

ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΩΝ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΜΕ ΚΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΚΑΙ ΜΗ ΠΥΡΟΛΥΣΗ ΒΙΟΜΑΖΑΣ ΣΕ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ ΣΤΑΘΕΡΗΣ ΚΛΙΝΗΣ

Κ.Γ. Καλογιάννης, Α.Α. Λάππας

Ινστιτούτο Τεχνικής Χημικών Διαργασιών (ΙΤΧΗΔ), Εθνικό Κέντρο Έρευνας και Τεχνολογικής Ανάπτυξης (ΕΚΕΤΑ), Τ.Θ 361, 57001 Θέρμη, Θεσσαλονίκη

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

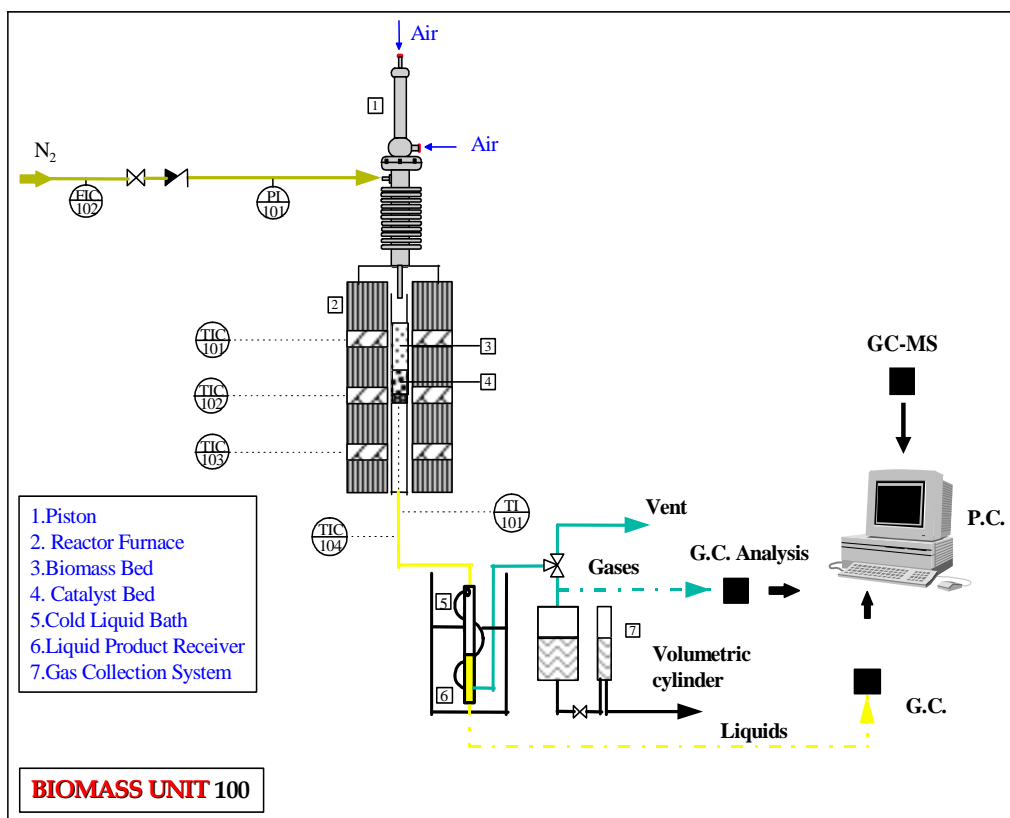
Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκαν πειράματα καταλυτικής και μη-καταλυτικής πυρόλυσης βιομάζας σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης. Χρησιμοποιήθηκαν τρεις διαφορετικοί τύποι βιομάζας και συγκεκριμένα παραπροϊόντα δασικής βιομηχανίας, άλγη και ενεργειακές καλλιέργειες (μίσκανθος). Σκοπός της εργασίας ήταν η σύγκριση της ποιότητας του παραγόμενου βιοελαίου που προέρχεται από την άλγη (μια πολλά υποσχόμενη πρώτη ύλη) και το μίσκανθο σε σχέση με τους συμβατικούς τύπους βιομάζας. Για τα πειράματα καταλυτικής πυρόλυσης χρησιμοποιήθηκαν όξινοι ζεολιθικοί καταλύτες (τύπου Y) που από την πετροχημική βιομηχανία είναι γνωστό ότι ενισχύουν τις αντιδράσεις διάσπασης μεγαλομοριακών ενώσεων όσο και λιγότερο ενεργοί καταλύτες (ολιβίνης). Τα καταλυτικά πειράματα αξιολογήθηκαν σε σχέση με μη-καταλυτικά όπου ο φορέας θερμότητας ήταν αδρανές υλικό. Αναφορικά με τις λειτουργικές συνθήκες των πειραμάτων μελετήθηκαν διαφορετικές θερμοκρασίες πυρόλυσης (500 – 650 °C) και διαφορετικοί χρόνοι παραμονής των αερίων πυρόλυσης στον αντιδραστήρα. Για την ανάλυση των αερίων προϊόντων χρησιμοποιήθηκε αέρια χρωματογραφία (GC) ενώ για την ανάλυση των υγρών προϊόντων χρησιμοποιήθηκε αέρια χρωματογραφία - φασματογραφία μάζας (GCMS). Έγιναν επίσης αναλύσεις για τη σύσταση της πρώτης ύλης καθώς και των αδρανών μέσων πυρόλυσης και των χρησιμοποιούμενων καταλυτών.