν το μετασχηματισμό μειγμάτων πρότυπων συστατικών του βιοελαίου με ζεόλιθο ZSM-5. Εντόπισαν διάφορα συνεργιστικά φαινόμενα, λόγω της μεγάλης ενεργότητας ορισμένων προϊόντων της πυρόλυσης. Παρατηρήθηκε έντονη απενεργοποίηση του καταλύτη από την εναπόθεση κωκ, η οποία ενισχύθηκε από το θερμικό κωκ που σχηματίστηκε από την αποδόμηση της ακεταλδεΐδης. Η παρουσία φουρφουράλης ενίσχυσε την τάση της γουαϊακόλης να σχηματίζει κωκ και οδήγησε στο συμπέρασμα ότι για τη βελτιστοποίηση της παραγωγής υδρογονανθράκων από την αναβάθμιση του βιοελαίου απαιτείται ο διαχωρισμός συγκεκριμένων συστατικών πριν από την επεξεργασία του, όπως αλδεΐδες, αλκόξυ-φαινόλες, φουρφουράλη και παράγωγα αυτών, προκειμένου να μειωθεί η τάση για σχηματισμό κωκ [42].

Οι Vitolo κ.α. μελέτησαν την αναβάθμιση βιοελαίου με καταλύτη ZSM-5 και απέδωσαν την καταλυτική επίδραση στις όξινες θέσεις οι οποίες, μέσω ενός μηχανισμού με ιόντα καρβενίου, ενίσχυσαν την αποξυγόνωση, την αποκαρβοξυλίωση και την αποκαρβονυλίωση των συστατικών του βιοελαίου, καθώς και τη διάσπαση, αλκυλίωση, ισομερίωση, κυκλοποίηση και αρωματοποίηση. Μελέτησαν επίσης την απενεργοποίηση του καταλύτη, χρησιμοποιώντας τον σε επαναλαμβανόμενους κύκλους αναβάθμισης-αναγέννησης και παρατήρησαν ότι ο καταλύτης απενεργοποιείται μη-αντιστρεπτά μετά από τον πέμπτο κύκλο. Η απενεργοποίηση αυτή αποδόθηκε στην εξουδετέρωση ενός σημαντικού αριθμού των όξινων θέσεων και κυρίως των ισχυρών όξινων θέσεων [56].

Η καταλυτική αναβάθμιση ατμών πυρόλυσης είναι γνωστό ότι μειώνει την απόδοση σε βιοέλαιο και αυξάνει την απόδοση σε αέρια, κωκ και νερό. Ορισμένες ερευνητικές ομάδες, ανέφεραν επίσης τη μείωση σε υπόλειμμα βιομάζας όταν υπήρχε επαφή βιομάζας και καταλύτη. Οι Atutxa κ.α. μελέτησαν την επίδραση ενός ζεόλιθου ZSM-5 κατά in situ καταλυτική πυρόλυση πριονιδιού στους 400 °C [49]. Η παραγωγή αέριων προϊόντων βρέθηκε ότι αυξάνεται με αύξηση της ποσότητας του καταλύτη, ενώ παράλληλα η απόδοση σε βιοέλαιο βρέθηκε ότι μειώνεται σημαντικά. Παρατήρησαν επίσης μία μικρή μείωση στο

στερεό υπόλειμμα της βιομάζας. Η αναλογία CO προς CO₂ επίσης αυξήθηκε με αύξηση της ποσότητας καταλύτη. Η μείωση στο τελικό υγρό προϊόν συσχετίστηκε με το μετασχηματισμό του βαρύτερου υγρού κλάσματος σε ελαφρύτερο υγρό κλάσμα και αέρια προϊόντα. Το ελαφρύ κλάσμα ήταν πιο αποξηγώνωμένο από το βαρύτερο, που ήταν ένδειξη της συνολικής υψηλότερης ενεργότητας των συστατικών του ελαφρού κλάσματος, ειδικά των αλκοολών και του οξικού οξέος. Αυτή η παρατήρηση ήταν σε συμφωνία με τη μελέτη των Horne and Williams [55] και των Gayubo κ.α. [40,41] που έγινε με πρότυπες ενώσεις. Το παραγόμενο καταλυτικό βιοέλαιο ήταν λιγότερο οξυγονωμένο και διαβρωτικό, είχε χαμηλότερο ιξώδες και ήταν πιο σταθερό [49]. Οι Wang κ.α. μελέτησαν τη πυρόλυση τριών ειδών βιομάζας εμποτισμένων με ζεόλιθο ZSM-5 και βρήκαν αντίστοιχα ότι η παρουσία HZSM-5 αύξησε το μέγιστο ρυθμό απώλειας βάρους [57]. Οι Zhang κ.α. μελέτησαν τη πυρόλυση κότσαλου καλαμποκιού σε αντιδραστήρα ρευστοστερεάς κλίνης με ζεόλιθο ZSM-5 και παρατήρησαν ότι ο καταλύτης προκάλεσε σημαντική μείωση του βαρύτερου κλάσματος και αύξηση του παραγόμενου νερού, του κωκ και των μη συμπυκνώσιμων αέριων προϊόντων. Η χρήση ZSM-5 οδήγησε επίσης σε σημαντική αύξηση των αρωματικών υδρογονανθράκων στο οργανικό κλάσμα και σε μείωση των άλλων συστατικών. Το περιεχόμενο οξυγόνο του καταλυτικού βιοελαίου μειώθηκε στο 15% κ.β. από το 40% κ.β. του μη-καταλυτικού βιοελαίου [58].

Πολλές ερευνητικές ομάδες έχουν παρατηρήσει την εκλεκτικότητα του ZSM-5 προς αρωματικούς υδρογονάνθρακες και την ικανότητά του να μειώνει τις οξυγονούχες ενώσεις. Οι Samolada κ.α. μελέτησαν την μετατροπή αντιπροσωπευτικών πρότυπων ενώσεων του βιοελαίου, με διάφορα καταλυτικά υλικά και παρατήρησαν ότι ο ζεόλιθος ZSM-5 οδήγησε στη πλήρη μετατροπή των ανεπιθύμητων καρβονυλίων σε υδρογονάνθρακες και σε μειωμένη παραγωγή υγρού οργανικού κλάσματος, με παράλληλη αύξηση του παραγόμενου νερού [59]. Οι Pattiya κ.α. μελέτησαν τη καταλυτική αναβάθμιση ατμών από τη πυρόλυση cassava rhizome σε σύστημα Py-GC/MS, χρησιμοποιώντας διάφορους καταλύτες. Παρατήρησαν ότι ο ZSM-5 ήταν ο πιο ενεργός καταλύτης και προκάλεσε αύξηση του σχηματισμού αρωματικών υδρογονανθράκων φαινολών και οξικού οξέος, ενώ ελάττωσε τα καρβονύλια και τις οξυγονούχες ενώσεις που προέρχονταν από τη διάσπαση της λιγνίνης [60]. Τέλος, οι Adjaye κ.α. μελέτησαν την επίδραση μειγμάτων ZSM-5 και Silica-Alumina στην κατανομή των προϊόντων κατά τη πυρόλυση ξύλου σφένδαμου (maple) και παρατήρησαν ότι το οργανικό κλάσμα του βιοελαίου που αναβαθμίστηκε με Silica-Alumina αποτελούνταν κυρίως από αλειφατικούς υδρογονάνθρακες, ενώ αυτό που παράχθηκε με τον ZSM-5 αποτελούνταν κυρίως από αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Η προσθήκη ZSM-5 στη Silica-Alumina οδήγησε σε μείωση του σχηματισμού κωκ και αύξηση του οργανικού κλάσματος και των αέριων προϊόντων. Η σταδιακή αύξηση του ποσοστού ZSM-5 στο

μείγμα μετέβαλλε τη σύσταση των υδρογονανθράκων από αλειφατικούς σε αρωματικούς. Βάσει των παρατηρήσεων αυτών, προτάθηκε ότι ο ZSM-5 είναι πιο αποτελεσματικός καταλύτης για τις αντιδράσεις μεταφοράς υδρογόνου από τη λιγότερο όξινη Silica-Alumina και ότι μετατρέπει τους αλειφατικούς υδρογονάνθρακες που σχηματίζονται κατά την αναβάθμιση σε αρωματικούς. Καθώς οι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες έχουν υψηλότερο λόγο H/C από τους αρωματικούς, απαιτείται περισσότερο υδρογόνο για το σχηματισμό αλειφατικών υδρογονανθράκων. Συνεπώς, λόγω της χαμηλής περιεκτικότητας του βιοελαίου σε υδρογόνο, παράγονται συνολικά λιγότεροι υδρογονάνθρακες όταν το μεγαλύτερο κλάσμα τους αποτελείται από αλειφατικούς [61].

Αρκετές ερευνητικές ομάδες έχουν μελετήσει τη καταλυτική αναβάθμιση ατμών πυρόλυσης λιγνίνης με ζεόλιθο ZSM-5. Η λιγνίνη είναι ένα από τα τρία κύρια δομικά συστατικά της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας και αποτελεί επίσης παραπροϊόν της χαρτοβιομηχανίας. Οι Thring κ.α. μελέτησαν τη καταλυτική πυρόλυση λιγνίνης διαλυμένης σε ακετόνη με καταλύτη ZSM-5 σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης και παρατήρησαν υψηλές αποδόσεις υδρογονανθράκων με σημείο βρασμού κοντά στη περιοχή της βενζίνης, όπως βενζόλιο, τολουόλιο και ξυλόλιο [48]. Οι Mullen και Boateng επίσης παρατήρησαν αυξημένη παραγωγή αρωματικών υδρογονανθράκων κατά τη πυρόλυση λιγνίνης παρουσία καταλύτη ZSM-5 σε σύστημα Py-GC/MS. Η αυξημένη παραγωγή αρωματικών υδρογονανθράκων ήταν πιθανόν αποτέλεσμα της ενίσχυσης του αποπολυμερισμού της λιγνίνης και της απελευθέρωσης των αλειφατικών αλυσίδων της δομής της, οι οποίες μετατράπηκαν στη συνέχεια σε αρωματικά συστατικά. Παρατήρησαν επίσης απενεργοποίηση του καταλύτη από την εναπόθεση κωκ λόγω της αποδέσμευσης φαινολικών ενώσεων, οι οποίες έπειτα σχημάτισαν κωκ [62]. Οι Jackson κ.α. επίσης μελέτησαν τη πυρόλυση της λιγνίνης με πέντε διαφορετικούς καταλύτες και παρατήρησαν ότι ο ZSM-5 ήταν ο καλύτερος καταλύτης για τη παραγωγή υγρού προϊόντος με χαμηλό περιεχόμενο σε οξυγόνο [63].

Συνοψίζοντας, φαίνεται ότι ο ζεόλιθος ZSM-5, ο οποίος είναι ο εκτενέστερα μελετημένος καταλύτης για τη πυρόλυση της βιομάζας, μεταβάλλει σημαντικά τη σύσταση του βιοελαίου, μειώνοντας την ποσότητα των οξυγονούχων ενώσεων μέσω αντιδράσεων αποξυγόνωσης και αυξάνοντας παράλληλα τις αρωματικές ενώσεις, παράγοντας έτσι ένα προϊόν το οποίο μπορεί να αναβαθμιστεί σε καύσιμα τύπου βενζίνης και diesel [21,56,64-69]. Επιπλέον, μειώνει το συνολικό μοριακό βάρος των συστατικών στο βιοέλαιο. Η χρήση καταλύτη ZSM-5 έχει αναφερθεί ότι μειώνει το οξυγόνο στο βιοέλαιο μέχρι και στο 5% κ.β. από το αρχικό 35% κ.β. Η απομάκρυνση του οξυγόνου έχει παρατηρηθεί ότι λαμβάνει χώρα με σχηματισμό H₂O σε χαμηλές θερμοκρασίες και σχηματισμό CO και CO₂ σε υψηλότερες [53,54]. Ο σχηματισμός CO₂ είναι προτιμότερος από το σχηματισμό CO, καθώς απομακρύνονται δύο άτομα οξυγόνου για κάθε άτομο άνθρακα που χάνεται στα αέρια

προϊόντα. Ο σχηματισμός H_2O είναι ο λιγότερο προτιμώμενος τρόπος απομάκρυνσης οξυγόνου καθώς δεσμεύει υδρογόνο το οποίο είναι απαραίτητο για το σχηματισμό υδρογονανθράκων και την ελαχιστοποίηση του σχηματισμού κωκ. Επίσης, ο σχηματισμός H_2O αυξάνει το περιεχόμενο νερό στο τελικό βιοέλαιο [66]. Η ισχυρή οξύτητα του ZSM-5 οδηγεί στη μείωση του οργανικού κλάσματος του βιοελαίου λόγω δευτερευουσών αντιδράσεων διάσπασης που οδηγούν μεν στο σχηματισμό υδρογονανθράκων, αλλά παράγουν παράλληλα αέρια και κωκ. Οι όξινες ιδιότητες των ζεόλιθων, οι οποίες σχετίζονται με τη δομή τους που περιέχει Si και Al, παίζουν επομένως σημαντικό ρόλο, όχι μόνο στις αποδόσεις των προϊόντων και την εκλεκτικότητα, αλλά και στο μηχανισμό απενεργοποίησης του καταλύτη. Γενικά, η ρύθμιση του αριθμού, του τύπου και της ισχύος των όξινων θέσεων είναι σημαντική κατά το σχεδιασμό του καταλύτη, αφού επηρεάζει την ενεργότητα και την εκλεκτικότητα του συστήματος, καθώς και τη τάση του για σχηματισμό εναποθέσεων κωκ. Ο μεγάλος αριθμός όξινων θέσεων μπορεί να οδηγήσει σε υψηλές αποδόσεις προϊόντων τύπου βενζίνης, αλλά παράλληλα μπορεί να αυξήσει την τάση για σχηματισμό κωκ [70]

Έχει προταθεί ότι η παρουσία μετάλλων μετάπτωσης σε ζεολιθικό καταλύτη μπορεί να επηρεάσει τον τρόπο απομάκρυνσης του οξυγόνου αυξάνοντας την παραγωγή οξειδίων άνθρακα και ελαττώνοντας τη παραγωγή νερού, συντηρώντας έτσι περισσότερο υδρογόνο στο σύστημα, το οποίο γίνεται διαθέσιμο για το σχηματισμό υδρογονανθράκων. Έτσι, ζεόλιθοι με μέταλλα μετάπτωσης ή τροποποιημένοι με σπάνιες γαίες (Ce/ZSM-5, Co/ZSM-5, [AlFe]/ZSM-5, Ga/ZSM-5, ZSM-5, and Ni/ZSM-5) έχουν χρησιμοποιηθεί για τη πυρόλυση βιομάζας σε μια προσπάθεια να διερευνηθεί αν αυτοί οι καταλύτες μειωμένης οξύτητας μπορούν να επιτύχουν μεγαλύτερες αποδόσεις σε υδρογονάνθρακες και μικρότερες αποδόσεις σε κωκ, σε σχέση με τους τυπικούς ZSM-5 καταλύτες που έχουν ισχυρή οξύτητα [52,71-75]. Οι French και Czernik αξιολόγησαν μία σειρά εμπορικών και παρασκευασμένων στο εργαστήριο καταλυτών, ως προς την ικανότητά τους να σχηματίζουν υδρογονάνθρακες και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι οι πιο αποδοτικοί καταλύτες ήταν αυτοί που ήταν βασισμένοι στο ζεόλιθο ZSM-5, ενώ οι μεγαλύτερες αποδόσεις υδρογονανθράκων (περίπου 16% κ.β., συμπεριλαμβανομένου 3,5% κ.β. τολουολίου) επιτεύχθηκαν με χρήση ZSM-5 εμποτισμένου με νικέλιο, κοβάλτιο, σίδηρο ή γάλλιο [71]. Οι Zhu κ.α. πραγματοποίησαν πυρόλυση ξυλάνης σε σύστημα Py-GC/MS με καταλύτη ZSM-5 και εμποτισμένους καταλύτες Fe/ZSM-5 και Zn/ZSM-5 και βρήκαν ότι οι εμποτισμένοι με μέταλλα καταλύτες ήταν πιο αποτελεσματικοί στη μείωση των οξυγονούχων ενώσεων, γεγονός που οδήγησε σε παραγωγή βιοελαίου με μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε υδρογονάνθρακες [72]. Οι ζεόλιθοι με μεγαλύτερους πόρους ήταν λιγότερο αποτελεσματικοί στην απομάκρυνση του οξυγόνου. Οι Park κ.α. [73] σύγκριναν

την καταλυτική επίδραση ZSM-5, Ga/ZSM-5 και Y ζεολίθων και κατέληξαν ότι ο Ga/ZSM-5 οδήγησε στη παραγωγή περισσότερου βιοελαίου από τον ZSM-5 και είχε καλύτερη εκλεκτικότητα προς αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Ο Y ήταν λιγότερο αποτελεσματικός στην αναβάθμιση του βιοελαίου σε σχέση με τον ZSM-5. Η ενσωμάτωση μετάλλων μετάπτωσης (νικελίου) σε έναν ζεόλιθο ZSM-5 θεωρήθηκε ότι αύξησε την παραγωγή αρωματικών ενώσεων και την υδροθερμική σταθερότητα του καταλύτη, συμπεριφορά η οποία αποδόθηκε στην αφυδρογονωτική ικανότητα του νικελίου και στο γεγονός ότι ο εμποτισμένος καταλύτης είχε μετριασμένη οξύτητα [75].

Μία άλλη σημαντική παρατήρηση ήταν η αναγωγή των εμποτισμένων μεταλλοξειδίων, η οποία οδήγησε τελικά στο σχηματισμό μεταλλικών φάσεων επάνω στον καταλύτη μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης. Οι ανηγμένες αυτές φάσεις που σχηματίστηκαν στην πορεία της πυρόλυσης μπορούν πιθανώς να ευνοήσουν αντιδράσεις μεταφοράς υδρογόνου στο μεταλλικό Ni ή Co (ειδικά στο Ni), αξιοποιώντας της μικρές ποσότητες υδρογόνου που παράγεται *in situ*, οδηγώντας έτσι σε ενίσχυση των αντιδράσεων υδρογόνωσης (αυξημένος σχηματισμός ελαφρών αλκανίων), όπως και των αντιδράσεων αφυδρογόνωσης που ευνοούν τη παραγωγή αρωματικών υδρογονανθράκων επάνω στις όξινες θέσεις του ZSM-5 [52].

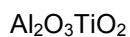
Πέραν του ZSM-5, έχουν εξεταστεί και άλλοι μικροπορώδεις ζεόλιθοι για την καταλυτική πυρόλυση βιομάζας και την αναβάθμιση του βιοελαίου. Κατά τη μετατροπή βιοελαίου πάνω σε ζεόλιθους ZSM-5, Y, μορντενίτη, σιλικαλίτη και καταλύτες silica-alumina, οι Adjaye και Bakhshi παρατήρησαν ότι οι όξινοι ζεόλιθοι ήταν πιο αποτελεσματικοί στη μετατροπή του βιοελαίου σε υδρογονάνθρακες, από τη λιγότερο όξινη silica-alumina και τον μη όξινο σιλικαλίτη. Η μεγαλύτερη απόδοση σε υδρογονάνθρακες επιτεύχθηκε με τον ζεόλιθο ZSM-5. Επιπλέον, ο ZSM-5 και ο μορντενίτης σχημάτισαν περισσότερους αρωματικούς υδρογονάνθρακες παρά αλειφατικούς, ενώ ο Y, ο σιλικαλίτης και η silica-alumina εμφάνισαν την αντίθετη συμπεριφορά [58,76]. Οι Aho κ.α. πραγματοποίησαν πυρόλυση ελάτης σε αντιδραστήρα ρευστοστερεάς κλίνης με χρήση ζεολίθων Beta, Y, ZSM-5 και μορντενίτη στην πρωτοιομένη μορφή τους και βρήκαν ότι η χημική σύσταση του ελαίου εξαρτιόταν από τη δομή του ζεόλιθου που χρησιμοποιήθηκε. Ο ZSM-5 ζεόλιθος έδωσε το περισσότερο υγρό προϊόν και παρουσίασε χαμηλότερη εκλεκτικότητα σε οξέα, αλκοόλες και μεγαλύτερη εκλεκτικότητα σε κετόνες, ενώ ο μορντενίτης ήταν πιο αποτελεσματικός στην ελαχιστοποίηση του σχηματισμού PAH [77]. Οι Uzun και Sarioglu επίσης μελέτησαν διάφορες δομές ζεολίθων (ZSM-5, Y και USY) για τη καταλυτική πυρόλυση μίσχων καλαμποκιού. Η μεγαλύτερη απόδοση σε υγρό προϊόν παρατηρήθηκε με τον ZSM-5, ενώ η χαμηλότερη με τον USY. Με τον USY παρατηρήθηκε επίσης η μεγαλύτερη ποσότητα αρωματικών, ενώ ο ζεόλιθος Y προκάλεσε αύξηση του σχηματισμού αλειφατικών

υδρογονανθράκων [78]. Οι Carlson κ.α. μελέτησαν τη μετατροπή συστατικών της βιομάζας σε αρωματικές ενώσεις με ζεόλιθους ZSM-5, beta και Y σε σύστημα Py-GC/MS και παρατήρησαν ότι με αύξηση της ποσότητας του καταλύτη ευνοήθηκε ο σχηματισμός αρωματικών ενώσεων σε βάρος του σχηματισμού κωκ μέσω της μείωσης των ανεπιθύμητων δευτερευουσών αντιδράσεων θερμικής διάσπασης. Σε χαμηλότερους λόγους κατ./τροφ. (καταλύτη/τροφοδοσίας), σχηματίστηκαν πτητικές οξυγονούχες ενώσεις όπως φουράνια, οξικό οξύ και ακεταλδεΐδη. Ο ZSM-5 έδωσε τη μεγαλύτερη απόδοση σε αρωματικές ενώσεις και τη μικρότερη απόδοση σε κωκ [37,79]. Οι Lu Qiang κ.α. επίσης μελέτησαν ZSM-5 και Y ζεόλιθους για την αναβάθμιση ατμών από την ταχεία πυρόλυση βιομάζας, μαζί με άλλα τρία μεσοπορώδη υλικά. Οι δύο μικροπορώδεις ζεόλιθοι αποδείχθηκαν αποτελεσματικοί για την αποξυγόνωση των ατμών πυρόλυσης και σχημάτισαν άφθονους αρωματικούς υδρογονάνθρακες και μερικούς πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAH) [80]. Οι Qi κ.α. πραγματοποίησαν καταλυτική πυρόλυση μπαμπού σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης, παρουσία ζεόλιθου NaY και παρατήρησαν αυξημένη απόδοση σε βιοέλαιο, σε σχέση με τη πυρόλυση χωρίς καταλύτη, το οποίο αποτελούνταν κυρίως από καρβοξυλικά και καρβονυλικά συστατικά. Το οξικό οξύ ήταν το κύριο συστατικό του βιοελαίου και το περιεχόμενό του ήταν μεγαλύτερο στο θερμικό βιοέλαιο, ενώ το περιεχόμενο σε καρβονυλικά συστατικά ήταν σημαντικά χαμηλότερο [23]. Οι Aho κ.α. μελέτησαν την επίδραση ζεόλιθων beta, Y και ferrierite, καθώς και των τροποποιημένων με σίδηρο αναλόγων τους, στην αναβάθμιση ατμών πυρόλυσης ελάτης. Παρατήρησαν ότι ο ζεόλιθος beta ήταν ο πιο ενεργός για τις αντιδράσεις αποξυγόνωσης, ακολουθούμενος από τους Y και ferrierite. Με χρήση των τροποποιημένων με σίδηρο ζεόλιθων παρατηρήθηκε αύξηση των αλκυλιωμένων φαινολών και μείωση των αλκόξυ-φαινολών στο βιοέλαιο [67]. Σε προγενέστερη μελέτη, οι Aho κ.α. μελέτησαν την επίδραση της οξύτητας του ζεόλιθου beta στην καταλυτική πυρόλυση βιομάζας και παρατήρησαν ότι οι ζεόλιθοι με ισχυρότερη οξύτητα τείνουν να σχηματίσουν λιγότερο οργανικό βιοέλαιο και περισσότερο νερό και PAH από τους λιγότερο όξινους ζεόλιθους [47].

Σε δύο σχετικές ανασκοπήσεις της βιβλιογραφίας, παρουσιάστηκαν μία περίληψη των πειραμάτων που έχουν πραγματοποιηθεί με ζεόλιθους σε εργαστηριακή κλίμακα [20] και μία σύνοψη των ερευνητικών οργανισμών που έχουν ασχοληθεί με την καταλυτική αναβάθμιση του βιοελαίου από το 2000 [4]. Τα δεδομένα που παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.3 αποτελούν επίσης μία σύνοψη των διάφορων τύπων βιομάζας, καταλυτών και πειραματικών συνθηκών που έχουν μελετηθεί στη βιβλιογραφία.

Πίνακας 1.3. Σύνοψη των διάφορων τύπων βιομάζας, καταλυτών και πειραματικών συνθηκών που έχουν δοκιμαστεί στη πυρόλυση της βιομάζας και την αναβάθμιση του βιοελαίου [64].

Τροφοδοσία	Συνθήκες αντίδρασης			Βιβλιογραφία
	Καταλύτης	Θερμοκρασία (°C)	Τύπος αντίδρασης	
Πρότυπη ένωση (οξύ, εστέρας, αλκοόλη, αλδεΐδη, κετόνη, φαινόλη)	HZSM-5	330-410	Πυρόλυση βιοελαίου	Adaye και Bakhhsi [81,82]
Έλαιο πυρόλυσης ξύλου	HZSM-5, HY, H-Mordenite, Silicalite, Silica-Alumina	290-410	Πυρόλυση βιοελαίου	Adaye και Bakhhsi [76,83]
Έλαιο πυρόλυσης ξύλου	HZSM-5, HY	410-490	Πυρόλυση βιοελαίου	Vitolo κ.α. [84]
Έλαιο πυρόλυσης ξύλου	HZSM-5	410-490	Πυρόλυση βιοελαίου	Vitolo κ.α. [56]
Πρότυπη ένωση (αλκοόλες, φαινολικά, ακεταλδεΐδη, κετόνες, οξικό οξύ)	HZSM-5	200-450	Πυρόλυση βιοελαίου	Gayubo κ.α. [40,41]
Υδατικό κλάσμα ελαίου πυρόλυσης ξύλου	HZSM-5	400-500	Πυρόλυση βιοελαίου	Gayubo κ.α. [85]
Μείγμα βιοελαίου πυρόλυσης ξύλου και μεθανόλης	Ni/HZSM-5	400	Πυρόλυση βιοελαίου	Gayubo κ.α. [86]
Έλαιο πυρόλυσης ξύλου	ReUSY	500-550	Πυρόλυση βιοελαίου	Samolada κ.α. [35]
Πρότυπη ένωση (2-φουραλδεΐδη, οξικό οξύ, κυκλοεξανόνη, γουαϊακόλη, βανιλίνη, H ₂ O)	HZSM-5, FCC, (Fe/Cr)/ Al-MCM-41	500	Πυρόλυση βιοελαίου	Samolada κ.α. [59]
Φοινικέλαιο	HZSM-5, Beta, USY	350-450	Πυρόλυση βιοελαίου	Twaiq κ.α. [87]
Ξύλο	HZSM-5, HY, Ga/HZSM-5	450-550	Αναβάθμιση ατμών	Park κ.α. [73]
Μείγμα ξύλου	HZSM-5	500	Αναβάθμιση ατμών	Williams και Horne [50,88]
Μείγμα ξύλου και μεθανόλη	HZSM-5	500	Αναβάθμιση ατμών	Horne κ.α. [89]
Φλοιός ρυζιού	ZSM-5	400-600	Αναβάθμιση ατμών	Williams και Nugranad [90]
Κυτταρίνη	HY, NH ₄ -Y, NH ₄ -ZSM-5, SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , MgO, TiSiO ₄ ,	500	Αναβάθμιση ατμών	Fabbri κ.α. [91]



Πρότυπο μείγμα (φαινόλη και μεθυλοκυκλοεξανόνη)	H-USY	350, 450	Πυρόλυση βιοελαίου	Graça κ.α. [92]
Rapeseed cake	HZSM-5, H-Beta	400	Αναβάθμιση ατμών	Giannakopoulou κ.α. [93]
Κυκλοπεντανόνη	HY	25, 150-500	Πυρόλυση βιοελαίου	Huang κ.α. [70]
Βενζαλδεΐδη	NaX, CsNaX	400-475	Πυρόλυση βιοελαίου	Peralta κ.α. [94]
Κυτταρίνη, κελοβιόζη, γλυκόζη, ξυλιτόλη	ZSM-5, silicalite, silica-alumina, Beta, Y	600	Αναβάθμιση ατμών	Carlson κ.α. [37]
Γλυκόζη	ZSM-5	100-800	Αναβάθμιση ατμών	Carlson κ.α. [95]
Μίσχος καλαμποκιού	ZSM-5, HY, USY	500	Αναβάθμιση ατμών	Uzun και Sarioglu [78]
Έλαιο πυρόλυσης ελάτης	HZSM-5	380	Πυρόλυση βιοελαίου	Guo κ.α. [96]
Πράσινη μικροάλγη	HZSM-5	300-500	Αναβάθμιση ατμών	Pan κ.α. [97]
Υπόλειμα ελιάς	Φυσικός ζεόλιθος, ZSM-5, HY	350-500	Αναβάθμιση ατμών	Pütün κ.α. [98]
Αγριόπευκο Ιαπωνίας	Φρέσκος ζεόλιθος, ZSM-5, HY	500	Αναβάθμιση ατμών	Park κ.α. [99]
Ξύλο	HZSM-5	400-500	Αναβάθμιση ατμών	Olazar κ.α. [100]
Ξύλο	H-Beta	450	Αναβάθμιση ατμών	Aho κ.α. [47]
Ξύλο	HZSM-5, HY, H-Beta, H-Mordenite	450	Αναβάθμιση ατμών	Aho κ.α. [77]
Ξύλο	H-ferrierite, H-Beta, HY	450	Αναβάθμιση ατμών	Aho κ.α. [67]
Ξύλο	USY, ZSM-5	400-500	Αναβάθμιση ατμών	Lappas κ.α. [51]
Κότσαλο καλαμποκιού	HZSM-5	550	Αναβάθμιση ατμών	Zhang κ.α. [58]
Κότσαλο καλαμποκιού	FCC	550	Αναβάθμιση ατμών	Zhang κ.α. [101]
Πρότυπο μείγμα (οξικό οξύ, υδροξυακετόνη,	FCC (E-CAT), ZSM-5	535	Πυρόλυση βιοελαίου	Graça κ.α. [102]

φαινόλη και αεριέλαιο)				
Μείγμα βιοελαίου πυρόλυσης ξύλου και μεθανόλης	Ni/ZSM-5	400-500	Πυρόλυση βιοελαίου	Valle κ.α. [75]
Μείγμα βιοελαίου πυρόλυσης ξύλου και μεθανόλης	HZSM-5	400-500	Πυρόλυση βιοελαίου	Gayubo κ.α. [103]
Υβρίδιο ξύλου λεύκας	HZSM-5	450-500	Αναβάθμιση ατμών	Abglevor κ.α. [104]

1.2.2. In-situ ταχεία καταλυτική πυρόλυση με μεσοπορώδη αργιλοπυριτικά υλικά

Παρά τη θετική επίδραση των μικροποροδών ζεολίθων στη σύσταση και τις ιδιότητες του βιοελαίου, η χρήση τους παρουσιάζει και ορισμένα μειονεκτήματα, όπως η μεγάλη αύξηση στο σχηματισμό νερού και κωκ σε βάρος του οργανικού κλάσματος του βιοελαίου, ο σχηματισμός ανεπιθύμητων PAH και η γρήγορη απενεργοποίηση του ζεολίθου από την εναπόθεση κωκ. Για το λόγο αυτό, καταλύτες με μεγαλύτερο μέγεθος πόρων και κατά προτίμηση, ηπιότερη οξύτητα από αυτή των ζεολίθων, έχουν συγκεντρώσει το ενδιαφέρον. Οι μεγαλύτεροι πόροι αναμένεται να διευκολύνουν τη διάχυση των μεγαλύτερων μορίων των ατμών πυρόλυσης και ιδιαίτερα των μορίων που προέρχονται από τη λιγνίνη και να μειώσουν έτσι τις δευτερεύουσες αντιδράσεις ολιγομερίωσης, οι οποίες οδηγούν στο σχηματισμό κωκ και σε άλλα ανθεκτικά αρωματικά μόρια-πρόδρομες ενώσεις του κωκ [60]. Διάφοροι γνωστοί τύποι δομημένων αργιλοπυριτικών υλικών με ομοιόμορφη κατανομή μεγέθους πόρων και μεγάλη ειδική επιφάνεια, όπως τα υλικά MCM-41 (Mobil Composition of Matter), SBA-15 (Santa Barbara Amorphous) και MSU (Michigan State University), συγκέντρωσαν αρχικά ενδιαφέρον για να την αξιοποίησή τους στη καταλυτική πυρόλυση βιομάζας. Πέραν του πορώδους, μελετήθηκαν επίσης οι όξινες ιδιότητές τους και η τροποποίησή τους με μέταλλα μετάπτωσης [64,105]. Οι Samolada κ.α. μελέτησαν έναν μεσοπορώδη καταλύτη Al-MCM-41 στη καταλυτική πυρόλυση βιομάζας και παρατήρησαν ότι παρουσίασε χαμηλή υδροθερμική σταθερότητα, γεγονός που δείχνει ότι απαιτείται βελτίωση της σταθερότητας του υλικού προκειμένου να μπορέσει αξιοποιηθεί στη διεργασία [59]. Οι Adam κ.α. μελέτησαν τη πυρόλυση ξύλου ερυθρελάτης (spruce) σε ένα σύστημα Py-GC/MS, παρουσία τεσσάρων διαφορετικών Al-MCM-41 υλικών (με λόγο Si/Al = 20) και τροποποιημένων Al-MCM-41 υλικών (με μεγέθυνση πόρων και εισαγωγή κατιόντων χαλκού). Με τα Al-MCM-41 παρατηρήθηκε αύξηση στο σχηματισμό οξικού οξέως, φουρανίων, φαινολικών ενώσεων και μικρή αύξηση στο σχηματισμό αρωματικών υδρογονανθράκων. Από την άλλη, ο σχηματισμός βαρύτερων φαινολικών ενώσεων μειώθηκε. Η μεγέθυνση των πόρων του Al-MCM-41 οδήγησε σε μείωση του σχηματισμού

οξικού οξέος και νερού, ενώ γενικότερα, η μεγέθυνση πόρων και η εισαγωγή κατιόντων χαλκού οδήγησε σε παραγωγή προϊόντων μεγαλύτερου μοριακού βάρους [106]. Οι Antonakou κ.α. μελέτησαν σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης τρία Al-MCM-41 υλικά με διαφορετικούς λόγους Si/Al και τρία Al-MCM-41 υλικά, τροποποιημένα με μέταλλα (Cu, Fe, και Zn). Η παραγωγή σε βιοέλαιο και οργανικό κλάσμα μειώθηκε σε σύγκριση με τη μη-καταλυτική πυρόλυση, ενώ η παραγωγή κωκ αυξήθηκε. Παρατηρήθηκε ότι όλοι οι καταλύτες αύξησαν το σχηματισμό φαινολικών ενώσεων. Οι Fe/Al-MCM-41, Cu/Al-MCM-41 και ο Al-MCM-41 με το χαμηλότερο λόγο Si/Al ήταν οι πιο εκλεκτικοί καταλύτες για τη παραγωγή φαινολών. Παρατηρήθηκε επίσης μείωση στο κλάσμα των ανεπιθύμητων προϊόντων (οξέα, καρβονύλια, βαριές ενώσεις) με όλα τα υλικά που δοκιμάστηκαν [107]. Οι Nilsen κ.α. μελέτησαν επίσης Al-MCM-41 και τροποποιημένους με μέταλλα Al-MCM-41 καταλύτες με λόγο Si/Al = 20. Παρατήρησαν βελτίωση του βιοελαίου, από την άποψη της αύξησης των φαινολικών συστατικών, με όλα τα υλικά. Ο Zn-Al-MCM-41 καταλύτης εμφάνισε τη μικρότερη απόδοση σε φαινόλες αλλά είχε καλύτερη συμπεριφορά όσον αφορά τη μείωση του σχηματισμού κωκ [108]. Οι Jackson κ.α. σύγκριναν έναν μικροπορώδη ZSM-5 με έναν μεσοπορώδη καταλύτη Al-MCM-41 για την αναβάθμιση ατμών πυρόλυσης λιγνίνης και παρατήρησαν ότι ο Al-MCM-41 είχε σχετικά χαμηλή ικανότητα αποξυγόνωσης. Ο σχηματισμός μονοαρωματικών υδρογονανθράκων με τον Al-MCM-41 ήταν πολύ χαμηλός, σε σχέση με τον HZSM-5, ενώ ο σχηματισμός ναφθαλενίων με τα δύο υλικά ήταν παρόμοιος [63].

Οι Iliorouliou κ.α. μελέτησαν την επίδραση της έκθεσης σε ατμό στην σταθερότητα και την οξύτητα των υλικών Al-MCM-41. Η ήπια κατεργασία των καταλυτών με ατμό είχε σαν συνέπεια τη μείωση της ειδικής επιφάνειας και του αριθμού των όξινων θέσεων κατά 40-60%. Παρόλα αυτά, τα κατεργασμένα υλικά εξακολουθούσαν να είναι ενεργά στην καταλυτική αναβάθμιση των ατμών πυρόλυσης. Βρήκαν ότι μικρότερος αριθμός όξινων θέσεων έχει θετική επίδραση στην απόδοση υγρού οργανικού προϊόντος, ενώ μεγαλύτερος αριθμός όξινων θέσεων ευνόησε τη μετατροπή των ατμών πυρόλυσης σε αέρια και κωκ [109].

Έχει προταθεί ότι τα μεσοπορώδη SBA-15 εμφανίζουν καλύτερη θερμική και υδροθερμική σταθερότητα σε σχέση με τα MCM-41, κυρίως λόγω των παχύτερων τοιχωμάτων τους (τυπικά περίπου 3-9 nm). Οι Adam κ.α. σύγκριναν την επίδραση τεσσάρων Al-MCM-41 καταλυτών με λόγο Si/Al = 20, ενός πυριτικού SBA-15 και ενός αργιλοπυριτικού Al-SBA-15 στην *in situ* αναβάθμιση ατμών πυρόλυσης βιομάζας σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης [110]. Παρατήρησαν ότι οι αποδόσεις σε αέρια και νερό αυξήθηκαν με όλα τα μεσοπορώδη καταλυτικά υλικά. Οι υδρογονάνθρακες, οι φαινόλες και οι PAH αυξήθηκαν, ενώ τα καρβονύλια και τα οξέα μειώθηκαν. Παρατήρησαν επίσης ότι η εισαγωγή αλουμινίου στη

δομή του SBA-15 οδήγησε σε αυξημένη περιεκτικότητα επιθυμητών ενώσεων στο βιοέλαιο. Οι Lu Qiang κ.α. [80,111] χρησιμοποίησαν ένα σύστημα Py-GC/MS για να μελετήσουν πυριτικά SBA-15 και αργιλοπυριτικά Al-SBA-15 υλικά, τα οποία παρατήρησαν ότι έχουν μέτρια ενεργότητα, σε σχέση με αυτή των όξινων ζεόλιθων. Παρατήρησαν επίσης ότι ευνόησαν το σχηματισμό οξικού οξέος, ελαφρών φαινολών, φουρανίου, φουρφουράλης, καθώς και άλλων ελαφρών φουρανίων, ενώ μείωσαν την απόδοση σε βαριές φαινόλες, βαριά φουράνια και ελαφρά καρβονύλια. Το αργιλοπυριτικό Al-SBA-15 ήταν πιο ενεργό από το πυριτικό SBA-15 και η καταλυτική επίδραση βρέθηκε ότι αυξάνει με μείωση του λόγου Si/Al του καταλύτη.

Οι Wang κ.α. μελέτησαν τη πυρόλυση κότσαλου καλαμποκιού απουσία και παρουσία καταλύτη σε σύστημα θερμοζυγού συζευγμένου με υπέρυθρο φασματόμετρο μετασχηματισμού Fourier (TGA-FTIR). Εξέτασαν καταλύτες MCM-41 (Si/Al = 38) και CaO ως προς την επίδρασή τους στη σύσταση των ατμών πυρόλυσης. Η παρουσία του MCM-41 επηρέασε ελαφρώς τη σύσταση των ατμών και παρατηρήθηκε μείωση των καρβονυλίων και αύξηση των φαινολών και των υδρογονανθράκων. Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι η απομάκρυνση του οξυγόνου καταλύθηκε κυρίως μέσω αντιδράσεων αποκαρβονυλίωσης και αποκαρβοξυλίωσης. Από την άλλη, η χρήση καταλύτη CaO άλλαξε τη σύσταση των ατμών πυρόλυσης μειώνοντας τη συγκέντρωση των οξέων, των φαινολών και των καρβονυλίων και αυξάνοντας τη συγκέντρωση των υδρογονανθράκων. Προτάθηκε ότι το CaO είναι πολύ αποτελεσματικό για την μείωση των οξέων και τη μετατροπή τους σε υδρογονάνθρακες [112].

Οι Triantafyllidis κ.α. μελέτησαν την *in-situ* αναβάθμιση ατμών πυρόλυσης σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης με χρήση υβριδικών μικρο-μεσοποροδών ζεόλιθων τύπου MSU [113]. Τα μεσοπορώδη αυτά αργιλοπυριτικά υλικά που μοιάζουν με ζεόλιθους εμφάνισαν δύο τύπους μεσοπορώδους δομής, μία δομημένη εξαγωνική δομή και μία άτακτη που μοιάζει με σκουληκότρυπες. Η επίδρασή τους στη καταλυτική πυρόλυση βιομάζας συγκρίθηκε με την επίδραση συμβατικών καταλυτών Al-MCM-41. Παρατηρήθηκε ότι οι καταλύτες MSU-S μείωσαν σημαντικά την οργανική φάση του βιοελαίου και οδήγησαν σε υψηλές αποδόσεις κωκ σε σχέση με τη μη καταλυτική πυρόλυση και τη πυρόλυση με Al-MCM-41. Οι MSU-S αύξησαν το σχηματισμό PAH και βαρύτερων κλασμάτων, ταυτόχρονα όμως μείωσαν σημαντικά το σχηματισμό οξέων, αλκοολών, καρβονυλίων και φαινολικών ενώσεων. Επιπλέον, οι MSU-S, λόγω των ισχυρότερων όξινων θέσεων τους σε σχέση με τα Al-MCM-41, οδήγησαν σε αυξημένες αποδόσεις αρωματικών υδρογονανθράκων, δίνοντας έτσι ένα βιοέλαιο του οποίου η οργανική φάση μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν (συν)τροφοδοσία σε συμβατικές διεργασίες διύλισης πετρελαίου. Οι Pattiya κ.α. μελέτησαν επίσης μεσοπορώδη υλικά Al-MCM-41 και Al-MSU-F σε σύστημα Py-GC/MS και παρατήρησαν σημαντική

βελτίωση του βιοελαίου όσον αφορά στο αρχικό ιξώδες και τη θερμογόνο δύναμη, καθώς οι παραπάνω καταλύτες μείωσαν τα οξυγονούχα συστατικά που προέρχονταν από τη λιγνίνη και σχημάτισαν υδρογονάνθρακες, αν και το φαινόμενο ήταν λιγότερο έντονο σε σχέση με αυτό που παρατηρήθηκε με ζεόλιθο ZSM-5. Στα αρνητικά, παρατηρήθηκε αύξηση της παραγωγής οξικού οξέος [60].

1.2.3. In-situ ταχεία καταλυτική πυρόλυση με μεσοπορώδεις ζεόλιθους

Έχει προταθεί ότι η δημιουργία μεσοπορώδους δομής στους ζεόλιθους θα μπορούσε να συμβάλει στη βελτίωση της συμπεριφοράς τους κατά τη πυρόλυση βιομάζας, καθώς θα μπορούσε να ενισχύσει τη προσβασιμότητα μεγάλων μορίων στα ενεργά κέντρα του καταλύτη και τη μεταφορά μάζας, αποτρέποντας τη φραγή των πόρων από εναποθέσεις κωκ. Η παρουσία μεσοπόρων στη κρυσταλλική δομή του ζεόλιθου ισοδυναμεί με αύξηση της εξωτερικής επιφάνειάς του, καθιστώντας μεγαλύτερο αριθμό όξινων θέσεων προσβάσιμο σε μεγάλα μόρια. Για το λόγο αυτό, το τελευταίο διάστημα έχει γίνει σύνθεση και μελέτη μεσοποροδών ή μικρο/μεσοποροδών ζεολίθων με ιεραρχικό πορώδες ώστε να εκμεταλλευθεί η εκλεκτικότητα σχήματος (shape selectivity) της μικροπορώδους δομής των ζεολίθων, παρακάμπτοντας τους περιορισμούς στη διάχυση και στη προσβασιμότητα που επιβάλλει η μικροπορώδης δομή τους. Επιπροσθέτως, η δημιουργία μεσοπόρων στη κρυσταλλική δομή των ζεολίθων θα μπορούσε να ελαττώσει τη φραγή των πόρων που προκαλείται από μεγάλα μόρια που εναποτίθενται στην επιφάνειά τους και θα μπορούσε επίσης να ελαττώσει την εναπόθεση άνθρακα και την απενεργοποίηση του καταλύτη [114,115]. Οι Lee κ.α. έκαναν σύνθεση δομημένων μεσοποροδών αργιλοπυριτικών (MMZ) χρησιμοποιώντας εμπορικά διαθέσιμους Beta και ZSM-5 ζεόλιθους (πραγματοποιώντας ελεγχόμενη απομάκρυνση του πυριτίου με διάλυση του καταλύτη σε NaOH και χρήση, στη συνέχεια, του διαλύματος ως πηγή της δομής των MMZ υλικών), τα οποία μελέτησαν στη συνέχεια στη καταλυτική πυρόλυση βιομάζας. Τα υλικά είχαν καλά ανεπτυγμένο μεσοπορώδες και παρουσίασαν εξαιρετική υδροθερμική σταθερότητα. Λαμβάνοντας υπ' όψη τόσο την εκλεκτικότητά τους σε φαινολικές ενώσεις και οργανικό κλάσμα, όσο και την μείωση ανεπιθύμητων οξυγονούχων ενώσεων, τα υβριδικά αυτά υλικά εμφανίστηκαν υποσχόμενα για την παραγωγή βιοελαίου ανώτερης ποιότητας. Επιπλέον, η καλή καταλυτική τους επίδραση διατηρήθηκε και μετά από συνεχόμενους κύκλους αντίδρασης-αναγέννησης, ενώ αντίθετα η ενεργότητα των Al-MCM-41 υλικών μειώθηκε σημαντικά [116]. Οι Park κ.α. πραγματοποίησαν σύνθεση μεσοποροδών MFI ζεολίθων, τους οποίους σύγκριναν με έναν συμβατικό ζεόλιθο ZSM-5 και με ένα μεσοπορώδες υλικό από ZSM-5 (MMZ_{HZSM-5}). Ο μεσοπορώδης MFI ζεόλιθος εμφάνισε τη καλύτερη συμπεριφορά όσον αφορά στην απομάκρυνση του οξυγόνου και στην αρωματοποίηση λόγω των συνεργιστικών φαινομένων του υψηλού πορώδους του και της οξύτητάς του. Συγκεκριμένα,

παρατηρήθηκε καλή εκλεκτικότητα προς πολύτιμους υδρογονάνθρακες BTX (benzene-toluene-xylene, βενζόλιο-τολουόλιο-ξυλόλιο), το οργανικό κλάσμα όμως μειώθηκε. Η εισαγωγή γαλλίου (Ga) στο πλέγμα του μεσοπορώδους MFI ζεόλιθου οδήγησε σε μειωμένη διάσπαση των ατμών πυρόλυσης, σε αύξηση του οργανικού κλάσματος και σε μειωμένη εναπόθεση κωκ. Η ποσότητα Ga που εισήχθηκε έπαιξε σημαντικό ρόλο στην εκλεκτικότητα των αρωματικών υδρογονανθράκων. Η εισαγωγή κατάλληλης ποσότητας Ga βελτιστοποίησε τον διλειτουργικό μηχανισμό και τη συνεπακόλουθη εκλεκτικότητα σε BTX υδρογονάνθρακες, ενώ αντίθετα υπερβολική ποσότητα Ga είχε αρνητικό αντίκτυπο στο σχηματισμό υδρογονανθράκων λόγω μεγαλύτερης, ανεπιθύμητης, απώλειας πρωτονίων [117]. Οι Neumann κ.α. πραγματοποίησαν σύνθεση ενός νέου πολυλειτουργικού μεσοπορώδη ζεόλιθου με δημητρία (Ce) ενσωματωμένη στο πλέγμα του [115]. Ο συγκεκριμένος καταλύτης εμφάνισε μία μεταβολή στην εκλεκτικότητα από τα τυπικά προϊόντα που παράγονται με τον συμβατικό ZSM-5 προς πολύτιμα οξυγονούχα χημικά (φουράνια, κετόνες, αλδεΐδες) και παρατηρήθηκε μειωμένος σχηματισμός κωκ και ενισχυμένη παραγωγή CO μέσω αντιδράσεων αποκαρβονυλίωσης. Από τα πειραματικά δεδομένα παρατηρήθηκε ότι τόσο η παρουσία Ce στο πλέγμα του υλικού, όσο και η μειωμένη οξύτητα ήταν υπεύθυνες για τη σημαντική μεταβολή στην εκλεκτικότητα και στη μείωση του σχηματισμού κωκ σε σχέση με τον συμβατικό ZSM-5. Επιπλέον, ο καταλύτης είχε την ικανότητα να πραγματοποιεί αντιδράσεις κετονοποίησης των καρβοξυλικών οξέων. Παρατηρήθηκε τέλος καλή διατήρηση της εκλεκτικότητας και της ενεργότητας μετά από επαναλαμβανόμενους κύκλους αντίδρασης-αναγέννησης [115]. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε σύνθεση μίας σειράς νέων πολυλειτουργικών ιεραρχικών καταλυτών ZSM-5 με μεταβαλλόμενο περιεχόμενο σε Ce και Al, με σκοπό να μελετηθεί η επίδραση στην εκλεκτικότητα κατά τη καταλυτική πυρόλυση γλυκόζης. Εξετάστηκε ο ρόλος του αλουμινίου και της δημητρίας ως προς την ικανότητα των καταλυτών να μειώνουν το σχηματισμό κωκ και να μετατοπίζουν την εκλεκτικότητα προς χημικά προϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας. Παρατηρήθηκε ότι σε χαμηλούς λόγους Si/Al, αυξήθηκε η εκλεκτικότητα προς BTX υδρογονάνθρακες. Επιπλέον, βρέθηκε ότι, σε σχέση με τους μεσοπορώδεις και τους συμβατικούς ZSM-5, η παρουσία Ce στους μεσοπορώδεις καταλύτες Ce/ZSM-5 ευνόησε την εκλεκτική αποκαρβονυλίωση της φουρφουράλης και τη δημιουργία φουρανίου και CO [114].

Οι Foster κ.α. μελέτησαν τη καταλυτική πυρόλυση γλυκόζης, ξύλου σφένδαμου και φουρανίου με χρήση διαφόρων ZSM-5 καταλυτών και παρατήρησαν ότι η απόδοση αρωματικών υδρογονανθράκων από τη γλυκόζη, σαν συνάρτηση του λόγου Si/Al του πλέγματος του καταλύτη, εμφανίζει ένα μέγιστο σε λόγο Si/Al=15 [118]. Για λόγο Si/Al=15 παρατηρήθηκε επίσης μείωση της ποσότητας κωκ που σχηματίστηκε κατά την αντίδραση,

γεγονός που υποδεικνύει ότι η ρύθμιση της συγκέντρωσης των όξινων θέσεων στο πλέγμα του ζεόλιθου βοήθησε στην επίτευξη μεγάλων αποδόσεων σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Η δημιουργία ιεραρχικής μεσοπορώδους δομής μέσα στο ζεόλιθο είχε μικρό αντίκτυπο στην απόδοση αρωματικών υδρογονανθράκων από τη καταλυτική πυρόλυση γλυκόζης και ξύλου σφένδαμου. Η πυρόλυση με μεσοπορώδεις καταλύτες ZSM-5 οδήγησε σε μεγαλύτερη παραγωγή κωκ σε σχέση με τους μικροπορώδεις ZSM-5, γεγονός που υποδεικνύει ότι οι μεσοπόροι έδρασαν ως χώροι που επιτρέπουν το σχηματισμό και συσώρευση κωκ. Ο καθαρά μικροπορώδης συμβατικός ZSM-5 ευνόησε τη παραγωγή μικρών μονοαρωματικών (βενζόλιο, τολουόλιο, ξυλόλιο), ενώ τα δείγματα με ιεραρχικό μεσοπορώδες μετατόπισαν τη κατανομή των προϊόντων προς βαρύτερα αλκυλιωμένα μονοαρωματικά. Παρόμοιες παρατηρήσεις έγιναν κατά την καταλυτική πυρόλυση φουρανίου σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης. Οι μεσοπορώδεις καταλύτες είχαν την τάση να σχηματίζουν περισσότερο κωκ και ήταν πιο εκλεκτικοί στην παραγωγή μεγαλύτερων μονοαρωματικών ενώσεων. Προτάθηκε ότι ο περιορισμένος χώρος των μικροπόρων του συμβατικού ZSM-5 περιόρισε το μέγεθος των σχηματισμένων προϊόντων και ενίσχυσε το σχηματισμό μονοαρωματικών. Οι όξινες θέσεις στην εξωτερική επιφάνεια των σωματιδίων του καταλύτη και στα τοιχώματα των μεσοπόρων ενδέχεται να είχαν διαφορετική επίδραση κι εκλεκτικότητα απ' ότι οι θέσεις εντός των μικροπόρων [119]. Η επιλεκτική αφαίρεση/παρεμπόδιση των όξινων θέσεων της εξωτερικής επιφάνειας ή της επιφάνειας των μεσοπόρων θα μπορούσε να αποτελέσει ένα επιπλέον εργαλείο βελτιστοποίησης των όξινων και των καταλυτικών ιδιοτήτων των μεσοποροδών ζεολίθων. Η απενεργοποίηση είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί είτε με τη χρήση ενός παράγοντα πυριτιοποίησης (silylating agent) που θα κάνει τις όξινες θέσεις απροσπέλαστες, είτε με εκλεκτική απαλουμίνωση της επιφάνειας του ζεόλιθου με όξινη κατεργασία. Αν ο παράγοντας πυριτιοποίησης/απαλουμίνωσης έχει μεγαλύτερο μέγεθος από τους μικροπόρους του ζεόλιθου, μόνο οι όξινες θέσεις στην εξωτερική επιφάνεια θα απενεργοποιηθούν/απομακρυνθούν. Οι Foster κ.α. παρατήρησαν ότι αυτή η επιλεκτική απομάκρυνση όξινων θέσεων από την εξωτερική επιφάνεια του ZSM-5 μείωσε την εκλεκτικότητά του προς επιθυμητά αρωματικά προϊόντα και είχε μικρή επίδραση στο βαθμό μετατροπής κατά τη καταλυτική πυρόλυση φουρανίου. Η απόδοση και η εκλεκτικότητα αρωματικών από τα δείγματα που είχαν υποστεί επιφανειακή απαλουμίνωση ήταν περίπου ίδια με αυτή των αρχικών μη κατεργασμένων δειγμάτων. Αυτό ήταν ένδειξη ότι η παρουσία αυτών των εξωτερικών όξινων θέσεων επηρέασε ελάχιστα τη χημεία της διεργασίας. Προτάθηκε τέλος ότι η συγκέντρωση των όξινων θέσεων εντός των μικροπόρων του κρυσταλλικού ZSM-5 και της επιφάνειας των μεσοπόρων θα μπορούσε να προσαρμοστεί κατάλληλα ώστε να ρυθμίσει τη μετατροπή των μορίων που προέρχονται από τη βιομάζα πάνω σε υβριδικούς μεσοπορώδεις ZSM-5 καταλύτες. Η παρουσία εξωτερικών

επιφανειακών όξινων θέσεων έπαιξε μικρό μόνο ρόλο, και πιθανόν δεν είναι σημαντικός παράγοντας στο σχεδιασμό καταλυτών για τη καταλυτική πυρόλυση βιομάζας [118].

Οι Jeon κ.α. χρησιμοποίησαν επίσης μεσοπορώδεις MFI (meso-MFI) καταλύτες για τη καταλυτική πυρόλυση φλοιών ρυζιού σε σύστημα Py-GC/MS [120]. Αξιολόγησαν τη καταλυτική επίδραση ενός meso-MFI και ενός Pt (0,5% κ.β.)-meso-MFI συγκρίνοντας τις αποδόσεις των προϊόντων σε σχέση με τη μη καταλυτική πυρόλυση. Η καταλυτική αναβάθμιση μείωσε την παραγωγή οξυγονούχων κατά 38% με τον meso-MFI και κατά 49% με τον Pt-meso-MFI, έδειξε της μεγάλης ενεργότητας του Pt-meso-MFI. Η καταλυτική αναβάθμιση με τον meso-MFI καταλύτη αύξησε τη ποσότητα των ελαφρών φαινολών, γεγονός που αποδόθηκε στη διάσπαση των βαρύτερων φαινολών και τη μετατροπή τους σε ελαφρές φαινόλες και αρωματικά εξαιτίας της καταλυτικής δράσης του μεσοπορώδους meso-MFI. Επιπλέον, ο meso-MFI παρουσίασε καλή εκλεκτικότητα προς αρωματικούς υδρογονάνθρακες, που αποδόθηκε στις ισχυρές Brønsted όξινες θέσεις που κατέχει και στην εκλεκτικότητα σχήματος της MFI δομής. Ο Pt-meso-MFI ήταν ακόμη πιο αποτελεσματικός στην απομάκρυνση του οξυγόνου και στη παραγωγή αρωματικών, λόγω της επιπρόσθετης δράσης της πλατίνας [120].

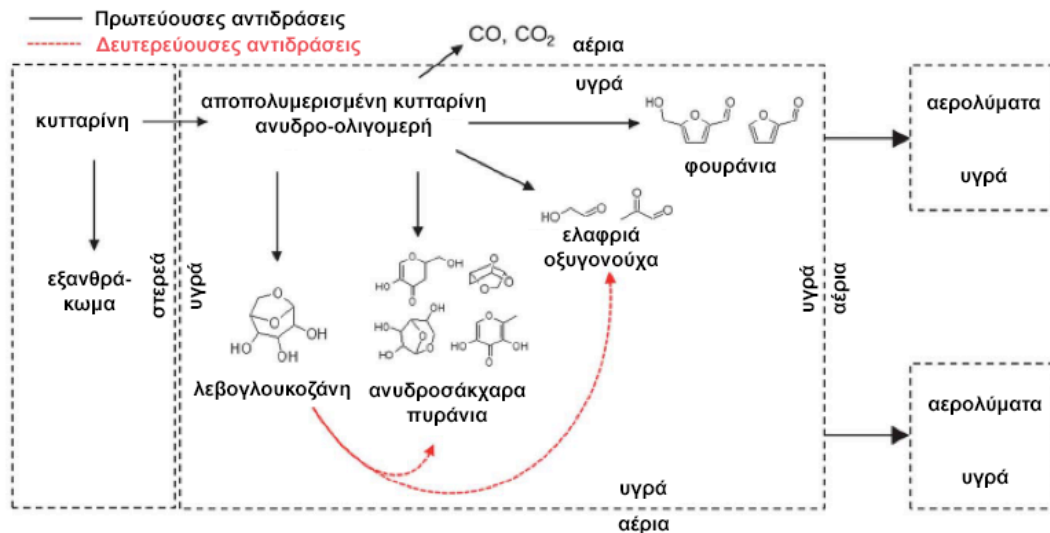
Οι Park κ.α. μελέτησαν την αναβάθμιση της αέριας φάσης των προϊόντων πυρόλυσης μίσχανθου συγκρίνοντας καταλύτες διαφόρων τύπων: Al-MCM-41, Al-MCM-48, ZSM-5 και meso-MFI [121]. Παρατήρησαν ότι η καταλυτική αναβάθμιση βελτίωσε τη ποιότητα του βιοελαίου μέσω απομάκρυνσης του οξυγόνου, αλλά η απόδοση σε βιοέλαιο μειώθηκε λόγω αντιδράσεων διάσπασης. Οι μεσοπορώδεις Al-MCM-41, Al-MCM-48 και meso-MFI ήταν ανώτεροι από τον μικροπορώδη ZSM-5 όσον αφορά στην απομάκρυνση οξυγονούχων ενώσεων και στη μείωση των φαινολικών συστατικών. Όσον αφορά στη παραγωγή αρωματικών, οι ZSM-5 και meso-MFI ήταν πιο αποτελεσματικοί λόγω της υψηλής οξύτητάς τους. Κρίνοντας με βάση την αποτελεσματικότητα στην απομάκρυνση οξυγόνου και την εκλεκτικότητα προς επιθυμητά προϊόντα όπως φαινολικά και αρωματικά, ο καταλληλότερος καταλύτης για την αναβάθμιση του βιοελαίου από τη πυρόλυση μίσχανθου ήταν ο meso-MFI ζεόλιθος, ο οποίος ευνόησε τόσο τη θερμική διάσπαση όσο και την αφυδρογόνωση, γεγονός που οδήγησε σε ενισχυμένη απομάκρυνση οξυγόνου και σχηματισμό αρωματικών ενώσεων [121].

1.3. Μηχανισμοί αντιδράσεων – Επίδραση της οξύτητας, του πορώδους και της μορφολογίας των καταλυτών

Όπως φάνηκε από τα παραπάνω, η πυρόλυση βιομάζας και πιο πρόσφατα, η καταλυτική πυρόλυση βιομάζας συγκεντρώνουν το ερευνητικό ενδιαφέρον τις τελευταίες δεκαετίες, χωρίς όμως να είναι καλά κατανοητοί οι ακριβείς μηχανισμοί αντιδράσεων που λαμβάνουν

χώρα κατά τη θερμική διάσπαση της βιομάζας, παρουσία ή απουσία καταλυτών. Σε γενικές γραμμές, μία σειρά πέντε σταδίων συνθέτει τη θερμοχημική μετατροπή της βιομάζας [122]: α) απώλεια υγρασίας και μερικών πτητικών, β) αποσύνθεση της ημικυτταρίνης, έκλυση CO και CO₂, γ) εξώθερμη αντίδραση που ανεβάζει τη θερμοκρασία του δείγματος από τους 252 °C στους 352 °C με έκλυση μεθανίου και αιθανίου δ) σε αυτό το σημείο απαιτείται εξωτερική ενέργεια για τη συνέχιση της διεργασίας, ε) περαιτέρω αποσύνθεση. Λιγότερη βάση δόθηκε στη κατανόηση της καταλυτικής πυρόλυσης, σε σχέση με τη θερμική.

Η λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα αποτελείται κυρίως από τρία βασικά δομικά συστατικά: τη κυτταρίνη, την ημικυτταρίνη και τη λιγνίνη, ενώ περιέχει επίσης σε μικρές ποσότητες ανόργανα συστατικά (τέφρα) και εκχυλίσιμες ουσίες [123]. Αρκετοί μηχανισμοί έχουν προταθεί για τη πυρόλυση της κυτταρίνης, ενώ η φύση των κύριων ενδιάμεσων προϊόντων της παραμένει αμφιλεγόμενη. Ένα χαρακτηριστικό σενάριο αντιδράσεων φαίνεται στο Σχήμα 1.8 [124].

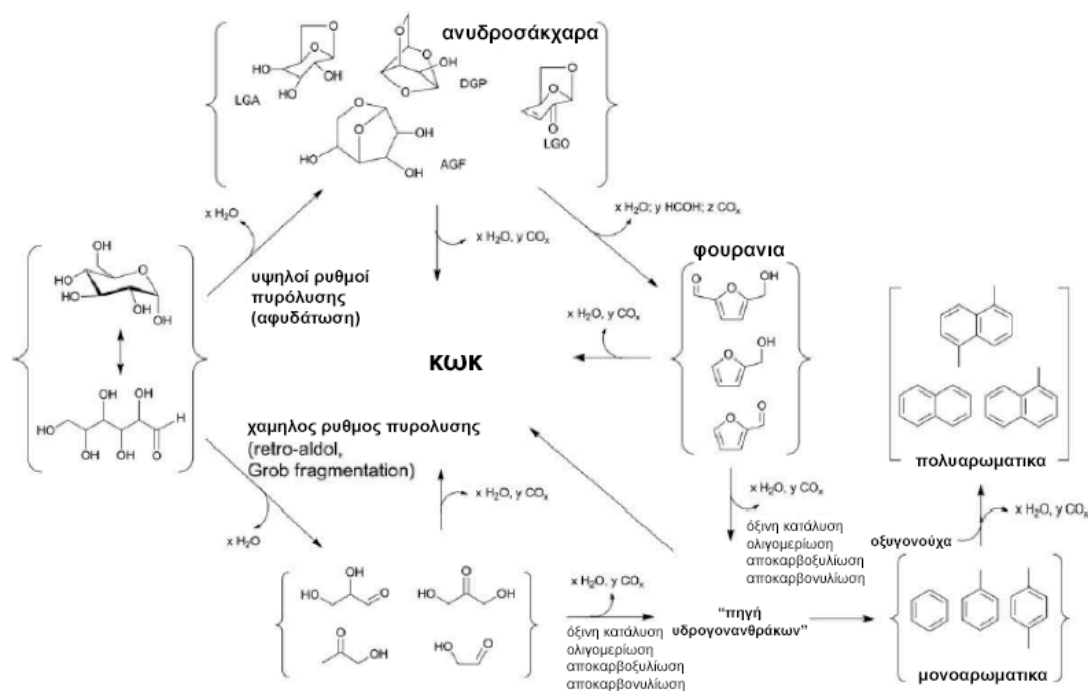


Σχήμα 1.2. Πρωτεύουσες και δευτερεύουσες αντιδράσεις στη πυρόλυση κυτταρίνης [124].

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.8, έχει παρατηρηθεί ότι τα λιγνοκυτταρινούχα υλικά διασπώνται αρχικά σε ολιγομερή (π.χ. anhydroglucopyranose από τη πυρόλυση κυτταρίνης), τα οποία αποτελούνται με τη σειρά τους από μονομερή και έχουν την ικανότητα να λιώνουν. Οι Evans και Milne πρότειναν έναν μηχανισμό για το σχηματισμό λεβογλουκοζάνης σαν κύριο προϊόν της πυρόλυσης κυτταρίνης, βασισμένο στη διαμοριακή συμπύκνωση (intramolecular condensation) κατά το σταδιακό αποπολυμερισμό των γλυκοσιδικών μονάδων. Η δευτερεύουσα διάσπαση χαρακτηρίζεται από έκλυση CO₂, CO, αλκάνια χαμηλού μοριακού βάρους (αιθυλένιο, προπυλένιο και βουτάνιο) και ίχνη αρωματικών ενώσεων [125]. Τα κύρια προϊόντα από τη πυρόλυση της ημικυτταρίνης

διαφέρουν από αυτά της κυτταρίνης και αποτελούνται από φουράνια ή παράγωγα φουρφουράλης. Υπάρχουν ακόμη λιγότερες μελέτες που αφορούν το μηχανισμό πυρόλυσης της λιγνίνης, λόγω της πολυπλοκότητας της δομής της [126]. Ο πιο απλός μηχανισμός πυρόλυσης της λιγνίνης που έχει προταθεί περιλαμβάνει τρία διαδοχικά στάδια α) εξάτμιση νερού, β) σχηματισμός πτητικών και γ) έκλυση μικρών μορίων αέριων προϊόντων [127]. Οι προσπάθειες για τη κατανόηση των μηχανισμών πυρόλυσης ολόκληρης της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας έχουν βασιστεί στα αποτελέσματα από τη πυρόλυση των μεμονωμένων δομικών συστατικών της (κυτταρίνη, ημικυτταρίνη, λιγνίνη). Παρ' όλα αυτά, πέραν της επίδρασης των διαφόρων φυσικοχημικών μεθόδων απομόνωσης πάνω στη σύσταση και τη δομή των τριών δομικών συστατικών, πρέπει να ληφθεί υπ' όψη η πιθανή επίδραση από την παρουσία πολλών συστατικών στο ρυθμό μεταφοράς θερμότητας και μάζας και στις δευτερεύουσες αντιδράσεις των αρχικών προϊόντων της πυρόλυσης [128].

Όσον αφορά στη καταλυτική πυρόλυση βιομάζας, εκτενής έρευνα έχει πραγματοποιηθεί με την αντίδραση πρότυπων ενώσεων βιομάζας επάνω σε καταλύτη ZSM-5, είτε με χρήση αντιδραστήρων στους οποίους βιομάζα και καταλύτης βρίσκονται σε επαφή, είτε μελετώντας συστήματα καταλυτικής μετατροπής όπου ο καταλύτης έρχεται σε επαφή μόνο με τους ατμούς πυρόλυσης. Η τελευταία περίπτωση μπορεί να θεωρηθεί μία προσπάθεια να απομονωθεί η θερμική από τη καταλυτική επίδραση. Οι Carlson κ.α. Μελέτησαν τη καταλυτική πυρόλυση γλυκόζης με ZSM-5 και παρατήρησαν το σχηματισμό ανυδροσακχάρων και οξυγονούχων ενώσεων χαμηλού μοριακού βάρους μέσω δύο ανταγωνιστικών μηχανισμών: α) αφυδάτωση και β) retro-aldol condensation και Grob fragmentation. Πρότειναν ότι το πρώτο βήμα στο μηχανισμό αφυδάτωσης λαμβάνει χώρα στην εξωτερική επιφάνεια του ζεόλιθου και τα παραγόμενα ανυδροσάκχαρα αντιδρούν περαιτέρω (μέσω αφυδάτωσης και αποκαρβονυλίωσης/αποκαρβοξυλίωσης) επάνω στις όξινες θέσεις των μικροπόρων προς σχηματισμό φουρανικών ενώσεων, οι οποίες στη συνέχεια μετατρέπονται μέσω αποκαρβονυλίωσης/αποκαρβοξυλίωσης και ολιγομερίωσης σε υδρογονάνθρακες και τελικά σε μονοαρωματικά συστατικά. Κατά τον αρχικό μηχανισμό διάσπασης, τα μικρότερα οξυγονούχα μετατρέπονται επίσης μέσω αποκαρβονυλίωσης/αποκαρβοξυλίωσης και ολιγομερίωσης σε μονοαρωματικά. Περαιτέρω συμπύκνωση των μονοαρωματικών οδηγεί στο σχηματισμό PAH (Σχήμα 1.9, [95]).

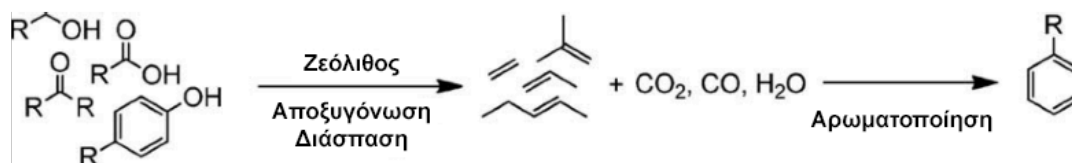


Σχήμα 1.3. Μηχανισμοί αντιδράσεων για την ταχεία καταλυτική πυρόλυση γλυκόζης με ZSM-5 [95].

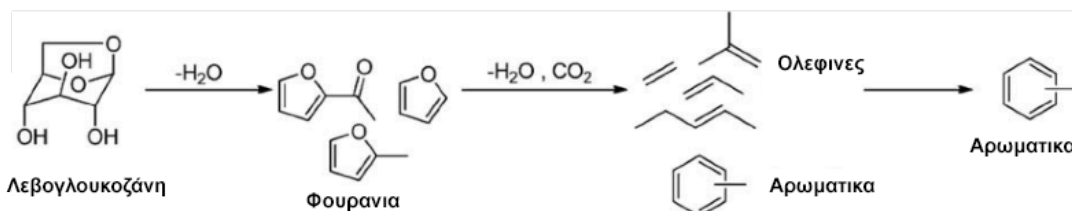
Σε μια άλλη μελέτη, οι French και Czernik πρότειναν ότι οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες σχηματίζονται επάνω στον ZSM-5 κυρίως από αλκοόλες και καρβονυλικά συστατικά, ενώ τα περισσότερα αέρια, νερό και κωκ σχηματίζονται από οξέα και εστέρες [71].

Οι Haniff και Dao μελέτησαν τη καταλυτική μετατροπή κυκλοπεντανόνης, φουρφουράλης, γλυκόζης και φρουκτόζης και πρότειναν ότι σχημάτισε πτητικά και μη-πτητικά προϊόντα μέσω δύο μηχανισμών [129]. Η φουρφουράλη θεωρήθηκε ενδιάμεσο προϊόν, ενώ τα μη-πτητικά θεωρήθηκε ότι σχηματίστηκαν μέσω αντιδράσεων συμπύκνωσης, οι οποίες μπορούσαν εύκολα να φράξουν τους πόρους του καταλύτη, γεγονός που εξηγεί τη γρήγορη απενεργοποίησή του.

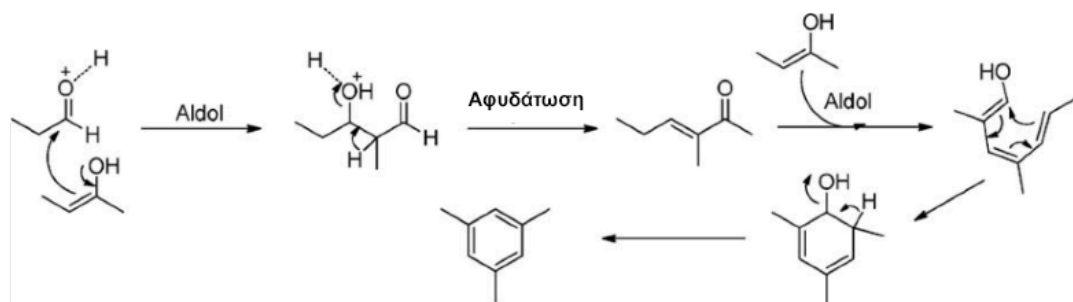
Σε μία άλλη μελέτη, όπου εξετάστηκαν διαφορετικοί τύποι ζεολίθων (Mordenite, ZSM-5, Y, Beta και Ferrierite) με ένα σύστημα Py-GC/MS και διάφορες τροφοδοσίες (ξυλώδης βιομάζα, ενεργειακές καλλιέργειες, αγροτικά υπολείμματα, καθώς και τα βασικά δομικά συστατικά της βιομάζας κυτταρίνη, ημικυτταρίνη, λιγνίνη), οι Mihalcik κ.α. πρότειναν τρεις βασικούς μηχανισμούς για το σχηματισμό μονοαρωματικών με αφητηρία διάφορα οξυγονούχα υποστρώματα, λεβογλουκοζάνη και αλδεΐδες (Σχήμα 1.10, [65]).



Μηχανισμός 1. Γενικός μηχανισμός προς σχηματισμό αρωματικών υδρογονανθράκων από οξυγονούχα υποστρώματα



Μηχανισμός 2. Αποξυγόνωση λεβογλουκοζάνης δύο σταδίων για σχηματισμό φουρανίων και αρωματικών υδρογονανθράκων



Μηχανισμός 3. Μετατροπή αλδεϊδών σε αρωματικά με όξινη κατάλυση

Σχήμα 1.4. Προτεινόμενοι μηχανισμοί αντιδράσεων για τη παραγωγή μονοαρωματικών από τη πυρόλυση βιομάζας με ζεόλιθους [65].

Η έντονη αύξηση των αρωματικών και των PAH που παρατηρείται με τη χρήση ζεόλιθου ZSM-5 στη πυρόλυση βιομάζας, παρακίνησε πολλούς ερευνητές να ερευνήσουν το μηχανισμό σχηματισμού τους. Η πιο απλή εξήγηση που έχει δοθεί είναι ο σχηματισμός φαινολών ως κύριων προϊόντων από τον αποπολυμερισμό της βιομάζας και αποξυγόνωσή τους από τον ZSM-5 για σχηματισμό αρωματικών και PAH [10]. Ο πιο αποδεκτός όμως μηχανισμός μετατροπής της γλυκόζης με ZSM-5 περιλαμβάνει α) αφυδάτωση της γλυκόζης και σπάσιμο δεσμών για σχηματισμό οξυγονούχων, β) μετατροπή των μικρών υδρογονανθράκων (κυρίως αλκένια) σε μονοαρωματικά μέσω αντιδράσεων συμπύκνωσης-αρωματοποίησης που καταλύονται από τις ισχυρές όξινες θέσεις του ζεόλιθου, γ) επιπλέον στάδια για σχηματισμό ναφθαλενίου και δ) αλκυλίωση ναφθαλενίου ή άλλων PAH [79].

Ο σχηματισμός κωκ θεωρείται ως η κύρια αιτία απενεργοποίησης του καταλύτη και έχει ταυτοποιηθεί ως η κύρια ανταγωνιστική αντίδραση με τη παραγωγή υδρογονανθράκων. Τα

φουράνια και οι φαινόλες έχουν έντονη τάση πολυμερισμού και θεωρούνται τα κύρια αντιδρώντα που σχηματίζουν κωκ [126].

Το μέγεθος των πόρων διάφορων ζεόλιθων χρησιμοποιήθηκε για να εξεταστούν φαινόμενα που αφορούν την εκλεκτικότητα σχήματος. Στη περίπτωση των ζεολιθών με μικρούς πόρους δε παρατηρήθηκε σχηματισμός αρωματικών, ενώ η απόδοση σε αρωματικά μεγιστοποιήθηκε στη περίπτωση των ζεολιθών με μεσαίους πόρους (ZSM-5 και ZSM-11). Μεγαλύτεροι πόροι φάνηκαν να ευνοούν το σχηματισμό κωκ. Ο εσωτερικός χώρος μέσα στους πόρους, καθώς και η στερεοχημική παρεμπόδιση παίζουν επίσης σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό αρωματικών [130].

1.4. Απενεργοποίηση καταλύτη κατά την in-situ ταχεία καταλυτική πυρόλυση βιομάζας

Μία από τις προκλήσεις στη καταλυτική πυρόλυση βιομάζας είναι η απενεργοποίηση του καταλύτη, καθώς παίζει καθοριστικό ρόλο στο λειτουργικό κόστος και στην οικονομική βιωσιμότητα της καταλυτικής πυρόλυσης βιομάζας. Η απενεργοποίηση του καταλύτη οδηγεί σε σταδιακή μείωση της ενεργότητάς του και επιβάλλεται με αυτόν τον τρόπο η συχνή αντικατάστασή του με φρέσκο ενεργό καταλύτη, γεγονός που επηρεάζει καθοριστικά το κόστος παραγωγής του καταλυτικού βιοελαίου [131]. Η απενεργοποίηση του καταλύτη στη διεργασία της καταλυτικής πυρόλυσης βιομάζας είναι ένα αντικείμενο το οποίο μόνο τα τελευταία χρόνια έχει αρχίσει να μελετάται στη βιβλιογραφία.

Η απενεργοποίηση του καταλύτη λαμβάνει χώρα με διάφορους μηχανισμούς. Ένας από αυτούς είναι ο σχηματισμός καταλυτικού κωκ, το οποίο σχηματίζεται με γρήγορο ρυθμό σε φρέσκους καταλύτες και είναι ανεπιθύμητος, αφενός επειδή δεσμεύει άνθρακα από τους ατμούς πυρόλυσης και αφετέρου επειδή φράζει τους πόρους του καταλύτη προκαλώντας την απενεργοποίησή του [132]. Παρόλα αυτά, η απενεργοποίηση λόγω σχηματισμού κωκ είναι αντιστρέψιμη και η ενεργότητα του καταλύτη μπορεί να αποκατασταθεί με καύση του κωκ σε υψηλές θερμοκρασίες. Για τη πλήρη καύση του κωκ που σχηματίζεται στον καταλύτη ZSM-5, απαιτούνται θερμοκρασίες μεταξύ 650-700 °C [51,133-135]. Συνεπώς, το πρόβλημα της απενεργοποίησης του καταλύτη με σχηματισμό κωκ και της συνεπακόλουθης σταδιακής μείωσης της ποιότητας του παραγόμενου προϊόντος, μπορεί να ξεπεραστεί με την υιοθέτηση κατάλληλων αντιδραστήρων με ανακυκλοφορία, στις οποίες ο αντιδραστήρας τροφοδοτείται συνεχώς με αναγεννημένο ενεργό καταλύτη [51,136]. Σε αυτού του είδους τις διατάξεις, ο απενεργοποιημένος καταλύτης και το στερεό υπόλειμμα της βιομάζας μεταφέρονται εκτός του αντιδραστήρα πυρόλυσης και καίγονται με αέρα για να αναγεννηθεί ο καταλύτης και να παραχθεί θερμότητα για την διεργασία, όπως στην περίπτωση της διεργασίας της ρευστοστερεάς ανακυκλοφορούμενης κλίνης.

Εκτός από την αντιστρεπτή απενεργοποίηση με σχηματισμό κωκ, ο καταλύτης υπόκειται σε υδροθερμική απενεργοποίηση λόγω της επαφής του με υδρατμούς σε υψηλές θερμοκρασίες. Ο ατμός προέρχεται από την υγρασία που εμπεριέχεται στη βιομάζα, από τις αντιδράσεις αφυδάτωσης που λαμβάνουν χώρα κατά τη θερμική αποδόμησή της βιομάζας, από τις καταλυτικές αντιδράσεις αναβάθμισης των ατμών πυρόλυσης και κυρίως, από τις αντιδράσεις καύσης του υπολείμματος βιομάζας και του καταλυτικού κωκ στο στάδιο της αναγέννησης του καταλύτη. Οι υδρατμοί, σε συνδυασμό με την υψηλή θερμοκρασία στον αντιδραστήρα πυρόλυσης (500 °C) και ιδιαίτερα στον αναγεννητή (≥ 650 °C), απομακρύνουν αργίλιο από τον καταλύτη και σαν συνέπεια, μειώνεται η ισχύς και η πυκνότητα των όξινων θέσεων του. Θερμά σημεία στο εσωτερικό των σωματιδίων του καταλύτη που δημιουργούνται εξαιτίας των εξώθερμων αντιδράσεων οξειδωσης του κωκ, εκθέτουν τον καταλύτη σε ακόμα υψηλότερες θερμοκρασίες.

Τέλος, ο καταλύτης υφίσταται απενεργοποίηση εξαιτίας της δηλητηρίασής του από μέταλλα. Η λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα περιέχει μικρές ποσότητες μετάλλων. Αν και έχει φανεί στη βιβλιογραφία ότι η πλειοψηφία αυτών των συστατικών παραμένει στο στερεό υπόλειμμα της βιομάζας [137,138], ένα μέρος αυτών μπορεί να αεριοποιηθεί στη θερμοκρασία της πυρόλυσης (500 °C) ή της αναγέννησης (≥ 650 °C). Η ατμοποίηση των μετάλλων της βιομάζας σε υψηλές θερμοκρασίες έχει μελετηθεί λόγω της σημασίας της σε διεργασίες αεριοποίησης και καύσης βιομάζας. Ωστόσο, σε πολλές από αυτές τις μελέτες, παρατηρήθηκε έκλυση μετάλλων από τη βιομάζα και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες που αφορούν στη διεργασία της πυρόλυσης [139-145]. Οι Davidsson κ.α. και Kowalski κ.α. έδειξαν ότι η έκλυση των μετάλλων λαμβάνει χώρα σε δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο, η έκλυση λαμβάνει χώρα παράλληλα με τη θερμική διάσπαση της βιομάζας (200-550 °C), ενώ το δεύτερο στάδιο λαμβάνει χώρα σε υψηλότερες θερμοκρασίες (>600 °C), στις οποίες παρατηρείται έκλυση μετάλλων από το εξανθράκωμα [141,142,145]. Ο ρυθμός της έκλυσης, έχειδειχθεί ότι εξαρτάται από το ρυθμό θέρμανσης της βιομάζας [144], αλλά και από το είδος της βιομάζας [143,144]. Τα αεριοποιημένα μέταλλα μπορεί να εισέλθουν στους πόρους του καταλύτη και να προκαλέσουν τη δηλητηρίασή του, η οποία οδηγεί σε απώλεια της ειδικής επιφάνειας και της οξύτητας.

Η υδροθερμική απενεργοποίηση και η δηλητηρίαση του καταλύτη με μέταλλα είναι μη αντιστρέψιμα φαινόμενα. Η ενεργότητα του καταλύτη δεν είναι δυνατόν να αποκατασταθεί όπως στη περίπτωση της απενεργοποίησης με σχηματισμό καταλυτικού κωκ και είναι απαραίτητο να αντικατασταθεί με φρέσκο, ενεργό καταλύτη. Αυτό μπορεί να αυξήσει σημαντικά τα λειτουργικά έξοδα και να έχει μεγάλη επίπτωση στην οικονομική βιωσιμότητα της διεργασίας.

Η μη αντιστρεπτή απενεργοποίηση του καταλύτη κατά τη καταλυτική πυρόλυση βιομάζας έχει μελετηθεί στη βιβλιογραφία από διάφορες ερευνητικές ομάδες. Οι Vitolo κ.α. [56] μελέτησαν την απενεργοποίηση ζεόλιθου HZSM-5 με λόγο $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$ κατά τη καταλυτική αναβάθμιση βιοελαίου, μετά από επαναλαμβανόμενους κύκλους αντίδρασης – αναγέννησης. Παρά τη χρήση σχετικά χαμηλής θερμοκρασίας αναγέννησης ($500\text{ }^\circ\text{C}$), παρατηρήθηκε σημαντική (62%) μείωση των όξινων θέσεων του καταλύτη, ιδιαίτερα των ισχυρών όξινων θέσεων, η οποία αποδόθηκε στην τοπική αύξηση της θερμοκρασίας του καταλύτη πάνω από τους $500\text{ }^\circ\text{C}$ κατά την αναγέννηση (δημιουργία θερμών σημείων) και στην επακόλουθη αφυδροξυλίωση των όξινων θέσεων Brønsted. Η ειδική επιφάνεια του καταλύτη μειώθηκε από $705\text{ m}^2/\text{g}$ στο φρέσκο δείγμα σε $600\text{ m}^2/\text{g}$ μετά από 5 κύκλους αντίδρασης – αναγέννησης, αν και δε παρατηρήθηκε σχεδόν καμία μείωση της κρυσταλλικότητας του υλικού. Οι Guo κ.α. [96] μελέτησαν την ενεργότητα ενός καταλύτη HZSM-5 κατά την καταλυτική πυρόλυση θερμικού βιοελαίου, μετά από έξι κύκλους αντίδρασης – αναγέννησης. Με την αύξηση των κύκλων αντίδρασης – αναγέννησης, παρατηρήθηκε αύξηση του σχηματισμού κωκ, ενώ οι αποδόσεις των αερίων, και του υδατικού και οργανικού κλάσματος του βιοελαίου μειώθηκαν. Η σύσταση των αέριων προϊόντων δε μεταβλήθηκε σημαντικά. Το οξυγόνο στο αναβαθμισμένο βιοέλαιο έδειξε να αυξάνεται ελαφρώς κατά τους πρώτους τρεις κύκλους (από 21% σε 23% κ.β.) και παρουσίασε μεγάλη αύξηση στους τελευταίους τρεις κύκλους (μέχρι 30% κ.β.). Οι Valle κ.α. [146] μελέτησαν τη καταλυτική αναβάθμιση μειγμάτων θερμικού βιοελαίου και μεθανόλης με δύο HZSM-5 καταλύτες με διαφορετικό λόγο $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (30 και 80). Παρατήρησαν ότι ο πιο όξινος HZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$) σχημάτισε περισσότερους αρωματικούς υδρογονάνθρακες, απενεργοποιήθηκε όμως πιο γρήγορα από τον λιγότερο όξινο HZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80$). Επιπλέον, δεν ήταν δυνατή η πλήρης αποκατάσταση της ενεργότητας του με αναγέννηση, η οποία συνέχισε να μειώνεται γρήγορα με διαδοχικούς κύκλους αντίδρασης – αναγέννησης. Καθώς ο αριθμός των κύκλων αυξάνονταν, ο ρυθμός επιδείνωσης της ενεργότητας μειωνόταν. Από την άλλη, ο λιγότερο όξινος HZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80$) εμφάνισε μεγαλύτερη σταθερότητα. Η επιδείνωση της ενεργότητας αποδόθηκε στην αφυδροξυλίωση των ισχυρών όξινων θέσεων Brønsted κατά την αναγέννηση των καταλυτών ή σε ασταθή Al^{3+} τα οποία βρίσκονταν εκτός του κρυσταλλικού πλέγματος. Οι Paasikallio κ.α. [135] μελέτησαν και αυτοί διάφορους καταλύτες HZSM-5 με διαφορετικό λόγο Si/Al (11,5, 25 και 140) για τη καταλυτική πυρόλυση ερυθρελάτης και έκαναν παρόμοιες παρατηρήσεις. Ο καταλύτης με τη μεγαλύτερη οξύτητα ($\text{Si}/\text{Al} = 11,5$) απενεργοποιήθηκε γρηγορότερα από τον σχηματισμό κωκ, ο οποίος βρέθηκε ότι έχει γραμμική συσχέτιση με τον αριθμό των ισχυρών όξινων θέσεων του καταλύτη. Προτάθηκε ότι η μεγάλη πυκνότητα των όξινων θέσεων του καταλύτη με χαμηλό λόγο Si/Al επέτρεψε το σχηματισμό μεγάλων αρωματικών δομών, οι οποίες προκάλεσαν τη φραγή των πόρων

του καταλύτη και την απενεργοποίησή του. Μελέτησαν επίσης την ενεργότητα του καταλύτη με λόγο Si/Al = 140 μετά από δύο κύκλους αντίδρασης – αναγέννησης και παρατήρησαν ότι διατήρησε το 85,5-91,9% της αρχικής ειδικής επιφάνειάς του, ανάλογα με τις συνθήκες της αναγέννησης. Παρά τη μείωση της ειδικής επιφάνειας, το βιοέλαιο από τον αναγεννημένο καταλύτη είχε παρόμοιες ιδιότητες με αυτό του φρέσκου. Σε συμφωνία με τους Vitolo κ.α. [56], ο αναγεννημένος καταλύτης διατήρησε τη κρυσταλλικότητά του.

Πιο πρόσφατα, οι μελέτες της μη αντιστρεπτής απενεργοποίησης των καταλυτών στη βιβλιογραφία έχουν εστιάσει στην δηλητηρίαση του καταλύτη από τα μέταλλα της βιομάζας. Οι Mullen και Boateng [133] μελέτησαν την καταλυτική πυρόλυση switchgrass με καταλύτη HZSM-5 με λόγο Si/Al = 30. Παρατηρήθηκε ότι από τα μέταλλα της βιομάζας, το κάλιο (K) ήταν αυτό που εναποτέθηκε στον καταλύτη γρηγορότερα, αν και ο ρυθμός εναπόθεσής του μειωνόταν με την αύξηση του φορτίου βιομάζας. Το ασβέστιο (Ca) βρέθηκε ότι εναποτίθεται με χαμηλότερο ρυθμό, ο οποίος όμως δε μειώθηκε με αύξηση του φορτίου βιομάζας και ήταν σχεδόν γραμμικός. Το μαγνήσιο (Mg), ο χαλκός (Cu) και ο σίδηρος (Fe) εναποτέθηκαν επίσης γραμμικά. Ο ρυθμός εναπόθεσης του σιδήρου ήταν σχετικά υψηλός, δεδομένης της χαμηλής συγκέντρωσής του στη βιομάζα. Το νάτριο (Na) δεν είχε σταθερό ρυθμό εναπόθεσης, ενώ ο φώσφορος (P) βρέθηκε ότι δεν εναποτίθεται καθόλου στον καταλύτη. Ο αναγεννημένος καταλύτης δεν ήταν το ίδιο αποτελεσματικός με τον φρέσκο στην απομάκρυνση οξυγόνου από τους ατμούς πυρόλυσης και η εκλεκτικότητά του βρέθηκε ότι μετατοπίζεται από το σχηματισμό αρωματικών υδρογονανθράκων στο σχηματισμό αλκυλιωμένων φαινολών. Ο λόγος άνθρακα/οξυγόνο (C/O) στο βιοέλαιο βρέθηκε επίσης ότι μειώνεται με τους αναγεννημένους καταλύτες. Οι Paasikallio κ.α. [134] μελέτησαν την απενεργοποίηση ενός ZSM-5 καταλύτη ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$) κατά τη πορεία ενός συνεχούς πειράματος καταλυτικής πυρόλυσης ξύλου πεύκου με συνολική διάρκεια τεσσάρων ημερών. Παρατηρήθηκε ξεκάθαρα αυξητική τάση στο περιεχόμενο οξυγόνο του βιοελαίου κατά τη διάρκεια του πειράματος, ωστόσο η αύξηση αυτή ήταν μικρή (από 22,4% σε 23,7% κ.β.) και ο καταλύτης διατήρησε την ενεργότητά του στη περίοδο που μελετήθηκε. Ο λόγος CO/CO₂ ήταν σχετικά σταθερός. Ο σχηματισμός κωκ στην επιφάνεια του καταλύτη είχε αυξητική τάση με το χρόνο. Όσον αφορά στις ιδιότητες του καταλύτη, ένα μεγάλο μέρος της ειδικής επιφάνειας του φρέσκου δείγματος χάθηκε κατά τη περίοδο θέρμανσης του καταλύτη (από 212 σε 121 m²/g), προτού έρθει σε επαφή με τη βιομάζα. Η μείωση της ειδικής επιφάνειας κατά την καταλυτική πυρόλυση ήταν πολύ μικρότερη και μετά από 96 ώρες λειτουργίας μειώθηκε στα 118 m²/g. Η μείωση της ειδικής επιφάνειας οφειλόταν κατά κύριο λόγο στη μείωση της επιφάνειας των μικροπόρων του καταλύτη. Αναλύσεις XRD έδειξαν ότι ο καταλύτης υπέστη απαργιλίωση και μειώθηκε η κρυσταλλικότητά του. Το περιεχόμενο του καταλύτη σε μέταλλα από τη βιομάζα αυξήθηκε γραμμικά με το χρόνο,

ενώ η οξύτητά του μειώθηκε σταδιακά. Χαρτογράφηση του ασβεστίου με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) και ενεργειακή διασπορά ακτίνων Χ (EDS) σε μία κοιλότητα σε ένα σωματίδιο του καταλύτη έδειξε ότι το ασβέστιο πιθανόν συγκεντρώνεται μόνο στην εξωτερική επιφάνεια των σωματιδίων του καταλύτη και δεν εισέρχεται στο εσωτερικό τους. Οι Yıldız κ.α. [147] μελέτησαν την επίδραση διαδοχικών κύκλων αντίδρασης – αναγέννησης καταλύτη ZSM-5 κατά τη καταλυτική πυρόλυση ξύλου πεύκου. Παρατηρήθηκε ότι η ενεργότητα του καταλύτη αυξήθηκε στους πρώτους δύο-τρεις κύκλους, άρχισε όμως να μειώνεται μετά τον έβδομο και όγδοο κύκλο. Ο σχηματισμός σακχάρων, οξέων και κετονών αυξήθηκε μετά την αναγέννηση του καταλύτη, ενώ η επίδραση στους αρωματικούς υδρογονάνθρακες δεν ήταν σταθερή. Η επιφάνεια του καταλύτη μειώθηκε, ιδιαίτερα στους δύο τελευταίους κύκλους. Παρόλα αυτά, ακόμα και μετά τον τελευταίο κύκλο, ο καταλύτης παρέμεινε ενεργός και προωθούσε αντιδράσεις διάσπασης και σχηματισμού υδρογονανθράκων.

1.5. Σκοπός διατριβής – Πρωτοτυπία

Η παρούσα διδακτορική διατριβή με τίτλο «Καταλυτική πυρόλυση βιομάζας για την παραγωγή εναλλακτικών βιο-καυσίμων και χρήσιμων χημικών προϊόντων» αποτελεί μέρος της ερευνητικής δραστηριότητας που αφορά τη μετατροπή της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας σε προϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας με τη διεργασία της καταλυτικής πυρόλυσης. Βασικοί στόχοι αυτής της διατριβής ήταν η εύρεση ενός ελκυστικού καταλύτη για τη διεργασία μέσω της παρασκευής και της αξιολόγησης διαφόρων καταλυτικών υλικών, η μελέτη των μηχανισμών της θερμικής διάσπασης της βιομάζας και της καταλυτικής μετατροπής των προϊόντων της και τέλος, η μελέτη της απενεργοποίησης του καταλύτη από την επαφή του με τους αμούς πυρόλυσης και τα μέταλλα που περιέχονται στη βιομάζα.

Στην πλειοψηφία των δημοσιεύσεων της βιβλιογραφίας που αφορούν την παρασκευή και αξιολόγηση καταλυτικών υλικών, τα πειράματα καταλυτικής πυρόλυσης έχουν πραγματοποιηθεί σε μικρής κλίμακας αναλυτικό εξοπλισμό, που συνήθως αποτελείται από έναν πολύ μικρό αντιδραστήρα πυρόλυσης συνδεδεμένο με κάποιο αναλυτικό όργανο. Αν και αυτές οι διατάξεις εμφανίζουν κάποια πλεονεκτήματα όπως γρήγορη παρατήρηση των προϊόντων και μεγάλη ταχύτητα πειραμάτων, έχουν το πολύ σημαντικό μειονέκτημα ότι δεν επιτρέπουν τη συλλογή των προϊόντων της πυρόλυσης. Κατά συνέπεια δε μπορούν να γίνουν ισοζύγια μάζας και δε μπορούν να εκτιμηθούν αξιόπιστα οι αποδόσεις των προϊόντων, ενώ η εικόνα για τη σύσταση και τη ποιότητα του βιοελαίου που παράγεται είναι ελλιπής, καθώς καμία αναλυτική μέθοδος από μόνη της δε μπορεί να χαρακτηρίσει πλήρως το βιοέλαιο. Ο λόγος που χρησιμοποιείται συνήθως εξοπλισμός μικρής κλίμακας

είναι επειδή οι καταλύτες που παρασκευάζονται εργαστηριακά είναι πολύ δύσκολο να παρασκευαστούν σε ποσότητες μεγαλύτερες των μερικών γραμμαρίων και να μορφοποιηθούν κατάλληλα ώστε να χρησιμοποιηθούν σε αντιδραστήρες μεγαλύτερης κλίμακας που απαιτούν μεγάλες ποσότητες καταλύτη σε μορφή μικροσφαιριδίων ή πελετών.

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, στη παρούσα διατριβή αναπτύχθηκε πειραματική μεθοδολογία για τη πραγματοποίηση πειραμάτων πυρόλυσης σε μικρής (εργαστηριακής) κλίμακας μονάδα με αντιδραστήρα σταθερής κλίνης, η οποία για τη λειτουργία της απαιτούσε μικρές μόνο ποσότητες βιομάζας και καταλύτη, έτσι ώστε να είναι δυνατή η αξιολόγηση καταλυτών που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο. Με τη μεθοδολογία που αναπτύχθηκε κατέστη δυνατή η συλλογή όλων των προϊόντων της πυρόλυσης και ο υπολογισμός των αποδόσεων τους και του συνολικού ισοζυγίου μάζας. Ιδιαίτερα η ικανότητα συλλογής του βιοελαίου, επέτρεψε τη πραγματοποίηση αναλύσεων οι οποίες έδωσαν πιο ολοκληρωμένη εικόνα για τη σύσταση και τη ποιότητά του (προσδιορισμός χημικής σύστασης και περιεχομένου σε νερό, οργανικά και οξυγόνο). Με αυτόν τον τρόπο, αξιολογήθηκαν καταλύτες ως προς την ικανότητά τους να απομακρύνουν αποτελεσματικά το οξυγόνο από τους ατμούς πυρόλυσης με όσο το δυνατόν μεγαλύτερη απόδοση σε υγρό οργανικό βιοέλαιο. Αξιολογήθηκαν επίσης και ως προς την ικανότητά τους να μετατρέπουν τα ανεπιθύμητα οξυγονούχα συστατικά σε επιθυμητά οξυγονούχα ή υδρογονάνθρακες. Μελετήθηκαν διάφοροι εμπορικοί καταλύτες, αλλά και νέοι καταλύτες που παρασκευάστηκαν εργαστηριακά, όπως μεσοπορώδεις μορντενίτες, καταλύτες ZSM-5 εμποτισμένοι με Ni και Co και καταλύτες MgO παρασκευασμένοι από φυσικά Ελληνικά πετρώματα μαγνησίτη.

Συγκριτικά με τη βιβλιογραφία, η μελέτη των μηχανισμών της πυρόλυσης πραγματοποιήθηκε τόσο με χρήση δομικών συστατικών της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας (κυτταρίνη, ημικυτταρίνη, λιγνίνη) όσο και με χρήση πρότυπων ενώσεων των ατμών πυρόλυσης. Χρησιμοποιήθηκε αναλυτικής κλίμακας εξοπλισμός (θερμοζυγός) για τη μελέτη της θερμικής συμπεριφοράς των δομικών συστατικών αλλά και εργαστηριακής κλίμακας αντιδραστήρας σταθερής κλίνης για τη θερμική και καταλυτική πυρόλυση δομικών συστατικών και πρότυπων ενώσεων. Μελετήθηκε η συμβολή του κάθε δομικού συστατικού στις αποδόσεις και τη σύσταση του βιοελαίου που παράγεται από τη λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα και επιπλέον, μελετήθηκε η πυρόλυση μειγμάτων κυτταρίνης-ημικυτταρίνης-λιγνίνης με στόχο να διερευνηθούν πιθανές αλληλεπιδράσεις των δομικών συστατικών που μπορεί να επηρεάσουν τη συμπεριφορά τους. Βάσει των πειραματικών αποτελεσμάτων και δεδομένων από τη βιβλιογραφία, έγινε μελέτη των μηχανισμών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά τη πυρόλυση της βιομάζας, τόσο θερμικά όσο και καταλυτικά και

προτάθηκαν μηχανισμοί για τη θερμική διάσπαση και καταλυτική μετατροπή σε καταλύτη ZSM-5 ορισμένων από τα συστατικά που συναντώνται στους ατμούς πυρόλυσης.

Τέλος, μελετήθηκε η απενεργοποίηση του καταλύτη ZSM-5 κατά τη διεργασία της καταλυτικής πυρόλυσης με χρήση ημι-πιλοτικής μονάδας με αντιδραστήρα ρευστοστερεάς κλίνης. Για τη μελέτη της απενεργοποίησης, παρασκευάστηκαν δείγματα υδροθερμικά απενεργοποιημένου καταλύτη και καταλύτη που είχε υποστεί πολλαπλούς κύκλους αντίδρασης-αναγέννησης και είχε δηλητηριαστεί με μέταλλα της βιομάζας. Σε σύγκριση με τη βιβλιογραφία, έγινε διαχωρισμός των φαινομένων της υδροθερμικής απενεργοποίησης και της δηλητηρίασης και μελετήθηκε ξεχωριστά η επίδρασή τους στις ιδιότητες και την αποτελεσματικότητα του καταλύτη. Σε σύγκριση με τη βιβλιογραφία, αποκλείστηκε επίσης η επίδραση της ελεύθερης τέφρας στις μετρήσεις των ιδιοτήτων του καταλύτη, στους μηχανισμούς πυρόλυσης και στις ιδιότητες ρευστοαιώρησης του καταλύτη.

Κεφάλαιο 2. Περιγραφή πειραματικών διατάξεων και μεθόδων χαρακτηρισμού

Στα πλαίσια της διατριβής αυτής χαρακτηρίστηκε και αξιολογήθηκε πλήθος καταλυτών για τη καταλυτική πυρόλυση βιομάζας. Μελετήθηκαν επίσης οι μηχανισμοί της θερμικής διάσπασης της βιομάζας και της καταλυτικής μετατροπής των προϊόντων της, καθώς και η απενεργοποίηση του καταλύτη από την επαφή του με τους ατμούς πυρόλυσης σε υψηλή θερμοκρασία και με τα μέταλλα της βιομάζας.

Για την επίτευξη των παραπάνω πραγματοποιήθηκαν πειράματα θερμικής και καταλυτικής πυρόλυσης βιομάζας σε εργαστηριακής και ημι-πilotικής κλίμακας μονάδες καταλυτικής πυρόλυσης με αντιδραστήρες σταθερής και ρευστοστερεάς κλίνης. Οι μονάδες αυτές, καθώς και η πειραματική μεθοδολογία που αναπτύχθηκε στα πλαίσια αυτής της διατριβής, παρουσιάζονται σε αυτό το κεφάλαιο (Κεφάλαιο 2.1-2.4). Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται επίσης οι αναλυτικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για το χαρακτηρισμό των καταλυτικών υλικών, της βιομάζας και των προϊόντων της πυρόλυσης (Κεφάλαιο 2.5). Τέλος, παρουσιάζονται οι ιδιότητες της βιομάζας που χρησιμοποιήθηκε ως τροφοδοσία και ήταν κοινή για τα περισσότερα από τα πειράματα αυτής της μελέτης (Κεφάλαιο 2.6).