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η βιομάζα αποτελεί ανανεώσιμη πηγή ενέργειας ιδιαίτερου ερευνητικού ενδιαφέροντος. Μπορεί να συμβάλλει στην επίλυση του παγκόσμιου ενεργειακού προβλήματος, του φαινομένου του θερμοκηπίου καθώς και στην ενίσχυση της αγροτικής οικονομίας. Μεταξύ των διεργασιών μετατροπής βιομάζας, η ταχεία πυρόλυση είναι η μοναδική διεργασία που μπορεί να δώσει υψηλά ποσοστά υγρού προϊόντος (βιοελαίου). Οι ιδιότητες του βιοελαίου εξαρτώνται τόσο από τις λειτουργικές συνθήκες της διεργασίας (όπως η θερμοκρασία, ο χρόνος παραμονής, ο ρυθμός θέρμανσης κ.α) αλλά και από τις ιδιότητες της αρχικής βιομάζας. Η συστηματική εργασία που γίνεται στο ΙΤΧΗΔ/ΕΚΕΤΑ τα τελευταία χρόνια έδειξε ότι η χρήση καταλύτη ως φορέα θερμότητας της βιομάζας μπορεί να αλλάξει σημαντικά την ποιότητα και την απόδοση των παραγόμενων προϊόντων πυρόλυσης.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Όλα τα πειράματα πυρόλυσης βιομάζας έλαβαν χώρα σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης, (ID 1.25 cm, ύψος 12.1 cm), από ανοξείδωτο χάλυβα 316, θερμαινόμενο σε φούρνο τριών ζωνών, χρησιμοποιώντας ως τροφοδοσία βιομάζα από ξύλο οξιάς, μίσκανθο (ενεργειακή καλλιέργεια) και άλγη. Η εισαγωγή της τροφοδοσίας βιομάζας στον αντιδραστήρα επιτυγχάνεται με χρήση ειδικά σχεδιασμένου εμβόλου. Με παροχή σταθερής ροής N₂ από την κορυφή του αντιδραστήρα κατά τη διάρκεια των πειραμάτων πυρόλυσης επιτυγχάνεται η συνεχής απομάκρυνση των προϊόντων και η διατήρηση αδρανούς ατμόσφαιρας κατά την πυρόλυση σε όλο τον όγκο του αντιδραστήρα. Μόλις επιτευχθεί η επιθυμητή θερμοκρασία στον αντιδραστήρα γίνεται εισαγωγή της στερεής βιομάζας (~ 0.75 g), η οποία αρχικώς πυρολύεται πάνω σε στρώμα αδρανούς υαλοβάμβακα, τοποθετημένου πάνω από την καταλυτική κλίνη (~ 0.7 g καταλύτης). Τα προϊόντα πυρόλυσης περνάνε μέσα από την κλίνη του καταλύτη (ή του αδρανούς υλικού στην περίπτωση της μη καταλυτικής πυρόλυσης) με τη βοήθεια ροής N₂ (100 cc/min για 15 min) όπου και μετατρέπονται σε επιθυμητά προϊόντα ανάλογα πάντα με τον



Σχήμα 1. Εργαστηριακή μονάδα πυρόλυσης βιομάζας.

καταλύτη που έχει επιλεγεί. Στη συνέχεια λαμβάνει χώρα επιπρόσθετος καθαρισμός (purging) με N_2 (30 cc/min) για ακόμη 30 min με ταυτόχρονη ψύξη του αντιδραστήρα. Τυπικές τιμές χρόνου παραμονής για τη φάση ατμών πυρόλυσης είναι της τάξης των ~ 4.5 sec. Σχηματικό διάγραμμα της εργαστηριακής μονάδας δίνεται στο Σχήμα 1.

Για συγκριτικούς λόγους πραγματοποιήθηκαν πειράματα και με χρήση μη-καταλυτικού στερεού υλικού (αδρανή υάλινα σφαιρίδια). Τα υγρά προϊόντα (βιο-έλαιο) συλλέγονται σε προ-ζυγισμένο γυάλινο υποδοχέα, βυθισμένο σε λουτρό ψύξης (-17 °C). Οι δύο φάσεις του βιο-ελαίου (οργανική και υδατική) διαχωρίζονται με χρήση οργανικού διαλύτη (διχλωρομεθάνιο). Η οργανική φάση αναλύεται με τη μέθοδο GC-MS σε συσκευή HP 5989 MS ENGINE (Electron energy 70eV; Emission 300V; Helium flow rate: 0.7 cc/min; Column: HP-5MS (30m x 0.25mmID x 0.25 μ m)), ενώ με τη βοήθεια εσωτερικών βιβλιοθηκών γίνεται ταυτοποίηση των οργανικών ενώσεων/συστατικών του βιο-ελαίου και κατηγοριοποίηση τους σε χαρακτηριστικές ομάδες. Τα αέρια προϊόντα συλλέγονται και μετρούνται με τη μέθοδο εκτόπισης νερού και αναλύονται σε αέριο χρωματογράφο HP 6890 GC, εφοδιασμένο με 4 στήλες (Precolumn:OV-101; Columns: Porapak N, Molecular Sieve 5A and Rt-Qplot (30m x 0.53mm ID)) και δύο ανιχνευτές (θερμικής αγωγιμότητας TCD και ιονισμού φλόγας FID). Το στερεό υπόλειμμα στον αντιδραστήρα μετά το τέλος κάθε πειράματος συλλέγεται, ζυγίζεται και περιλαμβάνει τον καταλύτη με κωκ. Οι ιδιότητες των τροφοδοσιών δίνονται στον Πίνακα 1.