2.1. Διάταξη πυρόλυσης βιομάζας εργαστηριακής κλίμακας σταθερής κλίνης

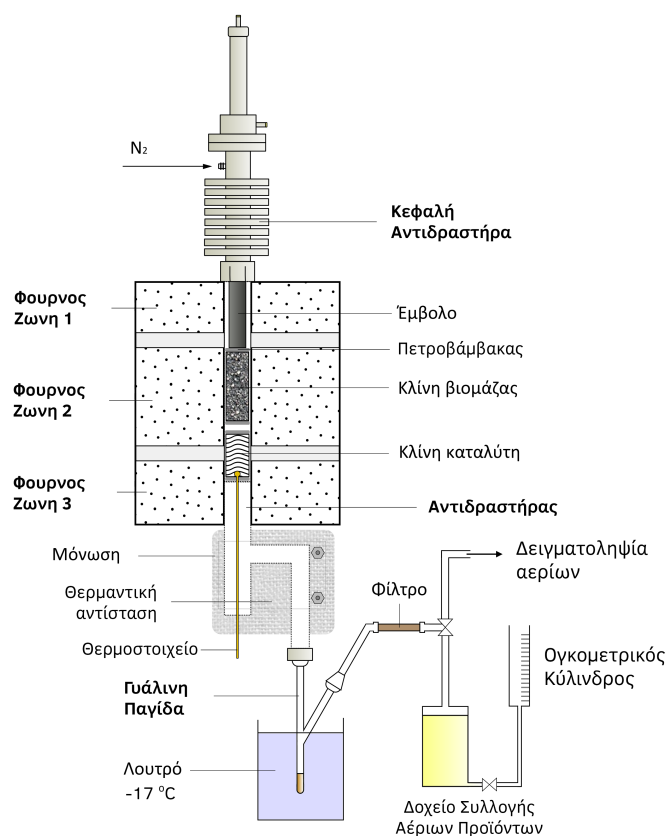
2.1.1. Περιγραφή διάταξης

Τα πειράματα πυρόλυσης εργαστηριακής κλίμακας για την αξιολόγηση καταλυτών και τροφοδοσιών πραγματοποιήθηκαν σε μονάδα πυρόλυσης εργαστηριακής κλίμακας με αντιδραστήρα σταθερής κλίνης [107]. Η μονάδα αποτελούνταν από έναν σωληνωτό αντιδραστήρα κατασκευασμένο από χάλυβα 316 με εσωτερική διάμετρο 1,4 cm και ύψος 36 cm, μία κεφαλή η οποία προσαρμοζόταν στο επάνω μέρος του αντιδραστήρα και έφερε ένα έμβολο, έναν ηλεκτρικό φούρνο, μία γυάλινη παγίδα για τη συλλογή του βιοελαίου και ένα σύστημα συλλογής αέριων προϊόντων. Μία σχηματική αναπαράσταση της μονάδας παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.1.

2.1.2. Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας

Σε ένα τυπικό πείραμα, ο αντιδραστήρας φορτώθηκε με 0,7 g καταλύτη και δίσκους από αδρανές υλικό (υαλοβάμβακα), οι οποίοι συγκρατούσαν τη καταλυτική κλίνη, με τη σειρά υαλοβάμβακας – καταλύτης – υαλοβάμβακας. Η βιομάζα (1,5 g) φορτώθηκε στη κεφαλή του αντιδραστήρα, μαζί με δίσκους υαλοβάμβακα για να συγκρατούν τη κλίνη, με την εξής

σειρά: υαλοβάμβακας – βιομάζα – υαλοβάμβακας. Ο αντιδραστήρας τοποθετήθηκε έπειτα στον ηλεκτρικό φούρνο τριών ζωνών, όπου και θερμάνθηκε μέχρι την επιθυμητή θερμοκρασία πυρόλυσης (500 °C). Η θερμοκρασία πυρόλυσης μετρήθηκε με ένα θερμοστοιχείο (thermocouple, TC) το οποίο βρισκόταν στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, στο ύψος της καταλυτικής κλίνης. Η κεφαλή του αντιδραστήρα, μέσα στην οποία ήταν τοποθετημένη αρχικά η κλίνη της βιομάζας, βρισκόταν εκτός του φούρνου και διατηρούνταν κοντά στη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Στην έξοδο του αντιδραστήρα, η οποία βρισκόταν στο κάτω μέρος του, προσαρμόστηκε η γυάλινη παγίδα ήταν βυθισμένη σε ένα λουτρό που διατηρούνταν στους -17 °C. Κατά τη διάρκεια της θέρμανσης, τροφοδοτούνταν από τη κεφαλή, σε όλο το σύστημα, μία ροή αζώτου 30 cm³/min η οποία διατηρούσε την αδρανή ατμόσφαιρα στο εσωτερικό του αντιδραστήρα.



Σχήμα 2.1. Σχηματική αναπαράσταση μονάδας πυρόλυσης εργαστηριακής κλίμακας σταθερής κλίνης.

Με την επίτευξη της επιθυμητής θερμοκρασίας πυρόλυσης, η ροή του αζώτου αυξήθηκε στα 100 cm³/min και η βιομάζα, η οποία βρισκόταν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, εισήχθη με τη βοήθεια του εμβόλου στη θερμή ζώνη του αντιδραστήρα, όπου και πυρολύθηκε. Οι ατμοί πυρόλυσης που παράγονταν, παρασύρονταν από το άζωτο και έρχονταν σε επαφή με τη καταλυτική κλίνη, όπου έλαβαν χώρα οι καταλυτικές αντιδράσεις. Οι ατμοί έπειτα εξέρχονταν από το κάτω μέρος του αντιδραστήρα και εισέρχονταν στη

γυάλινη παγίδα. Το συμπυκνώσιμο κλάσμα των ατμών σχημάτισε το βιοέλαιο μέσα στη παγίδα, ενώ τα μη συμπυκνώσιμα αέρια εξέρχονταν από τη παγίδα και συλλέγονταν στο σύστημα συλλογής αερίων. Ένα φίλτρο από υαλοβάμβακα μεταξύ της παγίδας και του συστήματος συλλογής αερίων συγκρατούσε τυχόν συμπυκνώσιμους ατμούς που δε συμπυκνώθηκαν και διέφυγαν από τη παγίδα. Η διάρκεια του πειράματος ήταν 15 λεπτά, μετά το πέρας των οποίων διακόπηκε η θέρμανση του αντιδραστήρα. Η ροή αζώτου ρυθμίστηκε στα $50 \text{ cm}^3/\text{min}$ και διατηρήθηκε εκεί μέχρι ο αντιδραστήρας να επιστρέψει στη θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Ένας τυπικός χρόνος παραμονής των ατμών πυρόλυσης στη καταλυτική κλίνη ήταν περίπου 0,03 s, υπολογισμένος για σταθερή κλίνη αποτελούμενη από 0,7 g τυπικό καταλύτη Fluid Catalytic Cracking (FCC) με φαινόμενη πυκνότητα $0,733 \text{ cm}^3/\text{g}$, κενό κλάσμα 0,385 και όγκο κλίνης $0,97 \text{ cm}^3$. Ο τύπος των παραπάνω πειραμάτων μπορεί να περιγραφεί σαν *in situ* αναβάθμιση ατμών πυρόλυσης και ήταν του τύπου *ex-bed*, δεν υπήρχε δηλαδή επαφή της βιομάζας με την καταλυτική κλίνη. Επιπλέον, όλες οι πειραματικές παράμετροι (γρήγοροι ρυθμοί θέρμανσης με την εισαγωγή της βιομάζας από θερμοκρασία περιβάλλοντος σε θερμοκρασία πυρόλυσης, μικροί χρόνοι παραμονής και ταχεία ψύξη των προϊόντων) σχεδιάστηκαν έτσι ώστε να προσομοιάζουν όσο το δυνατόν καλύτερα αυτές της ταχείας πυρόλυσης βιομάζας.

Τα πλεονεκτήματα της μονάδας πυρόλυσης εργαστηριακής κλίμακας σταθερής κλίνης είναι ο μικρός χρόνος που απαιτείται για την ολοκλήρωση του πειράματος (κάθε πείραμα δε ξεπερνά τις 2 ώρες σε διάρκεια) και οι μικρές απαιτήσεις σε ποσότητα τροφοδοσίας και καταλύτη (1,5 και 0,7 g αντίστοιχα). Είναι επομένως ιδανική για τη γρήγορη αξιολόγηση καταλυτών και ειδικά νέων καταλυτικών υλικών, τα οποία συνήθως είναι πολύ δύσκολο να παρασκευαστούν σε μεγάλες ποσότητες και να μορφοποιηθούν κατάλληλα ώστε να μπορούν να εισαχθούν σε μεγαλύτερης κλίμακας αντιδραστήρες ρευστοστερεάς κλίνης.

2.1.3. Συλλογή προϊόντων

Η μάζα του παραγόμενου βιοελαίου υπολογίστηκε από τη διαφορά βάρους της γυάλινης παγίδας πριν και μετά το πείραμα. Οι ατμοί πυρόλυσης που συμπυκνώθηκαν στη παγίδα σχημάτισαν τρεις φάσεις: μία υγρή οργανική και μία υγρή υδατική φάση στον πυθμένα της παγίδας, καθώς και ιξώδεις οργανικές επικαθήσεις στα τοιχώματα της παγίδας. Στο Σχήμα 2.2. παρουσιάζεται μία φωτογραφία βιοελαίου μέσα στη γυάλινη παγίδα. Καταβλήθηκε σημαντική προσπάθεια ώστε να αναπτυχθεί μία μέθοδος για τη συλλογή ενός αντιπροσωπευτικού δείγματος του υγρού προϊόντος για αναλύσεις και όχι ενός μόνο μέρους αυτού όπως γίνεται συνήθως σε εργαστηριακής κλίμακας μελέτες πυρόλυσης βιομάζας στη βιβλιογραφία. Προς τη κατεύθυνση αυτή, έγινε πρώτα ομοιογενοποίηση του

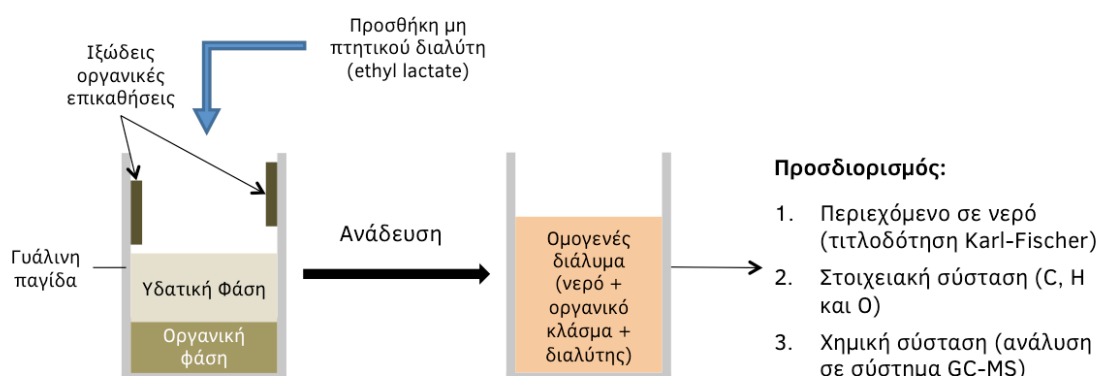
βιοελαίου μέσα στη γυάλινη παγίδα με τη προσθήκη προζυγισμένης ποσότητας οργανικού διαλύτη και ανάδευση.

Μελετήθηκαν πολλοί διαφορετικοί οργανικοί διαλύτες ως προς την καταλληλότητά τους για την ομογενοποίηση του βιοελαίου και ως προς τη δυνατότητά τους να παράγουν αξιόπιστες μετρήσεις νερού και στοιχειακής σύστασης με δημιουργία πρότυπων διαλυμάτων βιοελαίου γνωστής στοιχειομετρίας και περιεκτικότητας σε νερό. Βρέθηκε πως ο κατάλληλος διαλύτης έπρεπε να πληροί κάποιες προϋποθέσεις, όπως χαμηλή πτητικότητα για να μην αλλοιώνεται το δείγμα κατά τη μεταφορά, αποθήκευση και δειγματοληψία και καλή διαλυτική ικανότητα. Ως διαλύτης επιλέχθηκε ο γαλακτικός αιθυλεστέρας, επειδή αποδείχθηκε καλός διαλύτης για τα βιοέλαια αυτής της μελέτης και επειδή ήταν μη πτητική ένωση, γεγονός που ελαχιστοποιούσε τα σφάλματα κατά τις ζυγίσεις και την αλλοίωση του δείγματος.



Σχήμα 2.2. Φωτογραφία βιοελαίου που έχει σχηματιστεί στη γυάλινη παγίδα της εργαστηριακής κλίμακας μονάδας πυρόλυσης σταθερής κλίνης. Διακρίνεται η οργανική φάση του βιοελαίου στον πυθμένα και οι ιζώδεις οργανικές επικαθίσεις στα τοιχώματα.

Μετά την ανάδευση/ομοιογενοποίηση, το βιοέλαιο συλλέχθηκε από τη γυάλινη παγίδα ως διάλυμα, στο οποίο πραγματοποιήθηκαν οι αναλύσεις (βλ. Κεφάλαιο 2.5.). Αυτή η μέθοδος συλλογής επέτρεψε τον ακριβή προσδιορισμό του παραγόμενου νερού (βλ. Κεφάλαιο 2.5.4.) και της στοιχειακής σύστασης (περιεχόμενο σε άνθρακα, υδρογόνο και οξυγόνο, βλ. Κεφάλαιο 2.5.5.) του οργανικού κλάσματος του βιοελαίου. Μετά την ολοκλήρωση των αναλύσεων για τον προσδιορισμό του νερού και της στοιχειακής σύστασης, έγινε απομάκρυνση του νερού από το διάλυμα με τη προσθήκη διχλωρομεθανίου, το οποίο διαχώρισε το διάλυμα σε δύο φάσεις. Η μία φάση περιείχε το νερό μαζί με υδατοδιαλυτά συστατικά και η άλλη φάση το διχλωρομεθάνιο και τα οργανικά συστατικά. Κατόπιν έγινε απομάκρυνση της υδατικής φάσης, ενώ το διάλυμα της οργανικής φάσης στο διχλωρομεθάνιο εισήχθη σε σύστημα αέριας χρωματογραφίας – φασματοσκοπίας μάζας (gas chromatography – mass spectroscopy, GC-MS) για τον ποιοτικό προσδιορισμό της χημικής σύστασης (βλ. Κεφάλαιο 2.5.6.). Μία σχηματική αναπαράσταση της μεθόδου συλλογής του βιοελαίου παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.3.



Σχήμα 2.3. Σχηματική αναπαράσταση της μεθόδου συλλογής του βιοελαίου από τη μονάδα πυρόλυσης εργαστηριακής κλίμακας.

Το φίλτρο που είναι τοποθετημένο ανάμεσα στη γυάλινη παγίδα και το σύστημα συλλογής των αερίων ζυγίστηκε επίσης πριν και μετά από κάθε πείραμα και η διαφορά βάρους προστέθηκε στη συνολική μάζα του παραγόμενου βιοελαίου. Το προϊόν που κατακρατήθηκε από το φίλτρο δεν ήταν δυνατόν να αναλυθεί και έγινε παραδοχή ότι έχει ίδια σύσταση με το βιοέλαιο που συλλέχθηκε στη γυάλινη παγίδα (περιεχόμενο σε νερό και στοιχειακή σύσταση). Τυπικά, η ποσότητα του βιοελαίου που ανακτήθηκε στο φίλτρο του υαλοβάμβακα ήταν μικρή, περίπου 3% κ.β. της τροφοδοσίας.

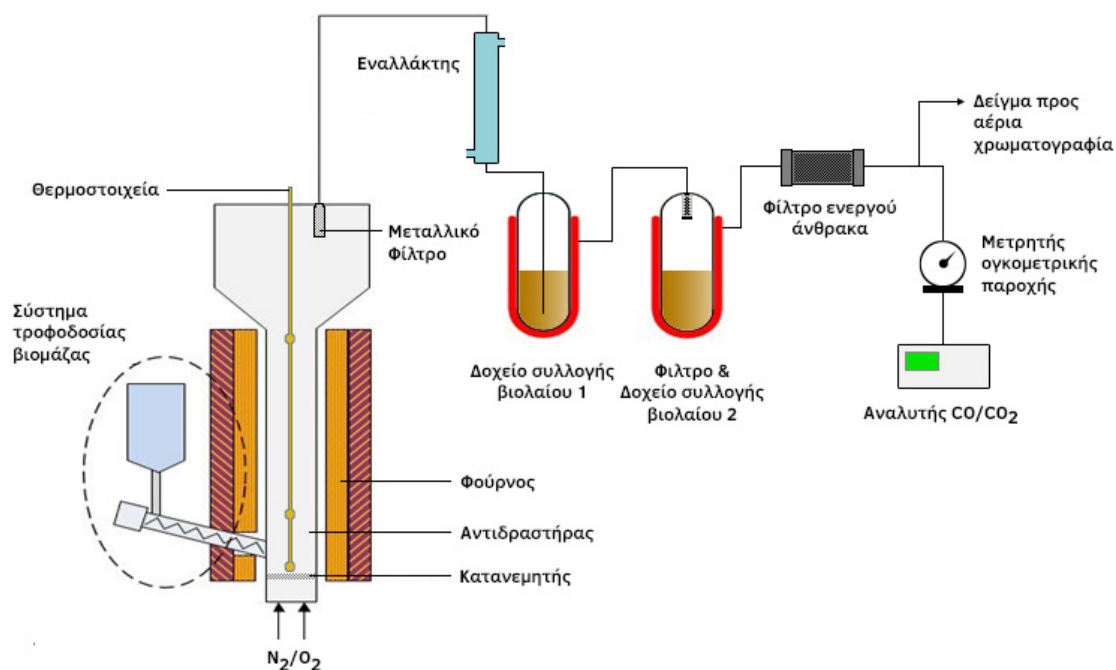
Τα μη συμπυκνώσιμα αέρια συλλέχθηκαν στο σύστημα συλλογής προϊόντων το οποίο αποτελούνταν από ένα δοχείο γεμάτο με υγρό. Καθώς τα αέρια εισέρχονταν στο δοχείο, το υγρό εκτοπίζονταν σε έναν ογκομετρικό κύλινδρο και μετρήθηκε έτσι ο συνολικός όγκος των αερίων προϊόντων. Έγινε παραλαβή ενός δείγματος των αερίων με σακούλα αερίων

δειγμάτων, το οποίο εισήχθη σε αέριο χρωματογράφο για τον προσδιορισμό της σύστασής του (βλ. Κεφάλαιο 2.5.3.).

Τα στερεά προϊόντα της αντίδρασης αποτελούνταν από το στερεό υπόλειμμα της βιομάζας (εξανθράκωμα) και τις ανθρακούχες στερεές επικαθήσεις στην επιφάνεια και τους πόρους του καταλύτη (κωκ). Η συνολική μάζα των στερεών προϊόντων μετρήθηκε με ζύγιση του αντιδραστήρα πριν και μετά την αντίδραση. Επειδή η κλίνη της βιομάζας δεν έρχονταν σε επαφή με τη καταλυτική κλίνη, ήταν δυνατός ο διαχωρισμός του εξανθρακώματος από τον καταλύτη με το κωκ. Έτσι, εξανθράκωμα και χρησιμοποιημένος καταλύτης συλλέχθηκαν ξεχωριστά και πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις για τον προσδιορισμό της στοιχειακής σύστασης του εξανθρακώματος και του ποσοστού άνθρακα που εναποτέθηκε στην επιφάνεια του καταλύτη με το σχηματισμό κωκ.

2.2. Διάταξη πυρόλυσης βιομάζας ημι-πilotικής κλίμακας ρευστοστερεάς κλίνης

2.2.1. Περιγραφή διάταξης



Σχήμα 2.4. Σχηματική αναπαράσταση της ημι-πilotικής μονάδας πυρόλυσης βιομάζας ρευστοστερεάς κλίνης.

Τα πειράματα πυρόλυσης μεσαίας κλίμακας πραγματοποιήθηκαν σε ημι-πilotική μονάδα ρευστοστερεάς κλίνης, δυναμικότητας 300 g/h. Η μονάδα αποτελούνταν από ένα σύστημα τροφοδοσίας βιομάζας, έναν αντιδραστήρα κατασκευασμένο από ανοξείδωτο χάλυβα 316 SS με εσωτερική διάμετρο 3,5 cm και ύψος 61,8 cm, έναν ηλεκτρικό φούρνο μίας ζώνης και

ένα σύστημα συλλογής βιοελαίου που αποτελούνταν από έναν εναλλάκτη θερμότητας, δύο ψυχόμενα δοχεία συλλογής βιοελαίου και ένα ψυχόμενο φίλτρο ενεργού άνθρακα. Μία σχηματική αναπαράσταση της μονάδας παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.4.

2.2.2. Περιγραφή πειραματικής διαδικασίας

Σε ένα τυπικό πείραμα, το σύστημα τροφοδοσίας βιομάζας φορτώνονταν με 100 g βιομάζας, ενώ ο αντιδραστήρας φορτώνονταν με 150 g καταλύτη. Εφόσον ήταν απαραίτητο, μαζί με τον καταλύτη φορτώνονταν και αδρανές υλικό έτσι ώστε η καταλυτική κλίνη να έχει ελάχιστο όγκο 200 ml σε ηρεμία. Ο ελάχιστος όγκος 200 ml ήταν απαραίτητος έτσι ώστε να υπάρχει ομοιόμορφη κατανομή της θερμοκρασίας στο εσωτερικό του αντιδραστήρα. Το αδρανές υλικό ήταν καταλύτης fluid catalytic cracking (FCC) ο οποίος είχε απενεργοποιηθεί με έκθεση σε πολύ υψηλή θερμοκρασία (1250 °C) για 6 ώρες και είχε πολύ μικρή ειδική επιφάνεια (2,6 m²/g). Η καταλυτική κλίνη βρισκόταν σε κατάσταση ρευστοαιώρησης με τη βοήθεια αζώτου που τροφοδοτούνταν από το κάτω μέρος του αντιδραστήρα, μέσω μιας πορώδους πλάκας (distributor) και από το σύστημα τροφοδοσίας βιομάζας. Η συνολική ροή αζώτου που παρέχονταν στο σύστημα ήταν 4,16 l/min.

Ο αντιδραστήρας θερμαινόταν μέχρι την επιθυμητή θερμοκρασία πυρόλυσης με τη βοήθεια ενός ηλεκτρικού φούρνου και η θερμοκρασία ελέγχονταν με τρία θερμοστοιχεία που βρισκόντουσαν σε διαφορετικά σημεία στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 2.4. Το σύστημα τροφοδοσίας βιομάζας βρισκόταν εκτός του φούρνου και ήταν μονωμένο ώστε η θερμοκρασία της βιομάζας να διατηρείται κοντά στη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Με την επίτευξη της επιθυμητής θερμοκρασίας στο εσωτερικό του αντιδραστήρα, ξεκινούσε η εισαγωγή της βιομάζας με τη βοήθεια δύο ατέρμωνων κοχλιών (screw feeders) με ρυθμό 5 g/min. Η βιομάζα κατά την εισαγωγή της στον αντιδραστήρα έρχονταν σε επαφή με τη θερμή καταλυτική κλίνη, πυρολύονταν και οι ατμοί που παράγονταν έρχονταν σε επαφή με τον καταλύτη, με αποτέλεσμα να λαμβάνουν χώρα καταλυτικές αντιδράσεις. Τα προϊόντα της αντίδρασης εξέρχονταν από το επάνω μέρος του αντιδραστήρα, αφού πρώτα περνούσαν από ένα μεταλλικό φίλτρο με μέγεθος πόρων 10 μm, το οποίο βρισκόταν στο εσωτερικό του επάνω μέρους του αντιδραστήρα. Η παρουσία του φίλτρου διασφάλιζε ότι δεν υπήρχε παρασυρμός στερεών σωματιδίων (εξανθράκωμα, καταλύτης ή τέφρα) μαζί με τους ατμούς πυρόλυσης. Οι ατμοί πυρόλυσης οδηγούνταν μέσω μιας θερμαινόμενης (480 °C) γραμμής σε έναν ψυχόμενο (4 °C) εναλλάκτη θερμότητας όπου συμπυκνώνονταν και σχημάτιζαν το βιοέλαιο, το οποίο συλλεγόταν στο πρώτο δοχείο συλλογής στο κάτω μέρος του εναλλάκτη (Σχήμα 2.4., Δοχείο συλλογής βιοελαίου 1). Οι ατμοί που εξέρχονταν από το πρώτο δοχείο εισέρχονταν σε ένα δεύτερο, στην είσοδο του οποίου ήταν προσαρμοσμένο ένα φίλτρο συμπύκνωσης ατμών για την

ανάκτηση του βιοελαίου που δε συμπυκνώνονταν στον εναλλάκτη. Τα δύο δοχεία ψύχονταν εξωτερικά με πάγο (0 °C). Τέλος, οι ατμοί που εξέρχονταν από το φίλτρο, εισέρχονταν σε ένα ψυχόμενο φίλτρο ενεργού άνθρακα το οποίο βοηθούσε στη κατακράτηση των ατμών βιοελαίου που δε συμπυκνώνονταν στα δύο προηγούμενα στάδια. Μετά την έξοδό τους από το σύστημα συλλογής βιοελαίου οι ατμοί εισέρχονταν σε έναν μετρητή ογκομετρικής παροχής διαφράγματος και κατέληγαν σε έναν αναλυτή αερίων που μετρούσε την κατ' όγκο περιεκτικότητά τους σε CO₂ και CO σε πραγματικό χρόνο. Παράλληλα, ένα μικρό μέρος της ροής των ατμών παραλαμβάνονταν με σακούλα αέριων δειγμάτων για ανάλυση με αέρια χρωματογραφία για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητάς τους και σε άλλα αέρια (βλ. Κεφάλαιο 2.5.3.).

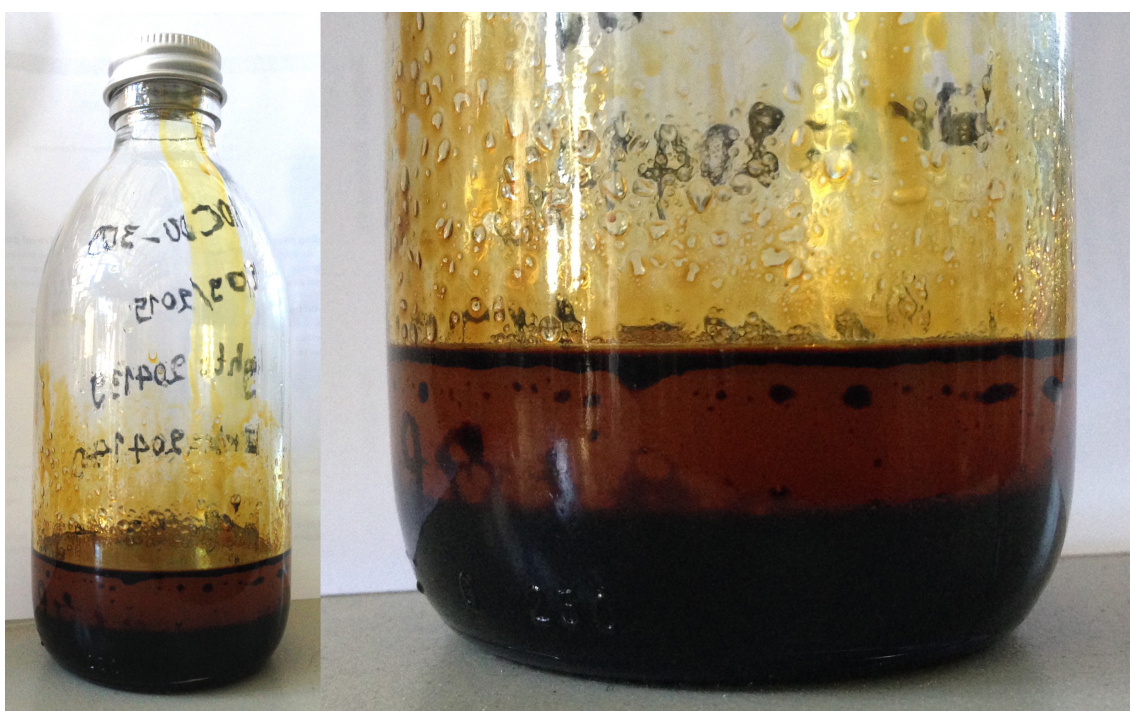
Ένας τυπικός χρόνος παραμονής των ατμών πυρόλυσης στον αντιδραστήρα ήταν περίπου 2,2 s, ενώ η φαινόμενη ταχύτητά τους (superficial velocity) ήταν 18,65 cm/s. Η διάρκεια πυρόλυσης βιομάζας ήταν 20 λεπτά (ρυθμός τροφοδοσίας βιομάζας 5 g/min). Μετά το τέλος της πυρόλυσης ξεκινούσε η διαδικασία της αναγέννησης του καταλύτη, κατά την οποία η θερμοκρασία του αντιδραστήρα αυξανόταν στους 650 °C και ξεκινούσε η εισαγωγή οξειδωτικού μείγματος αέρα (40 κ.ο.% O₂) ώστε να γίνει καύση του υπολείμματος της βιομάζας που παρέμεινε μέσα στον αντιδραστήρα και του κωκ που σχηματίστηκε επάνω στον καταλύτη. Κατά το στάδιο της αναγέννησης, τα δοχεία συλλογής βιοελαίου παρακάμπτονταν και τα προϊόντα της καύσης οδηγούνταν απ'ευθείας στον μετρητή ογκομετρικής παροχής, ώστε να μην υπάρχει επιμόλυνση των δειγμάτων βιοελαίου.

Ο τύπος των παραπάνω πειραμάτων μπορεί να περιγραφεί σαν *in situ* αναβάθμιση ατμών πυρόλυσης με ανάμιξη της βιομάζας και του καταλύτη. Το πλεονέκτημα της ημι-πιλοτικής μονάδας ρευστοστερεάς κλίνης είναι οι γρήγοροι ρυθμοί θέρμανσης που επιτυγχάνονται, η μεγάλη ποσότητα καταλύτη που μπορεί να χρησιμοποιηθεί και η καλύτερη επαφή των προϊόντων της πυρόλυσης με τον καταλύτη, συνθήκες που προσομοιάζουν καλύτερα την ταχεία καταλυτική πυρόλυση βιομάζας. Με τον τρόπο αυτό, τα αποτελέσματα των πειραμάτων ήταν πιο κοντά σε αυτά μιας διεργασίας βιομηχανικής κλίμακας. Επίσης, με αυτή τη διάταξη παράγονται επαρκείς ποσότητες βιοελαίου (περίπου 50 g/πείραμα) και έτσι δεν απαιτούνταν η προσθήκη διαλύτη για τη συλλογή του, όπως συνέβαινε στην εργαστηριακής κλίμακας μονάδα (βλ. Κεφάλαιο 2.1), γεγονός που επέτρεψε τη πραγματοποίηση των αναλύσεων με καλύτερη ακρίβεια.

2.2.3. Συλλογή προϊόντων

Το βιοέλαιο συλλέχθηκε από τα δοχεία συλλογής που περιγράφηκαν στο Κεφάλαιο 2.2.2 και αποτελούνταν και στα δύο δοχεία από δύο φάσεις, μία υδατική και μία οργανική. Το βιοέλαιο από τα δύο δοχεία αναμείχθηκε σε ένα και κατόπιν έγινε βαρυτικά ο διαχωρισμός

του σε οργανική και υδατική φάση. Η οργανική φάση ήταν βαρύτερη, με αποτέλεσμα να καθιζάνει στο κάτω μέρος του δοχείου, ενώ η υδατική ήταν ελαφρύτερη και βρισκόταν στο πάνω μέρος. Στο Σχήμα 2.5. παρουσιάζεται μία φωτογραφία ενός τυπικού καταλυτικού βιοελαίου από την ημι-πιλοτική μονάδα. Μετά από τη ζύγιση κάθε φάσης, προσδιορίστηκε ξεχωριστά το περιεχόμενό τους σε νερό με τιτλοδότηση Karl-Fischer (βλ. Κεφάλαιο 2.5.4.) και η στοιχειακή τους σύσταση (βλ. Κεφάλαιο 2.5.5.). Το βιοέλαιο που κατακρατήθηκε στο φίλτρο ενεργού άνθρακα προσδιορίστηκε με ζύγιση του φίλτρου πριν και μετά από το πείραμα αλλά δεν ήταν δυνατόν να συλλεχθεί για ανάλυση και έγινε η παραδοχή ότι έχει την ίδια σύσταση με την οργανική φάση του βιοελαίου που συλλέχθηκε από τα Δοχεία συλλογής 1 και 2.



Σχήμα 2.5. Τυπικό καταλυτικό βιοέλαιο από την ημι-πιλοτική μονάδα ρευστοστερεάς κλίνης. Διακρίνονται οι δύο φάσεις του βιοελαίου, η υδατική (ανοιχτόχρωμη) και η οργανική (σκουρόχρωμη).

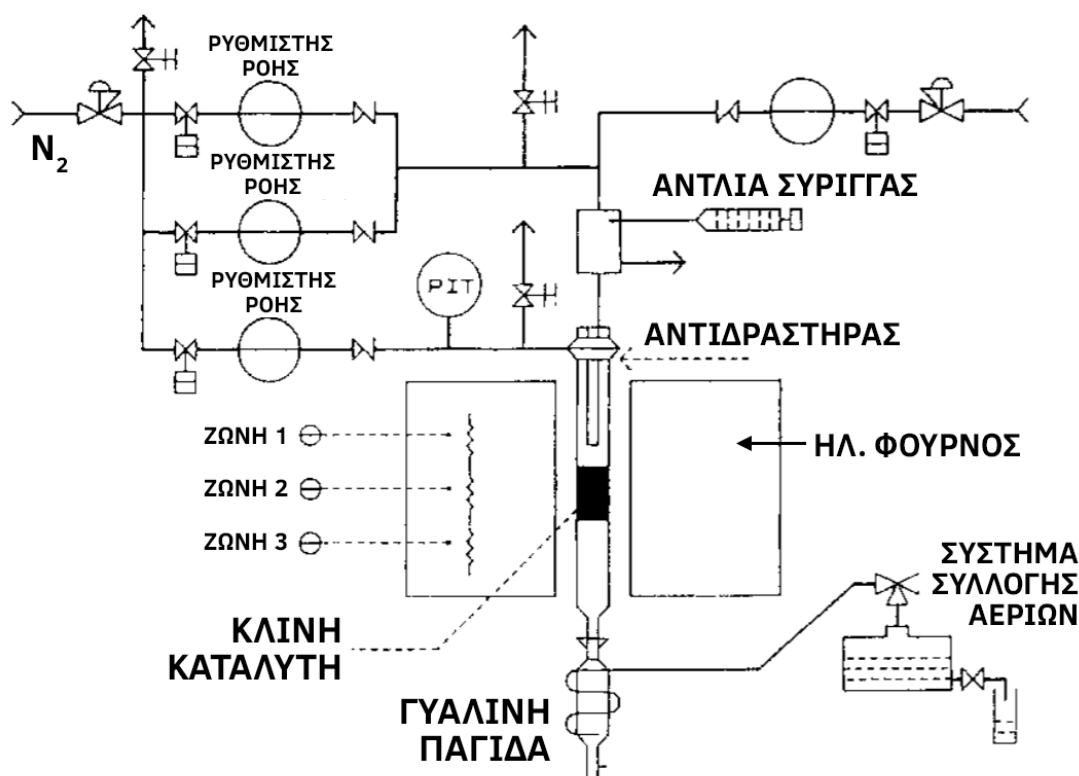
Τα αέρια προϊόντα της αντίδρασης μετρήθηκαν με τη βοήθεια ενός μετρητή ογκομετρικής παροχής ξηρού τύπου, μετά την έξοδο από το φίλτρο ενεργού άνθρακα. Η περιεκτικότητα των αερίων σε CO_2 και CO προσδιορίστηκε σε πραγματικό χρόνο (online) με τη χρήση ενός αναλυτή αερίων, ενώ η περιεκτικότητα σε άλλα αέρια προσδιορίστηκε με αέρια χρωματογραφία (GC, βλ. Κεφάλαιο 2.5.3.).

Τα στερεά προϊόντα της πυρόλυσης, που αποτελούνταν από το εξανθράκωμα και το κωκ, παρέμειναν μέσα στον αντιδραστήρα μετά την αντίδραση και η μάζα τους μετρήθηκε κατά τη διαδικασία της αναγέννησης, μετρώντας τον άνθρακα που παράγονταν με μορφή CO και

CO₂ κατά την καύση τους. Έγινε η παραδοχή ότι τα στερεά προϊόντα αποτελούνταν κατά 90% κ.β. από άνθρακα.

2.3. Διάταξη πυρόλυσης υγρών τροφοδοσιών εργαστηριακής κλίμακας σταθερής κλίνης

Για τη πυρόλυση ορισμένων υγρών τροφοδοσιών μου μελετήθηκαν στο Κεφάλαιο 5 χρησιμοποιήθηκε εργαστηριακή μονάδα μικρής κλίμακας ελέγχου μικροενεργότητας (Micro Activity Test – MAT Unit) εφοδιασμένη με πυρέξ αντιδραστήρα σταθερής κλίνης, η θέρμανση του οποίου γινόταν με ηλεκτρικό φούρνο τριών ζωνών. Μία σχηματική αναπαράσταση της μονάδας παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.6. Η εισαγωγή της υγρής τροφοδοσίας στον αντιδραστήρα γινόταν με χρήση ελεγχόμενης αντλίας-σύριγγας (syringe pump).



Σχήμα 2.6. Σχηματική αναπαράσταση της εργαστηριακής μονάδας μικρής κλίμακας ελέγχου μικροενεργότητας που χρησιμοποιήθηκε για την πυρόλυση υγρών τροφοδοσιών.

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία πυρόλυσης 500 °C και οι ατμοί πυρόλυσης εξέρχονταν από το κάτω μέρος του αντιδραστήρα και συμπυκνώνονταν στους 0 °C μέσα σε μία γυάλινη παγίδα. Τα μη συμπυκνώσιμα αέρια οδηγούνταν σε σύστημα συλλογής αερίων, από όπου παραλαμβάνονταν με σύριγγα για να γίνει εισαγωγή τους σε χρωματογράφο αερίων και να προσδιοριστεί η σύστασή τους (βλ. Κεφάλαιο 2.5.3). Το υγρό

προϊόν που συλλέχθηκε αναλύθηκε με τιτλοδότηση Karl-Fischer για τον προσδιορισμό του περιεχομένου του σε νερό (βλ. Κεφάλαιο 2.5.4), με στοιχειακό αναλυτή για τον προσδιορισμό της στοιχειακής του σύστασης (βλ. Κεφάλαιο 2.5.5) και με αέρια χρωματογραφία-φασματοσκοπία μάζας για τον ποιοτικό προσδιορισμό της χημικής του σύστασης (βλ. Κεφάλαιο 2.5.6).

2.4. Διάταξη υδροθερμικής κατεργασίας καταλυτικών υλικών

Η υδροθερμική κατεργασία δειγμάτων καταλύτη πραγματοποιήθηκε σε μία μονάδα κατεργασίας με ατμό αποτελούμενη από έναν αντιδραστήρα ρευστοστερεάς κλίνης από χαλαζία που μπορούσε να δεχθεί 150 g καταλύτη, καθώς και από τα κατάλληλα συστήματα που απαιτούνταν για την τροφοδότηση ατμού και αζώτου. Για τη θέρμανση του αντιδραστήρα μέχρι την επιθυμητή θερμοκρασία των 788 ή 815 °C χρησιμοποιήθηκε ένας ηλεκτρικός φούρνος τριών ζωνών. Η διάρκεια της υδροθερμικής κατεργασίας ήταν 12 ώρες και πραγματοποιήθηκε σε περιβάλλον 100% ατμού.

2.5. Μέθοδοι χαρακτηρισμού

2.5.1. Προσδιορισμός υγρασίας

Για τον προσδιορισμό της υγρασίας των στερεών δειγμάτων, ένα δείγμα περίπου 2 g ζυγίστηκε σε ζυγό με ακρίβεια 0,0001 g και τοποθετήθηκε σε κλίβανο, όπου εκτέθηκε σε θερμοκρασία 105 °C για 4 ώρες. Κατόπιν, το δείγμα απομακρύνθηκε από τον κλίβανο και τοποθετήθηκε μέσα σε ξηραντήρα μέχρι να επανέλθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Έπειτα το δείγμα ξαναζυγίστηκε και η υγρασία του υπολογίστηκε σύμφωνα με την Εξίσωση 2.1.

$$\text{Υγρασία}\% = \frac{(\text{Αρχικό βάρος δείγματος}) - (\text{Τελικό βάρος δείγματος})}{(\text{Αρχικό βάρος δείγματος})} \times 100\% \quad (2.1)$$

2.5.2. Προσδιορισμός τέφρας

Για τον προσδιορισμό της τέφρας των στερεών δειγμάτων, ένα δείγμα περίπου 2 g ζυγίστηκε σε ζυγό με ακρίβεια 0,0001 g και τοποθετήθηκε σε κλίβανο όπου εκτέθηκε σε θερμοκρασία 600 °C για 16 ώρες. Κατόπιν, το δείγμα απομακρύνθηκε από τον κλίβανο και τοποθετήθηκε μέσα σε ξηραντήρα μέχρι να επανέλθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Έπειτα το δείγμα ξαναζυγίστηκε και το περιεχόμενο σε τέφρα υπολογίστηκε σύμφωνα με την Εξίσωση 2.2.

$$Tέφρα\% = \frac{(Tελικό\ βάρος\ δείγματος)}{(Αρχικό\ βάρος\ δείγματος)} \times 100\% \quad (2.2)$$

2.5.3. Ανάλυση αέριων προϊόντων πυρόλυσης

Τα αέρια προϊόντα από τη πυρόλυση της βιομάζας αναλύθηκαν με αέρια χρωματογραφία σε χρωματογράφο HP 5890 Series II, εξοπλισμένο με τέσσερις στήλες (προστήλη: OV-101, στήλες: Porapak N, Molecular Sieve 5A και Rt-Qplot 30 m με 0,53 mm εσωτερική διάμετρο), έναν ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (thermal conductivity detector, TCD) και έναν ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (flame ionization detector, FID).

Τα αέρια προϊόντα της πυρόλυσης αποτελούνταν από CO₂, CO, H₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, C₃H₈ και άλλους ελαφρούς υδρογονάνθρακες μέχρι έξι άτομα άνθρακα. Για τη περίπτωση μόνο των πειραμάτων από την μονάδα ημι-πιλοτικής κλίμακας ρευστοστερεάς κλίνης, τα CO₂ και CO δεν μετρήθηκαν με το χρωματογράφο αλλά με αναλυτή αερίων CO₂/CO SERVOPRO 4200 της Servomex.

2.5.4. Προσδιορισμός περιεχομένου σε νερό των υγρών δειγμάτων

Το περιεχόμενο των υγρών δειγμάτων σε νερό προσδιορίστηκε με τιτλοδότηση Karl-Fischer, σε τιτλοδότη 795 KF Titrimo της Metrohm, σύμφωνα με το πρότυπο ASTM E203-08 [148].

2.5.5. Προσδιορισμός στοιχειακής σύστασης

Η σύσταση των δειγμάτων σε άνθρακα και υδρογόνο προσδιορίστηκε με ανάλυση σε στοιχειακό αναλυτή CHN-800 της Leco Corporation, σύμφωνα με το πρότυπο ASTM D5291 [149]. Το περιεχόμενο σε οξυγόνο προσδιορίστηκε από τη διαφορά, σύμφωνα με την Εξίσωση 2.3. Ειδικά για τα δείγματα βιομάζας, το περιεχόμενο σε οξυγόνο προσδιορίστηκε από την Εξίσωση 2.4.

$$Οξυγόνο\% = 100\% - Άνθρακας\% - Υδρογόνο\% \quad (2.3)$$

$$Οξυγόνο\% = 100\% - Άνθρακας\% - Υδρογόνο\% - Τέφρα\% \quad (2.4)$$

2.5.6. Προσδιορισμός χημικής σύστασης βιοελαίου

Η χημική σύσταση του βιοελαίου προσδιορίστηκε με ανάλυση σε σύστημα αέριας χρωματογραφίας – φασματοσκοπίας μάζας (gas chromatography – mass spectrometry, GC-MS) Agilent 7890A/5975C με ενέργεια ηλεκτρονίων 70 eV, εκπομπή 300 V, ροή ηλίου 0,7 cm³/min και στήλη HP-5MS 30 m με 0,25 mm εσωτερική διάμετρο. Για την ταυτοποίηση

των ενώσεων, τα φάσματα συγκρίθηκαν με φάσματα της βιβλιοθήκης NIST 05, ενώ για την κατηγοριοποίησή τους σε ομάδες δημιουργήθηκε ειδικό λογισμικό και βιβλιοθήκη.

2.5.7. Θερμοβαρυτική ανάλυση

Η θερμοβαρυτική ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε θερμοζυγό SDT2960 της TA Instruments. Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν με μικρή μάζα δείγματος 10 mg, ώστε να περιοριστούν όσο είναι δυνατόν τα φαινόμενα υστέρησης μεταφοράς θερμότητας από το θερμοζυγό στο δείγμα. Χρησιμοποιήθηκε γραμμικός ρυθμός θέρμανσης της τάξεως των 10 °C/min, από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος μέχρι τους 840 °C. Η θερμοβαρυτική ανάλυση πραγματοποιήθηκε σε ατμόσφαιρα αζώτου, υπό σταθερή ροή αζώτου 100 cm³/min.

2.5.8. Προσδιορισμός πορώδων χαρακτηριστικών καταλυτικών υλικών

Τα πορώδη χαρακτηριστικά των καταλυτικών υλικών προσδιορίστηκαν με μετρήσεις ρόφησης-εκρόφησης αζώτου στους -196 °C σε ποροσίμετρο Autosorb-1MP της Quantachrome. Πριν από την ανάλυση, πραγματοποιήθηκε εκρόφηση των δειγμάτων καταλύτη στους 350 °C, υπό κενό 5×10^{-9} Torr. Η ειδική επιφάνεια των καταλυτικών υλικών προσδιορίστηκε με τη μέθοδο Brunauer – Emmett – Teller (BET) [150], ενώ ο όγκος των πόρων και η κατανομή των μεσοπόρων προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο Barrett – Joyner – Halenda (BJH) [151].

2.5.9. Προσδιορισμός κρυσταλλικών ιδιοτήτων καταλυτικών υλικών

Οι κρυσταλλικές ιδιότητες των καταλυτικών υλικών προσδιορίστηκαν με περίθλαση ακτίνων X (X-ray diffraction, XRD), χρησιμοποιώντας περιθλασίμετρο Siemens D-5000 με ακτινοβολία CuK α_1 (0,15405 nm) και λειτουργία σε 40 kV και 30 mA. Οι ανακλάσεις μετρήθηκαν στο εύρος μεταξύ 5 – 75° 2 θ , με βήμα 0,02° και χρόνο 2 sec ανά βήμα. Το μέσο μέγεθος κρυστάλλου προσδιορίστηκε εφαρμόζοντας την Εξίσωση 2.5 (εξίσωση Scherrer).

$$L = K \times \frac{\lambda}{B \times \cos(\theta)} \quad (2.5)$$

όπου:

- L είναι το μέσο μέγεθος κρυστάλλου σε nm (κατά προσέγγιση).
- λ είναι το μήκος κύματος των ακτίνων X.
- θ είναι η γωνία μεταξύ της εισερχόμενης δέσμης ακτίνων X και της καθέτου στο επίπεδο ανάκλασης.
- K είναι μία σταθερά (0,89).

- Β είναι το πλάτος της κορυφής περίθλασης στο ήμισυ του ύψους της.

2.5.10. Προσδιορισμός οξύτητας καταλυτικών υλικών

Για τον προσδιορισμό των όξινων θέσεων κατά Brønsted (κορυφή στα 1545 cm^{-1} που αποδίδεται σε ιόντα πυριδίνης) και κατά Lewis (κορυφή στα 1450 cm^{-1} που αποδίδεται σε πυριδίνη που έχει ροφηθεί σε Lewis όξινες θέσεις) πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις φασματοσκοπίας υπερύθρου με χρήση μετασχηματισμού Fourier (Fourier-transform infrared spectroscopy, FTIR), σε συνδυασμό με in situ προσρόφηση πυριδίνης. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε φασματόμετρο Nicolet 5700 FTIR με ανάλυση 4 cm^{-1} και χρήση του λογισμικού OMNIC. Η επεξεργασία των αποτελεσμάτων έγινε με το λογισμικό GRAMS και ο ποσοτικός προσδιορισμός των όξινων θέσεων έγινε με υιοθέτηση των συντελεστών μοριακής απορρόφησης που προτάθηκαν από τον Emeis [152].

Ειδικά για την περίπτωση των MgO , οι όξινες ιδιότητες προσδιορίστηκαν με μετρήσεις θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης αμμωνίας (temperature programmed desorption of ammonia, NH_3 -TPD). Σε μία τυπική μέτρηση, $0,1\text{ g}$ καταλύτη φορτώθηκαν σε έναν αντιδραστήρα σταθερής κλίνης και προθερμάνθηκαν στους $500\text{ }^\circ\text{C}$ σε ατμόσφαιρα He για 1 ώρα. Ακολούθησε ψύξη στους $100\text{ }^\circ\text{C}$ και κατεργασία με ροή $5\%\text{ NH}_3/\text{He}$ για 1 ώρα. Έπειτα έγινε έκπλυση με καθαρό He στους $100\text{ }^\circ\text{C}$ για 12 ώρες προκειμένου να απομακρυνθεί η φυσιοροφημένη αμμωνία και μετά έγινε η εκρόφηση από τους 100 μέχρι τους $800\text{ }^\circ\text{C}$ με ρυθμό θέρμανσης $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ και ροή He $30\text{ cm}^3/\text{min}$. Η σύσταση του αερίου που εξέρχονταν από τον αντιδραστήρα παρακολουθούνταν σε πραγματικό χρόνο (online) με τετράπολο φασματόμετρο μάζας Omnistar της Balzers. Οι λόγοι μάζας/φορτίου (m/z) που καταγράφηκαν ήταν οι εξής: $\text{NH}_3 = 17, 16, 15$, $\text{H}_2\text{O} = 18$, $\text{N}_2 = 28$, $\text{NO} = 30$, $\text{N}_2\text{O} = 44$. Η ποσοτική ανάλυση της αμμωνίας βασίστηκε σε λόγο $m/z = 15$.

2.5.11. Προσδιορισμός βασικότητας καταλυτικών υλικών

Οι βασικές ιδιότητες των καταλυτικών υλικών προσδιορίστηκαν με μετρήσεις θερμοπρογραμματιζόμενης εκρόφησης διοξειδίου του άνθρακα (temperature programmed desorption of CO_2 , TPD- CO_2). Σε μία τυπική μέτρηση, $0,2\text{ g}$ καταλύτη φορτώθηκαν σε έναν αντιδραστήρα σταθερής κλίνης και προθερμάνθηκαν στους $600\text{ }^\circ\text{C}$ σε ατμόσφαιρα He για 1 ώρα. Ακολούθησε ψύξη στους $80\text{ }^\circ\text{C}$ και κατεργασία με ροή $40\%\text{ CO}_2/\text{He}$ για 1 ώρα. Έπειτα έγινε έκπλυση με καθαρό He στους $80\text{ }^\circ\text{C}$ για 3 ώρες προκειμένου να απομακρυνθεί το φυσιοροφημένο CO_2 και μετά έγινε η μέτρηση από τους 80 μέχρι τους $600\text{ }^\circ\text{C}$ με ρυθμό θέρμανσης $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ και ροή He $50\text{ cm}^3/\text{min}$. Η σύσταση του αερίου που εξέρχονταν από τον αντιδραστήρα παρακολουθούνταν σε πραγματικό χρόνο με τετράπολο φασματόμετρο μάζας Omnistar της Balzers. Οι λόγοι m/z που καταγράφηκαν ήταν οι εξής:

CO₂=44, 45, 28, H₂O=18, N₂=28, O₂=32, 16. Η ποσοτική ανάλυση του CO₂ βασίστηκε σε λόγο m/z = 44.

2.5.12. Προσδιορισμός περιεχομένου σε ανόργανα συστατικά (ICP, XRF)

Ο προσδιορισμός του περιεχομένου δειγμάτων σε ανόργανα συστατικά πραγματοποιήθηκε με φασματομετρία ατομικής εκπομπής με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (inductive coupled plasma atomic emission spectroscopy, ICP-AES) χρησιμοποιώντας ένα φασματόμετρο 4300 DV PerkinElmer Optima.

Ο προσδιορισμός του περιεχομένου δειγμάτων σε οξειδία μετάλλων πραγματοποιήθηκε με φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων X (X-ray fluorescence, XRF) σε φασματόμετρο X-Lab 2000 της Spectro.

2.5.13. Ανάλυση μορφολογίας καταλυτικών υλικών

Για τη μελέτη της μορφολογίας των καταλυτικών υλικών χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (scanning electron microscopy, SEM) με μικροσκόπιο JEOL 6300, ενώ για τη μελέτη της μορφολογίας και της υφής σε νανοκλίμακα χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης υψηλής ευκρίνειας (high resolution transmission electron microscopy, HR-TEM) με μικροσκόπιο JEOL 2011 HRTEM.

Με τη συνδυασμένη χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης και ενός φασματόμετρου ενεργειακής διασποράς ακτίνων X (Energy Dispersive Spectrometer, EDS), ήταν δυνατή η παρατήρηση της στοιχειακής σύστασης των δειγμάτων που εξετάζονταν κάτω από το μικροσκόπιο.

Για ορισμένα δείγματα καταλύτη (βλ. Κεφάλαιο 6) πραγματοποιήθηκαν εγκάρσιες τομές ορισμένων σωματιδίων τους με σκοπό να παρατηρηθεί το εσωτερικό τους με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Για τη δημιουργία και την εξέταση των εγκάρσιων τομών, μία μικρή ποσότητα καταλύτη ενσωματώθηκε σε μία εποξική ρητίνη, η οποία διατηρήθηκε αρχικά στους 60 °C υπό κενό για να αποτραπεί ο σχηματισμός φυσαλίδων και έπειτα ακολούθησε σκλήρυνση για 24 ώρες. Η ρητίνη έπειτα τρίφτηκε για να αποκαλυφθεί το εσωτερικό των ενσωματωμένων σωματιδίων με χαρτί ανθρακικού πυριτίου 1000 grid και αδαμαντόπαστα. Ακολούθησε καθαρισμός σε λουτρό με υπέρηχους και έπειτα η ρητίνη επικαλύφθηκε με ένα λεπτό φιλμ άνθρακα ώστε να γίνει αγωγιμή.

2.6. Τροφοδοσία

Η βιομάζα που χρησιμοποιήθηκε ως τροφοδοσία για τα περισσότερα πειράματα σε αυτή τη διατριβή ήταν ένα εμπορικά διαθέσιμο πριονίδι από ξύλο οξιάς, αγορασμένο από την JRS

(εμπορικό όνομα Lignocel HBS 150-500). Η κοκκομετρία της τροφοδοσίας ήταν μεταξύ 150 και 500 μm . Η σύσταση της τροφοδοσίας παρουσιάζεται στον Πίνακα 2.1.

Πίνακας 2.1. Σύσταση της βιομάζας που χρησιμοποιήθηκε σαν τροφοδοσία για τα πειράματα πυρόλυσης αυτής της διατριβής.

Lignocel HBS 150-500	
Άνθρακας (% κ.β. επί ξηρού)	45,98
Υδρογόνο (% κ.β. επί ξηρού)	6,39
Οξυγόνο (% κ.β. επί ξηρού)	46,59
Άζωτο (% κ.β. επί ξηρού)	0,38
Τέφρα (% κ.β. επί ξηρού)	0,66
Υγρασία (% κ.β., πριν τη ξήρανση)	7,63
K (ppm)	50
Na (ppm)	1014
Mg (ppm)	376
Ca (ppm)	1519
Al (ppm)	24
Fe (ppm)	87
Cu (ppm)	1
P (ppm)	45

Ο λόγος που προτιμήθηκε εμπορική τροφοδοσία για τα πειράματα αυτής της διατριβής είναι η άμεση διαθεσιμότητά της και η ομοιομορφία των ιδιοτήτων ανάμεσα σε διαφορετικές παρτίδες, καθώς πρόκειται για εμπορικό προϊόν με συγκεκριμένα χαρακτηριστικά. Η τροφοδοσία χρησιμοποιήθηκε ξηρή, μετά από ξήρανση στους 105 °C για τουλάχιστον 4 ώρες και διατήρηση σε κλειστά δοχεία τοποθετημένα μέσα σε ξηραντήρα. Επομένως, τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται αναφέρονται πάντα σε ξηρή τροφοδοσία.

Κεφάλαιο 3. Παρασκευή και αξιολόγηση καταλυτικών υλικών για τη καταλυτική πυρόλυση βιομάζας

Στο κεφάλαιο αυτό εξετάστηκαν διάφοροι καταλύτες για τη διεργασία της καταλυτικής πυρόλυσης βιομάζας. Χρησιμοποιήθηκαν καταλύτες που ήταν διαθέσιμοι στο εμπόριο αλλά επίσης, παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν νέα καταλυτικά υλικά. Οι καταλύτες αξιολογήθηκαν ως προς την ικανότητά τους να απομακρύνουν αποτελεσματικά το οξυγόνο από τους ατμούς πυρόλυσης με όσο το δυνατόν μεγαλύτερη απόδοση σε υγρό οργανικό βιοέλαιο. Αξιολογήθηκαν επίσης και ως προς την ικανότητά τους να μετατρέπουν τα ανεπιθύμητα οξυγονούχα συστατικά σε επιθυμητά οξυγονούχα ή υδρογονάνθρακες.

Στη βιβλιογραφία υπάρχουν πάρα πολλές μελέτες αξιολόγησης καταλυτών για τη καταλυτική πυρόλυση βιομάζας. Πολλές έχουν πραγματοποιηθεί σε μικρής κλίμακας αναλυτικό εξοπλισμό που συνήθως αποτελείται από έναν πολύ μικρό αντιδραστήρα πυρόλυσης συνδεδεμένο με κάποιο αναλυτικό όργανο, όπως σύστημα αέριας χρωματογραφίας/φασματοσκοπίας μάζας (Py-GC/MS), φασματοσκοπίας μάζας μοριακής δέσμης (molecular beam mass spectroscopy, Py-MBMS), φασματοσκοπίας υπερύθρου με χρήση μετασχηματισμού Fourier (Fourier transformed infrared spectroscopy, FTIR) κ.α. [60,62,65,71,72,79,80,106,111,114,120,130,153-165]. Το πλεονέκτημα αυτών των πειραματικών διατάξεων είναι η ταχύτητά τους, η απαίτηση πολύ μικρών ποσοτήτων καταλύτη και βιομάζας και η άμεση ανάλυση των ατμών πυρόλυσης, καθώς εισέρχονται απ' ευθείας στην αναλυτική συσκευή όσο βρίσκονται στην αέρια φάση, χωρίς να απαιτείται πρώτα η συμπύκνωση και η συλλογή τους. Έχουν όμως το πολύ σημαντικό μειονέκτημα ότι δεν επιτρέπουν τη συλλογή των προϊόντων της πυρόλυσης. Κατά συνέπεια δε μπορούν να γίνουν ισοζύγια μάζας, δε μπορεί να εκτιμηθεί αξιόπιστα η απόδοσή των προϊόντων και δε μπορούν να πραγματοποιηθούν επιπρόσθετες αναλύσεις (π.χ. για τον προσδιορισμό της στοιχειακής σύστασης ή του περιεχομένου σε νερό). Επιπλέον, λόγω του ότι καμία αναλυτική μέθοδος δε μπορεί να προσδιορίσει πλήρως τις ενώσεις που εκλύονται κατά την πυρόλυση της βιομάζας, η εικόνα για τη χημική σύσταση του βιοελαίου που δίνεται είναι ελλιπής.

Επίσης, σε αρκετές μελέτες της βιβλιογραφίας, η αξιολόγηση των καταλυτών έχει πραγματοποιηθεί σε εργαστηριακής κλίμακας αντιδραστήρες, συνήθως σταθερής κλίνης [23,48,59,63,76,78,83,107-110,113,117,121,163,166-177]. Οι αντιδραστήρες εργαστηριακής κλίμακας διατηρούν το πλεονέκτημα της ταχύτητας και της απαίτησης μικρών ποσοτήτων καταλύτη/βιομάζας και επιπλέον έχουν το πλεονέκτημα ότι επιτρέπουν

τη συλλογή των προϊόντων της πυρόλυσης και επομένως επιτρέπουν τον υπολογισμό αξιόπιστων ισοζυγίων μάζας και τη πραγματοποίηση διαφόρων αναλύσεων στα προϊόντα που συλλέγονται. Το σημαντικότερο μειονέκτημα των αντιδραστήρων εργαστηριακής κλίμακας είναι η μικρή ποσότητα των προϊόντων που συλλέγονται. Αυτό αφενός δεν επιτρέπει τη πραγματοποίηση πολλών αναλύσεων και αφετέρου δημιουργεί δυσκολίες στη συλλογή του βιοελαίου το οποίο είναι πολυφασικό υγρό. Σαν συνέπεια, υπάρχει δυσκολία στον ακριβή προσδιορισμό του οργανικού κλάσματος του βιοελαίου, του περιεχομένου του σε νερό και της στοιχειακής του σύστασης.

Σπανιότερα, συναντώνται στη βιβλιογραφία μελέτες αξιολόγησης καταλυτών για τη πυρόλυση της βιομάζας οι οποίες έχουν πραγματοποιηθεί σε μεσαίας ή πιλοτικής κλίμακας αντιδραστήρες ρευστοστερεάς κλίνης [47,51,58,67,77,101,178-183]. Στους αντιδραστήρες αυτούς επιτυγχάνονται υψηλοί ρυθμοί μεταφοράς θερμότητας και οι συνθήκες πυρόλυσης προσομοιάζουν καλύτερα αυτές των αντιδραστήρων εμπορικής κλίμακας. Επιπλέον, επεξεργάζονται μεγάλες ποσότητες βιομάζας, παράγεται μεγάλη ποσότητα προϊόντων και είναι έτσι δυνατόν να πραγματοποιηθούν περισσότερες αναλύσεις με μεγάλη ακρίβεια (προσδιορισμός περιεχομένου σε νερό, στοιχειακής σύστασης, θερμογόνου δύναμης, ιξώδους κλπ.). Τα μειονεκτήματα αυτών των διατάξεων είναι ότι το κάθε πείραμα είναι χρονοβόρο και το σημαντικότερο, ότι απαιτούν μεγάλες ποσότητες κατάλληλα διαμορφωμένων καταλυτών, της τάξεως των μερικών εκατοντάδων γραμμαρίων ή κιλών. Συνεπώς, τέτοιου είδους διατάξεις δε θεωρούνται κατάλληλες για την αξιολόγηση νέων καταλυτών οι οποίοι μπορούν να παραχθούν σε μικρές μόνο ποσότητες, της τάξεως των μερικών γραμμαρίων.

Στη παρούσα μελέτη, για την αξιολόγηση των καταλυτικών υλικών χρησιμοποιήθηκε αντιδραστήρας πυρόλυσης βιομάζας σταθερής κλίνης, εργαστηριακής κλίμακας (βλ. Κεφάλαιο 2.1). Προκειμένου να ξεπεραστούν τα προβλήματα συλλογής του πολυφασικού βιοελαίου, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, αναπτύχθηκε πειραματική διαδικασία κατά την οποία το βιοέλαιο δε συλλεγόταν αυτούσιο αλλά ομογενοποιούνταν πρώτα πλήρως με προσθήκη συγκεκριμένης ποσότητας διαλύτη και έπειτα συλλεγόταν ως διάλυμα στο οποίο πραγματοποιούνταν οι αναλύσεις (βλ. Κεφάλαιο 2.1.3 για περισσότερες λεπτομέρειες). Καθώς η ποσότητα και η σύσταση του διαλύτη ήταν γνωστή, ήταν δυνατή η αναγωγή των αποτελεσμάτων των αναλύσεων στο βιοέλαιο. Με αυτό τον τρόπο ήταν δυνατός ο προσδιορισμός κρίσιμων παραμέτρων που καθορίζουν την αποτελεσματικότητα των καταλυτών στη διεργασία, δηλαδή της απόδοσης σε οργανικό κλάσμα με τον εκάστοτε καταλύτη και του περιεχομένου του οργανικού κλάσματος σε οξυγόνο, το οποίο προσδιορίζει τη ποιότητα του βιοελαίου που παράγεται.

Στο πρώτο στάδιο (Κεφάλαιο 3.1), πραγματοποιήθηκε αξιολόγηση διαφόρων εμπορικά διαθέσιμων καταλυτών με σκοπό να εντοπιστούν καταλυτικά υλικά τα οποία είναι ήδη εμπορικά διαθέσιμα και είναι ελκυστικά για τη διεργασία της καταλυτικής πυρόλυσης βιομάζας. Στο δεύτερο στάδιο (Κεφάλαιο 3.2), πραγματοποιήθηκε αξιολόγηση νέων μεσοπορωδών μορντενιτών. Οι αρχικοί μορντενίτες, οι οποίοι ήταν εμπορικά διαθέσιμοι όξινοι μικροπορώδεις ζεόλιθοι, τροποποιήθηκαν με αλκαλική επεξεργασία ώστε να δημιουργηθούν μεσοπόροι στη δομή τους, σε μια προσπάθεια να δημιουργηθούν καταλύτες οι οποίοι θα μπορούν να διαχειρίζονται καλύτερα τα μεγάλα μόρια των ατμών πυρόλυσης βιομάζας από τους συμβατικούς μικροπορώδεις ζεόλιθους. Στο τρίτο στάδιο (Κεφάλαιο 3.3), μελετήθηκαν εμπορικοί καταλύτες ZSM-5 τροποποιημένοι με μέταλλα μετάπτωσης (Ni και Co). Η τροποποίηση είχε στόχο να ενισχύσει της αντιδράσεις μεταφοράς υδρογόνου και να βελτιώσει την εκλεκτικότητα του ZSM-5 σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες, καθώς και την ικανότητά του να απομακρύνει αποτελεσματικά οξυγόνο από τους ατμούς πυρόλυσης. Τέλος, στο τέταρτο στάδιο (Κεφάλαιο 3.4) μελετήθηκαν ως καταλύτες οξειδία του μαγνησίου (MgO) φυσικής προέλευσης, τα οποία παρασκευάστηκαν από την Ελληνικοί Λευκόλιθοι ABEE από Ελληνικής προέλευσης ορυκτό μαγνησίτη με ελάχιστη μόνο επεξεργασία. Το πλεονέκτημα των υλικών αυτών είναι το πολύ χαμηλό κόστος σε σχέση με τους συνθετικούς καταλύτες.

3.1. Αξιολόγηση Εμπορικών Καταλυτών

Στο πρώτο στάδιο της παρασκευής και αξιολόγησης καταλυτικών υλικών για τη καταλυτική πυρόλυση βιομάζας μελετήθηκαν διάφοροι εμπορικοί μικροπορώδεις και μεσοπορώδεις καταλύτες σε αντιδραστήρα εργαστηριακής κλίμακας σταθερής κλίνης (βλ. Κεφάλαιο 2.1), με σκοπό να εντοπιστούν συστηματικές επιδράσεις στην απόδοση των προϊόντων πυρόλυσης και την ποιότητα του παραγόμενου βιοελαίου και να δημιουργηθεί μια βάση αναφοράς για τη παρασκευή νέων καταλυτικών υλικών. Με χρήση της πειραματικής διαδικασίας που αναπτύχθηκε στα πλαίσια αυτής της διατριβής (βλ. Κεφάλαιο 2.1.3), οι καταλύτες αξιολογήθηκαν ως προς την ικανότητά τους να παράγουν βιοέλαιο με χαμηλό περιεχόμενο σε οξυγόνο, χωρίς να προκαλούν μεγάλη μείωση της απόδοσης σε οργανικό βιοέλαιο. Μελετήθηκαν επίσης και ως προς την ικανότητά τους να μετατρέπουν τα ανεπιθύμητα οξυγονούχα συστατικά που παράγονται από τη θερμική διάσπαση της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας σε επιθυμητά προϊόντα. Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία 500 °C με 1,5 g βιομάζα και 0,7 g καταλύτη.

3.1.1. Χαρακτηρισμός υλικών

3.1.1.1. Τροφοδοσία

Η βιομάζα που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα πυρόλυσης αυτού του κεφαλαίου ήταν πριονίδι ξύλου οξιάς, το οποίο έχει περιγραφεί στο Κεφάλαιο 2.6. Η τροφοδοσία χρησιμοποιήθηκε ξηρή, μετά από ξήρανση στους 105 °C για τουλάχιστον 4 ώρες και διατήρηση σε κλειστά δοχεία τοποθετημένα μέσα σε ξηραντήρα. Επομένως, τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται αναφέρονται πάντα σε ξηρή τροφοδοσία.

3.1.1.2. Ιδιότητες καταλυτικών υλικών

Μελετήθηκαν συνολικά 15 καταλυτικά υλικά, τα οποία ήταν όλα εμπορικά διαθέσιμα. Τα υλικά αυτά ήταν ένας καταλύτης FCC, τρεις καταλύτες βασισμένοι στο ζεόλιθο ZSM-5 με διαφορετική ειδική επιφάνεια, δύο οξειδία του μαγνησίου (MgO) με διαφορετικές ειδικές επιφάνειες, ένα μονοξείδιο του νικελίου (NiO), τέσσερα οξειδία του αργιλίου (αλουμίνες) με διαφορετική ειδική επιφάνεια, ένα μεικτό οξείδιο πυριτίου-αργιλίου (Silica alumina), ένα οξείδιο του ζirkονίου (Ζirkονία), ένα οξείδιο του τιτανίου (Τιτανία) και ένα μεικτό οξείδιο ζirkονίου-τιτανίου (Ζirkονία/Τιτανία). Η ειδική επιφάνεια, το μέσο μέγεθος πόρων, το μικροπορώδες και το μεσοπορώδες των υλικών αυτών παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.1. Ο αριθμός μέσα σε παρένθεση δίπλα από την ονομασία του καταλύτη αναφέρεται στην ειδική επιφάνειά του.

Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 3.1, τέσσερα από τα καταλυτικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν ήταν μικροπορώδη, ενώ τα υπόλοιπα 11 ήταν μεσοπορώδη. Επίσης, η πλειοψηφία των υλικών ήταν καταλύτες με όξινες ιδιότητες (FCC, οι τρεις ZSM-5, οι τέσσερις αλουμίνες και η Silica alumina), μελετήθηκαν όμως και υλικά με βασικές ιδιότητες (τα δύο MgO, το NiO και η τιτανία). Μελετήθηκαν επίσης υβριδικά υλικά που εμφάνιζαν τόσο όξινες όσο και βασικές ιδιότητες (Ζirkονία και Ζirkονία/Τιτανία).

Πραγματοποιήθηκαν επίσης πειράματα θερμικής πυρόλυσης, στα οποία η καταλυτική κλίνη αντικαταστάθηκε με ένα αδρανές υλικό (πυριτική άμμος), τα οποία χρησιμοποιήθηκαν σαν σημείο αναφοράς με το οποίο έγινε η σύγκριση όλων των υπόλοιπων καταλυτικών υλικών.

Πίνακας 3.1. Ιδιότητες καταλυτικών υλικών.

Καταλύτης*	Ειδική επιφάνεια (m ² /g)	Μέση διάμετρος πόρων (nm)	Μικροπορώδες (cm ³ /g)	Μεσοπορώδες (cm ³ /g)
FCC	176	4	0,035	0,114
ZSM-5 (138)	138	6	0,037	0,018
ZSM-5 (61)	61	12	0,017	0,020
ZSM-5 (90)	90	7	0,019	0,016
MgO (40)	40	27	0,000	0,275
MgO (52)	52	24	0,000	0,309
NiO	30	10	0,000	0,075
Αλουμίνα (193)	193	11	0,000	0,522
Αλουμίνα (93)	93	17	0,000	0,393
Αλουμίνα (215)	215	13	0,000	0,683
Αλουμίνα (160)	160	9	0,000	0,532
Ζιρκονία/Τιτανία	85	16	0,000	0,349
Ζιρκονία	120	3	0,000	0,093
Τιτανία	8	41	0,000	0,085
Silica alumina	203	9	0,000	0,450

* οι αριθμοί στις παρενθέσεις αναφέρονται στην ειδική επιφάνεια των καταλυτών

3.1.2. Αποτελέσματα πειραμάτων πυρόλυσης

3.1.2.1. Αποδόσεις προϊόντων πυρόλυσης

Η αποδόσεις των πειραμάτων καταλυτικής πυρόλυσης σε βιοέλαιο, αέρια και στερεά προϊόντα παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.2. Η απόδοση (yield) σε κάποιο προϊόν υπολογίζεται σύμφωνα με την Εξίσωση 3.1.

$$\text{Απόδοση (\%)} = \frac{\text{μάζα προϊόντος}}{\text{μάζα τροφοδοσίας}} \times 100\% \quad (3.1)$$

Το βιοέλαιο αποτελείται από νερό και οργανικό κλάσμα, οι αποδόσεις των οποίων παρουσιάζονται επίσης στον Πίνακα 3.2. Αυτές οι αποδόσεις συγκρίνονται με τις αποδόσεις προϊόντων από τα πειράματα θερμικής πυρόλυσης, που πραγματοποιήθηκαν με πυριτική άμμο αντί καταλύτη. Είναι εμφανές από τα δεδομένα του Πίνακα 3.2 ότι κάθε καταλυτικό υλικό επηρέασε τις αποδόσεις των προϊόντων σε διαφορετικό βαθμό. Η υψηλότερη απόδοση σε βιοέλαιο (58,76 % κ.β.) και οργανικό κλάσμα (37,37 % κ.β.) επιτεύχθηκε στα μη καταλυτικά πειράματα (θερμική πυρόλυση). Η χρήση καταλυτών οδήγησε σε μείωση της απόδοσης σε βιοέλαιο και οργανικό κλάσμα, με παράλληλη αύξηση

της απόδοσης σε νερό. Η απόδοση σε βιοέλαιο στα καταλυτικά πειράματα, ανάλογα με τον καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε, κυμαίνονταν από 57,19 % κ.β. μέχρι 37,39 % κ.β., ενώ η απόδοση σε οργανικό κλάσμα ήταν μεταξύ 33,21% κ.β. και 5,46 % κ.β.

Πίνακας 3.2. Αποδόσεις των προϊόντων από τα πειράματα θερμικής και καταλυτικής πυρόλυσης (% κ.β. ξηρής τροφοδοσίας). Συνθήκες: 500 °C, 0,7 g καταλύτης, 1,5 g βιομάζα.

Καταλύτης	Βιοέλαιο	Νερό	Οργανικό κλάσμα	Αέρια	Στερεά
Πυριτική άμμος	58,76	21,38	37,37	18,35	22,89
ZSM-5 (61)	53,51	25,11	28,40	20,11	26,38
ZSM-5 (90)	52,54	24,95	27,59	19,76	27,70
ZSM-5 (138)	48,53	27,70	20,82	25,86	25,70
FCC	49,38	25,89	23,48	22,21	28,42
Silica Alumina	45,39	28,86	16,53	25,03	29,62
Αλουμίνα (93)	45,69	29,08	16,62	24,76	29,55
Αλουμίνα (160)	40,10	32,81	7,28	27,90	32,05
Αλουμίνα (193)	39,97	31,51	8,46	26,69	33,34
Αλουμίνα (215)	37,39	32,47	5,46	28,23	33,85
MgO (40)	51,26	24,48	26,77	22,83	25,91
MgO (52)	44,23	29,22	15,02	28,30	27,50
NiO	47,46	24,81	22,65	27,73	24,84
Τιτανία	57,19	23,98	33,21	18,10	24,71
Ζιρκονία	56,11	26,25	29,86	20,32	23,52
Ζιρκονία/Τιτανία	42,22	28,25	13,98	29,61	28,17

Αύξηση παρουσίασαν επίσης τα στερεά προϊόντα, η απόδοση των οποίων κυμαίνονταν από 22,89 % κ.β. στα πειράματα θερμικής πυρόλυσης, μέχρι 33,85 % κ.β. όταν χρησιμοποιήθηκε ως καταλύτης η αλουμίνα με την μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια. Τα στερεά προϊόντα περιελάμβαναν τόσο το στερεό υπόλειμμα της βιομάζας (εξανθράκωμα, char), όσο και το κωκ το οποίο σχηματιζόταν στην επιφάνεια του καταλύτη. Επειδή στη συγκεκριμένη πειραματική διάταξη η κλίνη της βιομάζας και η κλίνη του καταλύτη δεν ερχόντουσαν ποτέ σε επαφή, η παρουσία ή απουσία καταλύτη στον αντιδραστήρα δεν επηρέαζε το μηχανισμό διάσπασης της βιομάζας. Επομένως, η απόδοση σε εξανθράκωμα μπορεί να θεωρηθεί σταθερή για όλα τα πειράματα και ίση με την απόδοση σε στερεά προϊόντα των πειραμάτων θερμικής πυρόλυσης (22,89% κ.β.). Αποδόσεις στερεών προϊόντων μεγαλύτερες από 22,89% κ.β. στα καταλυτικά πειράματα αποδίδονται στο σχηματισμό κωκ από καταλυτικές αντιδράσεις στην επιφάνεια του καταλύτη.

Η απόδοση σε αέρια προϊόντα ήταν αυξημένη σε όλες τις περιπτώσεις καταλυτικής πυρόλυσης (βλ. Πίνακα 3.2). Οι αποδόσεις των αερίων προϊόντων παρουσιάζονται με μεγαλύτερη λεπτομέρεια στον Πίνακα 3.3. Τα κύρια αέρια προϊόντα ήταν CO και CO₂. Εντοπίστηκαν επίσης μεθάνιο (CH₄) και υδρογόνο, καθώς και άλλοι ελαφροί υδρογονάνθρακες σε μικρότερες ποσότητες, με δύο έως έξι άτομα άνθρακα. Με τους καταλύτες NiO, Ζιρκονία/Τιτανία και MgO (52) παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση της απόδοσης σε CO₂, από 10,02% κ.β. στη θερμική πυρόλυση σε 16,15, 15,33 και 14,79 % κ.β. αντίστοιχα. Με όλους του καταλύτες παρατηρήθηκε επίσης, στις περισσότερες περιπτώσεις, αύξηση του CO και των υπόλοιπων αερίων.

Πίνακας 3.3. Αποδόσεις αερίων προϊόντων των πειραμάτων θερμικής και καταλυτικής πυρόλυσης (% κ.β. ξηρής τροφοδοσίας). Συνθήκες: 500 °C, 0,7 g καταλύτης, 1,5 g βιομάζα

Καταλύτης	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₂	C ₂₌	C ₃	C ₃₌	C _{4-C₆}
Πυριτική άμμος	10,02	6,54	0,05	0,88	0,16	0,21	0,04	0,14	0,31
ZSM-5 (61)	9,55	8,81	0,01	0,83	0,14	0,32	0,05	0,37	0,05
ZSM-5 (90)	9,50	8,56	0,02	0,85	0,15	0,28	0,05	0,32	0,06
ZSM-5 (138)	11,10	11,43	0,04	1,03	0,18	0,74	0,06	0,80	0,36
FCC	10,19	9,59	0,09	1,14	0,19	0,30	0,06	0,37	0,29
Silica Alumina	11,49	10,54	0,06	1,31	0,25	0,47	0,07	0,51	0,60
Αλουμίνα (93)	11,18	10,17	0,04	1,26	0,26	0,36	0,07	0,43	0,67
Αλουμίνα (160)	12,39	10,95	0,06	1,73	0,35	0,56	0,10	0,76	1,01
Αλουμίνα (193)	12,72	10,49	0,05	1,65	0,36	0,56	0,09	0,78	0,00
Αλουμίνα (215)	12,93	11,12	0,08	1,83	0,38	0,57	0,10	0,79	0,46
MgO (40)	12,64	8,12	0,06	1,24	0,24	0,27	0,08	0,24	0,25
MgO (52)	14,79	9,64	0,07	1,61	0,37	0,36	0,10	0,35	1,00
NiO	16,15	8,87	0,76	1,00	0,21	0,20	0,05	0,17	0,31
Τιτανία	9,63	6,97	0,05	0,85	0,15	0,21	0,04	0,17	0,04
Ζιρκονία	11,07	7,53	0,13	0,93	0,17	0,22	0,05	0,24	0,01
Ζιρκονία/Τιτανία	15,33	10,10	0,28	1,60	0,27	0,34	0,07	0,43	1,21

Το οξυγόνο απομακρύνεται από τους ατμούς πυρόλυσης με τη μορφή CO₂, CO και H₂O. Η απομάκρυνση με σχηματισμό CO₂ είναι ο προτιμότερος μηχανισμός, καθώς με το σχηματισμό CO₂ απομακρύνονται δύο άτομα οξυγόνου για κάθε άτομο άνθρακα που χάνεται στα αέρια προϊόντα, ενώ αντίθετα με το σχηματισμό CO απομακρύνεται μόνο ένα άτομο οξυγόνου για κάθε άτομο άνθρακα. Από την άλλη, η απομάκρυνση οξυγόνου με σχηματισμό CO₂ ή CO είναι προτιμότερη από την απομάκρυνση με σχηματισμό H₂O, καθώς η βιομάζα έχει χαμηλή περιεκτικότητα σε υδρογόνο το οποίο είναι απαραίτητο για

αντιδράσεις σχηματισμού αρωματικών υδρογονανθράκων [54] και είναι επομένως επιθυμητό να μη καταναλώνεται προς σχηματισμό H_2O .

Από τον Πίνακα 3.3, φαίνεται ότι η αύξηση των αερίων προϊόντων με τους όξινους καταλύτες (FCC, ZSM-5, αλουμίνας, silica alumina) οφείλεται κυρίως σε αύξηση του σχηματισμού CO (αντιδράσεις αποκαρβονυλίωσης), ενώ η αύξηση στο σχηματισμό CO_2 , όταν παρατηρείται, είναι σχετικά μικρή. Από την άλλη, οι βασικοί καταλύτες (MgO, NiO, Τιτανία, Ζιρκονία) φαίνεται να ευνοούν το σχηματισμό CO_2 . Αυτό είναι εμφανέστερο κυρίως με τους καταλύτες NiO, Ζιρκονία/Τιτανία και MgO και αποδίδεται στη καταλυτική μετατροπή των οξέων των ατμών πυρόλυσης σε κετόνες μέσω αντιδράσεων κετονοποίησης οι οποίες παράγουν CO_2 . Οι αντιδράσεις κετονοποίησης με βασικούς καταλύτες είναι γνωστός μηχανισμός στη βιβλιογραφία [184-186]. Τη μεγαλύτερη εκλεκτικότητα προς σχηματισμό CO_2 την εμφάνισε ο καταλύτης NiO, γεγονός που υποδεικνύει πως θα ήταν ενδιαφέρουσα η ενσωμάτωσή του σε άλλες καταλυτικές επιφάνειες και η αξιολόγηση των καταλυτικών υλικών που θα προκύψουν. Οι βασικοί καταλύτες είναι επίσης γνωστό ότι καταλύουν αντιδράσεις συμπύκνωσης aldol μικρών μορίων κετονών και αλδεϋδών σε μεγαλύτερες κετόνες μέσω αντιδράσεων σύζευξης άνθρακα-άνθρακα. Τα μεγαλύτερα μόρια κετονών που σχηματίζονται μπορούν έπειτα να αναβαθμιστούν με άλλες διεργασίες (υδρογονοεπεξεργασία) σε υγρούς υδρογονάνθρακες, ενώ αντίθετα τα μικρότερα μόρια διασπώνται προς αέρια προϊόντα [187-189].

3.1.2.2. Χημική σύσταση βιοελαίου

Στον Πίνακα 3.4 παρουσιάζεται η ποιοτική ανάλυση της σύστασης του οργανικού κλάσματος των βιοελαίων (από την ανάλυση στο σύστημα αέριας χρωματογραφίας – φασματοσκοπίας μάζας). Τα χρωματογραφήματα που προέκυψαν έδειξαν ότι τα βιοέλαια αποτελούνται από εκατοντάδες συστατικά. Προκειμένου να γίνει ευκολότερη η ερμηνεία των αποτελεσμάτων, οι ταυτοποιημένες ενώσεις κατηγοριοποιήθηκαν σε 14 ομάδες: αρωματικοί υδρογονάνθρακες, αλειφατικοί υδρογονάνθρακες, φαινόλες, φουράνια, οξέα, εστέρες, αλκοόλες, αιθέρες, αλδεϋδες, κετόνες, πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAH), αφυδατωμένα σάκχαρα και αζωτούχα συστατικά. Ενώσεις με πολύ μεγάλο μοριακό βάρος οι οποίες εμφανίζονταν ως μία μεγάλη πλατιά κορυφή στο τέλος του χρωματογραφήματος κατηγοριοποιήθηκαν σαν βαρύτερες ενώσεις, ενώ ενώσεις που δε μπορούσαν να ταυτοποιηθούν από το σύστημα GC-MS κατηγοριοποιήθηκαν σαν μη-ταυτοποιημένες.

Ανάλογα με τις ιδιότητες που προσδίδουν στο βιοέλαιο, οι παραπάνω ομάδες συστατικών μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ως επιθυμητές ή ανεπιθύμητες. Οι κετόνες, οι αλδεϋδες και τα συστατικά μεγάλου μοριακού βάρους ευθύνονται για τις αντιδράσεις γήρανσης στο

βιοέλαιο σε συνθήκες αποθήκευσης και μεταφοράς και η παρουσία τους επηρεάζει τη ποιότητα του βιοελαίου σε μεγάλο βαθμό [159,190]. Το υψηλό περιεχόμενο σε οξέα κάνει το βιοέλαιο διαβρωτικό στα κοινά μέταλλα και περίπλοκη την εισαγωγή του σε μηχανές μετατροπής ενέργειας [3]. Επιπλέον, τα οξέα καταλύουν αντιδράσεις πολυμερισμού και η παρουσία τους κάνει το βιοέλαιο ακόμη πιο ασταθές [191]. Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες είναι καρκινογόνοι και είναι επομένως ανεπιθύμητοι για περιβαλλοντικούς λόγους [54]. Οι εστέρες, αιθέρες και γενικά τα οξυγονούχα συστατικά μειώνουν τη θερμογόνο δύναμη του βιοελαίου λόγω της περιεκτικότητάς τους σε οξυγόνο. Όλα τα παραπάνω συστατικά μπορούν επομένως να θεωρηθούν ανεπιθύμητα, ιδιαίτερα όταν το βιοέλαιο προορίζεται για αξιοποίηση σε εφαρμογές παραγωγής ενέργειας. Από την άλλη, οι φαινόλες και τα φουράνια μπορούν να αποτελέσουν χημικά προϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας και μεγάλες αποδόσεις σε αυτά τα προϊόντα μπορούν να βοηθήσουν την οικονομική βιωσιμότητα της διεργασίας [192]. Τέλος, η παρουσία αρωματικών υδρογονανθράκων, αλειφατικών υδρογονανθράκων και αλκοολών είναι ιδιαίτερα επιθυμητή για τη παραγωγή βιοκαυσίμων.

Πίνακας 3.4. Ποιοτική ανάλυση της σύστασης του οργανικού κλάσματος των βιοελαίων από τα πειράματα θερμικής και καταλυτικής πυρόλυσης (% περιοχής χρωματογραφήματος). Συνθήκες: 500 °C, 0,7 g καταλύτης, 1,5 g βιομάζα.

Καταλύτης	Αρωματικοί υδρογον/κες	Αλειφατικοί υδρογον/κες	Φαινόλες	Φουράνια	Οξέα	Εστέρες	Αλκοόλες	Αιθέρες	Αλδεΐδες	Κετόνες	PAH	Αφυδατωμένα σάκχαρα	Αζωτούχες	Μη-ταυτοποιημένες	Βαρύτερες ενώσεις
Πυριτική άμμος	0,1	0,0	29,2	0,8	13,3	0,2	0,0	0,2	0,6	5,8	0,0	0,1	0,6	37,5	11,7
ZSM-5 (61)	1,0	0,3	34,8	0,4	6,1	0,4	0,4	2,0	0,4	5,9	0,1	0,0	1,5	36,3	10,4
ZSM-5 (90)	0,8	0,1	33,8	0,9	9,2	0,5	0,0	0,3	0,0	5,9	0,0	0,0	1,3	35,4	11,8
ZSM-5 (138)	5,7	0,5	35,0	1,3	5,2	0,5	0,2	2,6	0,0	3,4	3,0	0,0	0,6	31,0	11,3
FCC	1,1	0,3	37,0	0,7	8,3	0,7	1,4	0,8	1,9	7,6	1,0	0,0	1,2	32,5	5,7
Silica Alumina	0,7	0,0	27,0	0,0	15,9	1,4	0,0	0,0	2,7	4,3	0,6	0,0	0,0	19,6	28,0
Αλουμίνα (93)	2,8	0,4	30,1	0,6	18,2	0,0	0,4	1,1	3,6	2,2	0,6	0,0	0,2	40,0	0,0
Αλουμίνα (160)	7,5	0,2	30,2	1,3	11,0	0,0	1,2	3,2	0,5	2,3	10,6	0,0	0,2	32,0	0,0
Αλουμίνα (193)	8,3	0,7	23,3	1,0	3,8	0,9	2,8	0,6	1,6	2,5	9,0	0,0	0,5	27,4	17,6
Αλουμίνα (215)	10,8	0,8	31,3	2,2	8,4	1,2	0,7	0,9	1,2	2,0	12,6	0,0	0,0	28,1	0,0
MgO (40)	0,3	0,1	34,2	0,5	10,2	0,2	0,1	0,7	0,7	9,1	0,1	0,0	0,3	38,7	5,1
MgO (52)	0,6	0,5	36,3	0,6	9,0	0,9	0,3	0,4	0,5	6,8	0,0	0,0	0,0	30,7	13,5
NiO	0,1	0,3	32,8	1,1	6,9	0,8	0,0	0,5	1,0	8,6	0,0	0,6	0,2	37,5	9,8
Τιτανία	0,0	0,0	30,3	0,9	13,3	0,5	0,0	0,0	1,2	7,0	0,0	0,6	0,4	34,4	11,3
Ζιρκονία	0,9	0,0	28,7	0,4	10,6	0,5	0,2	0,2	0,9	6,2	0,0	0,0	0,0	38,4	13,1
Ζιρκονία/Τιτανία	7,3	0,8	39,0	0,8	8,6	1,1	0,7	0,7	1,3	2,5	4,7	0,0	0,5	13,8	18,3

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 3.4, το βιοέλαιο από τη θερμική πυρόλυση ήταν πλούσιο σε

φαινόλες, είχε όμως υψηλό περιεχόμενο σε οξέα και κετόνες. Ανιχνεύθηκαν επίσης αλκοόλες και αρωματικοί και αλειφατικοί υδρογονάνθρακες, σε πολύ χαμηλές όμως συγκεντρώσεις. Επομένως, το βιοέλαιο από τη θερμική πυρόλυση μπορεί να θεωρηθεί χαμηλής ποιότητας. Φαίνεται επίσης στον Πίνακα 3.4, ότι ορισμένοι καταλύτες ήταν ιδιαίτερα αποτελεσματικοί στη μείωση των ανεπιθύμητων συστατικών, παράγοντας βιοέλαια με αναβαθμισμένα χαρακτηριστικά. Οι καταλύτες ZSM-5 (138), Αλουμίνα (215) και η Ζirkονία/Τιτανία ήταν αποτελεσματικοί στη μείωση των κετονών και των οξέων, παράγοντας βιοέλαια λιγότερο διαβρωτικά και με μεγαλύτερη σταθερότητα. Αυτοί οι καταλύτες ήταν επίσης οι πιο εκλεκτικοί για τη παραγωγή αρωματικών υδρογονανθράκων. Η εκλεκτικότητα της Ζirkονίας/Τιτανίας προς υδρογονάνθρακες έχει επίσης παρατηρηθεί από τους Lu κ.α. [159], οι οποίοι μελέτησαν την αναβάθμιση ατμών πυρόλυσης βιομάζας σε σύστημα πυρόλυσης – αέρια χρωματογραφίας – φασματοσκοπίας μάζας (Py-GC/MS). Ο ζεόλιθος ZSM-5 έχει μελετηθεί εκτενώς για την αναβάθμιση ατμών πυρόλυσης βιομάζας και η εκλεκτικότητά του προς αρωματικούς υδρογονάνθρακες είναι γνωστή στη βιβλιογραφία [50,58,60,90,130,193]. Η Αλουμίνα (215) εμφάνισε τη μεγαλύτερη εκλεκτικότητα προς υδρογονάνθρακες και έδωσε βιοέλαιο με πολλά επιθυμητά συστατικά. Από την άλλη, η απόδοση της Αλουμίνας (215) σε οργανικό κλάσμα ήταν υπερβολικά χαμηλή, μόλις 5,46% κ.β. της αρχικής ξηρής τροφοδοσίας (βλ. Πίνακα 3.2). Το μεγαλύτερο μέρος των ατμών πυρόλυσης μετατράπηκε σε κωκ, αέρια και νερό. Τόσο χαμηλές αποδόσεις σε οργανικό κλάσμα κάνουν δύσκολη την οικονομική βιωσιμότητα της διεργασίας. Η Ζirkονία/Τιτανία παρουσίασε το ίδιο πρόβλημα αν και σε μικρότερο βαθμό. Ο ζεόλιθος ZSM-5 (138) είχε τη πιο ισορροπημένη συμπεριφορά, εμφανίζοντας καλή εκλεκτικότητα προς αρωματικούς υδρογονάνθρακες και αρκετά υψηλότερη απόδοση σε οργανικό κλάσμα (20,82% κ.β., Πίνακας 3.2).

3.1.2.3. Στοιχειακή σύσταση βιοελαίου

Στον Πίνακα 3.5 παρουσιάζεται η στοιχειακή σύσταση του οργανικού κλάσματος του βιοελαίου από τα πειράματα θερμικής και καταλυτικής πυρόλυσης. Το οργανικό κλάσμα του βιοελαίου από τη θερμική πυρόλυση είχε πολύ υψηλό περιεχόμενο σε οξυγόνο (41,68% κ.β.). Με τη χρήση των καταλυτικών υλικών, το οξυγόνο μειώθηκε σε όλες τις περιπτώσεις. Οι καταλύτες MgO (52), Ζirkονία/Τιτανία και Αλουμίνα (93) οδήγησαν στη παραγωγή βιοελαίων με το χαμηλότερο οξυγόνο. Η στοιχειακή σύσταση για τους καταλύτες Αλουμίνα (193), Αλουμίνα (215) και Αλουμίνα (160) δε παρουσιάζεται, καθώς το οργανικό κλάσμα με αυτά τα υλικά ήταν πολύ λίγο και δεν ήταν δυνατόν να πραγματοποιηθούν ακριβείς μετρήσεις. Παρ' όλα αυτά, η υψηλή περιεκτικότητά τους σε αρωματικούς και πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (βλ. Πίνακα 3.4), υποδεικνύει ότι έχουν χαμηλό περιεχόμενο σε οξυγόνο.

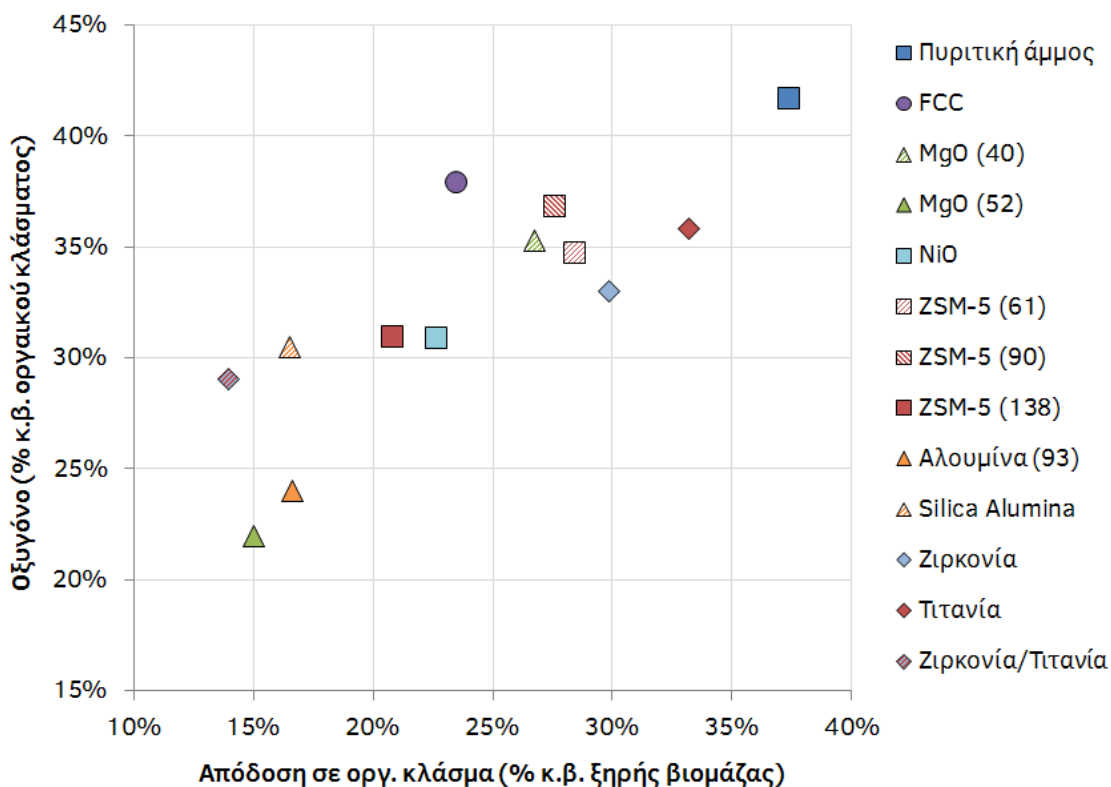
Πίνακας 3.5. Στοιχειακή σύσταση του οργανικού κλάσματος του βιοελαίου από τα πειράματα θερμικής και καταλυτικής πυρόλυσης (% κ.β. της οργανικής φάσης). Συνθήκες: 500 °C, 0,7 g καταλύτης, 1,5 g βιομάζα.

Καταλύτης	Άνθρακας	Υδρογόνο	Οξυγόνο
Πυριτική άμμος	51,79	6,53	41,68
ZSM-5 (61)	56,96	8,28	34,76
ZSM-5 (90)	55,60	7,57	36,82
ZSM-5 (138)	60,66	8,36	30,98
FCC	54,07	7,99	37,94
Silica Alumina	63,65	5,90	30,45
Αλουμίνα (93)	68,41	7,59	24,00
MgO (40)	56,23	8,52	35,25
MgO (52)	70,11	7,95	21,94
NiO	61,12	7,99	30,89
Τιτανία	58,11	6,08	35,81
Ζιρκονία	60,35	6,67	32,99
Ζιρκονία/Τιτανία	62,46	8,51	29,02

Όπως προαναφέρθηκε, το οξυγόνο απομακρύνεται από τους ατμούς πυρόλυσης με τη μορφή CO₂, CO και νερού. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της απόδοσης σε βιοέλαιο και σε οργανικό κλάσμα, λόγω της μεταφοράς άνθρακα και οξυγόνου από το οργανικό κλάσμα στα αέρια προϊόντα, στο νερό και στις επικαθίσεις άνθρακα στην επιφάνεια του καταλύτη. Είναι επομένως αναμενόμενο ότι όσο περισσότερο οξυγόνο απομακρύνεται από τους ατμούς πυρόλυσης, τόσο μικρότερη θα είναι η απόδοση σε οργανικό κλάσμα. Αυτή η συσχέτιση παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.1, στο οποίο παρουσιάζεται η απόδοση σε οργανικό κλάσμα, συναρτήσει του οξυγόνου που εμπεριέχεται σε αυτό.

Τα καταλυτικά υλικά MgO (52), Ζιρκονία/Τιτανία και Αλουμίνα (93), που έδωσαν βιοέλαιο με το χαμηλότερο περιεχόμενο σε οξυγόνο, είχαν επίσης και τη μικρότερη απόδοση σε οργανικό κλάσμα. Παρά την ύπαρξη αυτής της γενικής τάσης όμως, ορισμένα υλικά ήταν εμφανώς καλύτερα από κάποια άλλα. Για παράδειγμα, οι καταλύτες FCC, ZSM-5 (138) και NiO, είχαν όλοι περίπου παρόμοια απόδοση σε οργανικό κλάσμα, το βιοέλαιο όμως του καταλύτη FCC είχε πολύ μεγαλύτερο περιεχόμενο σε οξυγόνο και ήταν επομένως χαμηλότερης ποιότητας. Το ίδιο ισχύει και για το καταλύτη Silica alumina, το βιοέλαιο του οποίου είχε υψηλότερο περιεχόμενο σε οξυγόνο από το βιοέλαιο των καταλυτών Αλουμίνα (193) και MgO (52), ενώ η απόδοση σε οργανικό κλάσμα ήταν περίπου παρόμοια. Αντίστοιχα, οι καταλύτες Ζιρκονία/Τιτανία, Silica alumina, ZSM-5 (138) και NiO, έδωσαν βιοέλαιο με παρόμοιο περιεχόμενο σε οξυγόνο, περίπου 30 % κ.β., η απόδοση όμως σε οργανικό κλάσμα του ZSM-5 (138) και του NiO ήταν σημαντικά μεγαλύτερη. Το διάγραμμα

του Σχήματος 3.1 επιτρέπει τη γρήγορη αξιολόγηση πολλών καταλυτικών υλικών ως προς την ικανότητά τους να παράγουν βιοέλαιο με χαμηλό περιεχόμενο σε οξυγόνο σε μεγάλες αποδόσεις (ποιότητα και ποσότητα). Τα υλικά που βρίσκονται κάτω και δεξιά στο διάγραμμα είναι καλύτερα από αυτά που βρίσκονται πάνω και αριστερά (ελαχιστοποίηση οξυγόνου – μεγιστοποίηση απόδοσης σε οργανικό κλάσμα).

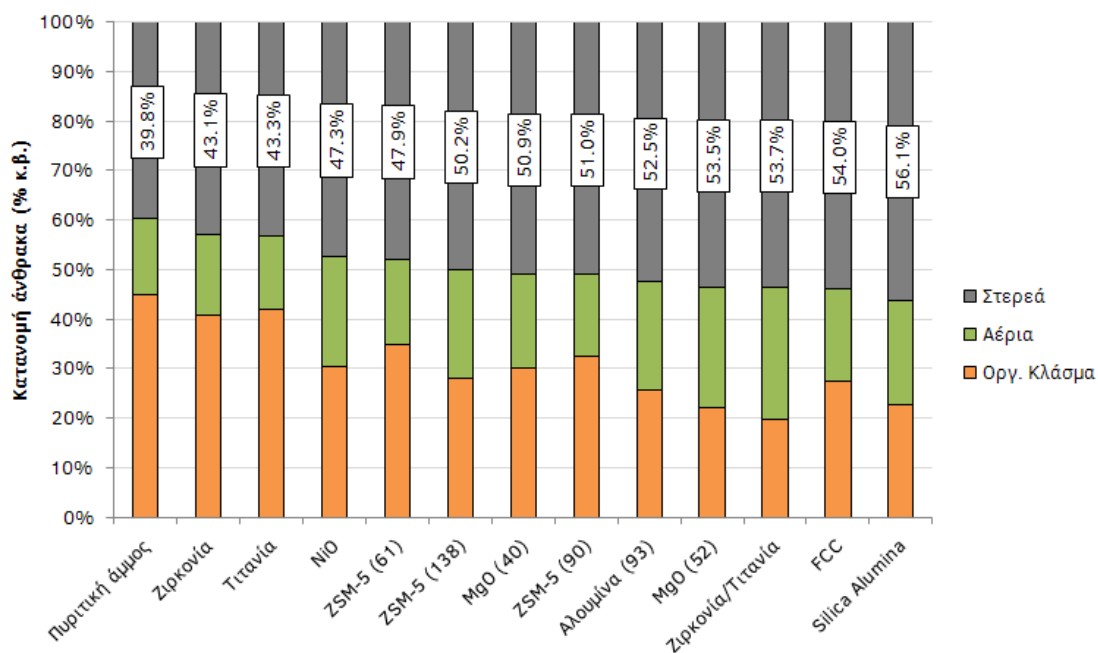


Σχήμα 3.1. Παρουσίαση της απόδοσης σε οργανικό κλάσμα σε συνάρτηση με το περιεχόμενο του οργανικού κλάσματος σε οξυγόνο. Συνθήκες: 500 °C, 0,7 g καταλύτης, 1,5 g βιομάζα.

3.1.2.4. Κατανομή του άνθρακα στα προϊόντα της πυρόλυσης

Από τους Πίνακες 3.2, 3.3 και 3.5, παρατηρείται ότι αν και ορισμένα καταλυτικά υλικά ήταν αποτελεσματικά για τη διάσπαση των ατμών πυρόλυσης και έδωσαν υψηλές αποδόσεις σε CO, CO₂ και νερό, το περιεχόμενο του οργανικού κλάσματος του βιοελαίου που προέκυψε δεν ήταν ιδιαίτερα μειωμένο όπως θα ήταν αναμενόμενο. Για παράδειγμα, παρά τη σημαντική μείωση της απόδοσης σε οργανικό κλάσμα με τον καταλύτη FCC και την έντονη απομάκρυνση οξυγόνου από τους ατμούς πυρόλυσης, όπως υποδεικνύεται από τις υψηλές αποδόσεις σε CO, CO₂ και νερό, το περιεχόμενο του βιοελαίου σε οξυγόνο μειώθηκε ελάχιστα. Αυτό αποδίδεται στην υψηλή απώλεια άνθρακα με το συγκεκριμένο καταλύτη, που οφείλεται στο σχηματισμό κωκ στην επιφάνειά του και έχει σαν αποτέλεσμα να χάνεται άνθρακας από το υγρό προϊόν, διατηρώντας τον λόγο άνθρακα/οξυγόνο (C/O) χαμηλό. Το συμπέρασμα αυτό επιβεβαιώνεται από το Σχήμα 3.2, το οποίο παρουσιάζει για κάθε

καταλύτη την κατανομή του άνθρακα στα προϊόντα της πυρόλυσης. Όπως φαίνεται από το Σχήμα 3.2, ο καταλύτης FCC ήταν ιδιαίτερα εκλεκτικός στη παραγωγή κωκ, γεγονός που οδήγησε σε υψηλές απώλειες άνθρακα και στην παραγωγή βιοελαίου με υψηλό περιεχόμενο σε οξυγόνο. Από την άλλη, οι καταλύτες Ζιρκονία και Τιτανία δεν είχαν υψηλές απώλειες άνθρακα λόγω σχηματισμού κωκ και μείωσαν αρκετά το οξυγόνο του βιοελαίου (κατά 8.69 και 5.87% κ.β. αντίστοιχα), παρά τον περιορισμένο σχηματισμό CO₂, CO και νερού σε σχέση με τον καταλύτη FCC. Αντίστοιχες παρατηρήσεις μπορούν να γίνουν και για τους υπόλοιπους καταλύτες που μελετήθηκαν.



Σχήμα 3.2. Κατανομή του άνθρακα της βιομάζας στα προϊόντα πυρόλυσης με τους διάφορους καταλύτες που μελετήθηκαν.

Συμπερασματικά, για να είναι ένας καταλύτης ελκυστικός για τη διεργασία της καταλυτικής πυρόλυσης βιομάζας θα πρέπει όχι μόνο να ευνοεί την απομάκρυνση οξυγόνου με τους επιθυμητούς μηχανισμούς (σχηματισμός CO₂ και CO), αλλά και να εμποδίζει τις αντιδράσεις σχηματισμού κωκ στην επιφάνειά του. Με αυτόν τον τρόπο, μπορεί να παραχθεί καταλυτικό βιοέλαιο με χαμηλό περιεχόμενο σε οξυγόνο και ικανοποιητική απόδοση.

3.1.3. Συμπεράσματα

Στο πρώτο στάδιο της παρασκευής και αξιολόγησης καταλυτών μελετήθηκαν διάφοροι εμπορικά διαθέσιμοι καταλύτες σε εργαστηριακής κλίμακας αντιδραστήρα σταθερής κλίνης. Χρησιμοποιήθηκε κατάλληλη πειραματική διαδικασία η οποία αναπτύχθηκε στα πλαίσια αυτής της διατριβής και οι καταλύτες αξιολογήθηκαν με βάση την απόδοσή τους σε

οργανικό κλάσμα, την ικανότητά τους να απομακρύνουν οξυγόνο από τους ατμούς πυρόλυσης και την εκλεκτικότητά τους προς επιθυμητά συστατικά στο βιοέλαιο. Παρατηρήθηκε ότι κάθε καταλυτικό υλικό είχε διαφορετική επίδραση στην απόδοση και την ποιότητα των προϊόντων της πυρόλυσης, ανάλογα με τον τύπο και τις ιδιότητές του. Από τα υλικά που παρουσίασαν το μεγαλύτερο ενδιαφέρον ήταν ο ζεόλιθος ZSM-5 με τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια, ο οποίος σε σχέση με τα πειράματα θερμικής πυρόλυσης έδωσε έδωσε υψηλές αποδόσεις σε οργανικό κλάσμα με μειωμένο περιεχόμενο σε οξυγόνο και υψηλό περιεχόμενο σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Ενδιαφέρον παρουσίασε επίσης το MgO με τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια με το οποίο παρατηρήθηκε σημαντική προώθηση των αντιδράσεων αποκαρβοξυλίωσης και μείωση του οξυγόνου του οργανικού κλάσματος. Από τα πιο ακατάλληλα καταλυτικά υλικά που μελετήθηκαν ήταν ο καταλύτης FCC, με τον οποίο παρατηρήθηκε μείωση της απόδοσης σε βιοέλαιο χωρίς να παρατηρηθεί αντίστοιχη μείωση του οξυγόνου του οργανικού κλάσματος, εξαιτίας των μεγάλων απωλειών άνθρακα λόγω σχηματισμού υπερβολικού κωκ στην επιφάνεια του καταλύτη.

3.2. Παρασκευή και αξιολόγηση μεσοπορωδών μορντενιτών

Όπως φάνηκε από το πρώτο στάδιο της παρασκευής και αξιολόγησης καταλυτών για τη πυρόλυση βιομάζας (βλ. Κεφάλαιο 3.1), η δημιουργία κωκ στην επιφάνεια του καταλύτη είναι ένα ιδιαίτερα ανεπιθύμητο φαινόμενο, καθώς μειώνει την απόδοση σε οργανικό κλάσμα και οδηγεί στη παραγωγή βιοελαίου με σχετικά υψηλό οξυγόνο. Ένα άλλο πρόβλημα κατά την καταλυτική μετατροπή ατμών πυρόλυσης βιομάζας είναι η παρουσία ενώσεων με μεγάλο μοριακό βάρος. Οι ενώσεις αυτές, οι οποίες προέρχονται κυρίως από τη θερμική διάσπαση της λιγνίνης, έχουν μεγάλο όγκο και δεν εισέρχονται στους πόρους των μικροπορωδών καταλυτών ώστε να διασπαστούν, να αποξυγονωθούν και να μετατραπούν σε ελαφρύτερα επιθυμητά προϊόντα.

Έτσι, στο δεύτερο στάδιο της παρασκευής και αξιολόγησης καταλυτών, μελετήθηκαν νέοι καταλύτες μορντενίτη, οι οποίοι παρασκευάστηκαν από εμπορικά δείγματα μορντενίτη μετά από κατεργασία για τη δημιουργία μεσοπόρων. Οι καταλύτες που προέκυψαν κατείχαν τόσο μεσοπορωδή όσο και μικροπορωδή δομή. Με τη δημιουργία μεσοπορωδούς δομής στον μικροπορωδή όξινο μορντενίτη, επιχειρήθηκε η βελτίωση της προσβασιμότητας των μεγαλύτερων μορίων στους πόρους του καταλύτη ώστε να βελτιωθεί η μετατροπή τους σε ελαφρύτερα μόρια. Επιπλέον, με τη δημιουργία μεσοπόρων, επιχειρήθηκε η διευκόλυνση της διάχυσης των προϊόντων που σχηματίζονται στους πόρους του καταλύτη και η γρήγορη απομάκρυνσή τους ώστε να περιοριστεί ο σχηματισμός κωκ και η φραγή των πόρων.

3.2.1. Παρασκευή καταλυτικών υλικών

Ως αρχικά καταλυτικά υλικά χρησιμοποιήθηκαν δύο εμπορικοί μικροπορώδεις μορντενίτες, αγορασμένοι από τη Zeolyst Intl. Το ένα δείγμα μορντενίτη (CBV10) είχε λόγο Si/Al = 6.5, ενώ το άλλο (CBV20) είχε λόγο Si/Al = 10. Οι δύο μορντενίτες υπέστησαν κατεργασία με αλκαλικό διάλυμα για την απομάκρυνση πυριτίου από τη δομή του υλικού και τη δημιουργία μεσοπόρων. Η μελέτη πραγματοποιήθηκε σε συνεργασία με το Instituto de Tecnologia Química - Universitat Politècnica de València, το οποίο πραγματοποίησε την αλκαλική κατεργασία, για την οποία ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία: 5 g καταλύτη σε αμμωνιακή μορφή προστέθηκαν σε 150 ml αλκαλικό διάλυμα NaOH για 30 λεπτά, υπό συνεχή ανάδευση. Ακολούθησε ανάκτηση του καταλύτη από το διάλυμα με διήθηση και πλύσεις με αποσταγμένο νερό, μέχρις ότου το pH των πλύσεων να γίνει ουδέτερο. Οι καταλύτες ανακτήθηκαν στην αμμωνιακή μορφή και μετατράπηκαν στην πρωτονιακή με ιοντοανταλλαγή σε υδατικό διάλυμα 2,5 M NH₄Cl θερμοκρασίας 80 °C για 2 ώρες και κατόπιν πύρωση στον αέρα στους 500 °C για 3 ώρες. Οι ακριβείς συνθήκες της αλκαλικής κατεργασίας παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.6. Στην περίπτωση του CBV10, εφαρμόστηκε η κατεργασία D3, ενώ στη περίπτωση του CBV20 εφαρμόστηκε η κατεργασία D1. Ο λόγος που εφαρμόστηκε ηπιότερη κατεργασία στον CBV20, είναι ότι βρέθηκε πως ήταν πιο ασταθής από τον CBV10 που είχε μικρότερο λόγο Si/Al και η κατεργασία D3 είχε σαν αποτέλεσμα τη καταστροφή της κρυσταλλικότητας του υλικού. Είναι γνωστό από τη βιβλιογραφία ότι οι ζεόλιθοι με χαμηλότερο λόγο Si/Al εμφανίζουν μεγαλύτερη σταθερότητα κατά την αλκαλική κατεργασία [194].

Πίνακας 3.6. Συνθήκες αλκαλικής κατεργασίας μορντενιτών.

Κωδική ονομασία κατεργασίας	Συγκέντρωση NaOH (mol/l)	Θερμοκρασία (°C)
D1	0,2	80
D3	3,0	80

3.2.2. Χαρακτηρισμός υλικών

3.2.2.1. Ιδιότητες τροφοδοσίας

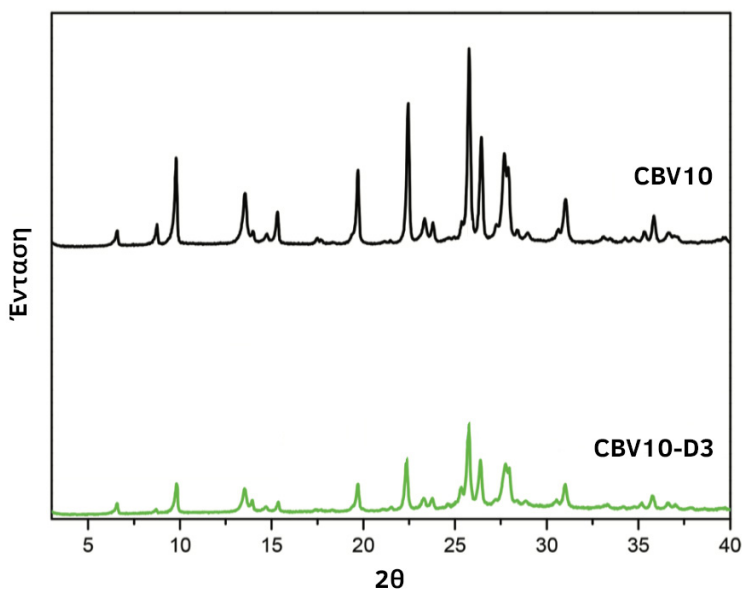
Η βιομάζα που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα πυρόλυσης αυτού του κεφαλαίου ήταν πριονίδι ξύλου οξιάς, το οποίο έχει περιγραφεί στο Κεφάλαιο 2.6. Η τροφοδοσία χρησιμοποιήθηκε ξηρή, μετά από ξήρανση στους 105 °C για τουλάχιστον 4 ώρες και διατήρηση σε κλειστά δοχεία τοποθετημένα μέσα σε ξηραντήρα. Επομένως, τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται αναφέρονται πάντα σε ξηρή τροφοδοσία.

3.2.2.2. Ιδιότητες καταλυτικών υλικών

Ο λόγος Si/Al και οι επιφανειακές ιδιότητες των αρχικών και των κατεργασμένων καταλυτικών υλικών παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.7. Ο λόγος Si/Al στους κατεργασμένους μορντενίτες ήταν μειωμένος, γεγονός που δείχνει ότι η κατεργασία με αλκαλικό διάλυμα οδήγησε σε εκλεκτική απομάκρυνση του πυριτίου. Ο συνολικός όγκος των μεσοπόρων στα κατεργασμένα δείγματα ήταν εμφανώς αυξημένος σε σχέση με τα αρχικά υλικά. Παράλληλα, παρατηρήθηκε μείωση στο συνολικό όγκο των μικροπόρων, κυρίως στη περίπτωση του CBV10-D3 που υπέστη κατεργασία με ισχυρότερα αλκαλικό διάλυμα. Ο CBV10-D3 είχε χαμηλότερη ειδική επιφάνεια από το αρχικό υλικό, γεγονός που αποδίδεται στην καταστροφή μέρους της μικροπορώδους δομής του και τη δημιουργία μεσοπόρων, ενώ αντίθετα ο CBV20-D1 είχε μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια από το αρχικό υλικό, γεγονός που αποδίδεται στη δημιουργία μεσοπόρων, χωρίς την καταστροφή της μικροπορώδους δομής του.

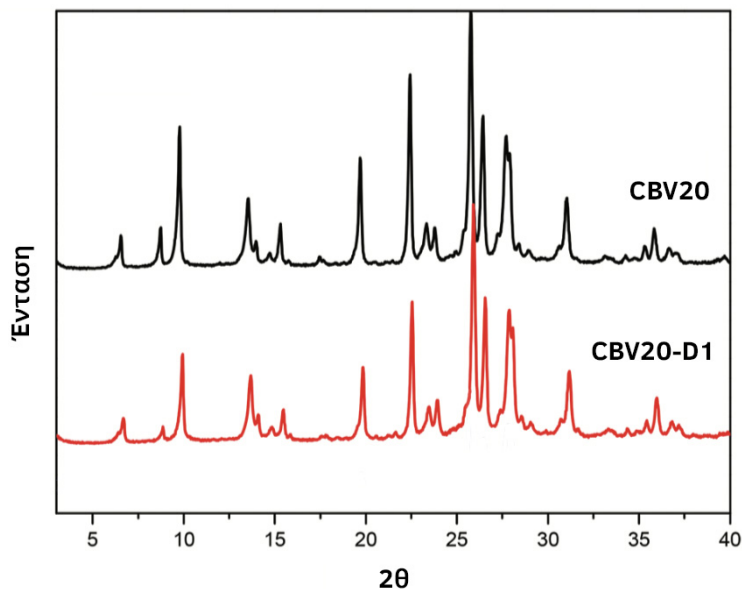
Πίνακας 3.7. Επιφανειακές ιδιότητες αρχικών (CBV10, CBV20) και κατεργασμένων (CBV10-D3, CBV20-D1) δειγμάτων μορντενίτη.

Καταλύτης	Si/Al	Μικροπορώδες (cm ³ /g)	Μεσοπορώδες (cm ³ /g)	Ειδική Επιφάνεια (m ² /g)
CBV10	6,5	0,203	0,043	440
CBV10-D3	3,8	0,145	0,101	348
CBV20	10,0	0,182	0,100	433
CBV20-D1	8,1	0,180	0,195	481



Σχήμα 3.3. Φάσμα περίθλασης ακτίνων X των δειγμάτων CBV10 και CBV10-D3.

Στα Σχήματα 3.3 και 3.4 παρουσιάζονται τα φάσματα περίθλασης ακτίνων Χ του CBV10 και CBV20 αντίστοιχα. Στη περίπτωση του CBV10-D3, η κατεργασία σε ισχυρότερα αλκαλικό διάλυμα οδήγησε σε μείωση της κρυσταλλικότητάς του, ενώ αντίθετα στη περίπτωση του CBV20-D1, η κρυσταλλικότητα δεν έδειξε να μεταβάλλεται, όπως επιβεβαιώνεται και από τις τιμές του μικροπορώδους στον Πίνακα 3.7.



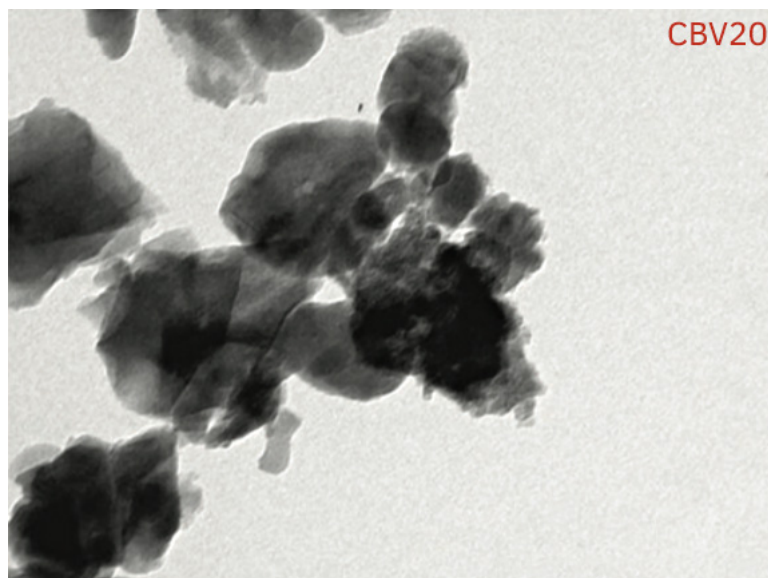
Σχήμα 3.4. Φάσμα περίθλασης ακτίνων Χ των δειγμάτων CBV20 και CBV20-D1.

Οι όξινες ιδιότητες των καταλυτικών υλικών παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.8. Τα δύο αρχικά υλικά, CBV10 και CBV20 παρουσίασαν παρόμοια οξύτητα παρά τον διαφορετικό λόγο Si/Al που έχουν. Ο CBV10, που ήταν πιο πλούσιος σε αργίλιο, είχε μεγαλύτερη συγκέντρωση Lewis όξινων θέσεων.

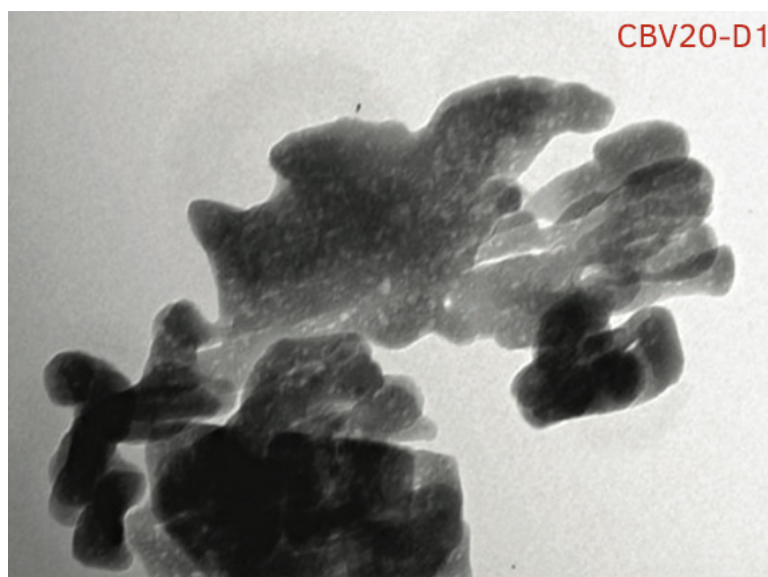
Πίνακας 3.8. Οξύτητα αρχικών και κατεργασμένων δειγμάτων μορντενίτη.

Καταλύτης	Όξινες θέσεις κατά Brønsted (mmoles Pyr/g)			Όξινες θέσεις κατά Lewis (mmoles Pyr/g)		
	250 °C	350 °C	400 °C	250 °C	350 °C	400 °C
CBV10	0,419	0,309	0,176	0,104	0,099	0,094
CBV10-D3	0,113	0,080	0,053	0,045	0,045	0,043
CBV20	0,477	0,389	0,262	0,080	0,080	0,073
CBV20-D1	0,264	0,165	0,155	0,060	0,055	0,047

Στα Σχήματα 3.5 και 3.6, παρουσιάζονται εικόνες TEM (transmission electron microscopy) των δειγμάτων CBV20 και CBV20-D1 αντίστοιχα. Είναι εμφανής η δημιουργία μεσοπόρων, οι οποίοι φαίνονται στο Σχήμα 3.6 σαν μικρά άσπρα κενά επάνω στο δείγμα CBV20-D1.



Σχήμα 3.5. Εικόνα TEM δείγματος CBV20.



Σχήμα 3.6. Εικόνα TEM δείγματος CBV20-D1.

3.2.3. Αποτελέσματα πειραμάτων πυρόλυσης

3.2.3.1. Αποδόσεις προϊόντων πυρόλυσης αρχικών μορντενιτών

Οι αποδόσεις των προϊόντων της καταλυτικής πυρόλυσης ξύλου οξιάς με χρήση των αρχικών δειγμάτων μορντενίτη παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.9. Σαν σημείο αναφοράς, παρουσιάζονται επίσης και οι αποδόσεις προϊόντων από τη θερμική πυρόλυση ξύλου οξιάς (πυριπική άμμος). Τα καταλυτικά πειράματα με τους CBV10 και CBV20 είχαν σαν αποτέλεσμα τη μείωση της απόδοσης σε οργανικό κλάσμα, σε σχέση με τα πειράματα θερμικής πυρόλυσης, από 37,46% κ.β. σε 17,91% και 14,37% κ.β. αντίστοιχα και την

αύξηση της απόδοσης σε νερό, αέρια και στερεά προϊόντα. Τα φαινόμενα αυτά οφείλονταν στην ισχυρή οξύτητα των δύο ζεολιθικών καταλυτών και ιδιαίτερα στις Brønsted όξινες θέσεις τους, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [105,195,196]. Η αύξηση του παραγόμενου νερού σχετιζόταν με αντιδράσεις αφυδάτωσης, ενώ η αύξηση στα αέρια προϊόντα οφειλόταν σε αντιδράσεις αποκαρβονυλίωσης, αποκαρβοξυλίωσης και διάσπασης, όπως φαίνεται και από την αύξηση στις αποδόσεις του CO, του CO₂ και των ελαφρών υδρογονανθράκων που παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.10. Είναι αξιοσημείωτο ότι η αύξηση στα αέρια οφειλόταν κυρίως σε αύξηση του σχηματισμού CO, ενώ η αύξηση του CO₂ ήταν σχετικά μικρή σε σχέση με τη θερμική πυρόλυση και ανεξάρτητη της ενεργότητας του καταλύτη. Ο αυξημένος σχηματισμός CO είναι χαρακτηριστικό των όξινων καταλυτών, όπως παρατηρήθηκε και στο Κεφάλαιο 3.1.

Πίνακας 3.9. Αποδόσεις προϊόντων (% κ.β. ξηρής τροφοδοσίας) θερμικής και καταλυτικής πυρόλυσης με τα αρχικά δείγματα μορντενίτη και περιεχόμενο του παραγόμενου οργανικού κλάσματος σε οξυγόνο (% κ.β. οργανικού κλάσματος). Συνθήκες: 500 °C, 0,7 g καταλύτης, 1,5 g βιομάζα.

Καταλύτης	Βιοέλαιο	Οργανικό κλάσμα	Νερό	Αέρια	Στερεά	Οξυγόνο οργανικού κλάσματος
Πυριτική άμμος	59,04	37,46	21,58	17,76	23,20	40,10
CBV10	46,47	17,91	28,56	23,11	30,39	28,57
CBV20	43,33	14,37	28,96	26,10	30,61	31,20

Πίνακας 3.10. Αποδόσεις προϊόντων (% κ.β. ξηρής τροφοδοσίας) θερμικής και καταλυτικής πυρόλυσης με τα αρχικά δείγματα μορντενίτη. Συνθήκες: 500 °C, 0,7 g καταλύτης, 1,5 g βιομάζα.

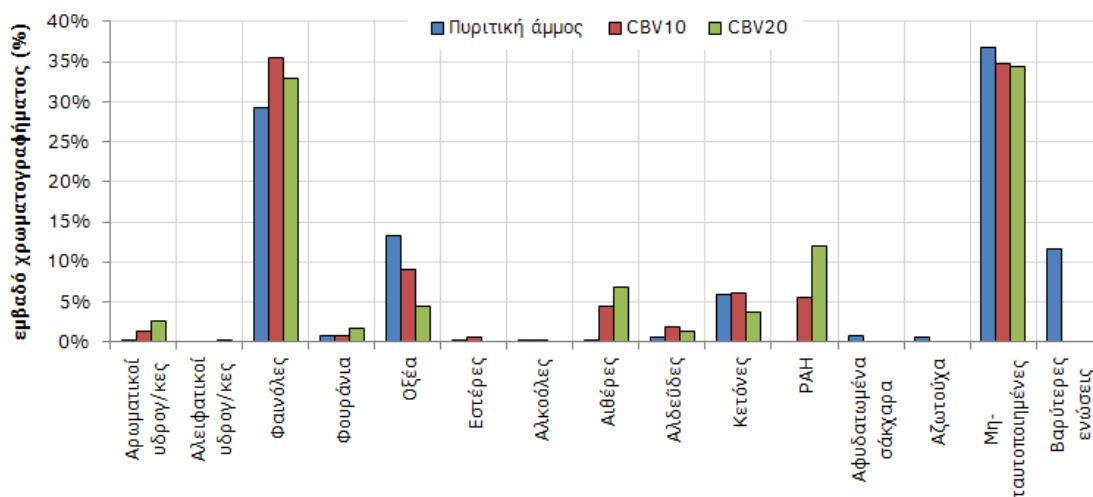
Καταλύτης	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂	C ₂ =	C ₃	C ₃ =	C ₄ -C ₆
Πυριτική άμμος	0,04	6,51	9,52	0,90	0,15	0,20	0,04	0,12	0,28
CBV10	0,07	9,60	10,37	1,18	0,22	0,75	0,15	0,32	0,47
CBV20	0,05	11,86	10,49	1,43	0,21	1,07	0,20	0,43	0,36

Ανάμεσα στα δύο υλικά, ο μορντενίτης CBV20 ήταν πιο ενεργός, καθώς έδωσε μεγαλύτερες αποδόσεις αέριων προϊόντων και προκάλεσε μεγαλύτερη μείωση της απόδοσης σε οργανικό κλάσμα από τον CBV10. Τα δύο υλικά είχαν παρόμοια ειδική επιφάνεια, επομένως η μεγαλύτερη ενεργότητα του CBV20 αποδίδεται στις περισσότερες όξινες θέσεις Brønsted που κατέχει και στη μεγαλύτερη ισχύ που αυτές έχουν (βλ. Πίνακα 3.8). Η μείωση στο οξυγόνο του οργανικού κλάσματος του βιοελαίου ήταν σημαντική και με τους δύο καταλύτες, από 40,10% κ.β. σε 31,20 και 28,57% κ.β. με τον CBV20 και CBV10 αντίστοιχα (βλ. Πίνακα 3.9).

3.2.3.2. Χημική σύσταση βιοελαίου αρχικών μορντενιτών

Η ποιοτική ανάλυση της σύστασης των βιοελαίων από τη θερμική και καταλυτική πυρόλυση με τα αρχικά δείγματα μορντενιτή παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.7. Οι ταυτοποιημένες ενώσεις έχουν ομαδοποιηθεί σε κατηγορίες για την ευκολότερη κατανόηση των αποτελεσμάτων της ανάλυσης. Η ομαδοποίηση έγινε όπως περιγράφηκε στο Κεφάλαιο 3.1.2.2.

Οι κύριες ομάδες συστατικών που ανιχνεύθηκαν στα καταλυτικά βιοέλαια ήταν οι φαινόλες και οι υδρογονάνθρακες (αρωματικοί και πολυκυκλικοί αρωματικοί). Ανιχνεύθηκαν επίσης οξέα, εστέρες, φουράνια, αιθέρες, αλδεΐδες και κετόνες, αλλά στις περισσότερες περιπτώσεις σε χαμηλότερη συγκέντρωση απ' ό,τι στα πειράματα θερμικής πυρόλυσης. Τα ανεπιθύμητα συστατικά, όπως οξέα, κετόνες και βαρύτερες ενώσεις μειώθηκαν και με τους δύο μορντενίτες. Ο CBV20 εμφάνισε καλύτερη εκλεκτικότητα σε υδρογονάνθρακες και προκάλεσε μεγαλύτερη μείωση των ανεπιθύμητων οξέων και κετονών απ' ό,τι ο CBV10, λόγω της μεγαλύτερης οξύτητάς του.



Σχήμα 3.7. Χημική σύσταση βιοελαίων θερμικής και καταλυτικής πυρόλυσης με τα αρχικά δείγματα μορντενιτή. Συνθήκες: 500 °C, 0,7 g καταλύτης, 1,5 g βιομάζα .

3.2.3.3. Επίδραση αλκαλικής κατεργασίας στις αποδόσεις προϊόντων πυρόλυσης

Στον Πίνακα 3.11 παρουσιάζονται οι αποδόσεις των προϊόντων της καταλυτικής πυρόλυσης με τους κατεργασμένους (CBV10-D3, CBV20-D1) μορντενίτες, σε αντιπαράθεση με τα αποτελέσματα από τη θερμική και τη καταλυτική πυρόλυση με τους αρχικούς (CBV10, CBV20) μορντενίτες για σύγκριση. Αντίστοιχα, στον Πίνακα 3.12 παρουσιάζονται αναλυτικά οι αποδόσεις σε αέρια προϊόντα.

Πίνακας 3.11. Αποδόσεις προϊόντων (% κ.β. ξηρής τροφοδοσίας) θερμικής και καταλυτικής πυρόλυσης με τα δείγματα μορντενίτη και περιεχόμενο του παραγόμενου οργανικού κλάσματος σε οξυγόνο (% κ.β. οργανικού κλάσματος). Συνθήκες: 500 °C, 0,7 g καταλύτης, 1,5 g βιομάζα.

Καταλύτης	Βιοέλαιο	Οργανικό κλάσμα	Νερό	Αέρια	Στερεά	Οξυγόνο οργανικού κλάσματος
Πυριτική άμμος	59,04	37,46	21,58	17,76	23,20	40,10
CBV10	46,47	17,91	28,56	23,11	30,39	28,57
CBV10-D3	49,34	21,48	27,86	23,33	27,29	31,24
CBV20	43,33	14,37	28,96	26,10	30,61	31,20
CBV20-D1	43,19	10,97	32,23	27,58	29,23	21,81

Πίνακας 3.12. Αποδόσεις προϊόντων (% κ.β. ξηρής τροφοδοσίας) θερμικής και καταλυτικής πυρόλυσης με τα δείγματα μορντενίτη. Συνθήκες: 500 °C, 0,7 g καταλύτης, 1,5 g βιομάζα.

Καταλύτης	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂	C ₂ =	C ₃	C ₃ =	C ₄ -C ₆
Πυριτική άμμος	0,04	6,05	9,27	0,78	0,14	0,17	0,04	0,12	0,16
CBV10	0,07	9,60	10,37	1,18	0,22	0,75	0,15	0,32	0,47
CBV10-D3	0,03	9,42	10,81	1,18	0,20	0,66	0,06	0,30	0,66
CBV20	0,05	11,86	10,49	1,43	0,21	1,07	0,20	0,43	0,36
CBV20-D1	0,06	11,85	11,35	1,51	0,28	1,06	0,26	0,53	0,66

Ξεκινώντας από τον μορντενίτη CBV10, είναι εμφανές ότι η αλκαλική κατεργασία (δείγμα CBV10-D3) επηρέασε τη συμπεριφορά του κατά τη καταλυτική πυρόλυση. Τόσο η μείωση της ειδικής επιφάνειάς του όσο και η μείωση της οξύτητάς του (βλ. Πίνακες 3.7 και 3.8 αντίστοιχα) είχαν σαν αποτέλεσμα τη μείωση της ενεργότητας. Η απόδοση σε βιοέλαιο και σε οργανικό κλάσμα ήταν αυξημένη με το δείγμα CBV10-D3, όπως και το περιεχόμενο του οργανικού κλάσματος σε οξυγόνο. Παρ' όλα αυτά, λαμβάνοντας υπ' όψη τη σημαντική μείωση της οξύτητας και της ειδικής επιφάνειας του καταλύτη, η αύξηση του οξυγόνου που παρατηρήθηκε δεν ήταν τόσο μεγάλη όσο θα αναμενόταν. Είναι πιθανό ότι η δημιουργία μεσοπορώδους ευνόησε την ικανότητα του καταλύτη για αποτελεσματική απομάκρυνση του οξυγόνου από τους ατμούς πυρόλυσης, αν και η ένταση της κατεργασίας προκάλεσε μείωση της ενεργότητάς του.

Ο μορντενίτης CBV20 εμφάνισε αντίθετη συμπεριφορά μετά τη κατεργασία του σε αλκαλικό διάλυμα. Η διατήρηση της υψηλής ειδικής επιφάνειας στο δείγμα CBV20-D1, σε συνδυασμό με τη δημιουργία μεσοπόρων, είχε σαν αποτέλεσμα την αύξηση της ενεργότητάς του, παρά τη μείωση της οξύτητας (βλ. Πίνακες 3.7 και 3.8). Όμοια παρατήρηση έκαναν και οι Li κ.α. [197] οι οποίοι παρατήρησαν αύξηση της ενεργότητας

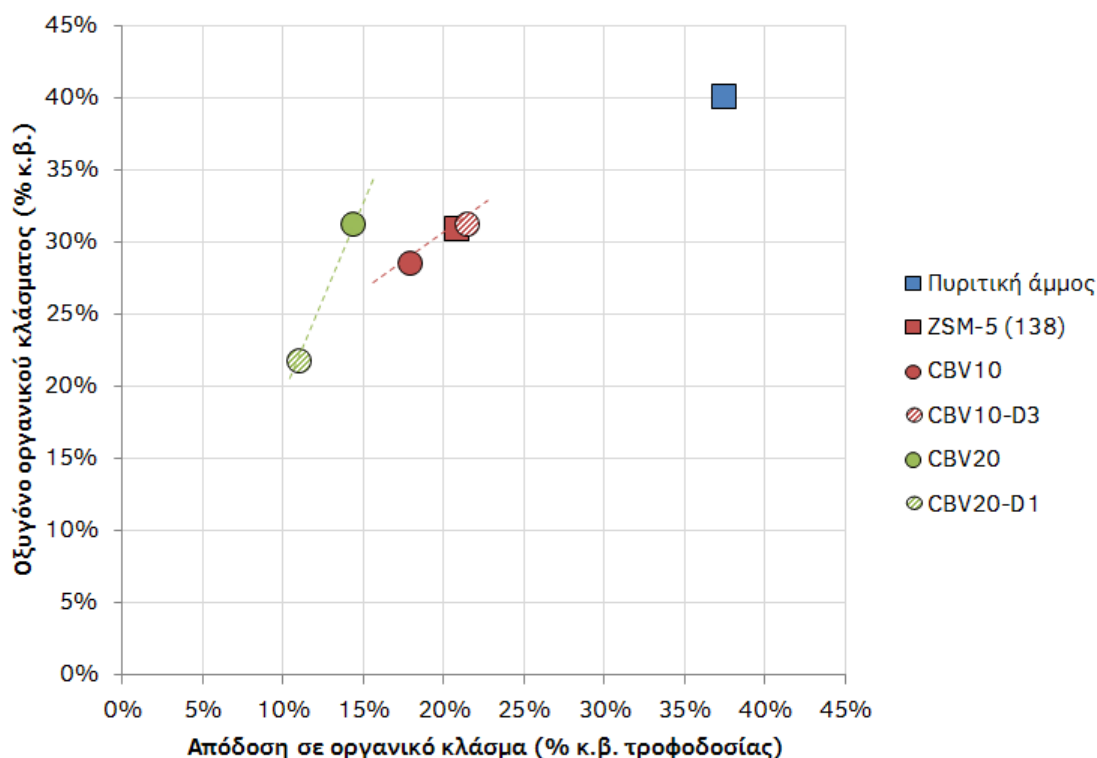
των ζεολίθων μετά τη δημιουργία μεσοπορώδους δομής, παρά τη μείωση της οξύτητάς τους. Η αύξηση της ενεργότητας αποδίδεται στην ευκολότερη πρόσβαση των μορίων των ατμών πυρόλυσης στις όξινες θέσεις. Κατά συνέπεια, ο CBV20-D1 έδωσε μικρότερη απόδοση σε οργανικό κλάσμα και μεγαλύτερη απόδοση σε νερό και αέρια προϊόντα, κυρίως CO₂ και ελαφρούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Είναι αξιοσημείωτο ότι, παρά την αυξημένη ενεργότητα του CBV20-D1, η απόδοση σε στερεά προϊόντα ήταν μικρότερη απ' ό,τι στον αρχικό μορντενίτη CBV20, που σημαίνει ότι ο σχηματισμός κωκ στην επιφάνεια του CBV20-D1 ήταν μειωμένος. Όμοια μείωση του σχηματισμού κωκ μετά από ήπια αλκαλική κατεργασία ζεολίθων έχει παρατηρηθεί από τους Zhu κ.α. [198] και τους Li κ.α. [197]. Ο μειωμένος σχηματισμός κωκ αποδίδεται στη χαμηλότερη πυκνότητα όξινων θέσεων του μορντενίτη CBV20-D1 (αύξηση της ειδικής επιφάνειας και μείωση της οξύτητας συνεπάγεται μείωση της πυκνότητας των όξινων θέσεων). Οι όξινες θέσεις είναι επιθυμητές για τη διάσπαση των βαρύτερων ενώσεων και το σχηματισμό υδρογονανθράκων [199], είναι επίσης όμως υπεύθυνες για το σχηματισμό καταλυτικού κωκ και την απενεργοποίηση του καταλύτη [200], ιδιαίτερα όταν η πυκνότητά τους στον καταλύτη είναι μεγάλη, όπως έχει παρατηρηθεί και σε άλλες μελέτες στη βιβλιογραφία [135]. Ο μειωμένος σχηματισμός κωκ αποδίδεται επίσης στον μικρότερο χρόνο παραμονής των καταλυτικών προϊόντων στο μικροπορώδες δίκτυο του ζεολίθου. Η παρουσία μεσοπόρων διευκολύνει την απομάκρυνσή των προϊόντων, προτού αυτά πολυμεριστούν και σχηματίσουν κωκ [197,198].

Τα παραπάνω φαινόμενα, η ενίσχυση δηλαδή των αντιδράσεων αποκαρβοξυλίωσης (αυξημένη παραγωγή CO₂) και αφυδάτωσης (αυξημένη παραγωγή νερού), σε συνδυασμό με τον περιορισμένο σχηματισμό κωκ, είχαν σαν αποτέλεσμα την σημαντική μείωση του οξυγόνου του παραγόμενου βιοελαίου, από 31,20% κ.β. στη περίπτωση του αρχικού μορντενίτη CBV20 σε 21,81% κ.β. στη περίπτωση του κατεργασμένου μορντενίτη CBV20-D1, που συνεπάγεται σημαντική βελτίωση της ποιότητάς του.

Από τα δεδομένα του Πίνακα 3.12, παρατηρούνται μεταβολές στην καταλυτική συμπεριφορά των μορντενιτών μετά από την αλκαλική κατεργασία. Στην περίπτωση του CBV10, παρατηρήθηκε περιορισμός των αντιδράσεων διάσπασης, γεγονός που συμπεραίνεται από τη μειωμένη απόδοση σε αιθάνιο, αιθυλένιο, προπάνιο και προπυλένιο με το δείγμα CBV10-D3, ενώ οι αντιδράσεις αποκαρβονυλίωσης δεν επηρεάστηκαν σημαντικά. Στη περίπτωση του μορντενίτη CBV20, παρατηρήθηκε ότι μετά την αλκαλική κατεργασία (δείγμα CBV20-D1), οι αντιδράσεις αποκαρβονυλίωσης δεν επηρεάστηκαν, ενισχύθηκαν όμως οι αντιδράσεις αποκαρβοξυλίωσης και διάσπασης, όπως φαίνεται από τις αυξημένες αποδόσεις σε CO₂ και ελαφρούς αέριους υδρογονάνθρακες. Η συμπεριφορά του CBV20-D1 αποδίδεται στη διατήρηση της υψηλής ειδικής επιφάνειας και στη παρουσία

μεσοπόρων, οι οποίοι μπορούν να επεξεργαστούν καλύτερα τα μεγαλύτερα μόρια των ατμών πυρόλυσης.

Το περιεχόμενο σε οξυγόνο είναι η σημαντικότερη ιδιότητα του βιοελαίου που καθορίζει τη ποιότητά του. Είναι επομένως σημαντικό για ένα καταλυτικό υλικό να μπορεί να απομακρύνει οξυγόνο από τους ατμούς πυρόλυσης με τρόπο ώστε να μειώνεται η απόδοση σε οργανικό κλάσμα όσο το δυνατόν λιγότερο. Η αποτελεσματικότητα των καταλυτών που μελετήθηκαν (αρχικοί και κατεργασμένοι), φαίνεται στο Σχήμα 3.8, όπου παρουσιάζεται η ποσότητα του οργανικού κλάσματος που αποδίδουν (απόδοση σε οργανικό κλάσμα, άξονας Χ) σε συνάρτηση με τη ποιότητα του (περιεχόμενο οργανικού κλάσματος σε οξυγόνο, άξονας Υ).



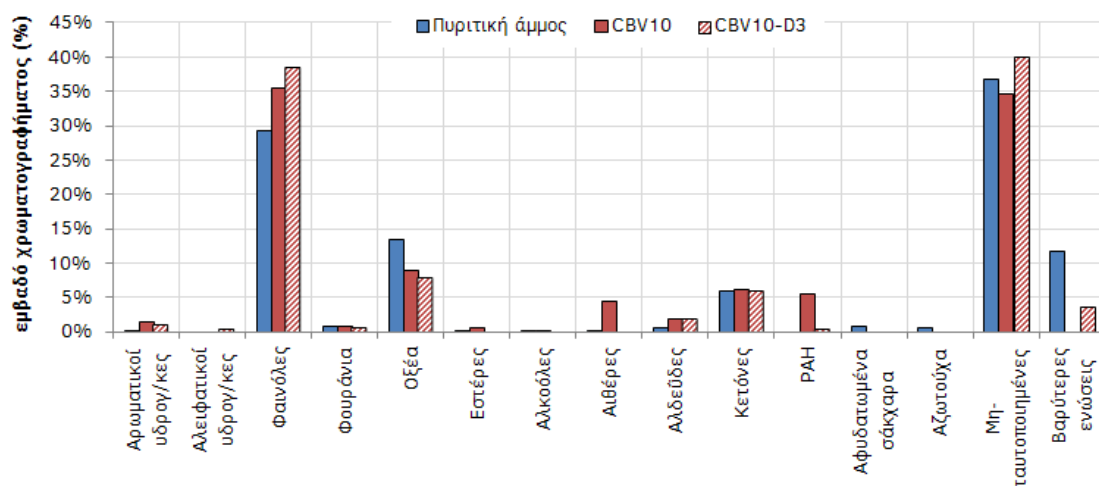
Σχήμα 3.8. Απόδοσης σε οργανικό κλάσμα με τους καταλύτες μορντενίτη σε συνάρτηση με το περιεχόμενο του οργανικού κλάσματος σε οξυγόνο. Συνθήκες: 500 °C, 0,7 g καταλύτης, 1,5 g βιομάζα.

Όπως συζητήθηκε και παραπάνω, στο σχήμα φαίνεται ότι ο καταλύτης CBV10, μετά την αλκαλική κατεργασία (CBV10-D3), είχε μεγαλύτερη απόδοση σε οργανικό κλάσμα, με μεγαλύτερο όμως περιεχόμενο σε οξυγόνο, λόγω της χαμηλότερης ενεργότητάς του. Αντίθετα, ο καταλύτης CBV20, μετά την αλκαλική κατεργασία (CBV20-D1), έδωσε μικρότερη απόδοση σε οργανικό κλάσμα, με σημαντική όμως μείωση στο περιεχόμενο οξυγόνο και άρα σημαντικά βελτιωμένη ποιότητα. Η βελτιωμένη καταλυτική συμπεριφορά του CBV20-D1 οφείλεται στην ενίσχυση των αντιδράσεων αποκαρβοξυλίωσης (αύξηση του

σηματισμού CO₂, βλ. Πίνακα 3.12) και τον περιορισμό των αντιδράσεων σχηματισμού καταλυτικού κωκ (μη αύξηση της απόδοσης σε στερεά προϊόντα, βλ. Πίνακα 3.11), φαινόμενα που αποδίδονται στη δημιουργία μεσοπορώδους δομής με διατήρηση της ειδικής επιφάνειας (βλ. Πίνακα 3.7) και μείωση της πυκνότητας των όξινων θέσεων του υλικού (βλ. Πίνακα 3.8). Βελτίωση της καταλυτικής συμπεριφοράς ζεολίθων μετά από ήπια αλκαλική κατεργασία έχει παρατηρηθεί επίσης από άλλες ερευνητικές ομάδες στη βιβλιογραφία [197,198,201]. Με πιο ισχυρή αλκαλική κατεργασία έχει παρατηρηθεί ότι η καταλυτική συμπεριφορά αρχίζει να επιδεινώνεται [198,201], όπως παρατηρήθηκε και στην περίπτωση του CBV10-D3.

3.2.3.4. Επίδραση αλκαλικής κατεργασίας στη χημική σύσταση του βιοελαίου

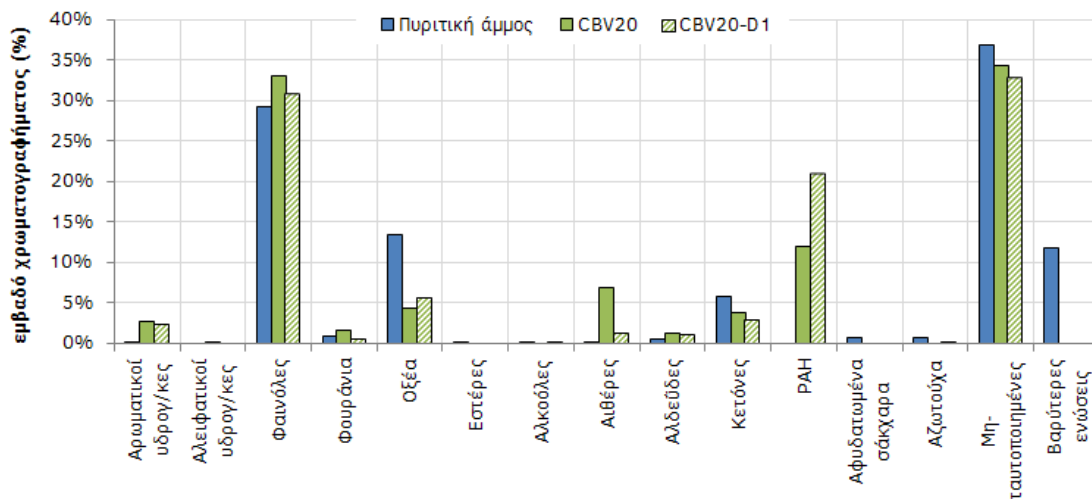
Το πορώδες και η οξύτητα των κατεργασμένων καταλυτών μορντενίτη είχαν επίσης επίδραση και στη χημική σύσταση των καταλυτικών βιοελαίων. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.9, στο οποίο παρουσιάζεται η χημική σύσταση των βιοελαίων με τον αρχικό και κατεργασμένο CBV10, η αλκαλική κατεργασία είχε σαν αποτέλεσμα τη διατήρηση των ανεπιθύμητων ενώσεων (οξέα, κετόνες) στα ίδια επίπεδα με το αρχικό υλικό, ενώ παράλληλα φαίνεται να οδήγησε σε αύξηση των φαινόλων. Η μειωμένη οξύτητα και συνολική ενεργότητα του κατεργασμένου CBV10-D3 είχαν σαν αποτέλεσμα τη μικρότερη εκλεκτικότητα του καταλύτη σε υδρογονάνθρακες (αρωματικούς και πολυκυκλικούς αρωματικούς) και το υψηλότερο περιεχόμενο του βιοελαίου σε βαρύτερες ενώσεις.



Σχήμα 3.9. Χημική σύσταση βιοελαίων θερμικής και καταλυτικής πυρόλυσης με τα δείγματα μορντενίτη CBV10 και CBV10-D3. Συνθήκες: 500 °C, 0,7 g καταλύτης, 1,5 g βιομάζα.

Στο Σχήμα 3.10 παρουσιάζεται η χημική σύσταση των βιοελαίων με τον αρχικό και κατεργασμένο CBV20. Η αλκαλική κατεργασία στη περίπτωση του CBV20 είχε διαφορετική επίδραση στη χημική σύσταση του βιοελαίου. Ανεπιθύμητα συστατικά όπως οξέα, κετόνες

και βαριές ενώσεις διατηρήθηκαν σε χαμηλά επίπεδα αλλά παρατηρήθηκε μικρή μείωση στις φαινόλες. Η αύξηση της ενεργότητας του καταλύτη δεν οδήγησε σε μεγαλύτερη εκλεκτικότητα προς αρωματικούς υδρογονάνθρακες, παρατηρήθηκε όμως σημαντική αύξηση στους πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Αυτό αποδίδεται στην αυξημένη ενεργότητα του κατεργασμένου CBV20-D1, σε συνδυασμό με τη παρουσία μεσοπόρων, οι οποίοι επιτρέπουν το σχηματισμό μεγαλύτερων μορίων από τις αντιδράσεις αρωματοποίησης σε σχέση με τους μικροπόρους [130].



Σχήμα 3.10. Χημική σύσταση βιοελαίων θερμικής και καταλυτικής πυρόλυσης με τα δείγματα μορντενίτη CBV20 και CBV20-D1. Συνθήκες: 500 °C, 0,7 g καταλύτης, 1,5 g βιομάζα.

3.2.4. Συμπεράσματα

Στο δεύτερο στάδιο της παρασκευής και αξιολόγησης καταλυτών για τη καταλυτική πυρόλυση βιομάζας, μελετήθηκαν δύο εμπορικοί μικροπορώδεις όξινοι μορντενίτες, ένας με λόγο Si/Al = 5 (CBV10) και ένας με λόγο Si/Al = 10 (CBV20). Στους μορντενίτες εφαρμόστηκε κατεργασία σε αλκαλικό διάλυμα με στόχο την εκλεκτική απομάκρυνση πυριτίου και τη δημιουργία μεσοπόρων. Η δημιουργία μεσοπόρων έγινε με στόχο τη βελτίωση της καταλυτικής συμπεριφοράς των μορντενιτών, με το σκεπτικό ότι οι μεγαλύτεροι πόροι θα διευκολύνουν τη πρόσβαση των μεγαλύτερων ενώσεων των ατμών πυρόλυσης στις ενεργές θέσεις του καταλύτη. Επιπλέον, οι μεγαλύτεροι πόροι πιθανόν να διευκολύνουν και τη διάχυση και απομάκρυνση των καταλυτικών προϊόντων από τους πόρους του καταλύτη, περιορίζοντας τη παγίδευσή τους και το σχηματισμό κωκ.

Στον μορντενίτη CBV10 εφαρμόστηκε κατεργασία σε αλκαλικό διάλυμα με συγκέντρωση NaOH 3 mol/l. Η κατεργασία είχε σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία μεσοπόρων στο υλικό, με παράλληλη μείωση του μικροπορώδους, της συνολικής επιφάνειας και της οξύτητας. Σαν αποτέλεσμα, η ενεργότητα του καταλύτη μειώθηκε, όπως φάνηκε από τα πειράματα

καταλυτικής πυρόλυσης. Η απόδοση σε οργανικό κλάσμα αυξήθηκε σε σχέση με το αρχικό υλικό, όπως αυξήθηκε επίσης και το περιεχόμενο του οργανικού κλάσματος σε οξυγόνο.

Στον μορντενίτη CBV20 εφαρμόστηκε ηπιότερη κατεργασία με συγκέντρωση NaOH 0,2 mol/l στο αλκαλικό διάλυμα. Η ηπιότερη κατεργασία είχε σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία μεσοπορώδους δομής χωρίς τη καταστροφή του μικροπορώδους του υλικού. Παράλληλα παρατηρήθηκε αύξηση της ειδικής επιφάνειας. Όπως και στην περίπτωση του CBV10, η οξύτητα μειώθηκε, φάνηκε όμως από τα πειράματα καταλυτικής πυρόλυσης ότι η ενεργότητα του κατεργασμένου καταλύτη ήταν αυξημένη σε σχέση με το αρχικό υλικό. Συγκεκριμένα, ο κατεργασμένος CBV20 (CBV20-D1) ενίσχυσε τις αντιδράσεις διάσπασης και αποκαρβοξυλίωσης, ενώ ήταν αξιοσημείωτος ο χαμηλότερος σχηματισμός κωκ παρά την αύξηση της ενεργότητας. Τα παραπάνω είχαν ως αποτέλεσμα τη μικρή μείωση της απόδοσης σε οργανικό κλάσμα με τον CBV20-D1, η οποία όμως συνοδεύονταν από μεγάλη μείωση στο περιεχόμενο οξυγόνο και άρα σημαντική βελτίωση της ποιότητας του παραγόμενου βιοελαίου.

3.3. Παρασκευή και αξιολόγηση καταλυτών ZSM-5 εμποτισμένων με Ni και Co

Στο τρίτο στάδιο της παρασκευής και αξιολόγησης καταλυτών, επιλέχθηκε ένας βιομηχανικός καταλύτης βασισμένος στο ζεόλιθο ZSM-5, ο οποίος χρησιμοποιήθηκε ως αρχικό υλικό για τη παρασκευή νέων καταλυτών ZSM-5 εμποτισμένων με διάφορα μέταλλα μετάπτωσης. Ο στόχος ήταν να τροποποιηθεί ο μηχανισμός απομάκρυνσης οξυγόνου και να ενισχυθούν οι αντιδράσεις απομάκρυνσης οξυγόνου με σχηματισμό οξειδίων του άνθρακα, κυρίως CO₂ και ο περιορισμός των αντιδράσεων που σχηματίζουν νερό, ώστε το υδρογόνο να διατηρείται στους ατμούς πυρόλυσης και να παραμένει διαθέσιμο για το σχηματισμό αρωματικών υδρογονανθράκων [54].

Ως μέταλλο για τον εμποτισμό επιλέχθηκε το νικέλιο, καθώς όπως διαπιστώθηκε στο Κεφάλαιο 3.1, ο καταλύτης νικελίου (NiO) ευνόησε σημαντικά το σχηματισμό CO₂. Για να εξεταστεί η επίδραση του μετάλλου εμποτισμού, μελετήθηκε επίσης και ο εμποτισμός του καταλύτη με κοβάλτιο. Επιπλέον εξετάστηκε η επίδραση του φορτίου μετάλλου (metal loading) στον καταλύτη (1, 5 και 10% κ.β.).

3.3.1. Παρασκευή καταλυτικών υλικών

Οι καταλύτες ZSM-5 με Ni και Co παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας ως αρχικό υλικό έναν βιομηχανικό καταλύτη που αποτελούνταν από κρυσταλλικό ζεόλιθο ZSM-5 (περίπου 30% κ.β.) και αργιλοπυριτικό υπόστρωμα. Οι καταλύτες παρασκευάστηκαν με υγρό εμποτισμό, χρησιμοποιώντας υδατικά διαλύματα νιτρικών αλάτων Ni(NO₃)₂·6H₂O και

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Οι καταλύτες Co πυρώθηκαν στον αέρα στους 500 °C για 6 ώρες, ενώ οι καταλύτες Ni πυρώθηκαν στον αέρα στους 600 °C για 5 ώρες.

Για λόγους σύγκρισης, πραγματοποιήθηκαν επίσης πειράματα καταλυτικής πυρόλυσης με καταλύτες NiO, CoO και Co_3O_4 . Για τη παρασκευή των οξειδίων NiO και Co_3O_4 χρησιμοποιήθηκαν τα ίδια μεταλλικά άλατα που χρησιμοποιήθηκαν και στον υγρό εμποτισμό του ZSM-5 και οι ίδιες συνθήκες πύρωσης, ενώ το CoO ήταν εμπορικό αντιδραστήριο, αγορασμένο από τη Sigma-Aldrich.

3.3.2. Χαρακτηρισμός υλικών

3.3.2.1. Ιδιότητες τροφοδοσίας

Η βιομάζα που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα πυρόλυσης αυτού του κεφαλαίου ήταν πριονίδι ξύλου οξιάς, το οποίο έχει περιγραφεί στο Κεφάλαιο 2.6. Η τροφοδοσία χρησιμοποιήθηκε ξηρή, μετά από ξήρανση στους 105 °C για τουλάχιστον 4 ώρες και διατήρηση σε κλειστά δοχεία τοποθετημένα μέσα σε ξηραντήρα. Επομένως, τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται αναφέρονται πάντα σε ξηρή τροφοδοσία.

3.3.2.2. Ιδιότητες καταλυτικών υλικών

Οι ιδιότητες του βιομηχανικού καταλύτη ZSM-5 που χρησιμοποιήθηκε ως αρχικό υλικό παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.13. Στη μελέτη χρησιμοποιήθηκε για λόγους σύγκρισης και ένας καθαρός ζεόλιθος ZSM-5 με λόγο Si/Al = 40, οι ιδιότητες του οποίου παρουσιάζονται επίσης στον Πίνακα 3.13. Η ειδική επιφάνεια του καθαρού ζεόλιθου που χρησιμοποιήθηκε ήταν 450 m^2/g και όπως φαίνεται από τα δεδομένα του Πίνακα 3.13 ήταν ένα μικροπορώδες υλικό, με μερικές ατέλειες στη δομή που του προσέδωσαν το παρατηρούμενο μεσοπορώδες. Ο καθαρός ζεόλιθος ZSM-5 είχε κυρίως ισχυρές όξινες θέσεις Brønsted, καθώς και μερικές όξινες θέσεις Lewis. Οι όξινες θέσεις Brønsted ήταν σημαντικά περισσότερες από τις θέσεις Lewis.

Από την άλλη, η ειδική επιφάνεια του βιομηχανικού καταλύτη ZSM-5 ήταν σημαντικά μικρότερη (138 m^2/g) και οφείλονταν τόσο στο μικροπορώδες του κρυσταλλικού ζεόλιθου ZSM-5 που περιείχε το υλικό (περίπου 30% κ.β.) όσο και στο μεσοπορώδες του αργιλοπυριτικού υποστρώματος. Αντίστοιχα, το μικροπορώδες του βιομηχανικού καταλύτη ήταν σημαντικά μικρότερο σε σχέση με αυτό του καθαρού ζεόλιθου, ενώ το μεσοπορώδες του ήταν διπλάσιο του μικροπορώδους, λόγω της παρουσίας του μεσοπορώδους του αργιλοπυριτικού υποστρώματος. Όσον αφορά στην οξύτητα, ο αριθμός των όξινων θέσεων Brønsted ήταν πολύ μικρότερος σε σχέση με τον καθαρό ζεόλιθο ZSM-5 (λιγότερο από το 1/3, σε συμφωνία με το ποσοστό καθαρού κρυσταλλικού ζεόλιθου που υπήρχε πάνω στο

δείγμα του βιομηχανικού καταλύτη), ενώ επίσης και ο λόγος των όξινων θέσεων Brønsted προς τις όξινες θέσεις Lewis ήταν χαμηλότερος, εξαιτίας της φύσεως των όξινων θέσεων στο αργιλοπυριτικό υπόστρωμα του βιομηχανικού καταλύτη.

Πίνακας 3.13. Ιδιότητες καθαρού και βιομηχανικού καταλύτη ZSM-5.

Ιδιότητα	Καθαρός ζεόλιθος ZSM-5	Βιομηχανικός καταλύτης ZSM-5 (138)
Ειδική επιφάνεια (m ² /g)	450	138
Μέση διάμετρος πόρων (nm)	-	4,0
Μικροπορώδες (cm ³ /g)	0,133	0,037
Μεσοπορώδες (cm ³ /g)	0,140	0,071
Οξύτητα Brønsted (μmol/g)	133,8	36,5
Οξύτητα Lewis (μmol/g)	32,7	18,1

Στον Πίνακα 3.14 παρουσιάζονται οι ιδιότητες των εμποτισμένων με μέταλλα καταλυτών ZSM-5. Ο εμποτισμός του βιομηχανικού ZSM-5 είχε ήπια επίδραση στα πορώδη χαρακτηριστικά του αρχικού υλικού. Όπως φαίνεται από τα δεδομένα του πίνακα, δεν υπήρξε σημαντική απώλεια της ειδικής επιφάνειας για φορτία μετάλλου 1 και 5% κ.β. Παρόλα αυτά, σε υψηλότερα φορτία μετάλλου (10% κ.β.) είτε Ni είτε Co, παρατηρήθηκε σημαντική μείωση της ειδικής επιφάνειας, 15% και 28% αντίστοιχα, η οποία αποδίδεται στη φραγή των μικροπόρων του υλικού από τις μεταλλικές φάσεις που δημιουργήθηκαν. Το μικροπορώδες του αρχικού υλικού επηρεάστηκε σε μεγαλύτερο βαθμό απ' ότι το μεσοπορώδες.

Η επίδραση των εμποτισμένων μετάλλων στις όξινες ιδιότητες του αρχικού υλικού ήταν πιο έντονη. Η παρουσία 1% και 5% κ.β. Ni ή Co μείωσε τον αριθμό των όξινων θέσεων Brønsted κατά 35-50%, ενώ σε μεγαλύτερα φορτία μετάλλου (10% κ.β.) η μείωση ήταν ακόμη πιο έντονη, μεταξύ 45% και 60%. Η σημαντική μείωση του αριθμού των όξινων θέσεων Brønsted υποδεικνύει ότι έλαβε μέρος ανταλλαγή ιόντων μεταξύ ενός μέρους των όξινων πρωτονίων του κρυσταλλικού ζεόλιθου, τα οποία ήταν υπεύθυνα για τις όξινες θέσεις Brønsted, και ιόντων Ni ή Co κατά τη διαδικασία του εμποτισμού. Σε αντίθεση με τις όξινες θέσεις Brønsted, ο αριθμός των όξινων θέσεων Lewis αυξήθηκε κατά 30-60% με τα δύο μέταλλα, πιθανόν λόγω σχηματισμού μεταλλικών οξειδίων, δηλαδή NiO και Co₃O₄, τα οποία συμπεριφέρθηκαν ως όξινες θέσεις Lewis. Η αλλαγή της κατανομής των όξινων θέσεων μετά από εμποτισμό ενός ζεόλιθου με μέταλλα έχει παρατηρηθεί και στη βιβλιογραφία. Οι Aho κ.α. [67] παρατήρησαν σημαντική μείωση των ισχυρών όξινων θέσεων μετά τον εμποτισμό με σίδηρο, ενώ μειώθηκαν επίσης οι μέτριας ισχύος όξινες

θέσεις Brønsted, σε μικρότερο όμως βαθμό. Αντίθετα, οι όξινες θέσεις Lewis αυξήθηκαν στην περίπτωση εμποτισμού με σίδηρο των ζεολίθων Φερριερίτη (Ferrierite) και Βήτα (Beta) [67].

Πίνακας 3.14. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά αρχικού και εμποτισμένων με μέταλλα βιομηχανικών καταλυτών ZSM-5.

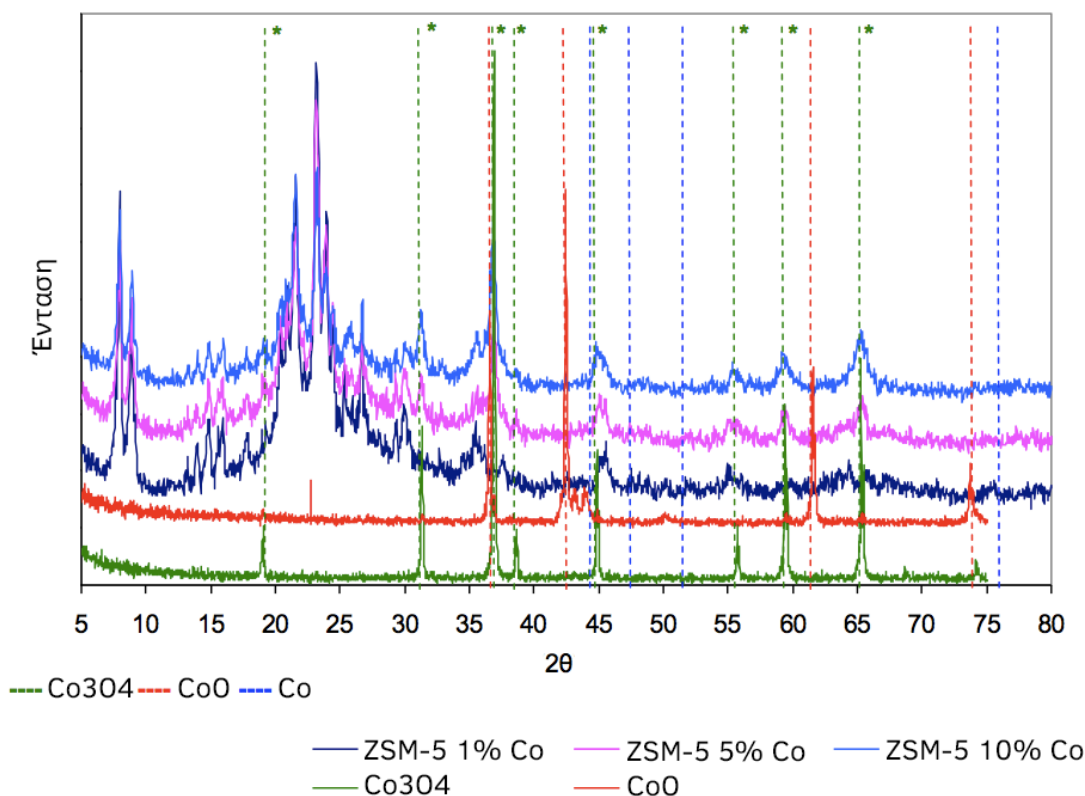
Ιδιότητα	ZSM-5 (138)	ZSM-5 1% Ni	ZSM-5 5% Ni	ZSM-5 10% Ni	ZSM-5 1% Co	ZSM-5 5% Co	ZSM-5 10% Co
Ονομαστικό φορτίο μετάλλου (% κ.β.)	-	1	5	10	1	5	10
Πραγματικό φορτίο μετάλλου (% κ.β.)	-	1,26	5,89	11,4	1,13	5,51	11,06
Ειδική επιφάνεια (m ² /g)	138	138	132	117	138	131	100
Μέση διάμετρος πόρων (nm)	4,0	3,9	3,5	3,3	3,9	3,6	3,5
Μικροπορώδες (cm ³ /g)	0,037	0,037	0,036	0,032	0,037	0,036	0,027
Μεσοπορώδες (cm ³ /g)	0,071	0,085	0,094	0,116	0,098	0,082	0,094
Οξύτητα κατά Brønsted (μmol/g)	36,5	21,9	21,9	19,2	25,4	17,3	13,0
Οξύτητα κατά Lewis (μmol/g)	18,1	54,9	54,6	43,6	39,8	45,9	35,4

Τα φάσματα XRD των καταλυτών ZSM-5 εμποτισμένων με Co παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.11. Στα σχήματα παρουσιάζονται επίσης τα φάσματα των αντίστοιχων μεταλλικών οξειδίων, καθώς και οι χαρακτηριστικές κορυφές των διαφόρων μεταλλικών φάσεων (με διακεκομμένες γραμμές). Σχεδόν όλοι οι εμποτισμένοι καταλύτες με Co εμφάνισαν τις χαρακτηριστικές κορυφές του Co₃O₄, η ένταση των οποίων αυξανόταν με την αύξηση του φορτίου του μετάλλου. Στη περίπτωση μόνο του ZSM-5 Co 1%, οι χαρακτηριστικές κορυφές του Co₃O₄ ήταν δυσδιάκριτες. Το μέγεθος των κρυστάλλων Co₃O₄ (εκτιμημένο με χρήση της Εξίσωσης 2.5) αυξήθηκε από 17,9 nm σε 22,8 nm για φορτία μετάλλου 5% και 10% κ.β. αντίστοιχα. Σε κανένα από τα εμποτισμένα δείγματα δε παρατηρήθηκαν οι χαρακτηριστικές κορυφές του CoO.

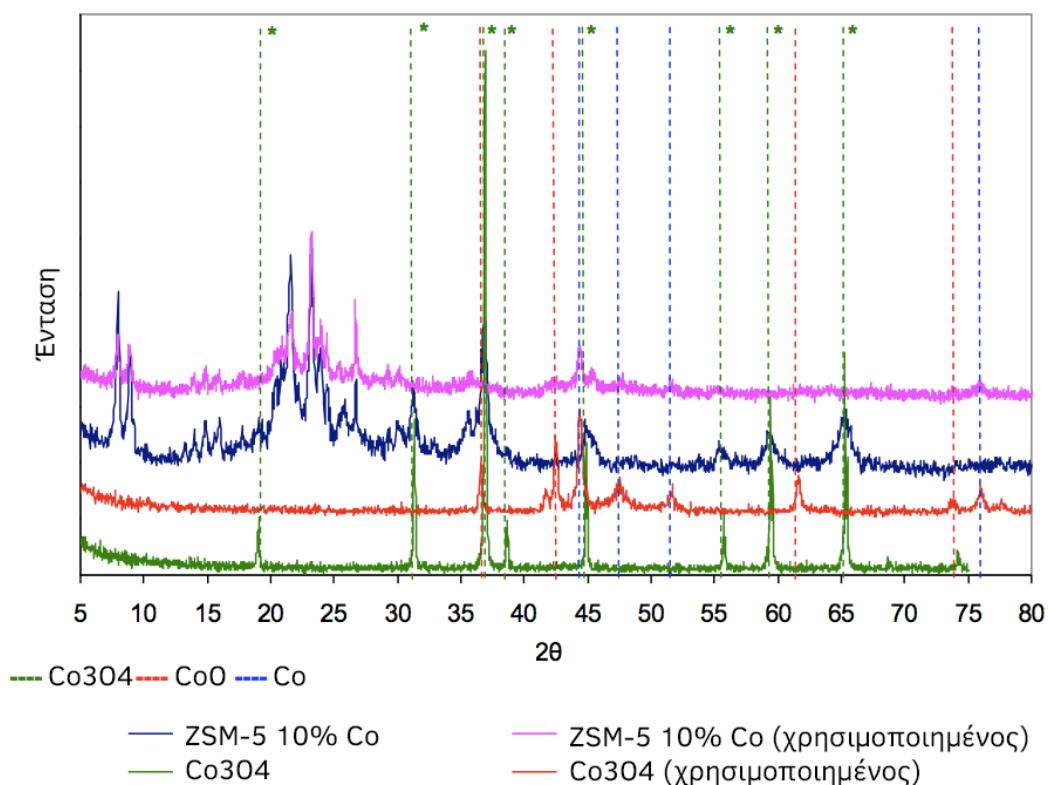
Ενδιαφέρον ήταν ότι, είτε σαν καθαρό οξείδιο μετάλλου, είτε υποστηριζόμενο στον ZSM-5, παρατηρήθηκε αναγωγή του Co₃O₄ σε CoO και μεταλλικό Co μετά από τη χρήση του στην αντίδραση καταλυτικής πυρόλυσης βιομάζας, όπως φαίνεται από τα φάσματα XRD του Σχήματος 3.12. Η αναγωγή αποδίδεται στην αναγωγική ατμόσφαιρα που επικρατούσε

μέσα στον αντιδραστήρα κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης βιομάζας στους 500 °C. Περισσότερη συζήτηση για το φαινόμενο ακολουθεί στο Κεφάλαιο 3.3.3. Το μέγεθος του μεταλλικού Co στον χρησιμοποιημένο καταλύτη ήταν ελαφρώς μικρότερο (19,2 nm) σε σχέση με το μέγεθος του Co_3O_4 στον καταλύτη πριν την αντίδραση.

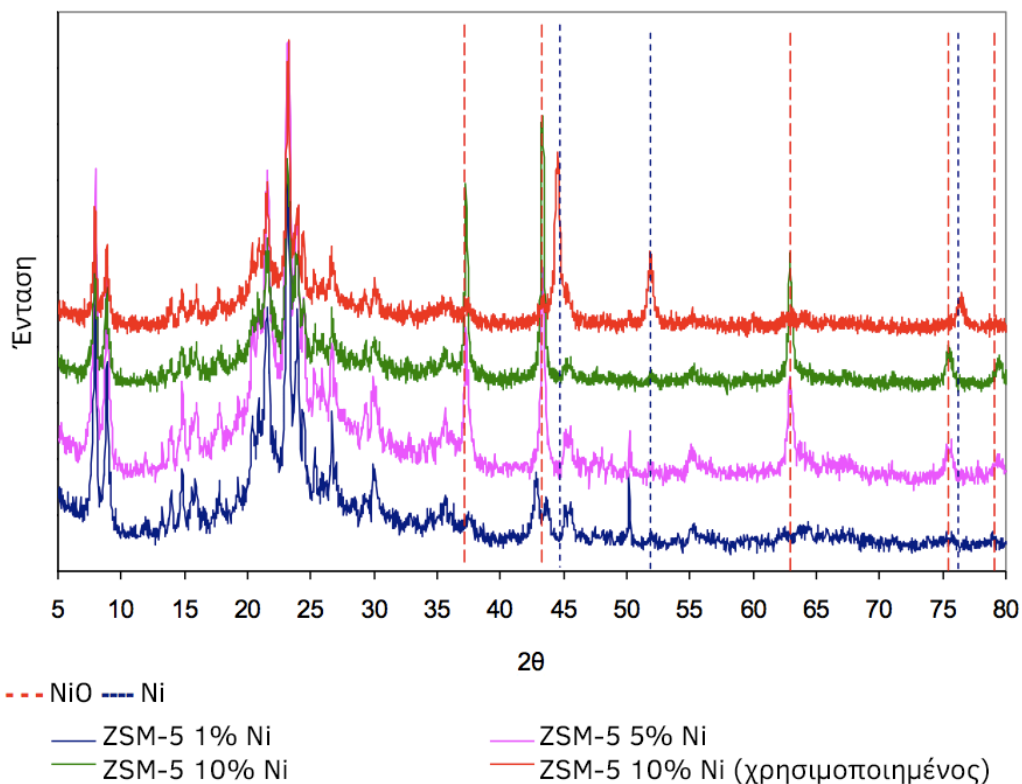
Η ίδια παρατήρηση έγινε και στη περίπτωση του NiO και του καταλύτη ZSM-5 εμποτισμένου με Ni, στους οποίους μετά την αντίδραση παρατηρήθηκε η παρουσία μεταλλικής φάσης Ni (βλ. Σχήμα 3.13). Η διασπορά του Ni φαίνεται να εξαρτάται από το φορτίο μετάλλου σε μεγαλύτερο βαθμό απ' ό,τι στο Co, καθώς το μέγεθος κρυστάλλου του NiO αυξήθηκε από 28,5 σε 39,5 nm για φορτίο μετάλλου 5% και 10% κ.β. αντίστοιχα (στη περίπτωση του ZSM-5 με 1% κ.β. Ni, οι κορυφές NiO δεν ήταν ευδιάκριτες). Επιπλέον, οι κρύσταλλοι του μεταλλικού Ni μετά την αντίδραση ήταν πολύ μικρότεροι (18,4 nm) από τους κρυστάλλους NiO στον καταλύτη ZSM-5 πριν από την αντίδραση.



Σχήμα 3.11. Φάσματα XRD οξειδίων Co και καταλυτών ZSM-5 εμποτισμένων με Co.

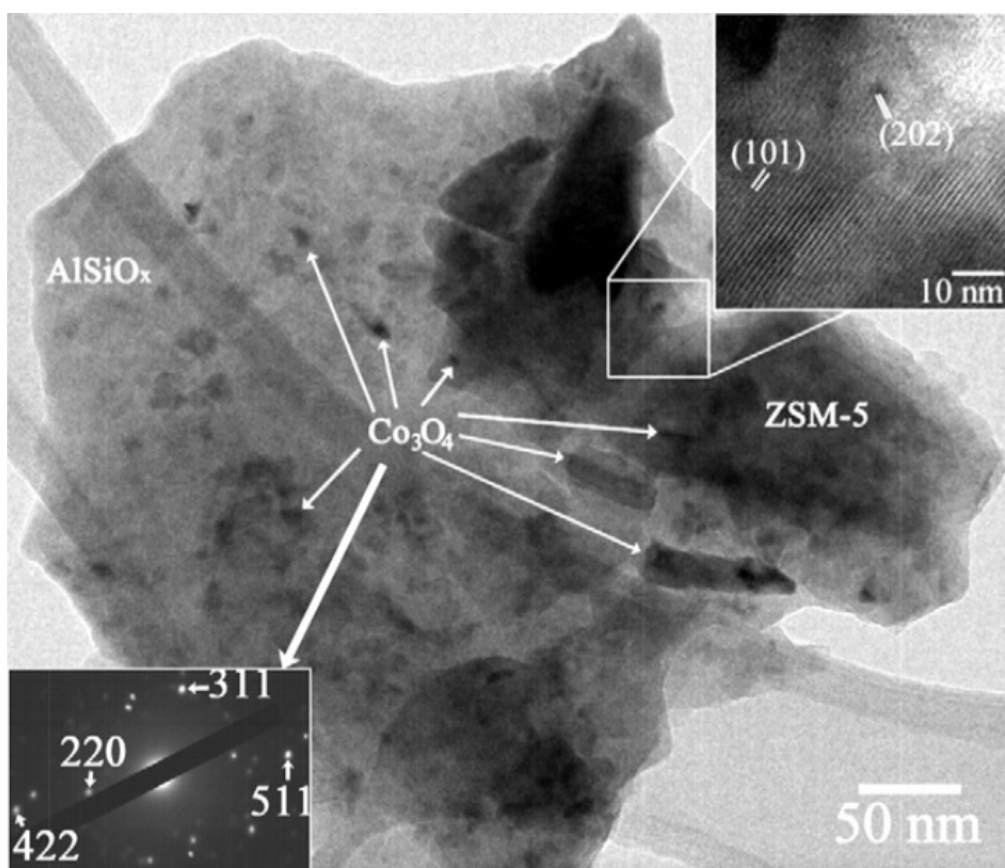


Σχήμα 3.12. Φάσματα XRD Co₃O₄ και καταλύτη ZSM-5 εμποτισμένου με 10% Co πριν και μετά τη χρήση τους στην αντίδραση πυρόλυσης βιομάζας.



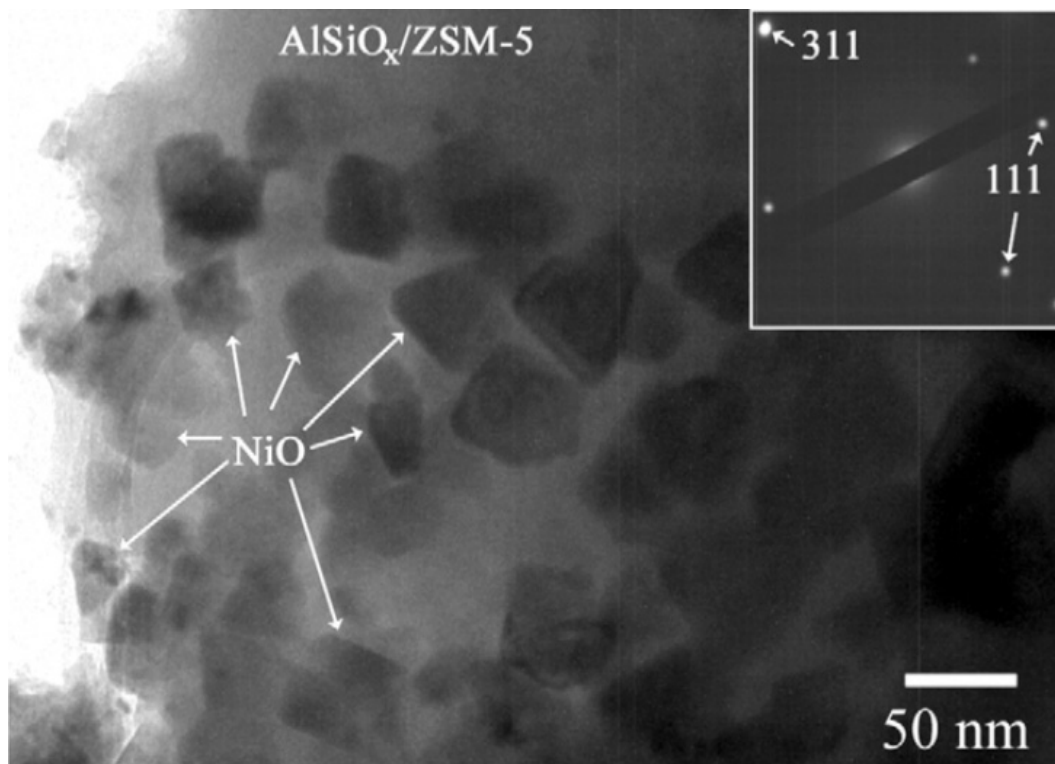
Σχήμα 3.13. Φάσματα XRD καταλυτών ZSM-5 εμποτισμένων με Ni.

Οι εμποτισμένοι καταλύτες με 10% κ.β. φορτίο μετάλλου μελετήθηκαν επίσης και με ηλεκτρονική μικροσκοπία διέλευσης. Μία εικόνα TEM του δείγματος ZSM-5 10% Co παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.14. Το δείγμα αποτελούνταν από κρυσταλλικά σωματίδια ζεόλιθου ZSM-5 (σκούρες περιοχές), διασπαρμένα στο αργιλοπυριτικό υπόστρωμα, το οποίο είχε χαμηλότερη αντίθεση (φωτεινότερες περιοχές). Η πλειοψηφία των σωματιδίων Co_3O_4 ήταν ομοιόμορφα διασπαρμένη τόσο στο αργιλοπυριτικό υπόστρωμα, όσο και στο ζεόλιθο ZSM-5, με μέσο μέγεθος 5-10 nm. Ωστόσο, υπήρχαν και ορισμένα μεγαλύτερα σωματίδια, μέχρι 50-60 nm σε μήκος, τα οποία δικαιολογούν το μεγαλύτερο μέσο μέγεθος σωματιδίων που είχε βρεθεί από τα φάσματα XRD (περίπου 23 nm).



Σχήμα 3.14. Εικόνα TEM του δείγματος ZSM-5 10% Co.

Στο Σχήμα 3.15 παρουσιάζεται μια εικόνα TEM του δείγματος ZSM-5 10% Ni. Το δείγμα αποτελούνταν από χαρακτηριστικά τραπεζοειδή ή κυβικά σωματίδια NiO (σκουρόχρωμες περιοχές), τα οποία ήταν καλά διασπαρμένα τόσο στο αργιλοπυριτικό υπόστρωμα, όσο και στον ζεόλιθο. Όπως φαίνεται, τα σωματίδια NiO ήταν μεγαλύτερα σε μέγεθος από τα σωματίδια Co_3O_4 στο δείγμα ZSM-5 10% Co και είχαν μέσο μέγεθος 40-45 nm. Η τιμή αυτή ήταν σε καλή συμφωνία με το μέγεθος σωματιδίων που υπολογίστηκε από τα φάσματα XRD παραπάνω.



Σχήμα 3.15. Εικόνα TEM δείγματος ZSM-5 10% Ni.

3.3.3. Αποτελέσματα πειραμάτων πυρόλυσης

3.3.3.1. Αποδόσεις προϊόντων πυρόλυσης

Από τη βιβλιογραφία, είναι γνωστό ότι ο ζεόλιθος ZSM-5 είναι πολύ ενεργός καταλύτης στη καταλυτική πυρόλυση βιομάζας και ότι είναι πολύ εκλεκτικός προς την παραγωγή αρωματικών υδρογονανθράκων [21,46,56,64-69,79,202]. Οι αποδόσεις των προϊόντων από τη καταλυτική πυρόλυση με τους καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν παρουσιάζεται στον Πίνακα 3.15. Οι αποδόσεις των αέριων προϊόντων παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.16. Σε σχέση με τα μη καταλυτικά πειράματα (πυριτική άμμος), όλοι οι καταλύτες προκάλεσαν μείωση της απόδοσης σε βιοέλαιο και αύξηση των αέριων και στερεών προϊόντων σε βάρος του οργανικού κλάσματος. Η επίδραση αυτή, τουλάχιστον για τον καθαρό ζεόλιθο ZSM-5 και τον αρχικό βιομηχανικό καταλύτη ZSM-5, αποδίδεται σε αντιδράσεις σχηματισμού υδρογονανθράκων, όπως αντιδράσεις διάσπασης, αφυδρογόνωσης και κυκλοποίησης/αρωματοποίησης, οι οποίες καταλύονται από τις Brønsted όξινες θέσεις του ζεόλιθου [21,43,64]. Επιπλέον, ενισχύθηκε ο σχηματισμός νερού σε όλες τις περιπτώσεις, λόγω ενίσχυσης των αντιδράσεων αφυδάτωσης των οξυγονούχων ενώσεων από τις όξινες θέσεις του ZSM-5 ή του αργιλοπυριτικού υποστρώματος του βιομηχανικού καταλύτη [36]. Ο βιομηχανικός ZSM-5 είχε χαμηλότερη ενεργότητα από τον καθαρό ZSM-5, λόγω της

χαμηλότερης ειδικής επιφάνειας και της μικρότερης οξύτητας (βλ. Πίνακα 3.13), παρόμοια όμως συμπεριφορά ως προς την επίδραση στις αποδόσεις των προϊόντων.

Πίνακας 3.15. Αποδόσεις προϊόντων θερμικής και καταλυτικής πυρόλυσης με του καταλύτες που μελετήθηκαν (% κ.β. ξηρής τροφοδοσίας). Συνθήκες: 500 °C, 0,7 g καταλύτης, 1,5 g βιομάζα.

Καταλύτης	Βιοέλαιο	Νερό	Οργανικό κλάσμα	Αέρια	Στερεά
Πυριτική άμμος	58,67	21,22	37,45	18,19	23,14
Καθαρός ZSM-5	34,33	28,81	5,52	31,35	31,42
ZSM-5 (138)	48,53	27,70	20,82	25,75	25,70
CoO	56,47	22,37	34,10	21,29	22,24
Co ₃ O ₄	55,49	26,30	29,18	33,78	22,55
ZSM-5 1% Co	44,44	27,18	17,26	29,25	26,31
ZSM-5 5% Co	43,53	26,46	17,07	30,77	25,70
ZSM-5 10% Co	45,04	28,23	16,81	31,20	23,76
NiO	47,46	24,81	22,65	27,73	24,84
ZSM-5 1% Ni	43,30	28,16	15,15	30,49	26,21
ZSM-5 5% Ni	40,09	26,51	13,59	32,27	27,03
ZSM-5 10% Ni	39,48	27,96	11,52	34,57	25,94

Πίνακας 3.16. Αποδόσεις αέριων προϊόντων θερμικής και καταλυτικής πυρόλυσης με του καταλύτες που μελετήθηκαν (% κ.β. ξηρής τροφοδοσίας). Συνθήκες: 500 °C, 0,7 g καταλύτης, 1,5 g βιομάζα.

Καταλύτης	H ₂	CO ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	C ₄ -C ₆
Πυριτική άμμος	0,05	9,81	6,59	0,89	0,16	0,21	0,04	0,21	0,31
Καθαρός ZSM-5	0,04	11,50	14,56	1,20	0,21	1,71	0,12	1,25	0,75
ZSM-5 (138)	0,04	11,10	11,43	1,03	0,18	0,74	0,06	0,80	0,36
CoO	0,23	12,69	6,67	0,87	0,14	0,16	0,04	0,12	0,38
Co ₃ O ₄	0,50	25,92	5,75	0,96	0,13	0,12	0,04	0,09	0,27
ZSM-5 1% Co	0,03	12,79	11,63	1,11	0,19	0,99	0,06	0,96	1,50
ZSM-5 5% Co	0,12	14,24	11,34	1,40	0,20	1,04	0,06	1,00	1,38
ZSM-5 10% Co	0,11	15,18	11,19	1,31	0,19	0,97	0,06	0,87	1,33
NiO	0,76	16,15	8,67	1,00	0,21	0,20	0,05	0,17	0,31
ZSM-5 1% Ni	0,10	12,54	12,97	1,50	0,22	1,03	0,06	0,87	1,20
ZSM-5 5% Ni	0,25	13,08	14,53	1,51	0,22	0,96	0,06	0,87	1,39
ZSM-5 10% Ni	0,45	15,14	14,36	1,42	0,20	0,82	0,06	0,79	1,34

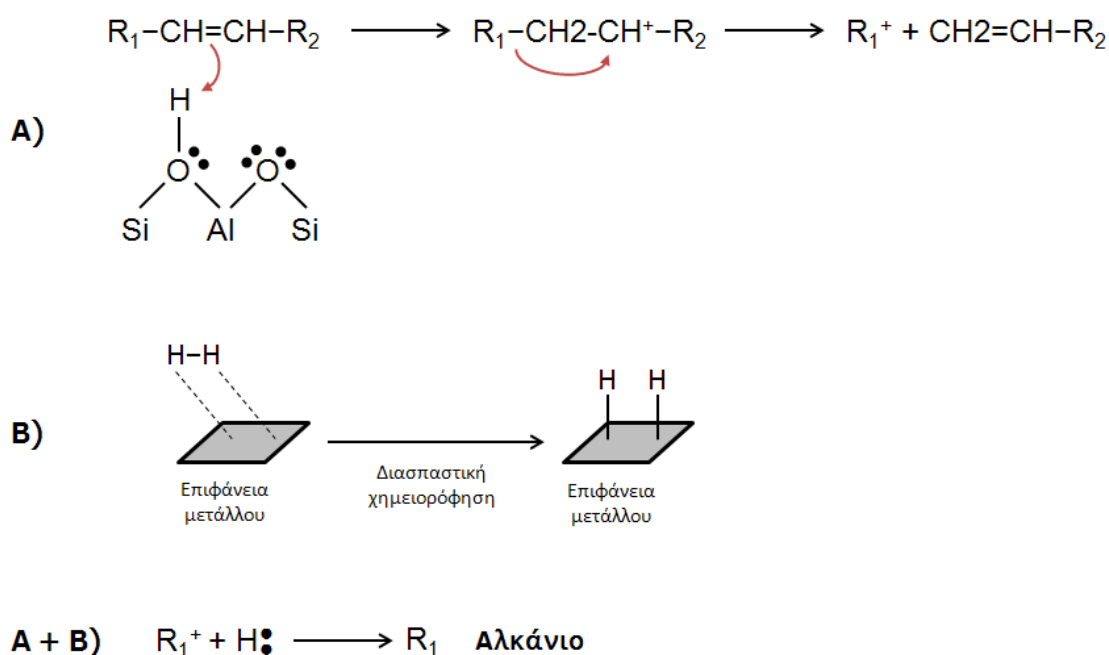
Η ενεργότητα των καθαρών μεταλλικών οξειδίων CoO και Co₃O₄ ήταν χαμηλότερη από αυτή του καθαρού και του βιομηχανικού καταλύτη ZSM-5, όπως φαίνεται από τις σχετικά υψηλότερες αποδόσεις σε οργανικό κλάσμα, πιθανώς λόγω της ασθενούς οξύτητας Lewis

των οξειδίων κοβαλτίου. Ωστόσο, τα αέρια προϊόντα με το Co_3O_4 ήταν ιδιαίτερα αυξημένα, λόγω υπερδιπλασιασμού της απόδοσης σε CO_2 , όπως φαίνεται από τον Πίνακα 3.16, ενώ η απόδοση σε CO παρέμεινε χαμηλή, στα επίπεδα της μη-καταλυτικής πυρόλυσης. Αυτές οι μεταβολές στις αποδόσεις CO_2/CO ήταν ενδεικτικές των διαφορετικών μηχανισμών αποκαρβονυλίωσης-αποκαρβοξυλίωσης που έλαβαν χώρα με το Co_3O_4 , σε σχέση με τον ZSM-5, λόγω της διαφοράς των όξινων ιδιοτήτων τους (αριθμός, ισχύς και τύπος όξινων θέσεων). Επιπλέον, η μεγάλη αύξηση στην απόδοση CO_2 συσχετίζεται και με τα άτομα οξυγόνου που απελευθερώνονται από το Co_3O_4 κατά την αναγωγή του σε CoO και μεταλλικό Co στη διάρκεια της πυρόλυσης, όπως παρατηρήθηκε από τα φάσματα XRD (βλ Κεφάλαιο 3.3.2.2 και Σχήμα 3.12) και την οξειδωση του CO και άλλων οργανικών ενώσεων των ατμών πυρόλυσης.

Το καθαρό οξείδιο NiO ήταν πιο ενεργό σε σχέση με τα οξείδια Co , όσον αφορά στη μετατροπή του οργανικού κλάσματος και στην αύξηση της απόδοσης σε αέρια προϊόντα. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στη μεγαλύτερη Lewis οξύτητα του NiO σε σχέση με το Co_3O_4 (το συμπέρασμα βγαίνει από τα δεδομένα του Πίνακα 3.14 όπου φαίνεται ότι οι εμποτισμένοι καταλύτες με Ni είχαν υψηλότερη οξύτητα από τους καταλύτες που ήταν εμποτισμένοι με Co). Το NiO είχε παρόμοια επίδραση στις αποδόσεις CO_2 και CO με το Co_3O_4 , σε μικρότερο όμως βαθμό.

Οι Πίνακες 3.15 και 3.16 παρουσιάζουν επίσης της αποδόσεις προϊόντων με τον αρχικό βιομηχανικό ZMS-5 και τα εμποτισμένα δείγματα με Ni και Co . Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, ο σκοπός δημιουργίας των εμποτισμένων καταλυτών ήταν ο συνδυασμός της επίδρασης του ισχυρά όξινου ZSM-5 με αυτή των μεταλλικών οξειδίων NiO και Co_3O_4 , με στόχο την ευνοϊκότερη εκλεκτικότητα σε επιθυμητά προϊόντα και τη καλύτερη σύσταση του παραγόμενου βιοελαίου. Η ενεργότητα των Co_3O_4 και NiO επιβεβαιώθηκαν και στη περίπτωση των εμποτισμένων ZSM-5. Παρατηρείται από τα δεδομένα των Πινάκων 3.15 και 3.16 ότι η αύξηση του φορτίου Co από 1% σε 10% κ.β. προκάλεσε μικρή μόνο μείωση της απόδοσης σε οργανικό κλάσμα, αύξησε όμως την απόδοση σε αέρια προϊόντα, κυρίως λόγω ενίσχυσης του σχηματισμού CO_2 , όπως είχε παρατηρηθεί και με το καθαρό Co_3O_4 . Αντίθετα, ο εμποτισμός του καταλύτη ακόμη και με 1% Ni είχε ως αποτέλεσμα τη δραστηκή διαφοροποίηση των αποδόσεων των προϊόντων της πυρόλυσης. Παρατηρήθηκε σημαντική μείωση της απόδοσης σε οργανικό κλάσμα και σημαντική αύξηση της απόδοσης σε αέρια προϊόντα, η οποία οφείλονταν τόσο στην ενίσχυση του σχηματισμού CO_2 όσο και στην ενίσχυση του σχηματισμού CO . Αυξημένος ήταν επίσης ο σχηματισμός H_2 και ελαφρών αέριων υδρογονανθράκων. Αύξηση του φορτίου Ni από 1% σε 10% κ.β. ενίσχυσε ακόμη περισσότερο τα παρατηρούμενα φαινόμενα.

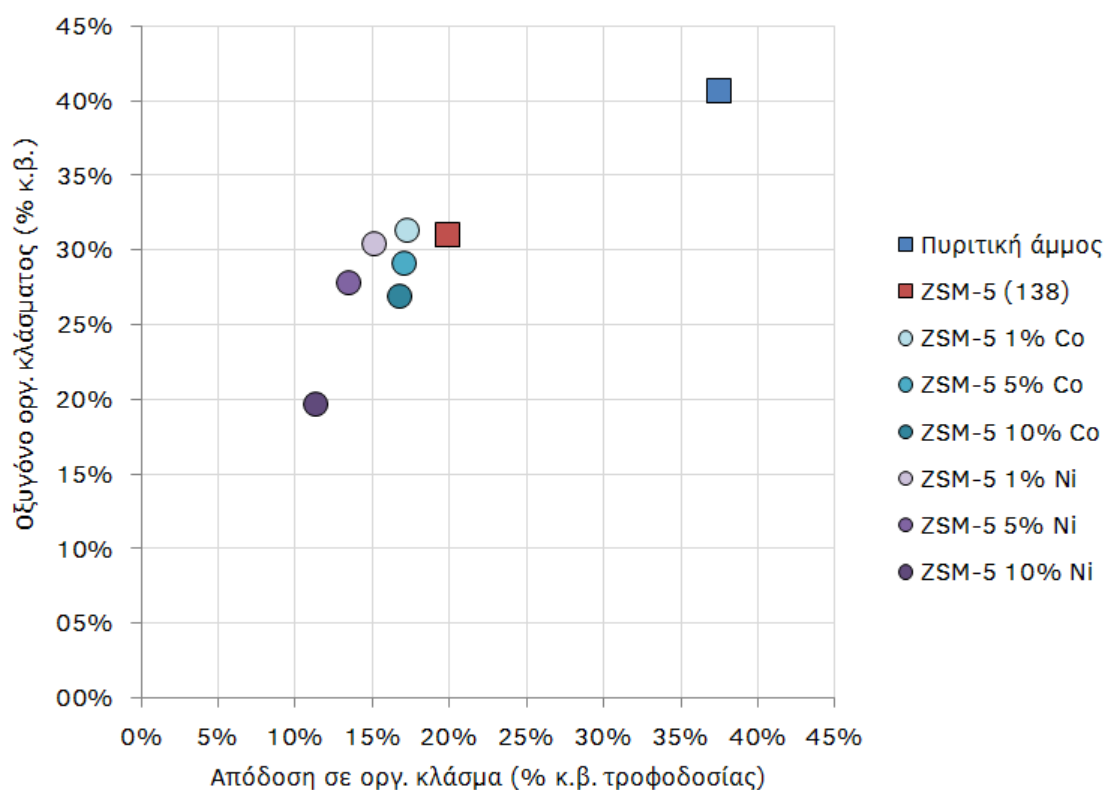
Συσχετίζοντας τις αποδόσεις σε οργανικό κλάσμα, νερό και αέρια προϊόντα, μπορούν να βγουν ορισμένα συμπεράσματα σχετικά με το μηχανισμό των αντιδράσεων που έλαβαν χώρα με τους εμποτισμένους καταλύτες. Η μείωση της απόδοσης σε οργανικό κλάσμα με τους εμποτισμένους καταλύτες Co και Ni δε συνοδεύτηκε από σχηματισμό περισσότερου νερού αλλά από σχηματισμό H₂, CO₂ και ελαφρών αέριων υδρογονανθράκων C₂-C₆ (κυρίως αλκάνια C₄-C₆). Δύο κύριοι μηχανισμοί αντιδράσεων μπορούν να προταθούν από αυτά τα δεδομένα: α) η αποξυγόνωση του βιοελαίου έγινε μέσω αντιδράσεων αποκαρβοξυλίωσης χωρίς αυξημένο σχηματισμό νερού και επομένως με εξοικονόμηση του υδρογόνου που παράγεται *in situ* και β) το υδρογόνο που παράγεται *in situ* είναι πιθανό ότι συμμετείχε σε αντιδράσεις μεταφοράς υδρογόνου που καταλύθηκαν από τα εμποτισμένα μέταλλα μετάπτωσης και οδήγησαν σε αυξημένο σχηματισμό κορεσμένων υδρογονανθράκων, μέσω του κλασικού μηχανισμού με ιόντα καρβενίου που σχηματίζονται στις όξινες θέσεις του ζεόλιθου ZSM-5. Μία σχηματική αναπαράσταση του τελευταίου μηχανισμού δίνεται στο Σχήμα 3.16. Ο αυξημένος σχηματισμός ελαφρών ολεφινών (C₂H₄, C₃H₆, Πίνακας 3.16) με τον αρχικό ZSM-5, σε σύγκριση με τα μη καταλυτικά πειράματα και τα καταλυτικά πειράματα με τους εμποτισμένους ZSM-5 υποστηρίζει τον παραπάνω (β) προτεινόμενο μηχανισμό αντιδράσεων.



Σχήμα 3.16. Σχηματική αναπαράσταση του κλασικού μηχανισμού με ιόντα καρβενίου που σχηματίζονται στις όξινες θέσεις Brønsted του ZSM-5 (A), σε συνδυασμό με την υδρογόνωσή τους από το υδρογόνο που παράγεται *in-situ* και χημειοροφάται διασπαστικά στην επιφάνεια του μετάλλου του εμποτισμένου ZSM-5 (B).

3.3.3.2. Στοιχειακή σύσταση οργανικού κλάσματος του βιοελαίου

Το σημαντικότερο μειονέκτημα του βιοελαίου, όταν προορίζεται για καύσιμο ή για πρώτη ύλη για την παραγωγή καυσίμων, είναι η υψηλή περιεκτικότητά του σε οξυγόνο. Για το λόγο αυτό, η μείωση του οξυγόνου του παραγόμενου βιοελαίου είναι πρωταρχικός στόχος της καταλυτικής πυρόλυσης, η οποία όμως συνοδεύεται και από μείωση της απόδοσης στο επιθυμητό υγρό οργανικό προϊόν. Στο Σχήμα 3.17 παρουσιάζεται η απόδοση σε οργανικό κλάσμα με τους καταλύτες που μελετήθηκαν, σε συνάρτηση με το περιεχόμενο του οργανικού κλάσματος σε οξυγόνο (δηλ. ποσότητα σε συνάρτηση με ποιότητα).



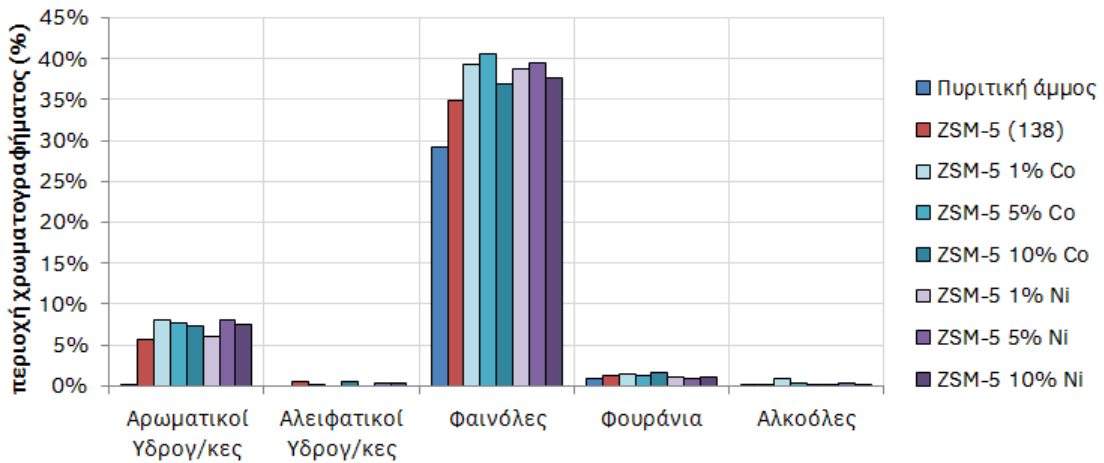
Σχήμα 3.17. Παρουσίαση της απόδοσης σε οργανικό κλάσμα σε συνάρτηση με το περιεχόμενο του οργανικού κλάσματος σε οξυγόνο για τους καταλύτες που μελετήθηκαν. Συνθήκες: 500 °C, 0,7 g καταλύτης, 1,5 g βιομάζα.

Οι εμποτισμένοι καταλύτες με χαμηλό φορτίο μετάλλου (1% κ.β.) έδωσαν χαμηλότερες αποδόσεις σε οργανικό κλάσμα σε σχέση με τον αρχικό καταλύτη ZSM-5, χωρίς να προκαλούν μείωση του περιεχομένου σε οξυγόνο. Αυτή η επίδραση ήταν πιο εμφανής με τον ZSM-5 1% Ni, ο οποίος ήταν πιο ενεργός, όπως συζητήθηκε παραπάνω. Παρ' όλα αυτά, οι εμποτισμένοι καταλύτες με μεγαλύτερα φορτία μετάλλου (5% και 10% κ.β.) επέφεραν αισθητή μείωση του περιεχόμενου οξυγόνου και μάλιστα στην περίπτωση των καταλυτών εμποτισμένων με Co, η μείωση αυτή συνοδεύτηκε από πολύ μικρή μόνο μείωση της απόδοσης σε οργανικό κλάσμα. Στη περίπτωση των καταλυτών εμποτισμένων με Ni, η

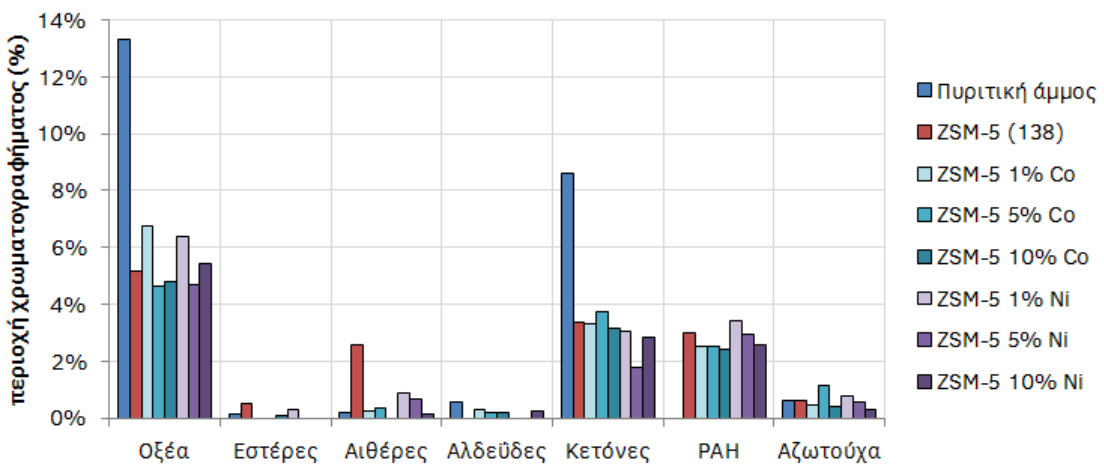
μείωση του περιεχομένου του οργανικού κλάσματος σε οξυγόνο ήταν πιο έντονη, ιδιαίτερα με τον ZSM-5 10% Ni, συνοδεύτηκε όμως με σημαντική μείωση της απόδοσης σε οργανικό κλάσμα. Η ισχυρότερη επίδραση των καταλυτών Ni αποδίδεται στην μεγαλύτερη οξύτητα του σε σχέση με τους καταλύτες Co (βλ. Πίνακα 3.14).