Για την πυρόλυση της βιομάζας επιλέχθηκαν 2 διαφορετικοί καταλύτες. Στην πρώτη περίπτωση χρησιμοποιήθηκε ένας εμπορικός όξινος ζεολιθικός καταλύτης (τύπου Y) που από την πετροχημική βιομηχανία είναι γνωστό ότι ενισχύει τις αντιδράσεις διάσπασης μεγαλομοριακών ενώσεων. Στη δεύτερη περίπτωση ως καταλύτης χρησιμοποιήθηκε ολιβίνης. Ο ολιβίνης είναι ισόμορφη παράμειξη μεταξύ των ακραίων μελών φορστερίτη Mg_2SiO_4 (Fo) και φαυαλίτη Fe_2SiO_4 (Fa). Έχει χρησιμοποιηθεί σε διεργασίες αεριοποίησης της βιομάζας για παραγωγή H_2 και CO [1, 2]. Ένα από τα πλεονεκτήματα του ολιβίνης είναι ότι είναι φτηνό

φυσικό υλικό που μπορεί να έχει καταλυτική δράση. Για την σύγκριση και αξιολόγηση της καταλυτικής δράσης κάθε καταλύτη καθώς και για την αξιολόγηση της επίδρασης της σύστασης των τροφοδοσιών στα τελικά προϊόντα έγιναν πειράματα με κλίνη αδρανούς υλικού (υάλινα σφαιρίδια). Οι θερμοκρασίες πυρόλυσης ήταν από 500 °C έως και 650 °C, ενώ σε κάποια πειράματα μεταβλήθηκε και η ροή αζώτου από 100 cc/min σε 50 cc/min με αποτέλεσμα την αύξηση του χρόνου παραμονής των αερίων πυρόλυσης στην κλίνη του καταλύτη.

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ & ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Αρχικά πραγματοποιήθηκαν πειράματα πυρόλυσης βιομάζας με χρήση αδρανών υάλινων σφαιριδίων, τα οποία και αποτελούν τη βασική περίπτωση σύγκρισης για την εκτίμηση της επίδρασης τόσο των καταλυτών όσο και της σύστασης των τροφοδοσιών στα τελικά προϊόντα. Στον πίνακα 2 φαίνονται τα ισοζύγια μάζας για πειράματα καταλυτικής και μη πυρόλυσης στους 500 °C και 650 °C για τις τρεις διαφορετικές τροφοδοσίες.

Πίνακας 1. Σύσταση και θερμογόνος δύναμη των τροφοδοσιών Ξύλο οξιάς, Μίσκανθος και Άλγη.

Ιδιότητα	Ξύλο Οξιάς	Μίσκανθος	Άλγη
C, % κ.β.	49,41	48,4	33,44
H, % κ.β.	6,73	6	5,51
N, % κ.β.	0,16	0,68	-
O, % κ.β.	42,96	41,5	42,05
Στάχτη, % κ.β.	0,54	2,75	19
Υγρασία, % κ.β.	8,25	6,93	5,34
Na, mg/kg	43,8	654	6500
K, mg/kg	326	5720	3200
Mg, mg/kg	-	-	12000
Fe, mg/kg	-	-	-
Al, mg/kg	-	-	590
Θερμογόνος δύναμη, Mj/Kg	18,22	15,54	16,02