3.3.3.3. Χημική σύσταση οργανικού κλάσματος του βιοελαίου

Το οργανικό κλάσμα του βιοελαίου από τα πειράματα θερμικής και καταλυτική πυρόλυσης αναλύθηκε σε σύστημα GC-MS για τον προσδιορισμό της χημικής του σύστασης, η οποία παρουσιάζεται στα Σχήματα 3.18 και 3.19. Οι ταυτοποιημένες ενώσεις ομαδοποιήθηκαν σε κατηγορίες για την ευκολότερη κατανόηση των αποτελεσμάτων της ανάλυσης, όπως περιγράφηκε στο Κεφάλαιο 3.1.2.2.



Σχήμα 3.18. Επιθυμητά συστατικά στο βιοέλαιο από τη θερμική και καταλυτική πυρόλυση με τους καταλύτες που μελετήθηκαν. Συνθήκες: 500 °C, 0,7 g καταλύτης, 1,5 g βιομάζα.



Σχήμα 3.19. Ανεπιθύμητα συστατικά στο βιοέλαιο από τη θερμική και καταλυτική πυρόλυση με τους καταλύτες που μελετήθηκαν. Συνθήκες: 500 °C, 0,7 g καταλύτης, 1,5 g βιομάζα.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.18, ο σχηματισμός επιθυμητών αλειφατικών υδρογονανθράκων ή αλκοολών, είτε παρουσία είτε απουσία των καταλυτών, ήταν αμελητέος. Τα φουράνια επηρεάστηκαν επίσης ελάχιστα, ανεξάρτητα από τη χρήση ή μη καταλύτη. Από την άλλη, η πυρόλυση με τον ZSM-5 οδήγησε σε σημαντική αύξηση του σχηματισμού αρωματικών υδρογονανθράκων, από 0,1% στη θερμική πυρόλυση σε 5,7%, αν και οι τιμές που παρουσιάζονται είναι αρκετά χαμηλότερες από τις τιμές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία [21,56,64-67]. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ο καταλύτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν εμπορικός με περίπου 30% κ.β. ζεόλιθο ZSM-5 υποστηριγμένο σε αργιλοπυριτικό υπόστρωμα και όχι καθαρός ζεόλιθος ZSM-5 που χρησιμοποιείται συνήθως στη βιβλιογραφία. Με τον ZSM-5 παρατηρήθηκε επίσης αύξηση του σχηματισμού επιθυμητών φαινολών.

Η προσθήκη μετάλλων μετάπτωσης στον ZSM-5 (είτε Ni είτε Co) είχε σαν αποτέλεσμα την περαιτέρω αύξηση του σχηματισμού αρωματικών υδρογονανθράκων και φαινολών, ανεξάρτητα από το φορτίο μετάλλου. Η αύξηση των αρωματικών υδρογονανθράκων αποδίδεται σε πιθανή ενίσχυση του μηχανισμού αφυδρογόνωσης από τα μέταλλα (προώθηση των αντιδράσεων αρωματοποίησης στις όξινες θέσεις του ZSM-5 μέσω ολιγομερίωσης και κυκλοποίησης ελαφρών ολεφινών, δηλ. αλκενίων C₂-C₃), ενώ η αύξηση των φαινολών είναι πιθανό ότι σχετίζεται με την μείωση των Brønsted όξινων θέσεων εξαιτίας της επικάλυψής τους από τα μέταλλα (βλ. Πίνακα 3.14).

Η αναγωγή των NiO και Co₃O₄ σε μεταλλικό Ni και Co αντίστοιχα κατά την αντίδραση της πυρόλυσης δεν έχει αναφερθεί ξανά στη βιβλιογραφία και είναι σημαντικό φαινόμενο αν ληφθεί υπ' όψη η πιθανή εμπορική χρήση των συγκεκριμένων εμποτισμένων καταλυτών. Σε μία διεργασία εμπορικής κλίμακας ο καταλύτης θα ανακυκλοφορείται συνεχώς μεταξύ του αντιδραστήρα πυρόλυσης (αναγωγικές συνθήκες) και του αναγεννητή (οξειδωτικές συνθήκες) για την αντίδραση-αναγέννησή του. Η αναγωγή του μεταλλικών οξειδίων σε μεταλλικές φάσεις μέσα στο περιβάλλον του αντιδραστήρα μπορεί να βοηθήσει αντιδράσεις μεταφοράς υδρογόνου στο μεταλλικό Ni ή Co (ειδικά στο Ni). Το υδρογόνο μπορεί να προέρχεται είτε από τις μικρές ποσότητες υδρογόνου που παράγονται κατά τη πυρόλυση με αυτούς τους καταλύτες (βλ Πίνακα 3.16) είτε μπορεί να τροφοδοτείται από εξωτερική πηγή μέσα στον αντιδραστήρα (διεργασία υδρογόνου-πυρόλυσης). Οι αντιδράσεις μεταφοράς υδρογόνου μπορεί να περιλαμβάνουν αντιδράσεις υδρογονοαποξυγόνωσης και υδρογόνωσης/κορεσμού των διπλών δεσμών και συνεπώς παραγωγή αλκανίων, όπως και παρατηρήθηκε (βλ. Πίνακα 3.16). Επιπλέον, η συνδυασμένη δράση των μεταλλικών φάσεων Ni ή Co με τις όξινες θέσεις του ZSM-5 μπορεί να συνεισφέρει στην ολιγομερίωση, κυκλοποίηση και αφυδρογόνωση των ελαφρών ολεφινών σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες.

Όσον αφορά στα ανεπιθύμητα συστατικά (Σχήμα 3.19), τα οξέα μειώθηκαν με τη χρήση όλων των καταλυτών που μελετήθηκαν, σε σχέση με τη μη καταλυτική πυρόλυση, ενώ η προσθήκη μετάλλων στον ZSM-5 δε φάνηκε να επιφέρει περαιτέρω μείωσή τους. Το ίδιο παρατηρήθηκε σε γενικές γραμμές και για τις κετόνες. Από την άλλη, η χρήση των καταλυτών προκάλεσε αύξηση του σχηματισμού ανεπιθύμητων πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (PAH). Οι εμποτισμένοι καταλύτες με κοβάλτιο φάνηκε να προκαλούν μικρή μείωση του σχηματισμού PAH σε σχέση με τον αρχικό ZSM-5, ενώ αντίθετα οι εμποτισμένοι καταλύτες με Νί φάνηκε να προκαλούν μικρή αύξηση, ειδικά σε χαμηλότερα φορτία μετάλλου (1% κ.β.). Ο σχηματισμός αλδεϋδών και αζωτούχων ενώσεων ήταν πολύ χαμηλός με όλους τους καταλύτες, όπως και στα πειράματα θερμικής πυρόλυσης.

3.3.4. Συμπεράσματα

Στο τρίτο στάδιο της παρασκευής και αξιολόγησης καταλυτών μελετήθηκαν νέοι καταλύτες ZSM-5 εμποτισμένοι με μέταλλα μετάπτωσης. Ως αρχικό υλικό χρησιμοποιήθηκε ένας εμπορικός ZSM-5 (περίπου 30% κ.β. κρυσταλλικός ζεόλιθος ZSM-5 υποστηριγμένος σε αργιλοπυριτικό υπόστρωμα) ενώ η τροποποίηση με μέταλλα έγινε με υγρό εμποτισμό νιτρικών αλάτων $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ και $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Για τη μελέτη της επίδρασης του φορτίου μετάλλου παρασκευάστηκαν τρεις καταλύτες ZSM-5 Ni με ονομαστικό φορτίο μετάλλου 1%, 5% και 10% κ.β. και τρεις καταλύτες ZSM-5 Co με ονομαστικό φορτίο μετάλλου 1%, 5% και 10% κ.β.

Όπως παρατηρήθηκε κατά το χαρακτηρισμό των υλικών με περίθλαση ακτίνων Χ, οι εμποτισμένοι καταλύτες με Νί και Co εμφάνισαν χαρακτηριστικές κορυφές NiO και Co_3O_4 αντίστοιχα, ενώ μετά τη χρήση των καταλυτών στα πειράματα καταλυτικής πυρόλυσης παρατηρήθηκε ότι είχε γίνει αναγωγή του NiO σε Ni και του Co_3O_4 σε CoO και Co. Τα σωματίδια NiO και Co_3O_4 που εμποτίστηκαν στον καταλύτη ZSM-5 ήταν καλά διασπαρμένα τόσο στο αργιλοπυριτικό υπόστρωμα, όσο και στον ζεόλιθο ZSM-5, όπως διαπιστώθηκε κατά την παρατήρηση των δειγμάτων σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διέλευσης. Ο εμποτισμός του ZSM-5 με μέταλλα είχε σαν συνέπεια τη μείωση της ειδικής επιφάνειάς και του μικροπορώδους του και την αύξηση του μεσοπορώδους. Ο εμποτισμός είχε επίσης σαν συνέπεια τη μεταβολή των όξινων ιδιοτήτων, καθώς παρατηρήθηκε μείωση των Brønsted όξινων θέσεων και σημαντική αύξηση των Lewis όξινων θέσεων, ιδιαίτερα στη περίπτωση των καταλυτών εμποτισμένων με Ni.

Σε σύγκριση με τον αρχικό ZSM-5, οι εμποτισμένοι καταλύτες ήταν πιο ενεργοί καθώς έδωσαν μικρότερες αποδόσεις σε οργανικό κλάσμα και μεγαλύτερες αποδόσεις σε αέρια προϊόντα, και βρέθηκε ότι η ενεργότητα αυξάνεται με την αύξηση του φορτίου μετάλλου από 1% σε 5% και 10% κ.β. Εξαιτίας της μεγαλύτερης οξύτητας, οι καταλύτες με Ni ήταν

πιο ενεργοί από τους καταλύτες με Co. Στη περίπτωση του Co, παρατηρήθηκε αυξημένος σχηματισμός CO₂, ενώ στη περίπτωση του Ni αυξήθηκε ο σχηματισμός τόσο του CO₂ όσο και του CO. Πέρα από το CO₂ και το CO, παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση του σχηματισμού υδρογόνου και ελαφρών αέριων υδρογονανθράκων, κυρίως αλκανίων C₄-C₆.

Όσον αφορά στην αποτελεσματικότητα των καταλυτών, ο εμποτισμός με μέταλλα είχε σαν αποτέλεσμα τη μείωση της απόδοσης σε οργανικό κλάσμα, χωρίς σημαντική μείωση του περιεχομένου του οργανικού κλάσματος σε οξυγόνο, σε σχέση με τον αρχικό ZSM-5. Ωστόσο, με αύξηση του φορτίου μετάλλου από 1% σε 5% και 10% κ.β., επιτεύχθηκε μείωση του οξυγόνου του οργανικού κλάσματος, ειδικά στη περίπτωση των εμποτισμένων καταλυτών με Ni, με σημαντική όμως μείωση της απόδοσης σε οργανικό κλάσμα σε σχέση με τον αρχικό ZSM-5. Τέλος, όσον αφορά στη σύσταση του παραγόμενου βιοελαίου, οι εμποτισμένοι καταλύτες ήταν πιο εκλεκτικοί στο σχηματισμό επιθυμητών αρωματικών υδρογονανθράκων και φαινολών, ενώ διατήρησαν το σχηματισμό των ανεπιθύμητων ενώσεων στα ίδια χαμηλά επίπεδα με τον αρχικό ZSM-5.

3.4. Παρασκευή και αξιολόγηση καταλυτών MgO φυσικής προέλευσης

Στο τελευταίο μέρος της παρασκευής και αξιολόγησης καταλυτών μελετήθηκαν καταλύτες MgO φυσικής προέλευσης. Οι καταλύτες MgO έχουν διαφορετική δράση από τους ζεόλιθους, όπως παρατηρήθηκε στο Κεφάλαιο 3.1, καθώς είναι βασικοί καταλύτες χωρίς όξινες θέσεις. Οι καταλύτες MgO που μελετήθηκαν παρασκευάστηκαν από την εταιρία Ελληνικοί Λευκόλιθοι από ορυκτό μαγνησίτη και με ελάχιστη επεξεργασία (θραύση, κοσκίνιση και πύρωση). Η φυσική προέλευση συνεπάγεται χαμηλότερο κόστος σε σχέση με τους συνθετικούς καταλύτες ZSM-5 που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία, που είναι και το μεγαλύτερο πλεονέκτημα των φυσικών MgO.

Όπως παρατηρήθηκε στο Κεφάλαιο 3.1, οι βασικοί καταλύτες δεν κατέλυσαν αντιδράσεις αρωματοποίησης και σχηματισμού υδρογονανθράκων, κατέλυσαν όμως αντιδράσεις μετατροπής των οξέων σε κετόνες και αντιδράσεις δημιουργίας δεσμών άνθρακα-άνθρακα μεταξύ κετονών ή/και αλδεϋδών (συμπύκνωση aldol). Οι κετόνες είναι ανεπιθύμητα προϊόντα, καθώς θεωρούνται υπεύθυνες για τις αντιδράσεις γήρανσης του βιοελαίου και επομένως το βιοέλαιο που παράγεται από βασικούς καταλύτες δεν είναι κατάλληλο για να αξιοποιηθεί ως καύσιμο που απαιτεί μεγάλους χρόνους αποθήκευσης και μεταφοράς, μπορεί όμως να αναβαθμιστεί με υδρογόνωση σε καύσιμα μεταφορών. Επιπλέον, οι αντιδράσεις δημιουργίας δεσμών άνθρακα-άνθρακα έχουν αποτέλεσμα το μετασχηματισμό μικρών μορίων κετονών ή/και αλδεϋδών σε μεγαλύτερα μόρια, τα οποία όταν υδρογονωθούν θα σχηματίσουν υγρούς υδρογονάνθρακες και δε θα χαθούν ως αέρια προϊόντα.

3.4.1. Χαρακτηρισμός υλικών

3.4.1.1. Ιδιότητες τροφοδοσίας

Η βιομάζα που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα πυρόλυσης αυτού του κεφαλαίου ήταν πριονίδι ξύλου οξιάς, το οποίο έχει περιγραφεί στο Κεφάλαιο 2.6. Η τροφοδοσία χρησιμοποιήθηκε ξηρή, μετά από ξήρανση στους 105 °C για τουλάχιστον 4 ώρες και διατήρηση σε κλειστά δοχεία τοποθετημένα μέσα σε ξηραντήρα. Επομένως, τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται αναφέρονται πάντα σε ξηρή τροφοδοσία.

3.4.1.2. Ιδιότητες καταλυτικών υλικών

Για τη μελέτη χρησιμοποιήθηκαν συνολικά 17 καταλύτες. Σε αυτούς περιλαμβάνονταν 14 καταλύτες MgO φυσικής προέλευσης, παρασκευασμένοι από δείγματα μαγνησίτη διαφορετικής καθαρότητας μετά από θραύση, κοσκίνιση και πύρωση σε εργαστηριακούς (εργαστηριακά δείγματα) και βιομηχανικούς κλίβανους (βιομηχανικά δείγματα). Τα δείγματα μαγνησίτη που χρησιμοποιήθηκαν ως αρχικό υλικό ήταν ένα δείγμα υψηλής καθαρότητας (Raw-1) και ένα δείγμα χαμηλής καθαρότητας (Raw-2) και προήλθαν από ορυχείο της Ελληνικοί Λευκόλιθοι στη Γερακινή Χαλκιδικής. Επιπλέον, μελετήθηκε ένα δείγμα ολιβίνη, παρασκευασμένο από πύρωση ορυκτού δουνίτη και δύο συνθετικά υλικά MgO, παρασκευασμένα από πύρωση Mg(OH)₂.

Για την παρασκευή των εργαστηριακών δειγμάτων καυστικής μαγνησίας (LabCCM-1 έως LabCCM-7), τα αρχικά δείγματα μαγνησίτη (Raw 1 και Raw 2) θρυμματίστηκαν σε μέγεθος ± 5 mm. Κατόπιν, τοποθετήθηκαν σε εργαστηριακό κλίβανο όπου πυρώθηκαν σε διάφορες θερμοκρασίες, από 700 μέχρι 1150 °C, με χρόνο παραμονής από 60 μέχρι 240 min προκειμένου να παραχθούν δείγματα MgO με διαφορετικές επιφανειακές ιδιότητες και χημική σύσταση. Μετά την πύρωση, τα δείγματα θρυμματίστηκαν περαιτέρω και απομονώθηκαν με δονούμενα κόσκινα τα σωματίδια με μέγεθος 90-200 μm .

Για την παραγωγή των βιομηχανικών δειγμάτων καυστικής μαγνησίας (IndCCM-1 έως IndCCM-5), ακολουθήθηκε παρόμοια διαδικασία, με τη διαφορά ότι τα δείγματα μαγνησίτη πυρώθηκαν σε βιομηχανικό περιστρεφόμενο κλίβανο. Η θερμοκρασία στη ζώνη πύρωσης του κλίβανου ρυθμίζονταν μεταξύ 700 °C και 1100 °C, με χρόνους παραμονής από 2,5 έως 5 ώρες, ανάλογα με την επιθυμητή ειδική επιφάνεια των παραγόμενων δειγμάτων. Μετά τη πύρωση, τα δείγματα από τον κλίβανο θρυμματίστηκαν και απομονώθηκαν με δονούμενα κόσκινα τα σωματίδια με μέγεθος 90-200 μm . Τα βιομηχανικά δείγματα δίπυρης μαγνησίας (DBM-1 και DBM-2) παρασκευάστηκαν με τον ίδιο τρόπο, με μόνη διαφορά τη πύρωση σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες (1700 °C).

Το δείγμα ολιβίνη (Olivine) παρασκευάστηκε από ορυκτό δουνίτη, μετά από θραύση και απομόνωση των σωματιδίων με μέγεθος 90-200 μm με δονούμενα κόσκινα. Τέλος, τα συνθετικά δείγματα MgO (SynCCM-1 και SynCCM-2) αγοράστηκαν από την Van Mannekus & Co και παρασκευάστηκαν με πύρωση Mg(OH)₂ σε βιομηχανικό κλίβανο σε θερμοκρασίες 450 °C και 600 °C και χρόνους παραμονής μεταξύ 20 και 60 min. Οι συνθήκες παρασκευής όλων των παραπάνω δειγμάτων, καθώς και η χημική τους σύσταση παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.17.

Πίνακας 3.17. Συνθήκες παρασκευής, χημική σύσταση και μέγεθος κρυστάλλου των καταλυτών MgO.

Καταλύτης	Πύρωση		Χημική σύσταση (XRF)						Μέγεθος κρυστάλλου (nm)	
	Θερμ. (°C)	Χρόνος (min)	MgO (%)	SiO ₂ (%)	CaO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SO ₃ (%)		Απώλεια πύρωσης (1000 °C)
Raw-1			46,7	1,7	0,8	0,1	0,01	0,03	51	-
Raw-2			44,1	7,0	1,8	0,5	0,1	0,1	47	-
IndCCM-1	Μεταβλητό προφίλ θερμοκρασιών 700 – 1100 °C και χρόνοι παραμονής 2,5-5 h		92,6	1,2	1,1	0,02	0,1	0,2	4,8	19,5
IndCCM-2			86,7	5,9	2,4	0,1	0,1	0,2	4,5	24,1
IndCCM-3			93,3	2,0	2,1	0,1	0,01	0,2	2,4	28,5
IndCCM-4			90,4	5,3	2,3	0,2	0,1	0,1	1,6	42,9
IndCCM-5			92,3	4,2	2,0	0,1	0,1	0,1	1,3	70,4
LabCCM-1	800	240	93,0	2,2	2,2	0,1	0,1	0,03	2,4	21,2
LabCCM-2	1150	150	94,0	2,2	2,2	0,2	0,1	0,04	1,3	31,6
LabCCM-3	700	60	87,8	5,1	2,2	0,2	0,1	0,02	4,6	14,0
LabCCM-4	700	60	62,4	27,1	3,8	0,8	0,4	0,1	5,4	13,0
LabCCM-5	800	240	61,9	31,4	3,7	0,8	0,5	0,1	1,6	20,1
LabCCM-6	1100	45	69,9	25,2	2,9	0,8	0,5	0,1	0,6	33,2
LabCCM-7	800	60	87,0	6,7	2,5	0,2	0,1	0,02	3,5	18,6
SynCCM-1	600	60	95,3	0,2	1,3	0,1	0,1	1,0	2,0	70,4
SynCCM-2	450	20	89,4	0,3	0,8	0,1	0,1	1,0	8,2	15,3
DBM-1	Μεταβλητό προφίλ θερμοκρασιών >1700 °C και χρόνοι παραμονής 2,5-5 h.		89,6	5,8	1,6	0,6	0,1	0	2,3	79,8
DBM-2			95,1	2,8	1,8	0,1	0,1	0	0,1	-
Ολιβίνης	-	-	46,5	42,9	0,6	8,5	-	-	1,5	-

Πέραν των υλικών MgO, χρησιμοποιήθηκε επίσης πυριτική άμμος για τα πειράματα μη καταλυτικής πυρόλυσης, καθώς και ένας εμπορικός καταλύτης ZSM-5 για λόγους σύγκρισης. Ο καταλύτης ZSM-5 ήταν ένα δείγμα ζεόλιθου ZSM-5, υποστηριγμένου σε αργιλοπυριτικό υπόστρωμα (138 m²/g ειδική επιφάνεια, 0,37 cm³/g μικροπορώδες, 0,071 cm³/g μεσοπορώδες).

Στον Πίνακα 3.17 παρουσιάζεται επίσης το μέσο μέγεθος κρυστάλλου των υλικών που μελετήθηκαν. Οι συνθήκες πύρωσης των δειγμάτων μαγνησίτη ήταν καθοριστικός

παράγοντας για τις τελικές επιφανειακές ιδιότητες των παραγόμενων δειγμάτων MgO, όπως αναφέρεται και στη βιβλιογραφία [203]. Το μέγεθος κρυστάλλου των υλικών κυμαίνονταν μεταξύ 8 και 80 nm, ανάλογα με τις συνθήκες πύρωσης. Ειδικότερα, η πύρωση σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες είχε ως αποτέλεσμα την αυξημένη συσσωμάτωση των κρυστάλλων και κατά συνέπεια, τη παραγωγή υλικών με μεγαλύτερο μέγεθος κρυστάλλου.

Η ειδική επιφάνεια, ο όγκος πόρων και το μέσο μέγεθος πόρων των υλικών που μελετήθηκαν παρουσιάζεται στον Πίνακα 3.18. Όλα τα υλικά ήταν μεσοπορώδη και σε κανένα δεν ανιχνεύθηκε η παρουσία μικροπόρων. Όπως φαίνεται από τα δεδομένα των Πινάκων 3.17 και 3.18, το μέγεθος κρυστάλλου των υλικών ήταν αντιστρόφως ανάλογο της ειδικής επιφάνειάς τους.

Πίνακας 3.18. Ειδική επιφάνεια, όγκος πόρων και μέγεθος πόρων των καταλυτών MgO.

Καταλύτης	Ειδική επιφάνεια (m ² /g)	Όγκος πόρων (cm ³ /g)	Μέγεθος πόρων (nm)
IndCCM-1	64	0,36	28,9
IndCCM-2	63	0,37	29,5
IndCCM-3	40	0,34	34,9
IndCCM-4	20	0,19	44,1
IndCCM-5	35	0,25	34,5
DBM-1	0,05	0,01	-
DBM-2	0,5	0,01	-
Ολιβίνης	1,0	0,01	-
LabCCM-1	52	0,36	28,9
LabCCM-2	32	0,28	34,8
LabCCM-3	113	0,39	10,0
LabCCM-4	65	0,27	12,9
LabCCM-5	41	0,28	23,5
LabCCM-6	25	0,23	45,0
LabCCM-7	55	0,34	23,4
SynCCM-1	14	0,27	91,6
SynCCM-2	48	0,39	-

Η βασικότητα των καταλυτικών υλικών προσδιορίστηκε με θερμοπρογραμματιζόμενη εκρόφηση CO₂ (βλ. Κεφάλαιο 2.5.11) και παρουσιάζεται στον Πίνακα 3.19. Οι καμπύλες εκρόφησης CO₂ είχαν δύο κορυφές, μία κορυφή μεταξύ των θερμοκρασιών 100 °C και 400

°C, η οποία αποδόθηκε σε βασικές θέσεις ασθενούς/μέτριας ισχύος και μία κορυφή μεταξύ 450 °C και 600 °C η οποία αποδόθηκε σε ισχυρές βασικές θέσεις. Ανάλογα με το μέγεθος κρυστάλλου, την ειδική επιφάνεια και τη χημική σύσταση, ο αριθμός των βασικών θέσεων στα δείγματα MgO κυμαινόταν από 2 μέχρι 244 $\mu\text{mol CO}_2/\text{g}$, ο οποίος είναι αρκετά υψηλός σε σχέση με άλλα δείγματα MgO στη βιβλιογραφία [204,205]. Στα δείγματα υψηλής καθαρότητας (υψηλό περιεχόμενο σε Mg), ο λόγος των ισχυρών βασικών θέσεων προς τις ασθενείς μέτριες θέσεις ήταν χαμηλός, γεγονός που δείχνει ότι στα δείγματα υψηλής καθαρότητας η βασικότητα οφείλονταν κυρίως στις ασθενείς/μέτριες βασικές θέσεις. Αντίθετα, σε ορισμένα δείγματα χαμηλής καθαρότητας ο λόγος των ισχυρών όξινων θέσεων προς τις ασθενείς/μέτριες ήταν μεγαλύτερος εξαιτίας της παρουσίας προσμίξεων, κυρίως CaO, το οποίο είναι γνωστό ότι δημιουργεί ισχυρές βασικές θέσεις [206]. Όπως ήταν αναμενόμενο [207], οι καταλύτες MgO είχαν αμελητέα οξύτητα. Σαν μέτρο σύγκρισης, η οξύτητα του εμπορικού καταλύτη ZSM-5 (138) όταν μετρήθηκε με θερμοπρογραμματιζόμενη ρόφηση-εκρόφηση NH_3 ήταν 151 $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$.

Πίνακας 3.19. Βασικές και όξινες ιδιότητες των καταλυτών MgO.

Καταλύτης	Συνολική βασικότητα ($\mu\text{mol CO}_2/\text{g}$)	Ασθενείς/μέτριες βασικές θέσεις ($\mu\text{mol CO}_2/\text{g}$)	Ισχυρές βασικές θέσεις ($\mu\text{mol CO}_2/\text{g}$)	Οξύτητα ($\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$)
IndCCM-1	244	200	44	2,5
IndCCM-2	133	86	47	0,5
IndCCM-3	147	115	32	2,1
IndCCM-4	77	38	39	-
IndCCM-5	122	100	22	-
DBM-1	9,4	6,2	3,2	-
Ολιβίνης	1,9	1,0	0,9	3,1
LabCCM-1	192	150	42	12,9
LabCCM-2	147	109	38	8,1
LabCCM-3	230	159	72	2,9
LabCCM-4	206	124	82	-
LabCCM-5	95	57	38	4,6
LabCCM-6	81	54	27	-
LabCCM-7	207	153	54	4,5
SynCCM-1	25	25	0	4,3
SynCCM-2	49	49	0	4,9

3.4.2. Αποτελέσματα πειραμάτων πυρόλυσης

3.4.2.1. Αποδόσεις προϊόντων πυρόλυσης

Οι αποδόσεις των προϊόντων της καταλυτικής πυρόλυσης ξύλου οξιάς με τους καταλύτες MgO παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.20. Στον ίδιο πίνακα παρουσιάζονται επίσης οι αποδόσεις προϊόντων της πυρόλυσης χωρίς καταλύτη (πυριτική άμμος) και με καταλύτη ZSM-5 ως σημεία αναφοράς. Τα κύρια προϊόντα της πυρόλυσης ήταν το βιοέλαιο, το οποίο αποτελούνταν από νερό και οργανικό κλάσμα, τα αέρια (CO₂, CO, H₂ και υδρογονάνθρακες C₁-C₆) και τα στερεά (στερεό υπόλειμμα βιομάζας και καταλυτικό κωκ).

Οι διαφορές στην κατανομή των προϊόντων της καταλυτικής πυρόλυσης με όξινο ZSM-5, σε σύγκριση με τη πυρόλυση χωρίς καταλύτη, ήταν οι αναμενόμενες, δηλαδή μείωση του οργανικού κλάσματος εξαιτίας της μετατροπής του σε νερό (αντιδράσεις αφυδάτωσης), αέρια (αντιδράσεις αποκαρβονυλίωσης, αποκαρβοξυλίωσης και διάσπασης) και καταλυτικό κωκ (αντιδράσεις πολυμερισμού/αρωματοποίησης). Ενδιαφέρον παρουσίασαν όλοι οι φυσικοί (εργαστηριακοί και βιομηχανικοί) και συνθετικοί καταλύτες MgO, εκτός από τις δίπυρες μαγνησίς (DBM-1 και DBM-2) και τον ολιβίνη, οι οποίοι εμφάνισαν παρόμοια ή και μεγαλύτερη ενεργότητα από τον ZSM-5 στη μετατροπή του οργανικού κλάσματος σε νερό, αέρια και στερεά. Καθώς οι καταλύτες MgO διέθεταν μόνο βασικές θέσεις και αμελητέα οξύτητα (βλ. Πίνακα 3.19), οι μηχανισμοί αντιδράσεων που έλαβαν χώρα κατά τη καταλυτική πυρόλυση ήταν διαφορετικοί από αυτούς του ZSM-5. Πράγματι, από τα δεδομένα του Πίνακα 3.20 μπορεί να παρατηρηθεί ότι, για την ίδια περίπτωση απόδοση σε οργανικό κλάσμα, οι καταλύτες MgO δίνουν μικρότερη απόδοση σε νερό και μεγαλύτερη απόδοση σε αέρια και στερεά (καταλυτικό κωκ) προϊόντα σε σχέση με τον ZSM-5 (π.χ. σύγκριση δεδομένων ZSM-5 με IndCCM-1, IndCCM-2, LabCCM-1, LabCCM-2, LabCCM-4).

Είναι εμφανές από τα δεδομένα των Πινάκων 3.18 και 3.20 ότι η ενεργότητα των καταλυτών MgO εξαρτάται από την ειδική επιφάνειά τους και είναι μεγαλύτερη για τους καταλύτες με μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια. Ο LabCCM-3 με ειδική επιφάνεια 113 m²/g ήταν ο πιο ενεργός καταλύτης, ενώ οι δίπυρες μαγνησίς DBM-1 και DBM-2 που είχαν αμελητέα επιφάνεια είχαν πολύ χαμηλή ενεργότητα. Ο ολιβίνης, αν και είχε πολύ μικρή επιφάνεια, ήταν οριακά πιο ενεργός από τις δίπυρες μαγνησίς και προκάλεσε μικρή μετατροπή του οργανικού κλάσματος, κυρίως σε καταλυτικό κωκ. Άλλες παρατηρήσεις που μπορούν να γίνουν είναι ότι ο υψηλός λόγος των ισχυρών προς τις αδύναμες/μέτριες βασικές θέσεις (IndCCM-2, IndCCM-4, LabCCM-4, LabCCM-5) και η παρουσία υψηλού ποσοστού προσμίξεων (LabCCM-4, LabCCM-5, LabCCM-6) δεν είχαν ξεκάθαρη επίδραση στην ενεργότητα και στην κατανομή των προϊόντων της πυρόλυσης.

Πίνακας 3.20. Αποδόσεις προϊόντων θερμικής και καταλυτικής πυρόλυσης με καταλύτες MgO και ZSM-5. Συνθήκες: 500 °C, 0,7 g καταλύτης, 1,5 g βιομάζα.

Καταλύτης	Βιοέλαιο	Νερό	Οργανικό κλάσμα	Αέρια	Στερεά
Πυριτική άμμος	61,3	22,4	38,9	17,4	21,3
ZSM-5 (138)	49,2	28,5	20,7	24,7	26,0
IndCCM-1	44,1	26,2	17,8	27,2	28,7
IndCCM-2	46,5	27,1	19,4	24,0	29,5
IndCCM-3	50,3	28,9	21,3	24,4	25,3
IndCCM-4	52,7	26,9	25,7	22,4	24,9
IndCCM-5	49,5	24,2	25,3	22,8	27,7
LabCCM-1	44,7	25,6	19,1	26,7	28,6
LabCCM-2	47,1	25,9	21,2	24,9	28,1
LabCCM-3	40,3	27,2	13,1	27,6	32,1
LabCCM-4	46,5	26,8	19,7	25,8	27,7
LabCCM-5	44,5	26,1	18,4	26,0	29,6
LabCCM-6	49,3	24,9	24,3	23,8	26,9
LabCCM-7	46,6	24,7	21,9	25,6	27,8
SynCCM-1	49,5	24,8	24,8	23,0	27,5
SynCCM-2	43,8	28,5	15,3	26,0	30,2
DBM-1	61,2	24,2	36,9	17,9	21,0
DBM-2	61,2	23,3	37,9	17,5	21,3
Ολιβίνης	57,9	20,8	37,1	17,8	24,3

Η απόδοση της θερμικής πυρόλυσης (πυριτική άμμος) σε στερεά προϊόντα ήταν 21,3% κ.β. της ξηρής τροφοδοσίας, τα οποία αποτελούνταν εξ' ολοκλήρου από εξανθράκωμα (στερεό υπόλειμμα βιομάζας) καθώς η πυριτική άμμος ήταν αδρανές υλικό και το κωκ που σχηματίστηκε στην επιφάνειά της ήταν ελάχιστο και θεωρήθηκε αμελητέο. Στα πειράματα καταλυτικής πυρόλυσης, η απόδοση σε εξανθράκωμα θεωρήθηκε ίδια με αυτή των πειραμάτων θερμικής πυρόλυσης (21,3% κ.β.), καθώς η κλίνη της βιομάζας και η κλίνη του καταλύτη δεν έρχονται σε επαφή και έτσι η απόδοση σε εξανθράκωμα δεν επηρεάζεται από τη παρουσία ή την απουσία καταλύτη. Επομένως, οι αποδόσεις στερεών προϊόντων μεγαλύτερες από 21.3% κ.β. στα καταλυτικά πειράματα αποδόθηκαν στη δημιουργία στερεού κωκ στην επιφάνεια του καταλύτη. Όπως αναφέρθηκε και στις προηγούμενες ενότητες, η δημιουργία κωκ είναι ιδιαίτερα ανεπιθύμητη, αφενός επειδή φράζει τους πόρους και απενεργοποιεί τον καταλύτη και αφετέρου επειδή δεσμεύει άνθρακα για τη δημιουργία στερεών προϊόντων, μειώνοντας την απόδοση και το λόγο C/O (άνθρακα/οξυγόνου) του οργανικού κλάσματος [208]. Σε συνεχείς διεργασίες μεγαλύτερης κλίμακας, το καταλυτικό

κωκ καίγεται για να αναγεννηθεί ο καταλύτης και να παραχθεί θερμότητα για τη διεργασία [209].

Το καταλυτικό κωκ σχηματίζεται από αντιδράσεις ολιγομερίωσης, κυκλοποίησης, μεταφοράς υδρογόνου και συμπύκνωσης, οι οποίες καταλύονται από όξινες θέσεις και σχηματίζουν πολυαρωματικούς δακτύλιους από ολεφίνες και μονοαρωματικούς υδρογονάνθρακες [210-212]. Το κωκ μπορεί όμως να σχηματιστεί και από αντιδράσεις Diels-Alder και συμπύκνωσης aldol των οξυγονούχων ενώσεων των ατμών πυρόλυσης, οι οποίες οδηγούν σε σχηματισμό μεγαλομορίων που εναποτίθενται στην επιφάνεια του καταλύτη [212,213]. Καθώς οι βασικοί καταλύτες MgO έχουν πολύ χαμηλή οξύτητα (βλ. Πίνακα 3.19), αναμενόταν να έχουν μικρότερη απόδοση σε στερεά προϊόντα, κάτι που όμως δεν επαληθεύθηκε. Οι περισσότεροι καταλύτες MgO είχαν παρόμοιες ή και μεγαλύτερες αποδόσεις σε στερεά προϊόντα με τον όξινο ZSM-5 όταν συγκρίθηκαν στην ίδια περίπτωση απόδοση σε οργανικό κλάσμα (σύγκριση ZSM-5 με IndCCM-1, IndCCM-2, LabCCM-1, LabCCM-2, LabCCM-4 στον Πίνακα 3.20). Ο σχηματισμός κωκ στους καταλύτες MgO πιθανώς ευνοήθηκε από τους μεγάλους πόρους των υλικών αυτών, οι οποίοι επέτρεψαν τη συμπύκνωση και τον πολυμερισμό των οξυγονούχων ενώσεων των ατμών πυρόλυσης και το σχηματισμό οξυγονούχων μεγαλομορίων που εναποτέθηκαν στον καταλύτη ως κωκ.

3.4.2.2. Σύσταση αέριων προϊόντων

Οι αποδόσεις της πυρόλυσης σε αέρια προϊόντα παρουσιάζονται με μεγαλύτερη λεπτομέρεια στον Πίνακα 3.21. Τα αέρια αποτελούνταν κυρίως από CO₂ και CO, καθώς επίσης και από υδρογόνο και ελαφρούς υδρογονάνθρακες μέχρι έξι άτομα άνθρακα, σε πολύ μικρότερες όμως συγκεντρώσεις. Ήταν αξιοσημείωτο ότι κατά τη καταλυτική πυρόλυση με ZSM-5, η αύξηση στα αέρια προϊόντα σε σχέση με τη θερμική πυρόλυση (πυριτική άμμος) οφείλονταν κυρίως στην αύξηση της απόδοσης του CO, ενώ η απόδοση σε CO₂ δεν αυξήθηκε σημαντικά. Αντίθετα, στη περίπτωση των καταλυτών MgO (με εξαίρεση τους καταλύτες χαμηλής ενεργότητας DBM-1, DBM-2 και ολιβίνη), η αύξηση της απόδοσης σε CO₂ ήταν μεγαλύτερη από την αύξηση της απόδοσης σε CO.

Πίνακας 3.21. Αποδόσεις αέριων προϊόντων με τους καταλύτες MgO (% κ.β. ξηρής τροφοδοσίας). Συνθήκες: 500 °C, 0,7 g καταλύτης, 1,5 g βιομάζα.

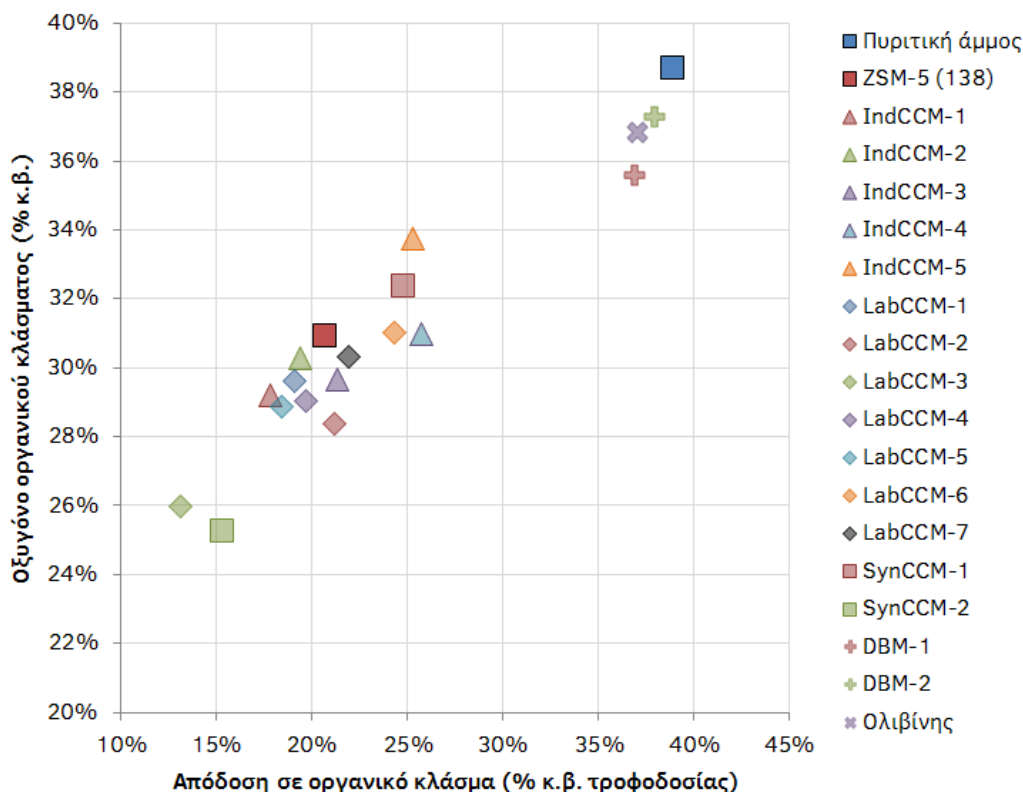
Καταλύτης	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	C ₄ -C ₆
Πυριτική άμμος	9,3	6,4	0,0	0,9	0,2	0,2	0,0	0,1	0,2
ZSM-5 (138)	10,5	10,8	0,0	1,0	0,2	0,6	0,1	0,7	0,8
IndCCM-1	14,4	9,3	0,1	1,6	0,3	0,3	0,1	0,3	0,8
IndCCM-2	12,6	8,2	0,1	1,4	0,3	0,3	0,1	0,3	0,8
IndCCM-3	13,2	8,3	0,1	1,4	0,3	0,3	0,1	0,2	0,6
IndCCM-4	12,0	7,9	0,0	1,2	0,2	0,3	0,1	0,2	0,5
IndCCM-5	12,4	7,9	0,0	1,2	0,2	0,2	0,1	0,2	0,5
LabCCM-1	14,0	9,1	0,1	1,5	0,3	0,3	0,1	0,3	0,9
LabCCM-2	13,3	8,5	0,0	1,4	0,3	0,3	0,1	0,2	0,7
LabCCM-3	14,8	9,0	0,1	1,6	0,4	0,3	0,1	0,3	1,0
LabCCM-4	13,8	8,7	0,1	1,5	0,3	0,3	0,1	0,3	0,9
LabCCM-5	13,9	8,8	0,1	1,5	0,3	0,3	0,1	0,3	0,7
LabCCM-6	12,9	8,3	0,1	1,3	0,3	0,3	0,1	0,2	0,5
LabCCM-7	13,6	8,9	0,1	1,5	0,3	0,3	0,1	0,3	0,7
SynCCM-1	12,4	7,9	0,0	1,2	0,2	0,3	0,1	0,2	0,6
SynCCM-2	13,7	8,7	0,1	1,6	0,4	0,3	0,1	0,3	0,9
DBM-1	9,5	6,5	0,0	0,9	0,2	0,2	0,0	0,1	0,3
DBM-2	9,4	6,4	0,0	0,9	0,2	0,2	0,0	0,1	0,3
Ολιβίνης	9,8	6,3	0,0	0,9	0,2	0,2	0,0	0,1	0,3

3.4.2.3. Στοιχειακή σύσταση οργανικού κλάσματος του βιοελαίου

Στο Σχήμα 3.20 παρουσιάζεται η απόδοση σε οργανικό κλάσμα με τους καταλύτες MgO που μελετήθηκαν, σε συνάρτηση με το περιεχόμενο του οργανικού κλάσματος σε οξυγόνο. Παρουσιάζονται επίσης, ως σημεία αναφοράς και οι αντίστοιχες τιμές για τα πειράματα θερμικής πυρόλυσης (πυριτική άμμος) και καταλυτικής πυρόλυσης με όξινο καταλύτη ZSM-5.

Το οξυγόνο του οργανικού κλάσματος μειώθηκε με όλα τα καταλυτικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν. Η μέγιστη απόδοση σε οργανικό κλάσμα παρατηρήθηκε στα πειράματα θερμικής πυρόλυσης (39% κ.β. της ξηρής τροφοδοσίας). Το οργανικό κλάσμα από τη θερμική πυρόλυση ήταν επίσης και το πιο οξυγονωμένο (38,8% κ.β. οξυγόνο). Στα καταλυτικά πειράματα με τον όξινο ZSM-5, η απόδοση σε οργανικό κλάσμα μειώθηκε στο 31% κ.β. και μειώθηκε παράλληλα και το περιεχόμενο οξυγόνο στο 20,7% κ.β., εξαιτίας της απομάκρυνσης οξυγόνου με το σχηματισμό αέριων προϊόντων, νερού και καταλυτικού κωκ, όπως συζητήθηκε και παραπάνω. Οι καταλύτες MgO είχαν παρόμοια επίδραση και

μείωσαν το οξυγόνο του οργανικού κλάσματος με παράλληλη μείωση της απόδοσης σε οργανικό κλάσμα, εξαιτίας του σχηματισμού άλλων προϊόντων. Ο βαθμός απομάκρυνσης οξυγόνου ήταν εξαρτώμενος από τις ιδιότητες των καταλυτικών υλικών. Οι λιγότερο ενεργοί καταλύτες με χαμηλή ειδική επιφάνεια και πορώδες (DBM-1, DBM-2 και ολιβίνης) πέτυχαν σχετικά μικρή μείωση του οξυγόνου του οργανικού κλάσματος, ενώ οι καταλύτες με μεγάλη ειδική επιφάνεια και πορώδες (LabCCM-3 και SynCCM-2) πέτυχαν μεγαλύτερους βαθμούς αποξυγόνωσης, με σημαντική όμως μείωση της απόδοσης σε οργανικό κλάσμα.



Σχήμα 3.20. Απόδοση σε οργανικό κλάσμα και περιεχόμενο οξυγόνο του οργανικού κλάσματος από τη καταλυτική πυρόλυση με καταλύτες MgO. Συνθήκες: 500 °C, 0,7 g καταλύτης, 1,5 g βιομάζα.

Σε σύγκριση με τον πιο κοινό ZSM-5, αρκετοί από τους καταλύτες MgO φυσικής προέλευσης που μελετήθηκαν εμφανίστηκαν αρκετά υποσχόμενοι. Πιο συγκεκριμένα, οι καταλύτες IndCCM-4 και LabCCM-6 έδωσαν μεγαλύτερη απόδοση σε οργανικό κλάσμα (24,3-25,7% κ.β.) από τον ZSM-5 (20,7% κ.β.), ενώ μείωσαν παράλληλα το οξυγόνο του οργανικού κλάσματος στα επίπεδα μεταξύ 30-31% κ.β., δίνοντας έτσι βιοέλαιο παρόμοιας ποιότητας με αυτό που παράχθηκε με τον ZSM-5. Επίσης, οι καταλύτες LabCCM-2, LabCCM-4 και LabCCM-5 έδωσαν βιοέλαιο με χαμηλότερο περιεχόμενο οξυγόνο (28-29% κ.β.) από αυτό που παράχθηκε με τον ZSM-5, ενώ η απόδοση σε οργανικό κλάσμα διατηρήθηκε στα επίπεδα μεταξύ 18,4-21,2% κ.β., συγκρίσιμη δηλαδή με την απόδοση σε οργανικό κλάσμα που παρατηρήθηκε με τον ZSM-5.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, οι καταλύτες MgO φυσικής προέλευσης που μελετήθηκαν, φάνηκαν ελκυστικοί για τη διεργασία της καταλυτικής πυρόλυσης βιομάζας, καθώς έδωσαν βιοέλαιο ίδιας ή και καλύτερης ποιότητας από αυτό που δίνει ο ZSM-5, με παρόμοιες ή και μεγαλύτερες αποδόσεις σε οργανικό κλάσμα, ανάλογα με τις ιδιότητές τους.

3.4.2.4. Χημική σύσταση οργανικού κλάσματος του βιοελαίου

Η χημική σύσταση του βιοελαίου από τα πειράματα θερμικής και καταλυτικής πυρόλυσης, όπως προσδιορίστηκε ποιοτικά από την ανάλυση σε σύστημα GC-MS, παρουσιάζεται στον Πίνακα 3.22. Οι ταυτοποιημένες ενώσεις ομαδοποιήθηκαν σε κατηγορίες για την ευκολότερη κατανόηση των αποτελεσμάτων της ανάλυσης, όπως περιγράφηκε στο Κεφάλαιο 3.1.2.2.

Όπως φαίνεται από τα δεδομένα του πίνακα, το θερμικό βιοέλαιο αποτελούνταν κυρίως από φαινόλες, οξέα και κετόνες. Οι φαινόλες του θερμικού βιοελαίου αποτελούνταν κυρίως από αλκόξυ-φαινόλες (γουαϊακόλες και συριγκόλες, δηλ. αρωματικός δακτύλιος με ένα υδροξύλιο και αλκόξυ- υποκαταστάτες), κατεχόλες (αρωματικός δακτύλιος με δύο υδροξύλια) και μεγαλύτερα μόρια με πολλαπλούς υποκαταστάτες. Ανιχνεύθηκαν επίσης και αλκυλιωμένες φαινόλες, σε πολύ μικρές όμως συγκεντρώσεις (μόνο το 10% των συνολικών φαινολών αντιστοιχούσε σε αλκυλιωμένες φαινόλες).

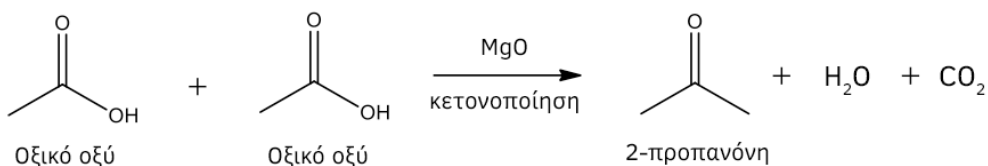
Το βιοέλαιο από τη καταλυτική πυρόλυση με ZSM-5 είχε σημαντικά μειωμένη περιεκτικότητα σε οξέα, σε σχέση με το θερμικό βιοέλαιο (7,4% έναντι 19,2%), και σημαντικά αυξημένη περιεκτικότητα σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες (5,1% έναντι 0%), πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (1,8% έναντι 0%) και φαινόλες (35,4% έναντι 28%). Η σύσταση του φαινολικού κλάσματος του καταλυτικού βιοελαίου με τον ZSM-5 ήταν σημαντικά διαφοροποιημένη σε σχέση με τη σύσταση του θερμικού βιοελαίου. Περίπου το 25% των φαινολών ήταν αλκυλιωμένες φαινόλες, ενώ το υπόλοιπο 75% αποδίδονταν σε πιο οξυγονωμένες φαινόλες (κατεχόλες, γουαϊακόλες και συριγκόλες). Η επίδραση του ZSM-5 στη σύσταση του βιοελαίου ήταν η αναμενόμενη, βάσει των όσων είναι γνωστών για τους μηχανισμούς που καταλύονται από τον ZSM-5 κατά τη πυρόλυση της βιομάζας [45,118,209]. Οι όξινες θέσεις του ζεόλιθου επέτρεψαν τη μετατροπή των οξέων των ατμών πυρόλυσης σε πιο επιθυμητά συστατικά, όπως αρωματικούς υδρογονάνθρακες και τη διάσπαση των ολιγομερών της λιγνίνης σε μονομερή φαινολικά συστατικά. Τα παραπάνω είχαν ως αποτέλεσμα τη παραγωγή βιοελαίου καλύτερης ποιότητας από το θερμικό, με μειωμένη οξύτητα και αυξημένη θερμογόνο δύναμη και σταθερότητα.

Παρόμοια μείωση των οξέων, σε μικρότερο όμως βαθμό, παρατηρήθηκε και με τους περισσότερους καταλύτες MgO. Τα οξέα κυμαίνονταν μεταξύ 5,5-14% στα βιοέλαια από τους καταλύτες MgO, σε σύγκριση με 7,4% και 19,2% για τα βιοέλαια από τον ZSM-5 και τη θερμική πυρόλυση αντίστοιχα. Λόγω της χαμηλής τους ενεργότητας, οι DBM-1, DBM-2 και ο ολιβίνης μείωσαν ελάχιστα τα οξέα από τους ατμούς πυρόλυσης. Σε αντίθεση με ότι παρατηρήθηκε με τον ZSM-5, δεν παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση των αρωματικών υδρογονανθράκων ή των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων με τους καταλύτες MgO, εξαιτίας της απουσίας όξινων θέσεων, οι οποίες είναι απαραίτητες για τη κατάλυση αντιδράσεων αρωματοποίησης. Αντίθετα, παρατηρήθηκε αισθητή αύξηση των κετονών στα βιοέλαια από του καταλύτες MgO, γεγονός που αποδίδεται σε αντιδράσεις κετονοποίησης, οι οποίες μετέτρεψαν τα οξέα των ατμών πυρόλυσης σε κετόνες και είναι γνωστό ότι καταλύονται από βασικούς καταλύτες [184-186]. Οι αντιδράσεις κετονοποίησης συνοδεύονται από έκλυση CO₂, κάτι που είναι σε συμφωνία με τις αυξημένες αποδόσεις CO₂ που παρατηρήθηκαν (βλ. Πίνακα 3.21).

Πίνακας 3.22. Ποιοτική ανάλυση της χημικής σύστασης του οργανικού κλάσματος των βιοελαίων από τη καταλυτική πυρόλυση με καταλύτες MgO (εμβαδό χρωματογραφήματος, %). Συνθήκες: 500 °C, 0,7 g καταλύτης, 1,5 g βιομάζα.

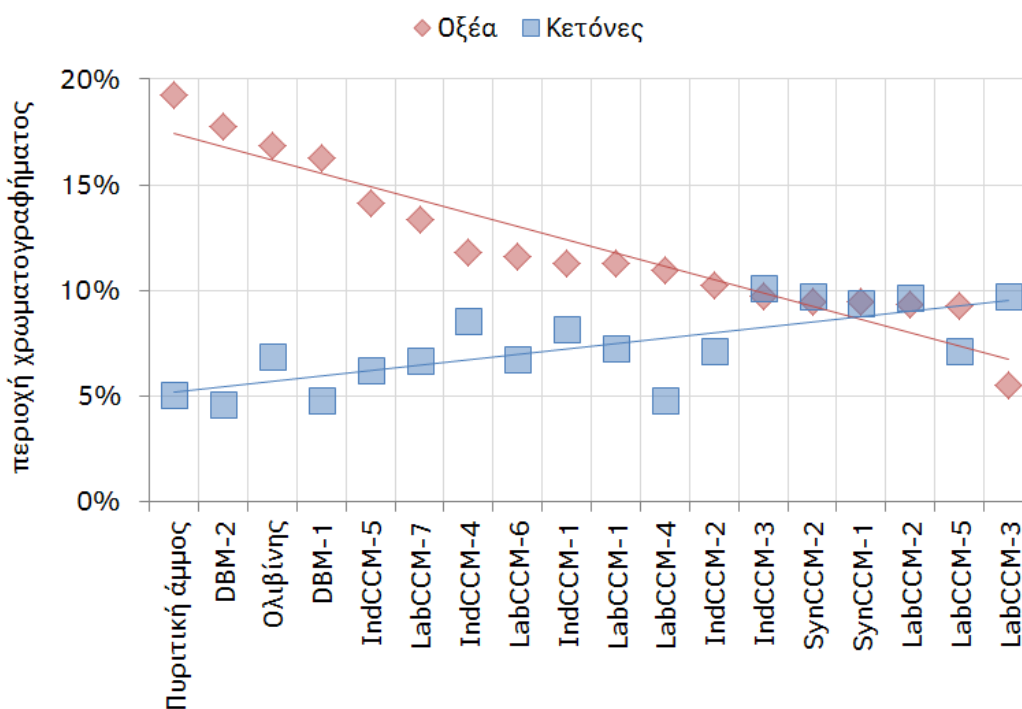
Καταλύτης	Αρωματικοί υδρογον/κες	Αλειφατικοί υδρογον/κες	Φαινόλες	Φουράνια	Οξέα	Εστέρες	Αλκοόλες	Αιθέρες	Αλδεΐδες	Κετόνες	ΡΑΗ	Αφυδατωμένα Σάκχαρα	Αζωτούχα	Μη-ταυτοποιημένες
Πυριτική άμμος	0,0	0,0	28,0	0,0	19,2	0,0	0,0	1,8	0,3	5,0	0,0	0,1	0,2	40,2
ZSM-5 (138)	5,1	0,4	35,4	0,8	7,4	0,0	0,3	4,8	0,6	3,3	1,8	0,0	0,4	39,7
IndCCM-1	0,9	0,8	36,1	0,7	11,3	0,2	0,5	0,4	0,6	8,2	0,1	0,0	0,1	40,1
IndCCM-2	0,4	0,6	36,7	0,5	10,3	0,0	0,1	0,1	2,7	7,1	0,0	0,0	0,1	41,4
IndCCM-3	0,6	0,2	40,0	0,4	9,7	0,3	0,0	0,8	0,6	10,1	0,1	0,0	0,3	36,8
IndCCM-4	0,3	0,1	35,2	0,3	11,8	0,0	0,0	0,7	0,6	8,6	0,1	0,0	0,7	41,6
LabCCM-1	0,2	0,4	34,0	0,8	11,2	0,0	0,0	0,0	2,1	7,3	0,0	0,0	0,6	43,3
LabCCM-2	0,5	0,2	32,1	1,0	9,3	0,0	0,0	2,7	1,1	9,6	0,0	0,0	0,7	42,8
LabCCM-3	1,2	1,1	31,7	1,1	5,5	0,2	1,4	1,1	0,0	9,7	0,5	0,0	0,0	46,3
LabCCM-4	0,3	0,2	36,2	0,6	10,9	0,0	0,0	0,0	0,8	4,8	0,0	0,0	0,1	46,1
LabCCM-5	0,3	0,0	31,2	0,9	9,3	0,0	0,3	1,4	0,9	7,1	0,4	0,0	1,9	46,2
LabCCM-6	0,5	0,5	28,5	0,3	11,6	0,0	1,8	3,0	0,8	6,8	0,0	0,0	1,7	44,5
LabCCM-7	0,5	0,0	32,4	0,3	13,4	0,0	0,0	0,1	1,6	6,6	0,2	0,0	0,5	44,3
IndCCM-5	0,7	0,1	35,7	0,2	14,1	0,0	0,0	0,2	1,2	6,2	0,2	0,0	0,1	41,4
SynCCM-1	0,5	0,3	31,2	1,2	9,4	0,0	0,0	2,1	1,1	9,4	0,0	0,0	0,0	44,7
SynCCM-2	0,7	0,4	29,9	0,5	9,5	0,0	0,3	0,2	0,9	9,7	0,4	0,0	0,0	47,4
DBM-1	0,0	0,1	27,3	0,0	16,3	0,0	0,0	3,8	0,5	4,8	0,0	0,0	0,0	47,2
DBM-2	0,0	0,0	27,2	0,0	17,8	0,0	0,0	2,1	0,3	4,6	0,0	0,1	0,2	47,8
Ολιβίνης	0,3	0,0	35,1	0,0	16,8	0,0	0,1	0,0	0,8	6,9	0,0	0,0	0,1	39,7

Η αντίδραση κετονοποίησης του οξικού οξέως, το οποίο ήταν το οξύ με τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα στα βιοέλαια που μελετήθηκαν, για το σχηματισμό 2-προπανόνης, νερού και CO₂ παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.21. Οι κετόνες που ανιχνεύθηκαν στα βιοέλαια των καταλυτών MgO ήταν κυκλοκετόνες (κυρίως κυκλοπεντανόνες και κυκλοπεντενόνες) και όχι απλούστερες κετόνες όπως η 2-προπανόνη. Οι κυκλοκετόνες πιθανώς σχηματίστηκαν από αντιδράσεις συμπύκνωσης aldol των κετονών που παράχθηκαν από τις αντιδράσεις κετονοποίησης του οξικού οξέος, οι οποίες επίσης καταλύονται από βασικούς καταλύτες [187-189].



Σχήμα 3.21. Κετονοποίηση οξικού οξέως σε καταλύτες MgO.

Στο Σχήμα 3.22 παρουσιάζονται τα οξέα και οι κετόνες όπως μετρήθηκαν από την ανάλυση στο σύστημα GC-MS. Παρατηρείται μία καθαρή τάση όπου η μείωση των οξέων με τους καταλύτες MgO προκάλεσε μία αντίστοιχη αύξηση των κετονών.

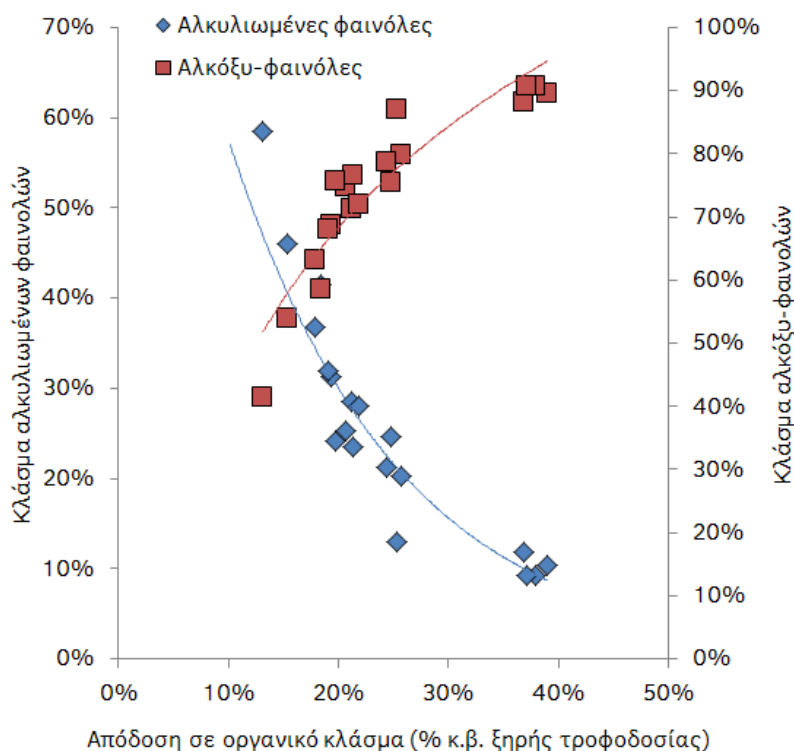


Σχήμα 3.22. Γραφική παράσταση των οξέων και των κετονών που ανιχνεύθηκαν στα βιοέλαια των καταλυτών MgO. Συνθήκες: 500 °C, 0,7 g καταλύτης, 1,5 g βιομάζα.

Οι όξινοι ζεόλιθοι καταλύουν αντιδράσεις διάσπασης και μετατρέπουν τα μικρά μόρια των αμμών πυρόλυσης σε ακόμα ελαφρύτερα προϊόντα όπως CO, CO₂ και ελαφρούς

υδρογονάνθρακες. Οι καταλύτες MgO έχουν το πλεονέκτημα ότι καταλύουν αντιδράσεις δημιουργίας δεσμών άνθρακα-άνθρακα (συμπύκνωση aldol, Diels-Alder), οι οποίες μετατρέπουν ελαφριά μόρια σε μεγαλύτερα, όπως οι κυκλοκετόνες που ανιχνεύθηκαν. Με αυτόν τον τρόπο, διατηρείται ο άνθρακας στο υγρό προϊόν και βελτιώνεται συνολικά η απόδοση της διεργασίας.

Εκτός από τις κετόνες, με τους καταλύτες MgO αυξήθηκαν επίσης και οι φαινόλες. Όπως και στη περίπτωση του ZSM-5, σε σύγκριση με το θερμικό βιοέλαιο, το κλάσμα των αλκυλιωμένων φαινολών στα βιοέλαια από τους καταλύτες MgO ήταν σημαντικά αυξημένο. Οι αλκυλιωμένες φαινόλες (φαινόλη, ξυλενόλες και κρεζόλες) στα καταλυτικά βιοέλαια αποτελούσαν το 13-54,5% των συνολικών φαινολών, ανάλογα με την ενεργότητα του καταλύτη. Μάλιστα, το κλάσμα των αλκυλιωμένων φαινολών βρέθηκε ότι αυξάνεται εκθετικά με την ενεργότητα του καταλύτη, όταν αυτή εκφράζεται ως μείωση της απόδοσης σε οργανικό κλάσμα, ενώ μειώνεται αντίστοιχα το κλάσμα των αλκόξυ-φαινολών, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.23.

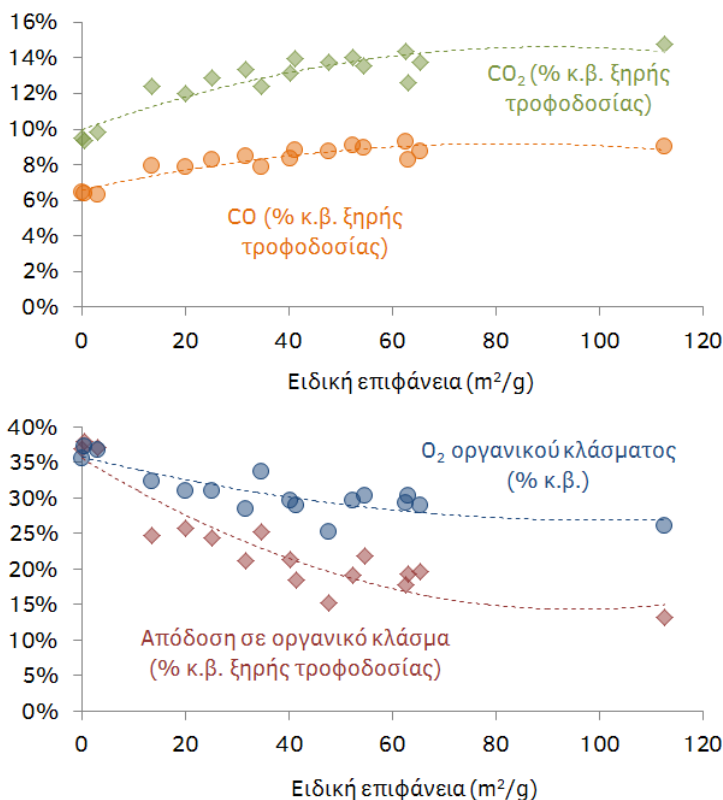


Σχήμα 3.23. Κλάσμα αλκυλιωμένων φαινολών και αλκόξυ-φαινολών σε συνάρτηση με την απόδοση σε οργανικό κλάσμα. Συνθήκες: 500 °C, 0,7 g καταλύτης, 1,5 g βιομάζα.

3.4.2.5. Επίδραση καταλυτικών ιδιοτήτων στη καταλυτική πυρόλυση

Η επίδραση των ιδιοτήτων των καταλυτών MgO στις αποδόσεις CO₂, CO, οργανικού κλάσματος, καθώς και στο περιεχόμενο του οργανικού κλάσματος σε οξυγόνο

παρουσιάζεται στα Σχήματα 3.24-3.26. Στο Σχήμα 3.24 φαίνεται ότι με την αύξηση της ειδικής επιφάνειας του καταλύτη, παρατηρήθηκε αύξηση στις αποδόσεις σε CO₂ και CO. Αντίστοιχα, με την αύξηση της ειδικής επιφάνειας, παρατηρήθηκε μείωση της απόδοσης σε οργανικό κλάσμα, με παράλληλη μείωση του περιεχομένου του οργανικού κλάσματος σε οξυγόνο. Παρόλα αυτά, τα σημεία της απόδοσης σε οργανικό κλάσμα και του περιεχομένου του οργανικού κλάσματος σε οξυγόνο εμφάνισαν μεγάλη διασπορά, γεγονός που δείχνει ότι η ειδική επιφάνεια δεν είναι ο καθοριστικός παράγοντας που επηρέασε αυτά τα μεγέθη.

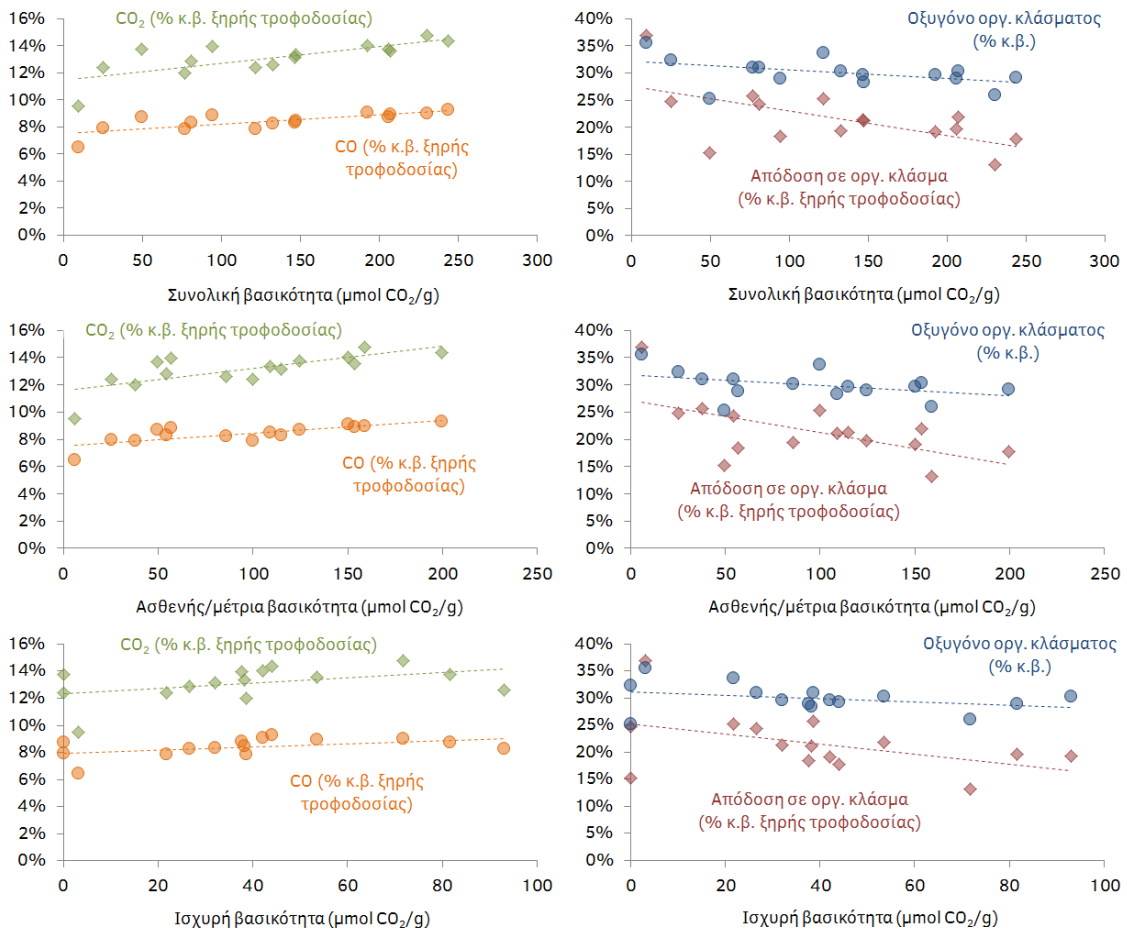


Σχήμα 3.24. Επίδραση της ειδικής επιφάνειας των καταλυτών MgO στις αποδόσεις σε CO₂, CO, οργανικό κλάσμα και στο περιεχόμενο του οργανικού κλάσματος σε οξυγόνο. Συνθήκες: 500 °C, 0,7 g καταλύτης, 1,5 g βιομάζα.

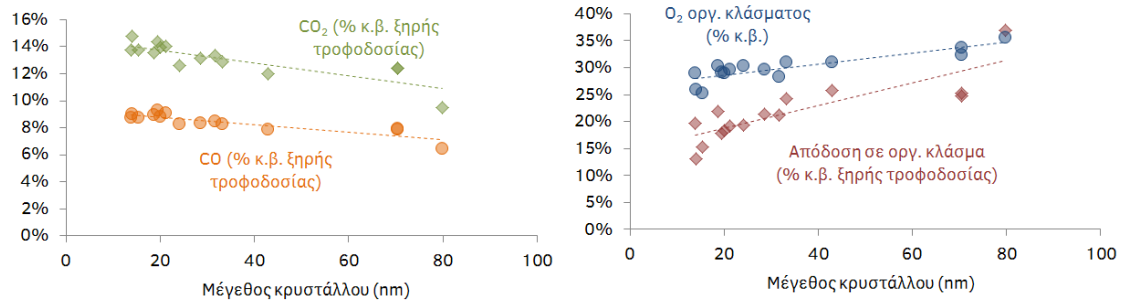
Στο Σχήμα 3.25 παρουσιάζεται η επίδραση της συνολικής, της ασθενούς/μέτριας και της ισχυρής βασικότητας. Η αύξηση της βασικότητας, είτε της ισχυρής είτε της ασθενούς/μέτριας, οδήγησε σε αύξηση σχηματισμού CO₂ και CO. Το οργανικό κλάσμα και το περιεχόμενό του σε οξυγόνο έδειχναν να μειώνονται με αύξηση της βασικότητας, υπήρχε όμως μεγάλη διασπορά των σημείων για αυτά τα μεγέθη, όπως και στη περίπτωση της ειδικής επιφάνειας (Σχήμα 3.24).

Τέλος, στο Σχήμα 3.26 παρουσιάζεται η επίδραση του μεγέθους κρυστάλλων των καταλυτών MgO. Παρατηρήθηκε ότι οι καταλύτες με μικρότερο μέγεθος κρυστάλλων ήταν πιο ενεργοί και είχαν μεγαλύτερες αποδόσεις σε CO₂ και CO. Αντίστοιχα, με τη μείωση του

μεγέθους του κρυστάλλου, παρατηρήθηκε μείωση της απόδοσης σε οργανικό κλάσμα και του περιεχομένου του οργανικού κλάσματος σε οξυγόνο.



Σχήμα 3.25. Επίδραση της βασικότητας των καταλυτών MgO στις αποδόσεις σε CO₂, CO, οργανικό κλάσμα και στο περιεχόμενο του οργανικού κλάσματος σε οξυγόνο. Συνθήκες: 500 °C, 0,7 g καταλύτης, 1,5 g βιομάζα.



Σχήμα 3.26. Επίδραση του μεγέθους του κρυστάλλου των καταλυτών MgO στις αποδόσεις σε CO₂, CO, οργανικό κλάσμα και στο περιεχόμενο του οργανικού κλάσματος σε οξυγόνο. Συνθήκες: 500 °C, 0,7 g καταλύτης, 1,5 g βιομάζα.

3.4.3. Συμπεράσματα

Στο τελευταίο μέρος της παρασκευής και αξιολόγησης καταλυτικών υλικών για τη διεργασία της καταλυτικής πυρόλυσης βιομάζας μελετήθηκαν καταλύτες MgO, παρασκευασμένοι από τη πύρωση φυσικού πετρώματος μαγνησίτη ($MgCO_3$). Σε σχέση με έναν εμπορικό ZSM-5, οι φυσικοί MgO δεν είχαν σχεδόν καθόλου οξύτητα και είχαν σχετικά χαμηλή ειδική επιφάνεια, εμφάνισαν όμως παρόμοια ενεργότητα και μετέτρεψαν τα οξυγονούχα συστατικά των ατμών πυρόλυσης σχηματίζοντας λιγότερο νερό και περισσότερα αέρια και κωκ σε σχέση με τον ZSM-5. Εξαιρέση αποτέλεσαν ο ολιβίνης και οι δίπυρες μαγνησίες DBM-1 και DBM-2, οι οποίες εμφάνισαν πολύ χαμηλή ενεργότητα λόγω της πολύ μικρής ειδικής επιφάνειάς τους. Η παρουσία προσμίξεων στους καταλύτες MgO (οξειδία Si, Ca, Fe κλπ.) δε φάνηκε να έχει κάποια συστηματική επίδραση στην ενεργότητα και στην απόδοση ή ποιότητα των προϊόντων της πυρόλυσης. Βάσει των προϊόντων που παρατηρήθηκαν και των βασικών ιδιοτήτων των φυσικών MgO, προτάθηκαν διαφορετικοί μηχανισμοί καταλυτικών αντιδράσεων σε σχέση με αυτούς που ισχύουν για τους όξινους καταλύτες όπως ο ZSM-5. Οι αντιδράσεις που φαίνεται ότι καταλύονται με τους βασικούς καταλύτες είναι η κετονοποίηση των οξέων και η συμπύκνωση aldol των προϊόντων της κετονοποίησης σε μεγαλύτερες κετόνες.

Σε σύγκριση με τον ZSM-5, αρκετοί καταλύτες MgO είτε έδωσαν παρόμοια απόδοση σε οργανικό βιοέλαιο με χαμηλότερο περιεχόμενο σε οξυγόνο, είτε έδωσαν μεγαλύτερη απόδοση σε οργανικό βιοέλαιο με παρόμοιο περιεχόμενο σε οξυγόνο. Οι καταλύτες MgO είχαν επίσης διαφορετική επίδραση και στη χημική σύσταση του βιοελαίου και έδωσαν βιοέλαια με μειωμένα οξέα και αυξημένες κετόνες και αλκυλιωμένες φαινόλες. Μία σημαντική διαφορά στη χημική σύσταση σε σχέση με το βιοέλαιο που παράχθηκε με τον ZSM-5 ήταν η απουσία αρωματικών και πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων.

Τα αποτελέσματα της μελέτης έδειξαν τη δυνατότητα που υπάρχει για την αξιοποίηση καταλυτών MgO φυσικής προέλευσης στη καταλυτική πυρόλυση βιομάζας, ως εναλλακτική λύση έναντι των συμβατικών όξινων ζεολίθων (ZSM-5 κ.α.). Σε γενικές γραμμές παρατηρήθηκε ότι οι καταλύτες MgO έδωσαν περίπου ίδιες αποδόσεις σε οργανικό βιοέλαιο με τον ZSM-5 και το οργανικό βιοέλαιο ήταν περίπου ίδιας ποιότητας (ίδιο περιεχόμενο σε οξυγόνο). Παρόλα αυτά, οι δύο τύποι καταλυτών (βασικοί και όξινοι) προώθησαν διαφορετικές καταλυτικές αντιδράσεις και η χημική σύσταση του βιοελαίου παρουσίασε ορισμένες διαφορές, όπως αυξημένες κετόνες και απουσία υδρογονανθράκων. Οι κετόνες είναι ανεπιθύμητα προϊόντα, καθώς θεωρούνται υπεύθυνες για τις αντιδράσεις γήρανσης του βιοελαίου και επομένως το βιοέλαιο που παράχθηκε με τους καταλύτες MgO δε θα ήταν κατάλληλο για να αξιοποιηθεί ως καύσιμο που απαιτεί

μεγάλους χρόνους αποθήκευσης και μεταφοράς, θα ήταν όμως δυνατή η αναβάθμισή του με υδρογόνωση σε υγρούς υδρογονάνθρακες.

Ένα πλεονέκτημα των καταλυτών MgO είναι ότι προώθησαν αντιδράσεις δημιουργίας δεσμών άνθρακα-άνθρακα, οι οποίες βοήθησαν στη μετατροπή των ελαφρύτερων μορίων των ατμών πυρόλυσης σε μεγαλύτερα μόρια. Κατά τη διεργασία της υδρογόνωσης, τα μεγαλύτερα μόρια έχουν τη δυνατότητα να σχηματίσουν υγρούς υδρογονάνθρακες, σε αντίθεση με τα μικρότερα μόρια που σχηματίζουν αέρια προϊόντα και είναι λιγότερο επιθυμητά.

Το μεγαλύτερο όμως πλεονέκτημα των καταλυτών MgO είναι ότι παρασκευάστηκαν με απλή πύρωση ορυκτού μαγνησίτη. Τα αποτελέσματα της μελέτης έδειξαν ότι η παρουσία προσμίξεων στα καταλυτικά υλικά MgO δεν είχε κάποια συστηματική επίδραση στα αποτελέσματα της πυρόλυσης και άρα δεν απαιτείται μαγνησίτης υψηλής καθαρότητας (και συνεπώς, υψηλότερου κόστους) για τη παρασκευή τους. Λαμβάνοντας λοιπόν υπόψη το χαμηλό τους κόστος (εκτιμώμενο σε περίπου 500 €/τόνο) σε σχέση με τους συνθετικούς καταλύτες της βιομηχανίας (ZSM-5, κόστος περίπου 5000 €/τόνο) και τις παρόμοιες αποδόσεις και ποιότητα του επιθυμητού προϊόντος, η αξιοποίησή τους στη καταλυτική πυρόλυση βιομάζας μπορεί να βοηθήσει σημαντικά την οικονομική βιωσιμότητα της διεργασίας.

Κεφάλαιο 4. Πυρόλυση βασικών δομικών συστατικών λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας

Η λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα είναι ένα σύνθετο βιοπολυμερές που αποτελείται από τρία βασικά δομικά συστατικά, τη κυτταρίνη, την ημικυτταρίνη και τη λιγνίνη. Η περιεκτικότητα της βιομάζας σε αυτά τα τρία δομικά συστατικά διαφέρει ανάλογα με τον τύπο της βιομάζας. Η ξυλώδης βιομάζα αποτελείται από πυκνές ίνες πλούσιες σε λιγνίνη, ενώ η χορτώδης βιομάζα αποτελείται από πιο αραιές ίνες, γεγονός που υποδηλώνει χαμηλότερο περιεχόμενο σε λιγνίνη. Συνήθως, η κυτταρίνη, η ημικυτταρίνη και η λιγνίνη αποτελούν το 40-50%, 20-40% και 10-40% κ.β. της μάζας ενός φυτού [123]. Πέραν αυτών των συστατικών, η λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα αποτελείται επίσης από ανόργανα (τέφρα) και εκχυλίσμα συστατικά.

Καθώς όλοι οι τύποι λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας αποτελούνται από αυτά τα τρία δομικά συστατικά σε διαφορετικές αναλογίες, έχει προταθεί ότι η αθροιστική συμπεριφορά αυτών των δομικών συστατικών κατά τη πυρόλυση θα μπορούσε να περιγράψει τη συμπεριφορά κατά τη πυρόλυση οποιουδήποτε τύπου βιομάζας [214]. Συνεπώς, θα ήταν πιθανώς δυνατός ο υπολογισμός των αποδόσεων και της σύστασης των προϊόντων της πυρόλυσης κάποιας λιγνοκυτταρινούχας τροφοδοσίας, όταν είναι γνωστή η περιεκτικότητά της στα τρία δομικά συστατικά. Για να είναι όμως αυτό αληθές, θα πρέπει η συμπεριφορά κάθε δομικού συστατικού κατά τη πυρόλυση να είναι ανεξάρτητη από την παρουσία των υπολοίπων συστατικών. Διαφορετικά, στη περίπτωση που λαμβάνουν χώρα συνεργιστικά φαινόμενα, η πρόβλεψη της συμπεριφοράς μιας τροφοδοσίας κατά τη πυρόλυση θα αποτελούσε πολύ πιο σύνθετο έργο.

Η μελέτη της πυρόλυσης των δομικών συστατικών μπορεί να βοηθήσει επίσης στη διερεύνηση των πολύπλοκων μηχανισμών θερμικής διάσπασης που λαμβάνουν χώρα κατά τη πυρόλυση της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας. Όπως αναφέρθηκε, η λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα είναι μείγμα διαφορετικών βιοπολυμερών και σαν συνέπεια, η πυρόλυσή της ακολουθεί ένα σύνθετο δίκτυο αντιδράσεων το οποίο είναι δύσκολο να μελετηθεί. Με τη πυρόλυση απομονωμένων δομικών συστατικών, γίνεται απλούστευση της τροφοδοσίας και διευκολύνεται έτσι η μελέτη των μηχανισμών διάσπασης.

Στη παρούσα μελέτη, πραγματοποιήθηκε θερμική και καταλυτική πυρόλυση των δομικών συστατικών της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας (κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη). Η μελέτη πραγματοποιήθηκε τόσο με θερμοζυγό, όσο και με πειράματα πυρόλυσης σε εργαστηριακής κλίμακας αντιδραστήρα σταθερής κλίνης (βλ. Κεφάλαιο 2.1) και μελετήθηκε η συμβολή του κάθε δομικού συστατικού στις αποδόσεις και τη σύσταση του βιοελαίου που

παράγεται από τη λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα. Επιπλέον, μελετήθηκε η πυρόλυση μειγμάτων κυτταρίνης-ημικυτταρίνης-λιγνίνης με στόχο να διερευνηθούν πιθανές αλληλεπιδράσεις των δομικών συστατικών που μπορεί να επηρεάσουν τη συμπεριφορά τους. Τέλος, βάσει των πειραματικών αποτελεσμάτων και δεδομένων από τη βιβλιογραφία, έγινε μελέτη των μηχανισμών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά τη πυρόλυση, τόσο θερμικά όσο και καταλυτικά.

4.1. Χαρακτηρισμός υλικών

4.1.1. Ιδιότητες τροφοδοσιών

Η κυτταρίνη που χρησιμοποιήθηκε αγοράστηκε από την JRS Pharma και είχε την εμπορική ονομασία VIVAPUR Type 200 Microcrystalline Cellulose. Η λιγνίνη που χρησιμοποιήθηκε αγοράστηκε από την Sigma-Aldrich (Aldrich 370959) και ήταν μία λιγνίνη Kraft απομονωμένη από ξύλο ερυθρελάτης (spruce).

Επειδή η απομονωμένη ημικυτταρίνη δεν είναι εμπορικά διαθέσιμη όπως η κυτταρίνη και η λιγνίνη, χρησιμοποιήθηκε αντί αυτής ξυλάνη αγορασμένη από τη Sigma-Aldrich (Sigma X4252). Η ξυλάνη θεωρείται κατάλληλη για μελέτη αντί της ημικυτταρίνης και χρησιμοποιείται συχνά στη βιβλιογραφία γι' αυτό το σκοπό [215].

Όλα τα δείγματα χρησιμοποιήθηκαν μετά από ξήρανση στους 105 °C για 4 ώρες και επομένως όλα τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται είναι επί ξηρής βάσεως. Η στοιχειακή σύσταση των δειγμάτων παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.1.

Πίνακας 4.1. Στοιχειακή σύσταση επι ξηρού δειγμάτων κυτταρίνης, ξυλάνης και λιγνίνης που χρησιμοποιήθηκαν (% κ.β.).

Δείγμα	Άνθρακας	Υδρογόνο	Οξυγόνο	Τέφρα
Κυτταρίνη	42,3	6,4	51,3	0,0
Ξυλάνη	42,1	5,8	45,8	6,4
Λιγνίνη	63,4	5,9	28,4	2,3

4.1.2. Ιδιότητες καταλυτικών υλικών

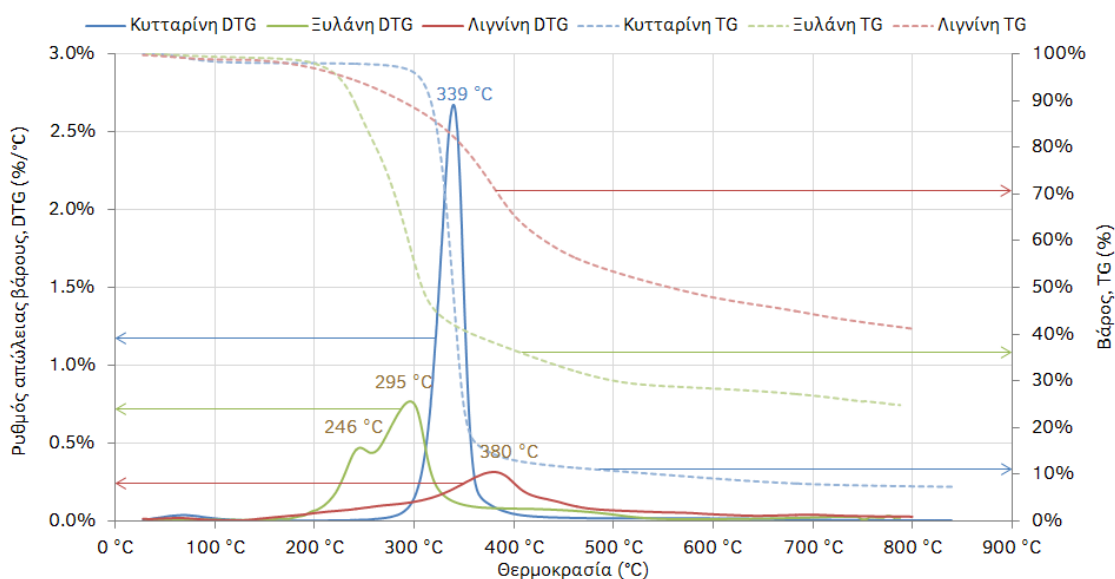
Πραγματοποιήθηκαν τόσο θερμικά όσο και καταλυτικά πειράματα πυρόλυσης. Για τα πειράματα θερμικής πυρόλυσης, χρησιμοποιήθηκε πυριτική άμμος στη θέση του καταλύτη, ενώ για τα καταλυτικά χρησιμοποιήθηκε ένας εμπορικός καταλύτης βασισμένος στο ζεόλιθο ZSM-5 (ζεόλιθος ZSM-5 σε αργιλοπυριτικό υπόστρωμα, 138 m²/g ειδική επιφάνεια, 4 nm μέση διάμετρος πόρων, 0,037 cm³/g μικροπορώδες και 0,018 cm³/g μεσοπορώδες), ο

οποίος είναι ο ίδιος καταλύτης που χρησιμοποιήθηκε και στη μελέτη καταλυτικής πυρόλυσης του Κεφαλαίου 3, με όνομα ZSM-5 (138).

4.2. Αποτελέσματα θερμοβαρυτικών αναλύσεων

4.2.1. Θερμοβαρυτική ανάλυση μεμονωμένων δομικών συστατικών

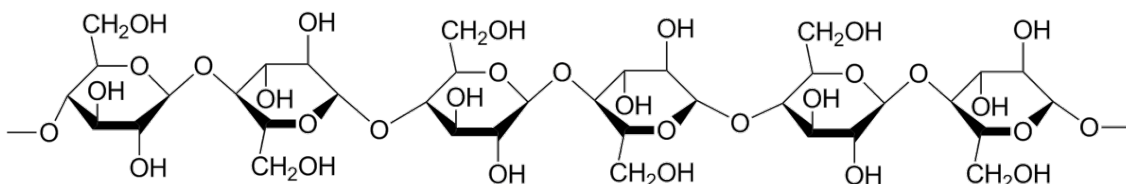
Οι καμπύλες του βάρους (thermogravimetric curve, TG) και του ρυθμού απώλειας βάρους (differential thermogravimetric curve, DTG) των μεμονωμένων δομικών συστατικών παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.1. Η θερμική διάσπαση της κυτταρίνης έλαβε χώρα σε στενό εύρος θερμοκρασιών μεταξύ 280 °C και 360 °C, ενώ ο μέγιστος ρυθμός απώλειας βάρους παρατηρήθηκε στους 339 °C και το στερεό υπόλειμμα στους 500 °C και τους 800 °C ήταν 10,7 και 7,4% κ.β. αντίστοιχα. Αυτή η πολύ στενή περιοχή θερμοκρασιών αποδόμησης της κυτταρίνης αποδίδεται στην ιδιαίτερα ομογενή, μη διακλαδισμένη κρυσταλλική δομή της κυτταρίνης, η οποία αποτελείται από επαναλαμβανόμενες μονάδες d-γλυκόζης, ενωμένες με ο-γλυκοσιδικούς δεσμούς (Σχήμα 4.2).



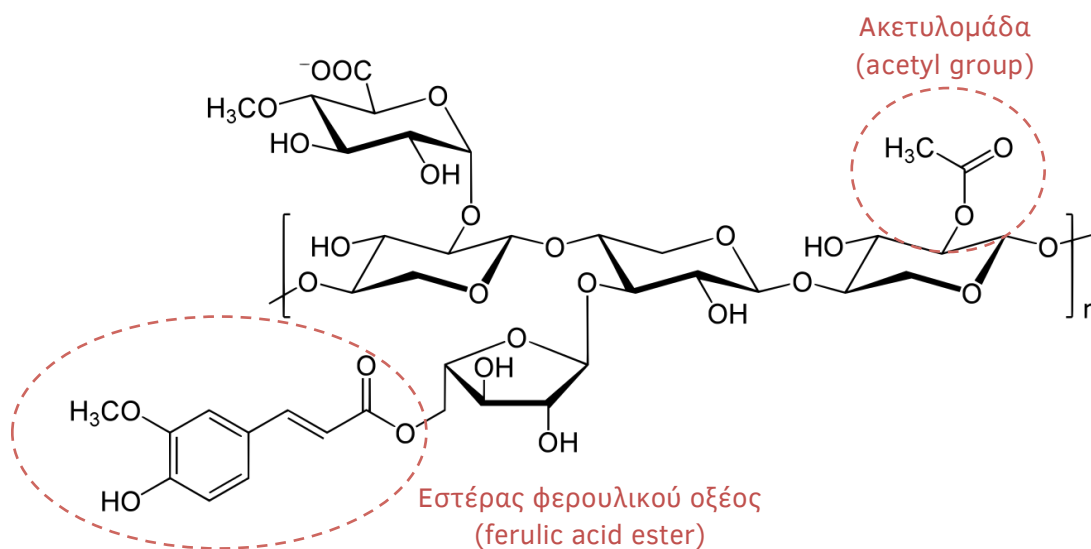
Σχήμα 4.1. Καμπύλες απώλειας βάρους και ρυθμού απώλειας βάρους των μεμονωμένων δειγμάτων κυτταρίνης, ξυλάνης και λιγνίνης.

Η ξυλάνη από την άλλη, η οποία είναι επίσης πολυσακχαρίτης όπως η κυτταρίνη, άρχισε να διασπάται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και σε μεγαλύτερο εύρος, μεταξύ 200 °C και 320 °C. Η καμπύλη DTG παρουσίασε δύο κορυφές, μία στους 246 °C και μία στους 295 °C. Η χαμηλότερη θερμοκρασία αποδόμησης της ξυλάνης σε σχέση με τη κυτταρίνη αποδίδεται στη δομή της, η οποία είναι άμορφη με πολλές διακλαδισμένες μονάδες (Σχήμα 4.3), οι οποίες έχουν χαμηλή ενέργεια ενεργοποίησης [216]. Το υπόλειμμα της ξυλάνης στους 500 °C και 800 °C ήταν σημαντικά υψηλότερο από αυτό της κυτταρίνης, περίπου

30% και 25% κ.β. αντίστοιχα. Το υψηλό στερεό υπόλειμμα αποδίδεται στο υψηλό περιεχόμενο του δείγματος που χρησιμοποιήθηκε σε τέφρα (βλ. Πίνακα 4.1). Παρόλα αυτά, υψηλό στερεό υπόλειμμα παρατήρησαν και οι Patwardhan κ.α. που μελέτησαν δείγματα ξυλάνης χωρίς τέφρα [217]. Πρότειναν ότι, επειδή η ξυλάνη αποτελείται από διαφορετικά σάκχαρα απ' ότι η κυτταρίνη (πεντόζες και εξόζες), η πυρόλυση ακολουθεί διαφορετικούς μηχανισμούς οι οποίοι οδηγούν σε μεγαλύτερο σχηματισμό στερεού υπολείμματος.

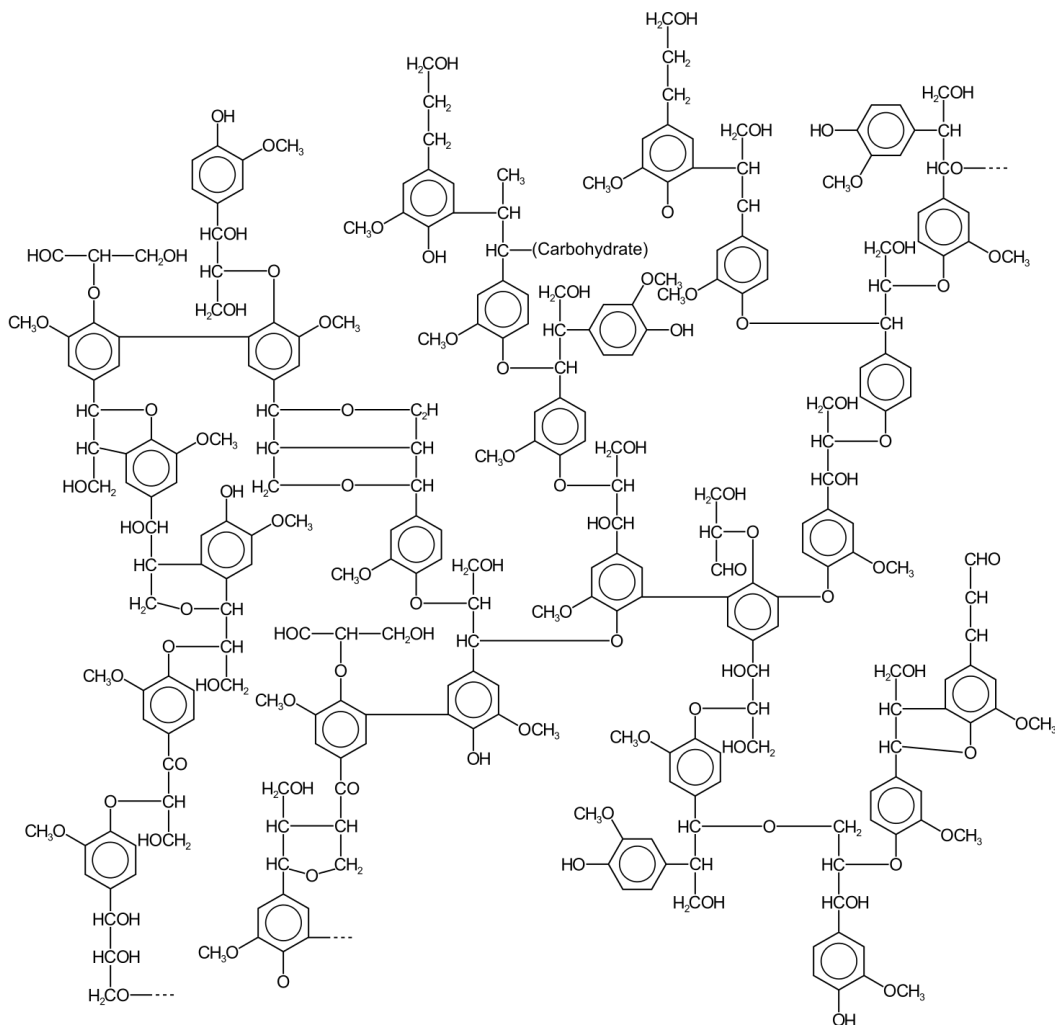


Σχήμα 4.2. Σχηματική αναπαράσταση της δομής της κυτταρίνης.



Σχήμα 4.3. Σχηματική αναπαράσταση της δομής της ξυλάνης.

Η λιγνίνη αποδομήθηκε σε ένα πολύ μεγάλο εύρος θερμοκρασιών, μεταξύ 140 °C και 600 °C, με μία κορυφή χαμηλής έντασης γύρω στους 380 °C. Το στερεό υπόλειμμα της λιγνίνης στους 500 °C (53,4% κ.β.) ήταν το υψηλότερο που παρατηρήθηκε, ενώ ακόμα και στους 800 °C το υπόλειμμα ήταν 41,2% κ.β. Ο μικρός ρυθμός απώλειας βάρους και το υψηλό στερεό υπόλειμμα της λιγνίνης οφείλεται στη δομή της (Σχήμα 4.4), η οποία αποτελείται από ένα πολύπλοκο δίκτυο διασταυρωμένων (cross-linked) αρωματικών μονάδων οι οποίες είναι δύσκολο να διασπαστούν και εμφανίζουν μεγάλη θερμική σταθερότητα [215].



Σχήμα 4.4. Σχηματική αναπαράσταση της δομής της λιγνίνης.

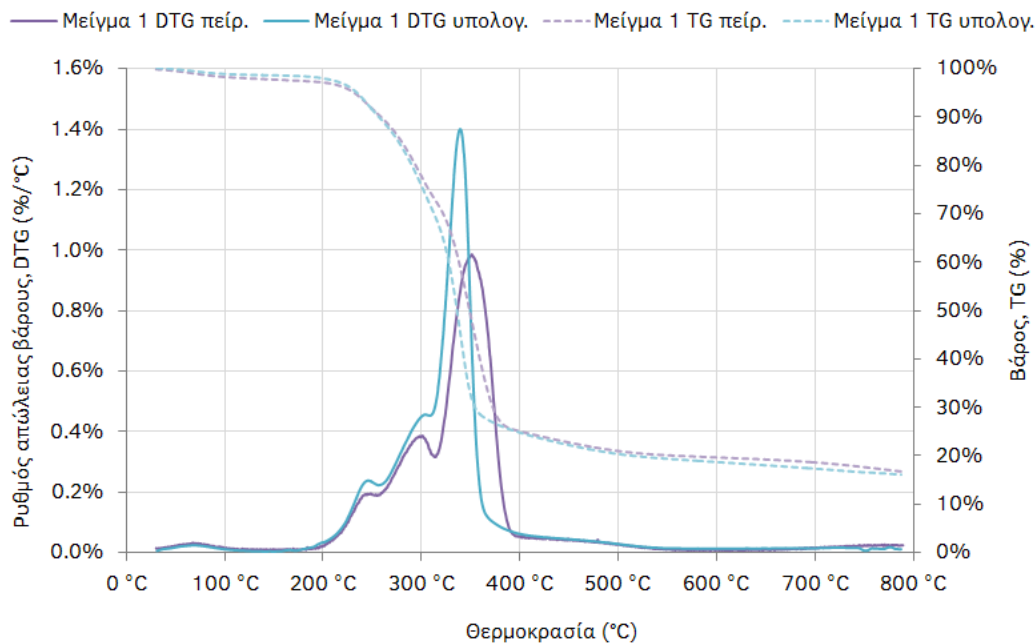
4.2.2. Θερμοβαρυντική ανάλυση μειγμάτων δομικών συστατικών

Προκειμένου να εντοπιστούν πιθανά συνεργιστικά φαινόμενα μεταξύ των τριών δομικών συστατικών κατά τη πυρόλυση, προετοιμάστηκαν δύο μείγματα με απλή μηχανική ανάμιξη. Για λόγους απλοστευσης, το ένα δείγμα αποτελούνταν από ½ κυτταρίνη και ½ ξυλάνη (Μείγμα 1), ενώ το άλλο μείγμα αποτελούνταν από ⅓ κυτταρίνη, ⅓ ξυλάνη και ⅓ λιγνίνη (Μείγμα 2). Τα δύο μείγματα πυρολύθηκαν σε θερμοζυγό στις ίδιες συνθήκες όπως τα μεμονωμένα δείγματα και οι καμπύλες TG και DTG που προέκυψαν συγκρίθηκαν με υπολογισμένες καμπύλες. Οι τελευταίες υπολογίστηκαν βάσει της σύστασης των μειγμάτων, με την υπόθεση ότι η συμπεριφορά τους κατά τη πυρόλυση περιγράφεται από την αθροιστική συμπεριφορά των συστατικών τους [214], σύμφωνα με τις Εξισώσεις 4.1 και 4.2,

$$(dW_{mix})_T = (dW_{cel})_T \times X_{cel} + (dW_{xyl})_T \times X_{xyl} + (dW_{lig})_T \times X_{lig} \quad (4.1)$$

$$\left(\frac{dW_{mix}}{dt}\right)_T = \left(\frac{dW_{cel}}{dt}\right)_T \times X_{cel} + \left(\frac{dW_{xyl}}{dt}\right)_T \times X_{xyl} + \left(\frac{dW_{lig}}{dt}\right)_T \times X_{lig} \quad (4.2)$$

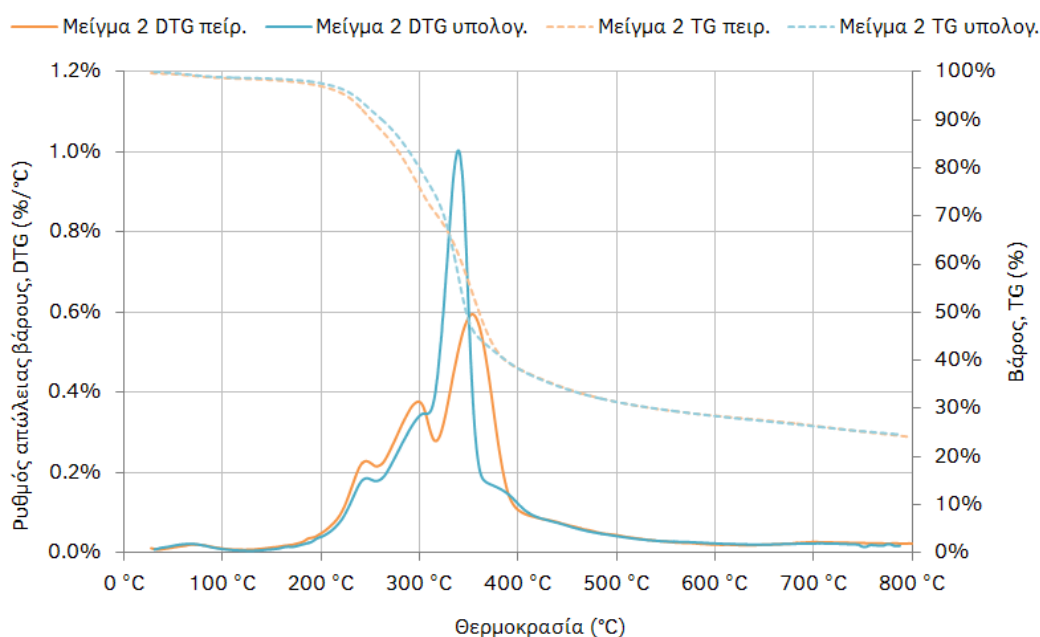
όπου $(dW_{mix})_T$, $(dW_{cel})_T$, $(dW_{xyl})_T$ και $(dW_{lig})_T$ είναι οι απώλειες βάρους σε θερμοκρασία T για το μείγμα, τη κυτταρίνη, την ξυλάνη και τη λιγνίνη αντίστοιχα, ενώ X_{cel} , X_{xyl} και X_{lig} είναι οι περιεκτικότητες του δείγματος σε κυτταρίνη, ξυλάνη και λιγνίνη. Αντίστοιχα, $\left(\frac{dW_{mix}}{dt}\right)_T$, $\left(\frac{dW_{cel}}{dt}\right)_T$, $\left(\frac{dW_{xyl}}{dt}\right)_T$ και $\left(\frac{dW_{lig}}{dt}\right)_T$ είναι οι ρυθμοί απώλειας βάρους σε θερμοκρασία T για το μείγμα, τη κυτταρίνη, την ξυλάνη και τη λιγνίνη αντίστοιχα. Οι πειραματικές και οι υπολογισμένες καμπύλες TG και DTG για το Μείγμα 1 παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.5, ενώ για το Μείγμα 2 στο Σχήμα 4.6.