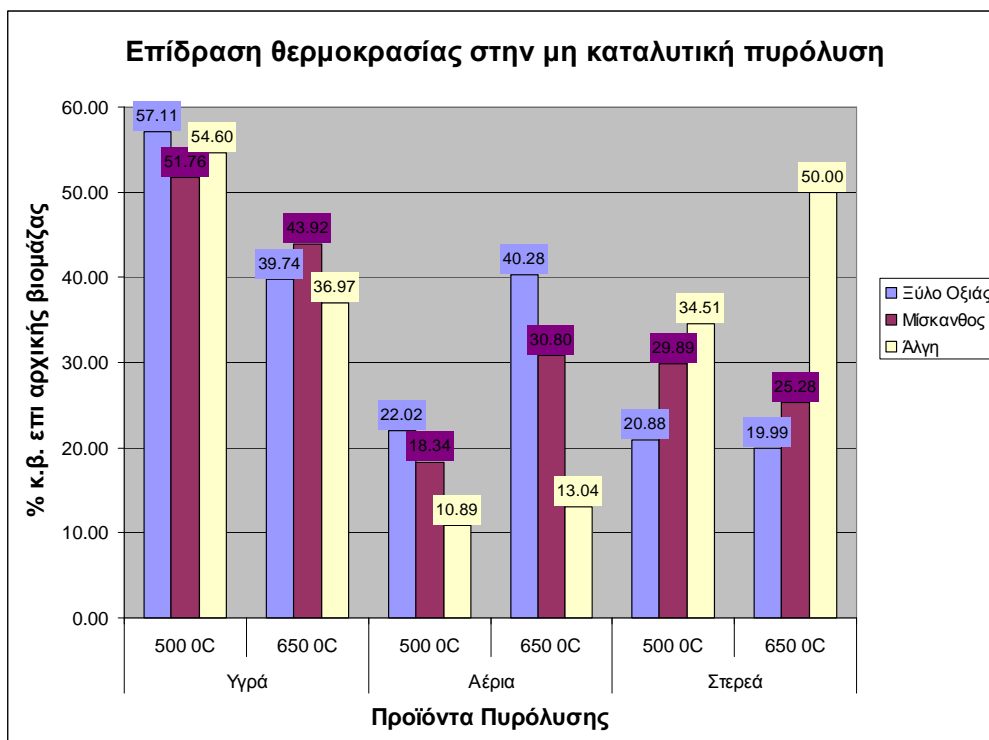
Πίνακας 2. Ισοζύγια μάζας καταλυτικών και μη πειραμάτων στους 500 και 650 °C για τις τροφοδοσίες Ξύλο Οξιάς, Μίσκανθος και Άλγη.

Τροφοδοσία	Προϊόντα	Υάλινα Σφαιρίδια		Όξινο Ζεόλιθος		Ολιβίνης	
		500 °C	650 °C	500 °C	650 °C	500 °C	650 °C
Ξύλο Οξιάς	Υγρά	57,11	39,74	52,66	36,41	58,3	39,98
	Αέρια	22,02	40,28	25,37	45,14	18,35	47,07
	Στερεά	20,88	19,99	21,98	18,44	23,3	12,95
Μίσκανθος	Υγρά	51,76	43,92	44,91	-	53,97	41,88
	Αέρια	18,34	30,8	26,72	-	18,17	31,52
	Στερεά	29,89	25,28	28,38	-	27,87	26,6
Άλγη	Υγρά	54,6	36,97	57,51	35,25	52,4	38,75
	Αέρια	10,89	13,04	10,93	13,82	10,53	14,03
	Στερεά	34,51	50	31,56	50,93	37,07	47,21

Από τα ισοζύγια μάζας είναι σαφές ότι κάθε τροφοδοσία δίνει διαφορετικά τελικά προϊόντα. Φαίνεται ότι το ξύλο οξιάς δίνει τα περισσότερα υγρά προϊόντα με τον μίσκανθο να ακολουθεί και την άλγη να δίνει τα λιγότερα υγρά προϊόντα. Τόσο ο μίσκανθος όσο και η άλγη φαίνεται να παράγουν αυξημένες ποσότητες κωκ σε σχέση με το ξύλο οξιάς. Το παραπάνω οφείλεται σε δύο βασικούς λόγους. Τόσο ο μίσκανθος όσο και η άλγη έχουν όπως φαίνεται στον πίνακα 1 αυξημένα ποσοστά ανόργανων υλικών στη μάζα τους (2,75 και 19 % κ.β. αντίστοιχα) σε σχέση με το ξύλο οξιάς (0.54 % κ.β.). Έχει βρεθεί ότι η παρουσία αλκαλίων στην βιομάζα έχει καταλυτική δράση που μπορεί να οδηγήσει σε αυξημένα ποσοστά κωκ [3, 4, 5] κάτι που επιβεβαιώνεται στην παρούσα μελέτη. Στο διάγραμμα 1 παρουσιάζονται τα παραγόμενα προϊόντα που προκύπτουν από την μη καταλυτική πυρόλυση των τριών τροφοδοσιών στους 500 °C και 650 °C. Σημειώνεται σε αυτό το σημείο ότι τα ισοζύγια παρουσιάζονται με βάση το οργανικό μέρος της βιομάζας, είναι δηλαδή κάθε τροφοδοσία διορθωμένη για το ποσοστό στάχτης που φέρει.