Σχήμα 4.5. Πειραματικές και υπολογισμένες καμπύλες TG και DTG για το Μείγμα 1.

Στην περίπτωση του Μείγματος 1, το οποίο αποτελούνταν από ίσα μέρη κυτταρίνης και ημικυτταρίνης, η υπολογισμένη καμπύλη TG ήταν πολύ κοντά με την πειραματική. Δεν ίσχυε όμως το ίδιο και για την υπολογισμένη καμπύλη DTG, η οποία είχε εμφανείς διαφορές με τη πειραματική. Οι κορυφές του ρυθμού απώλειας βάρους της ξυλάνης που υπολογίστηκαν στις θερμοκρασίες 247 °C και 302 °C ήταν σε συμφωνία με τις κορυφές της πειραματικής καμπύλης, με μικρή διαφορά μόνο στην έντασή τους, η πειραματική κορυφή της κυτταρίνης όμως είχε σημαντικά χαμηλότερη ένταση από την υπολογισμένη και ήταν μετατοπισμένη σε ελαφρώς υψηλότερη θερμοκρασία (349 °C αντί για 339 °C). Επιπλέον, το πλάτος της καμπύλης ήταν μεγαλύτερο από το αναμενόμενο. Το στερεό υπόλειμμα του

Μείγματος 1 σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 400 °C υπολογίστηκε με πάρα πολύ καλή ακρίβεια και ήταν περίπου 20% κ.β. στους 500 °C.



Σχήμα 4.6. Πειραματικές και υπολογισμένες καμπύλες TG και DTG για το Μείγμα 2.

Στη περίπτωση του Μείγματος 2, οι καμπύλες TG ήταν σε καλή συμφωνία, οι διαφορές όμως μεταξύ της υπολογισμένης και της πειραματικής καμπύλης TG ήταν εμφανείς και πιο έντονες απ' ό τι στη περίπτωση του Μείγματος 1. Συγκεκριμένα, η πτώση της έντασης της κορυφής της κυτταρίνης ήταν πιο έντονη στη περίπτωση του Μείγματος 2, ενώ ήταν μεγαλύτερη και η μετατόπισή της, καθώς αναμενόταν στους 339 °C αλλά εμφανίστηκε πειραματικά στους 353 °C. Το πλάτος της κορυφής της κυτταρίνης ήταν μεγαλύτερο στη πειραματική καμπύλη. Στο Μείγμα 2 δεν ήταν εμφανής η κορυφή λιγνίνης, αφενός λόγω της χαμηλής της έντασης (βλ. Σχήμα 4.1) και αφετέρου λόγω επικάλυψης από τη μετατοπισμένη κορυφή της κυτταρίνης. Το στερεό υπόλειμμα του Μείγματος 2 υπολογίστηκε με πολύ καλή ακρίβεια σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 400 °C και ήταν περίπου 31% κ.β. στους 500 °C.

Σε γενικές γραμμές, οι υπολογισμένες και οι πειραματικές καμπύλες TG ήταν αρκετά όμοιες και ήταν δυνατόν να προβλεφθεί η συμπεριφορά των μειγμάτων στο θερμοζυγό με ακρίβεια. Αντίθετα, οι καμπύλες DTG ήταν καταλληλότερες για να αναδείξουν τις μικρές αλλά σημαντικές διαφορές στη θερμική συμπεριφορά των μειγμάτων. Η συμπεριφορά της ξυλάνης στα μείγματα δε φαίνεται να επηρεάστηκε ιδιαίτερα, ειδικά στη περίπτωση του Μείγματος 1, οι κορυφές όμως της κυτταρίνης έδειξαν ότι η συμπεριφορά της κυτταρίνης ήταν διαφορετική υπό τη παρουσία άλλων δομικών συστατικών. Συγκεκριμένα, στη

περίπτωση και των δύο δειγμάτων, ο μέγιστος ρυθμός απώλειας βάρους της κυτταρίνης μειώθηκε σημαντικά (μικρότερο ύψος κορυφών πειραματικών καμπυλών σε σύγκριση με τις υπολογισμένες) και μετατοπίστηκε σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες (βλ. πειραματικές καμπύλες DTG στα Σχήματα 4.5 και 4.6 στη περιοχή θερμοκρασιών ~340-360 °C). Επιπλέον, το εύρος θερμοκρασιών στο οποίο παρατηρήθηκε η απώλεια βάρους της κυτταρίνης ήταν μεγαλύτερο στη περίπτωση των μειγμάτων (μεγαλύτερο πλάτος της κορυφής της κυτταρίνης στις πειραματικές καμπύλες DTG στα Σχήματα 4.5 και 4.6). Αυτές οι παρατηρήσεις υποδεικνύουν ότι υπήρξε μία υστέρηση στη μεταφορά θερμότητας από τη θερμαντική πλάκα του θερμοζυγού προς το δείγμα και τα σωματίδια κυτταρίνης, η οποία, σαν συνέπεια, εμφανίστηκε να διασπάται σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες και σε μεγαλύτερο εύρος, λόγω της διαφοράς που υπήρχε μεταξύ της θερμοκρασίας που καταγράφονταν από το θερμοζυγό και της πραγματικής θερμοκρασίας του δείγματος (η οποία ήταν στη πραγματικότητα μικρότερη). Είναι πιθανό ότι τα σωματίδια της ξυλάνης, τα οποία πυρολύθηκαν σε χαμηλότερη θερμοκρασία, σχημάτισαν ένα φιλμ τηγμένου στερεού υπολείμματος γύρω από τα σωματίδια της κυτταρίνης, το οποίο λειτούργησε ως εμπόδιο στη μεταφορά θερμότητας από το θερμοζυγό προς το δείγμα. Παρόμοιες παρατηρήσεις για το σχηματισμό τηγμένου υπολείμματος ημικυτταρίνης έγιναν από τους Hosoya κ.α. [218] και τους Wang κ.α. [219] οι οποίοι πρότειναν ότι μπορεί να αποτελέσει εμπόδιο στη μεταφορά μάζας κατά την πυρόλυση της κυτταρίνης. Τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης υποδεικνύουν ότι, πέρα από τον πιθανό περιορισμό της μεταφοράς μάζας, υπήρξε επίσης περιορισμός στη μεταφορά θερμότητας.

Ένα παρόμοιο φαινόμενο παρατηρήθηκε και με τη λιγνίνη, η οποία αρχίζει να λιώνει και να σχηματίζει συσσωματώματα σε θερμοκρασίες λίγο μεγαλύτερες των 100 °C. Οι μεταβολές στους ρυθμούς μεταφοράς θερμότητας και μάζας δεν είχαν σημαντική επίδραση στη συμπεριφορά των μειγμάτων κάτω από τις συνθήκες πυρόλυσης του θερμοζυγού (αργός ρυθμός θέρμανσης, 10 °C/min) και συνεπώς, οι πειραματικές καμπύλες TG δεν είχαν σημαντικές διαφορές με τις υπολογισμένες. Στη διεργασία της ταχείας πυρόλυσης όμως, οι γρήγοροι ρυθμοί μεταφοράς θερμότητας και μάζας είναι καθοριστικός παράγοντας και οποιαδήποτε μεταβολή τους θα οδηγούσε σε διαφορετική κατανομή προϊόντων.

Μία άλλη ενδιαφέρουσα παρατήρηση ήταν ότι η παρουσία ανόργανων συστατικών (τέφρας) στα μείγματα δε φάνηκε να επηρεάζει τη πυρόλυση της κυτταρίνης. Η επίδραση των ανόργανων συστατικών έχει μελετηθεί εκτενώς στη βιβλιογραφία και είναι γνωστό ότι η παρουσία τους μετατοπίζει τη διάσπαση της βιομάζας σε χαμηλότερες θερμοκρασίες [55]. Ως εκ τούτου, οι κορυφές της κυτταρίνης στα Μείγματα 1 και 2 θα έπρεπε να μετατοπιστούν σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 339 °C, εξαιτίας της παρουσίας ξυλάνης στο δείγμα η οποία είχε υψηλό περιεχόμενο σε ανόργανα συστατικά. Παρόλα αυτά, δεν παρατηρήθηκε

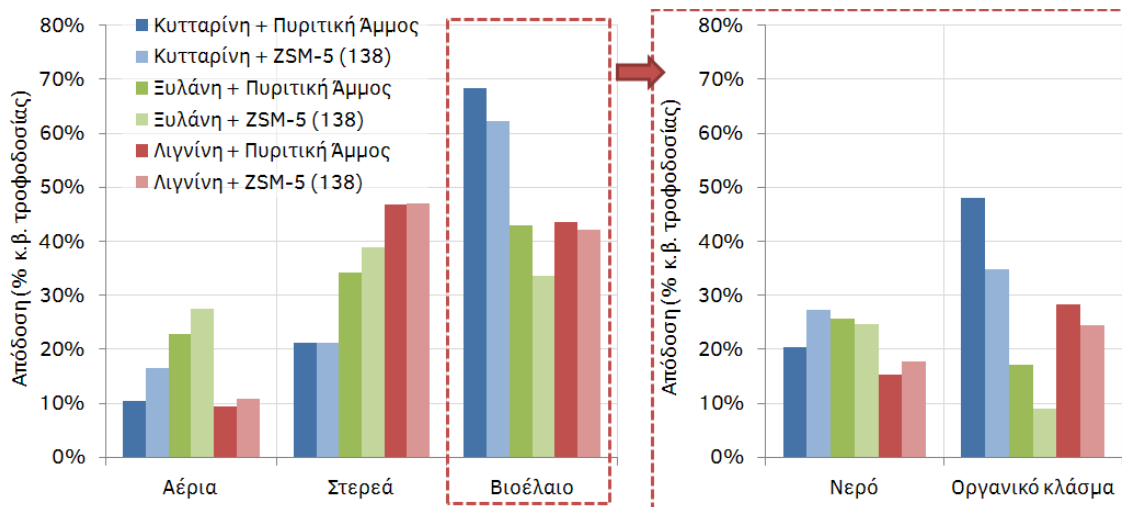
κάτι τέτοιο. Είναι πιθανό ότι με την απλή μηχανική μίξη που χρησιμοποιήθηκε για τη παρασκευή των μειγμάτων, η παρουσία ανόργανων συστατικών που εμπεριέχονται στην ξυλάνη δεν επηρέασαν το μηχανισμό πυρόλυσης της κυτταρίνης. Η παρατήρηση αυτή είναι σε συμφωνία με τους Couherf κ.α., οι οποίοι παρατήρησαν ότι η τέφρα επηρέασε ελάχιστα το μηχανισμό πυρόλυσης όταν αναμείχτηκε με βιομάζα εφαρμόζοντας απλή μηχανική μίξη [220].

4.3. Αποτελέσματα πειραμάτων πυρόλυσης

4.3.1. Πυρόλυση μεμονωμένων δομικών συστατικών σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης

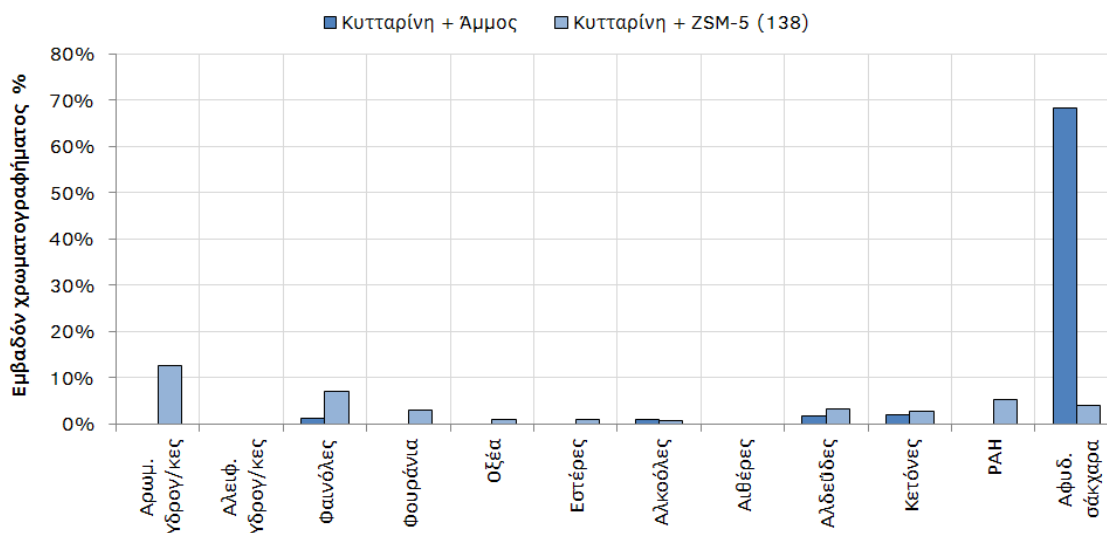
Οι αποδόσεις των προϊόντων από τη θερμική και καταλυτική πυρόλυση των δειγμάτων κυτταρίνης, ξυλάνης και λιγνίνης παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.7. Η μεγαλύτερη απόδοση σε βιοέλαιο παρατηρήθηκε με τη θερμική πυρόλυση της κυτταρίνης, το οποίο είχε και το μεγαλύτερο περιεχόμενο σε οργανικό κλάσμα και χαμηλό περιεχόμενο σε νερό. Όπως παρατηρήθηκε και στις θερμοβαρυτικές αναλύσεις (βλ. Κεφάλαιο 4.2), από τα τρία δομικά συστατικά που μελετήθηκαν, η κυτταρίνη είχε τη μικρότερη απόδοση σε στερεό υπόλειμμα (21% κ.β.). Η ξυλάνη από την άλλη έδωσε υψηλές αποδόσεις σε αέρια προϊόντα και βιοέλαιο με μεγάλο περιεχόμενο σε νερό και χαμηλό περιεχόμενο σε οργανικό κλάσμα. Όπως φάνηκε από τις θερμοβαρυτικές αναλύσεις, η διάσπαση της ξυλάνης έλαβε χώρα σε θερμοκρασίες αρκετά χαμηλότερες (200-320 °C) από αυτή στην οποία πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα πυρόλυσης (500 °C). Στην σημαντικά υψηλότερη θερμοκρασία των πειραμάτων πυρόλυσης, έλαβαν χώρα δευτερεύουσες αντιδράσεις διάσπασης κατά τις οποίες οι ατμοί πυρόλυσης της ξυλάνης μετατράπηκαν σε αέρια, νερό και κωκ. Οι εκτεταμένες αντιδράσεις διάσπασης της ξυλάνης πιθανώς οφείλονται και στο γεγονός ότι το δείγμα ξυλάνης είχε υψηλό περιεχόμενο σε ανόργανα συστατικά, τα οποία είναι γνωστό ότι προωθούν το σχηματισμό αερίων σε βάρος των υγρών οργανικών προϊόντων [221]. Η πυρόλυση της λιγνίνης έδωσε μέσες αποδόσεις σε βιοέλαιο και οργανικό κλάσμα, πολύ χαμηλή απόδοση σε αέρια και πολύ υψηλή απόδοση σε στερεό υπόλειμμα, σε συμφωνία με τις θερμοβαρυτικές αναλύσεις (βλ. Σχήμα 4.1).

Με τη χρήση καταλύτη ZSM-5 για την αναβάθμιση των ατμών πυρόλυσης, οι αποδόσεις σε νερό και αέρια αυξήθηκαν, ενώ οι αποδόσεις σε οργανικό κλάσμα και βιοέλαιο μειώθηκαν, όπως είχε παρατηρηθεί και με τη καταλυτική πυρόλυση του ξύλου οξιάς στο Κεφάλαιο 3. Η μείωση της απόδοσης σε βιοέλαιο και οργανικό κλάσμα και η αύξηση της απόδοσης σε νερό και αέρια οφείλεται σε αντιδράσεις αποξυγόνωσης που λαμβάνουν χώρα παρουσία του καταλύτη και απομακρύνουν οξυγόνο από τους ατμούς με τη μορφή CO₂, CO και νερού.



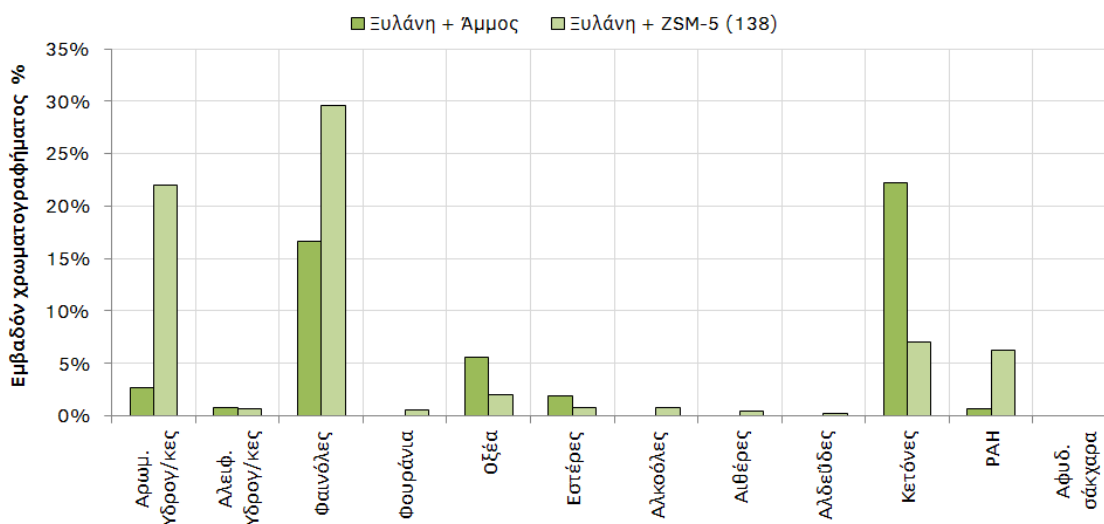
Σχήμα 4.7. Αποδόσεις προϊόντων θερμικής και καταλυτικής πυρόλυσης κυτταρίνης, ξυλάνης και λιγνίνης σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης. Συνθήκες: 500 °C, 0,7 g καταλύτης, 1,5 g βιομάζα.

Η χημική σύσταση της οργανικής φάσης των βιοελαίων που προέκυψαν από τη θερμική και καταλυτική πυρόλυση των δειγμάτων κυτταρίνης, ξυλάνης και λιγνίνης παρουσιάζεται στα Σχήματα 4.8, 4.9 και 4.10 αντίστοιχα. Η χημική σύσταση του οργανικού κλάσματος αναλύθηκε σε σύστημα GC-MS και οι ταυτοποιημένες ενώσεις κατηγοριοποιήθηκαν σε ομάδες για την ευκολότερη κατανόηση των αποτελεσμάτων, όπως περιγράφηκε στο Κεφάλαιο 3.1.2.2.



Σχήμα 4.8. Ποιοτική ανάλυση της χημικής σύστασης της οργανικής φάσης του βιοελαίου από τη θερμική και καταλυτική πυρόλυση κυτταρίνης σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης. Συνθήκες: 500 °C, 0,7 g καταλύτης, 1,5 g βιομάζα.

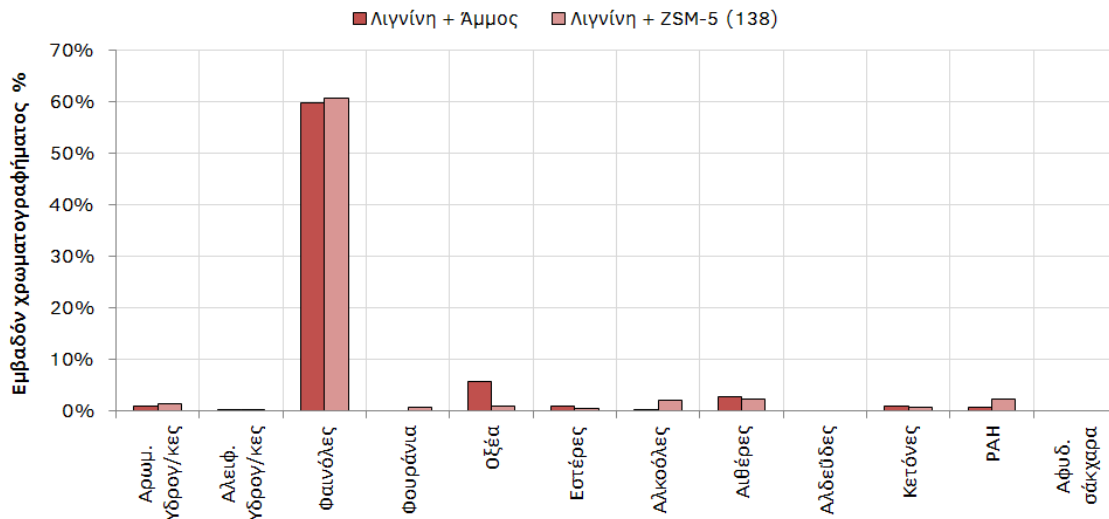
Η οργανική φάση του βιοελαίου από την θερμική πυρόλυση της κυτταρίνης δεν ήταν δυνατόν να διαχωριστεί με προσθήκη διχλωρομεθανίου και αναλύθηκε ως είχε, με την υδατική του φάση. Τα κύρια προϊόντα από τη θερμική πυρόλυση της κυτταρίνης ήταν αφυδατωμένα σάκχαρα. Πιο συγκεκριμένα, μία πλατιά κορυφή η οποία ταυτοποιήθηκε ως λεβογλουκοζάνη (levoglucosan ή 1,6-Anhydro-β-D-glucopyranose) κάλυπτε το μεγαλύτερο μέρος του χρωματογραφήματος. Μία οξεία κορυφή 1,4:3,6-Dianhydro-α-d-glucopyranose ταυτοποιήθηκε επίσης στα δείγματα. Εκτός από αφυδατωμένα σάκχαρα, ταυτοποιήθηκαν και άλλα προϊόντα τα οποία κάλυπταν σημαντικά μικρότερο μέρος του χρωματογραφήματος, όπως φαινόλες (φαινόλη και αλκυλιωμένες φαινόλες), κετόνες (κυρίως κυκλικές κετόνες), αλδεΐδες και αλκοόλες. Το βιοέλαιο από τη καταλυτική πυρόλυση της κυτταρίνης είχε μεγαλύτερο περιεχόμενο σε νερό και η οργανική του φάση διαχωρίστηκε εύκολα από την υδατική πριν από την ανάλυσή του. Τα αφυδατωμένα σάκχαρα ήταν σημαντικά μειωμένα με τη χρήση καταλύτη ZSM-5. Λόγω του ότι τα σάκχαρα είναι υδατοδιαλυτά, η μείωση αυτή μπορεί να οφείλεται εν μέρει στην απομάκρυνσή τους από το δείγμα μαζί με την υδατική φάση. Η λεβογλουκοζάνη και η 1,4:3,6-Dianhydro-α-d-glucopyranose ανιχνεύθηκαν και στο καταλυτικό βιοέλαιο, το συνολικό τους όμως εμβαδό ήταν αισθητά μειωμένο (βλ. συνολικό εμβαδό σακχάρων στο Σχήμα 4.8). Στο καταλυτικό βιοέλαιο ανιχνεύθηκαν πολλές άλλες ενώσεις, οι περισσότερες από τις οποίες ήταν αρωματικοί υδρογονάνθρακες όπως ξυλόλιο, τολουόλιο, ινδάνιο, ινδένιο και πολυκυκλικό αρωματικοί υδρογονάνθρακες όπως ναφθαλένιο και μεθυλιωμένα ναφθαλένια.



Σχήμα 4.9. Ποιοτική ανάλυση της χημικής σύστασης της οργανικής φάσης του βιοελαίου από τη θερμική και καταλυτική πυρόλυση ξυλάνης σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης. Συνθήκες: 500 °C, 0,7 g καταλύτης, 1,5 g βιομάζα.

Όπως φαίνεται από το Σχήμα 4.9, τα κύρια προϊόντα από τη θερμική πυρόλυση ξυλάνης ήταν κετόνες και φαινολικές ενώσεις. Ανιχνεύθηκαν επίσης οξικό και προπανικό οξύ, καθώς

και ορισμένοι αρωματικοί υδρογονάνθρακες. Οι κετόνες που ανιχνεύθηκαν ήταν κυρίως η 1-υδροξυ-2-προπανόνη (1-hydroxy-2-propanone ή υδροξυακετόνη, hydroxyacetone) και διάφορες κυκλοπεντενόνες με μέθυλο- ή έθυλο- υποκαταστάτες. Οι φαινολικές ενώσεις ήταν κυρίως αλκυλιωμένες φαινόλες. Με τη χρήση καταλύτη ZSM-5, οι κετόνες μειώθηκαν δραστικά, ενώ αυξήθηκαν σημαντικά οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες και οι φαινόλες. Παρατηρήθηκε επίσης ο σχηματισμός πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων. Οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες που σχηματίστηκαν με τον καταλύτη ήταν τολουόλιο, ξυλόλιο και άλλες ενώσεις με αρωματικό δακτύλιο και διάφορους υποκαταστάτες, καθώς και ινδάνια/ινδένια. Οι φαινολικές ενώσεις ήταν κυρίως αλκυλιωμένες φαινόλες, όπως και στη περίπτωση της θερμικής πυρόλυσης. Η 1-υδροξυ-2-προπανόνη και άλλες κετόνες ανιχνεύθηκαν και στο καταλυτικό βιοέλαιο, το συνολικό τους όμως εμβαδό ήταν πολύ μικρότερο.



Σχήμα 4.10. Ποιοτική ανάλυση της χημικής σύστασης της οργανικής φάσης του βιοελαίου από τη θερμική και καταλυτική πυρόλυση λιγνίνης σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης. Συνθήκες: 500 °C, 0,7 g καταλύτης, 1,5 g βιομάζα.

Τα προϊόντα από τη θερμική πυρόλυση της λιγνίνης ήταν σχεδόν αποκλειστικά φαινόλες, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.10. Ανιχνεύθηκαν επίσης ορισμένα οξέα μεγάλου μοριακού βάρους. Τα φαινολικά συστατικά που σχηματίστηκαν από τη λιγνίνη ήταν διαφορετικά από αυτά που παρατηρήθηκαν με τη κυτταρίνη και τη ξυλάνη και ήταν κυρίως κατεχόλες (αρωματικός δακτύλιος με δύο υδροξύλια), αλκόξυ-φαινόλες (φαινόλες με μέθοξυ-υποκαταστάτες) και πιο σύνθετες ενώσεις με μεγαλύτερα μοριακά βάρη. Με τη χρήση καταλύτη ZSM-5, η χημική σύσταση του βιοελαίου επηρεάστηκε ελάχιστα, πέρα από μία μικρή μείωση των οξέων και μία μικρή αύξηση των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων. Το βιοέλαιο από τη καταλυτική πυρόλυση της λιγνίνης αποτελούνταν επίσης σχεδόν αποκλειστικά από κατεχόλες και αλκόξυ-φαινόλες. Αυτή η παρατήρηση είναι

σε συμφωνία με άλλες μελέτες στις οποίες αναφέρεται ότι ο δεσμός C-O μεταξύ του αρωματικού δακτυλίου και του υδροξυλίου στο μόριο της φαινόλης είναι πολύ σταθερός και δε διασπάται με τον ZSM-5 [55].

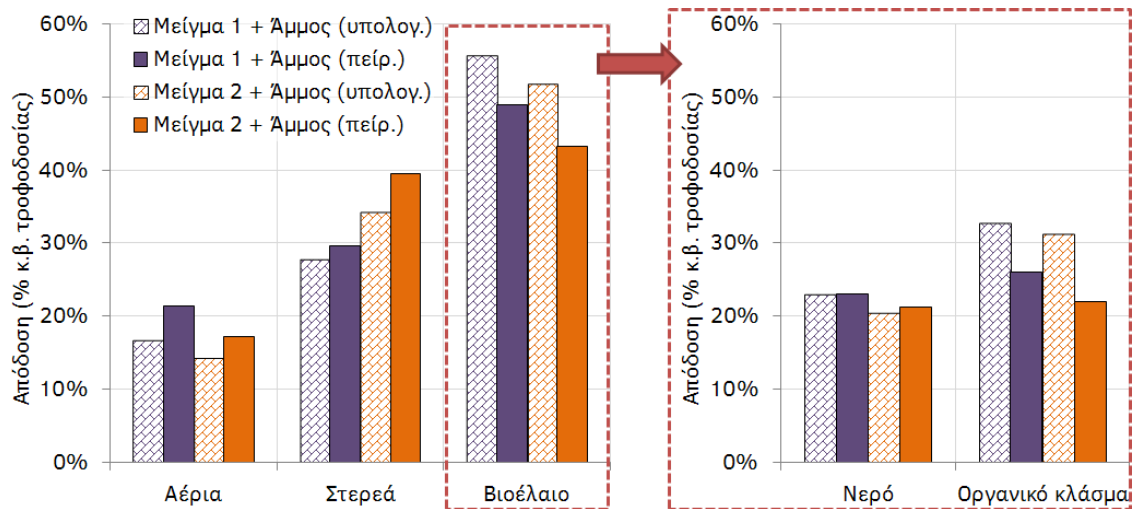
4.3.2. Πυρόλυση μειγμάτων δομικών συστατικών σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης

Όπως παρατηρήθηκε παραπάνω (βλ. Κεφάλαιο 4.2.2), κατά τις θερμοβαρυτικές αναλύσεις μειγμάτων κυτταρίνης-ξυλάνης-λιγνίνης, η συμπεριφορά του μείγματος κατά τη πυρόλυση ήταν δυνατό να προβλεφθεί με πολύ καλή ακρίβεια, κάνοντας την υπόθεση ότι η συμπεριφορά του μείγματος μπορεί να περιγραφεί από την αθροιστική συμπεριφορά των δομικών συστατικών από τα οποία αποτελείται. Μάλιστα, το στερεό υπόλειμμα σε θερμοκρασίες άνω των 400 °C προβλέφθηκε με πάρα πολύ καλή ακρίβεια (βλ. Σχήματα 4.5 και 4.6). Προκειμένου να επιβεβαιωθεί αν τέτοιες προβλέψεις μπορούν να γίνουν και για τις αποδόσεις και τη σύσταση των προϊόντων της ταχείας πυρόλυσης, πραγματοποιήθηκε μία σειρά πειραμάτων θερμικής και καταλυτικής πυρόλυσης των Μειγμάτων 1 και 2 στον αντιδραστήρα πυρόλυσης σταθερής κλίνης. Τα πειραματικά αποτελέσματα συγκρίθηκαν με υπολογισμένες τιμές για την απόδοση και τη σύσταση των προϊόντων, οι οποίες ήταν βασισμένες στα πειραματικά αποτελέσματα από τη θερμική και καταλυτική πυρόλυση των μεμονωμένων δομικών συστατικών της βιομάζας (βλ. Κεφάλαιο 4.3.1).

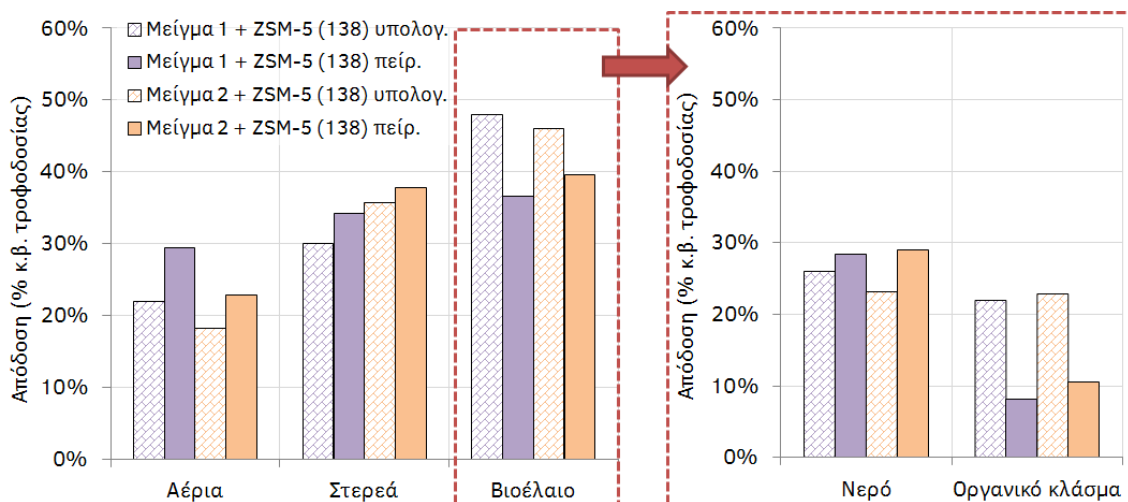
Τα πειραματικά αποτελέσματα και οι υπολογισμένες τιμές για τις αποδόσεις των προϊόντων της θερμικής και καταλυτικής πυρόλυσης των δύο μειγμάτων παρουσιάζονται στα Σχήματα 4.11 και 4.12 αντίστοιχα. Από τα δεδομένα που παρουσιάζονται είναι εμφανές ότι οι αποδόσεις των προϊόντων δεν ήταν δυνατόν να υπολογιστούν με ακρίβεια όπως στη περίπτωση των θερμοβαρυτικών αναλύσεων και παρατηρήθηκαν αισθητές διαφορές με τα πειραματικά αποτελέσματα. Συγκεκριμένα, οι αποδόσεις των αέριων και των στερεών προϊόντων ήταν μεγαλύτερες από τις αναμενόμενες, ενώ οι αποδόσεις σε βιοέλαιο και οργανικό κλάσμα ήταν μικρότερες. Αυτή η τάση παρατηρήθηκε τόσο για το Μείγμα 1 όσο και για το Μείγμα 2 και τόσο για τη θερμική όσο και τη καταλυτική πυρόλυση.

Όπως παρατηρήθηκε κατά τη θερμοβαρυτική ανάλυση των μειγμάτων, η κορυφή του ρυθμού απώλειας βάρους της κυτταρίνης στα μείγματα ήταν πιο πλατιά, είχε χαμηλότερη ένταση και ήταν μετατοπισμένη σε υψηλότερες θερμοκρασίες, ενώ οι κορυφές απώλειας βάρους της ημικυτταρίνης δεν επηρεάστηκαν σημαντικά (βλ. Σχήματα 4.5 και 4.6). Τα φαινόμενα αυτά αποδόθηκαν στον περιορισμένο ρυθμό μεταφοράς θερμότητας και μάζας εξαιτίας της αποδόμησης της ξυλάνης και της λιγνίνης σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και τη δημιουργία ενός στρώματος τηγμένου υπολείμματος γύρω από τα σωματίδια της κυτταρίνης. Η υπόθεση αυτή φαίνεται να επιβεβαιώνεται από τα αποτελέσματα των

πειραμάτων πυρόλυσης. Οι χαμηλότεροι ρυθμοί μεταφοράς θερμότητας και μάζας κατά τη ταχεία πυρόλυση είναι γνωστό ότι έχουν αποτέλεσμα την αύξηση της απόδοσης σε στερεό προϊόν και αέρια και τη μείωση της απόδοσης σε βιοέλαιο και οργανικό κλάσμα.



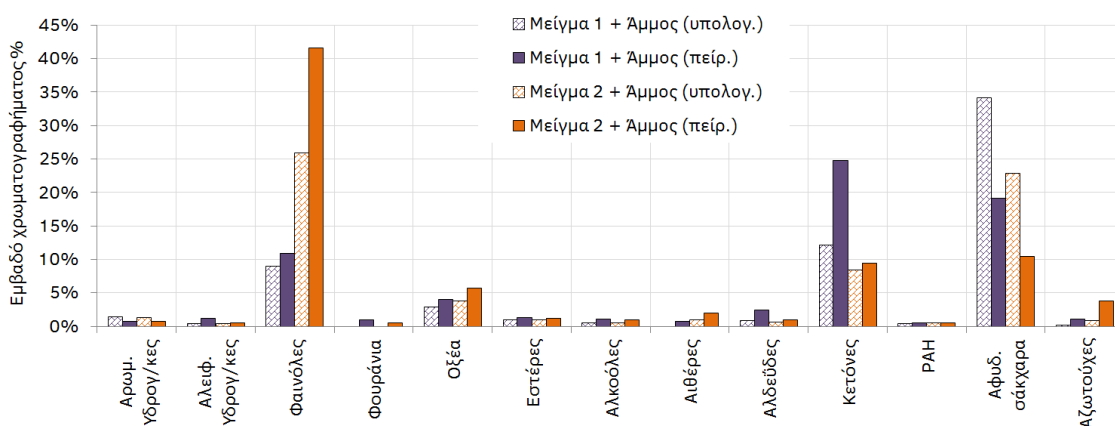
Σχήμα 4.11. Σύγκριση υπολογισμένων και πειραματικών τιμών για τις αποδόσεις των προϊόντων από τη θερμική πυρόλυση των Μειγμάτων 1 και 2 σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης. Συνθήκες: 500 °C, 0,7 g πυριτική άμμος, 1,5 g βιομάζα.



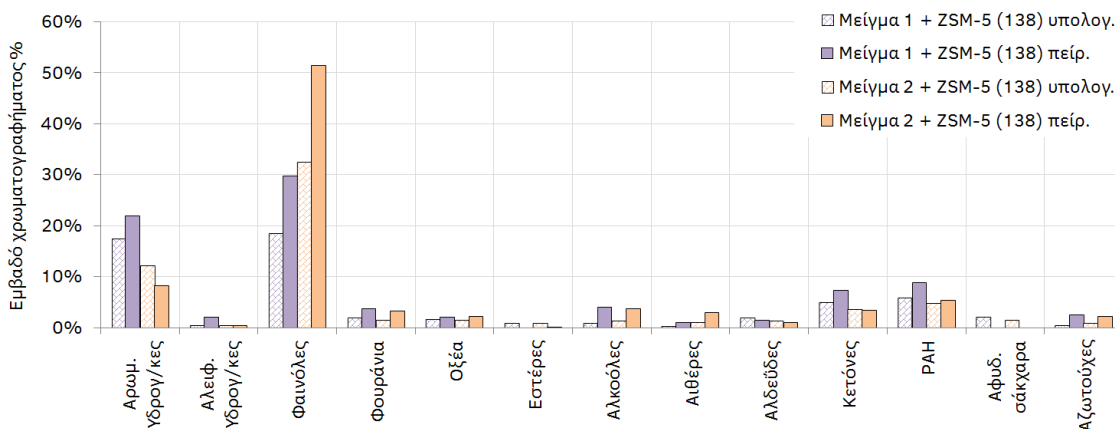
Σχήμα 4.12. Σύγκριση υπολογισμένων και πειραματικών τιμών για τις αποδόσεις των προϊόντων από τη καταλυτική πυρόλυση των Μειγμάτων 1 και 2 σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης. Συνθήκες: 500 °C, 0,7 g καταλύτης, 1,5 g βιομάζα.

Η σύσταση της οργανικής φάσης από τη θερμική και καταλυτική πυρόλυση των μειγμάτων παρουσιάζεται στα Σχήματα 4.13 και 4.14 αντίστοιχα. Είναι εμφανές ότι υπήρχε σημαντική διαφορά μεταξύ της υπολογισμένης και της πραγματικής σύστασης των υγρών προϊόντων. Στη περίπτωση των πειραμάτων θερμικής πυρόλυσης (Σχήμα 4.13), το συνολικό εμβαδόν των σακχάρων (κυρίως λεβογλουκοζάνη) ήταν σημαντικά μικρότερο από αυτό που υπολογίστηκε, ενώ οι κετόνες στο Μείγμα 1 και οι φαινόλες στο Μείγμα 2 ήταν σημαντικά

περισσότερες από το αναμενόμενο. Πιο λεπτομερής εξέταση των αποτελεσμάτων της ανάλυσης GC-MS έδειξε ότι οι φαινόλες του Μείγματος 2 ήταν φαινόλες με οξυγονωμένους υποκαταστάτες, οι οποίες είναι χαρακτηριστικά προϊόντα της αποδόμησης της λιγνίνης. Στη περίπτωση των καταλυτικών πειραμάτων, η πιο έντονη διαφορά μεταξύ των υπολογισμένων και των πειραματικών αποτελεσμάτων εντοπίστηκε στις φαινόλες, οι οποίες ήταν σημαντικά περισσότερες στα καταλυτικά πειράματα από αυτές που προβλέφθηκαν με τους υπολογισμούς, τόσο για το Μείγμα 1 όσο και για το Μείγμα 2 (βλ. Σχήμα 4.14).



Σχήμα 4.13. Ποιοτική ανάλυση της στοιχειακής σύστασης της οργανικής φάσης των βιοελαίων από τη θερμική πυρόλυση των Μειγμάτων 1 και 2 σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης. Συνθήκες: 500 °C, 0,7 g πυριτική άμμος, 1,5 g βιομάζα.



Σχήμα 4.14. Ποιοτική ανάλυση της στοιχειακής σύστασης της οργανικής φάσης των βιοελαίων από τη καταλυτική πυρόλυση των Μειγμάτων 1 και 2 σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης. Συνθήκες: 500 °C, 0,7 g καταλύτης, 1,5 g βιομάζα.

Όπως είναι προφανές από τις σημαντικές διαφορές μεταξύ των υπολογισμένων τιμών και των πειραματικών αποτελεσμάτων, η πρόβλεψη της ακριβούς χημικής σύστασης του βιοελαίου ήταν ακόμη πιο δύσκολη από τη πρόβλεψη των αποδόσεων των διαφόρων προϊόντων της ταχείας πυρόλυσης. Εξαιτίας της πολύπλοκης σύνθεσής του, το βιοέλαιο

είναι δύσκολο να αναλυθεί με συμβατική ανάλυση GC-MS. Ενώσεις που μπορεί να ανιχνευθούν σε ένα δείγμα, μπορεί να μην ανιχνευθούν σε κάποιο άλλο, πιο πολύπλοκο δείγμα, εξαιτίας της ταυτόχρονης έκλυσης ενώσεων από τη χρωματογραφική στήλη και της επικάλυψης των κορυφών στο χρωματογράφημα. Επιπλέον, η ανάλυση GC-MS δίνει ποιοτικά αποτελέσματα και το εμβαδόν κάποιας κορυφής δεν μεταφράζεται απαραίτητα σε κάποιο κλάσμα μάζας. Για τους παραπάνω λόγους, δε μπορούν να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα από τα δεδομένα των αναλύσεων GC-MS. Σε μία παρόμοια μελέτη, οι Wang κ.α. παρατήρησαν επίσης σημαντικές διαφορές στη χημική σύσταση μεταξύ υπολογισμένων τιμών και πειραματικών αποτελεσμάτων [219].

4.4. Μελέτη μηχανισμών πυρόλυσης

Για να μελετηθούν οι μηχανισμοί θερμικής πυρόλυσης των βασικών δομικών συστατικών της βιομάζας, χρησιμοποιήθηκαν τα αποτελέσματα των αναλύσεων της οργανικής φάσης των βιοελαίων από τη πυρόλυση κυτταρίνης, ξυλάνης και λιγνίνης σε συνδυασμό με δεδομένα από τη βιβλιογραφία.

Στα καταλυτικά πειράματα, τα σωματίδια της βιομάζας δεν ερχόντουσαν σε επαφή με τον καταλύτη και επομένως, οι ατμοί πυρόλυσης που παράγονταν στα καταλυτικά πειράματα, πριν την καταλυτική αναβάθμισή τους, είχαν την ίδια σύσταση με αυτούς που παράγονταν στα πειράματα όπου δε χρησιμοποιήθηκε καταλύτης. Όταν οι ατμοί διέρχονταν μέσα από τη καταλυτική κλίνη, οι ενώσεις από τη θερμική πυρόλυση των δομικών συστατικών μετατρέπονταν καταλυτικά σε άλλα προϊόντα. Συνεπώς, συγκρίνοντας τη σύσταση του βιοελαίου από τη θερμική και τη καταλυτική πυρόλυση, ήταν δυνατή η μελέτη των μηχανισμών αντιδράσεων της καταλυτικής πυρόλυσης.

4.4.1. Μηχανισμοί πυρόλυσης κυτταρίνης

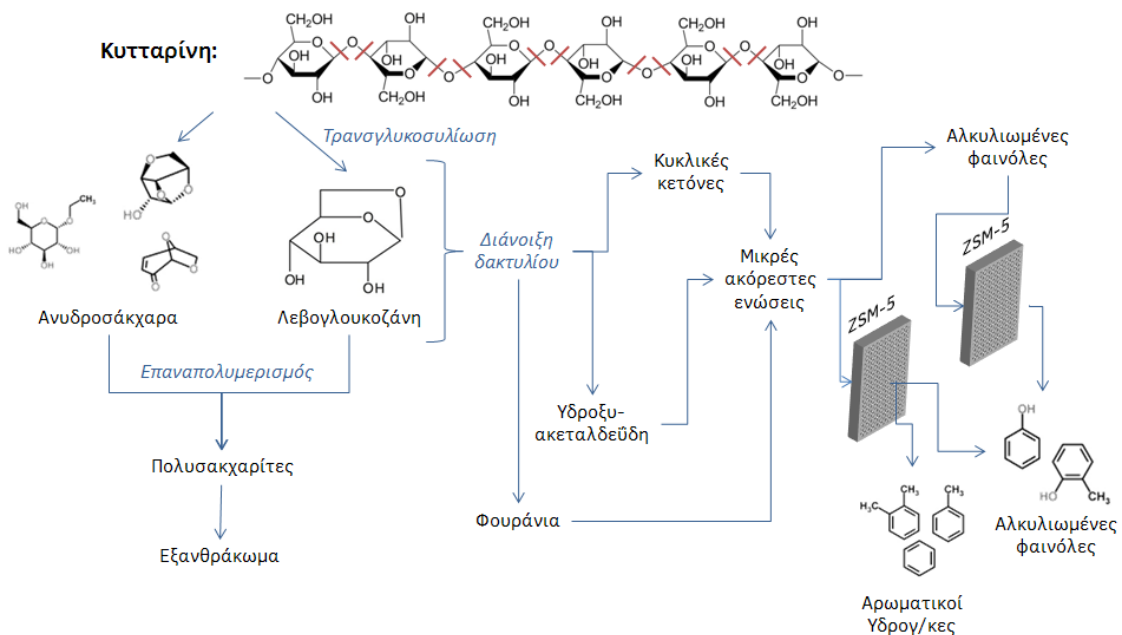
Το κύριο προϊόν της θερμικής πυρόλυσης της κυτταρίνης ήταν η λεβογλουκοζάνη. Σε συνθήκες ταχείας πυρόλυσης, η καθαρή κυτταρίνη είναι γνωστό ότι αποπολυμερίζεται και σχηματίζει λεβογλουκοζάνη μέσω ενός μηχανισμού τρανσγλυκοσυλίωσης (transglycosylation) [125,222,223]. Ανιχνεύθηκαν επίσης και άλλα αφυδατωμένα σάκχαρα όπως levoglucosenone, 1,4:3,6-Dianhydro- α -D-glucopyranose και Ethyl α -D-glucopyranoside, τα οποία μπορεί να σχηματιστούν είτε από τη πυρόλυση της κυτταρίνης είτε από δευτερεύουσες αντιδράσεις πυρόλυσης της λεβογλουκοζάνης, όπως έδειξαν οι Kawamoto κ.α. [224]. Οι Kawamoto κ.α. [224] έδειξαν επίσης ότι η λεβογλουκοζάνη, μέσω αντιδράσεων πολυμερισμού διάνοιξης δακτυλίου, μπορεί να σχηματίσει πολυσακχαρίτες, οι οποίες ακολούθως σχηματίζουν εξανθράκωμα και οι Lin κ.α. [225] πρότειναν ότι το στερεό υπόλειμμα από την κυτταρίνη σχηματίζεται μέσω αυτού του μηχανισμού δευτερευουσών

αντιδράσεων και όχι από την ίδια τη κυτταρίνη. Πέρα από τα αφυδατωμένα σάκχαρα, στο θερμικό βιοέλαιο της κυτταρίνης ανιχνεύθηκαν επίσης φαινόλες. Φαινόλες στα προϊόντα πυρόλυσης της κυτταρίνης έχουν ανιχνευθεί και σε άλλες μελέτες της βιβλιογραφίας [125,226,227]. Οι Evans και Milne [125] έδειξαν ότι τα αρωματικά προϊόντα δε σχηματίζονται από την αποδόμηση της κυτταρίνης αλλά από δευτερεύουσες αντιδράσεις (πιθανόν από τον πολυμερισμό στην αέρια φάση ακόρεστων ενώσεων, όπως προπυλένιο, βουταδιένιο και βουτένιο). Το οξικό οξύ που επίσης ανιχνεύθηκε θεωρείται ότι προέρχεται από την υδροξυακεταλδεΐδη (hydroxyacetaldehyde), μέσω αφυδάτωσης η οποία σχηματίζει κετένιο (ketene), το οποίο με τη σειρά του μέσω αφυδάτωσης δίνει οξικό οξύ [222,223]. Η υδροξυακεταλδεΐδη δεν ανιχνεύθηκε στα προϊόντα των πειραμάτων αυτής της μελέτης (πιθανόν εξαιτίας του χρόνου συγκράτησής της (retention time), ο οποίος συνέπιπτε με το χρόνο συγκράτησης του διαλύτη των δειγμάτων), είναι όμως γνωστό στη βιβλιογραφία ότι σχηματίζεται από τη πυρόλυση της κυτταρίνης [222,223,225,227,228]. Το οξικό οξύ σχηματίζεται επίσης από τη θερμική αποδόμηση της 5-υδροξυμεθυλφουρφουράλης (5-hydroxymethylfurfural ή 5-HMF) [229], η οποία σχηματίζεται είτε μέσω αντιδράσεων διάνοιξης δακτυλίου (ring-opening) και αναδιάταξης (rearrangement) των μονάδων γλυκόζης της κυτταρίνης, είτε μέσω δευτερευουσών αντιδράσεων διάσπασης της λεβογλουκοζάνης [223,224]. Τέλος, στο βιοέλαιο από τη θερμική πυρόλυση της κυτταρίνης ανιχνεύθηκαν επίσης και κυκλικές κετόνες, ο σχηματισμός των οποίων έχει αναφερθεί και στη βιβλιογραφία [229]. Στο χρωματογράφημα υπήρχε και πλήθος άλλων κορυφών, οι οποίες όμως δεν ήταν δυνατόν να ταυτοποιηθούν.

Στα καταλυτικά πειράματα, το περιεχόμενο του βιοελαίου σε λεβογλουκοζάνη μειώθηκε σημαντικά και σχηματίστηκαν άλλες ενώσεις. Οι πιο αξιοσημείωτες ενώσεις που παρατηρήθηκαν στο βιοέλαιο από τη καταλυτική πυρόλυση ήταν αρωματικοί υδρογονάνθρακες, φαινόλες, φουράνια και πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες. Οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες ήταν κυρίως αλκυλιωμένα βενζόλια (τολουόλιο και ξυλένια), καθώς και ινδάνια/ινδένια. Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες ήταν κυρίως αλκυλιωμένα ναφθαλένια. Οι φαινολικές ενώσεις ανιχνεύθηκαν και στο θερμικό βιοέλαιο της κυτταρίνης, το εμβαδόν τους όμως στο χρωματογράφημα αυξήθηκε σημαντικά με τη χρήση καταλύτη ZSM-5. Τόσο στο θερμικό όσο και στο καταλυτικό βιοέλαιο, οι φαινολικές ενώσεις ήταν αλκυλιωμένες φαινόλες. Τέλος ανιχνεύθηκαν και ορισμένα φουράνια, τα οποία ήταν κυρίως βενζοφουράνια και αλκυλιωμένα φουράνια.

Τα βενζόλια και τα ναφθαλένια πιθανόν σχηματίστηκαν από τη καταλυτική μετατροπή των κυκλικών κετονών και της φουρφουράλης, όπως έδειξαν οι Horne και Williams [55]. Οι Horne και Williams έδειξαν επίσης ότι τα βενζοφουράνια μπορούν να σχηματιστούν από τη καταλυτική μετατροπή φουρφουράλης, ενώ τα ινδάνια/ινδένια μπορούν να σχηματιστούν

από τη καταλυτική μετατροπή της κυκλοπεντανόνης. Ο σχηματισμός υδρογονανθράκων έχει παρατηρηθεί και από φουρανικές ενώσεις (φουρφουράλης, 5-HMF και φουρφουριλικής αλκοόλης) από τους Carlson κ.α. [95], ενώ οι Grandmaison κ.α. [230] παρατήρησαν το σχηματισμό υδρογονανθράκων και βενζοφουρανίων κατά τη μετατροπή φουρανικών ενώσεων (φουρφουράλης και φουρανίου) με καταλύτη ZSM-5. Οι απλοί υδρογονάνθρακες και οι φαινόλες μπορούν επίσης να αποτελέσουν προϊόντα δευτερευουσών αντιδράσεων πολυμερισμού ελαφρών ακόρεστων ενώσεων, όπως έχει προταθεί από τους Evans και Milne [125], οι οποίες είναι αναμενόμενο να είναι πιο άφθονες στους ατμούς καταλυτικής πυρόλυσης, εξαιτίας των αντιδράσεων διάσπασης που προωθεί ο ZSM-5. Επιπλέον, μέρος των φαινολικών συστατικών που παρατηρήθηκε στο βιοέλαιο από τη καταλυτική πυρόλυση της κυτταρίνης, είναι πιθανό ότι προήλθε από τη θερμική διάσπαση της κυτταρίνης, καθώς ο δεσμός C-O μεταξύ του αρωματικού δακτυλίου και του υδροξυλίου στο μόριο της φαινόλης δε διασπάται από τον ZSM-5 [55] και τα φαινολικά συστατικά που σχηματίζονται θερμικά, είτε σχηματίζουν κωκ κατά την επαφή τους με τον καταλύτη, είτε εξέρχονται από την καταλυτική κλίνη χωρίς να μετατραπούν σε κάποια άλλη ένωση [231]. Στο Σχήμα 4.15 παρουσιάζεται μία σχηματική αναπαράσταση του δικτύου των αντιδράσεων που περιγράφηκαν παραπάνω.



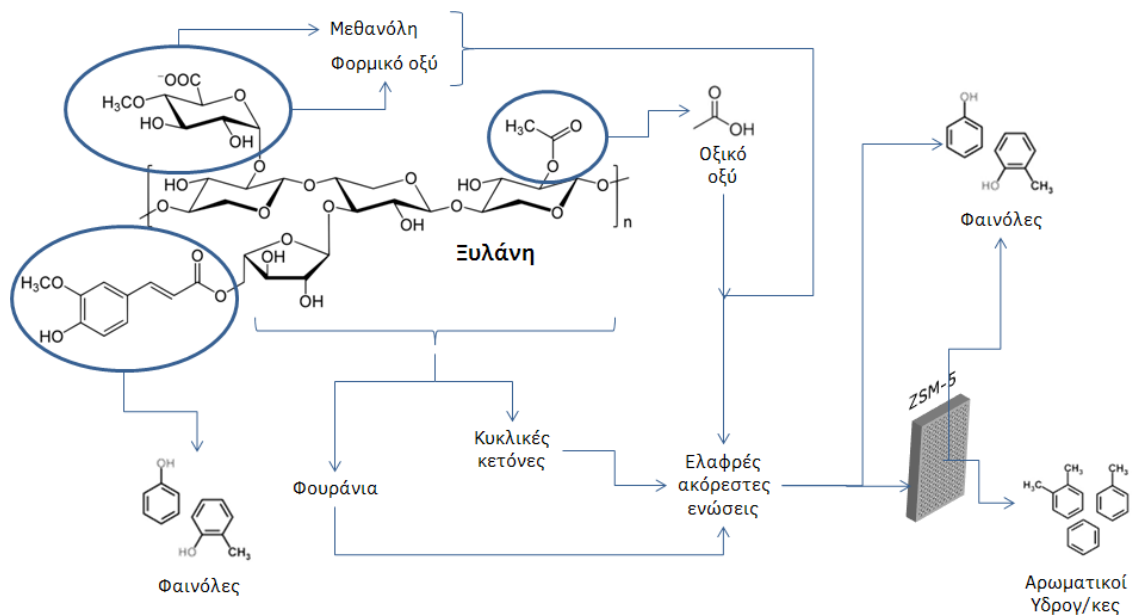
Σχήμα 4.15. Σχηματική αναπαράσταση του δικτύου αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά τη θερμική διάσπαση της κυτταρίνης και της καταλυτικής μετατροπής των προϊόντων της.

4.4.2. Μηχανισμοί πυρόλυσης Ξυλάνης

Η πλειοψηφία των προϊόντων που παρατηρήθηκαν από τη θερμική πυρόλυση της ξυλάνης ήταν φαινόλες και κυκλικές κετόνες. Οι φαινόλες είναι πιθανό ότι προήλθαν από τη

διάσπαση (cleavage) της πλευρικής ομάδας φερουλικού οξικού εστέρα (ferulic acid ester, βλ. Σχήμα 4.3) της ξυλάνης, καθώς από τον πολυμερισμό ελαφρών ακόρεστων ενώσεων στην αέρια φάση [125]. Οι κυκλικές κετόνες σχηματίστηκαν πιθανώς από τη κύρια δομή της ξυλάνης με διάσπαση των ο-γλυκοσιδικών δεσμών και στη συνέχεια, απομάκρυνση των υδροξυλίων από τους δακτυλίους της ξυλόζης. Ένα ακόμη σημαντικό προϊόν της θερμικής πυρόλυσης της ξυλάνης ήταν η υδροξυακετόνη (hydroxyacetone). Παρατηρήθηκαν επίσης προπανικό και οξικό οξύ. Το οξικό οξύ είναι πιθανό ότι σχηματίστηκε από τη διάσπαση της πλευρικής ακέτυλο-ομάδας της ξυλάνης (βλ. Σχήμα 4.3), με παράλληλη έκλυση CO₂ [232].

Με τη χρήση καταλύτη ZSM-5, παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση των αρωματικών υδρογονανθράκων, των φαινολικών συστατικών και των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων στα συστατικά του βιοελαίου από τη πυρόλυση της ξυλάνης, ενώ τα οξέα και ειδικά οι κετόνες μειώθηκαν. Οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες ήταν κυρίως αλκυλιωμένα βενζόλια (τολουόλιο και ξυλένια), καθώς και ινδάνια/ινδένια, ενώ οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες ήταν κυρίως ναφθαλένια. Όπως και στη περίπτωση της θερμικής πυρόλυσης, τα φαινολικά συστατικά ήταν κυρίως αλκυλιωμένες φαινόλες. Η κατανομή αυτή των συστατικών στο βιοέλαιο ήταν αναμενόμενη καθώς η θερμική διάσπαση της ξυλάνης σχημάτισε κυρίως γραμμικές κετόνες, κυκλικές κετόνες και φαινόλες. Οι Horne και Williams [55] έδειξαν ότι οι κυκλικές κετόνες (κυκλοπεντανόνη) σχηματίζουν απλούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες όταν περνούν από μία καταλυτική κλίνη ZSM-5 και είναι επίσης υπεύθυνες για το σχηματισμό ινδανίων/ινδενίων και ναφθαλενίων. Η υδροξυακετόνη, η οποία ήταν από τα κύρια προϊόντα της θερμικής διάσπασης της ξυλάνης, ακολούθησε πιθανώς ένα μηχανισμό που προτάθηκε από τους Gayubo κ.α. [41] και μετασχηματίστηκε σε ολεφίνες, παραφίνες και τελικά σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Όπως προαναφέρθηκε, ο δεσμός C-O του μορίου της φαινόλης είναι πολύ σταθερός και δε διασπάται με τον ZSM-5, επομένως οι φαινόλες που παρατηρήθηκαν στο καταλυτικό βιοέλαιο της ξυλάνης ήταν κατά ένα μέρος αυτές που προήλθαν από τη πρωτεύουσα θερμική διάσπασή της. Επιπλέον φαινόλες, καθώς και αρωματικοί υδρογονάνθρακες, μπορεί να σχηματίστηκαν από δευτερεύουσες αντιδράσεις πολυμερισμού ελαφρών ακόρεστων ενώσεων [125], οι οποίες είναι αναμενόμενο να είναι πιο άφθονες στους ατμούς καταλυτικής πυρόλυσης, εξαιτίας των αντιδράσεων διάσπασης που προωθεί ο ZSM-5. Τέλος οι Adjaye και Bakhshi [81] πρότειναν ότι τα καρβοξυλικά οξέα μετατρέπονται εύκολα με καταλύτη ZSM-5 και σχηματίζουν κωκ, αέρια και νερό, ενώ ένα μέρος τους μετατρέπεται σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Στο Σχήμα 4.16 παρουσιάζεται μία σχηματική αναπαράσταση του δικτύου των αντιδράσεων που περιγράφηκαν παραπάνω.



Σχήμα 4.16. Σχηματική αναπαράσταση του δικτύου αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά τη θερμική διάσπαση της ξυλάνης και της καταλυτικής μετατροπής των προϊόντων της.

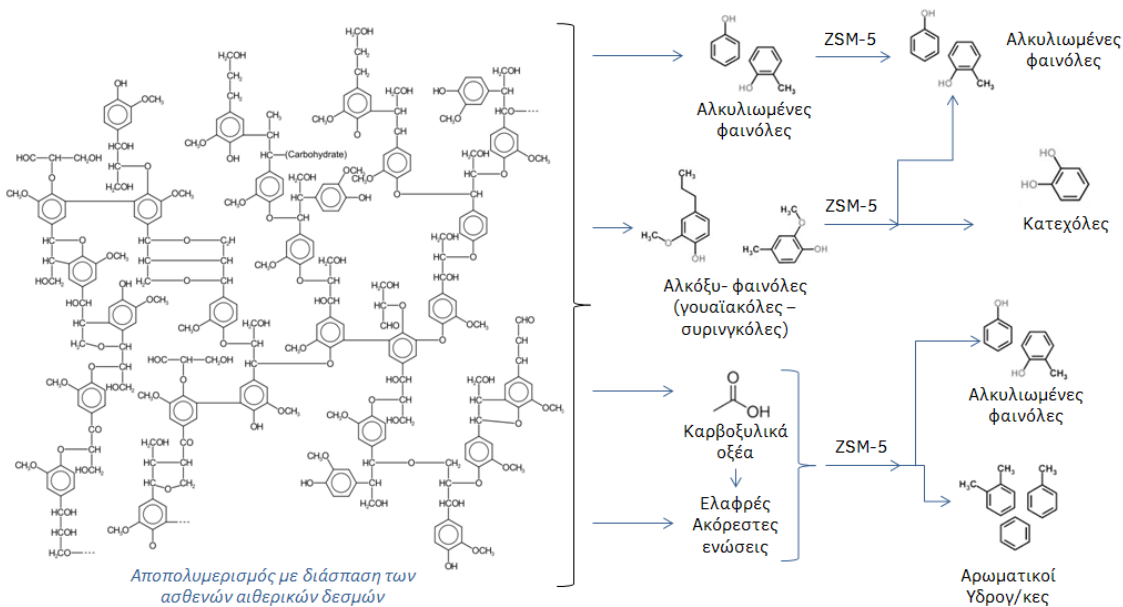
4.4.3. Μηχανισμοί πυρόλυσης λιγνίνης

Τα συστατικά που ανιχνεύθηκαν στο βιοέλαιο της θερμικής πυρόλυσης της λιγνίνης ήταν σχεδόν αποκλειστικά φαινολικές ενώσεις, οι οποίες όμως ήταν διαφορετικής φύσεως από τις φαινόλες που ανιχνεύθηκαν στα βιοέλαια της κυτταρίνης και της ξυλάνης, καθώς ήταν φαινόλες με μεθοξυ-/αιθοξυ- υποκαταστάτες (αλκόξυ-φαινόλες), κατεχόλες (αρωματικός δακτύλιος με δύο υδροξύλια) και φαινόλες με πολλαπλούς υποκαταστάτες. Η σύνθετη δομή των φαινολικών αυτών συστατικών ήταν ένδειξη ότι σχηματίστηκαν απευθείας από τη θερμική διάσπαση της δομής της λιγνίνης (Σχήμα 4.4). Στο βιοέλαιο της λιγνίνης ανιχνεύθηκαν επίσης και ορισμένες αλκυλιωμένες φαινόλες, το συνολικό εμβαδόν τους όμως στο χρωματογράφημα ήταν πολύ μικρό.

Η θερμική πυρόλυση της λιγνίνης μελετήθηκε πρόσφατα από τους Kawamoto κ.α. και Asmadi κ.α. χρησιμοποιώντας αντιπροσωπευτικά πρότυπα διμερή [233], γουαϊακόλη και συριγκόλη [234] και άλλες πρότυπες ενώσεις [235]. Συνοπτικά, οι μελέτες τους έδειξαν ότι η θερμική αποδόμηση της λιγνίνης ξεκινά με διάσπαση των ασθενέστερων α-αιθερικών και β-αιθερικών δεσμών της δομής της λιγνίνης, η οποία αποδεσμεύει αρωματικά μόρια τύπου γουαϊακόλης (φαινόλη με μία μέθοξυ- ομάδα) και συριγκόλης (φαινόλη με δύο μέθοξυ-ομάδες), ανάλογα με τη προέλευση της λιγνίνης. Οι λιγνίνες προερχόμενες από κωνοφόρα φυτά (softwood) έχουν μόνο πυρήνες τύπου γουαϊακόλης στη δομή τους, ενώ οι λιγνίνες προερχόμενες από μη κωνοφόρα φυτά (hardwood) έχουν πυρήνες και των δύο τύπων, γουαϊακόλης και συριγκόλης [233]. Οι γουαϊακόλες και οι συριγκόλες που απελευθερώνονται από τη δομή της λιγνίνης αντιδρούν περαιτέρω, είτε μέσω ομόλυσης

του δεσμού O-CH₃ και σχηματισμού κατεχολών και πυρογαλλολών (αρωματικός δακτύλιος με τρία υδροξύλια), είτε μέσω αντιδράσεων αναδιάταξης με ελεύθερες ρίζες και σχηματισμό κρεσολών (φαινόλη με μία μέθυλο- ομάδα) και ξυλενολών (φαινόλη με δύο μέθυλο- ομάδες) [234]. Με περαιτέρω δευτερεύουσες αντιδράσεις, οι κατεχόλες και οι πυρογαλλόλες σχηματίζουν αέρια, κωκ και ορισμένους πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες, ενώ οι κρεσόλες και οι ξυλενόλες σχηματίζουν φαινόλη και κρεσόλες με απομεθυλίωση (demethylation) [235].

Καθώς, όπως προαναφέρθηκε, ο δεσμός C-O στο μόριο της φαινόλης είναι πολύ σταθερός και δε διασπάται με τον ZSM-5, η παρουσία καταλύτη στα πειράματα πυρόλυσης της λιγνίνης ήταν αναμενόμενο ότι δε θα επηρεάσει σημαντικά τη σύσταση του βιοελαίου. Αν και παρατηρήθηκε μία μικρή αύξηση στα αέρια και στερεά προϊόντα της πυρόλυσης, ένδειξη της δράσης του ZSM-5, η χημική σύσταση του βιοελαίου δεν επηρεάστηκε σημαντικά. Κύριες ενώσεις στο βιοέλαιο παρέμειναν οι αλκόξυ- φαινόλες, οι κατεχόλες και οι φαινόλες με πολλαπλούς υποκαταστάτες. Η αύξηση των αέριων προϊόντων και του σχηματισμού νερού αποδόθηκε στη διάσπαση των πλευρικών ομάδων των φαινολικών ενώσεων κατά την επαφή τους με τον καταλύτη. Ο αρωματικός δακτύλιος και ο δεσμός C-O της φαινόλης δεν επηρεάστηκαν. Στο Σχήμα 4.17 παρουσιάζεται μία σχηματική αναπαράσταση του δικτύου των αντιδράσεων που περιγράφηκαν παραπάνω.



Σχήμα 4.17. Σχηματική αναπαράσταση του δικτύου αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά τη θερμική διάσπαση της λιγνίνης και της καταλυτικής μετατροπής των προϊόντων της.

4.5. Συμπεράσματα

Στο κεφάλαιο αυτό μελετήθηκε η θερμική και καταλυτική πυρόλυση των δομικών συστατικών της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας (κυτταρίνη, λιγνίνη και ξυλάνη ως υποκατάστατο της ημικυτταρίνης), καθώς και μείγματα αυτών, με πειράματα σε θερμοζυγό και εργαστηριακής κλίμακας αντιδραστήρα σταθερής κλίνης. Η θερμική πυρόλυση της κυτταρίνης έδωσε βιοέλαιο πλούσιο σε λεβογλουκοζάνη και άλλα αφυδατωμένα σάκχαρα, με ελάχιστο σχηματισμό στερεού υπολείμματος. Η θερμική πυρόλυση της ξυλάνης έδωσε υψηλές αποδόσεις σε αέρια προϊόντα και στερεό υπόλειμμα, ενώ το βιοέλαιο αποτελούνταν κυρίως από νερό, φαινόλες και κετόνες. Η θερμική πυρόλυση της λιγνίνης έδωσε τη μεγαλύτερη απόδοση σε στερεό υπόλειμμα και τη μικρότερη απόδοση σε αέρια προϊόντα. Το βιοέλαιο από τη θερμική πυρόλυση της λιγνίνης αποτελούνταν σχεδόν αποκλειστικά από φαινολικές ενώσεις.

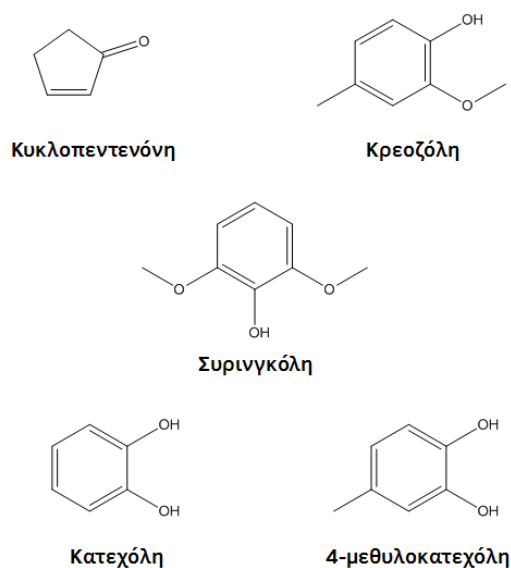
Η πυρόλυση των μειγμάτων των δομικών συστατικών πραγματοποιήθηκε με στόχο να εξεταστεί αν είναι δυνατός ο υπολογισμός της κατανομής των προϊόντων της πυρόλυσης κάποιας τροφοδοσίας, όταν είναι γνωστή η περιεκτικότητά της στα τρία βασικά δομικά συστατικά (κυτταρίνη, ημικυτταρίνη, λιγνίνη). Ο υπολογισμός του στερεού υπολείμματος των μειγμάτων σε θερμοκρασίες άνω των 400 °C πραγματοποιήθηκε με μεγάλη ακρίβεια στα πειράματα πυρόλυσης στο θερμοζυγό, παρατηρήθηκαν όμως αξιοσημείωτες διαφορές ανάμεσα στις υπολογισμένες και τις πειραματικές καμπύλες DTG, οι οποίες αποδόθηκαν σε περιορισμένους ρυθμούς μεταφοράς θερμότητας και μάζας. Η επίδραση του περιορισμένου ρυθμού μεταφοράς θερμότητας και μάζας έγινε πιο εμφανής στα πειράματα πυρόλυσης στον αντιδραστήρα σταθερής κλίνης, όπου παρατηρήθηκαν πειραματικά περισσότερα στερεά και αέρια προϊόντα και λιγότερη παραγωγή βιοελαίου από αυτή που είχε υπολογιστεί. Παρατηρήθηκε επίσης επίδραση και στη σύσταση του βιοελαίου. Αν και ανιχνεύθηκαν στο βιοέλαιο χαρακτηριστικές ενώσεις από το κάθε δομικό συστατικό που υπήρχε στο μείγμα, το εμβαδόν των ενώσεων στο χρωματογράφημα ήταν διαφορετικό από αυτό που είχε υπολογιστεί.

Με συνδυασμό των πειραματικών αποτελεσμάτων και δεδομένων από τη βιβλιογραφία, έγινε μελέτη των μηχανισμών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά τη θερμική και καταλυτική πυρόλυση της βιομάζας. Η κυτταρίνη σχημάτισε κυρίως λεβογλουκοζάνη μέσω ενός μηχανισμού τρανσγλυκοσυλίωσης, η οποία μετατράπηκε εύκολα καταλυτικά σε άλλα προϊόντα, κυρίως αρωματικούς υδρογονάνθρακες, φαινόλες, φουράνια και πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Η ξυλάνη έδωσε μεγαλύτερο φάσμα προϊόντων, κυρίως φαινόλες και κετόνες, καθώς και ορισμένα οξέα. Τα οξέα και οι κετόνες μετατράπηκαν με τον καταλύτη ZSM-5 σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες, φαινόλες και πολυκυκλικούς

αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Λόγω της αρωματικής δομής της, η λιγνίνη σχημάτισε σχεδόν αποκλειστικά φαινολικές ενώσεις με διάσπαση των ασθενών αιθερικών δεσμών, οι οποίες δεν ήταν δυνατόν να μετασχηματιστούν καταλυτικά.

Κεφάλαιο 5. Μηχανιστική Μελέτη με Πυρόλυση Πρότυπων Ενώσεων

Στο Κεφάλαιο 4 πραγματοποιήθηκε πυρόλυση κυτταρίνης, ημικυτταρίνης και λιγνίνης και προσδιορίστηκε η προέλευση των προϊόντων που παρατηρούνται στους ατμούς πυρόλυσης της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας, καθώς και τα δίκτυα αντιδράσεων που οδηγούν στο σχηματισμό τους. Η χρήση μεμονωμένης κυτταρίνης, ημικυτταρίνης και λιγνίνης αντί λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας βοήθησε στην απλούστευση της τροφοδοσίας και διευκόλυσε τη μελέτη που οδήγησε στις παραπάνω παρατηρήσεις. Σε αυτό το κεφάλαιο πραγματοποιήθηκαν πειράματα πυρόλυσης με χρήση πρότυπων ενώσεων χαρακτηριστικών των ατμών πυρόλυσης της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας ως τροφοδοσία. Ο στόχος ήταν να απλοποιηθεί ακόμα περισσότερο η τροφοδοσία με τη χρήση απλών ενώσεων αντί σύνθετων βιοπολυμερών όπως η βιομάζα, η κυτταρίνη, η λιγνίνη κλπ., ώστε βάσει των παρατηρούμενων προϊόντων από την πυρόλυσή τους να προταθούν μηχανισμοί για τη θερμική διάσπαση και τη καταλυτική μετατροπή των συστατικών που συναντώνται στους ατμούς πυρόλυσης της βιομάζας.



Σχήμα 5.1. Σχηματική αναπαράσταση της δομής των πρότυπων ενώσεων που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτό το κεφάλαιο.

Οι πρότυπες ενώσεις επιλέχθηκαν βάσει των προϊόντων που παρατηρήθηκαν από τη πυρόλυση της κυτταρίνης, της ημικυτταρίνης και της λιγνίνης που πραγματοποιήθηκε στο Κεφάλαιο 4. Μελετήθηκαν η κυκλοπεντενόνη (2-cyclopenten-1-one), η οποία αποτελεί χαρακτηριστικό συστατικό των ατμών πυρόλυσης βιομάζας και προέρχεται από τη θερμική διάσπαση της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης, η κρεοζόλη (creosol ή 2-methoxy-4-

methylphenol) και η συριγκόλη (syringol ή 2,6-dimethoxyphenol), οι οποίες είναι ενώσεις που προέρχονται από τη θερμική διάσπαση της λιγνίνης. Μελετήθηκαν επίσης η κατεχόλη (catechol ή 1,2-benzenediol) και η 4-μεθυλοκατεχόλη (4-methylcatechol ή 1,2-benzenediol, 4-methyl), οι οποίες είναι ενώσεις που σχηματίζονται από τις δευτερεύουσες αντιδράσεις διάσπασης των προϊόντων πυρόλυσης της λιγνίνης. Μία σχηματική αναπαράσταση της δομής των ενώσεων που χρησιμοποιήθηκαν παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.1. Η καταλυτική μετατροπή των πρότυπων ενώσεων μελετήθηκε με εμπορικό καταλύτη ZSM-5 σε τρεις διαφορετικούς λόγους καταλύτη/τροφοδοσίας (κατ/τροφ = 0,7, 1,4 και 2,1). Πραγματοποιήθηκαν επίσης πειράματα χωρίς καταλύτη (κατ/τροφ = 0) ώστε να ληφθεί υπόψη και η επίδραση της θερμικής διάσπασης των πρότυπων ενώσεων.

5.1. Χαρακτηρισμός υλικών

5.1.1. Ιδιότητες τροφοδοσιών

Για τη μηχανιστική μελέτη που πραγματοποιήθηκε σε αυτό το κεφάλαιο χρησιμοποιήθηκαν πρότυπες ενώσεις υψηλής καθαρότητας. Συγκεκριμένα, οι πρότυπες ενώσεις που μελετήθηκαν ήταν η κυκλοπεντενόνη (cyclopenten-1-one), η κρεοζόλη (creosol ή 2-methoxy-4-methylphenol), η συριγκόλη (syringol ή 2,6-dimethoxyphenol), η κατεχόλη (catechol ή 2-hydroxyphenol) και η 4-μεθυλοκατεχόλη (4-methyl-catechol ή 2-hydroxy-4-methylphenol). Όλες οι ενώσεις ήταν εμπορικά διαθέσιμες και αγοράστηκαν από την Acros Organics (www.acros.com, βλ. Πίνακα 5.1).

Πίνακας 5.1. Πρότυπες ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για τη μηχανιστική μελέτη.

Όνομασία ένωσης	Προμηθευτής	Κωδικός Προϊόντος	Καθαρότητα
Κυκλοπεντενόνη	Acros Organics	#11157	98%
Κρεοζόλη	Acros Organics	#41385	99%
Συριγκόλη	Acros Organics	#11559	99%
Κατεχόλη	Acros Organics	#15898	99+%
4-μεθυλοκατεχόλη	Acros Organics	#12651	98%

Η συριγκόλη, η κατεχόλη και η 4-μεθυλοκατεχόλη ήταν σε στερεή μορφή σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και για τη μελέτη τους χρησιμοποιήθηκε ο ίδιος αντιδραστήρας πυρόλυσης εργαστηριακής κλίμακας σταθερής κλίνης που χρησιμοποιήθηκε και για τη πυρόλυση πραγματικής βιομάζας και δομικών συστατικών βιομάζας και έχει περιγραφεί στο Κεφάλαιο 2.1. Για κάθε πείραμα με τις στερεές πρότυπες ενώσεις χρησιμοποιήθηκε 1 g της κάθε ένωσης.

Αντίθετα, η κυκλοπεντενόνη και η κρεοζόλη ήταν σε υγρή μορφή σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και για τη μελέτη τους χρησιμοποιήθηκε αντιδραστήρας εργαστηριακής κλίμακας σταθερής κλίνης, ο οποίος είχε τη δυνατότητα να λειτουργήσει με υγρές τροφοδοσίες και έχει περιγραφεί στο Κεφάλαιο 2.3. Για κάθε πείραμα με τις υγρές πρότυπες ενώσεις χρησιμοποιήθηκε περίπου 1,5 g της κάθε ένωσης. Ο λόγος που χρησιμοποιήθηκε μεγαλύτερη ποσότητα τροφοδοσίας στα πειράματα με τις υγρές πρότυπες ενώσεις ήταν επειδή ο σχεδιασμός της πειραματικής μονάδας δεν επέτρεπε τη χρήση μικρότερης ποσότητας. Ωστόσο, όπως αναφέρεται και παρακάτω, οι λόγοι κατ/τροφ (καταλύτη/τροφοδοσία, catalyst/feed ratio) που χρησιμοποιήθηκαν για τα πειράματα ήταν ίδιοι και στις δύο πειραματικές διατάξεις.

5.1.2. Ιδιότητες καταλυτικών υλικών

Η καταλυτική μετατροπή των πρότυπων ενώσεων μελετήθηκε με εμπορικό καταλύτη ZSM-5, όμοιο με αυτόν που χρησιμοποιήθηκε και στα προηγούμενα κεφάλαια για τη καταλυτική πυρόλυση βιομάζας (βλ. Κεφάλαιο 3) και δομικών συστατικών βιομάζας (βλ. Κεφάλαιο 4). Οι ιδιότητες του καταλύτη παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.2. Προκειμένου να διαχωριστεί η επίδραση της θερμικής διάσπασης από τη καταλυτική μετατροπή, πραγματοποιήθηκαν επίσης πειράματα με χρήση αδρανούς πυριτικής άμμου αντί καταλύτη.

Πίνακας 5.2. Ιδιότητες του καταλύτη ZSM-5 που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα καταλυτικής πυρόλυσης των πρότυπων ενώσεων.

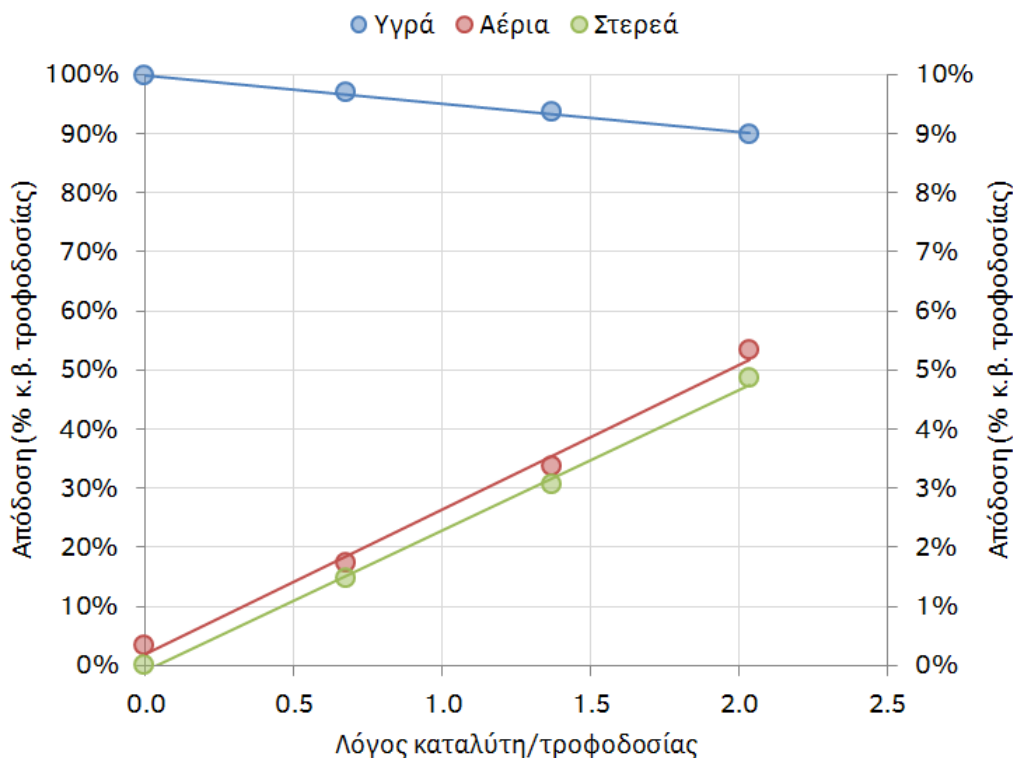
Ιδιότητα	ZSM-5 (138)
Ειδική επιφάνεια (m ² /g)	138
Μέση διάμετρος πόρων (nm)	4,0
Μικροπορώδες (cm ³ /g)	0,037
Μεσοπορώδες (cm ³ /g)	0,071
Οξύτητα κατά Brønsted (μmol/g)	36,5
Οξύτητα κατά Lewis (μmol/g)	18,1

Η καταλυτική μετατροπή των πρότυπων ενώσεων μελετήθηκε χρησιμοποιώντας λόγους κατ/τροφ 0 (μη καταλυτικό πείραμα), 0,7, 1,4 και 2,1. Αυτό σημαίνει ότι στη περίπτωση των πειραμάτων με τις στερεές πρότυπες ενώσεις (συριγκόλη, κατεχόλη, 4-μέθυλοκατεχόλη), όπου χρησιμοποιήθηκε 1 g τροφοδοσίας ανά πείραμα, χρησιμοποιήθηκαν 0, 0,7, 1,4 και 2,1 g καταλύτη, ενώ στη περίπτωση των πειραμάτων με τις υγρές πρότυπες ενώσεις, όπου χρησιμοποιήθηκαν 1,5 g τροφοδοσίας ανά πείραμα, χρησιμοποιήθηκαν 0, 1,05, 2,1 και 3,15 g καταλύτη.

5.2. Μηχανιστική μελέτη πυρόλυσης κυκλοπεντενόνης

5.2.1. Αποδόσεις και σύσταση προϊόντων πυρόλυσης κυκλοπεντενόνης

Οι αποδόσεις των προϊόντων από τη θερμική (λόγος κατ/τροφ = 0) και καταλυτική μετατροπή της κυκλοπεντενόνης παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.2.



Σχήμα 5.2. Αποδόσεις σε υγρά (αριστερός άξονας Y), αέρια και στερεά (δεξιός άξονας Y) προϊόντα από τη θερμική και καταλυτική μετατροπή κυκλοπεντενόνης. Θερμοκρασία πυρόλυσης: 500 °C.

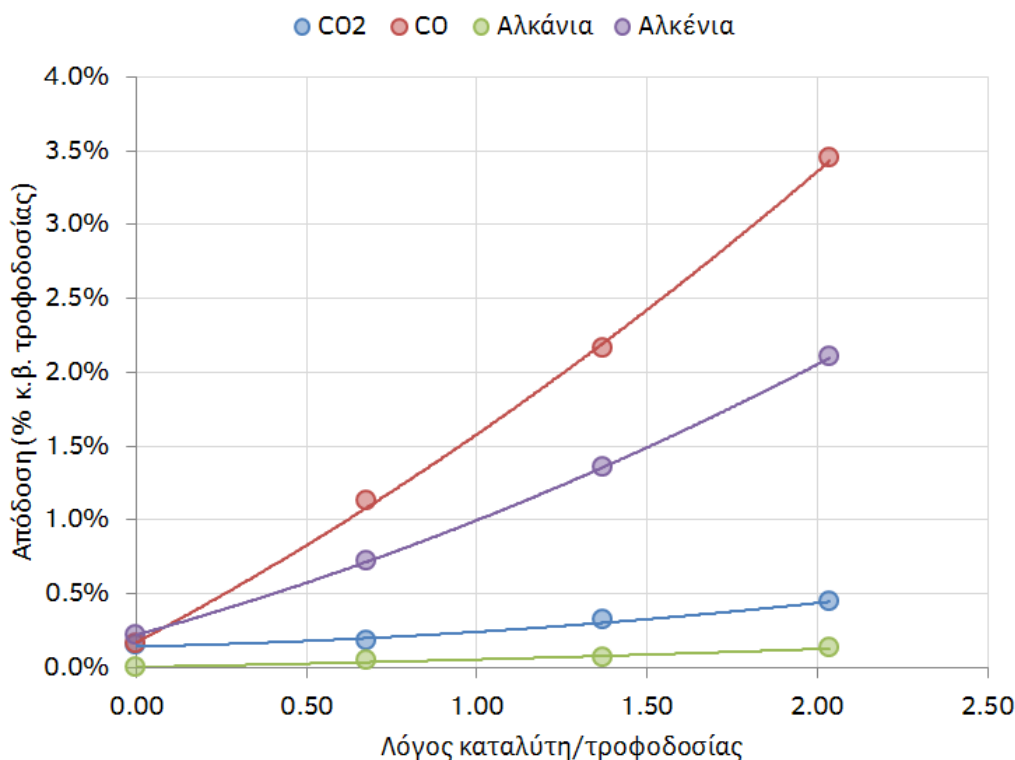
Το υγρό προϊόν της πυρόλυσης της κυκλοπεντενόνης περιείχε νερό και οργανικά συστατικά, όπως συνέβαινε και με τα δείγματα βιοελαίου στα προηγούμενα κεφάλαια (Κεφάλαια 3-4). Ωστόσο, η αξιόπιστη μέτρηση του περιεχομένου των υγρών δειγμάτων σε νερό δεν ήταν δυνατή, καθώς είχαν μεγάλο περιεχόμενο σε κετόνες (κυκλοπεντενόνη και προϊόντα της θερμικής και καταλυτικής μετατροπής της). Οι κετόνες αντιδρούν με τα συμβατικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται στην τιτλοδότηση Karl-Fischer, οδηγώντας σε σχηματισμό νερού και τιμές υγρασίας υψηλότερες από τις πραγματικές [236]. Για το λόγο αυτό, δείγματα με υψηλό περιεχόμενο σε κετόνες απαιτούν τη χρήση ειδικών αντιδραστηρίων στον τιτλοδότη Karl-Fischer για την αξιόπιστη μέτρηση του περιεχομένου τους σε νερό, τα οποία δεν ήταν διαθέσιμα. Συνεπώς, στο Σχήμα 5.2 παρουσιάζεται μόνο η απόδοση σε συνολικά υγρά προϊόντα και παραλείπονται οι επιμέρους αποδόσεις σε νερό και οργανικό κλάσμα.

Όπως φαίνεται από το Σχήμα 5.2, ο σχηματισμός αέριων προϊόντων ήταν πολύ χαμηλός για λόγο κατ/τροφ = 0, γεγονός που υποδεικνύει ότι η μετατροπή της κυκλοπεντενόνης ήταν πολύ χαμηλή χωρίς τη παρουσία καταλύτη. Ωστόσο, η μετατροπή άρχισε να αυξάνεται με τη προσθήκη καταλύτη στη καταλυτική κλίση, όπως φαίνεται από τη γραμμική αύξηση του σχηματισμού αέριων προϊόντων με αύξηση του λόγου κατ/τροφ, καθώς και στερεών προϊόντων λόγω σχηματισμού καταλυτικού κωκ στην επιφάνεια του καταλύτη.

Πίνακας 5.3. Αποδόσεις αέριων προϊόντων από τη θερμική και καταλυτική μετατροπή κυκλοπεντενόνης (% κ.β. τροφοδοσίας). Θερμοκρασία πυρόλυσης: 500 °C.

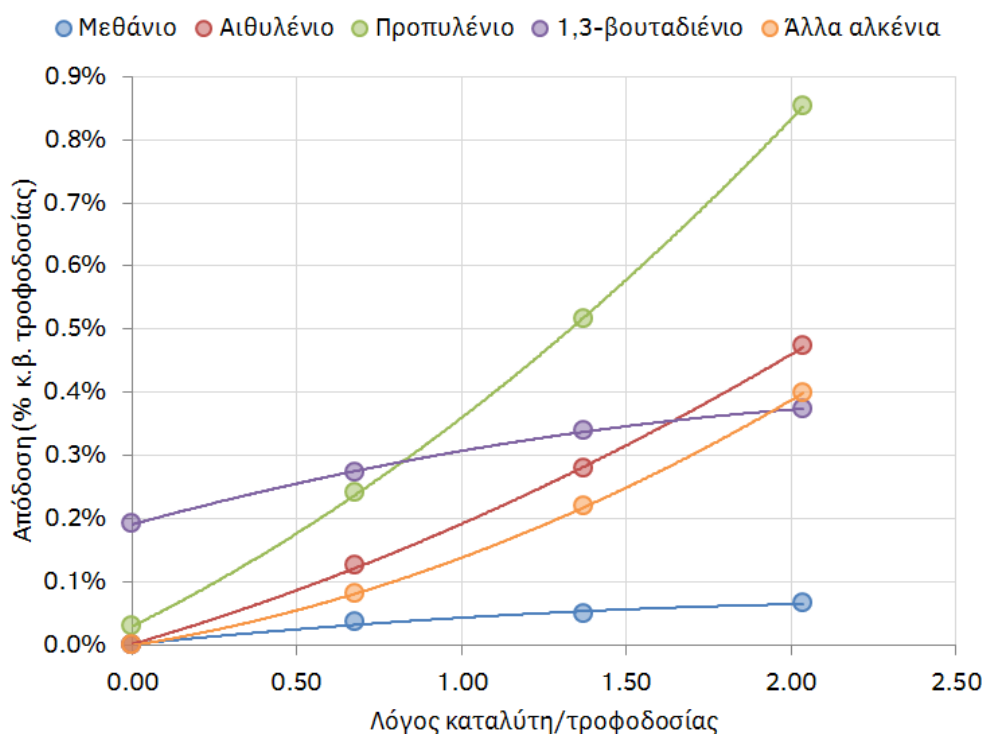
Αέριο προϊόν	Λόγος καταλύτη/τροφοδοσίας			
	0	0,7	1,4	2,1
CO ₂	0,15	0,18	0,32	0,44
CO	0,16	1,12	2,16	3,44
H ₂	0,00	0,00	0,00	0,01
Μεθάνιο	0,00	0,04	0,05	0,07
Αιθάνιο	0,00	0,00	0,00	0,00
Αιθυλένιο	0,00	0,13	0,28	0,47
Προπάνιο	0,00	0,01	0,02	0,05
Προπυλένιο	0,03	0,24	0,52	0,85
Βουτάνιο	0,00	0,00	0,00	0,00
Ισοβουτάνιο	0,00	0,00	0,00	0,01
1-βουτυλένιο	0,00	0,03	0,06	0,10
cis-2-βουτυλένιο	0,00	0,02	0,05	0,08
trans-2-βουτυλένιο	0,00	0,03	0,08	0,13
Ισοβουτυλένιο	0,00	0,00	0,04	0,09
1,3-βουταδιένιο	0,19	0,27	0,34	0,37
Πεντάνιο	0,00	0,00	0,00	0,00
Ισοπεντάνιο	0,00	0,00	0,00	0,00
1-πεντυλένιο	0,00	0,00	0,00	0,00
C ₅₊ /C ₆₊	0,11	0,11	0,21	0,38

Η σύσταση των αέριων προϊόντων παρουσιάζεται πιο αναλυτικά στον Πίνακα 5.3, καθώς και σε μορφή διαγραμμάτων στα Σχήματα 5.3 και 5.4, όπου γίνεται πιο εμφανής η επίδραση της αύξησης της μάζας του καταλύτη (μεγαλύτεροι λόγοι κατ/τροφ) στο σχηματισμό των αέριων προϊόντων.

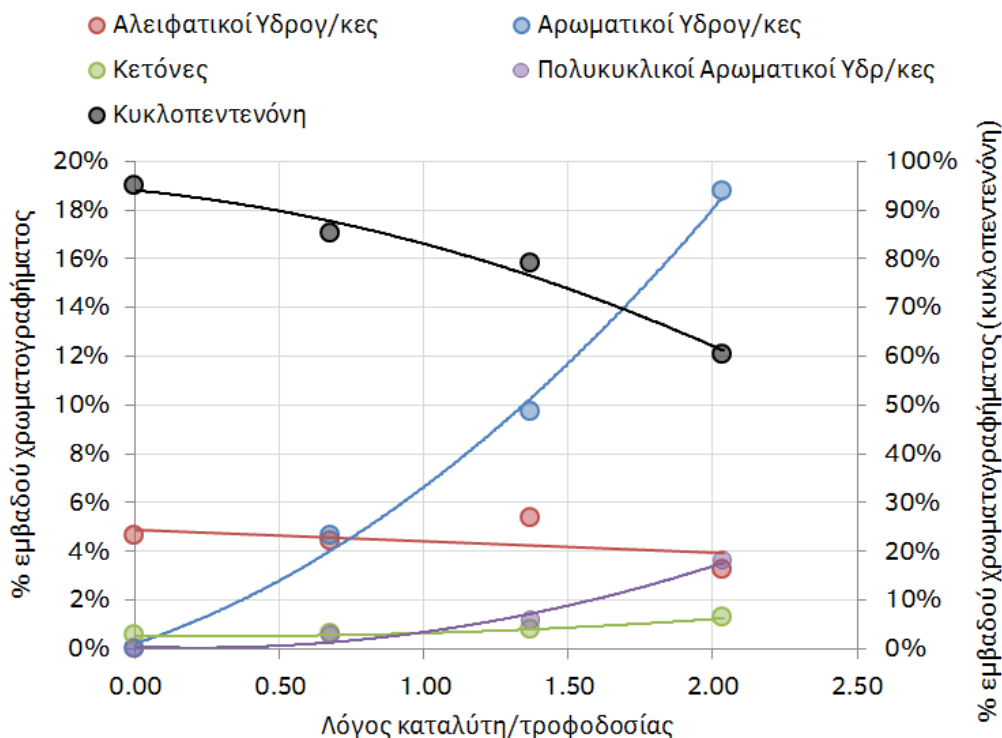


Σχήμα 5.3. Αποδόσεις σε CO₂, CO, αλκάνια και αλκένια από τη θερμική και καταλυτική μετατροπή κυκλοπεντενόνης. Θερμοκρασία πυρόλυσης: 500 °C.

Πιο συγκεκριμένα, στο Σχήμα 5.3 φαίνεται ότι η θερμική μετατροπή της κυκλοπεντενόνης οδήγησε σε σχηματισμό CO₂, CO και ελαφρών αλκενίων, ενώ τα κύρια αέρια προϊόντα από τη καταλυτική μετατροπή της ήταν CO και αλκένια. Αν και με την αύξηση της μάζας του καταλύτη παρατηρήθηκε επίσης αύξηση στο σχηματισμό CO₂ και αλκανίων, η απόδοση αυτών των αερίων ήταν πολύ μικρή σε σχέση με τις αποδόσεις σε CO και αλκένια. Το κύριο αλκένιο που σχηματίστηκε κατά τη θερμική μετατροπή της κυκλοπεντενόνης ήταν το 1,3-βουταδιένιο. Από το Σχήμα 5.4. παρατηρείται ότι αν και ο σχηματισμός 1,3-βουταδιενίου και μεθανίου αυξήθηκε με τη προσθήκη καταλύτη, η αύξηση αυτή ήταν συνεχώς μειούμενη με αύξηση της μάζας του καταλύτη, γεγονός που υποδεικνύει ότι τα αέρια αυτά ήταν προϊόντα της θερμικής διάσπασης της κυκλοπεντενόνης και όχι της καταλυτικής δράσης του ZSM-5. Αντίθετα, τα κύρια προϊόντα της καταλυτικής μετατροπής, πέραν του CO, ήταν το προπυλένιο, το αιθυλένιο και άλλα ελαφρά αλκένια (βουτυλένιο, βλ. Πίνακα 5.3), ο σχηματισμός των οποίων αυξανόταν συνεχώς με την αύξηση του λόγου κατ/τροφ.



Σχήμα 5.4. Αποδόσεις σε επιλεγμένα αέρια προϊόντα από τη από τη θερμική και καταλυτική μετατροπή κυκλοπεντενόνης. Θερμοκρασία πυρόλυσης: 500 °C.



Σχήμα 5.5. Κύριες κατηγορίες ενώσεων που ανιχνεύθηκαν στο υγρό προϊόν από τη θερμική και καταλυτική μετατροπή κυκλοπεντενόνης, όπως προέκυψαν από τη ποιοτική ανάλυσή του σε σύστημα GC-MS. Θερμοκρασία πυρόλυσης: 500 °C.

Από τη στιγμή που δεν ήταν δυνατό να μετρηθεί το περιεχόμενο του υγρού προϊόντος σε νερό, για το λόγο που εξηγήθηκε παραπάνω, ήταν αδύνατος και ο υπολογισμός του οξυγόνου που εμπεριέχονταν στο υγρό προϊόν της θερμικής και καταλυτικής μετατροπής της κυκλοπεντενόνης. Έτσι, δεν ήταν εφικτό να μετρηθεί άμεσα η επίδραση του καταλύτη στη μείωση του οξυγόνου του παραγόμενου υγρού προϊόντος. Ωστόσο, το υγρό δείγμα αναλύθηκε σε σύστημα GC-MS και προσδιορίστηκε ποιοτικά η χημική σύστασή του. Στο Σχήμα 5.5 παρουσιάζεται η περιεκτικότητα των υγρών προϊόντων στις κύριες κατηγορίες ενώσεων που ανιχνεύθηκαν, σε συνάρτηση με το λόγο κατ/τροφ. Από στο σχήμα παρατηρείται ότι η μετατροπή της κυκλοπεντενόνης ήταν πολύ μικρή χωρίς τη παρουσία καταλύτη (~95% του εμβαδού χρωματογραφήματος αποδόθηκε στην κυκλοπεντενόνη), σε συμφωνία με όσα αναφέρθηκαν παραπάνω. Με τη προσθήκη καταλύτη και την αύξηση του λόγου κατ/τροφ, η μετατροπή της κυκλοπεντενόνης παρουσίασε σταθερή αύξηση. Τα κυριότερα προϊόντα από τη καταλυτική μετατροπή ήταν οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες και οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες.

Τα αποτελέσματα από τη ποιοτική ανάλυση της χημικής σύστασης του υγρού προϊόντος παρουσιάζονται με μεγαλύτερη λεπτομέρεια στον Πίνακα 5.4. Παρατηρείται από τον πίνακα ότι το μοναδικό άλλο συστατικό που ανιχνεύθηκε στο υγρό προϊόν από τη θερμική μετατροπή της κυκλοπεντενόνης ήταν το 1,3-βουταδιένιο που ήταν επίσης ένα από τα κύρια συστατικά των αερίων προϊόντων (βλ. Σχήμα 5.4). Το 1,3-βουταδιένιο ανιχνεύθηκε επίσης και στα υγρά προϊόντα της καταλυτικής μετατροπής της κυκλοπεντενόνης. Τα υπόλοιπα προϊόντα με τη παρουσία καταλύτη ήταν τολουόλιο (toluene) και άλλα αλκυλιωμένα βενζόλια, ινδάνιο (indane) και ναφθαλένια (naphthalenes), των οποίων το συνολικό εμβαδό στο χρωματογράφημα αυξανόταν με αύξηση του λόγου κατ/τροφ.

Πίνακας 5.4. Ενώσεις που ανιχνεύθηκαν στον υγρό προϊόν από τη θερμική και καταλυτική μετατροπή της κυκλοπεντενόνης, όπως προέκυψαν από τη ποιοτική ανάλυσή του σε σύστημα GC-MS (% εμβαδού χρωματογραφήματος). Θερμοκρασία πυρόλυσης: 500 °C.