Η επίδραση της θερμοκρασίας μελετήθηκε σε όλους τους συνδυασμούς τροφοδοσιών – καταλυτών. Κάθε πείραμα είχε διαφορετικά τελικά προϊόντα ανάλογα πάντα με την τροφοδοσία, τον καταλύτη, τη θερμοκρασία ακόμα και τον χρόνο παραμονής των αερίων πυρόλυσης στην καταλυτική κλίνη. Στο Διάγραμμα 1 παρουσιάζεται η επίδραση της θερμοκρασίας στην μη καταλυτική πυρόλυση και των τριών τροφοδοσιών.

Και στις τρεις περιπτώσεις αύξηση της θερμοκρασίας συνεπάγεται μείωση των υγρών προϊόντων και αύξηση των αερίων και ειδικότερα των CO₂ και CO. Παρόλα αυτά φαίνεται ότι η σύσταση της τροφοδοσίας παίζει ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο. Στην περίπτωση του ξύλου οξιάς αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε μείωση των υγρών προϊόντων και κατακόρυφη αύξηση των αερίων και ειδικότερα του CO. Η απότομη αύξηση της παραγωγής CO οφείλεται στο ότι αυτό προκύπτει από τη διάσπαση των πιο σταθερών καρβονυλικών ομάδων με αποτέλεσμα να απαιτούνται υψηλότερες θερμοκρασίες. Το CO₂ αντίθετα σχηματίζεται με αντιδράσεις αποκαρβοξυλίωσης που λαμβάνουν χώρα και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες [6]. Το κωκ παραμένει ίδιο, γεγονός αναμενόμενο μιας και τα υάλινα σφαιρίδια δεν έχουν καταλυτική δράση.