Συστατικό	Λόγος καταλύτη/τροφοδοσίας			
	0	0,7	1,4	2,1
2-Cyclopenten-1-one (Κυκλοπεντενόνη)	94,85	85,22	78,91	60,33
Αλειφατικοί Υδρογ/κες				
1,3-Butadiene	4,61	4,41	4,34	3,23
3-Hexene	-	-	0,92	-
trans-1-Phenyl-1-pentene	-	-	0,12	-
Αρωματικοί Υδρογ/κες				
Toluene	-	0,58	1,52	2,19

Ethylbenzene	-	0,25	0,50	0,60
p-Xylene	-	0,40	-	-
Benzene, 1,3,5-trimethyl-	-	0,24	-	-
cis-.beta.-Methylstyrene	-	0,19	-	-
Indane	-	2,08	3,30	5,66
Indene	-	0,35	0,52	0,15
1H-Indene, 1-methyl-	-	0,18	0,14	1,41
2-Methylindene	-	0,37	-	0,78
o-Xylene	-	-	0,93	1,46
Benzene, propyl-	-	-	0,14	0,14
Benzene, 1-ethyl-2-methyl-	-	-	0,61	1,12
Benzene, 1-ethenyl-2-methyl-	-	-	0,35	-
1H-Indene, 2,3-dihydro-4-methyl-	-	-	0,14	-
Naphthalene, 1,2-dihydro-	-	-	0,34	-
Benzene, (1-methyl-2-cyclopropen-1-yl)-	-	-	0,58	-
1,4-Dihydronaphthalene	-	-	0,22	-
1H-Indene, 2,3-dimethyl-	-	-	0,19	-
Benzene, 1,4-bis(1-methylethenyl)-	-	-	0,11	-
Benzene, cyclopentyl-	-	-	0,10	-
Benzene, 1-propynyl-	-	-	-	0,70
Benzene, (1-methyl-1-propenyl)-, (E)-	-	-	-	0,18
Benzene, 2-propenyl-	-	-	-	0,51
Benzene, 1-ethenyl-4-ethyl-	-	-	-	0,36
Benzene,1-methyl-1,2-propadienyl-	-	-	-	0,34
Cycloprop[a]indene, 1,1a,6,6a-tetrahydro-	-	-	-	0,43
Naphthalene, 1,2-dihydro-3-methyl-	-	-	-	0,30
Benzene, (2-cyclopropylethenyl)-	-	-	-	0,32
(1-Methylpenta-1,3-dienyl)benzene	-	-	-	0,34
Benzene, (1-methyl-1-butenyl)-	-	-	-	0,54
3-(2-Methyl-propenyl)-1H-indene	-	-	-	0,22
2,2'-Dimethylbiphenyl	-	-	-	0,16
4,4'-Dimethylbiphenyl	-	-	-	0,48
3H-Benz[e]indene, 2-methyl-	-	-	-	0,17
3,3'-Dimethylbiphenyl	-	-	-	0,18

Αιθέρες

2H-Pyran, 3,4-dihydro-	-	-	-	0,71
------------------------	---	---	---	------

Φουράνια

Ethyl-2-benzofuran	-	-	-	0,33
--------------------	---	---	---	------

Κετόνες

Cyclopentanone	0,54	0,59	-	-
7-Methylindan-1-one	-	-	0,62	1,26
1H-Inden-1-one, 2,3-dihydro-2-methyl-	-	-	0,15	-

Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογον/κες

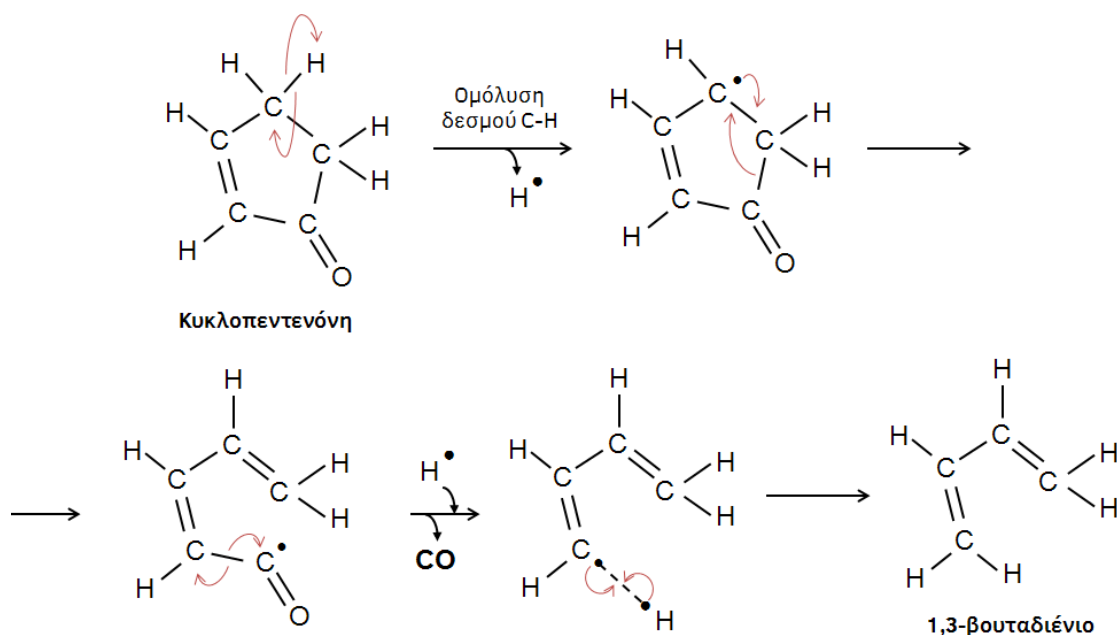
Naphthalene	-	0,34	0,57	1,37
Naphthalene, 1-methyl-	-	0,21	0,44	1,34
Naphthalene, 2,7-dimethyl-	-	-	0,15	-
Naphthalene, 1-ethyl-	-	-	-	0,21
Naphthalene, 2,6-dimethyl-	-	-	-	0,53
Anthracene, 9-methyl-	-	-	-	0,17

Φαινόλες

Phenol, 3-(2-phenylethenyl)-, (E)-	-	-	-	0,24
------------------------------------	---	---	---	------

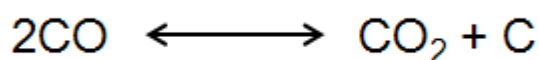
5.2.2. Προτεινόμενοι μηχανισμοί

Τα κύρια προϊόντα της θερμικής διάσπασης της κυκλοπεντενόνης ήταν τα αέρια CO και CO₂, καθώς και το 1,3-βουταδιένιο που ανιχνεύθηκε τόσο στα αέρια προϊόντα όσο και στα υγρά, όπως φάνηκε από τα δεδομένα των πειραμάτων που παρουσιάστηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο (Κεφάλαιο 5.2.1). Στο Σχήμα 5.6 παρουσιάζεται ο μηχανισμός που προτείνεται για τη θερμική διάσπαση της κυκλοπεντενόνης και οδηγεί σε σχηματισμό CO και 1,3-βουταδιενίου. Σύμφωνα με αυτόν, η θερμική διάσπαση ξεκινάει με ομόλυση ενός δεσμού C-H του τέταρτου άνθρακα της ανθρακικής αλυσίδας της κυκλοπεντενόνης και δημιουργία δύο ριζών. Ακολουθεί άνοιγμα του δακτυλίου με ομόλυση του δεσμού μεταξύ του 5^{ου} και του 1^{ου} άνθρακα της ανθρακικής αλυσίδας και δημιουργία διπλού δεσμού μεταξύ 4^{ου} και 5^{ου} άνθρακα. Στη συνέχεια, σχηματίζεται το CO με ομόλυση του δεσμού μεταξύ 1^{ου} και 2^{ου} άνθρακα και τέλος, σχηματισμός του 1,3-βουταδιενίου με δημιουργία δεσμού μεταξύ ενός ελεύθερου υδρογόνου (το οποίο μπορεί να προέρχεται από τη ομόλυση C-H του πρώτου βήματος) και της ανθρακικής αλυσίδας.



Σχήμα 5.6. Προτεινόμενος μηχανισμός θερμικής διάσπασης της κυκλοπεντενόνης, με σχηματισμό CO και 1,3-βουταδιενίου.

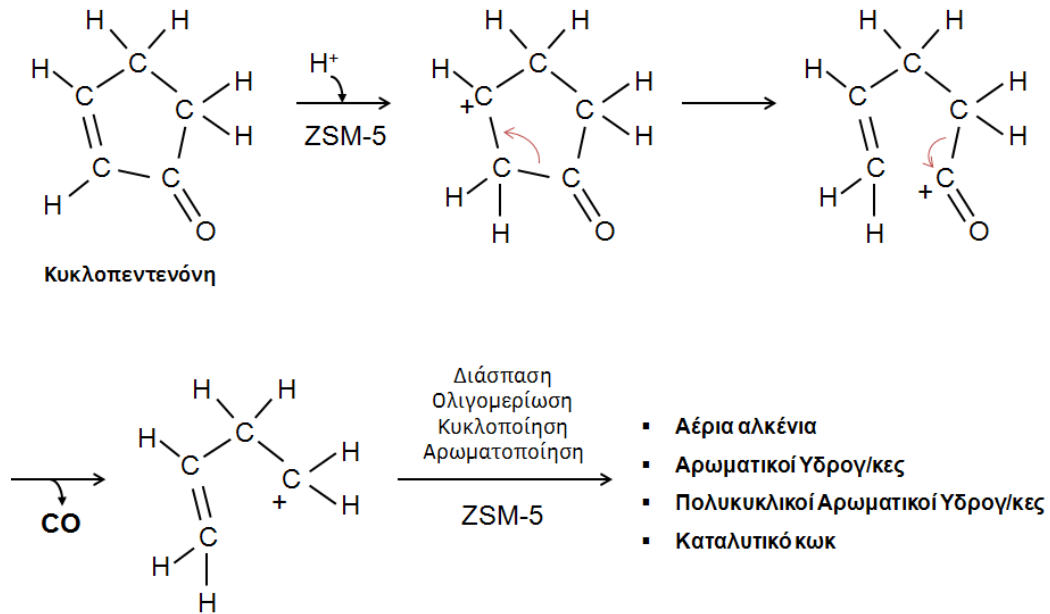
Ο σχηματισμός CO₂ πιθανόν έλαβε χώρα μέσω της αντίδρασης Boudouard, κατά την οποία δύο μόρια CO αντιδρούν για να σχηματίσουν CO₂ και γραφιτικό άνθρακα (Σχήμα 5.7). Η αντίδραση Boudouard έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον στην αεριοποίηση βιομάζας, η οποία λαμβάνει χώρα σε υψηλότερες θερμοκρασίες από αυτές της πυρόλυσης. Στις θερμοκρασίες αυτές, το CO₂ αντιδρά με τον άνθρακα της βιομάζας και σχηματίζει CO. Ωστόσο, σε χαμηλότερες θερμοκρασίες όπως αυτές της πυρόλυσης (~500 °C), ευνοείται η αντίδραση του CO για σχηματισμό CO₂ και γραφιτικού κωκ [237].



Σχήμα 5.7. Αντίδραση Boudouard για το σχηματισμό CO₂ και γραφιτικού άνθρακα από την αντίδραση δύο μορίων CO.

Τα κύρια προϊόντα της καταλυτικής μετατροπής της κυκλοπεντενόνης ήταν CO και διάφορα ελαφρά αλκένια στην αέρια φάση και αρωματικοί και πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες στο υγρό προϊόν. Στο Σχήμα 5.8 παρουσιάζεται ο προτεινόμενος μηχανισμός για τη καταλυτική διάσπαση της κυκλοπεντενόνης σε CO. Η ανθρακική αλυσίδα που απομένει μετά την απομάκρυνση του CO αποτελεί μέρος της «δεξαμενής υδρογονανθράκων» (hydrocarbon pool) σύμφωνα με τους Carlson κ.α. [95] και έπειτα από αντιδράσεις διάσπασης, ολιγομερίωσης, κυκλοποίησης και αρωματοποίησης, οι οποίες καταλύονται από τον ZSM-5, μπορεί να σχηματίσει αέρια αλκένια, αρωματικούς υδρογονάνθρακες, πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες και καταλυτικό κωκ,

που είναι και τα κύρια προϊόντα που παρατηρήθηκαν από τη καταλυτική μετατροπή της κυκλοπεντενόνης.

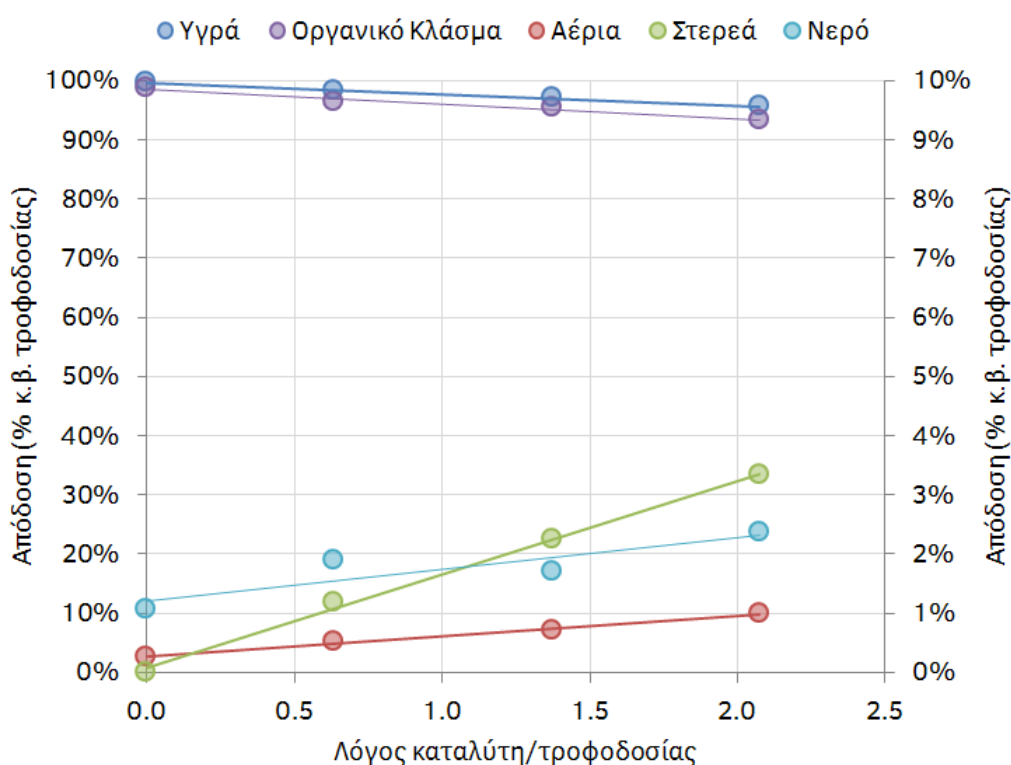


Σχήμα 5.8. Προτεινόμενος μηχανισμός καταλυτικής μετατροπής της κυκλοπεντενόνης με καταλύτη ZSM-5.

5.3. Μηχανιστική μελέτη πυρόλυσης κρεοζόλης

5.3.1. Αποδόσεις και σύσταση προϊόντων πυρόλυσης κρεοζόλης

Οι αποδόσεις των προϊόντων από τη θερμική (λόγος κατ/τροφ = 0) και καταλυτική μετατροπή της κρεοζόλης παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.9. Η μετατροπή της κρεοζόλης χωρίς τη παρουσία καταλύτη ήταν σχεδόν μηδενική, με σχηματισμό κυρίως νερού, καθώς και ελάχιστων αέριων προϊόντων. Συγκριτικά με τη κυκλοπεντενόνη (βλ. Κεφάλαιο 5.2), η καταλυτική μετατροπή της κρεοζόλης ήταν σημαντικά χαμηλότερη, όπως φαίνεται από τη χαμηλή απόδοση σε αέρια προϊόντα, η οποία έφτασε μόλις στο 1% κ.β. της τροφοδοσίας στον μέγιστο λόγο κατ/τροφ = 2,1 που χρησιμοποιήθηκε. Τα κύρια προϊόντα από τη καταλυτική μετατροπή της κρεοζόλης ήταν στερεά (κωκ στην επιφάνεια του καταλύτη) και νερό.

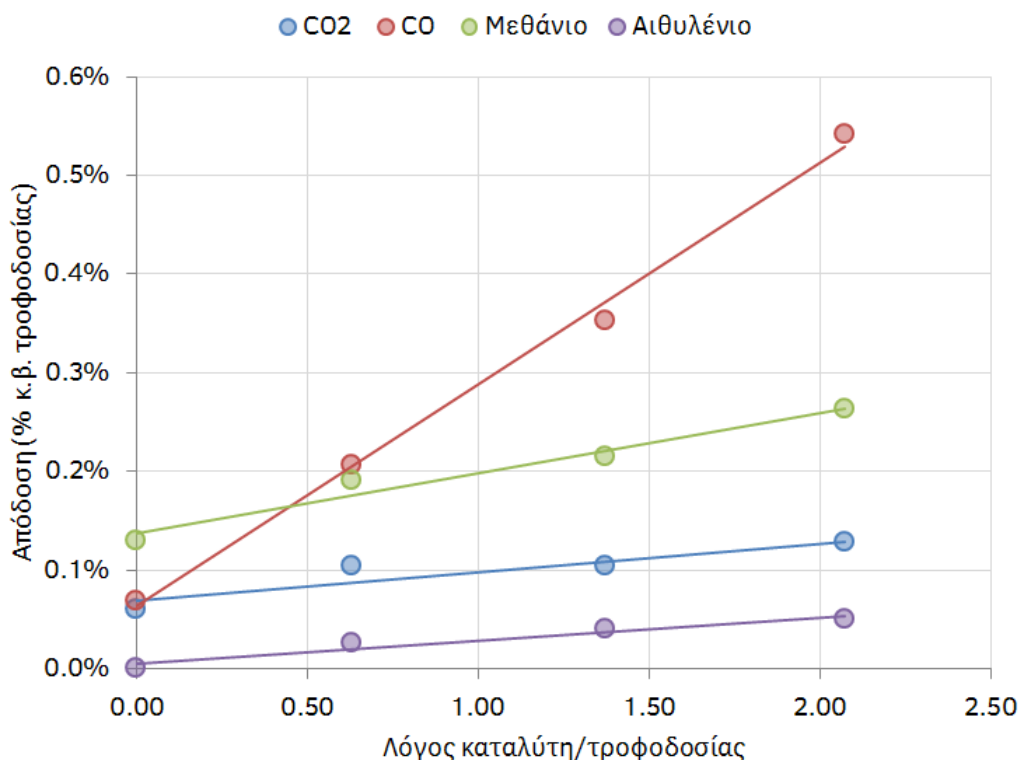


Σχήμα 5.9. Αποδόσεις σε υγρά, οργανικό κλάσμα (αριστερός άξονας Y), νερό, αέρια και στερεά (δεξιός άξονας Y) προϊόντα από τη θερμική και καταλυτική μετατροπή κρεοζόλης. Θερμοκρασία πυρόλυσης: 500 °C.

Πίνακας 5.5. Αποδόσεις αέριων προϊόντων από τη θερμική και καταλυτική μετατροπή κρεοζόλης (% κ.β. τροφοδοσίας). Θερμοκρασία πυρόλυσης: 500 °C.

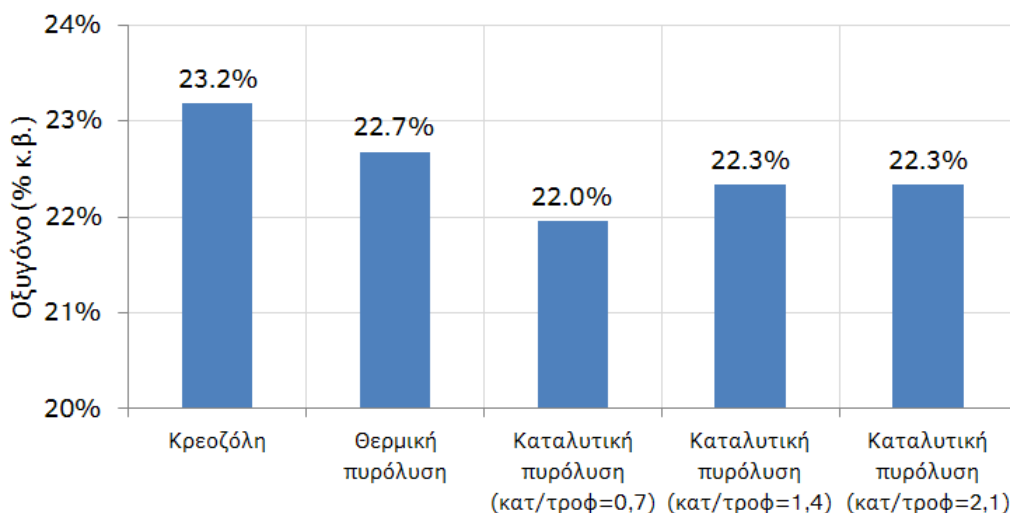
Αέριο προϊόν	Λόγος καταλύτη/τροφοδοσίας			
	0	0,7	1,4	2,1
CO ₂	0,06	0,10	0,10	0,12
CO	0,07	0,20	0,35	0,53
H ₂	0,000	0,001	0,002	0,003
Μεθάνιο	0,13	0,19	0,21	0,26
Αιθυλένιο	0,00	0,02	0,04	0,05
Προπάνιο	0,00	0,00	0,00	0,01
Προπυλένιο	0,00	0,00	0,00	0,01

Οι αποδόσεις σε αέρια προϊόντα παρουσιάζονται με μεγαλύτερη λεπτομέρεια στον Πίνακα 5.5 και σε σχηματική αναπαράσταση στο Σχήμα 5.10. Κατά τη θερμική διάσπαση της κρεοζόλης παρατηρήθηκε σχηματισμός μεθανίου, CO και CO₂. Η προσθήκη καταλύτη ZSM-5 στη καταλυτική κλίνη είχε αποτέλεσμα τη μεγάλη αύξηση στο σχηματισμό CO, καθώς και την αύξηση στο σχηματισμό μεθανίου, αιθυλενίου και CO₂, σε μικρότερο όμως βαθμό.

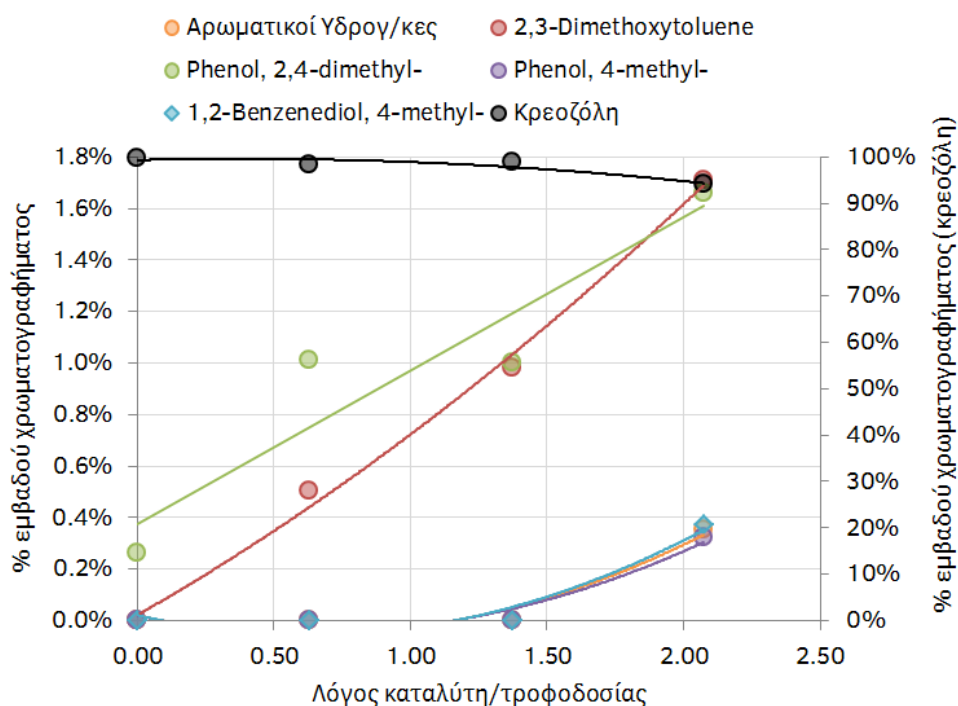


Σχήμα 5.10. Αποδόσεις σε επιλεγμένα αέρια προϊόντα από τη από τη θερμική και καταλυτική μετατροπή κρεοζόλης. Θερμοκρασία πυρόλυσης: 500 °C.

Το περιεχόμενο σε οξυγόνο του οργανικού κλάσματος του υγρού προϊόντος από τη θερμική και καταλυτική μετατροπή της κρεοζόλης παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.11. Ως σημείο αναφοράς παρουσιάζεται επίσης και το αρχικό περιεχόμενο της κρεοζόλης σε οξυγόνο. Η θερμική διάσπαση της κρεοζόλης είχε σαν αποτέλεσμα τη μικρή μείωση του οξυγόνου του υγρού δείγματος από το αρχικό 23,2% κ.β. στο 22,7% κ.β. Με τη προσθήκη καταλύτη ZSM-5 στη καταλυτική κλίνη, το οξυγόνο στο υγρό δείγμα παρουσίασε περαιτέρω μικρή μείωση από 22,7% κ.β. (θερμική μετατροπή) σε 22,0-22,3% κ.β. Είναι αξιοσημείωτο ότι με τη προσθήκη μεγαλύτερης μάζας καταλύτη δε παρατηρήθηκε μείωση στο περιεχόμενο οξυγόνου. Αυτό πιθανώς οφείλεται στο γεγονός ότι το κύριο προϊόν από τη καταλυτική μετατροπή της κρεοζόλης ήταν το καταλυτικό κωκ. Αντίθετα, ο σχηματισμός CO₂, CO και H₂O ήταν συγκριτικά πολύ χαμηλός. Έτσι, παρόλο που παρατηρήθηκε απομάκρυνση οξυγόνου με σχηματισμό CO₂, CO και H₂O, ο λόγος C/O στο υγρό προϊόν δεν αυξήθηκε σημαντικά (άρα δε μειώθηκε η περιεκτικότητα του υγρού σε οξυγόνο) εξαιτίας της παράλληλης μεγάλης απομάκρυνσης άνθρακα από του ατμούς πυρόλυσης με τη δημιουργία κωκ.



Σχήμα 5.11. Περιεχόμενο οξυγόνο στη κρεοζόλη και στην οργανική φάση του υγρού προϊόντος από τη θερμική και καταλυτική πυρόλυση κρεοζόλης. Θερμοκρασία πυρόλυσης: 500 °C.



Σχήμα 5.12. Κύριες ενώσεις που ανιχνεύθηκαν στο υγρό προϊόν από τη θερμική και καταλυτική μετατροπή κρεοζόλης, όπως προέκυψαν από την ανάλυσή του σε σύστημα GC-MS. Θερμοκρασία πυρόλυσης: 500 °C.

Το υγρό προϊόν από τη θερμική και καταλυτική μετατροπή της κρεοζόλης αναλύθηκε σε σύστημα GC-MS για τον προσδιορισμό της χημικής του σύστασης. Στο Σχήμα 5.12 παρουσιάζονται τα κυριότερα συστατικά που ανιχνεύθηκαν και η μεταβολή της συγκέντρωσής τους με την αύξηση του λόγου κατ/τροφ. Από στο σχήμα φαίνεται ότι η μετατροπή της κρεοζόλης ήταν σε κάθε περίπτωση πάρα πολύ μικρή. Στη περίπτωση της

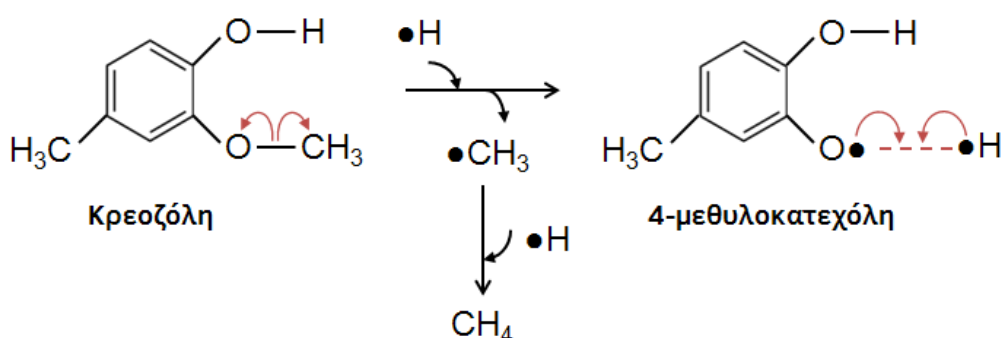
θερμικής μετατροπής, η κορυφή της κρεοζόλης κάλυπτε το ~99,7% του συνολικού εμβαδού του χρωματογραφήματος, ενώ στη περίπτωση του μέγιστου λόγου κατ/τροφ (2,1), το εμβαδό της κορυφής της κρεοζόλης μειώθηκε μόλις στο ~94%. Το μοναδικό άλλο συστατικό που ανιχνεύθηκε στη περίπτωση της θερμικής μετατροπής ήταν η 2,4-διμεθυλοφαινόλη (Phenol, 2,4-dimethyl-). Με τη προσθήκη καταλύτη, ο σχηματισμός της 2,4-διμεθυλοφαινόλης φάνηκε να αυξάνει και παράλληλα παρατηρήθηκε σχηματισμός 2,3-διμεθοξυτολουολίου (2,3-dimethoxytoluene) και άλλων ενώσεων οι οποίες παρουσιάζονται με μεγαλύτερη λεπτομέρεια στον Πίνακα 5.6. Στη περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε η μέγιστη μάζα καταλύτη στη καταλυτική κλίση (λόγος κατ/τροφ = 2,1), ανιχνεύθηκαν στο υγρό προϊόν τολουόλιο (toluene) και ξυλόλιο (o-Xylene) σε χαμηλές συγκεντρώσεις.

Πίνακας 5.6. Ενώσεις που ανιχνεύθηκαν στον υγρό προϊόν από τη θερμική και καταλυτική μετατροπή κρεοζόλης, όπως προέκυψαν από την ανάλυσή του σε σύστημα GC-MS (% εμβαδού χρωματογραφήματος). Θερμοκρασία πυρόλυσης: 500 °C.

Συστατικό	Λόγος καταλύτη/τροφοδοσίας			
	0	0,7	1,4	2,1
Phenol, 2-methoxy-4-methyl- (Κρεοζόλη)	99,74	98,32	98,87	93,95
Αρωματικοί Υδρογ/κες				
Toluene	-	-	-	0,15
o-Xylene	-	-	-	0,20
Οξυγονούχες αρωματικές ενώσεις				
2,3-Dimethoxytoluene	-	0,50	0,98	1,71
Κατεχόλες				
1,2-Benzenediol, 4-methyl-	-	-	-	0,37
Φαινόλες				
Phenol, 2,4-dimethyl-	0,26	1,01	1,00	1,66
Phenol, 4-methyl-	-	-	-	0,32
Άλλες ενώσεις				
4-Hydroxy-2,4,5-trimethyl-2,5-cyclohexadien-1-one	-	-	-	0,39

5.3.2. Προτεινόμενοι μηχανισμοί

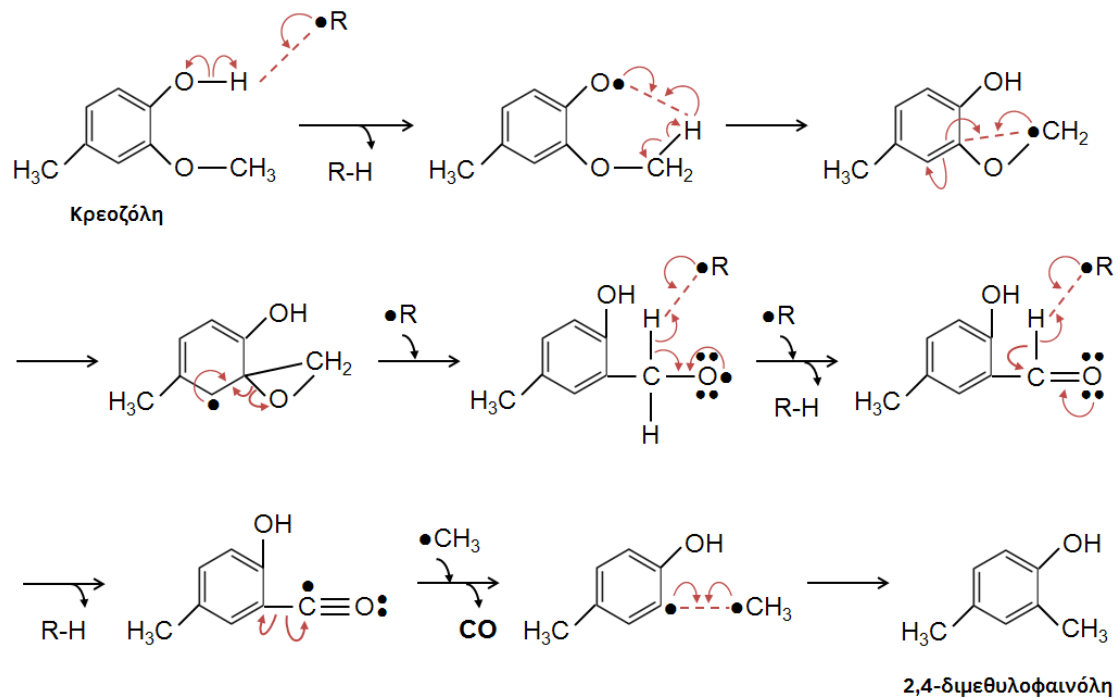
Από τα πειραματικά αποτελέσματα του Κεφαλαίου 5.3.1, παρατηρήθηκε ότι η μετατροπή της κρεοζόλης, είτε θερμικά είτε καταλυτικά ήταν πάρα πολύ μικρή. Από τα ελάχιστα προϊόντα της θερμικής διάσπασης της κρεοζόλης ήταν το μεθάνιο, το CO και το CO₂, ενώ στο υγρό προϊόν ανιχνεύθηκαν μόνο 2,4-διμεθυλοφαινόλη (Phenol, 2,4-dimethyl-) και μη μετασχηματισμένη κρεοζόλη. Ο μηχανισμός της θερμικής διάσπασης ενός παρόμοιου μορίου, της γουαϊακόλης (guaiacol), έχει μελετηθεί από τους Asmadi κ.α. [234], οι οποίοι πρότειναν ότι πραγματοποιείται μέσω δύο μηχανισμών, οι οποίοι παρουσιάζονται προσαρμοσμένοι για το μόριο της κρεοζόλης στα Σχήματα 5.13 και 5.14.



Σχήμα 5.13. Μηχανισμός θερμικής διάσπασης της κρεοζόλης με ομόλυση του δεσμού O-C και σχηματισμό μεθανίου και 4-μεθυλοκατεχόλης, βάσει του μηχανισμού που πρότειναν οι Asmadi κ.α. [234] για τη θερμική διάσπαση της γουαϊακόλης.

Στο Σχήμα 5.13 παρουσιάζεται η θερμική διάσπαση της κρεοζόλης μέσω της ομόλυσης του δεσμού O-C και τη δημιουργία δύο ελεύθερων ριζών, οι οποίες αντιδρούν με ένα υδρογόνο, όπως απεικονίζεται, για να σχηματίσουν μεθάνιο και 4-μεθυλοκατεχόλη.

Στο Σχήμα 5.14 παρουσιάζεται η θερμική διάσπαση της κρεοζόλης μέσω ενός μηχανισμού αναδιάταξης μέσω ελεύθερων ριζών (radical induced rearrangement). Σύμφωνα με το μηχανισμό, η κρεοζόλη αντιδρά με μία ελεύθερη ρίζα (η οποία μπορεί να είναι $\bullet\text{CH}_3$ που προέρχεται από την αντίδραση ομόλυσης που περιγράφηκε στο Σχήμα 5.13). Σχηματίζεται έτσι μία νέα ελεύθερη ρίζα από το μόριο της κρεοζόλης και λαμβάνει χώρα μία σειρά αντιδράσεων αναδιάταξης, στις οποίες συμμετέχουν και άλλες ρίζες όπως απεικονίζεται, οι οποίες οδηγούν τελικά στο σχηματισμό CO και 2,4-διμεθυλοφαινόλης (Phenol, 2,4-dimethyl).

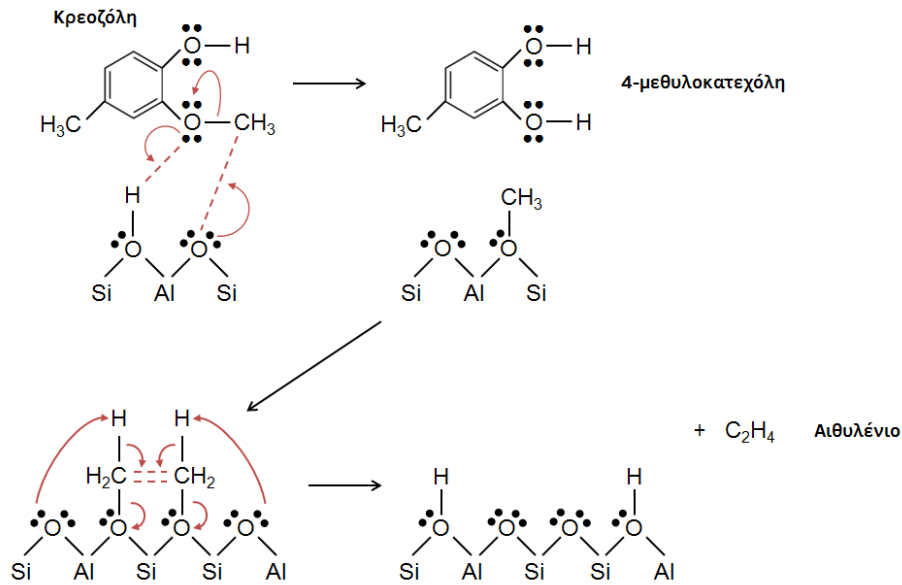


Σχήμα 5.14. Μηχανισμός θερμικής διάσπασης της κρεοζόλης με αντιδράσεις αναδιάταξης μέσω ελεύθερων ριζών και σχηματισμό CO και 2,4-διμεθυλοφαινόλης, βάσει του μηχανισμού που πρότειναν οι Asmadi κ.α. [234] για τη θερμική διάσπαση της γουαϊακόλης.

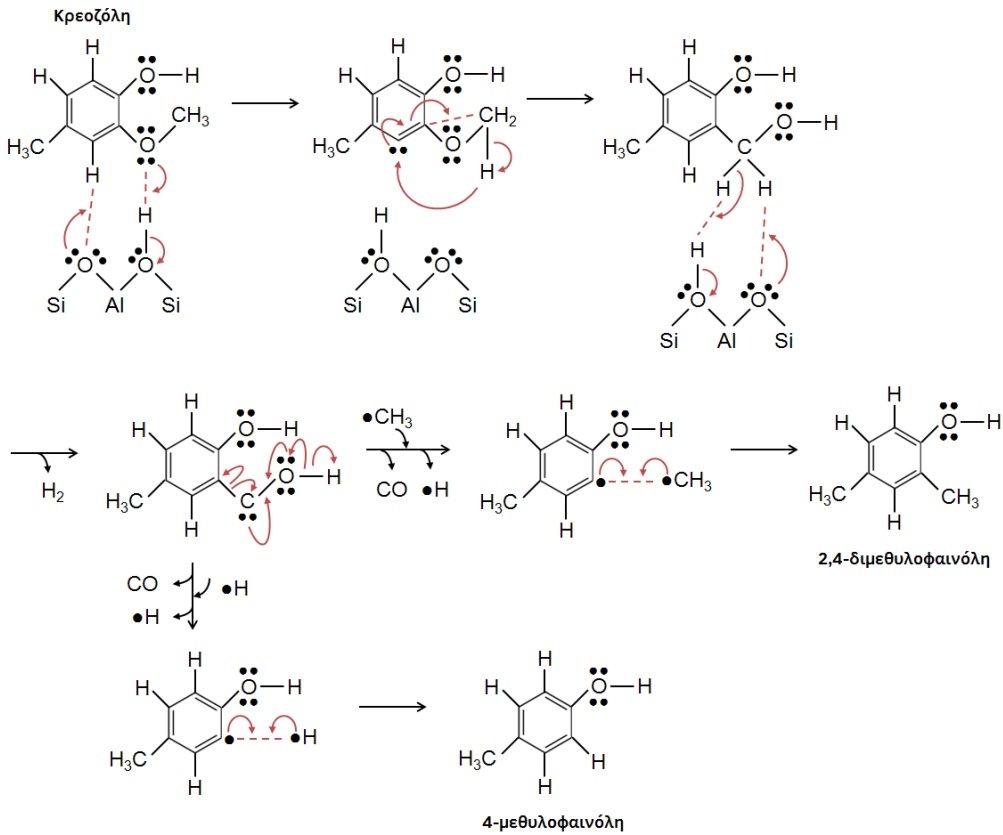
Η μετατροπή της κρεοζόλης με τη χρήση καταλύτη ZSM-5 αυξήθηκε ελάχιστα μόνο, όπως φάνηκε από τα πειραματικά αποτελέσματα στο Κεφάλαιο 5.3.1. Ωστόσο, η απόδοση σε ορισμένα προϊόντα αυξήθηκε με την αύξηση του λόγου κατ/τροφ, ενώ εμφανίστηκαν και κάποια που δεν είχαν παρατηρηθεί κατά τη θερμική μετατροπή. Στα αέρια προϊόντα η απόδοση σε CO και μεθάνιο αυξήθηκε με την αύξηση της μάζας του καταλύτη και παρατηρήθηκε ο σχηματισμός αιθυλενίου. Στα υγρά προϊόντα, η περιεκτικότητα σε 2,4-διμεθυλοφαινόλη αυξήθηκε, ενώ παράλληλα παρατηρήθηκε ο σχηματισμός 2,3-διμεθοξυτολουολίου (2,3-Dimethoxytoluene) και αρωματικών υδρογονανθράκων, 4-μεθυλοκατεχόλης (1,2-Benzenediol, 4-methyl-) και 4-μέθυλοφαινόλης (Phenol, 4-methyl-) στον μέγιστο λόγο κατ/τροφ.

Στο Σχήμα 5.15 παρουσιάζεται ο προτεινόμενος μηχανισμός για την αντίδραση κρεοζόλης σε μία όξινη θέση Brønsted για το σχηματισμό 4-μεθυλοκατεχόλης. Η όξινη θέση δίνει ένα πρωτόνιο στη κρεοζόλη και ταυτόχρονα απομακρύνεται ένα μεθύλιο (CH_3) με διάσπαση του δεσμού O-C, το οποίο ροφάται στον καταλύτη. Με την αντίδραση δύο ροφημένων μεθυλίων, όπως απεικονίζεται, σχηματίζεται αιθυλένιο (C_2H_4), το οποίο μεταφέρεται στα αέρια προϊόντα. Το παραγόμενο αιθυλένιο μπορεί επίσης να αντιδράσει με άλλες όξινες θέσεις Brønsted του καταλύτη και μέσα από αντιδράσεις, ολιγομερίωσης, διάσπασης,

κυκλοποίησης και αρωματοποίησης να σχηματίσει αρωματικούς υδρογονάνθρακες, όπως αυτοί που παρατηρήθηκαν.



Σχήμα 5.15. Προτεινόμενος μηχανισμός αντίδρασης κρεοζόλης με μία όξινη θέση Brønsted για το σχημασμό 4-μεθυλοκατεχόλης και αιθυλενίου.



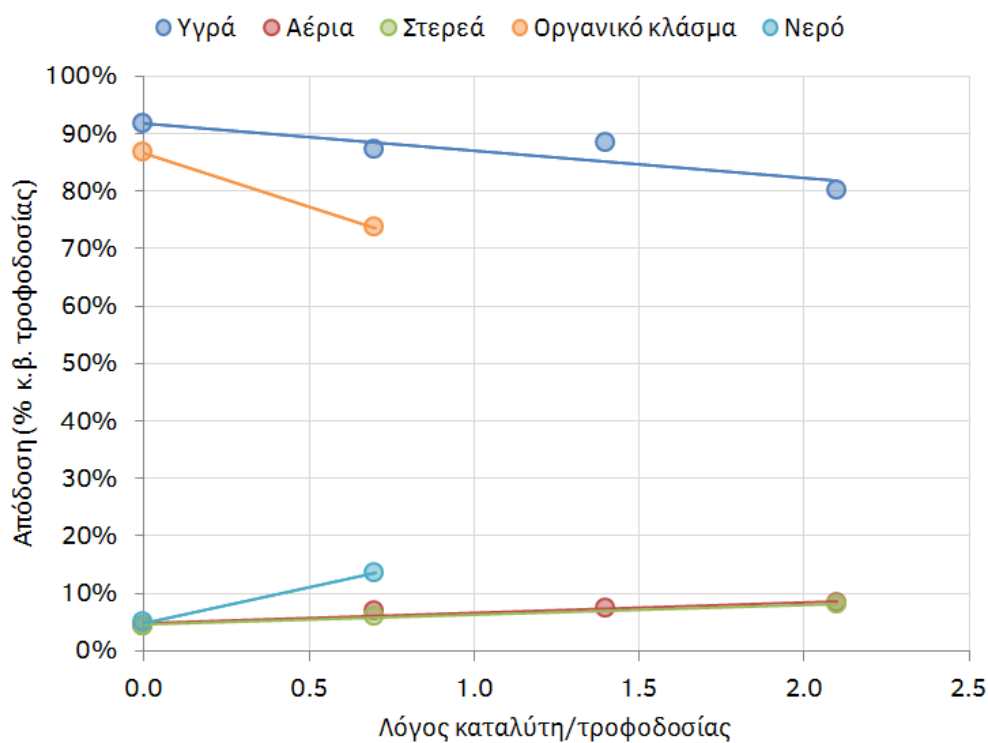
Σχήμα 5.16. Προτεινόμενος μηχανισμός αντίδρασης κρεοζόλης με μία όξινη θέση Brønsted για το σχημασμό υδρογόνου, CO, 2,4-διμεθυλοφαινόλης και 4-μεθυλοφαινόλης.

Στο Σχήμα 5.16 παρουσιάζεται ο προτεινόμενος μηχανισμός αντίδρασης της κρεοζόλης με μία όξινη θέση Brønsted του καταλύτη για να σχηματίσει υδρογόνο, CO, 2,4-διμεθυλοφαινόλη και 4-μεθυλοφαινόλη, όπως απεικονίζεται. Αν και το υδρογόνο που παρατηρήθηκε στα αέρια προϊόντα των πειραμάτων καταλυτικής μετατροπής της κρεοζόλης ήταν ελάχιστο, η αύξηση του λόγου κατ/τροφ οδήγησε σε αύξηση του σχηματισμού του (βλ. Πίνακα 5.5), γεγονός που υποδεικνύει ότι ήταν προϊόν καταλυτικών αντιδράσεων, όπως αυτή που περιγράφεται στο Σχήμα 5.16.

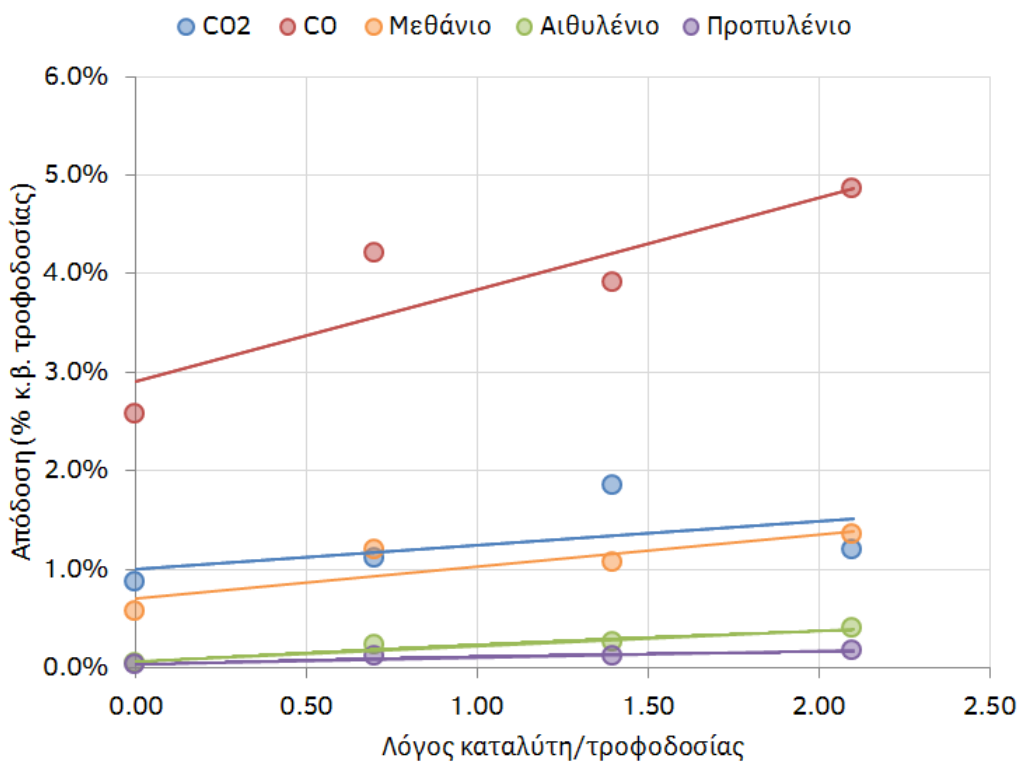
5.4. Μηχανιστική μελέτη πυρόλυσης συριγκόλης

5.4.1. Αποδόσεις και σύσταση προϊόντων πυρόλυσης συριγκόλης

Οι αποδόσεις σε υγρά, αέρια και στερεά προϊόντα από τη θερμική και καταλυτική μετατροπή της συριγκόλης, σε συνάρτηση με το λόγο κατ/τροφ, παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.17. Το υγρό προϊόν της μετατροπής της συριγκόλης αποτελούνταν από δύο φάσεις, μία υδατική και μία οργανική. Προκειμένου να πραγματοποιηθούν αναλύσεις (προσδιορισμός νερού με τιτλοδότηση Karl-Fischer και προσδιορισμός στοιχειακής σύστασης σε στοιχειακό αναλυτή), το υγρό προϊόν ομογενοποιήθηκε πρώτα με προσθήκη μη-πτητικού οργανικού διαλύτη, όπως έχει περιγραφεί στο Κεφάλαιο 2.1.3. Ωστόσο, η ομογενοποίηση του υγρού δεν ήταν δυνατή για λόγους κατ/τροφ από 1.4 και άνω. Έτσι, στο Σχήμα 5.17 παρουσιάζονται επίσης οι αποδόσεις σε νερό και οργανικό κλάσμα, μόνο όμως για λόγους κατ/τροφ = 0 και 0,7, καθώς σε μεγαλύτερους λόγους δεν ήταν δυνατή η αξιόπιστη μέτρηση αυτών των τιμών. Παρατηρήθηκε ήδη από το πείραμα χωρίς καταλύτη (κατ/τροφ = 0) μετατροπή της συριγκόλης με απόδοση σε συνολικά υγρά προϊόντα και οργανικό κλάσμα ~82% κ.β. και ~77% κ.β. αντίστοιχα. Τα προϊόντα που σχηματίστηκαν από τη θερμική μετατροπή ήταν νερό, αέρια και στερεά (εξανθράκωμα από αντιδράσεις συμπύκνωσης της συριγκόλης στα τοιχώματα του αντιδραστήρα). Με τη προσθήκη καταλύτη παρατηρήθηκε αύξηση της μετατροπής της συριγκόλης με έντονη μείωση της απόδοσης σε υγρό οργανικό προϊόν (οργανικό κλάσμα) και αύξηση στο σχηματισμό κυρίως νερού, αλλά και αέριων και στερεών προϊόντων (λόγω σχηματισμού κωκ στην επιφάνεια του καταλύτη).



Σχήμα 5.17. Αποδόσεις σε υγρά, οργανικό κλάσμα, νερό, αέρια και στερεά προϊόντα από τη θερμική και καταλυτική μετατροπή στυρενίου. Θερμοκρασία πυρόλυσης: 500 °C.



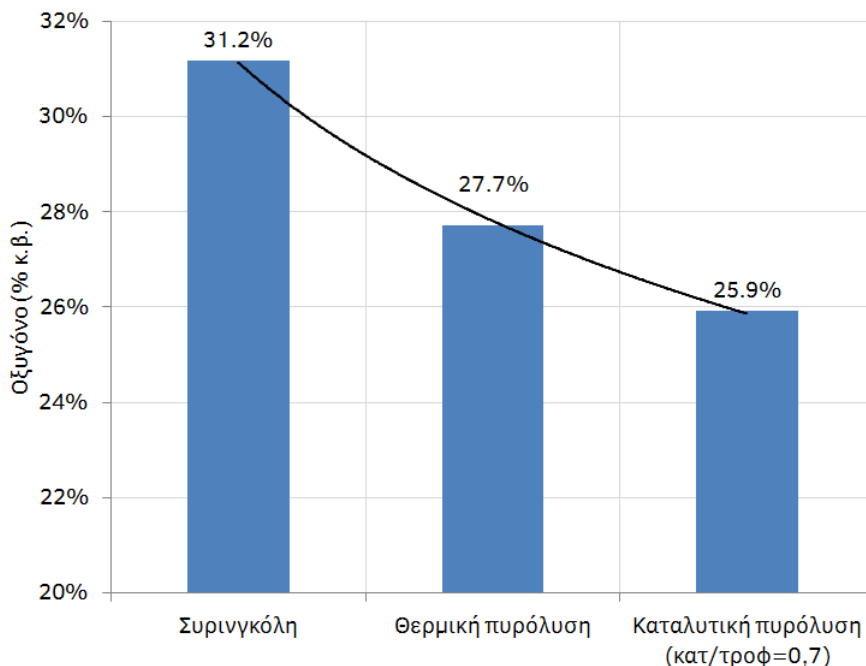
Σχήμα 5.18. Αποδόσεις σε επιλεγμένα αέρια προϊόντα από τη από τη θερμική και καταλυτική μετατροπή στυρενίου. Θερμοκρασία πυρόλυσης: 500 °C.

Τα αέρια προϊόντα που σχηματίστηκαν από τη μετατροπή της συρινγκόλης παρουσιάζονται με μεγαλύτερη λεπτομέρεια στο Σχήμα 5.18 και τον Πίνακα 5.7. Τα κύρια αέρια προϊόντα από τη θερμική διάσπαση της συρινγκόλης ήταν κυρίως το CO, καθώς και το CO₂ και το μεθάνιο. Παρατηρήθηκε επίσης σχηματισμός αιθανίου, αιθυλενίου και προπυλενίου, σε πολύ μικρότερο όμως βαθμό. Με τη προσθήκη καταλύτη στη καταλυτική κλίνη παρατηρήθηκε αύξηση κυρίως του CO, του μεθανίου, του αιθυλενίου και του προπυλενίου, ενώ τα υπόλοιπα αέρια προϊόντα εμφάνισαν μικρή (CO₂, προπάνιο) ή καθόλου (αιθάνιο) αύξηση.

Πίνακας 5.7. Αποδόσεις αέριων προϊόντων από τη θερμική και καταλυτική μετατροπή συρινγκόλης (% κ.β. τροφοδοσίας). Θερμοκρασία πυρόλυσης: 500 °C.

Αέριο προϊόν	Λόγος καταλύτη/τροφοδοσίας			
	0	0,7	1,4	2,1
CO ₂	0,86	1,11	1,85	1,20
CO	2,58	4,20	3,90	4,86
Μεθάνιο	0,56	1,19	1,07	1,35
Αιθάνιο	0,06	0,07	0,06	0,06
Αιθυλένιο	0,04	0,22	0,25	0,40
Προπάνιο	0,00	0,01	0,01	0,02
Προπυλένιο	0,02	0,11	0,12	0,17

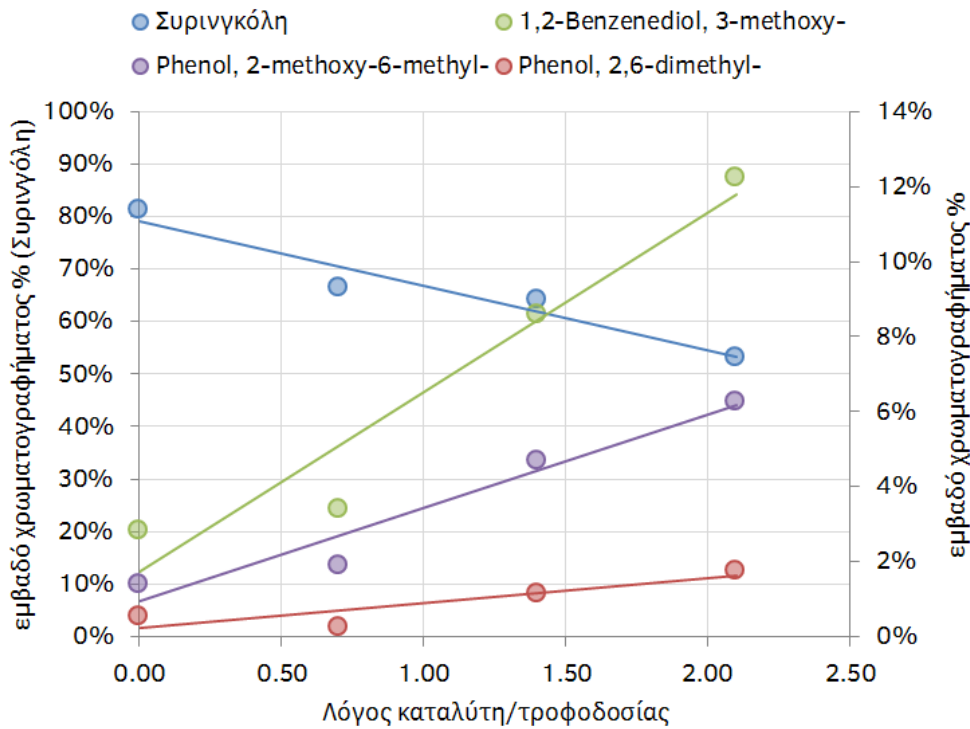
Το περιεχόμενο του οργανικού κλάσματος του υγρού προϊόντος της μετατροπής της συρινγκόλης σε οξυγόνο ήταν δυνατό να προσδιοριστεί μόνο για λόγους κατ/τροφ = 0 και 0,7 (για το λόγο που εξηγήθηκε στην αρχή αυτού του κεφαλαίου) και παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.19. Στο σχήμα παρουσιάζεται επίσης το αρχικό περιεχόμενο της συρινγκόλης σε οξυγόνο σαν σημείο αναφοράς. Ήδη από τη θερμική διάσπαση μόνο παρατηρήθηκε σημαντική μείωση του οξυγόνου του υγρού οργανικού προϊόντος από το αρχικό 31,2% κ.β. της συρινγκόλης σε 27,7% κ.β. Με τη προσθήκη καταλύτη ZSM-5 στη καταλυτική κλίνη, παρατηρήθηκε περαιτέρω μείωση του οξυγόνου από 27,7% κ.β. στο πείραμα χωρίς καταλύτη σε 25,9% κ.β. στο πείραμα με λόγο κατ/τροφ = 0,7. Αν και το περιεχόμενο σε οξυγόνο του οργανικού κλάσματος των πειραμάτων με λόγο κατ/τροφ = 1,4 και 2,1 δεν ήταν δυνατόν να προσδιοριστεί, αναμένεται αυτό να μειώνεται με την αύξηση της μάζας του καταλύτη που χρησιμοποιείται στη καταλυτική κλίνη, καθώς η παρουσία καταλύτη έδειξε να προωθεί το σχηματισμό νερού και CO, που είναι προϊόντα με τα οποία αποβάλλεται οξυγόνο (βλ. Σχήματα 5.9 και 5.10).



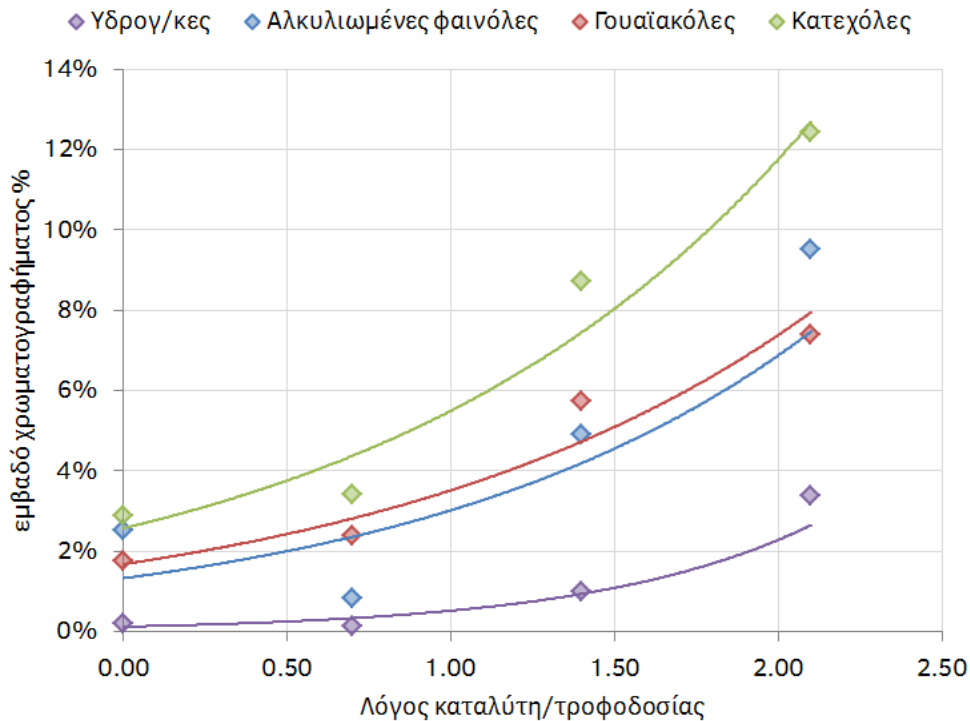
Σχήμα 5.19. Περιεχόμενο οξυγόνο στη συρινγκόλη και στην οργανική φάση του υγρού προϊόντος από τη θερμική και καταλυτική πυρόλυση συρινγκόλης. Θερμοκρασία πυρόλυσης: 500 °C.

Τα κυριότερα συστατικά που ανιχνεύθηκαν στο οργανικό κλάσμα του υγρού προϊόντος από τη θερμική και καταλυτική μετατροπή της συρινγκόλης από την ποιοτική ανάλυσή του σε σύστημα GC-MS παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.20. Η θερμική διάσπαση της συρινγκόλης οδήγησε σε σχηματισμό κυρίως 3-μεθοξυ-1,2-βενζοδιόλης (1,2-Benzenediol, 3-methoxy-), 2-μεθοξυ-6-μεθυλοφαινόλης (Phenol, 2-methoxy-6-methyl) και 2,6-διμεθυλοφαινόλης (Phenol, 2,6,-dimethyl). Με τη προσθήκη καταλύτη στη καταλυτική κλίνη, η μετατροπή της συρινγκόλης αυξήθηκε και αντίστοιχα αυξήθηκε ο σχηματισμός των παραπάνω ενώσεων, κυρίως σε λόγους κατ/τροφ = 1,4 και 2,1.

Εκτός από αυτά τα συστατικά, ανιχνεύθηκε και πλήθος άλλων προϊόντων τα οποία παρουσιάζονται με μεγαλύτερη λεπτομέρεια στον Πίνακα 5.8. Για την ευκολότερη ερμηνεία των δεδομένων του πίνακα, οι κυριότερες ομάδες προϊόντων παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.21, σε συνάρτηση με τον λόγο κατ/τροφ. Φαίνεται από το σχήμα ότι τα κυριότερα προϊόντα που σχηματίστηκαν από τη καταλυτική μετατροπή της συρινγκόλης με καταλύτη ZSM-5 ήταν κατεχόλες (φαινόλες με ένα επιπλέον υδροξύλιο), γουαϊακόλες (φαινόλες με έναν μέθοξυ- υποκαταστάτη) και αλκυλιωμένες φαινόλες (φαινόλη και φαινόλες με άλκυλ-υποκαταστάτες), ενώ σε υψηλούς λόγους κατ/τροφ (>1,4) παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση του σχηματισμού αρωματικών υδρογονανθράκων.



Σχήμα 5.20. Κύριες ενώσεις που ανιχνεύθηκαν στο υγρό προϊόν από τη θερμική και καταλυτική μετατροπή συρινγκόλης, όπως προέκυψαν από τη ποιοτική ανάλυσή του σε σύστημα GC-MS. Θερμοκρασία πυρόλυσης: 500 °C.



Σχήμα 5.21. Κύριες κατηγορίες ενώσεων που ανιχνεύθηκαν στο υγρό προϊόν από τη θερμική και καταλυτική μετατροπή συρινγκόλης, όπως προέκυψαν από τη ποιοτική ανάλυσή του σε σύστημα GC-MS. Θερμοκρασία πυρόλυσης: 500 °C.

Πίνακας 5.8. Ενώσεις που ανιχνεύθηκαν στον υγρό προϊόν από τη θερμική και καταλυτική μετατροπή συρινγκόλης, όπως προέκυψαν από τη ποιοτική ανάλυσή του σε σύστημα GC-MS (% εμβαδού χρωματογραφήματος). Θερμοκρασία πυρόλυσης: 500 °C.

Συστατικό	Λόγος καταλύτη/τροφοδοσίας			
	0	0,7	1,4	2,1
Phenol, 2,6-dimethoxy (Συρινγκόλη)	81,25	66,33	64,13	53,06
<u>Αλειφατικοί Υδρογον/κες</u>				
Azulene	-	-	-	0,20
2,4-Hexadiyne	-	-	-	0,32
<u>Αρωματικοί Υδρογον/κες</u>				
Toluene	0,20	-	0,20	0,63
o-Xylene	-	-	0,53	1,58
Benzene, 1-ethynyl-4-methyl-	-	-	-	0,16
1H-Indene, 1-methyl-	-	-	-	0,13
2-Methylindene	-	-	-	0,14
<u>Βενζοφουράνια</u>				
Benzofuran, 7-methyl-	0,29	-	0,47	-
Benzo[b]furan, 3-(4-methoxyphenyl)-2,6-dimethyl-	-	-	0,04	-
Benzofuran, 2-methyl-	-	-	-	1,03
<u>Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογον/κες</u>				
Naphthalene, 1,3-dimethyl-	-	0,14	-	-
Naphthalene	-	-	0,07	-
Naphthalene, 1,6-dimethyl-	-	-	0,19	-
Naphthalene, 2,6-dimethyl-	-	-	-	0,22
<u>Γουαϊακόλες</u>				
Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	1,20	2,60	-	-
Mequinol	-	0,18	-	-
Phenol, 2-methoxy-	0,21	0,31	0,79	0,80
Phenol, 2-methoxy-6-methyl-	1,38	1,90	4,68	6,26
Phenol, 2-methoxy-4-methyl-	0,16	0,17	0,26	0,32
<u>Κατεχόλες</u>				
1,2-Benzenediol, 3-methoxy-	2,82	3,40	8,60	12,24
1,2-Benzenediol, 4-methyl-	0,06	-	-	-

1,2-Benzenediol, 3-methyl-	-	-	0,11	0,19
----------------------------	---	---	------	------

Αλκυλιωμένες φαινόλες

Phenol, 2-methyl-	0,52	0,20	0,73	1,51
Phenol, 2,6-dimethyl-	0,52	0,24	1,14	1,77
Phenol, 2-ethyl-	0,36	-	0,27	0,18
Phenol, 2-ethyl-6-methyl-	0,60	0,39	1,31	1,97
Phenol, p-tert-butyl-	0,21	-	0,27	-
Phenol, 2-ethyl-4,5-dimethyl-	0,30	-	-	-
Phenol	-	-	0,19	0,95
Phenol, 3-methyl-	-	-	0,44	1,69
Phenol, 2,5-dimethyl-	-	-	0,56	1,43

Άλλες Φαινόλες

Benzaldehyde, 2-hydroxy-	0,04	-	-	-
2-Hydroxy-3-methylbenzaldehyde	0,19	-	0,29	-
Benzaldehyde, 2-hydroxy-3-methoxy-	1,05	0,98	1,74	0,84
2-Hydroxy-3-methoxybenzyl alcohol	0,90	-	0,11	-
9,10-Anthracenedione, 1,4,5-trihydroxy-2-methyl-	0,07	-	-	-
Benzaldehyde, 2-hydroxy-6-methyl-	-	0,16	-	0,45
4-Hydroxy-3-methylacetophenone	-	0,30	-	0,91
Estra-1,3,5(10),9(11)-tetraen-17-one, 3-hydroxy-	-	-	0,05	-
Phenol, 3,4-dimethoxy-	-	-	-	0,32

Άλλες Ενώσεις

4-Methoxy-4',5'-methylenedioxybiphenyl-2-carboxylic acid	-	0,83	-	0,15
1,4-Cyclohexanedicarboxylic acid,2,5-dioxo-, diethyl ester	-	0,19	-	-
Benzene, 1,3-dimethoxy-	0,07	-	-	-
2,3-Methylenedioxyanisole	0,09	0,15	-	0,65
1,2,3-Trimethoxybenzene	0,32	0,82	1,30	-
Naphthalene, 2-methoxy-	-	-	0,04	-
Ethanone, 2-hydroxy-1,2-bis(4-methoxyphenyl)-	-	-	0,15	0,10
Androst-5-en-4-one	-	2,37	-	-
12-Ethylsophoramine	0,42	-	-	-
Phenol, 3-methyl-5-(1-methylethyl)-, methylcarbamate	-	-	0,67	-
Ethanone, 2-(1H-imidazo[4,5-b]pyridin-2-yl)-1-(4-morpholyl)-	-	-	0,08	-
Benzene, 1-ethoxy-4-ethyl-	-	0,65	-	-
Benzene, 1,1'-(1-ethyl-1,2-ethenediyl)bis[4-methoxy-	-	0,22	-	-

5.4.2. Προτεινόμενοι μηχανισμοί

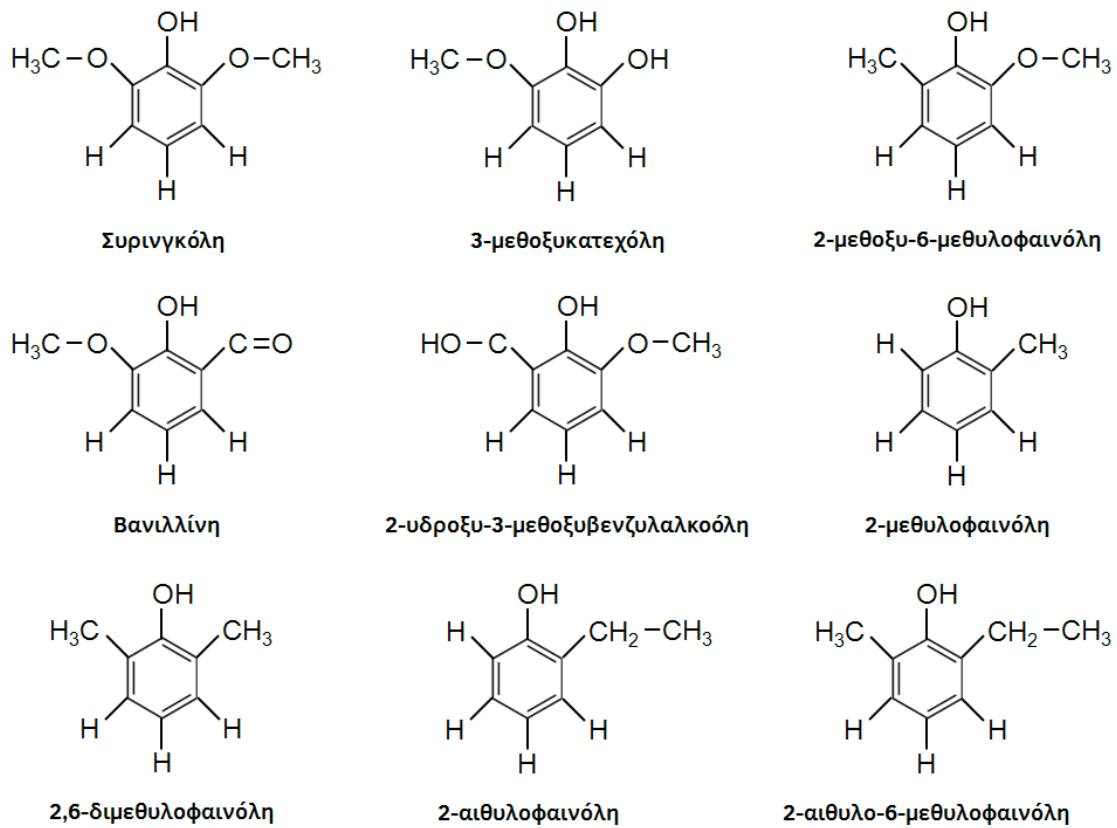
Η δομή της συρινγκόλης μοιάζει με αυτή της κρεοζόλης που μελετήθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο (βλ. Κεφάλαιο 5.3), με τη διαφορά ότι έχει δύο μέθοξυ- υποκαταστάτες αντί για έναν. Επίσης από τη συρινγκόλη απουσιάζει ο μέθυλ- υποκαταστάτης που έχει η κρεοζόλη, ο οποίος όμως σύμφωνα με του μηχανισμούς που προτάθηκαν δεν ήταν σημαντικός για τις αντιδράσεις που έλαβαν χώρα. Αντίθετα, ο μέθοξυ- υποκαταστάτης ήταν κυρίως αυτός που συμμετείχε στις αντιδράσεις θερμικής διάσπασης και καταλυτικής μετατροπής της κρεοζόλης. Σε σύγκριση με τη κρεοζόλη, η μετατροπή της συρινγκόλης ήταν πιο εύκολη, τόσο θερμικά όσο και καταλυτικά, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στο ότι η συρινγκόλη διαθέτει δύο μέθοξυ- υποκαταστάτες που μπορούν να συμμετέχουν σε αντιδράσεις, όπως παρατήρησαν αντίστοιχα οι Asmadi κ.α. [234] οι οποίοι μελέτησαν τη θερμική διάσπαση της συρινγκόλης και της γουαϊακόλης.

Τα κύρια προϊόντα από τη θερμική διάσπαση της συρινγκόλης ήταν το CO, το CO₂ και το CH₄ στην αέρια φάση, ενώ στο υγρό ανιχνεύθηκαν κυρίως κατεχόλες, γουαϊακόλες και φαινόλες. Πιο συγκεκριμένα, τα κύρια προϊόντα που ανιχνεύθηκαν στο υγρό προϊόν της θερμικής διάσπασης της συρινγκόλης ήταν η 3-μεθοξυκατεχόλη (1,2-benzenediol, 3-methoxy), η 2-μεθοξυ-6-μεθυλοφαινόλη (phenol, 2-methoxy-6-methyl), η βανιλίνη (benzaldehyde, 2-hydroxy-3-methoxy), 2-υδροξυ-3-μεθοξυβενζυλαλκοόλη (2-hydroxy-3-methoxy benzyl alcohol), η 2-μεθυλοφαινόλη (phenol, 2-methyl), η 2,6-διμεθυλοφαινόλη (phenol, 2,6-dimethyl), η 2-αιθυλοφαινόλη (phenol, 2-ethyl) και η 2-αιθυλο-6-μεθυλοφαινόλη (phenol, 2-ethyl-6-methyl). Η δομή των παραπάνω προϊόντων παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.22, σε σύγκριση με τη δομή της συρινγκόλης

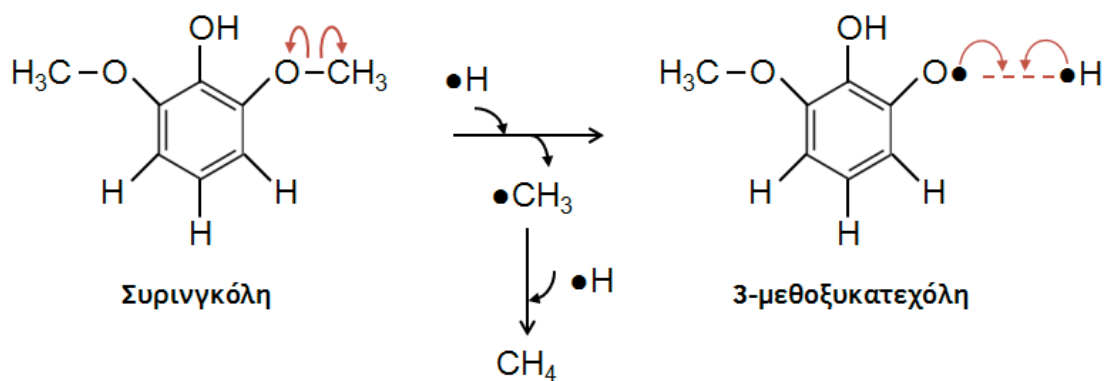
Όπως φαίνεται από το Σχήμα 5.22, όλα τα κύρια προϊόντα μπορούν να προκύψουν από τη συρινγκόλη με κατάλληλη αντικατάσταση ενός ή και των δύο μεθόξυ- ομάδων με κάποια διαφορετική. Για παράδειγμα, η 3-μεθόξυκατεχόλη μπορεί να προκύψει από τη συρινγκόλη με αντικατάσταση της 2-μεθοξυ- ομάδας από ένα υδροξύλιο, ενώ η 2-μεθοξυ-6-μεθυλοφαινόλη μπορεί να προκύψει με αντικατάσταση της 6-μεθοξυ- ομάδας από μια μεθυλομάδα. Όλες οι δυνατές αντικαταστάσεις μπορούν να γίνουν μέσω των μηχανισμών ομόλυσης και αναδιάταξης μέσω ριζών που έχουν προτείνει οι Asmadi κ.α. [234] και έχουν παρουσιαστεί για τη θερμική διάσπαση της κρεοζόλης στα Σχήματα 5.13 και 5.14 αντίστοιχα.

Η αντικατάσταση των μέθοξυ- ομάδων της συρινγκόλης από υδροξύλια για το σχηματισμό κατεχολών (π.χ. 3-μεθοξυκατεχόλη) έλαβε χώρα μέσω του μηχανισμού ομόλυσης, ενώ η αντικατάσταση των μεθοξυ- ομάδων από υδρογόνο ή αλκύλια έλαβε χώρα μέσω του μηχανισμού αντιδράσεων αναδιάταξης μέσω ριζών. Ενδεικτικά, στα Σχήματα 5.23 και 5.24

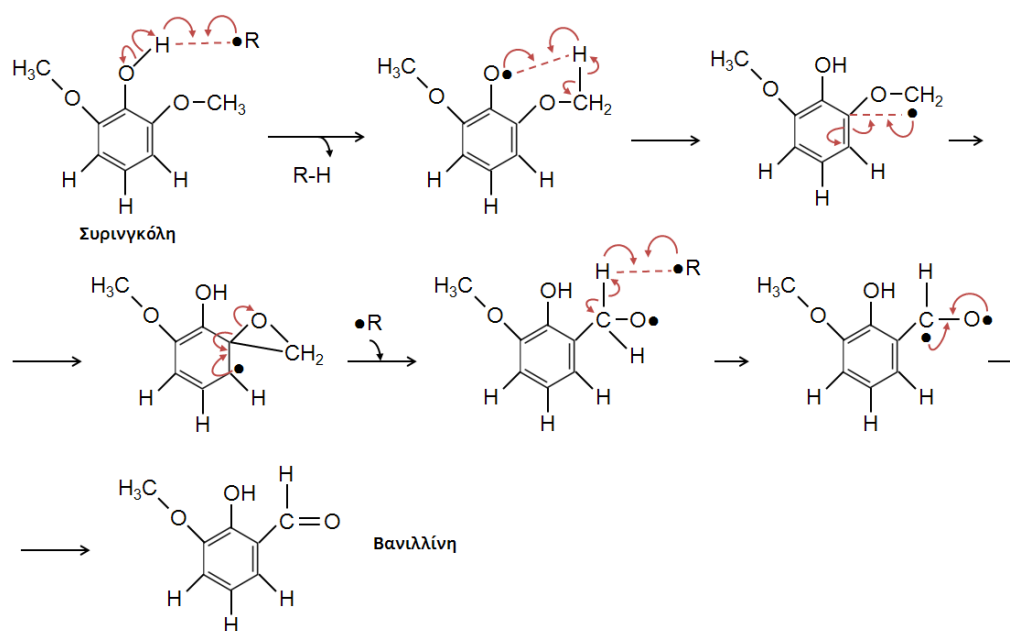
παρουσιάζονται οι μηχανισμοί μετατροπής της συρινγκόλης σε 3-μεθοξυκατεχόλη και βανιλίνη αντίστοιχα.



Σχήμα 5.22. Σύγκριση της δομής της συρινγκόλης με τη δομή των κύριων προϊόντων της θερμικής διάσπασής της.



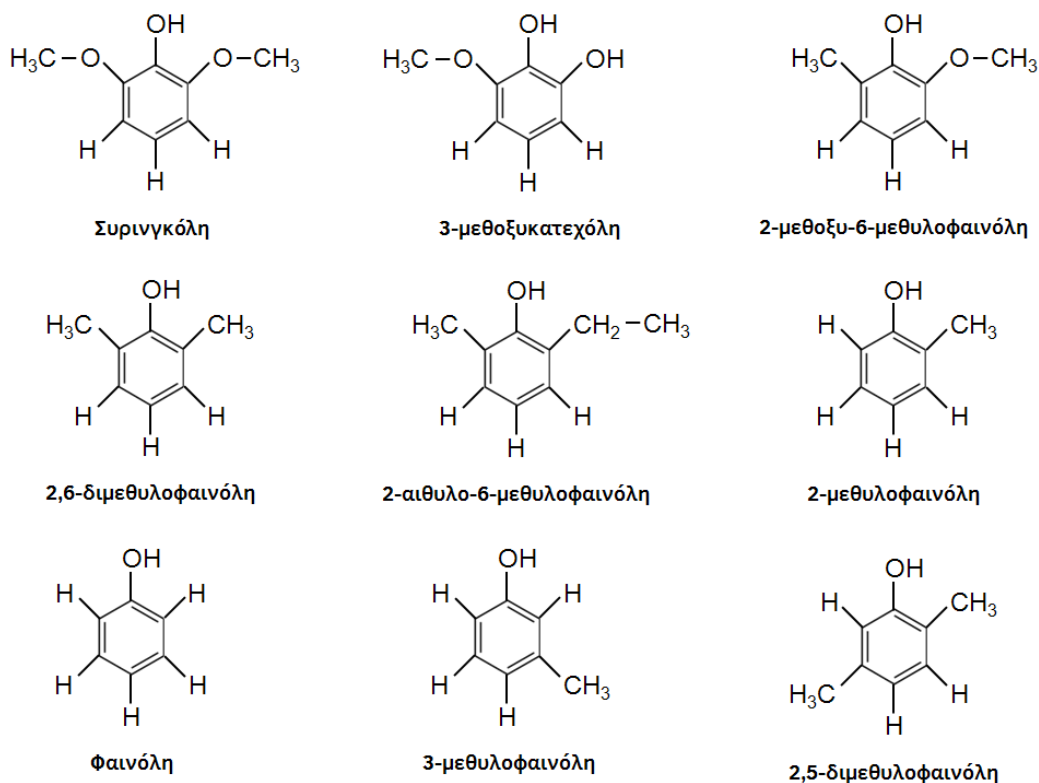
Σχήμα 5.23. Σχηματισμός 3-μεθοξυκατεχόλης από τη θερμική διάσπαση της συρινγκόλης μέσω ομόλυσης του δεσμού O-CH₃.



Σχήμα 5.24. Σχηματισμός βανιλίνης από τη θερμική διάσπαση της συρινγκόλης μέσω του μηχανισμού αντιδράσεων αναδιάταξης μέσω ριζών.

Τα κύρια προϊόντα από τη καταλυτική μετατροπή της συρινγκόλης ήταν το CO, το μεθάνιο, το αιθυλένιο και το προπυλένιο στην αέρια φάση, ενώ στο υγρό προϊόν ανιχνεύθηκαν κυρίως η 3-μεθοξυκατεχόλη (1,2-benzenediol, 3-methoxy), η 2-μεθοξυ-6-μεθυλοφαινόλη (phenol, 2-methoxy-6-methyl), η 2,6-διμεθυλοφαινόλη (phenol, 2,6-dimethyl), η 2-αιθυλο-6-μεθυλοφαινόλη (phenol, 2-ethyl-6-methyl), η 2-μεθυλοφαινόλη (phenol, 2-methyl), η φαινόλη (phenol), η 3-μεθυλοφαινόλη (phenol, 3-methyl) και η 2,5-διμεθυλοφαινόλη (phenol, 2,5-dimethyl). Οι δομές των παραπάνω προϊόντων, σε σύγκριση με τη δομή της συρινγκόλης παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.25.

Όπως φαίνεται από το Σχήμα 5.25, σχεδόν όλα τα προϊόντα από τη καταλυτική μετατροπή της συρινγκόλης προκύπτουν με αντικατάσταση της μίας ή και των δύο μεθοξυ- ομάδων από κάποια άλλη, όπως και στη περίπτωση της θερμικής διάσπασης. Οι μηχανισμοί μέσω των οποίων μπορούν να γίνουν αυτές οι αντικαταστάσεις είναι παρόμοιοι με τους μηχανισμούς που προτάθηκαν στο Κεφάλαιο 5.3 (βλ. Σχήματα 5.14 και 5.15) για τη καταλυτική μετατροπή της κρεοζόλης, λόγω της ομοιότητας των δύο μορίων, όπως εξηγήθηκε προηγουμένως. Η αντικατάσταση μιας μεθοξυ- ομάδας από ένα υδροξύλιο πραγματοποιήθηκε μέσω του μηχανισμού που παρουσιάστηκε στο Σχήμα 5.14, ενώ η αντικατάσταση μιας μεθοξυ ομάδας από υδρογόνο ή αλκύλια πραγματοποιήθηκε μέσω του μηχανισμού που παρουσιάστηκε στο Σχήμα 5.15.



Σχήμα 5.25. Σύγκριση της δομής της συρινγκόλης με τη δομή των κύριων προϊόντων της καταλυτικής μετατροπής της.

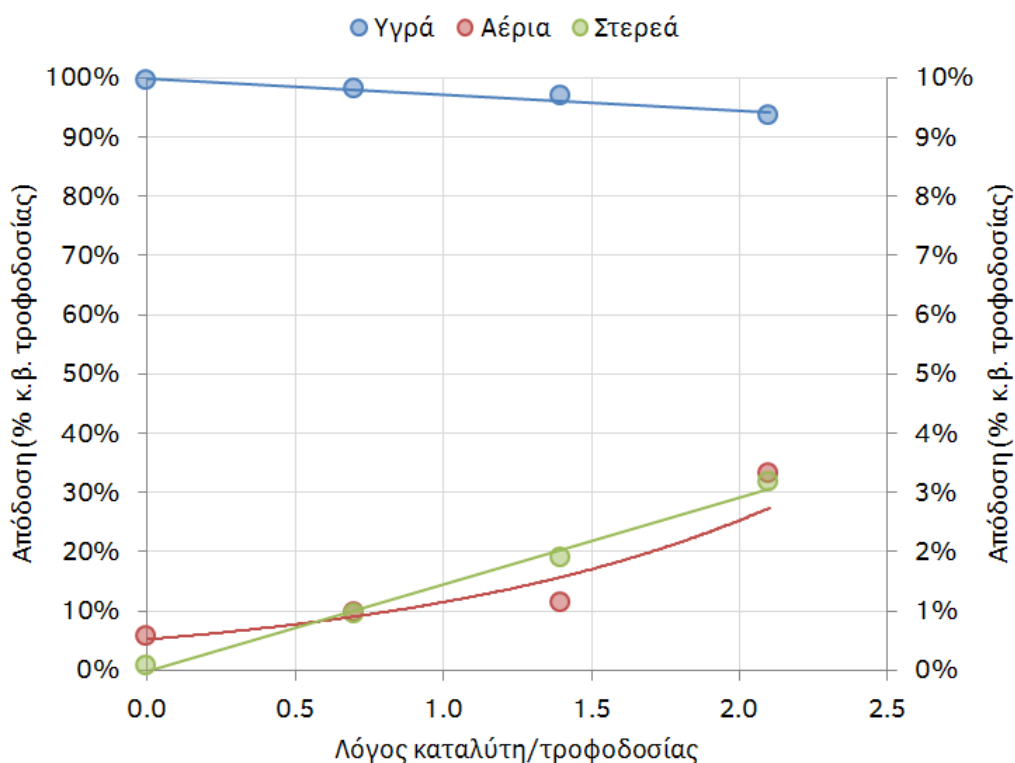
5.5. Μηχανιστική μελέτη πυρόλυσης κατεχόλης

5.5.1. Αποδόσεις και σύσταση προϊόντων πυρόλυσης κατεχόλης

Οι αποδόσεις σε υγρά, αέρια και στερεά προϊόντα από τη θερμική και καταλυτική μετατροπή της κατεχόλης παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.26. Το προϊόν που συλλέχθηκε στην γυάλινη παγίδα (βλ. Κεφάλαιο 2.1.3) από τη θερμική και καταλυτική μετατροπή της κατεχόλης είχε δύο φάσεις σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, μία υγρή και μία στερεή. Η στερεή φάση ήταν το πιθανότερο μη-μετασχηματισμένη κατεχόλη. Έτσι, ο όρος «υγρό» προϊόν σε αυτό το κεφάλαιο αναφέρεται στο συνολικό προϊόν που σχηματίστηκε μέσα στη γυάλινη παγίδα από τη συμπύκνωση των ατμών πυρόλυσης της κατεχόλης, είτε αυτό ήταν σε υγρή φάση είτε σε στερεή. Η ομογενοποίηση του προϊόντος μέσα στη γυάλινη παγίδα με τη προσθήκη μη-πτητικού οργανικού διαλύτη, σύμφωνα με τη μεθοδολογία που περιγράφηκε στο Κεφάλαιο 2.1.3, δεν ήταν δυνατή. Κατά συνέπεια, δεν ήταν δυνατό να πραγματοποιηθούν μετρήσεις για τον προσδιορισμό του παραγόμενου νερού και της απόδοσης σε οργανικό προϊόν.

Παρατηρείται από το Σχήμα 5.26 ότι η μετατροπή της κατεχόλης ήταν πάντα χαμηλή, είτε πραγματοποιούνταν θερμικά είτε καταλυτικά. Η απόδοση σε αέρια προϊόντα κατά τη

θερμική μετατροπή ήταν πολύ χαμηλή (<1% κ.β.), ενώ και με τη παρουσία καταλύτη, η μέγιστη απόδοση σε αέρια προϊόντα ήταν ~3,3% κ.β. σε λόγο κατ/τροφ = 2,1. Ο σχηματισμός στερεών προϊόντων χωρίς τη παρουσία καταλύτη (εξανθράκωμα) ήταν μηδαμινός, ενώ με τη παρουσία καταλύτη η μέγιστη απόδοση σε στερεά προϊόντα ήταν ~3,1% κ.β. σε λόγο κατ/τροφ = 2,1 (λόγω σχηματισμού κωκ στην επιφάνεια του καταλύτη).

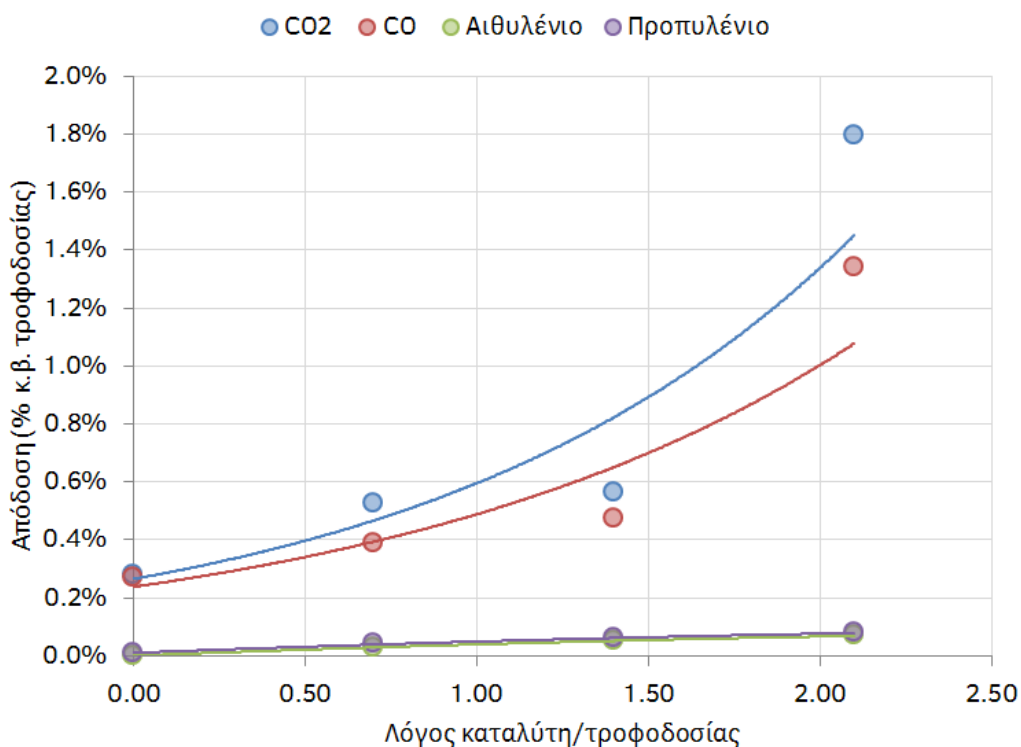


Σχήμα 5.26. Αποδόσεις σε υγρά (αριστερός άξονας Y), αέρια και στερεά (δεξιός άξονας Y) προϊόντα από τη θερμική και καταλυτική μετατροπή κατεχόλης. Θερμοκρασία πυρόλυσης: 500 °C.

Οι αποδόσεις σε αέρια προϊόντα από τη θερμική και καταλυτική μετατροπή της κατεχόλης παρουσιάζονται με μεγαλύτερη λεπτομέρεια στο Σχήμα 5.27. Χωρίς τη παρουσία καταλύτη τα αέρια προϊόντα που σχηματίστηκαν ήταν CO₂ και CO, ενώ με τη παρουσία καταλύτη ZSM-5, οι αποδόσεις σε CO₂ και CO αυξήθηκαν και παράλληλα παρατηρήθηκε περιορισμένος σχηματισμός αιθυλενίου και προπυλενίου.

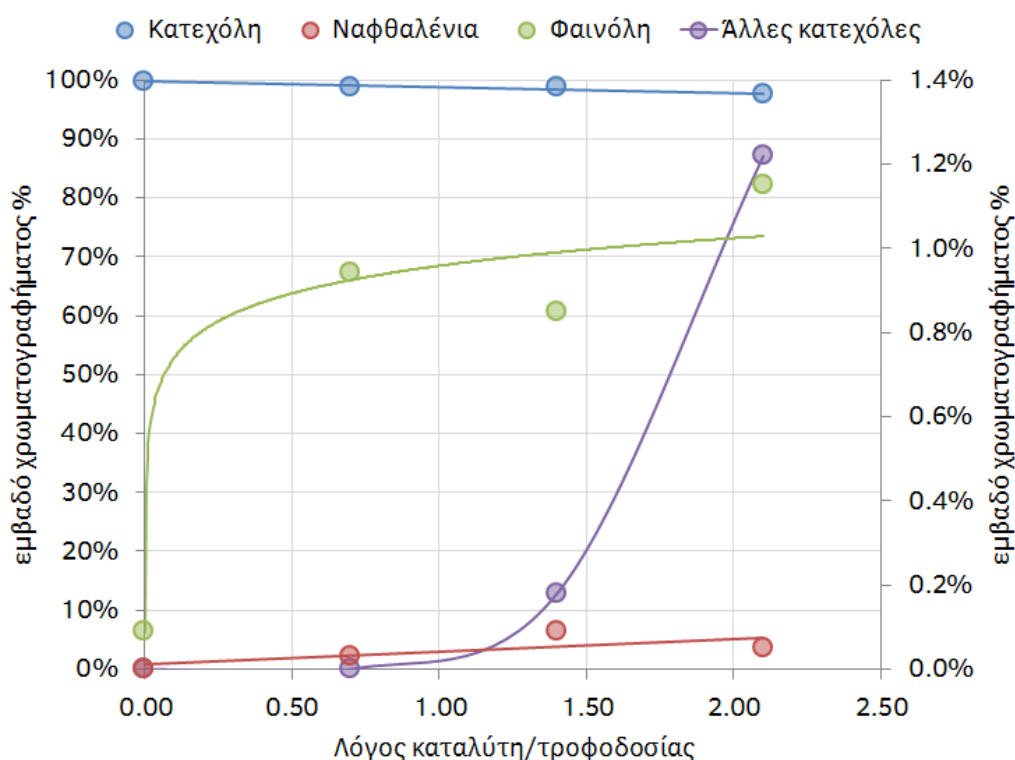
Προκειμένου να προσδιοριστεί ποιοτικά η χημική σύσταση του προϊόντος που συμπυκνώθηκε μέσα στη παγίδα υγρών προϊόντων, χρησιμοποιήθηκε διχλωρομεθάνιο απ'ευθείας μέσα στη παγίδα με το οποίο διαλύθηκαν και συλλέχθηκαν τα υγρά προϊόντα. Το διάλυμα έπειτα συλλέχθηκε και αναλύθηκε σε σύστημα GC-MS. Το διχλωρομεθάνιο δε κατάφερε να διαλύσει όλη τη στερεή φάση των «υγρών» προϊόντων και μεγάλο μέρος αυτής έμεινε αδιάλυτη μέσα στη παγίδα. Επομένως, τα αποτελέσματα της ανάλυσης της

χημικής σύστασης των «υγρών» προϊόντων αναφέρονται σε ένα μέρος μόνο του συνολικού προϊόντος που συλλέχθηκε, ενώ το υπόλοιπο ήταν μη-μετασχηματισμένη κατεχόλη.



Σχήμα 5.27. Αποδόσεις σε επιλεγμένα αέρια προϊόντα από τη από τη θερμική και καταλυτική μετατροπή κατεχόλης. Θερμοκρασία πυρόλυσης: 500 °C.

Όπως φαίνεται από το Σχήμα 5.28, το υγρό προϊόν που αναλύθηκε αποτελούνται σχεδόν εξ' ολοκλήρου από μη-μετασχηματισμένη κατεχόλη, ενώ τα υπόλοιπα προϊόντα που ανιχνεύθηκαν είχαν πάρα πολύ μικρές συγκεντρώσεις, ακόμα και στον μέγιστο λόγο κατ/τροφ που χρησιμοποιήθηκε (κατ/τροφ = 2,1). Ανάμεσα στα υπόλοιπα συστατικά που ανιχνεύθηκαν ήταν η φαινόλη, ορισμένα ναφθαλένια και κάποιες αναδιατεταγμένες κατεχόλες (resorcinol και hydroquinone), τα οποία παρουσιάζονται με μεγαλύτερη λεπτομέρεια στον Πίνακα 5.9.



Σχήμα 5.28. Κύριες ενώσεις που ανιχνεύθηκαν στο υγρό προϊόν από τη θερμική και καταλυτική μετατροπή κατεχόλης, όπως προέκυψαν από τη ποιοτική ανάλυσή του σε σύστημα GC-MS. Θερμοκρασία πυρόλυσης: 500 °C.

Πίνακας 5.9. Ενώσεις που ανιχνεύθηκαν στον υγρό προϊόν από τη θερμική και καταλυτική μετατροπή κατεχόλης, όπως προέκυψαν από τη ποιοτική ανάλυσή του σε σύστημα GC-MS (% εμβαδού χρωματογραφήματος). Θερμοκρασία πυρόλυσης: 500 °C.

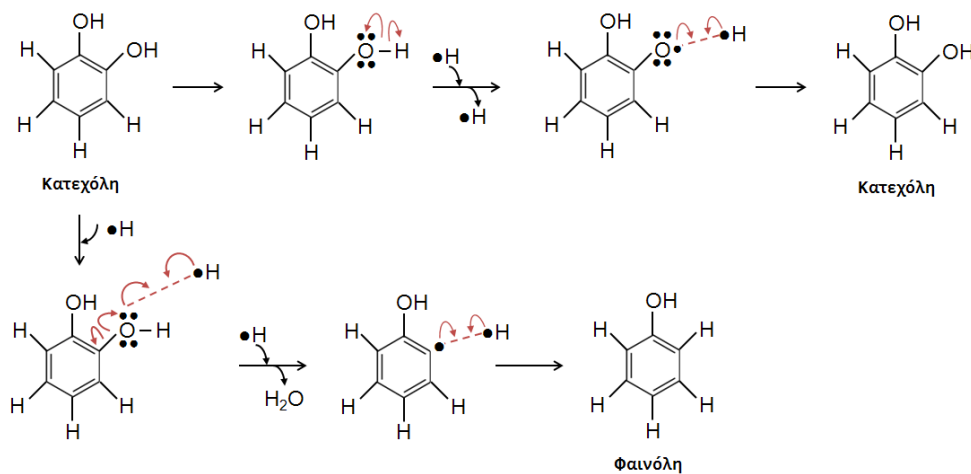
Συστατικό	Λόγος καταλύτη/τροφοδοσίας			
	0	0,7	1,4	2,1
1,2-benzenediol (Κατεχόλη)	99,75	98,88	99,13	97,89
Naphthalene	-	0,02	0,01	-
Naphthalene, 2-methyl-	-	-	0,02	-
Naphthalene, 1-methyl-	-	-	-	0,02
Phenol	0,05	0,97	0,76	0,93
Resorcinol	-	-	0,06	0,47
Hydroquinone	-	-	-	0,61

5.5.2. Προτεινόμενοι μηχανισμοί

Όπως φάνηκε από τα πειραματικά δεδομένα, η μετατροπή της κατεχόλης ήταν εξαιρετικά χαμηλή, τόσο στα πειράματα χωρίς καταλύτη, όσο και στα καταλυτικά. Το μικρό τμήμα του προϊόντος που συμπυκνώθηκε στη γυάλινη παγίδα και ήταν δυνατό να συλλεχθεί αποτελούνται σχεδόν 100% από μη μετασχηματισμένη κατεχόλη. Στη περίπτωση της

θερμικής πυρόλυσης, το μοναδικό άλλο προϊόν που ανιχνεύθηκε ήταν μία πολύ μικρή μόνο κορυφή φαινόλης (βλ. Πίνακα 5.9). Στο Σχήμα 5.29 παρουσιάζεται ο προτεινόμενος μηχανισμός για τη θερμική διάσπαση της κατεχόλης σε φαινόλη. Η αντίδραση ξεκινάει με ομόλυση του δεσμού O-H ενός υδροξυλίου της κατεχόλης και σχηματισμό μιας ρίζας και ενός ατόμου υδρογόνου. Το υδρογόνο μπορεί να αντιδράσει με μία ρίζα που παράγεται από την ομόλυση για να ξανασχηματίσει κατεχόλη, ή μπορεί να αντιδράσει με ένα μόριο κατεχόλης για να σχηματίσει νερό και μια άλλη ρίζα, η οποία με τη σειρά της θα αντιδράσει με ένα άτομο υδρογόνου για να σχηματίσει φαινόλη.

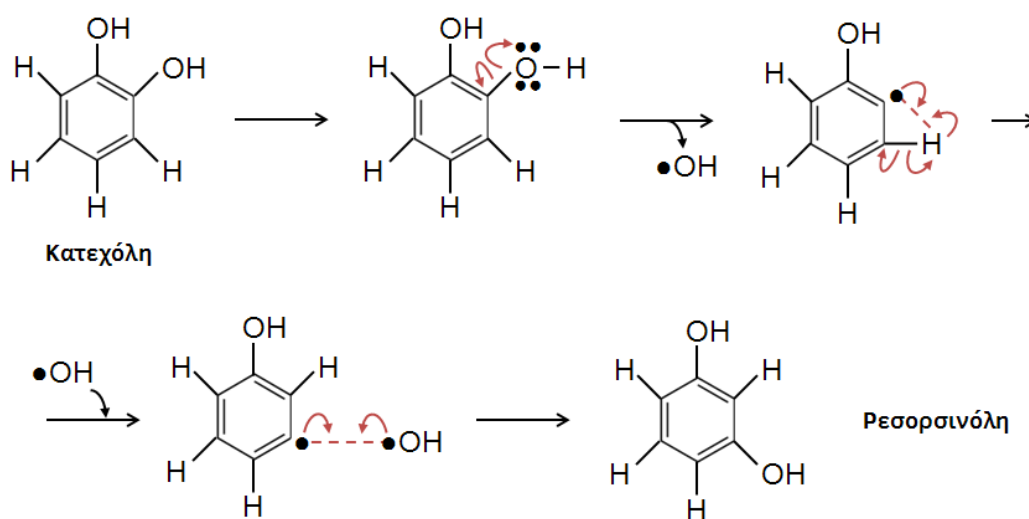
Σύμφωνα με τον παραπάνω μηχανισμό, προβλέπεται ο σχηματισμός νερού κατά την αντίδραση, το οποίο δεν ήταν δυνατόν να προσδιοριστεί για τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν, εξαιτίας του γεγονότος ότι το «υγρό προϊόν» ήταν στη πλειψηφίου στερεό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ωστόσο, μέσα στη γυάλινη παγίδα υπήρχε και προϊόν σε υγρή φάση, το οποίο συλλέχθηκε, αναλύθηκε και βρέθηκε ότι περιείχε νερό σε ένα μικρό ποσοστό (~4% κ.β.), όπως προβλέπεται από τον μηχανισμό. Άλλα προϊόντα που ανιχνεύθηκαν από την θερμική διάσπαση της κατεχόλης ήταν CO και CO₂ στα αέρια, τα οποία δεν είναι ξεκάθαρο πως σχηματίστηκαν, μπορεί όμως να προήλθαν από αντιδράσεις συμπύκνωσης που σχημάτισαν (ελάχιστο) στερεό προϊόν (εξανθράκωμα).



Σχήμα 5.29. Προτεινόμενος μηχανισμός για τη θερμική μετατροπή της κατεχόλης σε φαινόλη.

Με την χρήση καταλύτη η μετατροπή της κατεχόλης αυξήθηκε ελάχιστα. Το εμβαδό της κορυφής της φαινόλης στα χρωματογραφήματα από τη καταλυτική μετατροπή της ήταν λίγο μεγαλύτερο, ενώ ανιχνεύθηκαν επίσης και δύο άλλα προϊόντα, η ρεσορσινόλη (resorcinol) και η υδροκινόνη (hydroquinone). Στο Κεφάλαιο 3 παρατηρήθηκε ότι με τη χρήση όξινων καταλυτών όπως ο ZSM-5, προωθούνται αντιδράσεις που οδηγούν σε σχηματισμό CO, ενώ αντίθετα ο σχηματισμός CO₂ δεν επηρεάζεται σημαντικά σε σχέση με τη θερμική πυρόλυση. Στη περίπτωση της χρήσης καταλύτη ZSM-5 για τη καταλυτική

μετατροπή κατεχόλης, δε παρατηρήθηκε κάτι αντίστοιχο. Αντίθετα, παρατηρήθηκε μικρή μόνο αύξηση στην απόδοση τόσο του CO όσο και του CO₂ (βλ. Σχήμα 5.27). Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι πιθανόν οι όξινες θέσεις του ZSM-5 δε συμμετείχαν καθόλου στην καταλυτική μετατροπή της κατεχόλης, ενώ η μικρή αύξηση που παρατηρήθηκε στη μετατροπή της με την αύξηση του λόγου κατ/τροφ μπορεί να αποδοθεί σε μεγαλύτερης έκτασης αντιδράσεις θερμικής διάσπασης από την επαφή των ατμών της κατεχόλης με τη θερμή επιφάνεια του καταλύτη. Ο μηχανισμός που προτείνεται για τη θερμική μετατροπή της κατεχόλης σε υδροκινόνη ή ρεσορσινόλη είναι παρόμοιος με αυτόν που παρουσιάστηκε στο Σχήμα 5.98. Στο Σχήμα 5.30, παρουσιάζεται ενδεικτικά ο μηχανισμός για τη περίπτωση της μετατροπής της κατεχόλης σε ρεσορσινόλη.



Σχήμα 5.30. Προτεινόμενος μηχανισμός για τη θερμική διάσπαση της κατεχόλης σε ρεσορσινόλη.