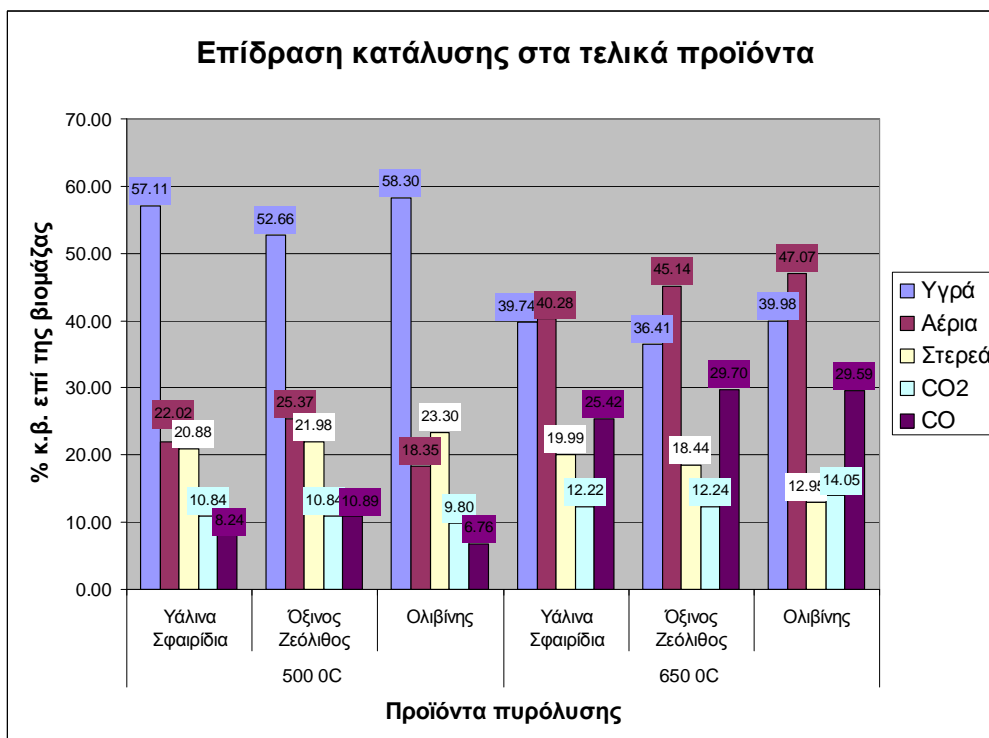


Διάγραμμα 1. Επίδραση θερμοκρασίας στα προϊόντα μη καταλυτικής πυρόλυσης (υάλινα σφαιρίδια) για τις τροφοδοσίες ξύλο οξιάς, μίσκανθος και άλγη.

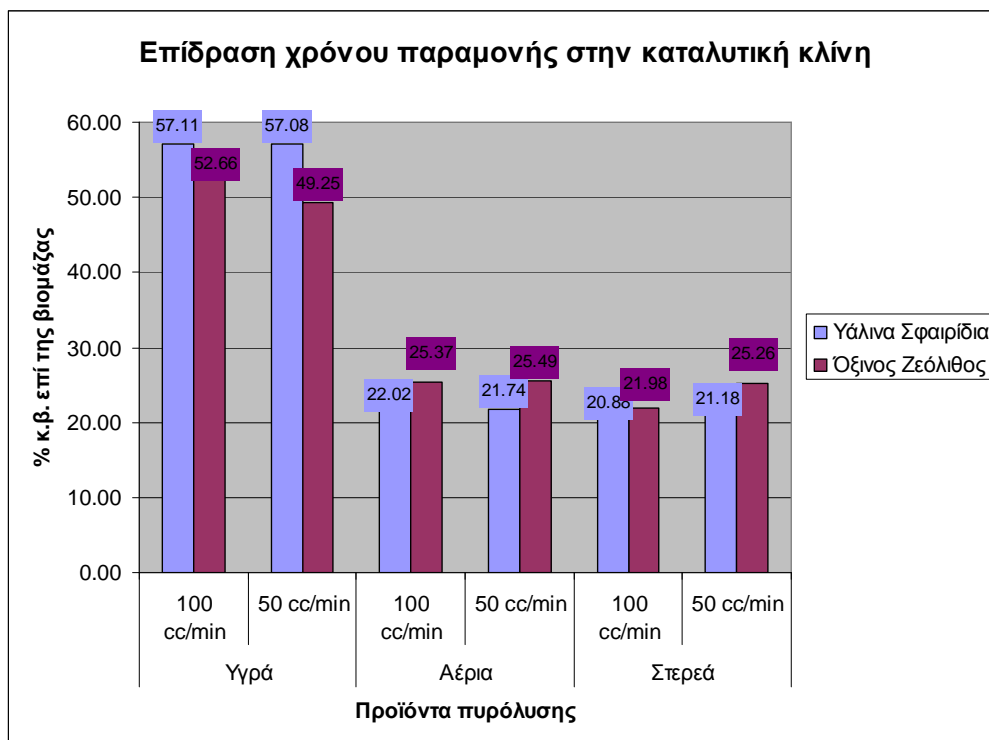
Στην περίπτωση του μίσκανθου και πάλι σημειώνεται αύξηση του CO με αύξηση της θερμοκρασίας αν και η αύξηση αυτή είναι μειωμένη σε σχέση με το ξύλο οξιάς. Αντίθετα φαίνεται να παράγονται περισσότερα υγρά και στερεά προϊόντα σε σχέση με το ξύλο οξιάς. Είναι λοιπόν εμφανής η καταλυτική δράση των αλκαλίων που ενυπάρχουν στο μίσκανθο και που οδηγούν ειδικά στις υψηλές θερμοκρασίες σε δευτερεύουσες αντιδράσεις. Οι δευτερεύουσες αντιδράσεις παράγουν κυρίως κωκ, αέρια προϊόντα και νερό το οποίο λαμβάνεται υπό τη μορφή υγρών προϊόντων [7]. Το παραπάνω φαινόμενο είναι ακόμη πιο έντονο στην περίπτωση της άλγης όπου στους 650 °C περίπου η μισή βιομάζα (48,9 % κ.β.) δίνει κωκ για τελικό προϊόν.