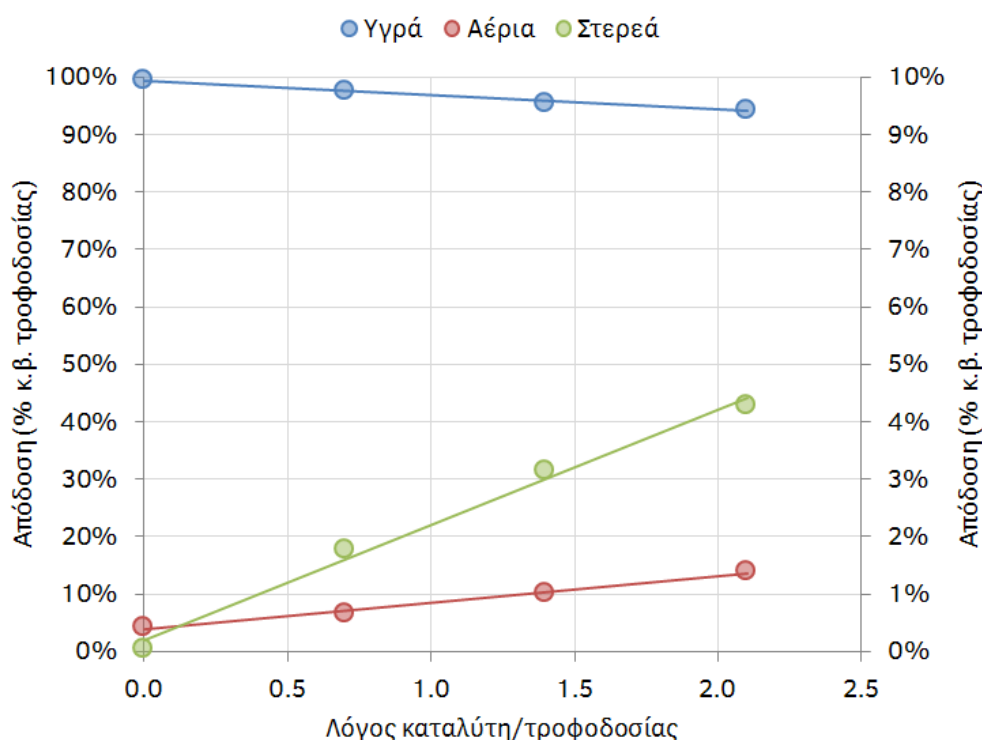
5.6. Μηχανιστική μελέτη πυρόλυσης 4-μέθυλοκατεχόλης

5.6.1. Αποδόσεις και σύσταση προϊόντων πυρόλυσης 4-μεθυλοκατεχόλης

Οι αποδόσεις των υγρών, αέριων και στερεών προϊόντων από τη θερμική και καταλυτική μετατροπή της 4-μεθυλοκατεχόλης παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.31. Η 4-μεθυλοκατεχόλη εμφάνισε παρόμοια συμπεριφορά με τη κατεχόλη και το προϊόν που συμπυκνώθηκε στη γυάλινη παγίδα αποτελούνταν από δύο φάσεις, μία υγρή και μία στερεή. Ως «υγρό» προϊόν σε αυτό το κεφάλαιο αναφέρεται συνολικά το προϊόν που σχηματίστηκε από τη συμπύκνωση των ατμών της πυρόλυσης της 4-μεθυλοκατεχόλης και περιλαμβάνει τόσο την υγρή όσο και τη στερεή φάση. Όπως και στη περίπτωση της κατεχόλης στο προηγούμενο κεφάλαιο, η ομογενοποίηση του προϊόντος μέσα στη γυάλινη παγίδα με τη προσθήκη μη-πτητικού οργανικού διαλύτη, σύμφωνα με τη μεθοδολογία που περιγράφηκε στο Κεφάλαιο 2.1.3, δεν ήταν δυνατή. Κατά συνέπεια, δεν ήταν δυνατό να

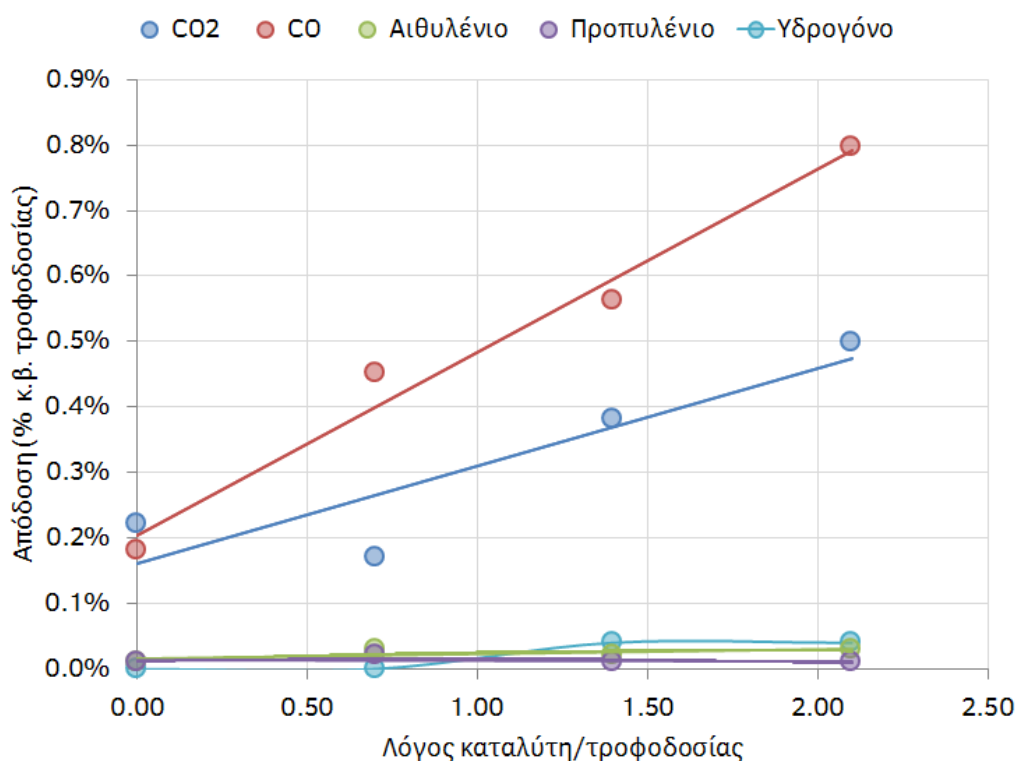
πραγματοποιηθούν μετρήσεις για τον προσδιορισμό του παραγόμενου νερού και της απόδοσης σε οργανικό προϊόν.

Από το Σχήμα 5.31 φαίνεται ότι η θερμική μετατροπή της 4-μεθυλοκατεχόλης ήταν πάρα πολύ χαμηλή, καθώς η απόδοση σε αέρια προϊόντα ήταν μόλις ~0,4% κ.β. και ο σχηματισμός στερεών προϊόντων (εξανθράκωμα) ήταν αμελητέος. Με τη χρήση καταλύτη ZSM-5 στη καταλυτική κλίνη παρατηρήθηκε μικρή αύξηση της μετατροπής της 4-μεθυλοκατεχόλης και σχηματισμός στερεών προϊόντων (κωκ στην επιφάνεια του καταλύτη) μέχρι ~4,3% κ.β. Η μέγιστη απόδοση σε αέρια προϊόντα ήταν ~1,4% κ.β. για λόγο κατ/τροφ = 2,1.



Σχήμα 5.31. Αποδόσεις σε υγρά (αριστερός άξονας Y), αέρια και στερεά (δεξιός άξονας Y) προϊόντα από τη θερμική και καταλυτική μετατροπή 4-μεθυλοκατεχόλης. Θερμοκρασία πυρόλυσης: 500 °C.

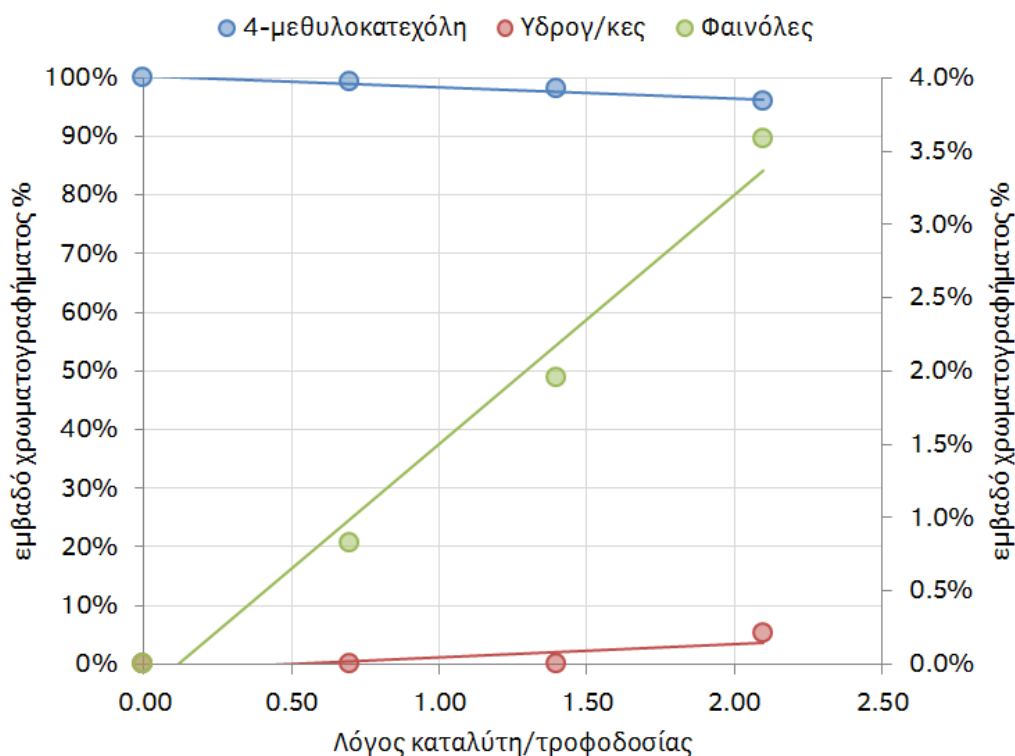
Οι αποδόσεις των αέριων προϊόντων παρουσιάζονται με μεγαλύτερη λεπτομέρεια στο Σχήμα 5.32. Τα αέρια προϊόντα από τη θερμική μετατροπή της 4-μεθυλοκατεχόλης ήταν CO₂ και CO, η απόδοση των οποίων αυξήθηκε με αύξηση του λόγου κατ/τροφ. Σε υψηλούς λόγους κατ/τροφ (>1,4) παρατηρήθηκε σχηματισμός υδρογόνου, αιθυλενίου και προπυλενίου, με πολύ χαμηλές αποδόσεις.



Σχήμα 5.32. Αποδόσεις σε επιλεγμένα αέρια προϊόντα από τη από τη θερμική και καταλυτική μετατροπή 4-μεθυλοκατεχόλης. Θερμοκρασία πυρόλυσης: 500 °C.

Όπως και στη περίπτωση της κατεχόλης στο προηγούμενο κεφάλαιο, προκειμένου να προσδιοριστεί ποιοτικά η χημική σύσταση του προϊόντος που συμπυκνώθηκε μέσα στη γυάλινη παγίδα, χρησιμοποιήθηκε διχλωρομεθάνιο απ'ευθείας μέσα στη παγίδα με το οποίο διαλύθηκαν και συλλέχθηκαν τα υγρά προϊόντα. Το διάλυμα έπειτα συλλέχθηκε και αναλύθηκε σε σύστημα GC-MS. Το διχλωρομεθάνιο δε κατάφερε να διαλύσει όλη τη στερεή φάση των «υγρών» προϊόντων και μεγάλο μέρος αυτής έμεινε αδιάλυτη μέσα στη παγίδα. Επομένως, τα αποτελέσματα της ανάλυσης της χημικής σύστασης των «υγρών» προϊόντων αναφέρονται σε ένα μέρος μόνο του συνολικού προϊόντος που συλλέχθηκε, ενώ το υπόλοιπο ήταν μη-μετασχηματισμένη 4-μεθυλοκατεχόλη.

Τα συστατικά που ανιχνεύθηκαν στο υγρό προϊόν που αναλύθηκε παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.33 και με μεγαλύτερη λεπτομέρεια στον Πίνακα 5.10. Όπως φαίνεται, το υγρό προϊόν αποτελούνταν εξ' ολοκλήρου από μη-μετασχηματισμένη 4-μέθυλοκατεχόλη στη περίπτωση της μετατροπής χωρίς καταλύτη, ενώ στη περίπτωση της καταλυτικής μετατροπής παρατηρήθηκε μικρός σχηματισμός φαινόλων (φαινόλη και 2-μεθυλοφαινόλη και 3-μεθυλοφαινόλη). Στον υψηλότερο λόγο κατ/τροφ που χρησιμοποιήθηκε (κατ/τροφ = 2,1) παρατηρήθηκε επίσης σχηματισμός ορισμένων αρωματικών υδρογονανθράκων (βενζόλιο, τολουόλιο και ναφθαλένιο).



Σχήμα 5.33. Κύριες ενώσεις που ανιχνεύθηκαν στο υγρό προϊόν από τη θερμική και καταλυτική μετατροπή 4-μεθυλοκατεχόλης, όπως προέκυψαν από τη ποιοτική ανάλυσή του σε σύστημα GC-MS. Θερμοκρασία πυρόλυσης: 500 °C.

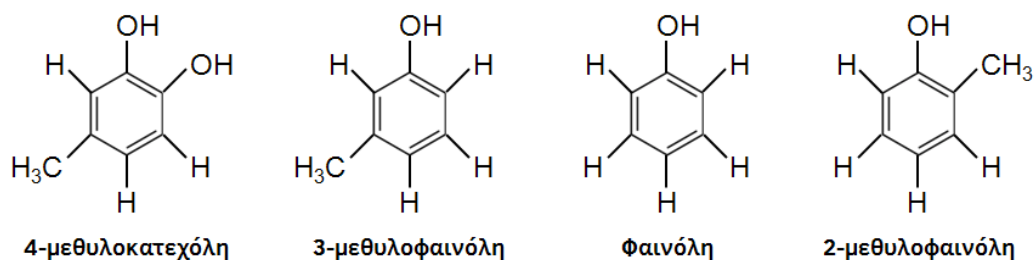
Πίνακας 5.10. Ενώσεις που ανιχνεύθηκαν στον υγρό προϊόν από τη θερμική και καταλυτική μετατροπή 4-μεθυλοκατεχόλης, όπως προέκυψαν από τη ποιοτική ανάλυσή του σε σύστημα GC-MS (% εμβαδού χρωματογραφημάτων). Θερμοκρασία πυρόλυσης: 500 °C.

Συστατικό	Λόγος καταλύτη/τροφοδοσίας			
	0	0,7	1,4	2,1
1,2-benzenediol, 4-methyl (4-μεθυλοκατεχόλη)	100,00	99,18	97,99	95,87
Benzene	-	-	-	0,03
Toluene	-	-	-	0,06
Naphthalene	-	-	-	0,12
Phenol	-	-	0,87	1,50
Phenol, 2-methyl-	-	0,19	0,26	0,53
Phenol, 3-methyl-	-	0,63	0,82	1,55

5.6.2. Προτεινόμενοι μηχανισμοί

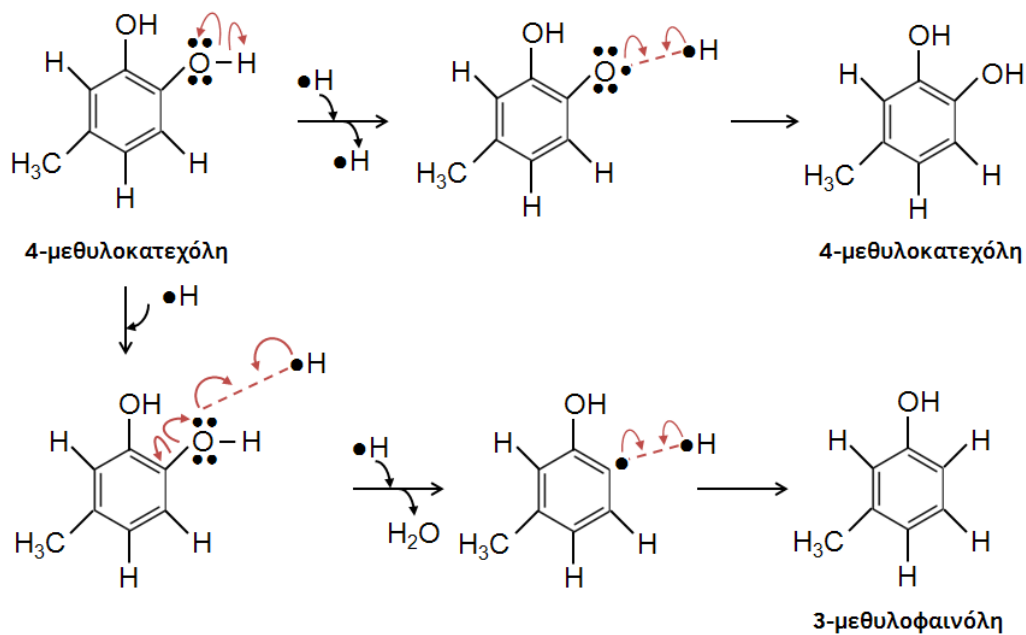
Όπως φάνηκε από τα πειραματικά αποτελέσματα του Κεφαλαίου 5.6.1, η μετατροπή της 4-μεθυλοκατεχόλης χωρίς τη παρουσία καταλύτη ήταν σχεδόν μηδενική, με ελάχιστη μόνο παραγωγή αερίων CO και CO₂. Στο υγρό προϊόν που συλλέχθηκε ανιχνεύθηκε η παρουσία μόνο μη μετασχηματισμένης 4-μεθυλοκατεχόλης και κανενός άλλου προϊόντος.

Με τη χρήση καταλύτη ZSM-5, η μετατροπή αυξήθηκε αλλά παρέμεινε σε πάρα πολύ χαμηλά επίπεδα ακόμη και στη περίπτωση του μέγιστου λόγου κατ/τροφ που χρησιμοποιήθηκε. Ωστόσο, σε αντίθεση με την περίπτωση της κατεχόλης (βλ. Κεφάλαιο 5.5), παρατηρήθηκε αύξηση του σχηματισμού CO σε σχέση με το σχηματισμό CO₂, γεγονός που υποδεικνύει ότι η παρουσία της 4-μεθυλομάδας στη δομή της 4-μεθυλοκατεχόλης συνέβαλε με κάποιο στο μηχανισμό της καταλυτικής μετατροπής της, καθώς όπως προαναφέρθηκε, το CO είναι χαρακτηριστικό προϊόν των καταλυτικών αντιδράσεων σε όξιους καταλύτες όπως ο ZSM-5. Πέρα από τη μη μετασχηματισμένη 4-μεθυλοκατεχόλη, στο υγρό προϊόν των καταλυτικών πειραμάτων ανιχνεύθηκαν μικρές ποσότητες άλλων προϊόντων, τα κυριότερα από τα οποία ήταν η 3-μεθυλοφαινόλη (phenol, 3-methyl), η φαινόλη (phenol) και η 2-μεθυλοφαινόλη (phenol, 2-methyl), όπως φαίνεται από τον Πίνακα 5.10 που παρουσιάστηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο. Η δομή των προϊόντων αυτών, σε σύγκριση με τη δομή της 4-μεθυλοκατεχόλης, παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.34.



Σχήμα 5.34. Σύγκριση της δομής της 4-μεθυλοκατεχόλης με αυτή των κυριότερων προϊόντων που ανιχνεύθηκαν στο υγρό προϊόν από τη καταλυτική μετατροπή της.

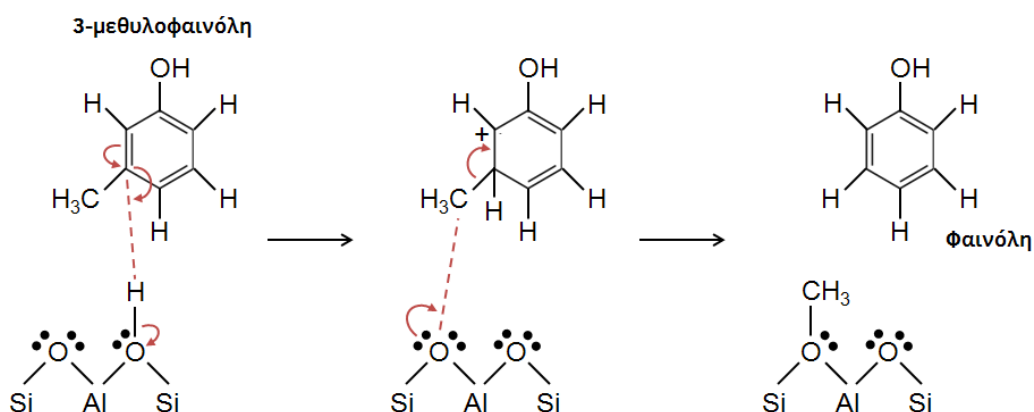
Όπως φαίνεται από το Σχήμα 5.34, η 3-μεθυλοφαινόλη μπορεί να προκύψει με αντικατάσταση ενός υδροξυλίου από ένα υδρογόνο. Ένας πιθανός μηχανισμός που προτείνεται για την αντίδραση είναι παρόμοιος με αυτόν που παρουσιάστηκε στο Σχήμα 5.29 για τη μετατροπή της κατεχόλης σε φαινόλη και παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.35.



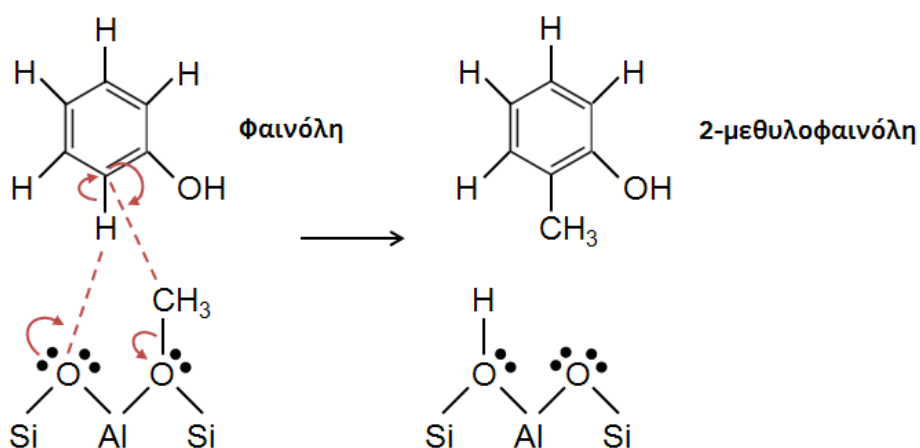
Σχήμα 5.35. Προτεινόμενος μηχανισμός για τη θερμική διάσπαση της 4-μεθυλοκατεχόλης σε 3-μεθυλοφαινόλη.

Όπως και στη περίπτωση της κατεχόλης, σύμφωνα με το προτεινόμενο μηχανισμό σχηματίζεται νερό, το οποίο όπως εξηγήθηκε δεν ήταν δυνατό να προσδιοριστεί ποσοτικά. Ωστόσο, μετρήσεις στο δείγμα που ήταν δυνατό να συλλεχθεί έδειξαν πράγματι τη παρουσία νερού.

Ο σχηματισμός φαινόλης, μπορεί να προκύψει με απομεθυλίωση της 3-μεθυλοφαινόλης. Στο Σχήμα 5.36 παρουσιάζεται ένας προτεινόμενος μηχανισμός για την απομεθυλίωση της 3-μεθυλοφαινόλης σε μια όξινη θέση Brønsted του καταλύτη ZSM-5. Εκτός από τη φαινόλη, σχηματίζεται μεθοξυ-ομάδα στην επιφάνεια του καταλύτη. Αυτή η μεθοξυ-ομάδα μπορεί να αντιδράσει με μία άλλη μεθοξυ-ομάδα για να σχηματίσει αιθυλένιο, σύμφωνα με το μηχανισμό που παρουσιάστηκε προηγουμένως στο Σχήμα 5.15, το οποίο ήταν ένα από τα αέρια προϊόντα της καταλυτικής μετατροπής της 4-μεθυλοκατεχόλης (βλ. Σχήμα 5.32). Εναλλακτικά, η μεθοξυ-ομάδα στην επιφάνεια του καταλύτη μπορεί να αντιδράσει με ένα μόριο φαινόλης για να σχηματίσει μία μεθυλιωμένη φαινόλη, όπως η 2-μεθυλοφαινόλη που ανιχνεύθηκε σαν προϊόν, σύμφωνα με το μηχανισμό που παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.37.



Σχήμα 5.36. Προτεινόμενος μηχανισμός για την απομεθυλίωση της 3-μεθυλοφαινόλης σε μία όξινη θέση Brønsted και το σχηματισμό φαινόλης.



Σχήμα 5.37. Προτεινόμενος μηχανισμός για την μεθυλίωση της φαινόλης και το σχηματισμό 2-μεθυλοφαινόλης.

Η παρουσία του ZSM-5 φαίνεται επίσης να προωθεί αντιδράσεις αποκαρβονυλίωσης σε περιορισμένη έκταση (βλ. Σχήμα 5.32), κάτι που δε παρατηρήθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο (βλ. Κεφάλαιο 5.5) όπου χρησιμοποιήθηκε κατεχόλη ως τροφοδοσία. Από τα συστατικά που ανιχνεύθηκαν στο υγρό προϊόν της 4-μεθυλοκατεχόλης (βλ. Πίνακα 5.10), δε φαίνεται να υπάρχει κάποια ένδειξη για αντιδράσεις διάνοιξης του αρωματικού δακτυλίου. Αυτό, σε συνδυασμό με το γεγονός ότι δε παρατηρήθηκε αυξημένος σχηματισμός CO με τη κατεχόλη, υποδικνύει ότι η μεθυλομάδα της 4-μεθυλοκατεχόλης ήταν αυτή που συμμετείχε στον μηχανισμό αποκαρβονυλίωσης, χωρίς να είναι σαφές με ποιον ακριβώς τρόπο.

5.7. Συμπεράσματα

Στο κεφάλαιο αυτό μελετήθηκε η καταλυτική μετατροπή ορισμένων πρότυπων ενώσεων που αποτελούν χαρακτηριστικά συστατικά των ατμών πυρόλυσης της λιγνοκυτταρινούχας

βιομάζας. Οι πρότυπες ενώσεις που εξετάστηκαν ήταν η κυκλοπεντενόνη (2-cyclopenten-1-one), η οποία αποτελεί χαρακτηριστικό συστατικό των ατμών πυρόλυσης βιομάζας και προέρχεται από τη θερμική διάσπαση της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης, η κρεοζόλη (creosol ή 2-methoxy-4-methylphenol) και η συρινγκόλη (syringol ή 2,6-dimethoxyphenol), οι οποίες είναι ενώσεις που προέρχονται από τη θερμική διάσπαση της λιγνίνης. Μελετήθηκαν επίσης η κατεχόλη (catechol ή 1,2-benzenediol) και η 4-μεθυλοκατεχόλη (4-methylcatechol ή 1,2-benzenediol, 4-methyl), οι οποίες είναι ενώσεις που σχηματίζονται από τις δευτερεύουσες αντιδράσεις διάσπασης των προϊόντων πυρόλυσης της λιγνίνης. Η καταλυτική μετατροπή των πρότυπων ενώσεων μελετήθηκε με εμπορικό καταλύτη ZSM-5 σε τρεις διαφορετικούς λόγους κατ/τροφ (κατ/τροφ = 0,7, 1,4 και 2,1). Πραγματοποιήθηκαν επίσης πειράματα χωρίς καταλύτη (κατ/τροφ = 0) για να ληφθεί υπόψη και η επίδραση της θερμικής διάσπασης των πρότυπων ενώσεων. Τα υγρά και αέρια προϊόντα των πειραμάτων συλλέχθηκαν και αναλύθηκαν για τον προσδιορισμό της χημικής τους σύστασης. Με βάση τα συστατικά που ανιχνεύθηκαν, προτάθηκαν μηχανισμοί για τη θερμική διάσπαση και καταλυτική μετατροπή των πρότυπων ενώσεων της μελέτης.

Η θερμική διάσπαση της κυκλοπεντενόνης ήταν περιορισμένη, με τη προσθήκη όμως καταλύτη η μετατροπή της αυξήθηκε σημαντικά. Προτάθηκε ότι η θερμική διάσπαση ξεκίνησε με ομόλυση ενός δεσμού C-H της ανθρακικής αλυσίδας, τη δημιουργία ριζών και την διάνοιξη του δακτυλίου για το σχηματισμό CO και 1,3-βουταδιενίου (βλ. Σχήμα 5.6). Η καταλυτική μετατροπή προτάθηκε ότι έλαβε χώρα με την πρωτονίωση της ανθρακικής αλυσίδας από μια όξινη θέση Brønsted, τη διάνοιξη του δακτυλίου και το σχηματισμό CO και αλκενίων, τα οποία αντέδρασαν με τις όξινες θέσεις του καταλύτη και σχημάτισαν διάφορους αρωματικούς υδρογονάνθρακες (βλ. Σχήμα 5.8).

Η θερμική και καταλυτική μετατροπή της κρεοζόλης βρέθηκε ότι είναι πιο δύσκολη. Οι περιορισμένες αντιδράσεις θερμικής διάσπασης πιθανόν έλαβαν χώρα είτε με ομόλυση του δεσμού O-C της μεθόξυ ομάδας της κρεοζόλης για το σχηματισμό ρίζας μεθυλίου και 4-μεθυλοκατεχόλης (βλ. Σχήμα 5.13), είτε με την αντίδραση ενός υδροξυλίου της κρεοζόλης με μία ρίζα και το σχηματισμό 2,4-διμεθυλοφαινόλης, μετά από μία σειρά αντιδράσεων αναδιάταξης (βλ. Σχήμα 5.14), όπως έχει προταθεί από τους Asmadi κ.α. [234]. Οι καταλυτικές αντιδράσεις προτάθηκε ότι έλαβαν χώρα με πρωτονίωση του οξυγόνου της μεθοξυ-ομάδας της κρεοζόλης από μία όξινη θέση Brønsted και σχηματισμό 4-μεθυλοκατεχόλης και αιθυλενίου (βλ. Σχήμα 5.15) ή 2,4-διμεθυλοφαινόλης και 4-μεθυλοφαινόλης μέσω αντιδράσεων αναδιάταξης και αφυδρογόνωσης (βλ. Σχήμα 5.16).

Η μετατροπή της συρινγκόλης βρέθηκε ότι ήταν πιο εύκολη σε σχέση με αυτή της κρεοζόλης, καθώς η συρινγκόλη διέθετε δύο μεθοξυ-ομάδες οι οποίες μπορούσαν να

αντιδράσουν είτε θερμικά, είτε με τις όξινες θέσεις του καταλύτη. Όπως και στη περίπτωση της κρεοζόλης, η θερμική διάσπαση πιθανόν έλαβε χώρα είτε μέσω αντιδράσεων ομόλυσης για το σχηματισμό κατεχολών (βλ. Σχήμα 5.23), είτε με αντιδράσεις αναδιάταξης μέσω ριζών για το σχηματισμό αλκυλιωμένων φαινολών (βλ. Σχήμα 5.24). Αντίστοιχα πάλι με την περίπτωση της κρεοζόλης, η συρινγκόλη πιθανόν αντέδρασε με όξινες θέσεις Brønsted για την αντικατάσταση μιας μεθοξυ-ομάδας από ένα υδροξύλιο για το σχηματισμό κατεχολών (βλ. Σχήμα 5.15), ή για την αντικατάσταση μιας μεθοξυ-ομάδας από ένα υδρογόνο ή ένα μεθύλιο (βλ. Σχήμα 5.16).

Η θερμική διάσπαση της κατεχόλης ήταν σχεδόν μηδενική. Οι πολύ περιορισμένης έκτασης αντιδράσεις θερμικής διάσπασης έλαβαν πιθανώς χώρα αρχικά με ομόλυση του δεσμού O-H του ενός υδροξυλίου της κατεχόλης και την απελευθέρωση ενός ατόμου υδρογόνου, το οποίο πιθανώς αντέδρασε με ένα υδροξύλιο ενός άλλου μορίου κατεχόλης για να σχηματιστεί H₂O και μετέπειτα, φαινόλη (βλ. Σχήμα 5.29). Με τη χρήση καταλύτη αυξήθηκε οριακά η μετατροπή της κατεχόλης, απουσίαζαν όμως από τα προϊόντα χαρακτηριστικές ενώσεις που σχηματίζονται από τον όξινο ZSM-5 (CO, αρωματικοί υδρογονάνθρακες). Για το λόγο αυτό, είναι πιθανό ότι οι όξινες θέσεις του καταλύτη δε συμμετείχαν καθόλου στη μετατροπή της κατεχόλης και η οριακά αυξημένη μετατροπή αποδόθηκε σε μεγαλύτερης έκτασης αντιδράσεις θερμικής διάσπασης, εξαιτίας της επαφής με τη θερμή επιφάνεια του καταλύτη.

Τέλος, η θερμική διάσπαση της 4-μεθυλοκατεχόλης, η οποία είναι σχεδόν όμοια με τη κατεχόλη, ήταν εξίσου δύσκολη. Ωστόσο, η καταλυτική μετατροπή φάνηκε να είναι οριακά μεγαλύτερη σε σχέση με αυτή στη περίπτωση της κατεχόλης. Σε αυτό πιθανώς συνέβαλε η επιπλέον μεθυλομάδα στη δομή της 4-μεθυλοκατεχόλης. Προτάθηκε ότι η περιορισμένη καταλυτική μετατροπή που παρατηρήθηκε έλαβε χώρα με πρωτονίωση της 3-μεθυλοφαινόλης (η οποία σχηματίστηκε με τη θερμική διάσπαση της μεθυλοκατεχόλης, βλ. Σχήμα 5.35), απόσπαση της μεθυλομάδας και σχηματισμό φαινόλης (βλ. Σχήμα 5.36). Η μεθυλομάδα ροφήθηκε στην επιφάνεια του καταλύτη και ήταν διαθέσιμη για αντίδραση με την φαινόλη για το σχηματισμό αλκυλιωμένων φαινολών (βλ. Σχήμα 5.37).

Κεφάλαιο 6. Απενεργοποίηση καταλύτη κατά τη καταλυτική πυρόλυση βιομάζας

Όπως φάνηκε στα προηγούμενα κεφάλαια, οι επιθυμητές ιδιότητες ενός καταλύτη για τη καταλυτική πυρόλυση βιομάζας έχουν σχέση με την αποτελεσματική απομάκρυνση οξυγόνου από τους ατμούς πυρόλυσης και με τις μικρότερες δυνατές απώλειες σε άνθρακα, έτσι ώστε να μεγιστοποιείται η παραγωγή οργανικού βιοελαίου με χαμηλό περιεχόμενο σε οξυγόνο και η μετατροπή των ανεπιθύμητων οξυγονούχων σε πιο επιθυμητές ενώσεις. Ο ZSM-5 είναι ο καταλύτης που έχει μελετηθεί περισσότερο εντατικά στη βιβλιογραφία για τη καταλυτική πυρόλυση βιομάζας και από την αξιολόγηση διάφορων εμπορικών καταλυτών που πραγματοποιήθηκε στο Κεφάλαιο 3.1 προέκυψε ότι είναι από τους ελκυστικότερους καταλύτες που εξετάστηκαν. Η μοναδική εκλεκτικότητα σχήματος που παρουσιάζει, λόγω της γεωμετρίας των πόρων του, περιορίζει το σχηματισμό καταλυτικού κωκ, ενώ σε συνδυασμό με την οξύτητά του, μεγιστοποιεί τη μετατροπή των οξυγονούχων συστατικών των ατμών πυρόλυσης σε επιθυμητούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες [130].

Σε αυτό το κεφάλαιο, μελετήθηκε η υδροθερμική απενεργοποίηση και η απενεργοποίηση από δηλητηρίαση με μέταλλα ενός εμπορικού καταλύτη ZSM-5. Ο καταλύτης υποβλήθηκε σε διαδοχικούς κύκλους αντίδρασης – αναγέννησης κατά τη καταλυτική πυρόλυση ξύλου οξιάς σε αντιδραστήρα ρευστοστερεάς κλίνης (βλ. περιγραφή πειραματικής διάταξης στο Κεφάλαιο 2.2). Προκειμένου να γίνει διαχωρισμός της επίδρασης της υδροθερμικής απενεργοποίησης και της απενεργοποίησης λόγω δηλητηρίασης από μέταλλα, ο καταλύτης υποβλήθηκε σε προκατεργασία με ατμό στους 788 °C για 12 ώρες ώστε να απομακρυνθούν οι ασταθείς όξινες θέσεις του και να σταθεροποιηθεί υδροθερμικά πριν από τη χρήση στα πειράματα πυρόλυσης. Με τους διαδοχικούς κύκλους αντίδρασης – αναγέννησης, παρασκευάστηκαν δείγματα καταλύτη με διαφορετικό φορτίο βιομάζας, τα οποία συγκεντρώθηκαν και αναλύθηκαν για τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων τους. Πριν το χαρακτηρισμό, τα δείγματα καταλύτη που συλλέχθηκαν κοσκινίστηκαν ώστε να απομακρυνθεί η συσσωρευμένη ελεύθερη τέφρα. Τα δείγματα χρησιμοποιήθηκαν έπειτα ξανά για την καταλυτική πυρόλυση ξύλου οξιάς και οι αποδόσεις και η σύσταση των προϊόντων συγκρίθηκαν με αυτές του φρέσκου καταλύτη και καταλυτών που είχαν υποστεί προκατεργασία μόνο με ατμό (υδροθερμικά απενεργοποιημένα δείγματα). Με τη κοσκίνιση των δειγμάτων που συλλέχθηκαν από τον αντιδραστήρα πυρόλυσης, αποκλείστηκε η επίδραση της ελεύθερης τέφρας στις μετρήσεις των ιδιοτήτων του καταλύτη, στους μηχανισμούς πυρόλυσης και στις ιδιότητες ρευστοαιώρησης του καταλύτη.

6.1. Χαρακτηρισμός υλικών

6.1.1. Ιδιότητες τροφοδοσίας

Η βιομάζα που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα πυρόλυσης αυτού του κεφαλαίου ήταν πριονίδι ξύλου οξιάς, το οποίο έχει περιγραφεί στο Κεφάλαιο 2.6. Η τροφοδοσία στα πειράματα αυτού του κεφαλαίου χρησιμοποιήθηκε ως είχε, χωρίς ξήρανση. Καθώς το περιεχόμενο της τροφοδοσίας σε υγρασία ήταν γνωστό, έγινε αναγωγή όλων των αποτελεσμάτων επί ξηρής βάσεως και έτσι παρουσιάζονται σε αυτό το κεφάλαιο.

6.1.2. Ιδιότητες καταλυτικών υλικών

Ο καταλύτης που χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη ήταν ένας εμπορικός καταλύτης με ζεόλιθο ZSM-5 σε αργιλοπυριτικό υπόστρωμα. Οι ιδιότητες του φρέσκου δείγματος παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.1.

Πίνακας 6.1. Ιδιότητες καταλύτη ZSM-5 που χρησιμοποιήθηκε.

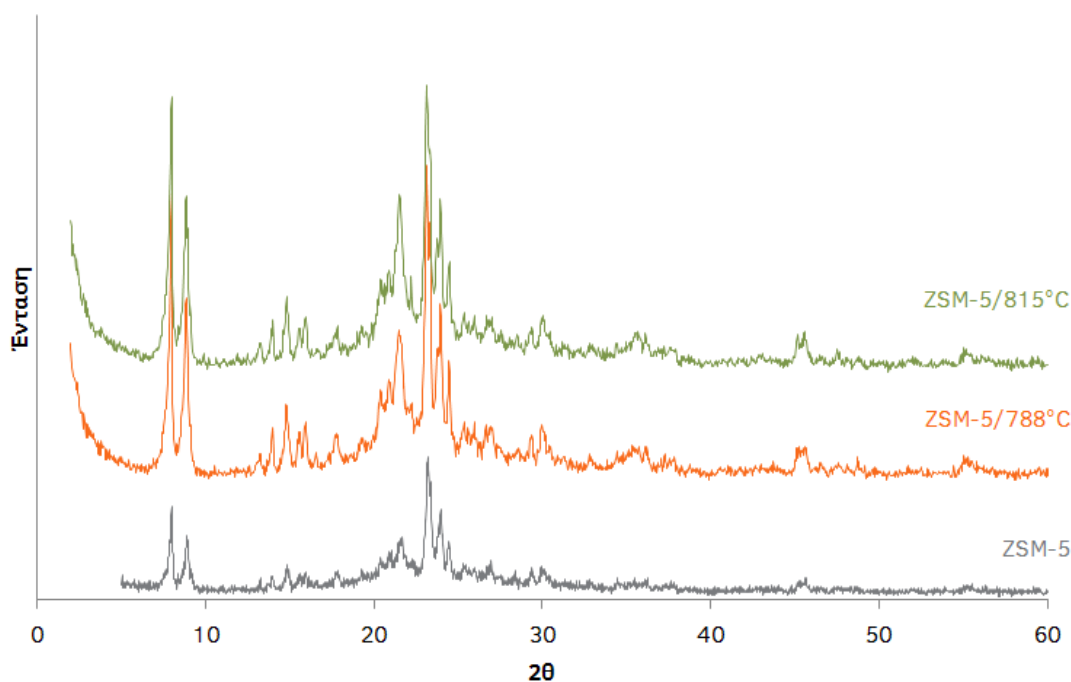
	ZSM-5
Ειδική επιφάνεια (m^2/g)	139,3
Ειδική επιφάνεια ζεόλιθου (m^2/g)	109,6
Ειδική επιφάνεια υποστρώματος (m^2/g)	29,7
Συνολικός όγκος πόρων (m^3/g)	0,166
Όγκος μικροπόρων (m^3/g)	0,043
Μέση διάμετρος πόρων (nm)	4,8
Οξύτητα Brønsted (μmol πυριδίνης/g)	30,13
Οξύτητα Lewis (μmol πυριδίνης/g)	4,26

6.2. Αποτελέσματα και συζήτηση

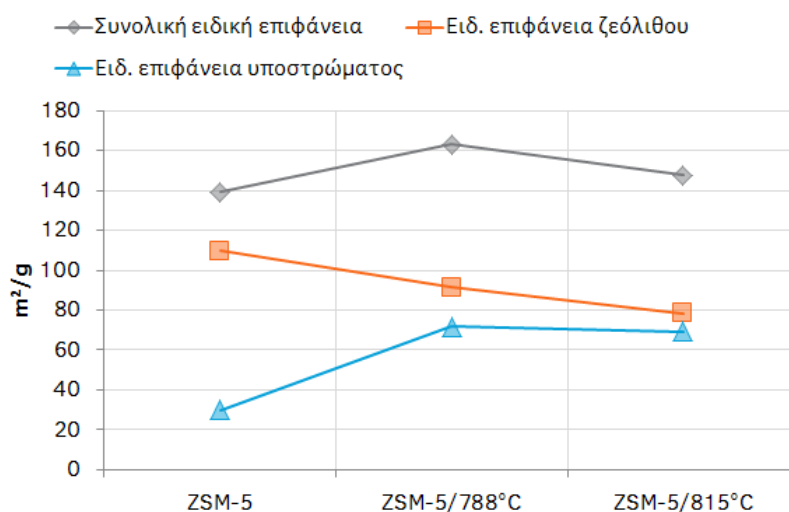
6.2.1. Επίδραση υδροθερμικής απενεργοποίησης στις ιδιότητες του καταλύτη

Προκειμένου να μελετηθεί η υδροθερμική απενεργοποίηση του καταλύτη παρασκευάστηκαν δύο υδροθερμικά απενεργοποιημένα δείγματα, χρησιμοποιώντας ως αρχικό υλικό έναν φρέσκο καταλύτη ZSM-5. Η υδροθερμική απενεργοποίηση πραγματοποιήθηκε σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες και παρήχθησαν δύο διαφορετικά δείγματα απενεργοποιημένου καταλύτη. Στην πρώτη ο φρέσκος καταλύτης ZSM-5 απενεργοποιήθηκε στους 788 °C με ατμό 100% για 12 ώρες ενώ στη δεύτερη περίπτωση η θερμοκρασία αυξήθηκε στους 815 °C και πάλι με 100% ατμό για 12 ώρες.

Στο Σχήμα 6.1 παρουσιάζονται τα φάσματα περιθλάσης ακτίνων X του φρέσκου καταλύτη ZSM-5 και των υδροθερμικά απενεργοποιημένων δειγμάτων. Μετά την κατεργασία του φρέσκου ZSM-5 με ατμό στους 788 °C παρατηρήθηκε αύξηση της έντασης των κορυφών του φάσματος. Το φάσμα του δείγματος ZSM-5/815°C ήταν όμοιο με αυτό του δείγματος ZSM-5/788°C, γεγονός που δείχνει ότι ακόμα και στη μεγαλύτερη θερμοκρασία υδροθερμικής απενεργοποίησης, ο καταλύτης διατήρησε τη κρυσταλλικότητά του.



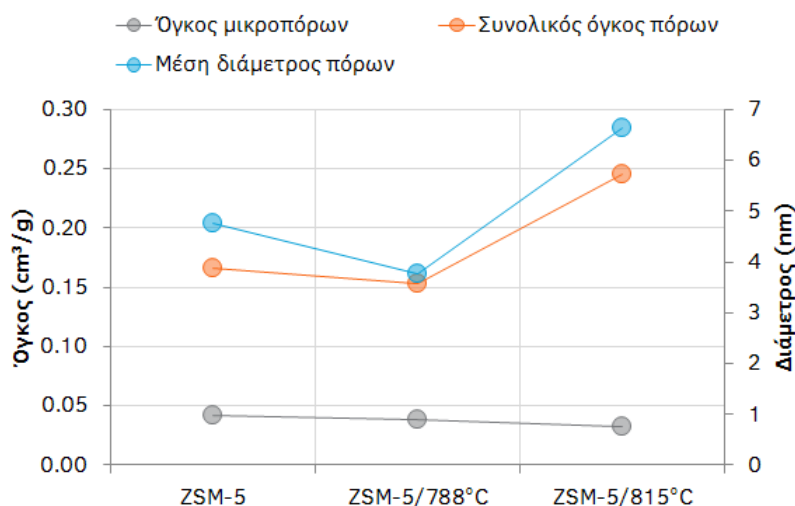
Σχήμα 6.1. Φάσματα περιθλάσης ακτίνων X φρέσκου και υδροθερμικά απενεργοποιημένων δειγμάτων καταλύτη ZSM-5.



Σχήμα 6.2. Επίδραση της υδροθερμικής απενεργοποίησης στις επιφανειακές ιδιότητες του καταλύτη ZSM-5.

Στο Σχήμα 6.2 παρουσιάζεται η επίδραση της υδροθερμικής απενεργοποίησης στις επιφανειακές ιδιότητες του ZSM-5. Με έκθεση σε ατμό στους 788 °C παρατηρήθηκε μικρή αύξηση της συνολικής ειδικής επιφάνειας, η οποία οφειλόταν σε σημαντική αύξηση της ειδικής επιφάνειας του υποστρώματος του καταλύτη, ενώ αντίθετα η ειδική επιφάνεια του ζεολίθου ελαττώθηκε. Έκθεση σε ατμό στους 815 °C οδήγησε σε περαιτέρω μείωση της ειδικής επιφάνειας του ζεολίθου αλλά οριακή μόνο μείωση της ειδικής επιφάνειας του υποστρώματος σε σχέση με το δείγμα ZSM-5/788°C.

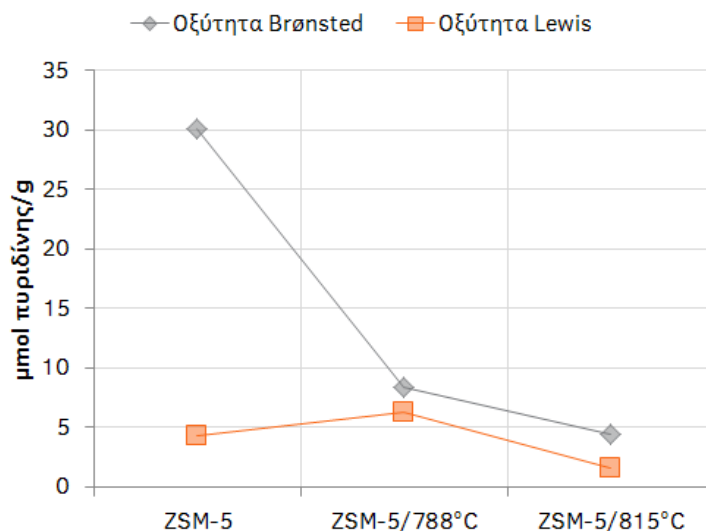
Η επίδραση της απενεργοποίησης στον όγκο και τη μέση διάμετρο των πόρων του καταλύτη παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.3. Μετά την έκθεση σε ατμό στους 788 °C, παρατηρήθηκε μικρή μείωση του συνολικού όγκου των πόρων του φρέσκου ZSM-5 και οριακή μείωση του όγκου των μικροπόρων, πιθανόν λόγω φαινομένων πυροσυσσωμάτωσης (sintering). Παράλληλα, παρατηρήθηκε μείωση της μέσης διαμέτρου των πόρων του καταλύτη. Με έκθεση σε ατμό στους 815 °C παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση του συνολικού όγκου των πόρων του καταλύτη και αύξηση της μέσης διαμέτρου τους. Η αύξηση αυτή οφειλόταν στη διόγκωση των πόρων του αργιλοπυριτικού υποστρώματος από την έκθεσή του σε ατμό υψηλής θερμοκρασίας, όπως έχει παρατηρηθεί στη βιβλιογραφία [238-240]. Αντίθετα, παρατηρήθηκε αισθητή μείωση του όγκου των μικροπόρων, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι η αύξηση του συνολικού όγκου των πόρων του καταλύτη οφειλόταν κυρίως στην αύξηση του όγκου και του μεγέθους των πόρων του υποστρώματος.



Σχήμα 6.3. Επίδραση της υδροθερμικής απενεργοποίησης στον όγκο των πόρων του καταλύτη ZSM-5.

Τέλος, στο Σχήμα 6.4 παρουσιάζεται η επίδραση της υδροθερμικής απενεργοποίησης στις όξινες ιδιότητες του καταλύτη ZSM-5. Με έκθεση του φρέσκου δείγματος ZSM-5 σε ατμό στους 788 °C παρατηρήθηκε πολύ μεγάλη μείωση των όξινων θέσεων Brønsted του

καταλύτη και μικρή αύξηση των όξινων θέσεων Lewis. Με έκθεση του φρέσκου δείγματος ZSM-5 σε ατμό στους 815 °C παρατηρήθηκε περαιτέρω μείωση των όξινων θέσεων Brønsted και μείωση των όξινων θέσεων Lewis.



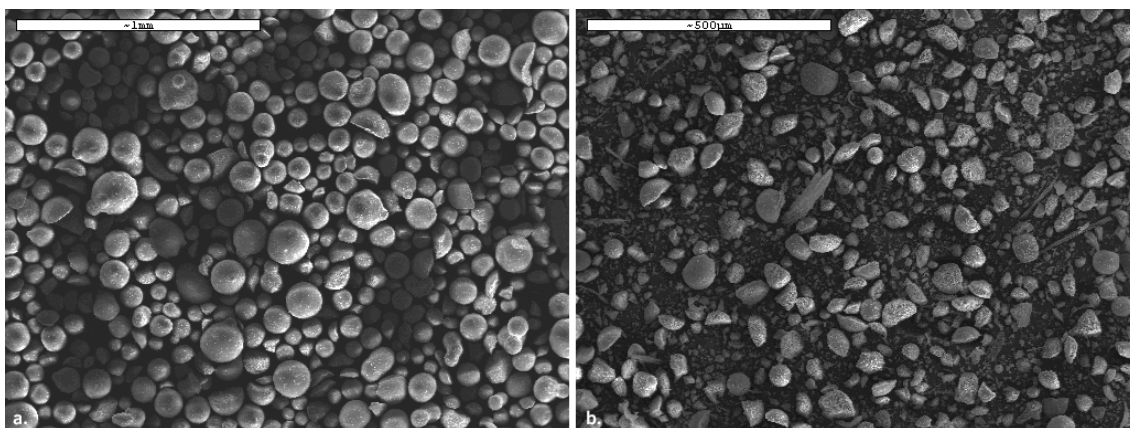
Σχήμα 6.4. Επίδραση της υδροθερμικής απενεργοποίησης στη οξύτητα του καταλύτη ZSM-5.

6.2.2. Συσσώρευση μετάλλων βιομάζας στον καταλύτη

Στο Κεφάλαιο 6.2.1 φάνηκε η επίδραση που έχει η υδροθερμική απενεργοποίηση στις ιδιότητες του καταλύτη. Όπως προαναφέρθηκε, κατά τη καταλυτική πυρόλυση βιομάζας, τα μέταλλα που εμπεριέχονται σε αυτή μπορεί να αεριοποιηθούν και να εισέλθουν στους πόρους του καταλύτη, να εναποτεθούν εκεί και να επηρεάσουν τις ιδιότητές του. Προκειμένου να μελετηθεί η συσσώρευση των μετάλλων της βιομάζας στον καταλύτη, παρασκευάστηκαν τρία δείγματα καταλύτη (ZSM-5/788°C/450g, ZSM-5/788°C/900g, ZSM-5/788°C/1500g) πραγματοποιώντας καταλυτική πυρόλυση ξύλου οξιάς με διαδοχικούς κύκλους αντίδρασης-αναγέννησης. Προκειμένου να διαχωριστεί η επίδραση της υδροθερμικής απενεργοποίησης από αυτή της δηλητηρίασης με μέταλλα, χρησιμοποιήθηκε ως αρχικό υλικό για την παρασκευή των τριών δειγμάτων καταλύτη ένας υδροθερμικά απενεργοποιημένος ZSM-5 καταλύτης. Η υδροθερμική απενεργοποίηση έγινε με κατεργασία με ατμό ενός φρέσκου δείγματος ZSM-5 στους 788 °C για 12 ώρες (ZSM-5/788°C). Κάθε δείγμα καταλύτη που παρασκευάστηκε εκτέθηκε σε διαφορετική ποσότητα βιομάζας (φορτίο βιομάζας). Το πρώτο δείγμα καταλύτη συλλέχθηκε μετά από έκθεση σε 450 g βιομάζας (ZSM-5/788°C/450g), το δεύτερο δείγμα μετά από έκθεση σε 900 g (ZSM-5/788°C/900g) και το τρίτο μετά από έκθεση σε 1500 g (ZSM-5/788°C/1500g). Ο

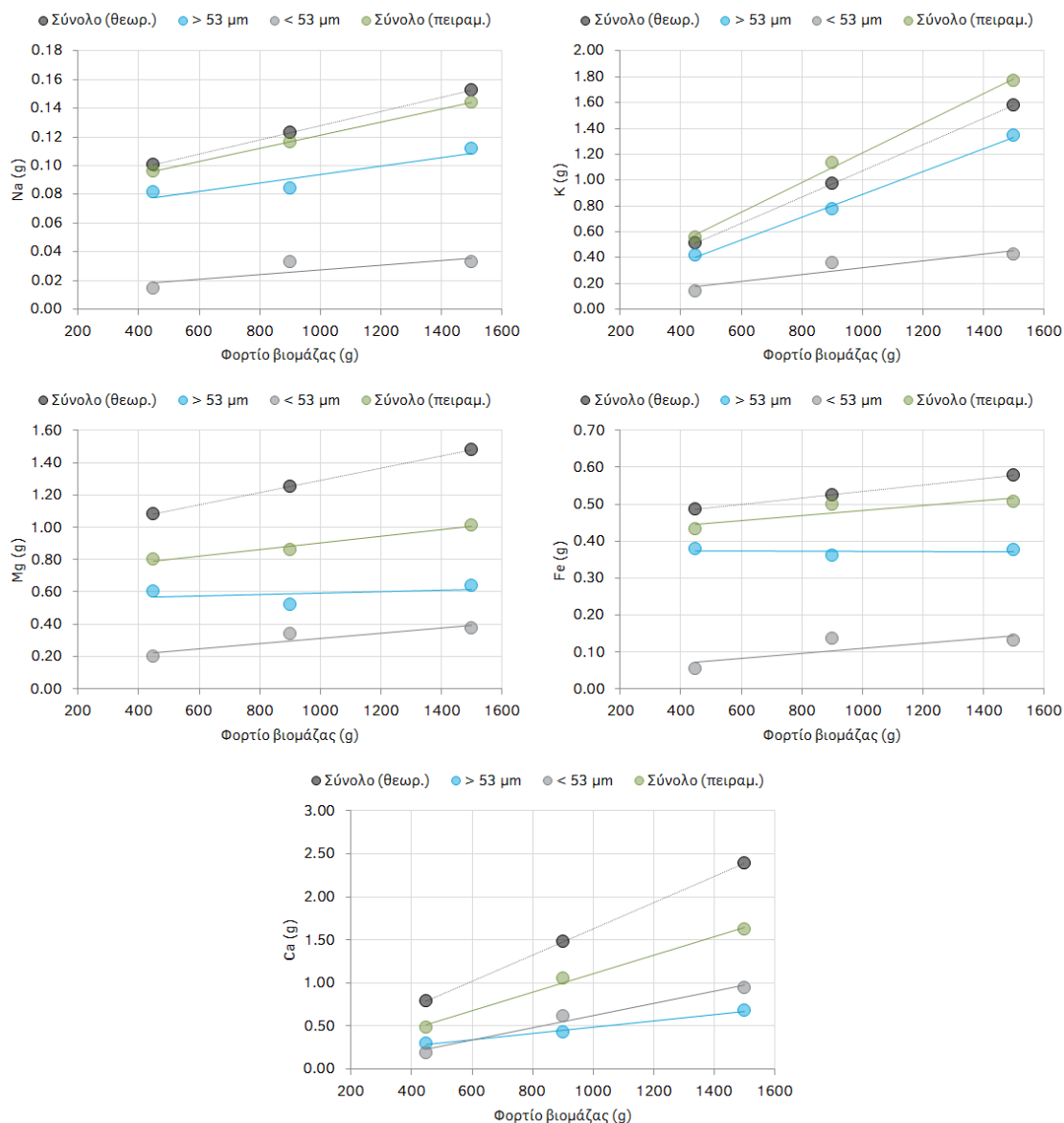
συνολικός λόγος βιομάζας/καταλύτη για κάθε δείγμα ήταν 3, 6 και 10 αντίστοιχα. Κάθε κύκλος αντίδρασης πραγματοποιήθηκε περίπου με 100 g βιομάζας.

Τα δείγματα καταλύτη, μετά τη συλλογή τους από τον αντιδραστήρα, αποτελούνταν από σωματίδια καταλύτη και ελεύθερη τέφρα, δηλαδή τέφρα η οποία δεν είχε προσκολληθεί στα σωματίδια του καταλύτη και συνεπώς δεν αναμενόταν να έχει επίδραση στις ιδιότητές του. Προκειμένου να αποκλειστεί η επίδραση της τέφρας από τις μετρήσεις, τα δείγματα διαχωρίστηκαν με κοσκίνιση σε δύο κλάσματα. Ένα κλάσμα $>53 \mu\text{m}$ το οποίο αποτελούνταν αποκλειστικά από σωματίδια καταλύτη και ένα κλάσμα $<53 \mu\text{m}$ το οποίο αποτελούνταν από σωματίδια καταλύτη και ελεύθερη τέφρα. Στο Σχήμα 6.5 παρουσιάζεται μία εικόνα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης του κλάσματος $>53 \mu\text{m}$ και του κλάσματος $<53 \mu\text{m}$ του δείγματος ZSM-5/788°C/1500g. Από το σχήμα φαίνεται ότι ο διαχωρισμός των δύο κλασμάτων με κοσκίνιση ήταν αποτελεσματικός και το κλάσμα $>53 \mu\text{m}$ αποτελούνταν μόνο από σφαιρικά (ή ημισφαιρικά που δημιουργήθηκαν λόγω τριβής) σωματίδια καταλύτη, ενώ το κλάσμα $<53 \mu\text{m}$ περιείχε τόσο σωματίδια καταλύτη όσο και ελεύθερη τέφρα (επιβεβαιώθηκε κατά την εξέταση στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο με μετρήσεις EDS).



Σχήμα 6.5. Εικόνα μικροσκοπίου ηλεκτρονικής σάρωσης (SEM) του κλάσματος $>53 \mu\text{m}$ (αριστερά) και του κλάσματος $<53 \mu\text{m}$ (δεξιά) του καταλύτη ZSM-5/788°C/1500g.

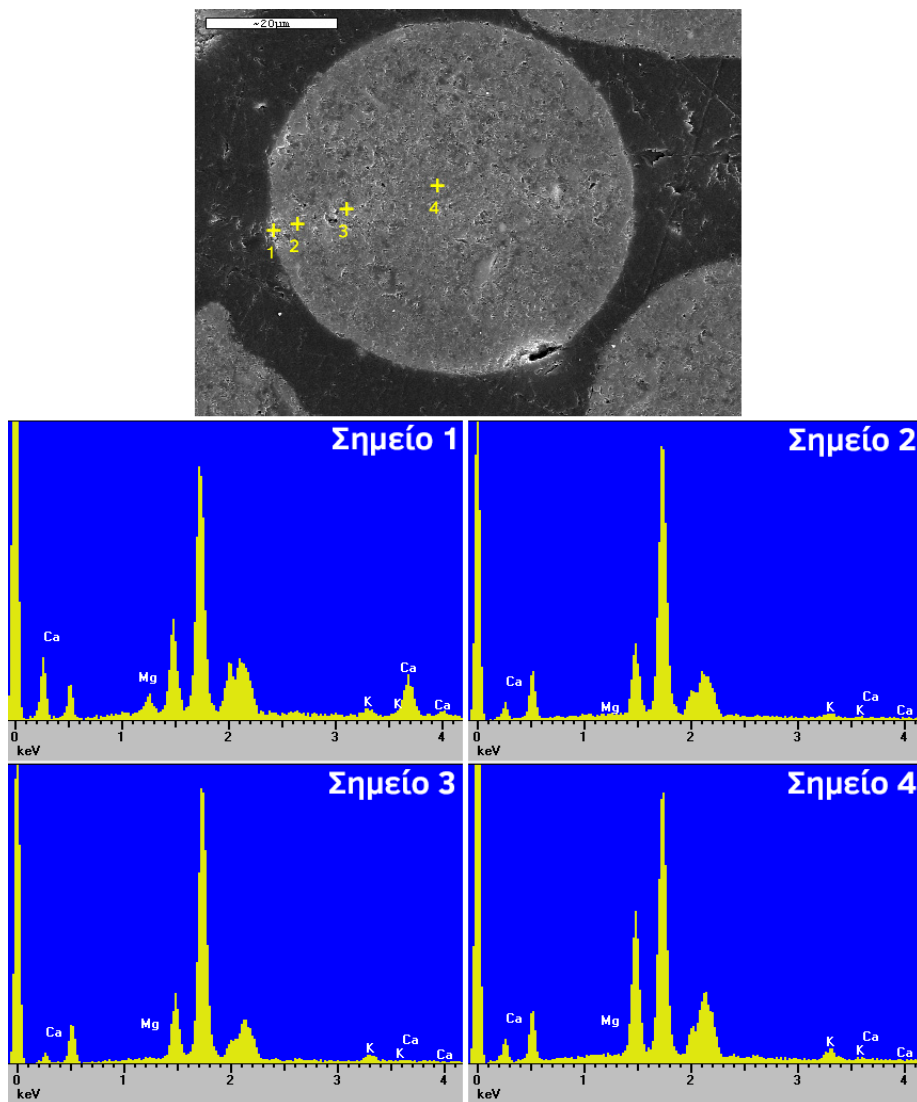
Για να προσδιοριστεί η τύχη των μετάλλων της βιομάζας κατά την καταλυτική πυρόλυση, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ICP-AES και στα δύο κλάσματα των δειγμάτων καταλύτη για τον προσδιορισμό του περιεχομένου σε Na, K, Mg, Fe και Ca στο κάθε κλάσμα. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.6, όπου φαίνεται η ποσότητα των μετάλλων που βρέθηκε στα κλάσματα $>53 \mu\text{m}$ και $<53 \mu\text{m}$, καθώς και το άθροισμα των δύο αυτών τιμών [Σύνολο (πειραμ.)] και η θεωρητική συνολική ποσότητα [Σύνολο (θεωρ.)] που ήταν αναμενόμενο να βρεθεί, βάσει της ποσότητας βιομάζας στην οποία είχε εκτεθεί κάθε δείγμα και του περιεχομένου της βιομάζας στο κάθε μέταλλο.



Σχήμα 6.6. Συσσώρευση Na, K, Mg, Fe, Ca στον καταλύτη ZSM-5 σε συνάρτηση με το φορτίο βιομάζας.

Από τα δεδομένα του Σχήματος 6.6 φαίνεται ότι ο ρυθμός συσσώρευσης των μετάλλων στον καταλύτη ήταν διαφορετικός για κάθε μέταλλο. Τα Na, K και Ca εμφάνισαν γραμμικό ρυθμό συσσώρευσης στο κλάσμα >53 μm. Αυτό ήταν αληθές ιδιαίτερα για το K, το οποίο συσσωρεύτηκε πολύ εκλεκτικά πάνω στον καταλύτη, κρίνοντας από την απότομη κλίση της καμπύλης >53 μm σε σύγκριση με τη μικρή κλίση της καμπύλης <53 μm. Επιπλέον, η συνολική ποσότητα K που μετρήθηκε στα κλάσματα >53 μm και <53 μm [Σύνολο (πειραμ.)] ήταν ελαφρώς μεγαλύτερη από την αναμενόμενη [Σύνολο (θεωρ.)]. Αυτό αποδεικνύει την ύπαρξη ενός μικρού σφάλματος στις μετρήσεις, κυριότερα όμως υποδεικνύει ότι το μεγαλύτερο μέρος του K που εμπεριέχονταν στη βιομάζα συσσωρεύτηκε στον καταλύτη κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης και του σταδίου αναγέννησης και δε συσσωρεύτηκε σαν

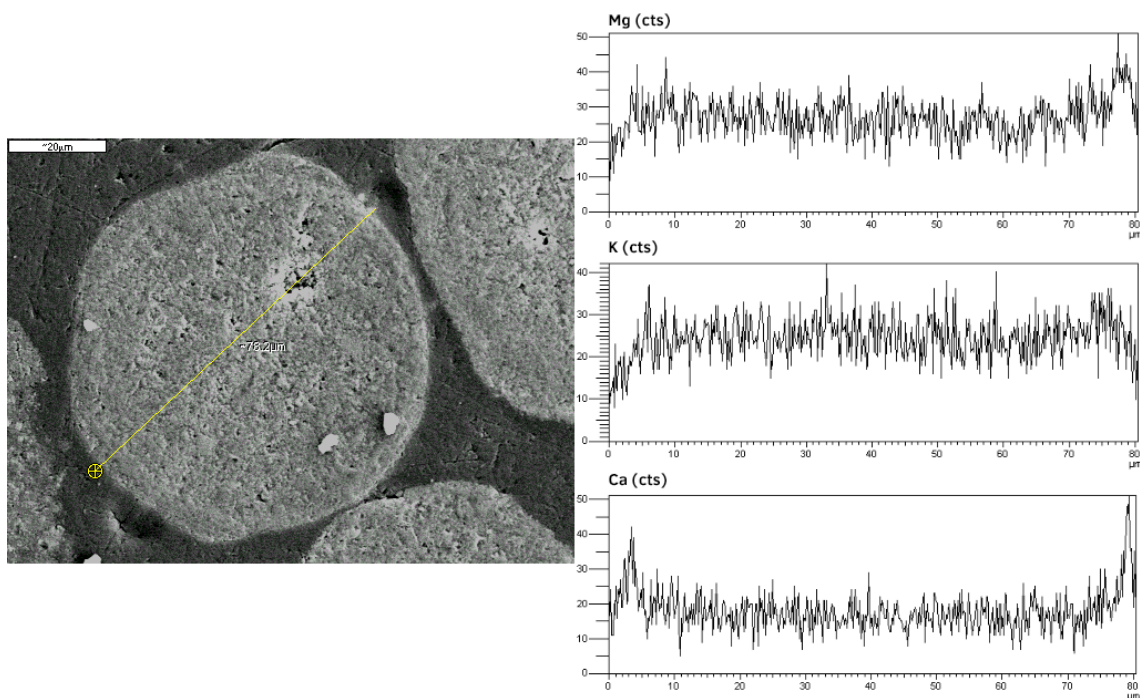
ελεύθερη τέφρα. Το Na φάνηκε να συσσωρεύεται στον καταλύτη (>53 μm) με τον ίδιο ρυθμό που συσσωρεύτηκε στο κλάσμα <53 μm, ενώ το Ca φάνηκε να συσσωρεύεται γρηγορότερα στο κλάσμα <53 μm, πολύ πιθανόν ως ελεύθερη τέφρα. Η συνολική ποσότητα Na που βρέθηκε με τις μετρήσεις ICP-AES ήταν κοντά στην αναμενόμενη, ενώ η συνολική ποσότητα Ca που μετρήθηκε ήταν αρκετά μικρότερη από την αναμενόμενη. Αυτό δείχνει ότι σημαντική ποσότητα Ca της βιομάζας δεν ήταν παρούσα σε κανένα από τα δύο κλάσματα καταλύτη και είτε διέφυγε από τον αντιδραστήρα στην αέρια φάση χωρίς να εναποτεθεί στον καταλύτη, είτε προσκολλήθηκε στα τοιχώματα του αντιδραστήρα και δε συλλέχθηκε μαζί με τον καταλύτη.



Σχήμα 6.7. Φάσματα EDS σημείων κατά μήκος της ακτίνας στην τομή ενός σωματιδίου καταλύτη ZSM-5/788°C/1500g.

Προκειμένου να μελετηθεί περαιτέρω ο τρόπος με τον οποίο συσσωρεύτηκαν τα μέταλλα στα σωματίδια του καταλύτη, ετοιμάστηκαν τομές ορισμένων σωματιδίων από το κλάσμα

>53 μm του δείγματος ZSM-5/788°C/1500g και εξετάστηκαν με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης και EDS. Οι μετρήσεις EDS πραγματοποιήθηκαν κατά μήκος της ακτίνας των σωματιδίων, από την εξωτερική επιφάνεια μέχρι το κέντρο. Στο Σχήμα 6.7 παρουσιάζονται ενδεικτικά ορισμένες σημειακές μετρήσεις EDS κατά μήκος της ακτίνας ενός σωματιδίου ZSM-5/788°C/1500g. Το Mg και το Ca ανιχνεύθηκαν μόνο στην εξωτερική επιφάνεια των σωματιδίων του καταλύτη, ενώ διαδοχικές μετρήσεις προς το κέντρο του σωματιδίου, ακόμα και πολύ κοντά στην επιφάνεια (Σχήμα 6.7, Σημείο 2), δεν έδειξαν τη παρουσία ούτε Mg ούτε Ca. Συμπληρωματικά, στο Σχήμα 6.8 παρουσιάζονται γραμμικές μετρήσεις EDS οι οποίες πραγματοποιήθηκαν στη τομή ενός άλλου σωματιδίου κατά μήκος όλης της διαμέτρου του. Από την ένταση των κορυφών των φασμάτων για τα K, Mg, Ca φαίνεται ότι το K ήταν διασπαρμένο σε όλη την επιφάνεια του σωματιδίου, ενώ το Mg και το Ca ήταν συγκεντρωμένα στην εξωτερική επιφάνεια. Παρόμοια παρατήρηση έχει γίνει στη βιβλιογραφία για το Ca από τους Paasikallio κ.α. [134]. Από την άλλη, το K ανιχνεύθηκε σχεδόν ομοιόμορφα σε όλο το μήκος της ακτίνας της τομής του σωματιδίου του καταλύτη, ακόμα και στο κέντρο. Συμπεραίνεται ότι, τουλάχιστον μέχρι το λόγο βιομάζας/καταλύτη που εξετάστηκε στη παρούσα μελέτη, το Mg και το Ca προσκολλήθηκαν μόνο στην εξωτερική επιφάνεια των σωματιδίων του καταλύτη, ενώ το K είχε τη δυνατότητα να εισέλθει στο δίκτυο πόρων και φάνηκε να συσσωρεύεται ομοιόμορφα σε όλο τον καταλύτη.

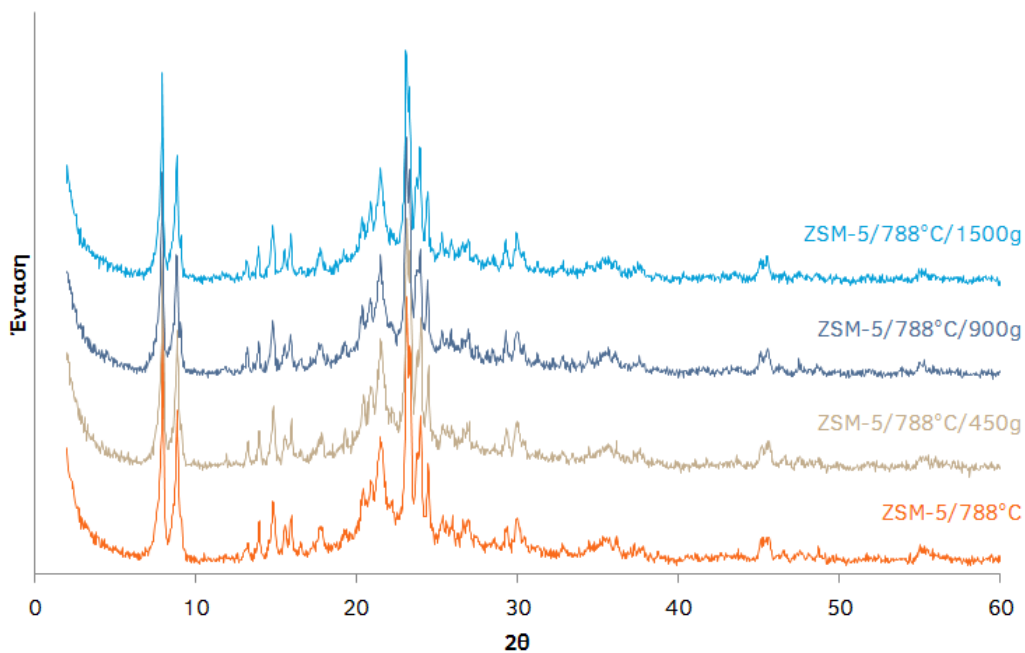


Σχήμα 6.8. Γραμμικές μετρήσεις EDS κατά μήκος της διαμέτρου της τομής ενός σωματιδίου καταλύτη ZSM-5/788°C/1500g.

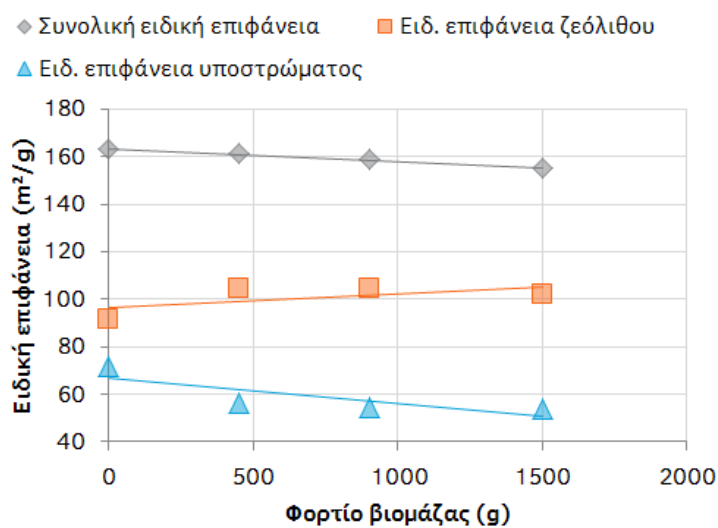
6.2.3. Επίδραση μετάλλων βιομάζας στις ιδιότητες του καταλύτη

Τα φάσματα περίθλασης ακτίνων X των δειγμάτων καταλύτη που εκτέθηκαν σε κύκλους αντίδρασης-αναγέννησης, σε σύγκριση με το φάσμα του αρχικού υλικού ZSM-5/788°C, παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.9. Πέρα από μία οριακή μείωση της έντασης των κορυφών με την αύξηση του φορτίου βιομάζας, τα φάσματα των καταλυτών που εκτέθηκαν σε βιομάζα δεν διέφεραν από το φάσμα του αρχικού ZSM-5/788°C και τα δείγματα διατήρησαν τη κρυσταλλικότητά τους.

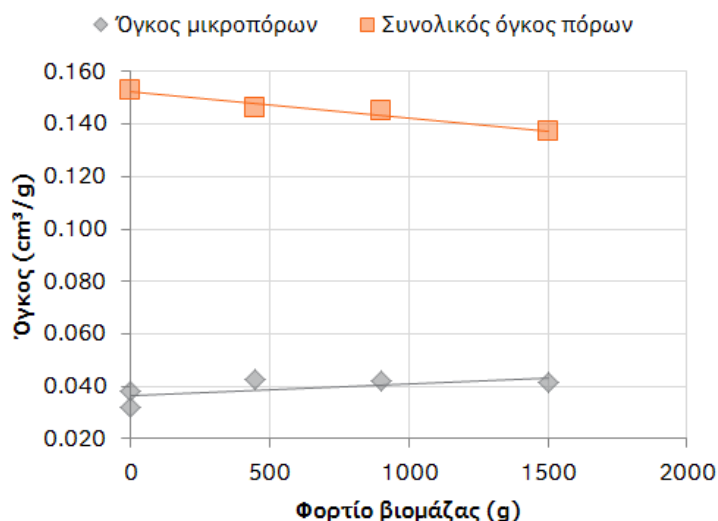
Η επίδραση των μετάλλων της βιομάζας στις επιφανειακές ιδιότητες του καταλύτη ZSM-5 φαίνεται στο Σχήμα 6.10, όπου παρουσιάζονται η συνολική ειδική επιφάνεια, η ειδική επιφάνεια του ζεόλιθου ZSM-5 και η ειδική επιφάνεια του υποστρώματος σε συνάρτηση με το φορτίο βιομάζας. Αύξηση του φορτίου βιομάζας οδήγησε σε μικρή αλλά εμφανή σταδιακή μείωση της συνολικής ειδικής επιφάνειας του καταλύτη. Είναι άξιο προσοχής ότι η μείωση στη συνολική ειδική επιφάνεια ήταν απόρροια της μείωσης της ειδικής επιφάνειας του υποστρώματος, ενώ η ειδική επιφάνεια του ζεόλιθου επηρεάστηκε ελάχιστα μόνο. Η παρατήρηση αυτή ήταν σε συμφωνία με τις αναλύσεις περίθλασης ακτίνων X (Σχήμα 6.9).



Σχήμα 6.9. Φάσματα περίθλασης ακτίνων X αρχικού δείγματος καταλύτη (ZSM-5/788°C) και δειγμάτων καταλύτη εκτεθειμένων σε βιομάζα.



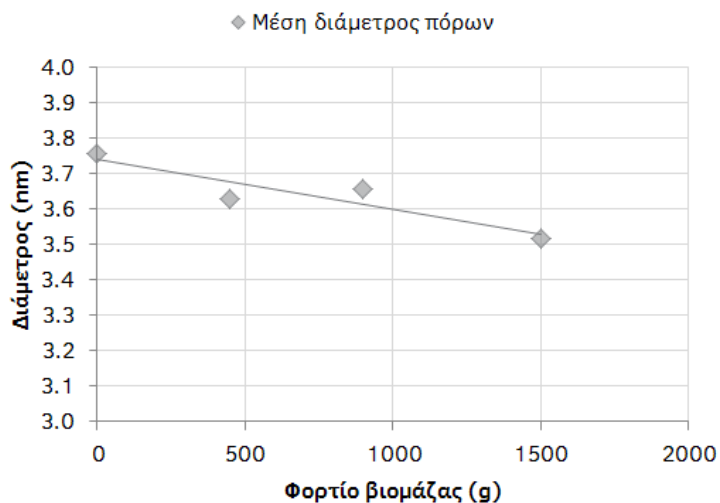
Σχήμα 6.10. Επίδραση της έκθεσης σε βιομάζα στις επιφανειακές ιδιότητες του καταλύτη ZSM-5.



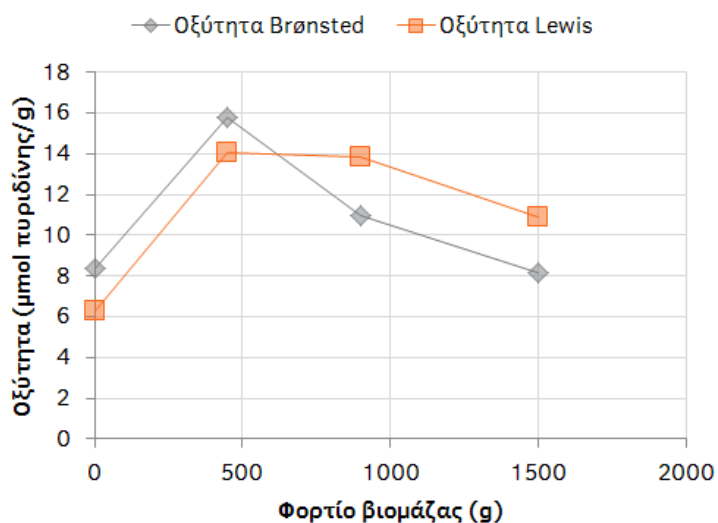
Σχήμα 6.11. Επίδραση της έκθεσης σε βιομάζα στο πορώδες του καταλύτη ZSM-5.

Αντίστοιχα, στα Σχήματα 6.11 και 6.12 παρουσιάζεται η επίδραση των μετάλλων της βιομάζας στα πορώδη χαρακτηριστικά του ZSM-5/788°C. Ο συνολικός όγκος των πόρων βρέθηκε ότι μειώνεται με αύξηση του φορτίου βιομάζας, ενώ ο όγκος των μικροπόρων δεν έδειξε να επηρεάζεται, γεγονός που υποδεικνύει ότι η μείωση του όγκου των πόρων οφειλόταν σε μείωση του όγκου των πόρων του υποστρώματος, παρατήρηση που είναι σε καλή συμφωνία με τα φάσματα περίθλασης ακτίνων Χ (Σχήμα 6.9) και τις επιφανειακές ιδιότητες του Σχήματος 6.10. Η μέση διάμετρος των πόρων επίσης βρέθηκε ότι μειώνεται με αύξηση του φορτίου βιομάζας. Καθώς από τα Σχήματα 6.9, 6.10, 6.11 φαίνεται ότι το υπόστρωμα ήταν αυτό που επηρεάστηκε κυρίως από τα μέταλλα της βιομάζας, είναι λογικό

να υποτεθεί ότι η μείωση της μέσης διαμέτρου των πόρων του καταλύτη ήταν αποτέλεσμα της φραγής μέρους της μεσοπορώδους δομής του υποστρώματος του καταλύτη.



Σχήμα 6.12. Επίδραση της έκθεσης σε βιομάζα στη μέση διάμετρο των πόρων του καταλύτη ZSM-5.



Σχήμα 6.13. Επίδραση της έκθεσης σε βιομάζα στην οξύτητα του καταλύτη ZSM-5.

Τέλος, η επίδραση των μετάλλων της βιομάζας στην οξύτητα του καταλύτη ZSM-5/788°C παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.13. Παρατηρήθηκε αρχικά μία αύξηση της οξύτητας του καταλύτη σε χαμηλό φορτίο βιομάζας (450 g). Με περαιτέρω αύξηση του φορτίου βιομάζας όμως, παρατηρήθηκε σημαντική μείωση των όξινων θέσεων Brønsted του καταλύτη, καθώς και ελαφρώς μικρότερη μείωση των όξινων θέσεων Lewis. Καθώς το δείγμα ZSM-5/788°C ήταν ήδη υδροθερμικά απενεργοποιημένο σε σχετικά έντονες συνθήκες (788°C, 100% ατμός), είναι απίθανο αυτή η μείωση της οξύτητας να ήταν αποτέλεσμα υδροθερμικής καταπόνησης του καταλύτη λόγω των ηπιότερων συνθηκών που επικρατούν

στον αντιδραστήρα, είτε στο στάδιο της πυρόλυσης (500 °C), είτε στο στάδιο της αναγέννησης (650 °C). Επομένως, η μείωση της οξύτητας ήταν ένδειξη ότι τα μέταλλα της βιομάζας επηρεάζουν και τη ζεολιθική φάση του καταλύτη, παρά τη φαινομενικά μικρή επίδραση στην ειδική επιφάνεια του ζεόλιθου (Σχήμα 6.10) και στον όγκο των μικροπόρων (Σχήμα 6.11).

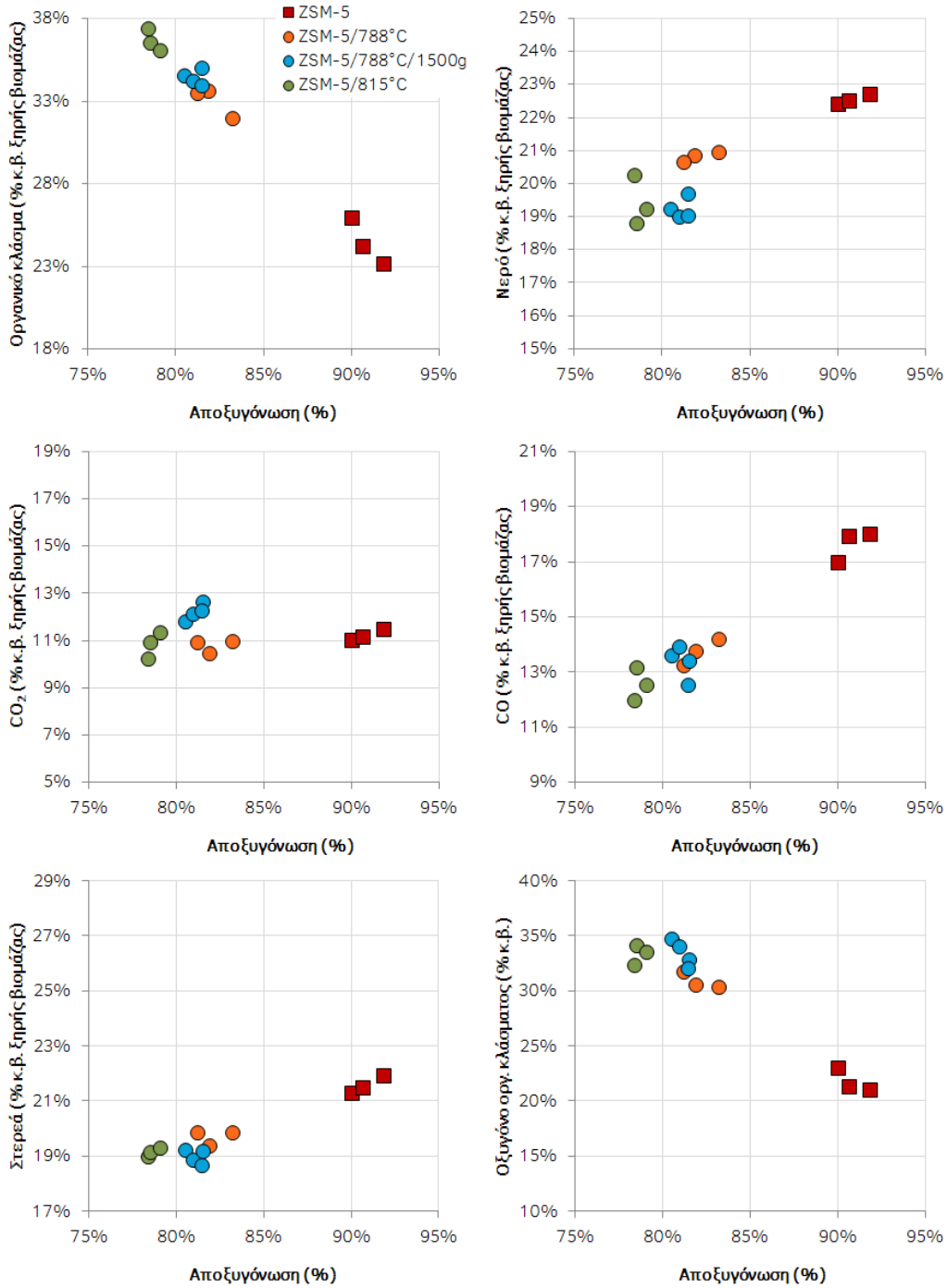
6.2.4. Επίδραση της απενεργοποίησης στη καταλυτική πυρόλυση βιομάζας

Για την εκτίμηση της επίδρασης της υδροθερμικής απενεργοποίησης και της δηλητηρίασης από μέταλλα στην αποτελεσματικότητα του καταλύτη, πραγματοποιήθηκαν πειράματα καταλυτικής πυρόλυσης ξύλου οξιάς στον αντιδραστήρα ρευστοστερεάς κλίνης. Τα καταλυτικά δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα ήταν ένας φρέσκος καταλύτης ZSM-5, δύο υδροθερμικά απενεργοποιημένοι ZSM-5 (ZSM-5/788°C και ZSM-5/815°C) και ένας ZSM-5 που είχε πρώτα απενεργοποιηθεί υδροθερμικά και μετά είχε εκτεθεί σε 1500 g βιομάζα (ZSM-5/788°C/1500g).

Στο Σχήμα 6.14 παρουσιάζονται οι αποδόσεις προϊόντων και το περιεχόμενο οξυγόνου του οργανικού κλάσματος σε συνάρτηση με το επίπεδο αποξυγόνωσης που επιτεύχθηκε με κάθε δείγμα καταλύτη. Η αποξυγόνωση υπολογίζεται σύμφωνα με την Εξίσωση 6.1:

$$\text{Αποξυγόνωση (\%)} = \frac{O_{2,\text{βιομάζας}} - O_{2,\text{οργανικών}}}{O_{2,\text{βιομάζας}}} \times 100\% \quad (6.1)$$

όπου $O_{2, \text{βιομάζας}}$ είναι η μάζα του οξυγόνου που εισέρχεται από την ξηρή βιομάζα (σε γραμμάρια) και $O_{2, \text{οργανικών}}$ είναι η μάζα του οξυγόνου που εμπεριέχεται στο οργανικό κλάσμα του βιοελαίου (σε γραμμάρια). Επομένως, η αποξυγόνωση είναι ένας δείκτης της ενεργότητας του καταλύτη και της ικανότητάς του να απομακρύνει οξυγόνο από τους ατμούς πυρόλυσης.



Σχήμα 6.14. Αποδόσεις σε προϊόντα και περιεχόμενο του οργανικού κλάσματος σε οξυγόνο σε συνάρτηση με το βαθμό αποξυγόνωσης με κάθε καταλύτη που μελετήθηκε. Θερμοκρασία πυρόλυσης: 500 °C, λόγος κατ/τροφ = 1,5.

Από τα δεδομένα του Σχήματος 6.14 μπορεί να παρατηρηθεί ότι ο φρέσκος ZSM-5 ήταν πολύ ενεργός και έδωσε επίπεδα αποξυγόνωσης μεταξύ 90,1 και 91,9%. Η κατεργασία του φρέσκου ZSM-5 με ατμό στους 788 °C προκάλεσε σημαντική υδροθερμική απενεργοποίηση, όπως φαίνεται από την πτώση του επιπέδου αποξυγόνωσης σε 81,3-83,3%. Κατεργασία με ατμό σε υψηλότερη θερμοκρασία (815 °C) οδήγησε σε περαιτέρω

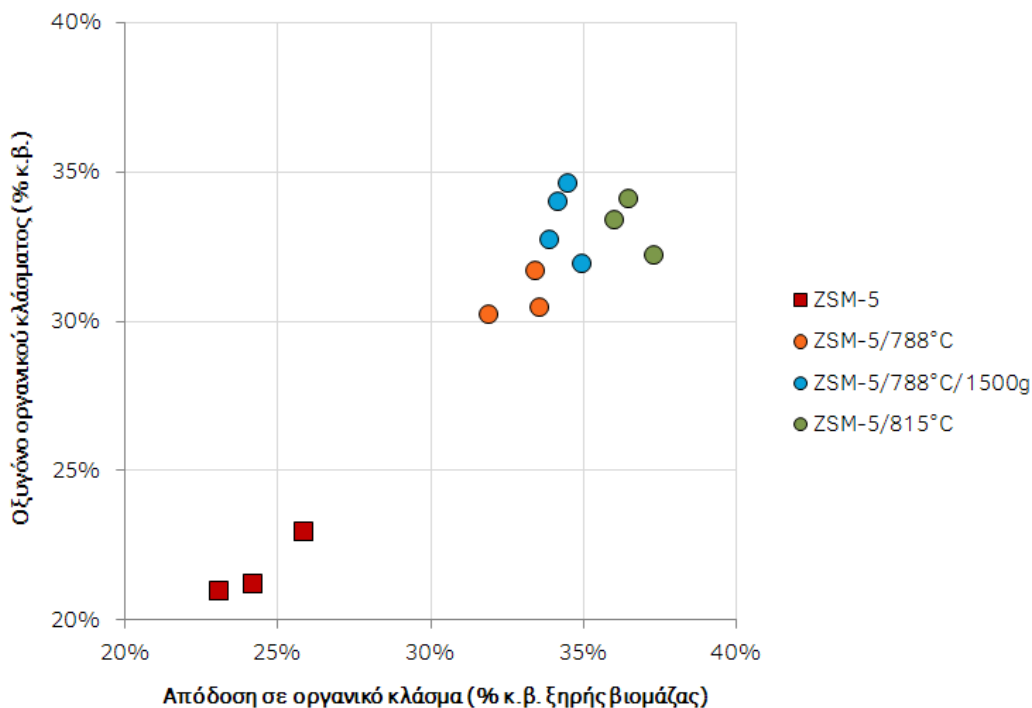
υδροθερμική απενεργοποίηση και μείωση της αποξυγόνωσης σε επίπεδα μεταξύ 78,5-79,2%. Τα μειωμένα επίπεδα αποξυγόνωσης συνοδεύτηκαν από μειωμένες αποδόσεις σε νερό, CO και στερεά προϊόντα και αυξημένη απόδοση σε οργανικό κλάσμα με μεγαλύτερο περιεχόμενο σε οξυγόνο. Τα στερεά προϊόντα αποτελούνταν από το στερεό υπόλειμμα της βιομάζας και το καταλυτικό κωκ στην επιφάνεια του καταλύτη. Καθώς το εξανθράκωμα της βιομάζας αναμένεται να είναι σταθερό και να μην μεταβάλλεται με τα διάφορα δείγματα καταλύτη, η μείωση στα στερεά προϊόντα αποδίδεται σε μείωση του σχηματισμού καταλυτικού κωκ. Οι αποδόσεις σε CO₂ δεν επηρεάστηκαν από την υδροθερμική απενεργοποίηση του καταλύτη. Αυτό ήταν αναμενόμενο, καθώς οι καθαρά όξινοι καταλύτες, όπως ο ZSM-5 που χρησιμοποιήθηκε εδώ, απομακρύνουν οξυγόνο κυρίως με σχηματισμό CO και νερού και επομένως, μεγαλύτερη ενεργότητα δεν συνεπάγεται αύξηση της απόδοσης σε CO₂.

Απενεργοποίηση του καταλύτη από τα μέταλλα της βιομάζας οδήγησε επίσης σε μείωση της ενεργότητας του καταλύτη, όπως φαίνεται από τη σύγκριση του ZSM-5/788°C/1500g με τον αρχικό ZSM-5/788°C. Η μείωση της ενεργότητας ήταν όμως οριακή και πιο μικρή από αυτή που παρατηρήθηκε με τον καταλύτη ZSM-5/815°C. Η αποξυγόνωση που επιτεύχθηκε με τον ZSM-5/788°C/1500g ήταν μεταξύ 80,6-81,5%, ενώ με τους καταλύτες ZSM-5/788°C και ZSM-5/815°C ήταν 81,3-83,3% και 78,5-79,2% αντίστοιχα.

Είναι άξιο προσοχής ότι τα μέταλλα της βιομάζας επηρέασαν όχι μόνο την ενεργότητα του καταλύτη αλλά και τη λειτουργικότητά του. Ενώ οι αποδόσεις σε CO₂, νερό και στερεά προϊόντα παρουσίασαν ξεκάθαρες τάσεις για τα δείγματα ZSM-5, ZSM-5/788°C και ZSM-5/815°C, στην περίπτωση του δείγματος ZSM-5/788°C/1500g παρατηρήθηκε απόκλιση από αυτές τις τάσεις με αυξημένη παραγωγή CO₂ και μειωμένη παραγωγή νερού και στερεών προϊόντων. Ο σχηματισμός CO₂ ευνοείται από βασικούς καταλύτες (βλ. Κεφάλαιο 3), γεγονός που υποδεικνύει ότι τα μέταλλα της βιομάζας, ιδιαίτερα το K που εναποτέθηκε πολύ εκλεκτικά και ομοιόμορφα στα σωματίδια του καταλύτη δημιούργησε βασικές θέσεις και επηρέασε το μηχανισμό απομάκρυνσης του οξυγόνου.

Η αποτελεσματικότητα των καταλυτών στην καταλυτική πυρόλυση είναι πιο εμφανής στο Σχήμα 6.15 όπου παρουσιάζεται το περιεχόμενο οξυγόνο στο οργανικό κλάσμα σε συνάρτηση με την απόδοση του καταλύτη σε οργανικό κλάσμα. Ο φρέσκος ZSM-5 ήταν ο πιο ενεργός καταλύτης και έδωσε τη χαμηλότερη απόδοση σε οργανικό κλάσμα (23,1-25,9% κ.β. ξηρής τροφοδοσίας) με το χαμηλότερο περιεχόμενο σε οξυγόνο (21-22,9% κ.β.). Η υδροθερμική απενεργοποίηση του καταλύτη προκάλεσε μείωση της ενεργότητάς του και γραμμική αύξηση τόσο της απόδοσης σε οργανικό κλάσμα όσο και του περιεχομένου του οργανικού κλάσματος σε οξυγόνο, λόγω της περιορισμένης έκτασης των καταλυτικών

αντιδράσεων. Ο ZSM-5/788°C/1500g παρουσίασε μια μικρή απόκλιση από τη γραμμική αυτή τάση και έδωσε οργανικό κλάσμα με περιεχόμενο οξυγόνο σε επίπεδα παρόμοια με τον ZSM-5/815°C, με χαμηλότερη όμως απόδοση. Αυτό σημαίνει ότι, παρόλο που η ενεργότητα του ZSM-5/788°C/1500g δεν επηρεάστηκε σε τόσο μεγάλο βαθμό όσο αυτή του ZSM-5/815°C, η μεταβολή της λειτουργικότητάς του (δημιουργία βασικών θέσεων από τα μέταλλα της βιομάζας) είχε αρνητική επίπτωση στην αποτελεσματικότητα του καταλύτη.



Σχήμα 6.15. Περιεχόμενο του οργανικού κλάσματος σε οξυγόνο σε συνάρτηση με την απόδοση σε οργανικό κλάσμα για κάθε δείγμα καταλύτη που μελετήθηκε. Θερμοκρασία πυρόλυσης: 500 °C, λόγος κατ/τροφ = 1,5.

Η υδροθερμική απενεργοποίηση των καταλυτών στη διεργασία της καταλυτικής πυρόλυσης μπορεί να περιοριστεί με βελτιστοποίηση των συνθηκών λειτουργίας στο στάδιο της απενεργοποίησης, ώστε να αποφευχθεί η έκθεση του καταλύτη σε υπερβολικά υψηλές θερμοκρασίες και ατμό. Προκειμένου να αποφευχθεί η δηλητηρίαση του καταλύτη από τα μέταλλα της βιομάζας, έχει προταθεί στη βιβλιογραφία η υιοθέτηση αντιδραστήρα πυρόλυσης δύο σταδίων. Στο πρώτο στάδιο πραγματοποιείται η πυρόλυση της βιομάζας θερμικά και οι ατμοί που παράγονται αναβαθμίζονται καταλυτικά στο δεύτερο στάδιο όπου έρχονται σε επαφή με τη κλίνη καταλύτη. Με αυτό το τρόπο, η κλίνη της βιομάζας δεν έρχεται σε επαφή με τη κλίνη του καταλύτη και έτσι τα μέταλλα που εμπεριέχονται στο εξανθράκωμα δεν δηλητηριάζουν τον καταλύτη κατά το στάδιο της αναγέννησης. Ωστόσο, έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία ότι ένα σημαντικό μέρος των αλκαλίων της βιομάζας ατμοποιούνται κατά το στάδιο της πυρόλυσης [139-145]. Επομένως τα αλκάλια μπορούν

και μεταφέρονται μαζί με τους ατμούς πυρόλυσης στο δεύτερο στάδιο του αντιδραστήρα και παρόλο που μπορεί να επιτευχθεί μία επιμήκυνση της ζωής του καταλύτη, η δηλητηρίασή του τελικά δεν μπορεί να αποφευχθεί. Μια διαφορετική προσέγγιση για την επιμήκυνση της ζωής του καταλύτη είναι η απομάκρυνση των μετάλλων από τη βιομάζα, προτού αυτή τροφοδοτηθεί στη διεργασία. Μέχρι και το 100% του K που εμπεριέχεται στη βιομάζα μπορεί να απομακρυνθεί πραγματοποιώντας απλές πλύσεις με νερό [241]. Από τη μελέτη που πραγματοποιήθηκε σε αυτό το κεφάλαιο, φάνηκε ότι η δηλητηρίαση του καταλύτη οφείλεται κυρίως στη συσσώρευση του K και επομένως, η απομάκρυνσή του από τη βιομάζα με πλύσεις μπορεί να βελτιώσει σημαντικά τη ζωή του καταλύτη.

6.3. Συμπεράσματα

Σε αυτό το κεφάλαιο μελετήθηκε η υδροθερμική απενεργοποίηση και η δηλητηρίαση με μέταλλα ενός καταλύτη ZSM-5 κατά την *in situ* καταλυτική πυρόλυση βιομάζας. Η υδροθερμική απενεργοποίηση είχε σαν συνέπεια τη σημαντική μείωση της οξύτητας του καταλύτη και τη μείωση της ειδικής επιφάνειας της ζεολιθικής του φάσης. Η έκθεση του καταλύτη σε μέταλλα βιομάζας δεν έδειξε να επηρεάζει τη κρυσταλλικότητά του και οδήγησε σε μικρή πτώση της ειδικής επιφάνειάς του, η οποία οφειλόταν σε μείωση της ειδικής επιφάνειας του υποστρώματος, ενώ η ειδική επιφάνεια της ζεολιθικής φάσης έμεινε σταθερή. Παρατηρήθηκε παράλληλα μείωση του συνολικού όγκου των πόρων του καταλύτη και μείωση του μεγέθους τους, που πιθανόν οφειλόταν σε αλλαγή των ποροδών ιδιοτήτων του υποστρώματος μόνο, καθώς ο όγκος των μικροπόρων δε παρουσίασε κάποια μεταβολή. Όσον αφορά στις όξινες ιδιότητες του καταλύτη, παρατηρήθηκε μικρή αύξηση των όξινων θέσεων Brønsted και Lewis σε χαμηλά φορτία βιομάζας, ενώ με αύξηση του φορτίου βιομάζας παρατηρήθηκε σταδιακή μείωσή τους. Με εξέταση δειγμάτων καταλύτη που είχαν εκτεθεί σε διαφορετικές ποσότητες βιομάζας, βρέθηκε ότι κάθε μέταλλο από τη βιομάζα συσσωρεύτηκε στον καταλύτη με διαφορετικό ρυθμό. Το K συσσωρεύτηκε πολύ εκλεκτικά πάνω στον καταλύτη, ενώ το Na και το Ca ήταν λιγότερο εκλεκτικά. Η συσσώρευση του Mg και του Fe δε φάνηκε να αυξάνει με αύξηση του φορτίου βιομάζας. Με εξέταση τομών σωματιδίων καταλύτη με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης και EDS βρέθηκε ότι το K εναποτέθηκε ομοιόμορφα σε όλο τον καταλύτη, ενώ το Mg και το Ca εντοπίστηκαν μόνο στην εξωτερική επιφάνεια των σωματιδίων. Με πειράματα καταλυτικής πυρόλυσης βιομάζας βρέθηκε ότι η παρουσία μετάλλων στον καταλύτη τροποποίησε τον μηχανισμό απομάκρυνσης οξυγόνου, πιθανόν με δημιουργία βασικών θέσεων, οι οποίες επηρέασαν αρνητικά την αποτελεσματικότητά του.

Συμπεράσματα

Στην παρούσα διατριβή μελετήθηκε η καταλυτική πυρόλυση για τη μετατροπή της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας και τη παραγωγή εναλλακτικών βιοκαυσίμων και χρήσιμων χημικών προϊόντων.

Αναπτύχθηκε κατάλληλη πειραματική διαδικασία σε μία εργαστηριακή μονάδα καταλυτικής πυρόλυσης βιομάζας με αντιδραστήρα σταθερής κλίνης για την αξιολόγηση μίας σειράς εμπορικών καταλυτών ως προς την ικανότητά τους να απομακρύνουν οξυγόνο από τους ατμούς πυρόλυσης της βιομάζας και ως προς την εκλεκτικότητά τους για τη παραγωγή του επιθυμητού υγρού προϊόντος. Παρατηρήθηκε ότι κάθε καταλύτης είχε διαφορετική επίδραση στην απόδοση και την ποιότητα των προϊόντων της πυρόλυσης, ανάλογα με τον τύπο και τις ιδιότητές του. Οι καταλύτες με όξινες ενεργές θέσεις προώθησαν αντιδράσεις διάσπασης, ολιγομερίωση, κυκλοποίησης και αρωματοποίησης για το σχηματισμό αρωματικών υδρογονανθράκων και απομάκρυναν οξυγόνο με τη μορφή CO και H₂O, ενώ οι καταλύτες με βασικές θέσεις προώθησαν αντιδράσεις κετονοποίησης για το σχηματισμό κετονών και απομάκρυναν οξυγόνο με τη μορφή CO₂ και H₂O. Από τα καταλυτικά υλικά που παρουσίασαν το μεγαλύτερο ενδιαφέρον ήταν ένας όξινος καταλύτης ZSM-5 με μεγάλη ειδική επιφάνεια ο οποίος απομάκρυνε αποτελεσματικά οξυγόνο από τους ατμούς πυρόλυσης της βιομάζας, προώθησε το σχηματισμό αρωματικών υδρογονανθράκων και περιόρισε το σχηματισμό στερεού παραπροϊόντος (καταλυτικού κωκ), χάρη της εκλεκτικότητας σχήματος (shape selectivity) που διαθέτει. Ενδιαφέρον παρουσίασαν επίσης βασικοί καταλύτες MgO οι οποίοι προώθησαν την απομάκρυνση οξυγόνου μέσω του επιθυμητού σχηματισμού CO₂. Με βάση τις παρατηρήσεις από την αξιολόγηση των εμπορικών καταλυτών παρασκευάστηκαν και αξιολογήθηκαν νέα καταλυτικά υλικά, όπως όξινοι μεσοπορώδης ζεόλιθοι (μορντενίτες), όξινοι καταλύτες ZSM-5 εμποτισμένοι με μέταλλα μετάπτωσης (Ni και Co) και βασικοί καταλύτες MgO από φυσικά ορυκτά πετρώματα μαγνησίτη.

Καθώς ένα σημαντικό μέρος των ατμών πυρόλυσης αποτελούνται από μεγάλα μόρια που προέρχονται από τη διάσπαση των βιοπολυμερών της βιομάζας, επιλέχθηκαν δύο εμπορικοί μικροπορώδεις όξινοι ζεόλιθοι (μορντενίτες), οι οποίοι υποβλήθηκαν σε αλκαλική κατεργασία για την εκλεκτική απομάκρυνση πυριτίου από τη δομή τους και τη δημιουργία μεσοπόρων. Ο στόχος ήταν να διευκολυνθεί η προσβασιμότητα των μεγάλων μορίων στις όξινες θέσεις του καταλύτη και η διάχυση/απομάκρυνση των καταλυτικών προϊόντων ώστε να βελτιωθεί η ικανότητά του να μετασχηματίζει τα μεγάλα αυτά μόρια σε ελαφρύτερα αποξυγονωμένα και να περιοριστεί ο σχηματισμός καταλυτικού κωκ από την παγίδευσή τους στους πόρους του. Παρατηρήθηκε ότι η δημιουργία μεσοπορώδους δομής με

παράλληλη διατήρηση μεγάλου μέρους του μικροπορώδους του μορντενίτη οδήγησε σε αύξηση της ειδικής επιφάνειας και της ενεργότητάς του, γεγονός που είχε σαν συνέπεια την ενίσχυση των αντιδράσεων διάσπασης και αποκαρβοξυλίωσης και τον περιορισμό του σχηματισμού κωκ. Τα παραπάνω είχαν ως αποτέλεσμα τη μικρή μείωση της απόδοσης της διεργασίας σε οργανικό βιοέλαιο με τον μεσοπορώδη μορντενίτη, η οποία όμως συνοδεύτηκε από μεγάλη μείωση στο περιεχόμενο οξυγόνο και επομένως, σημαντική βελτίωση της ποιότητας του παραγόμενου βιοελαίου.

Όπως προαναφέρθηκε, από την αξιολόγηση των εμπορικών καταλυτικών υλικών, ο καταλύτης ZSM-5 εμφανίστηκε υποσχόμενος καθώς παρουσίασε εκλεκτικότητα προς σχηματισμό αρωματικών υδρογονανθράκων, περιορισμένο σχηματισμό στερεού παραπροϊόντος και ήταν αποτελεσματικός στην απομάκρυνση οξυγόνου από τους ατμούς πυρόλυσης. Σε μια προσπάθεια να βελτιωθεί ακόμα περισσότερο η καταλυτική συμπεριφορά του, παρασκευάστηκαν καταλύτες ZSM-5 εμποτισμένοι με Ni ή Co με στόχο την αξιοποίηση του υδρογόνου που παράγεται *in situ* στη διεργασία για την προώθηση αντιδράσεων μεταφοράς υδρογόνου, τη βελτίωση της εκλεκτικότητας προς αρωματικούς υδρογονάνθρακες και τον μεγαλύτερο περιορισμό των αντιδράσεων που οδηγούν σε σχηματισμό κωκ. Ο εμποτισμός του ZSM-5 είχε σαν συνέπεια τη μείωση της ειδικής επιφάνειας και του μικροπορώδους και την αύξηση του μεσοπορώδους του. Παράλληλα, μειώθηκαν οι όξινες θέσεις Brønsted αυξήθηκαν σημαντικά οι όξινες θέσεις Lewis. Παρά τη μείωση της ειδικής επιφάνειας, οι εμποτισμένοι καταλύτες ήταν πιο ενεργοί και η ενεργότητα βρέθηκε ότι αυξάνει με την αύξηση του φορτίου του μετάλλου επάνω στον καταλύτη. Οι εμποτισμένοι καταλύτες ήταν πιο εκλεκτικοί στο σχηματισμό αρωματικών υδρογονανθράκων, ωστόσο προκάλεσαν σημαντική μείωση της απόδοσης σε οργανικό κλάσμα, χωρίς αντίστοιχη σημαντική μείωση του περιεχομένου του οργανικού κλάσματος σε οξυγόνο σε σχέση με τον αρχικό ZSM-5.

Από την αξιολόγηση των εμπορικών καταλυτών, παρατηρήθηκε ότι οι βασικοί καταλύτες προώθησαν την απομάκρυνση οξυγόνου από τους ατμούς πυρόλυσης με τη μορφή CO₂, ο σχηματισμός του οποίου είναι ο πιο επιθυμητός μηχανισμός απομάκρυνσης οξυγόνου, καθώς έτσι επιτυγχάνεται εξοικονόμηση άνθρακα σε σχέση με το σχηματισμό CO. Στο τελευταίο μέρος της παρασκευής και αξιολόγησης καταλυτών, παρασκευάστηκε μία σειρά βασικών καταλυτών MgO από φυσικά πετρώματα μαγνησίτη. Σε σύγκριση με τον καταλύτη ZSM-5, οι καταλύτες MgO είχαν χαμηλή ειδική επιφάνεια και αμελητέα οξύτητα, εμφάνισαν όμως παρόμοια ενεργότητα και μετέτρεψαν τα οξυγονούχα συστατικών των ατμών πυρόλυσης σχηματίζοντας λιγότερο H₂O και περισσότερο CO₂ και κωκ. Τα αποτελέσματα της αξιολόγησής τους έδειξαν ότι υπάρχει δυνατότητα να αξιοποιηθούν ως καταλύτες στη καταλυτική πυρόλυση βιομάζας ως εναλλακτική λύση έναντι των συμβατικών όξινων

ζεολίθων (π.χ. ZSM-5). Σε γενικές γραμμές παρατηρήθηκε ότι οι καταλύτες MgO έδωσαν περίπου ίδιες αποδόσεις σε οργανικό βιοέλαιο με τον ZSM-5 και το οργανικό βιοέλαιο ήταν περίπου ίδιας ποιότητας (ίδιο περιεχόμενο σε οξυγόνο). Το μεγαλύτερο όμως πλεονέκτημα των καταλυτών MgO είναι ότι παρασκευάστηκαν με απλή πύρωση ορυκτού μαγνησίτη και άρα έχουν πολύ χαμηλό κόστος. Μάλιστα, τα αποτελέσματα της μελέτης έδειξαν ότι η παρουσία προσμίξεων στους καταλύτες MgO δεν είχε κάποια συστηματική επίδραση στα αποτελέσματα της πυρόλυσης και άρα δεν απαιτείται μαγνησίτης υψηλής καθαρότητας (και συνεπώς, υψηλότερου κόστους) για τη παρασκευή τους. Λαμβάνοντας λοιπόν υπόψη το χαμηλό τους κόστος σε σχέση με τους συνθετικούς καταλύτες της βιομηχανίας (ZSM-5) και τις παρόμοιες αποδόσεις και ποιότητα του επιθυμητού προϊόντος, η αξιοποίησή τους στη καταλυτική πυρόλυση βιομάζας μπορεί να βοηθήσει σημαντικά την οικονομική βιωσιμότητα της διεργασίας.

Εκτός από τη μελέτη υποψήφιων καταλυτικών υλικών για τη διεργασία, μελετήθηκε η θερμική και καταλυτική πυρόλυση της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας μέσα από τη πυρόλυση των τριών βασικών δομικών συστατικών της. Η βιομάζα είναι πολύπλοκη τροφοδοσία και αποτελείται από κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη σε διαφορετικές αναλογίες ανάλογα με τον τύπο και την προέλευσή της. Με την πυρόλυση των δομικών αυτών συστατικών μεμονωμένα, έγινε απλούστευση της τροφοδοσίας και έγινε δυνατό να γίνουν ορισμένες παρατηρήσεις για τους μηχανισμούς θερμικής διάσπασης και καταλυτικής μετατροπής που λαμβάνουν χώρα κατά τη πυρόλυση. Επιπλέον, με τη πυρόλυση μειγμάτων των δομικών αυτών συστατικών επιχειρήθηκε η πρόβλεψη των προϊόντων που μπορεί να προκύψουν από μία τροφοδοσία, όταν είναι γνωστό το περιεχόμενό της σε κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη. Η μελέτη πραγματοποιήθηκε τόσο σε θερμοζυγό, όσο και στην εργαστηριακή μονάδα πυρόλυσης με αντιδραστήρα σταθερής κλίνης. Ο υπολογισμός του στερεού υπολείμματος των μειγμάτων σε θερμοκρασίες άνω των 400 °C πραγματοποιήθηκε με μεγάλη ακρίβεια στα πειράματα πυρόλυσης στο θερμοζυγό, παρατηρήθηκαν όμως αξιοσημείωτες διαφορές ανάμεσα στις υπολογισμένες και τις πειραματικές καμπύλες του ρυθμού απώλειας βάρους, οι οποίες αποδόθηκαν σε περιορισμένους ρυθμούς μεταφοράς θερμότητας και μάζας. Η επίδραση του περιορισμένου ρυθμού μεταφοράς θερμότητας και μάζας έγινε πιο εμφανής στα πειράματα πυρόλυσης στον αντιδραστήρα σταθερής κλίνης, όπου παρατηρήθηκαν πειραματικά περισσότερα στερεά και αέρια προϊόντα και λιγότερη παραγωγή βιοελαίου από αυτή που είχε υπολογιστεί. Η πρόβλεψη επομένως των προϊόντων που παράγονται από μία τροφοδοσία όταν είναι γνωστό το περιεχόμενό της σε κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη δεν είναι τόσο απλή, καθώς επηρεάζεται και από άλλους παράγοντες όπως φαινόμενα μεταφοράς θερμότητας και μάζας και ενδεχομένως, φαινόμενα αλληλεπίδρασης των

δομικών συστατικών μεταξύ τους. Με συνδυασμό των πειραματικών αποτελεσμάτων και δεδομένων από τη βιβλιογραφία, έγινε μελέτη των μηχανισμών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά τη θερμική και καταλυτική πυρόλυση της βιομάζας. Παρατηρήθηκε ότι από την κυτταρίνη σχηματίστηκε κυρίως λεβογλουκοζάνη μέσω ενός μηχανισμού τρανσγλυκοσυλίωσης, η οποία μετατράπηκε εύκολα καταλυτικά σε άλλα προϊόντα, κυρίως αρωματικούς υδρογονάνθρακες, φαινόλες, φουράνια και πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Η ξυλάνη (ημικυτταρίνη) έδωσε μεγαλύτερο φάσμα προϊόντων, κυρίως φαινόλες και κετόνες, καθώς και ορισμένα οξέα. Τα οξέα και οι κετόνες μετατράπηκαν με τον καταλύτη ZSM-5 σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες, φαινόλες και πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Λόγω της αρωματικής δομής της, η λιγνίνη σχημάτισε σχεδόν αποκλειστικά φαινολικές ενώσεις με διάσπαση των ασθενών αιθερικών δεσμών, οι οποίες ήταν δύσκολο να μετασχηματιστούν καταλυτικά.

Προκειμένου να μελετηθούν με μεγαλύτερη λεπτομέρεια οι μηχανισμοί καταλυτικής μετατροπής, πραγματοποιήθηκε πυρόλυση και καταλυτική μετατροπή με καταλύτη ZSM-5 πρότυπων ενώσεων αντιπροσωπευτικών των ατμών πυρόλυσης της βιομάζας. Οι αντιπροσωπευτικές ενώσεις επιλέχθηκαν από τα συστατικά που παρατηρήθηκαν στους ατμούς πυρόλυσης των δομικών συστατικών που αναφέρθηκαν πιο πάνω. Συγκεκριμένα, μελετήθηκε η καταλυτική μετατροπή της κυκλοπεντενόνης, η οποία αποτελεί χαρακτηριστικό συστατικό των ατμών πυρόλυσης βιομάζας και προέρχεται από τη θερμική διάσπαση της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης, της κρεοζόλης, της συρινγκόλης, της κατεχόλης και της 4-μεθυλοκατεχόλης, οι οποίες είναι ενώσεις που προέρχονται από τη θερμική διάσπαση της λιγνίνης. Με βάση τα αέρια και τα υγρά προϊόντα που παρατηρήθηκαν, προτάθηκαν μηχανισμοί οι οποίοι παρουσιάζονται με λεπτομέρεια στο αντίστοιχο κεφάλαιο.

Στο τελευταίο μέρος της διατριβής χρησιμοποιήθηκε μία ημι-πιλοτικής κλίμακας μονάδα καταλυτικής πυρόλυσης βιομάζας με αντιδραστήρα ρευστοστερεάς κλίνης για να μελετηθεί η υδροθερμική απενεργοποίηση και η δηλητηρίαση ενός καταλύτη ZSM-5 από τα μέταλλα της βιομάζας. Η υδροθερμική απενεργοποίηση είχε σαν συνέπεια τη σημαντική μείωση της οξύτητας του καταλύτη και τη μείωση της ειδικής επιφάνειας της ζεολιθικής του φάσης. Η έκθεση του καταλύτη σε μέταλλα βιομάζας δεν έδειξε να επηρεάζει τη κρυσταλλικότητά του και οδήγησε σε μικρή πτώση της ειδικής επιφάνειάς του, η οποία οφειλόταν σε μείωση της ειδικής επιφάνειας του υποστρώματος, ενώ η ειδική επιφάνεια της ζεολιθικής φάσης έμεινε σταθερή. Παρατηρήθηκε παράλληλα μείωση του συνολικού όγκου των πόρων του καταλύτη και μείωση του μεγέθους τους, που πιθανόν οφειλόταν σε αλλαγή των ποροδών ιδιοτήτων του υποστρώματος μόνο, καθώς ο όγκος των μικροπόρων δε παρουσίασε κάποια μεταβολή. Όσον αφορά τις όξινες ιδιότητες του καταλύτη, παρατηρήθηκε μικρή

αύξηση των όξινων θέσεων Brønsted και Lewis σε χαμηλά φορτία βιομάζας, ενώ με αύξηση του φορτίου βιομάζας παρατηρήθηκε σταδιακή μείωσή τους. Με εξέταση δειγμάτων καταλύτη που είχαν εκτεθεί σε διαφορετικές ποσότητες βιομάζας, βρέθηκε ότι κάθε μέταλλο από τη βιομάζα συσσωρεύτηκε στον καταλύτη με διαφορετικό ρυθμό. Το K συσσωρεύτηκε πολύ εκλεκτικά πάνω στον καταλύτη, ενώ η συσσώρευση του Na και του Ca στα σωματίδια του καταλύτη έγινε λιγότερο εκλεκτικά. Η συσσώρευση του Mg και του Fe δε φάνηκε να αυξάνει με αύξηση του φορτίου βιομάζας. Με εξέταση τομών σωματιδίων καταλύτη με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης και EDS βρέθηκε ότι το K εναποτέθηκε ομοιόμορφα σε όλο τον καταλύτη, ενώ το Mg και το Ca εντοπίστηκαν μόνο στην εξωτερική επιφάνεια των σωματιδίων. Με πειράματα καταλυτικής πυρόλυσης βιομάζας βρέθηκε ότι η παρουσία μετάλλων στον καταλύτη τροποποίησε τον μηχανισμό απομάκρυνσης οξυγόνου, πιθανόν με δημιουργία βασικών θέσεων, οι οποίες επηρέασαν αρνητικά την αποτελεσματικότητά του.

Καινοτομία της διατριβής

Το αντικείμενο της διατριβής αυτής ήταν η “Καταλυτική πυρόλυση βιομάζας για την παραγωγή εναλλακτικών βιο-καυσίμων και χρήσιμων χημικών προϊόντων”. Η διατριβή είχε στόχο την ανάπτυξη της τεχνολογίας της καταλυτικής πυρόλυσης για τη μετατροπή στερεής λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας σε υγρά βιοκαύσιμα 2ης γενιάς, καθώς και χημικά προϊόντα υψηλής προστιθέμενης αξίας.

Η διατριβή χαρακτηρίζεται από επιστημονική πρωτοτυπία και συμβάλλει στην πρόοδο της επιστήμης στον τομέα της καταλυτικής πυρόλυσης βιομάζας καθώς αναπτύχθηκε πειραματική μεθοδολογία για την συλλογή και ανάλυση υγρού δείγματος (βιοελαίου) από εργαστηριακής κλίμακας πειραματική διάταξη καταλυτικής πυρόλυσης βιομάζας, η οποία είχε τη δυνατότητα να λειτουργήσει με πολύ μικρές ποσότητες καταλύτη (< 1 γ). Με τη μεθοδολογία που αναπτύχθηκε αξιολογήθηκε μεγάλη ποικιλία εμπορικών καταλυτών ως προς την απόδοσή τους στο επιθυμητό οργανικό προϊόν και ως προς την ποιότητά του [«In-situ upgrading of biomass pyrolysis vapors: Catalyst screening on a fixed bed reactor», S.D. Stefanidis, K.G. Kalogiannis, E.F. Iliopoulou, A.A. Lappas, P.A. Pilavachi, **Bioresource Technology** 102 (2011), 8261-8267].

Επιπλέον, βάσει των παρατηρήσεων από την αξιολόγηση των εμπορικών καταλυτών, παρασκευάστηκαν νέα καταλυτικά υλικά τα οποία επίσης αξιολογήθηκαν με τον ίδιο τρόπο. Τα νέα καταλυτικά υλικά ήταν μεσοπορώδεις ζεόλιθοι [«Mesopore-modified mordenites as catalysts for catalytic pyrolysis of biomass and cracking of vacuum gasoil processes» S. Stefanidis, K. Kalogiannis, E. F. Iliopoulou, A. A. Lappas, J. Martínez Triguero, M. T. Navarro, A. Chica and F. Rey, **Green Chemistry** 15 (2013), 1647-1658], ζεόλιθοι τροποποιημένοι με μέταλλα [«Catalytic upgrading of biomass pyrolysis vapors using transition metal-modified ZSM-5 zeolite», E.F. Iliopoulou, S.D. Stefanidis, K.G. Kalogiannis, A. Delimitis, A.A. Lappas, K.S. Triantafyllidis, **Applied Catalysis B: Environmental** 127 (2012), 281-290] και καταλύτες MgO Ελληνικής φυσικής προέλευσης από ορυκτό μαγνησίτη [«Natural magnesium oxide (MgO) catalysts: A cost-effective sustainable alternative to acid zeolites for the in situ upgrading of biomass fast pyrolysis oil», S.D. Stefanidis, S.A. Karakoulia, K.G. Kalogiannis, E.F. Iliopoulou, A. Delimitis, H. Yiannoulakis, T. Zampetakis, A.A. Lappas, K.S. Triantafyllidis, **Applied Catalysis B: Environmental** 196 (2016), 155-173].

Εκτός από τη παρασκευή και την αξιολόγηση καινοτόμων καταλυτικών υλικών, πραγματοποιήθηκε μελέτη με θερμική και καταλυτική πυρόλυση μεμονωμένων δομικών συστατικών (κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη) της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας με

σκοπό να κατανοηθεί το πολύπλοκο δίκτυο αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα κατά τη θερμική και καταλυτική διάσπαση των βιοπολυμερών αυτών και κατ' επέκταση, της λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας [«A study of lignocellulosic biomass pyrolysis via the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin», Stylianos D. Stefanidis, Konstantinos G. Kalogiannis, Eleni F. Ilioroulou, Chrysoula M. Michailof, Petros A. Pilavachi, Angelos A. Lappas, **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** 105 (2014), 143-150]. Πραγματοποιήθηκε επίσης μελέτη θερμικής και καταλυτικής μετατροπής πρότυπων ενώσεων, χαρακτηριστικών των ενώσεων που παρατηρούνται στους ατμούς πυρόλυσης βιομάζας και με βάση τα προϊόντα που παρατηρήθηκαν προτάθηκαν πιθανοί μηχανισμοί που λαμβάνουν χώρα για τη μετατροπή των συστατικών αυτών από καταλύτη.

Τέλος, μελετήθηκε η υδροθερμική απενεργοποίηση και η δηλητηρίαση του καταλύτη η οποία λαμβάνει χώρα κατά τη διεργασία της καταλυτικής πυρόλυσης εξαιτίας της παρουσίας ατμού σε υψηλές θερμοκρασίες στον αντιδραστήρα και εξαιτίας της παρουσίας μετάλλων που προέρχονται από τη βιομάζα και εναποτίθενται στον καταλύτη. Παρασκευάστηκαν απενεργοποιημένα δείγματα καταλύτη και αξιολογήθηκαν σε ημι-πιλοτική μονάδα καταλυτικής πυρόλυσης με αντιδραστήρα ρευστοτερεάς κλίνης, με πειραματική διαδικασία που αναπτύχθηκε στα πλαίσια της διατριβής. Μελετήθηκε ο ρυθμός εναπόθεσης των μετάλλων K, Ca, Na, Mg και Fe στην επιφάνεια του καταλύτη και η επίδραση της απενεργοποίησης στην ενεργότητα και την εκλεκτικότητα του καταλύτη. Η υδροθερμική απενεργοποίηση και η δηλητηρίαση του καταλύτη παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον καθώς έχουν σημαντική επίδραση στο λειτουργικό κόστος της διεργασίας. Η συμβολή της διατριβής ήταν πολύ σημαντική καθώς υπάρχει πολύ περιορισμένος αριθμός σχετικών δημοσιεύσεων στη βιβλιογραφία για το συγκεκριμένο αντικείμενο [«Catalyst hydrothermal deactivation and metal contamination during the in situ catalytic pyrolysis of biomass» Stylianos D. Stefanidis, Konstantinos G. Kalogiannis, Petros A. Pilavachi, Christoph M. Fougret, Edgar Jordanc, Angelos A. Lappas, **Catalysis Science & Technology** 6 (2016), 2807-2819].

Προτάσεις για νέα έρευνα

Στη διατριβή αυτή παρασκευάστηκαν και αξιολογήθηκαν διάφοροι καταλύτες για τη καταλυτική πυρόλυσης βιομάζας και ορισμένοι από αυτούς εμφάνισαν ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Οι καταλύτες MgO παρασκευασμένοι από φυσικά πετρώματα μαγνησίτη ήταν ιδιαίτερα ελκυστικοί λόγω του χαμηλού τους κόστους και της αποτελεσματικότητάς τους στην αποξυγόνωση των ατμών πυρόλυσης, η οποία ήταν στα ίδια επίπεδα με αυτή του συμβατικού και ακριβότερου ZSM-5 που μελετάται συνηθέστερα στη βιβλιογραφία. Για το λόγο αυτό, προτείνεται η μελέτη των καταλυτών MgO σε μονάδα καταλυτικής πυρόλυσης μεγάλης κλίμακας ώστε να εκτιμηθεί η συμπεριφορά τους σε σχέση με τον ZSM-5 σε πειραματικές συνθήκες οι οποίες προσομοιάζουν καλύτερα τη καταλυτική πυρόλυση βιομηχανικής κλίμακας.

Εκτός από τους καταλύτες MgO, ενδιαφέρον εμφάνισε ο μεσοπορώδης μορντενίτης που παρασκευάστηκε με ήπια αλκαλική κατεργασία, καθώς είχε βελτιωμένη καταλυτική συμπεριφορά σε σχέση με το αρχικό υλικό. Αντίθετα, ο μεσοπορώδης μορντενίτης που παρασκευάστηκε με ισχυρότερη αλκαλική κατεργασία δεν ήταν τόσο αποτελεσματικός όσο ο αρχικός. Προτείνεται επομένως η συστηματικότερη μελέτη της αλκαλικής κατεργασίας με τη παρασκευή περισσότερων καταλυτικών υλικών με διαφορετικούς βαθμούς ανεπτυγμένου μεσοπορώδους. Με αυτό τον τρόπο θα εντοπιστούν οι βέλτιστες ιδιότητες των μεσοπορώδων ζεολίθων που οδηγούν σε καλύτερη καταλυτική συμπεριφορά σε σχέση με το αρχικό μικροπορώδες υλικό. Προτείνεται επίσης η παρασκευή μεσοπορώδων ζεολίθων ZSM-5 με αλκαλική κατεργασία και η αξιολόγησή τους σε σύγκριση με τον συμβατικό μικροπορώδη ZSM-5 ώστε να διευκρινιστεί αν η δημιουργία μεσοπορώδους μπορεί να έχει θετική επίδραση και σε άλλους ζεολίθους πέρα από τους μορντενίτες.

Προκειμένου να μπορέσουν να αξιοποιηθούν εμπορικά τα παραπάνω καταλυτικά υλικά (MgO φυσικής προέλευσης και μεσοπορώδεις ζεολίθοι), είναι σημαντικό να εμφανίζουν καλή υδροθερμική και μηχανική σταθερότητα, κάτι που δε μελετήθηκε στα πλαίσια αυτής της διατριβής. Προτείνεται επομένως η μελέτη της υδροθερμικής σταθερότητας των καταλυτών αυτών και της μηχανικής αντοχής των σωματιδίων τους ώστε να μπορούν να αξιοποιηθούν σε μεγάλης κλίμακας μονάδες με αντιδραστήρες ρευστοστερεάς κλίνης.

Στη παρούσα διατριβή πραγματοποιήθηκε επίσης μελέτη των μηχανισμών πυρόλυσης και καταλυτικής μετατροπής της βιομάζας με τη μελέτη δομικών συστατικών και πρότυπων ενώσεων. Η μελέτη βασίστηκε σε εκτενή ανάλυση και παρατήρηση των αέριων και των υγρών προϊόντων, βάσει των οποίων προτάθηκαν μηχανισμοί για το σχηματισμό τους. Η μελέτη των μηχανισμών θα μπορούσε να ενισχυθεί με τη χρήση προηγμένων πειραματικών

τεχνικών που επιτρέπουν την άμεση παρατήρηση των προϊόντων της πυρόλυσης, καθώς και με τη χρήση θεωρητικών υπολογιστικών μοντέλων (Θεωρία συναρτησιοειδούς πυκνότητας/Density Functional Theory), με σκοπό να παρατηρηθούν τα ενδιάμεσα προϊόντα και να εντοπιστούν οι πιθανότεροι μηχανισμοί για το σχηματισμό τους. Επιπλέον, η μελέτη της καταλυτικής μετατροπής των δομικών συστατικών και των πρότυπων ενώσεων πραγματοποιήθηκε σε αυτή τη διατριβή με όξινο καταλύτη ZSM-5. Προτείνεται επομένως μία αντίστοιχη μελέτη με βασικούς καταλύτες MgO, οι οποίοι εμφάνισαν ιδιαίτερο ενδιαφέρον όπως αναφέρθηκε πιο πάνω και προωθούν διαφορετικές αντιδράσεις.

Τέλος, στα πλαίσια αυτής της διατριβής μελετήθηκε η δηλητηρίαση ενός όξινου καταλύτη ZSM-5 από τα μέταλλα της βιομάζας και βρέθηκε ότι η δηλητηρίαση προκαλείται κατά κύριο λόγο από το κάλλιο, το οποίο βρέθηκε ότι εναποτίθεται πολύ εκλεκτικά στην επιφάνεια του καταλύτη. Προτείνεται η μελέτη του μηχανισμού δηλητηρίασης του καταλύτη από το κάλιο, η οποία είναι πιθανό ότι θα βοηθήσει στη παρασκευή καταλυτών με μικρότερη ευαισθησία στα μέταλλα της βιομάζας. Επιπλέον, για την επιμήκυνση της διάρκειας ζωής του καταλύτη, προτείνεται η βελτιστοποίηση των λειτουργικών παραμέτρων και των αντιδραστήρων πυρόλυσης και αναγέννησης του καταλύτη έτσι ώστε να περιορίζεται η έκθεση του καταλύτη σε υπερβολικά υψηλές θερμοκρασίες και ατμό και να ελαχιστοποιείται η επαφή του με τα μέταλλα της βιομάζας. Επιπλέον, θα είχε ενδιαφέρον η μελέτη της δηλητηρίασης των καταλυτών MgO, καθώς πρόκειται για βασικούς καταλύτες και είναι πιθανό ότι θα εμφανίζουν διαφορετική ευαισθησία στα μέταλλα της βιομάζας. Η μελέτη της δηλητηρίασης των MgO είναι επίσης απαραίτητη για την αξιολόγηση της καταλληλότητάς τους για την καταλυτική πυρόλυση βιομάζας σε βιομηχανική κλίμακα.

Λίστα δημοσιεύσεων

Επιστημονικά Περιοδικά

- In-situ upgrading of biomass pyrolysis vapors: catalyst screening on a fixed bed reactor**
S. D. Stefanidis, K. G. Kalogiannis, E. F. Iliopoulou, A. A. Lappas, P. A. Pilavachi
Bioresource Technology 102 (2011), 8261-8267
- Catalytic upgrading of biomass pyrolysis vapours using transition metal-modified ZSM-5 zeolite**
Iliopoulou, E.F., Stefanidis, S.D., Kalogiannis, K.G., Delimitis, A., Lappas, A.A., Triantafyllidis, K.S.
Applied Catalysis B: Environmental 127 (2012) 281–290
- Mesopore-modified Mordenites as catalysts for catalytic pyrolysis of biomass and cracking of vacuum gas oil processes**
S. Stefanidis K. Kalogiannis, E. F. Iliopoulou, A. A. Lappas, J. Martínez Triguero, M. T. Navarro, A. Chica and F. Rey
Green Chemistry, 15 (2013), 1647-1658
- A study of lignocellulosic biomass pyrolysis via the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin**
Stylianos D. Stefanidis, Konstantinos G. Kalogiannis, Eleni F. Iliopoulou, Chrysoula M. Michailof, Petros A. Pilavachi, Angelos A. Lappas
Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 105 (2014), 143–150
- Natural magnesium oxide (MgO) catalysts: A cost-effective sustainable alternative to acid zeolites for the in situ upgrading of biomass fast pyrolysis oil**
S.D. Stefanidis, S.A. Karakoulia, K.G. Kalogiannis, E.F. Iliopoulou, A. Delimitis, H. Yiannoulakis, T. Zampetakis, A.A. Lappas, K.S. Triantafyllidis
Applied Catalysis B: Environmental 196 (2016), 155-173
- Catalyst hydrothermal deactivation and metal contamination during the in situ catalytic pyrolysis of biomass**
Stylianos D. Stefanidis, Kalogiannis G. Kalogiannis, Petros A. Pilavachi, Christoph M. Fouget, Edgar Jordan, Angelos A. Lappas
Catalysis Science & Technology 6 (2016), 2807-2819

Διεθνή Συνέδρια

- 1. Catalytic upgrading of biomass pyrolysis vapours using transition metal-modified ZSM-5 zeolite**
Eleni F. Iliopoulou, Stelios Stefanidis, Kostas Kalogiannis, Angelos A. Lappas, Kostas S. Triantafyllidis
COST Chemistry-D36: Structure-performance Relationships at the Surface of Functional Materials Conference, Fuengirola, 17-20 May 2011
- 2. Catalytic upgrading of biomass pyrolysis vapours using transition metal-modified ZSM-5 zeolite**
Eleni F. Iliopoulou, Stelios Stefanidis, Kostas Kalogiannis, Angelos A. Lappas and Kostas S. Triantafyllidis
EuropaCat X: "Catalysis across the disciplines", Glasgow, 28 Aug - 2 Sep 2011
- 3. Reaction pathways during thermal and catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass**
Stylianos D. Stefanidis, Chrysa M. Michailof, Konstantinos G. Kalogiannis, Eleni F. Iliopoulou, Petros A. Pilavachi, Angelos A. Lappas
CAT4BIO – Advances in catalysis for biomass valorization, Thessaloniki, Greece, July 8-11, 2012
- 4. Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass using natural MgO materials**
Stylianos D. Stefanidis, Stamatia A. Karakoulia, Konstantinos G. Kalogiannis, Angelos A. Lappas, Kostas S. Triantafyllidis
COST Action CM0903 (UBIOCHEM), 3rd Workshop, Thessaloniki (Greece), 1-3 November, 2012
- 5. Effect of surface, morphological and textural properties of natural MgO catalysts on biomass fast pyrolysis products**
K.G. Kalogiannis, S. Stefanidis, S.A. Karakoulia, H. Yiannoulakis, T. Zampetakis, A.A. Lappas, K.S. Triantafyllidis
RomCat, May 29-31, 2013, Cluj-Napoca, Romania
- 6. Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass using natural MgO materials**
S. Stefanidis, S. Karakoulia, K. Kalogiannis, H. Yiannoulakis, T. Zampetakis, A. Lappas, K. Triantafyllidis
EuropaCat-XI, September 1-6, 2013, Lyon, France

7. **Catalytic conversion of syringol, catechol and 4-methylcatechol over a ZSM-5 zeolite**
Stefanidis SD, Kalogiannis KG, Iliopoulou EF, Triantafyllidis KS, Pilavachi PA, Lappas AA
 Pyro 2014 – 20th International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis, May 19-13, 2014, Birmingham, UK

8. **Catalytic pyrolysis of biomass using fresh and modified natural basic MgO catalysts**
S.D. Stefanidis, K.G. Kalogiannis, S.A. Karakoulia, E.H. Iliopoulou, K.S. Triantafyllidis, A.A. Lappas
 Pyro 2014 – 20th International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis, May 19-23, 2014, Birmingham, UK

9. **Catalytic pyrolysis of biomass using fresh and modified natural basic magnesium oxide catalysts**
Stylianos D. Stefanidis, Stamatia A. Karakoulia, Konstantinos G. Kalogiannis, Eleni F. Iliopoulou, Kostas S. Triantafyllidis, Angelos A. Lappas
 Catalysis of Biomass Summer School, June 8-11, 2014, Liblice, Czech Republic

10. **A study on the catalytic pyrolysis of biomass through the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin**
S.D. Stefanidis, K.G. Kalogiannis, E.F. Iliopoulou, A.A. Lappas
 CAMURE, Valpré, Lyon-France, December 7-10, 2014

Ελληνικά Συνέδρια

1. **In situ καταλυτική πυρόλυση βιομάζας με χρήση εμπορικών και νέων καταλυτών σε εργαστηριακή κλίμακα**
Στυλιανός Στεφανίδης, Κωνσταντίνος Καλογιάννης, Άγγελος Λάππας και Πέτρος Πηλαβάκης
 11ο Πανελλήνιο Συμπόσιο Κατάλυσης, Αθήνα, 22-23 Οκτωβρίου 2010

2. **Μελέτη ταχείας πυρόλυσης λιγνίνης, κυτταρίνης και ημικυτταρίνης από λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα**
Στυλιανός Στεφανίδης, Κωνσταντίνος Καλογιάννης, Άγγελος Λάππας, Πέτρος Πηλαβάκης
 4ο Περιβαλλοντικό Συνέδριο Μακεδονίας, Θεσσαλονίκη, 18-20 Μαρτίου 2011

3. **Χρήση βασικών υλικών (MgO) φυσικής προέλευσης ως καταλυτών στην πυρόλυση βιομάζας**
Σ. Στεφανίδης, Κ. Καλογιάννης, Ε. Ηλιοπούλου, Χ. Γιαννουλάκης, Θ. Ζαμπετάκης, Κ. Τριανταφυλλίδης, Α. Λάππας
21ο Πανελλήνιο Συνέδριο Χημείας, 9-12 Δεκεμβρίου 2011, Θεσσαλονίκη
4. **Επίδραση των επιφανειακών, μορφολογικών και πορωδών χαρακτηριστικών μαγνησίας (MgO) φυσικής προέλευσης στα προϊόντα πυρόλυσης λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας**
Κώστας Καλογιάννης, Στέλιος Στεφανίδης, Σταματία Καρακούλια, Χάρης Γιαννουλάκης, Θ. Ζαμπετάκης, Ελένη Ηλιοπούλου, Χρήστος Νίτσος, Κώστας Τριανταφυλλίδης, Άγγελος Λάππας
12ο Πανελλήνιο Συμπόσιο Κατάλυσης, 25-27 Οκτωβρίου 2012, Χανιά
5. **Τροποποιημένοι μεσοπορώδεις ζεόλιθοι Μορντενίτη (Mordenite) και χρήση τους στη διεργασία καταλυτικής πυρόλυσης βιομάζας**
Ελένη Φ. Ηλιοπούλου, Στέλιος Στεφανίδης, Κώστας Καλογιάννης, Άγγελος Α. Λάππας, J. Martinez, M.T. Navarro, A. Chica, F. Rey
12ο Πανελλήνιο Συμπόσιο Κατάλυσης, 25-27 Οκτωβρίου 2012, Χανιά
6. **Καταλυτική πυρόλυση βιομάζας με χρήση νέων καταλυτών κοβαλτίου σε εργαστηριακή και πιλοτική κλίμακα**
Σ. Στεφανίδης, Κ. Καλογιάννης, Ε. Ηλιοπούλου, Α. Λάππας
9ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Αθήνα, Ελλάδα, 23-25 Μαΐου, 2013
7. **Παραγωγή αναβαθμισμένου βιοελαίου με την χρήση φυσικής μαγνησίας (MgO) ως καταλύτη ήπιας πυρόλυσης βιομάζας**
Σ. Στεφανίδης, Σ. Καρακούλια, Κ. Καλογιάννης, Ε. Ηλιοπούλου, Άγγελος Λάππας, Κ. Τριανταφυλλίδης
9ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Αθήνα, Ελλάδα, 23-25 Μαΐου, 2013
8. **Μηχανισμοί αντιδράσεων κατά τη θερμική και καταλυτική πυρόλυση λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας**
Σ. Στεφανίδης, Κ. Καλογιάννης, Ε. Ηλιοπούλου, Α. Λάππας
9ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Χημικής Μηχανικής, Αθήνα, Ελλάδα, 23-25 Μαΐου, 2013

9. **Μελέτη των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών καταλυτών μαγνησίας φυσικής προέλευσης και εφαρμογή τους στην καταλυτική πυρόλυση λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας**
Σ. Καρακούλια, Σ. Στεφανίδης, Κ. Καλογιάννης, Χ. Γιαννουλάκης, Θ. Ζαμπετάκης, Α. Λάππας, Κ. Τριανταφυλλίδης
 6^ο Πανελλήνιο Συμπόσιο Πορωδών Υλικών, Καβάλα, Ελλάδα, 9-10 Σεπτεμβρίου, 2013

10. **Πυρόλυση Γεωργικών και Δασικών Αποβλήτων για τη Παραγωγή Καυσίμων και Χημικών Προϊόντων**
Στυλιανός Δ. Στεφανίδης, Πέτρος Α. Πηλαβάκης, Κωνσταντίνος Γ. Καλογιάννης, Άγγελος Α. Λάππας
 Διαχείριση/Ενεργειακή Εκμετάλλευση Αποβλήτων στην Ελλάδα, Ακαδημία Αθηνών, 3 Οκτωβρίου 2014

11. **Καταλύτες μαγνησίου προερχόμενοι από φυσικές πηγές και εφαρμογή τους στην καταλυτική πυρόλυση λιγνοκυτταρινούχας βιομάζας**
Σ. Καρακούλια, Σ. Στεφανίδης, Κ. Καλογιάννης, Α. Λάππας, Κ. Τριανταφυλλίδης
 13^ο Πανελλήνιο Συμπόσιο Κατάλυσης, Παλαιός Άγιος Αθανάσιος Πέλλας, 16-18 Οκτωβρίου 2014.

12. **Καταλυτική πυρόλυση βιομάζας με βασικούς καταλύτες MgO προς παραγωγή καυσίμων και χημικών προϊόντων**
Σ. Στεφανίδης, Κ. Καλογιάννης, Σ. Καρακούλια, Ε. Ηλιοπούλου, Κ. Τριανταφυλλίδης, Α. Λάππας
 Ημερίδα: Αξιοποίηση Ελληνικών Φυσικών Πετρωμάτων για την Ανάπτυξη Νανοδομημένων Καταλυτικών Υλικών με Ενεργειακές και Περιβαλλοντικές Εφαρμογές, Θεσσαλονίκη, 17 Ιανουαρίου 2014

Βιβλιογραφία

- [1] H.B. Goyal, D. Seal, R.C. Saxena, Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review, *Renew Sust Energ Rev.* 12 (2008) 504–517. doi:10.1016/j.rser.2006.07.014.
- [2] Y.-C. Lin, G.W. Huber, The critical role of heterogeneous catalysis in lignocellulosic biomass conversion, *Energ Environ Sci.* 2 (2009) 68–80. doi:10.1039/b814955k.
- [3] G.W. Huber, S. Iborra, A. Corma, Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering, *Chem Rev.* 106 (2006) 4044–4098.
- [4] A.V. Bridgwater, Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading, *Biomass Bioenerg.* 38 (2012) 68–94. doi:10.1016/j.biombioe.2011.01.048.
- [5] P. Rocca, Pyrolysis of hardwoods residues: on kinetics and chars characterization, *Biomass Bioenerg.* 16 (1999) 79–88. doi:10.1016/s0961-9534(98)00067-1.
- [6] W.M. Lewandowski, E. Radziemska, M. Ryms, P. Ostrowski, Modern methods of thermochemical biomass conversion into gas, liquid and solid fuels, *Ecol Chem Eng S.* 18 (2011) 39–47.
- [7] S. Czernik, A.V. Bridgwater, Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil, *Energ Fuel.* 18 (2004) 590–598. doi:10.1021/ef034067u.
- [8] Le H Dao, M. Haniff, A. Houle, D. Lamothe, Reactions of Model Compounds of Biomass-Pyrolysis Oils over ZSM—5 Zeolite Catalysts, in: E.J. Soltes, M.A. Thomas (Eds.), *Pyrolysis Oils From Biomass*, American Chemical Society, Washington, DC, 1988: pp. 328–341. doi:10.1021/bk-1988-0376.ch027.
- [9] J. Diebold, J. Scahill, Biomass to Gasoline, in: *Pyrolysis Oils From Biomass*, American Chemical Society, Washington, DC, 2009: pp. 264–276. doi:10.1021/bk-1988-0376.ch023.
- [10] R.K. Sharma, N.N. Bakhshi, Catalytic upgrading of biomass-derived oils to transportation fuels and chemicals, *Can J Chem Eng.* 69 (1991) 1071–1081. doi:10.1002/cjce.5450690505.
- [11] A.V. Bridgwater, M.L. Cottam, Opportunities for biomass pyrolysis liquids production and upgrading, *Energ Fuel.* 6 (1992) 113–120. doi:10.1021/ef00032a001.
- [12] P.T. Williams, P.A. Horne, Characterisation of oils from the fluidised bed pyrolysis of biomass with zeolite catalyst upgrading, *Biomass Bioenerg.* 7 (1994) 223–236. doi:10.1016/0961-9534(94)00064-z.
- [13] A. Demirbas, G. Arin, An Overview of Biomass Pyrolysis, *Energy Sources.* 24 (2002) 471–482. doi:10.1080/00908310252889979.
- [14] A.V. Bridgwater, Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass, *Chem Eng J.* 91 (2003) 87–102.
- [15] S. Yaman, Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks, *Energ Convers Manage.* 45 (2004) 651–671. doi:10.1016/S0196-8904(03)00177-8.

- [16] D. Mohan, C.U.J. Pittman, P.H. Steele, Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review, *Energ Fuel*. 20 (2006) 848–889. doi:10.1021/ef0502397.
- [17] B.V. Babu, Biomass pyrolysis: a state-of-the-art review, *Biofuels, Bioprod. Bioref.* 2 (2008) 393–414. doi:10.1002/bbb.92.
- [18] R.H. Venderbosch, W. Prins, Fast pyrolysis technology development, *Biofuels, Bioprod. Bioref.* 4 (2010) 178–208. doi:10.1002/bbb.205.
- [19] D.A. Bulushev, J.R.H. Ross, Catalysis for conversion of biomass to fuels via pyrolysis and gasification: A review, *Catal Today*. (2011) 1–13. doi:10.1016/j.cattod.2011.02.005.
- [20] E. Butler, G. Devlin, D. Meier, K. McDonnell, A review of recent laboratory research and commercial developments in fast pyrolysis and upgrading, *Renew Sust Energ Rev.* 15 (2011) 4171–4186.
- [21] P.M. Mortensen, J.D. Grunwaldt, P.A. Jensen, K.G. Knudsen, A.D. Jensen, A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels, *Appl Catal a-Gen.* 407 (2011) 1–19. doi:10.1016/j.apcata.2011.08.046.
- [22] G. Maschio, C. Koufopoulos, A. Lucchesi, Pyrolysis, a promising route for biomass utilization, *Bioresource Technol.* 42 (1992) 219–231. doi:10.1016/0960-8524(92)90025-S.
- [23] W.Y. Qi, C.W. Hu, G.Y. Li, L.H. Guo, Y. Yang, J. Luo, et al., Catalytic pyrolysis of several kinds of bamboos over zeolite NaY, in: *Green Chem*, The Royal Society of Chemistry, 2006: pp. 183–190. doi:10.1039/b510602h.
- [24] Lu Qiang, Li Wen-zhi, Zhu Xi-feng, Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils, *Energ Convers Manage.* 50 (2009) 1376–1383. doi:10.1016/j.enconman.2009.01.001.
- [25] A.V. Bridgwater, G. Peacocke, Fast pyrolysis processes for biomass, *Renew Sust Energ Rev.* 4 (2000) 1–73.
- [26] D. Chiamonti, A. Oasmaa, Y. Solantausta, Power generation using fast pyrolysis liquids from biomass, *Renew Sust Energ Rev.* 11 (2007) 1056–1086. doi:10.1016/j.rser.2005.07.008.
- [27] A. Oasmaa, S. Czernik, Fuel oil quality of biomass pyrolysis oils state of the art for the end users, *Energ Fuel.* 13 (1999) 914–921.
- [28] J.C. Serrano-Ruiz, J.A. Dumesic, Catalytic routes for the conversion of biomass into liquid hydrocarbon transportation fuels, 4 (2011) 83–99. doi:10.1039/c0ee00436g.
- [29] G.W. Huber, A. Corma, Synergies between Bio- and Oil Refineries for the Production of Fuels from Biomass, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 7184–7201. doi:10.1002/anie.200604504.
- [30] S. Xiu, A. Shahbazi, Bio-oil production and upgrading research A review, *Renew Sust Energ Rev.* 16 (2012) 4406–4414. doi:10.1016/j.rser.2012.04.028.
- [31] L. Ciddor, J.A. Bennett, J.A. Hunns, K. Wilson, A.F. Lee, Catalytic upgrading of bio-oils by esterification, *J Chem Technol Biot.* 90 (2015) 780–795. doi:10.1002/jctb.4662.

- [32] C.A. Gärtner, J.S. Ruiz, D.J. Braden, J.A. Dumesic, Catalytic Upgrading of Bio-Oils by Ketonization, *ChemSusChem*. 2 (2009) 1121–1124. doi:10.1002/cssc.200900178.
- [33] E. Furimsky, Catalytic hydrodeoxygenation, *Appl Catal a-Gen*. 199 (2000) 147–190. doi:10.1016/s0926-860x(99)00555-4.
- [34] D.C. Elliott, Historical Developments in Hydroprocessing Bio-oils, *Energ Fuel*. 21 (2007) 1792–1815. doi:10.1021/ef070044u.
- [35] M.C. Samolada, W. Baldauf, I.A. Vasalos, Production of a bio-gasoline by upgrading biomass flash pyrolysis liquids via hydrogen processing and catalytic cracking, 77 (1998) 1667–1675. doi:10.1016/s0016-2361(98)00073-8.
- [36] A.A. Lappas, S. Bezergianni, I.A. Vasalos, Production of biofuels via co-processing in conventional refining processes, *Catal Today*. 145 (2009) 55–62. doi:10.1016/j.cattod.2008.07.001.
- [37] T.R. Carlson, T.P. Vispute, G.W. Huber, Green Gasoline by Catalytic Fast Pyrolysis of Solid Biomass Derived Compounds, *ChemSusChem*. 1 (2008) 397–400. doi:10.1002/cssc.200800018.
- [38] A.V. Bridgwater, Catalysis in thermal biomass conversion, *Appl Catal a-Gen*. 116 (1994) 5–47. doi:10.1016/0926-860X(94)80278-5.
- [39] M. Al-Sabawi, J. Chen, S. Ng, Fluid Catalytic Cracking of Biomass-Derived Oils and Their Blends with Petroleum Feedstocks: A Review, *Energ Fuel*. 26 (2012) 5355–5372. doi:10.1021/ef3006417.
- [40] A. Gayubo, A. Aguayo, A. Atutxa, R. Aguado, J. Bilbao, Transformation of oxygenate components of biomass pyrolysis oil on a HZSM-5 zeolite. I. Alcohols and phenols, *Ind Eng Chem Res*. 43 (2004) 2610–2618. doi:10.1021/ie030791o.
- [41] A.G. Gayubo, A.T. Aguayo, A. Atutxa, R. Aguado, M. Olazar, J. Bilbao, Transformation of oxygenate components of biomass pyrolysis oil on a HZSM-5 zeolite. II. Aldehydes, ketones, and acids, *Ind Eng Chem Res*. 43 (2004) 2619–2626.
- [42] A. Gayubo, A. Aguayo, A. Atutxa, B. Valle, J. Bilbao, Undesired components in the transformation of biomass pyrolysis oil into hydrocarbons on an HZSM-5 zeolite catalyst, *J Chem Technol Biot*. 80 (2005) 1244–1251. doi:10.1002/jctb.1316.
- [43] A. Corma, G.W. Huber, L. Sauvanaud, P. O'Connor, Processing biomass-derived oxygenates in the oil refinery: Catalytic cracking (FCC) reaction pathways and role of catalyst, *J Catal*. 247 (2007) 307–327. doi:10.1016/j.jcat.2007.01.023.
- [44] G. Fogassy, N. Thegarid, G. Toussaint, A.C. van Veen, Y. Schuurman, C. Mirodatos, Biomass derived feedstock co-processing with vacuum gas oil for second-generation fuel production in FCC units, *Appl Catal B-Environ*. 96 (2010) 476–485. doi:10.1016/j.apcatb.2010.03.008.
- [45] A.A. Lappas, K.G. Kalogiannis, E.F. Iliopoulou, K.S. Triantafyllidis, S.D. Stefanidis, Catalytic pyrolysis of biomass for transportation fuels, *Wene*. 1 (2012) 285–297. doi:10.1002/wene.16.
- [46] S. Stephanidis, C. Nitsos, K. Kalogiannis, E.F. Iliopoulou, A.A. Lappas, K.S.

- Triantafyllidis, Catalytic upgrading of lignocellulosic biomass pyrolysis vapours: Effect of hydrothermal pre-treatment of biomass, *Catal Today*. 167 (2011) 37–45. doi:10.1016/j.cattod.2010.12.049.
- [47] A. Aho, N. Kumar, K. Eranen, T. Salmi, M. Hupa, D.Y. Murzin, Catalytic pyrolysis of biomass in a fluidized bed reactor: Influence of the acidity of H-beta zeolite, *Process Saf Environ*. 85 (2007) 473–480. doi:10.1205/psep07012.
- [48] R.W. Thring, S.P.R. Katikaneni, N.N. Bakhshi, The production of gasoline range hydrocarbons from Alcell® lignin using HZSM-5 catalyst, *Fuel Process Technol*. 62 (2000) 17–30.
- [49] A. Atutxa, R. Aguado, A.G. Gayubo, M. Olazar, J. Bilbao, Kinetic description of the catalytic pyrolysis of biomass in a conical spouted bed reactor, *Energ Fuel*. 19 (2005) 765–774. doi:10.1021/ef040070h.
- [50] P.A. Horne, P.T. Williams, Upgrading of biomass-derived pyrolytic vapours over zeolite ZSM-5 catalyst: Effect of catalyst dilution on product yields, *Fuel*. 75 (1996) 1043–1050. doi:10.1016/0016-2361(96)00082-8.
- [51] A.A. Lappas, M.C. Samolada, D.K. Iatridis, S.S. Voutetakis, Biomass pyrolysis in a circulating fluid bed reactor for the production of fuels and chemicals, *Fuel*. 81 (2002) 2087–2095. doi:10.1016/s0016-2361(02)00195-3.
- [52] E.F. Iliopoulou, S.D. Stefanidis, K.G. Kalogiannis, A. Delimitis, A.A. Lappas, K.S. Triantafyllidis, Catalytic upgrading of biomass pyrolysis vapors using transition metal-modified ZSM-5 zeolite, *Appl Catal B-Environ*. 127 (2012) 281–290. doi:10.1016/j.apcatb.2012.08.030.
- [53] P.A. Horne, P.T. Williams, Premium quality fuels and chemicals from the fluidised bed pyrolysis of biomass with zeolite catalyst upgrading, *Renew Energ*. 5 (1994) 810–812. doi:10.1016/0960-1481(94)90093-0.
- [54] P.T. Williams, P.A. Horne, Analysis of aromatic hydrocarbons in pyrolytic oil derived from biomass, *J Anal Appl Pyrol*. 31 (1995) 15–37. doi:10.1016/0165-2370(94)00814-H.
- [55] P. Horne, P. Williams, Reaction of oxygenated biomass pyrolysis model compounds over a ZSM-5 catalyst, *Renew Energ*. 7 (1996) 131–144.
- [56] S. Vitolo, B. Bresci, M. Seggiani, M.G. Gallo, Catalytic upgrading of pyrolytic oils over HZSM-5 zeolite: behaviour of the catalyst when used in repeated upgrading–regenerating cycles, *Fuel*. 80 (2001) 17–26. doi:10.1016/s0016-2361(00)00063-6.
- [57] J. Wang, M. Zhang, M. Chen, F. Min, S. Zhang, Z. Ren, et al., Catalytic effects of six inorganic compounds on pyrolysis of three kinds of biomass, *Thermochim Acta*. 444 (2006) 110–114. doi:10.1016/j.tca.2006.02.007.
- [58] H. Zhang, R. Xiao, H. Huang, G. Xiao, Comparison of non-catalytic and catalytic fast pyrolysis of corncob in a fluidized bed reactor, *Bioresource Technol*. 100 (2009) 1428–1434. doi:10.1016/j.biortech.2008.08.031.
- [59] M.C. Samolada, A. Papafotica, I.A. Vasalos, Catalyst Evaluation for Catalytic Biomass Pyrolysis, *Energ Fuel*. 14 (2000) 1161–1167. doi:10.1021/ef000026b.
- [60] A. Pattiya, J.O. Titiloye, A.V. Bridgwater, Fast pyrolysis of cassava rhizome in the presence of catalysts, *J Anal Appl Pyrol*. 81 (2008) 72–79.

doi:10.1016/j.jaap.2007.09.002.

- [61] J.D. Adjaye, S.P.R. Katikaneni, N.N. Bakhshi, Catalytic conversion of a biofuel to hydrocarbons: effect of mixtures of HZSM-5 and silica-alumina catalysts on product distribution, *Fuel Process Technol.* 48 (1996) 115–143. doi:10.1016/s0378-3820(96)01031-4.
- [62] C.A. Mullen, A.A. Boateng, Catalytic pyrolysis-GC/MS of lignin from several sources, *Fuel Process Technol.* 91 (2010) 1446–1458. doi:10.1016/j.fuproc.2010.05.022.
- [63] M.A. Jackson, D.L. Compton, A.A. Boateng, Screening heterogeneous catalysts for the pyrolysis of lignin, *J Anal Appl Pyrol.* 85 (2009) 226–230. doi:10.1016/j.jaap.2008.09.016.
- [64] H.J. Park, J.-K. Jeon, D.J. Suh, Y.-W. Suh, H.S. Heo, Y.-K. Park, Catalytic Vapor Cracking for Improvement of Bio-Oil Quality, *Catal Surv Asia.* 15 (2011) 161–180. doi:10.1007/s10563-011-9119-7.
- [65] D.J. Mihalcik, C.A. Mullen, A.A. Boateng, Screening acidic zeolites for catalytic fast pyrolysis of biomass and its components, *J Anal Appl Pyrol.* 92 (2011) 224–232. doi:10.1016/j.jaap.2011.06.001.
- [66] E. Taarning, C.M. Osmundsen, X. Yang, B. Voss, C.H. Christensen, Zeolite-catalyzed biomass conversion to fuels and chemicals, *Energ Environ Sci.* 4 (2011) 793. doi:10.1039/c004518g.
- [67] A. Aho, N. Kumar, A.V. Lashkul, K. Eranen, M. Ziolek, P. Decyk, et al., Catalytic upgrading of woody biomass derived pyrolysis vapours over iron modified zeolites in a dual-fluidized bed reactor, *Fuel.* 89 (2010) 1992–2000. doi:10.1016/j.fuel.2010.02.009.
- [68] U.V. Mentzel, M.S. Holm, Utilization of biomass: Conversion of model compounds to hydrocarbons over zeolite H-ZSM-5, *Appl Catal a-Gen.* 396 (2011) 59–67. doi:10.1016/j.apcata.2011.01.040.
- [69] Y.-T. Cheng, G.W. Huber, Chemistry of Furan Conversion into Aromatics and Olefins over HZSM-5: A Model Biomass Conversion Reaction, *ACS Catal.* 1 (2011) 611–628. doi:10.1021/cs200103j.
- [70] J. Huang, W. Long, P.K. Agrawal, C.W. Jones, Effects of Acidity on the Conversion of the Model Bio-oil Ketone Cyclopentanone on H-Y Zeolites, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 16702–16710. doi:10.1021/jp905661w.
- [71] R. French, S. Czernik, Catalytic pyrolysis of biomass for biofuels production, *Fuel Process Technol.* 91 (2010) 25–32. doi:10.1016/j.fuproc.2009.08.011.
- [72] Zhu XiFeng, Lu Qiang, Li WenZhi, Zhang Dong, Fast and catalytic pyrolysis of xylan: Effects of temperature and M/HZSM-5 (M = Fe, Zn) catalysts on pyrolytic products, *Front Energy Power Eng China.* 4 (2010) 424–429.
- [73] H.J. Park, J.-I. Dong, J.-K. Jeon, K.-S. Yoo, J.-H. Yim, J.M. Sohn, et al., Conversion of the pyrolytic vapor of radiata pine over zeolites, *J Ind Eng Chem.* 13 (2007) 182–189.
- [74] Y.-T. Cheng, J. Jae, J. Shi, W. Fan, G.W. Huber, Production of Renewable

- Aromatic Compounds by Catalytic Fast Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass with Bifunctional Ga/ZSM-5 Catalysts, *Angew Chem.* 124 (2012) 1416–1419. doi:10.1002/ange.201107390.
- [75] B. Valle, A.G. Gayubo, A.T. Aguayo, M. Olazar, J. Bilbao, Selective Production of Aromatics by Crude Bio-oil Valorization with a Nickel-Modified HZSM-5 Zeolite Catalyst, *Energ Fuel.* 24 (2010) 2060–2070. doi:10.1021/ef901231j.
- [76] J.D. Adjaye, N.N. Bakhshi, Production of hydrocarbons by catalytic upgrading of a fast pyrolysis bio-oil. Part I: Conversion over various catalysts, *Fuel Process Technol.* 45 (1995) 161–183. doi:10.1016/0378-3820(95)00034-5.
- [77] A. Aho, N. Kumar, K. Eranen, T. Salmi, M. Hupa, D.Y. Murzin, Catalytic pyrolysis of woody biomass in a fluidized bed reactor: Influence of the zeolite structure, *Fuel.* 87 (2008) 2493–2501. doi:10.1016/j.fuel.2008.02.015.
- [78] B.B. Uzun, N. Sarioglu, Rapid and catalytic pyrolysis of corn stalks, *Fuel Process Technol.* 90 (2009) 705–716. doi:10.1016/j.fuproc.2009.01.012.
- [79] T.R. Carlson, G.A. Tompsett, W.C. Conner, G.W. Huber, Aromatic production from catalytic fast pyrolysis of biomass-derived feedstocks, *Top Catal.* 52 (2009) 241–252. doi:10.1007/s11244-008-9160-6.
- [80] Lu Qiang, Zhu XiFeng, Li WenZhi, Zhang Ying, Chen DengYu, On-line catalytic upgrading of biomass fast pyrolysis products, *Chinese Sci Bull.* 54 (2009) 1941–1948. doi:10.1007/s11434-009-0273-5.
- [81] J.D. Adjaye, N.N. Bakhshi, Catalytic conversion of a biomass-derived oil to fuels and chemicals I: Model compound studies and reaction pathways, *Biomass Bioenerg.* 8 (1995) 131–149. doi:10.1016/0961-9534(95)00018-3.
- [82] J.D. Adjaye, N.N. Bakhshi, Catalytic conversion of a biomass-derived oil to fuels and chemicals II: Chemical kinetics, parameter estimation and model predictions, *Biomass Bioenerg.* 8 (1995) 265–277. doi:10.1016/0961-9534(95)00019-4.
- [83] J.D. Adjaye, N.N. Bakhshi, Production of hydrocarbons by catalytic upgrading of a fast pyrolysis bio-oil. Part II: Comparative catalyst performance and reaction pathways, *Fuel Process Technol.* 45 (1995) 185–202. doi:10.1016/0378-3820(95)00040-e.
- [84] S. Vitolo, M. Seggiani, P. Frediani, G. Ambrosini, L. Politi, Catalytic upgrading of pyrolytic oils to fuel over different zeolites, *Fuel.* 78 (1999) 1147–1159. doi:10.1016/S0016-2361(99)00045-9.
- [85] Ana G Gayubo, Andrés T Aguayo, Alaitz Atutxa, A. Rubén Prieto, J. Bilbao, Deactivation of a HZSM-5 Zeolite Catalyst in the Transformation of the Aqueous Fraction of Biomass Pyrolysis Oil into Hydrocarbons, *Energ Fuel.* 18 (2004) 1640–1647. doi:10.1021/ef040027u.
- [86] A.G. Gayubo, B. Valle, A.T. Aguayo, M. Olazar, J. Bilbao, Attenuation of catalyst deactivation by cofeeding methanol for enhancing the valorisation of crude bio-oil, *Energ Fuel.* 23 (2009) 4129–4136. doi:10.1021/ef900301y.
- [87] F.A. Twaiq, N.A.M. Zabidi, S. Bhatia, Catalytic Conversion of Palm Oil to Hydrocarbons: Performance of Various Zeolite Catalysts, *Ind Eng Chem Res.* 38 (1999) 3230–3237. doi:10.1021/ie980758f.

- [88] P.T. Williams, P.A. Horne, The influence of catalyst regeneration on the composition of zeolite-upgraded biomass pyrolysis oils, *Fuel*. 74 (1995) 1839–1851. doi:10.1016/0016-2361(95)80017-C.
- [89] P.A. Horne, N. Nugranad, P.T. Williams, Catalytic coprocessing of biomass-derived pyrolysis vapours and methanol, *J Anal Appl Pyrol.* 34 (1995) 87–108. doi:10.1016/0165-2370(94)00877-4.
- [90] P.T. Williams, N. Nugranad, Comparison of products from the pyrolysis and catalytic pyrolysis of rice husks, *Energy*. 25 (2000) 493–513. doi:10.1016/S0360-5442(00)00009-8.
- [91] D. Fabbri, C. Torri, V. Baravelli, Effect of zeolites and nanopowder metal oxides on the distribution of chiral anhydrosugars evolved from pyrolysis of cellulose: An analytical study, *J Anal Appl Pyrol.* 80 (2007) 24–29. doi:10.1016/j.jaap.2006.12.025.
- [92] I. Graca, J.D. Comparot, S. Laforge, P. Magnoux, J.M. Lopes, M.F. Ribeiro, et al., Effect of phenol addition on the performances of H-Y zeolite during methylcyclohexane transformation, *Appl Catal a-Gen.* 353 (2009) 123–129. doi:10.1016/j.apcata.2008.10.032.
- [93] K. Giannakopoulou, M. Lukas, A. Vasiliev, C. Brunner, H. Schnitzer, Conversion of rapeseed cake into bio-fuel in a batch reactor: Effect of catalytic vapor upgrading, *Micropor Mesopor Mat.* 128 (2010) 126–135. doi:10.1016/j.micromeso.2009.08.022.
- [94] M.A. Peralta, T. Sooknoi, T. Danuthai, D.E. Resasco, Deoxygenation of benzaldehyde over CsNaX zeolites, *J Mol Catal a-Chem.* 312 (2009) 78–86. doi:10.1016/j.molcata.2009.07.008.
- [95] T.R. Carlson, J. Jae, Y.-C. Lin, G.A. Tompsett, G.W. Huber, Catalytic fast pyrolysis of glucose with HZSM-5: The combined homogeneous and heterogeneous reactions, *J Catal.* 270 (2010) 110–124. doi:10.1016/j.jcat.2009.12.013.
- [96] X. Guo, Y. Zheng, B. Zhang, J. Chen, Analysis of coke precursor on catalyst and study on regeneration of catalyst in upgrading of bio-oil, *Biomass Bioenerg.* 33 (2009) 1469–1473. doi:10.1016/j.biombioe.2009.07.002.
- [97] P. Pan, C. Hu, W. Yang, Y. Li, L. Dong, L. Zhu, et al., The direct pyrolysis and catalytic pyrolysis of *Nannochloropsis* sp. residue for renewable bio-oils, *Bioresource Technol.* 101 (2010) 4593–4599. doi:10.1016/j.biortech.2010.01.070.
- [98] E. Putun, B.B. Uzun, A.E. Putün, Rapid pyrolysis of olive residue. 2. Effect of catalytic upgrading of pyrolysis vapors in a two-stage fixed-bed reactor, *Energ Fuel.* 23 (2009) 2248–2258. doi:10.1021/ef800978m.
- [99] H.J. Park, H.S. Heo, J.-H. Yim, J.-K. Jeon, Y.S. Ko, S.-S. Kim, et al., Catalytic pyrolysis of Japanese larch using spent HZSM-5, *Korean J. Chem. Eng.* 27 (2010) 73–75. doi:10.1007/s11814-009-0344-y.
- [100] M. Olazar, R. Aguado, J. Bilbao, A. Barona, Pyrolysis of sawdust in a conical spouted-bed reactor with a HZSM-5 catalyst, *AIChE J.* 46 (2000) 1025–1033. doi:10.1002/aic.690460514.
- [101] H. Zhang, R. Xiao, D. Wang, Z. Zhong, M. Song, Q. Pan, et al., Catalytic Fast

- Pyrolysis of Biomass in a Fluidized Bed with Fresh and Spent Fluidized Catalytic Cracking (FCC) Catalysts, *Energ Fuel*. 23 (2009) 6199–6206. doi:10.1021/ef900720m.
- [102] I. Graca, F.R. Ribeiro, H.S. Cerqueira, Y.L. Lam, M.B.B. de Almeida, Catalytic cracking of mixtures of model bio-oil compounds and gasoil, *Appl Catal B-Environ*. 90 (2009) 556–563. doi:10.1016/j.apcatb.2009.04.010.
- [103] A.G. Gayubo, B. Valle, A.T. Aguayo, M. Olazar, J. Bilbao, Olefin Production by Catalytic Transformation of Crude Bio-Oil in a Two-Step Process, *Ind Eng Chem Res*. 49 (2010) 123–131. doi:10.1021/ie901204n.
- [104] F.A. Agblevor, S. Beis, O. Mante, N. Abdoulmoumine, Fractional Catalytic Pyrolysis of Hybrid Poplar Wood, *Ind Eng Chem Res*. 49 (2010) 3533–3538. doi:10.1021/ie901629r.
- [105] M. Stocker, Biofuels and Biomass-To-Liquid Fuels in the Biorefinery: Catalytic Conversion of Lignocellulosic Biomass using Porous Materials, *Angew. Chem. Int. Ed*. 47 (2008) 9200–9211. doi:10.1002/anie.200801476.
- [106] J. Adam, M. Blazsó, E. Mészáros, M. Stocker, M.H. Nilsen, A. Bouzga, et al., Pyrolysis of biomass in the presence of Al-MCM-41 type catalysts, *Fuel*. 84 (2005) 1494–1502. doi:10.1016/j.fuel.2005.02.006.
- [107] E. Antonakou, A. Lappas, M.H. Nilsen, A. Bouzga, M. Stocker, Evaluation of various types of Al-MCM-41 materials as catalysts in biomass pyrolysis for the production of bio-fuels and chemicals, *Fuel*. 85 (2006) 2202–2212. doi:10.1016/j.fuel.2006.03.021.
- [108] M.H. Nilsen, E. Antonakou, A. Bouzga, A. Lappas, K. Mathisen, M. Stocker, Investigation of the effect of metal sites in Me-Al-MCM-41 (Me = Fe, Cu or Zn) on the catalytic behavior during the pyrolysis of wooden based biomass, *Micropor Mesopor Mat*. 105 (2007) 189–203. doi:10.1016/j.micromeso.2007.05.059.
- [109] E.F. Iliopoulou, E.V. Antonakou, S.A. Karakoulia, I.A. Vasalos, A.A. Lappas, K.S. Triantafyllidis, Catalytic conversion of biomass pyrolysis products by mesoporous materials: Effect of steam stability and acidity of Al-MCM-41 catalysts, *Chem Eng J*. 134 (2007) 51–57. doi:10.1016/j.cej.2007.03.066.
- [110] J. Adam, E. Antonakou, A. Lappas, M. Stocker, M.H. Nilsen, A. Bouzga, et al., In situ catalytic upgrading of biomass derived fast pyrolysis vapours in a fixed bed reactor using mesoporous materials, *Micropor Mesopor Mat*. 96 (2006) 93–101. doi:10.1016/j.micromeso.2006.06.021.
- [111] L. Qiang, L. Wen-zhi, Z. Dong, Z. Xi-feng, Analytical pyrolysis–gas chromatography/mass spectrometry (Py–GC/MS) of sawdust with Al/SBA-15 catalysts, *J Anal Appl Pyrol*. 84 (2009) 131–138. doi:10.1016/j.jaap.2009.01.002.
- [112] D. Wang, R. Xiao, H. Zhang, G. He, Comparison of catalytic pyrolysis of biomass with MCM-41 and CaO catalysts by using TGA-FTIR analysis, *J Anal Appl Pyrol*. 89 (2010) 171–177. doi:10.1016/j.jaap.2010.07.008.
- [113] K.S. Triantafyllidis, E.F. Iliopoulou, E.V. Antonakou, A.A. Lappas, H. Wang, T.J. Pinnavaia, Hydrothermally stable mesoporous aluminosilicates (MSU-S) assembled from zeolite seeds as catalysts for biomass pyrolysis, *Micropor Mesopor Mat*. 99 (2007) 132–139. doi:10.1016/j.micromeso.2006.09.019.

- [114] G.T. Neumann, J.C. Hicks, Effects of cerium and aluminum in cerium-containing hierarchical HZSM-5 catalysts for biomass upgrading, in: *Top Catal*, Springer US, 2012: pp. 196–208. doi:10.1007/s11244-012-9788-0.
- [115] G.T. Neumann, J.C. Hicks, Novel Hierarchical Cerium-Incorporated MFI Zeolite Catalysts for the Catalytic Fast Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass, *ACS Catal.* 2 (2012) 642–646. doi:10.1021/cs200648q.
- [116] H.I. Lee, H.J. Park, Y.-K. Park, J.Y. Hur, J.-K. Jeon, J.M. Kim, Synthesis of highly stable mesoporous aluminosilicates from commercially available zeolites and their application to the pyrolysis of woody biomass, *Catal Today.* 132 (2008) 68–74. doi:10.1016/j.cattod.2007.12.029.
- [117] H.J. Park, H.S. Heo, J.-K. Jeon, J. Kim, R. Ryoo, K.-E. Jeong, et al., Highly valuable chemicals production from catalytic upgrading of radiata pine sawdust-derived pyrolytic vapors over mesoporous MFI zeolites, *Appl Catal B-Environ.* 95 (2010) 365–373. doi:10.1016/j.apcatb.2010.01.015.
- [118] A.J. Foster, J. Jae, Y.-T. Cheng, G.W. Huber, R.F. Lobo, Optimizing the aromatic yield and distribution from catalytic fast pyrolysis of biomass over ZSM-5, *Appl Catal a-Gen.* 423-424 (2012) 154–161. doi:10.1016/j.apcata.2012.02.030.
- [119] S. Zheng, H.R. Heydenrych, A. Jentys, J.A. Lercher, Influence of Surface Modification on the Acid Site Distribution of HZSM-5 †, *J. Phys. Chem. B.* 106 (2002) 9552–9558. doi:10.1021/jp014091d.
- [120] M.-J. Jeon, S.-S. Kim, J.-K. Jeon, S.H. Park, J.M. Kim, J.M. Sohn, et al., Catalytic pyrolysis of waste rice husk over mesoporous materials, *Nanoscale Res Lett.* 7 (2012) 18. doi:10.1080/01614949708006467.
- [121] H.J. Park, K.-H. Park, J.-K. Jeon, J. Kim, R. Ryoo, K.-E. Jeong, et al., Production of phenolics and aromatics by pyrolysis of miscanthus, *Fuel.* 97 (2012) 379–384. doi:10.1016/j.fuel.2012.01.075.
- [122] A. Demirbas, Sustainable cofiring of biomass with coal, *Energy Convers Manage.* 44 (2003) 1465–1479. doi:10.1016/s0196-8904(02)00144-9.
- [123] P. McKendry, Energy production from biomass (part 1): overview of biomass, *Bioresource Technol.* 83 (2002) 37–46. doi:10.1016/s0960-8524(01)00118-3.
- [124] M.S. Mettler, D.G. Vlachos, P.J. Dauenhauer, Top ten fundamental challenges of biomass pyrolysis for biofuels, *Energ Environ Sci.* 5 (2012) 7797. doi:10.1039/c2ee21679e.
- [125] R.J. Evans, T.A. Milne, Molecular characterization of the pyrolysis of biomass, *Energy Fuel.* 1 (1987) 123–137. doi:10.1021/ef00002a001.
- [126] M.M. Ramirez-Corredores, Pathways and Mechanisms of Fast Pyrolysis: Impact on Catalyst Research, in: K. Triantafyllidis, A. Lappas, M. Stocker (Eds.), *The Role of Catalysis for the Sustainable Production of Bio-Fuels and Bio-Chemicals*, 2013: pp. 161–216. doi:10.1016/B978-0-444-56330-9.00006-1.
- [127] Q. Liu, S. Wang, Y. Zheng, Z. Luo, K. Cen, Mechanism study of wood lignin pyrolysis by using TG–FTIR analysis, *82* (2008) 170–177. doi:10.1016/j.jaap.2008.03.007.

- [128] S.D. Stefanidis, K.G. Kalogiannis, E.F. Iliopoulou, C.M. Michailof, P.A. Pilavachi, A.A. Lappas, A study of lignocellulosic biomass pyrolysis via the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin, *J Anal Appl Pyrol.* 105 (2014) 143–150. doi:10.1016/j.jaap.2013.10.013.
- [129] M.I. Haniff, L. Dao, Deoxygenation of carbohydrates and their isopropylidene derivatives over ZSM-5 zeolite catalysts, *Appl Catal.* 39 (1988) 33–47.
- [130] J. Jae, G.A. Tompsett, A.J. Foster, K.D. Hammond, S.M. Auerbach, R.F. Lobo, et al., Investigation into the shape selectivity of zeolite catalysts for biomass conversion, *J Catal.* 279 (2011) 257–268. doi:10.1016/j.jcat.2011.01.019.
- [131] I.A. Vasalos, A.A. Lappas, E.P. Kopalidou, K.G. Kalogiannis, Biomass catalytic pyrolysis: Process design and economic analysis, *Wene.* 5 (2016) 370–383. doi:10.1002/wene.192.
- [132] P.A. Horne, P.T. Williams, The effect of zeolite ZSM-5 catalyst deactivation during the upgrading of biomass-derived pyrolysis vapours, *J Anal Appl Pyrol.* 34 (1995) 65–85. doi:10.1016/0165-2370(94)00875-2.
- [133] C.A. Mullen, A.A. Boateng, Accumulation of Inorganic Impurities on HZSM-5 Zeolites during Catalytic Fast Pyrolysis of Switchgrass, *Ind Eng Chem Res.* 52 (2013) 17156–17161. doi:10.1021/ie4030209.
- [134] V. Paasikallio, C. Lindfors, E. Kuoppala, Y. Solantausta, A. Oasmaa, J. Lehto, et al., Product quality and catalyst deactivation in a four day catalytic fast pyrolysis production run, *Green Chem.* 16 (2014) 3549–3559. doi:10.1039/c4gc00571f.
- [135] V. Paasikallio, C. Lindfors, J. Lehto, A. Oasmaa, M. Reinikainen, Short Vapour Residence Time Catalytic Pyrolysis of Spruce Sawdust in a Bubbling Fluidized-Bed Reactor with HZSM-5 Catalysts, *Top Catal.* 56 (2013) 800–812. doi:10.1007/s11244-013-0037-y.
- [136] H. Zhang, J. Zheng, R. Xiao, D. Shen, B. Jin, G. Xiao, et al., Co-catalytic pyrolysis of biomass and waste triglyceride seed oil in a novel fluidized bed reactor to produce olefins and aromatics integrated with self-heating and catalyst regeneration processes, *RSC Adv.* 3 (2013) 5769–5774. doi:10.1039/c3ra40694f.
- [137] J. Wise, D. Vietor, T. Provin, S. Capareda, C. Munster, A. Boateng, Mineral nutrient recovery from pyrolysis systems, *Environ. Prog. Sustainable Energy.* 31 (2012) 251–255. doi:10.1002/ep.11631.
- [138] C.A. Mullen, A.A. Boateng, N.M. Goldberg, I.M. Lima, D.A. Laird, K.B. Hicks, Bio-oil and bio-char production from corn cobs and stover by fast pyrolysis, *Biomass Bioenerg.* 34 (2010) 67–74. doi:10.1016/j.biombioe.2009.09.012.
- [139] J.G. Olsson, U. Jäglid, J. Pettersson, P. Hald, Alkali metal emission during pyrolysis of biomass, *Energy Fuel.* 11 (1997) 779–784. doi:10.1021/ef960096b.
- [140] P.A. Jensen, F.J. Frandsen, K. Dam-Johansen, B. Sander, Experimental Investigation of the Transformation and Release to Gas Phase of Potassium and Chlorine during Straw Pyrolysis, *Energy Fuel.* 14 (2000) 1280–1285. doi:10.1021/ef000104v.
- [141] K.O. Davidsson, B.J. Stojkova, J.B.C. Pettersson, Alkali Emission from Birchwood Particles during Rapid Pyrolysis, *Energy Fuel.* 16 (2002) 1033–1039. doi:10.1021/ef010257y.

- [142] K.O. Davidsson, J.G. Korsgren, J. Pettersson, U. Jäglid, The effects of fuel washing techniques on alkali release from biomass, *Fuel*. 81 (2002) 137–142. doi:10.1016/s0016-2361(01)00132-6.
- [143] D.M. Keown, G. Favas, J. Hayashi, C.Z. Li, Volatilisation of alkali and alkaline earth metallic species during the pyrolysis of biomass: differences between sugar cane bagasse and cane trash, *Bioresource Technol.* 96 (2005) 1570–1577. doi:10.1016/j.biortech.2004.12.014.
- [144] T. Okuno, N. Sonoyama, J.-I. Hayashi, C.-Z. Li, C. Sathe, T. Chiba, Primary Release of Alkali and Alkaline Earth Metallic Species during the Pyrolysis of Pulverized Biomass, *Energy Fuel*. 19 (2005) 2164–2171. doi:10.1021/ef050002a.
- [145] T. Kowalski, C. Ludwig, A. Wokaun, Qualitative Evaluation of Alkali Release during the Pyrolysis of Biomass, *Energy Fuel*. 21 (2007) 3017–3022. doi:10.1021/ef070094z.
- [146] B. Valle, A.G. Gayubo, A. Alonso, A.T. Aguayo, J. Bilbao, Hydrothermally stable HZSM-5 zeolite catalysts for the transformation of crude bio-oil into hydrocarbons, *Appl Catal B-Environ.* 100 (2010) 318–327. doi:10.1016/j.apcatb.2010.08.008.
- [147] G. Yildiz, T. Lathouwers, H.E. Toraman, K.M. van Geem, G.B. Marin, F. Ronsse, et al., Catalytic Fast Pyrolysis of Pine Wood: Effect of Successive Catalyst Regeneration, *Energy Fuel*. 28 (2014) 4560–4572. doi:10.1021/ef500636c.
- [148] ASTM E203-08, Standard Test Method for Water Using Volumetric Karl Fischer Titration, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2008, www.astm.org
- [149] ASTM D5291-10(2015), Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Petroleum Products and Lubricants, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015, www.astm.org
- [150] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, *J Am Chem Soc.* 60 (1938) 309–319. doi:10.1021/ja01269a023.
- [151] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms, *J Am Chem Soc.* 73 (1951) 373–380. doi:10.1021/ja01145a126.
- [152] C.A. Emeis, Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared absorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysts, *J Catal.* 141 (1993) 347–354.
- [153] X. Guo, S. Wang, Y. Zhou, Z. Luo, Catalytic pyrolysis of xylan-based hemicellulose over zeolites, in: 2011: pp. 137–142.
- [154] A.J. Cruz-Cabeza, D. Esquivel, C. Jiménez-Sanchidrián, F.J. Romero-Salguero, Metal-Exchanged β Zeolites as Catalysts for the Conversion of Acetone to Hydrocarbons, *Materials*. 5 (2012) 121–134. doi:10.3390/ma5010121.
- [155] C. Torri, M. Reinikainen, C. Lindfors, D. Fabbri, A. Oasmaa, E. Kuoppala, Investigation on catalytic pyrolysis of pine sawdust: Catalyst screening by Py-GC-MIP-AED, *J Anal Appl Pyrol.* 88 (2010) 7–13. doi:10.1016/j.jaap.2010.02.005.
- [156] S.-S. Kim, S.H. Park, J.-K. Jeon, D. Chang, S.C. Kim, K.-H. Lee, et al., Catalytic pyrolysis of waste wood chip over mesoporous materials using Py-GC/MS, *Res*

- Chem Intermed. 37 (2011) 1355–1361. doi:10.1007/s11164-011-0396-6.
- [157] H.W. Lee, J.-K. Jeon, S.H. Park, K.-E. Jeong, H.-J. Chae, Y.-K. Park, Catalytic pyrolysis of *Laminaria japonica* over nanoporous catalysts using Py-GC/MS, *Nanoscale Res Lett.* 6 (2011) 500–7. doi:10.1021/ef049772x.
- [158] Lu Qiang, W.-M. Xiong, W.-Z. Li, Q.-X. Guo, X.-F. Zhu, Catalytic pyrolysis of cellulose with sulfated metal oxides: a promising method for obtaining high yield of light furan compounds, *Bioresource Technol.* 100 (2009) 4871–4876.
- [159] Lu Qiang, Zhang Ying, Z. Tang, W.-Z. Li, X.-F. Zhu, Catalytic upgrading of biomass fast pyrolysis vapors with titania and zirconia/titania based catalysts, *Fuel.* 89 (2010) 2096–2103. doi:10.1016/j.fuel.2010.02.030.
- [160] C.B. Lu, J.Z. Yao, W.G. Lin, W.L. Song, Study on biomass catalytic pyrolysis for production of bio-gasoline by on-line FTIR, *Chinese Chem Lett.* 18 (2007) 445–448. doi:10.1016/j.ccllet.2007.01.005.
- [161] M. Zhang, F.L.P. Resende, A. Moutsoglou, Catalytic fast pyrolysis of aspen lignin via Py-GC/MS, *Fuel.* 116 (2014) 358–369. doi:10.1016/j.fuel.2013.07.128.
- [162] R.J. Evans, T. Milne, Molecular-Beam, Mass-Spectrometric Studies of Wood Vapor and Model Compounds over an HZSM—5 Catalyst, in: E.J. Soltes, T.A. Milne (Eds.), *Pyrolysis Oils From Biomass*, 1988: pp. 311–327. doi:10.1021/bk-1988-0376.ch026.
- [163] S. Thangalazhy-Gopakumar, S. Adhikari, S.A. Chattanathan, R.B. Gupta, Catalytic pyrolysis of green algae for hydrocarbon production using H+ZSM-5 catalyst, *Bioresource Technol.* 118 (2012) 150–157. doi:10.1016/j.biortech.2012.05.080.
- [164] S. Vichaphund, D. Aht-ong, V. Sricharoenchaikul, D. Atong, Catalytic upgrading pyrolysis vapors of *Jatropha* waste using metal promoted ZSM-5 catalysts: An analytical PY-GC/MS, *Renew Energ.* 65 (2014) 70–77. doi:10.1016/j.renene.2013.07.016.
- [165] D.P. Gamliel, S. Du, G.M. Bollas, J.A. Valla, Investigation of in situ and ex situ catalytic pyrolysis of *miscanthus × giganteus* using a PyGC–MS microsystem and comparison with a bench-scale spouted-bed reactor, *Bioresource Technol.* 191 (2015) 187–196. doi:10.1016/j.biortech.2015.04.129.
- [166] T. Aysu, Catalytic pyrolysis of *Alcea pallida* stems in a fixed-bed reactor for production of liquid bio-fuels, *Bioresource Technol.* 191 (2015) 253–262. doi:10.1016/j.biortech.2015.05.037.
- [167] J. Chattopadhyay, J.E. Son, D. Pak, Preparation and characterizations of Ni-alumina, Ni-ceria and Ni-alumina/ceria catalysts and their performance in biomass pyrolysis, *Korean J. Chem. Eng.* 28 (2011) 1677–1683. doi:10.1007/s11814-011-0027-3.
- [168] S. Yorgun, Y.E. Simsek, Catalytic pyrolysis of *Miscanthus×giganteus* over activated alumina, *Bioresource Technol.* 99 (2008) 8095–8100. doi:10.1016/j.biortech.2008.03.036.
- [169] O. Onay, Fast and catalytic pyrolysis of *pistacia khinjuk* seed in a well-swept fixed bed reactor, *Fuel.* 86 (2007) 1452–1460. doi:10.1016/j.fuel.2006.12.017.
- [170] F. Ates, A.E. Putun, E. Putun, Pyrolysis of two different biomass samples in a fixed-

- bed reactor combined with two different catalysts, *Fuel*. 85 (2006) 1851–1859. doi:10.1016/j.fuel.2006.01.015.
- [171] P. Rutkowski, Pyrolytic behavior of cellulose in presence of montmorillonite K10 as catalyst, *J Anal Appl Pyrol*. 98 (2012) 115–122. doi:10.1016/j.jaap.2012.07.012.
- [172] H. Ben, A.J. Ragauskas, One step thermal conversion of lignin to the gasoline range liquid products by using zeolites as additives, *RSC Adv*. 2 (2012) 12892–12898. doi:10.1039/C2RA22616B.
- [173] H.S. Choi, D. Meier, Fast pyrolysis of Kraft lignin—Vapor cracking over various fixed-bed catalysts, *J Anal Appl Pyrol*. 100 (2013) 207–212. doi:10.1016/j.jaap.2012.12.025.
- [174] M. Zabeti, T.S. Nguyen, L. Lefferts, H.J. Heeres, K. Seshan, In situ catalytic pyrolysis of lignocellulose using alkali-modified amorphous silica alumina, *Bioresource Technol*. 118 (2012) 374–381. doi:10.1016/j.biortech.2012.05.034.
- [175] L. Wang, H. Lei, S. Ren, Q. Bu, J. Liang, Y. Wei, et al., Aromatics and phenols from catalytic pyrolysis of Douglas fir pellets in microwave with ZSM-5 as a catalyst, *J Anal Appl Pyrol*. 98 (2012) 194–200. doi:10.1016/j.jaap.2012.08.002.
- [176] V. Paasikallio, F. Agblevor, A. Oasmaa, J. Lehto, J. Lehtonen, Catalytic Pyrolysis of Forest Thinnings with ZSM-5 Catalysts: Effect of Reaction Temperature on Bio-oil Physical Properties and Chemical Composition, *Energ Fuel*. 27 (2013) 7587–7601. doi:10.1021/ef401947f.
- [177] S.R. Naqvi, Y. Uemura, S.B. Yusup, Catalytic pyrolysis of paddy husk in a drop type pyrolyzer for bio-oil production: The role of temperature and catalyst, *J Anal Appl Pyrol*. 106 (2014) 57–62. doi:10.1016/j.jaap.2013.12.009.
- [178] H. Zhang, R. Xiao, B. Jin, D. Shen, R. Chen, G. Xiao, Catalytic fast pyrolysis of straw biomass in an internally interconnected fluidized bed to produce aromatics and olefins: Effect of different catalysts, *Bioresource Technol*. 137 (2013) 82–87. doi:10.1016/j.biortech.2013.03.031.
- [179] A. Imran, E.A. Bramer, K. Seshan, G. Brem, High quality bio-oil from catalytic flash pyrolysis of lignocellulosic, *Fuel Process Technol*. 127 (2010) 1–8. doi:10.1016/j.fuproc.2014.06.011.
- [180] Wang Chang, Hao Qinglan, Lu Dingqiang, Q. JIA, Li Guiju, Xu Bo, Production of Light Aromatic Hydrocarbons from Biomass by Catalytic Pyrolysis, *Chin J Catal*. 29 (2008) 907–912. doi:10.1016/S1872-2067(08)60073-X.
- [181] Y. Lin, C. Zhang, M. Zhang, J. Zhang, Deoxygenation of Bio-oil during Pyrolysis of Biomass in the Presence of CaO in a Fluidized-Bed Reactor, *Energ Fuel*. 24 (2010) 5686–5695. doi:10.1021/ef1009605.
- [182] C.A. Mullen, A.A. Boateng, D.J. Mihalcik, N.M. Goldberg, Catalytic Fast Pyrolysis of White Oak Wood in a Bubbling Fluidized Bed, *Energ Fuel*. 25 (2011) 5444–5451. doi:10.1021/ef201286z.
- [183] E. Kantarelis, W. Yang, W. Blasiak, Effect of zeolite to binder ratio on product yields and composition during catalytic steam pyrolysis of biomass over transition metal modified HZSM5, *Fuel*. 122 (2014) 119–125. doi:10.1016/j.fuel.2013.12.054.

- [184] L. Deng, Y. Fu, Q.X. Guo, Upgraded acidic components of bio-oil through catalytic ketonic condensation, *Energ Fuel*. 23 (2008) 564–568. doi:10.1021/ef800692a.
- [185] C.A. Gaertner, J.C. Serrano-Ruiz, D.J. Braden, J.A. Dumesic, Catalytic coupling of carboxylic acids by ketonization as a processing step in biomass conversion, *J Catal*. 266 (2009) 71–78.
- [186] J. Peters, X. Zhang, T. Pham, A. Gangadharan, R. Galiasso, L. Lobban, et al., Direct coupled catalytic upgrading of switchgrass pyrolysis bio-oil vapors, in: Boston, MA, 2010.
- [187] R.W. Snell, E. Combs, B.H. Shanks, Aldol condensations using bio-oil model compounds: The role of acid-base bi-functionality, in: *Top Catal*, Springer US, 2010: pp. 1248–1253. doi:10.1007/s11244-010-9576-7.
- [188] K. Tanabe, G. Zhang, H. Hattori, Addition of metal cations to magnesium oxide catalyst for the aldol condensation of acetone, *Appl Catal*. 48 (1989) 63–69. doi:10.1016/S0166-9834(00)80266-3.
- [189] G. Zhang, H. Hattori, K. Tanabe, Aldol condensation of acetone/acetone d 6 over magnesium oxide and lanthanum oxide, *Appl Catal*. 40 (1988) 183–190. doi:10.1016/s0166-9834(00)80436-4.
- [190] Y. Zhao, L. Deng, Bin Liao, Y. Fu, Q.-X. Guo, Aromatics Production via Catalytic Pyrolysis of Pyrolytic Lignins from Bio-Oil, *Energ Fuel*. 24 (2010) 5735–5740. doi:10.1021/ef100896q.
- [191] M.E. Boucher, A. Chaala, H. Pakdel, C. Roy, Bio-oils obtained by vacuum pyrolysis of softwood bark as a liquid fuel for gas turbines. Part II: Stability and ageing of bio-oil and its blends with methanol and a pyrolytic aqueous phase, *Biomass Bioenerg*. 19 (2000) 351–361. doi:10.1016/S0961-9534(00)00044-1.
- [192] S.R.A. Kersten, W.P.M. van Swaaij, L. Lefferts, K. Seshan, Options for Catalysis in the Thermochemical Conversion of Biomass into Fuels, in: G. Centi, R.A. van Santen (Eds.), *Catalysis for Renewables: From Feedstock to Energy Production*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2007: pp. 119–145. doi:10.1002/9783527621118.ch6.
- [193] H.S. Heo, S.G. Kim, K.E. Jeong, J.K. Jeon, S.H. Park, Catalytic upgrading of oil fractions separated from food waste leachate, *Bioresource Technol*. 102 (2011) 3952–3957. doi:10.1016/j.biortech.2010.11.099.
- [194] D. Verboekend, J. Pérez-Ramírez, Design of hierarchical zeolite catalysts by desilication, *Catal. Sci. Technol*. 1 (2011) 879–890. doi:10.1039/C1CY00150G.
- [195] C.D. Chang, A.J. Silvestri, The conversion of methanol and other O-compounds to hydrocarbons over zeolite catalysts, *J Catal*. 47 (1977) 249–259.
- [196] A. Corma, J. Planelles, J. Sánchez-Marín, F. Tomás, The role of different types of acid site in the cracking of alkanes on zeolite catalysts, *J Catal*. 93 (1985) 30–37. doi:10.1016/0021-9517(85)90148-4.
- [197] J. Li, X. Li, G. Zhou, W. Wang, C. Wang, S. Komarneni, et al., Catalytic fast pyrolysis of biomass with mesoporous ZSM-5 zeolites prepared by desilication with NaOH solutions, *Appl Catal a-Gen*. 470 (2014) 115–122. doi:10.1016/j.apcata.2013.10.040.

- [198] X. Zhu, L.L. Lobban, R.G. Mallinson, D.E. Resasco, Tailoring the mesopore structure of HZSM-5 to control product distribution in the conversion of propanal, *J Catal.* 271 (2010) 88–98. doi:10.1016/j.jcat.2010.02.004.
- [199] J.-Y. Kim, J.H. Lee, J. Park, J.K. Kim, D. An, I.K. Song, et al., Catalytic pyrolysis of lignin over HZSM-5 catalysts: Effect of various parameters on the production of aromatic hydrocarbon, *J Anal Appl Pyrol.* 114 (2015) 273–280. doi:10.1016/j.jaap.2015.06.007.
- [200] M. Bjørgen, U. Olsbye, S. Kolboe, Coke precursor formation and zeolite deactivation: Mechanistic insights from hexamethylbenzene conversion, *J Catal.* 215 (2003) 30–44. doi:10.1016/S0021-9517(02)00050-7.
- [201] D.P. Gamliel, H.J. Cho, W. Fan, J.A. Valla, On the effectiveness of tailored mesoporous MFI zeolites for biomass catalytic fast pyrolysis, *Appl Catal a-Gen.* 522 (2016) 109–119. doi:10.1016/j.apcata.2016.04.026.
- [202] Y.-T. Cheng, Z. Wang, C.J. Gilbert, W. Fan, G.W. Huber, Production of p-Xylene from Biomass by Catalytic Fast Pyrolysis Using ZSM-5 Catalysts with Reduced Pore Openings, *Angew. Chem. Int. Ed.* 51 (2012) 11097–11100. doi:10.1002/anie.201205230.
- [203] G. Li, Z. Li, H. Ma, X. Jiang, W. Yao, Preparation of magnesia nanoballs from dolomite, *Integr Ferroelectr.* 145 (2013) 170–177. doi:10.1080/10584587.2013.789301.
- [204] Y.H. Taufiq-Yap, H.V. Lee, M.Z. Hussein, R. Yunus, Calcium-based mixed oxide catalysts for methanolysis of *Jatropha curcas* oil to biodiesel, *Biomass Bioenerg.* 35 (2011) 827–834. doi:10.1016/j.biombioe.2010.11.011.
- [205] V. García, J.J. Fernández, W. Ruíz, F. Mondragón, A. Moreno, Effect of MgO addition on the basicity of Ni/ZrO₂ and on its catalytic activity in carbon dioxide reforming of methane, *Catal Commun.* 11 (2009) 240–246. doi:10.1016/j.catcom.2009.10.003.
- [206] S. Kuś, M. Otremba, A. Tórz, M. Taniewski, The effect of gas atmosphere used in the calcination of MgO on its basicity and catalytic performance in oxidative coupling of methane, *Appl Catal a-Gen.* 230 (2002) 263–270. doi:10.1016/S0926-860X(02)00039-X.
- [207] J.A. Wang, X. Bokhimi, O. Novaro, T. López, R. Gómez, Effects of the surface structure and experimental parameters on the isopropanol decomposition catalyzed with sol–gel MgO, *J Mol Catal a-Chem.* 145 (1999) 291–300. doi:10.1016/S1381-1169(99)00035-7.
- [208] S.D. Stefanidis, K.G. Kalogiannis, E.F. Iliopoulou, A.A. Lappas, P.A. Pilavachi, In-situ upgrading of biomass pyrolysis vapors: catalyst screening on a fixed bed reactor, *Bioresour Technol.* 102 (2011) 8261–8267. doi:10.1016/j.biortech.2011.06.032.
- [209] E.F. Iliopoulou, S. Stefanidis, K. Kalogiannis, A.C. Psarras, A. Delimitis, K.S. Triantafyllidis, et al., Pilot-scale validation of Co-ZSM-5 catalyst performance in the catalytic upgrading of biomass pyrolysis vapours, *Green Chemistry.* 16 (2014) 662–674. doi:10.1039/c3gc41575a.
- [210] M. Guisnet, P. Magnoux, Organic chemistry of coke formation, *Appl Catal a-Gen.*

- 212 (2001) 83–96. doi:10.1016/S0926-860X(00)00845-0.
- [211] R. Quintana-Solórzano, J.W. Thybaut, G.B. Marin, R. Lødeng, A. Holmen, Single-Event MicroKinetics for coke formation in catalytic cracking, *Catal Today*. 107-108 (2005) 619–629. doi:10.1016/j.cattod.2005.07.036.
- [212] B. Valle, P. Castaño, M. Olazar, J. Bilbao, A.G. Gayubo, Deactivating species in the transformation of crude bio-oil with methanol into hydrocarbons on a HZSM-5 catalyst, *J Catal*. 285 (2012) 304–314. doi:10.1016/j.jcat.2011.10.004.
- [213] S. Du, J.A. Valla, G.M. Bollas, Characteristics and origin of char and coke from fast and slow, catalytic and thermal pyrolysis of biomass and relevant model compounds, *Green Chem*. 15 (2013) 3214. doi:10.1039/c3gc41581c.
- [214] K. Raveendran, A. Ganesh, K.C. Khilar, Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components, *Fuel*. 75 (1996) 987–998. doi:10.1016/0016-2361(96)00030-0.
- [215] H. Yang, R. Yan, H. Chen, C. Zheng, D.H. Lee, D.T. Liang, In-depth investigation of biomass pyrolysis based on three major components: hemicellulose, cellulose and lignin, *Energ Fuel*. 20 (2006) 388–393.
- [216] H. Yang, R. Yan, H. Chen, D.H. Lee, C. Zheng, Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis, *Fuel*. 86 (2007) 1781–1788. doi:10.1016/j.fuel.2006.12.013.
- [217] P.R. Patwardhan, R.C. Brown, B.H. Shanks, Product Distribution from the Fast Pyrolysis of Hemicellulose, *ChemSusChem*. 4 (2011) 636–643. doi:10.1002/cssc.201000425.
- [218] T. Hosoya, H. Kawamoto, S. Saka, Cellulose–hemicellulose and cellulose–lignin interactions in wood pyrolysis at gasification temperature, *J Anal Appl Pyrol*. 80 (2007) 118–125.
- [219] S. Wang, X. Guo, K. Wang, Z. Luo, Influence of the interaction of components on the pyrolysis behavior of biomass, *J Anal Appl Pyrol*. 91 (2011) 183–189. doi:10.1016/j.jaap.2011.02.006.
- [220] C. Couhert, J.M. Commandre, S. Salvador, Is it possible to predict gas yields of any biomass after rapid pyrolysis at high temperature from its composition in cellulose, hemicellulose and lignin? *Fuel*. 88 (2009) 408–417. doi:10.1016/j.fuel.2008.09.019.
- [221] R. Fahmi, A.V. Bridgwater, L.I. Darvell, J.M. Jones, N. Yates, The effect of alkali metals on combustion and pyrolysis of *Lolium* and *Festuca* grasses, switchgrass and willow, *Fuel*. 86 (2007) 1560–1569. doi:10.1016/j.fuel.2006.11.030.
- [222] J. Piskorz, D. Radlein, D.S. Scott, On the mechanism of the rapid pyrolysis of cellulose, *J Anal Appl Pyrol*. 9 (1986) 121–137. doi:10.1016/0165-2370(86)85003-3.
- [223] D. Shen, S. Gu, The mechanism for thermal decomposition of cellulose and its main products, *Bioresource Technol*. 100 (2009) 6496–6504.
- [224] H. Kawamoto, M. Murayama, S. Saka, Pyrolysis behavior of levoglucosan as an intermediate in cellulose pyrolysis: polymerization into polysaccharide as a key reaction to carbonized product formation, *J Wood Sci*. 49 (2003) 469–473. doi:10.1007/s10086-002-0487-5.

- [225] Y.-C. Lin, J. Cho, G.A. Tompsett, P.R. Westmoreland, G.W. Huber, Kinetics and Mechanism of Cellulose Pyrolysis, *J. Phys. Chem. C*. 113 (2009) 20097–20107. doi:10.1021/jp906702p.
- [226] R. Alen, E. Kuoppala, P. Oesch, Formation of the main degradation compound groups from wood and its components during pyrolysis, *J Anal Appl Pyrol.* 36 (1996) 137–148. doi:10.1016/0165-2370(96)00932-1.
- [227] Luo, Wang, Liao, Cen, Mechanism Study of Cellulose Rapid Pyrolysis, *Ind Eng Chem Res.* 43 (2004) 5605–5610. doi:10.1021/ie030774z.
- [228] J.L. Banyasz, S. Li, J. Lyons-Hart, K.H. Shafer, Gas evolution and the mechanism of cellulose pyrolysis, *Fuel.* 80 (2001) 1757–1763.
- [229] S. Wang, X. Guo, T. Liang, Y. Zhou, Z. Luo, Mechanism research on cellulose pyrolysis by Py-GC/MS and subsequent density functional theory studies, *Bioresource Technol.* 104 (2012) 722–728. doi:10.1016/j.biortech.2011.10.078.
- [230] J.L. Grandmison, P.D. Chantal, S.C. Kaliaguine, Conversion of furanic compounds over H-ZSM-5 zeolite, *Fuel.* 69 (1990) 1058–1061.
- [231] P. Chantal, S. Kaliaguine, J. Grandmison, Reactions of phenolic compounds over HZSM-5, *Appl Catal.* 18 (1985) 133–145.
- [232] D.K. Shen, S. Gu, A.V. Bridgwater, Study on the pyrolytic behaviour of xylan-based hemicellulose using TG-FTIR and Py-GC-FTIR, *J Anal Appl Pyrol.* 87 (2010) 199–206. doi:10.1016/j.jaap.2009.12.001.
- [233] H. Kawamoto, S. Horigoshi, S. Saka, Pyrolysis reactions of various lignin model dimers, *J Wood Sci.* 53 (2006) 168–174. doi:10.1007/s10086-006-0834-z.
- [234] M. Asmadi, H. Kawamoto, S. Saka, Thermal reactions of guaiacol and syringol as lignin model aromatic nuclei, *J Anal Appl Pyrol.* 92 (2011) 88–98. doi:10.1016/j.jaap.2011.04.011.
- [235] M. Asmadi, H. Kawamoto, S. Saka, Thermal reactivities of catechols/pyrogallols and cresols/xilenols as lignin pyrolysis intermediates, *J Anal Appl Pyrol.* 92 (2011) 76–87. doi:10.1016/j.jaap.2011.04.012.
- [236] E. Scholz, Karl Fischer titrations of aldehydes and ketones, *Anal Chem.* 57 (1985) 2965–2971. doi:10.1021/ac00291a048.
- [237] P.L. Walker Jr., F. Rusinko Jr., L.G. Austin, Gas Reactions of Carbon, in: D.D. Eley, P.W. Selwood, P.B. Weisz (Eds.), *Advances in Catalysis and Related Subjects 4*, Elsevier, 1959: pp. 133–221. doi:10.1016/S0360-0564(08)60418-6.
- [238] H.E. Ries, Structure and sintering properties of cracking catalysts and related materials, in: W.G. Frankenburg, V.I. Komarewsky, E.K. Rideal (Eds.), *Advances in Catalysis and Related Subjects 4*, *Advances in Catalysis*, 1959: pp. 87–149. doi:10.1016/S0360-0564(08)60613-6.
- [239] J.H. Ramser, P.B. Hill, Physical Structure of Silica-Alumina Catalysts, *Ind Eng Chem.* 50 (1958) 117–124.
- [240] R. Dobres, L. Rheume, F.G. Ciapetta, Pore structure of cracking catalysts, *Ind Eng Chem Prod Res Dev.* 5 (1966) 174–182.

- [241] S.D. Stefanidis, E. Heracleous, D.T. Patiaka, K.G. Kalogiannis, C.M. Michailof, A.A. Lappas, Optimization of bio-oil yields by demineralization of low quality biomass, *Biomass Bioenerg.* 83 (2015) 105–115. doi:10.1016/j.biombioe.2015.09.004.