Η επίδραση των καταλυτών μελετήθηκε και με τις τρεις διαφορετικού τύπου βιομάζες. Το ξύλο οξιάς θεωρείται η καταλληλότερη περίπτωση για τη μελέτη της επίδρασης καταλύτη μιας και περιέχει χαμηλά ποσοστά αλκαλίων που μπορούν να δράσουν καταλυτικά. Από τον πίνακα 1 φαίνεται ότι από τις χαμηλές ακόμα θερμοκρασίες η επίδραση των καταλυτών είναι εμφανής. Ειδικά ο ζεόλιθος που είναι ένας ισχυρός όξινος καταλύτης οδηγεί την αντίδραση στην παραγωγή λιγότερων υγρών προϊόντων και περισσότερου κωκ και αερίων. Στην περίπτωση του ζεόλιθου USY αυτό αποδίδεται κυρίως στην αυξημένη μετατροπή των C5+ υδρογονανθράκων προς C2–C4 ενώσεις. Ο δε ολιβίνης φαίνεται να παράγει κυρίως υγρά προϊόντα στους 500 °C. Στους 650 °C η επίδραση είναι ακόμη ισχυρότερη. Ο ολιβίνης και ο όξινος ζεόλιθος παράγουν περισσότερα αέρια με την αύξηση να παρατηρείται κυρίως στο CO. Στην περίπτωση του ζεόλιθου εννοείται η παραγωγή αερίων εις βάρος κυρίως των υγρών προϊόντων. Αυτό ισχύει και στην περίπτωση του ολιβίνης όπου όμως σημειώνεται και σημαντική μείωση του κωκ κάτι που δεν διαφαίνεται ούτε στην πυρόλυση με υάλινα σφαιρίδια ούτε στην πυρόλυση με τον όξινο ζεόλιθο. Τα παραπάνω φαίνονται συνοπτικά στο Διάγραμμα 2.

Τέλος, για να εξεταστεί η επίδραση του χρόνου παραμονής των αερίων πυρόλυσης στην καταλυτική κλίση μειώθηκε η ροή του αζώτου από 100 σε 50 cc/min. Στο Διάγραμμα 3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της επίδρασης της αύξησης του χρόνου παραμονής στα τελικά προϊόντα.



Διάγραμμα 2. Επίδραση καταλυτών στα προϊόντα πυρόλυσης στους 500 και 650 °C για ξύλο οξιάς.



Διάγραμμα 3. Επίδραση χρόνου παραμονής των αερίων πυρόλυσης στην καταλυτική κλίνη για το ξύλο οξιάς.

Όπως φαίνεται στην περίπτωση των υάλινων σφαιριδίων η αύξηση του χρόνου παραμονής δεν επηρεάζει ιδιαίτερα τα τελικά ισοζύγια μάζας. Στην περίπτωση όμως του όξινου ζεόλιθου τα υγρά προϊόντα μειώνονται ενώ αυξάνεται το κωκ που παράγεται από την αντίδραση. Η αύξηση του χρόνου παραμονής έχει ως αποτέλεσμα την ενεργοποίηση των μηχανισμών των δευτερογενών αντιδράσεων που οδηγούν σε αυξημένα ποσοστά κωκ, κάτι που δε φαίνεται να λαμβάνει χώρα στην περίπτωση της μη καταλυτικής πυρόλυσης (υάλινα σφαιρίδια).

Το παραγόμενο βιοέλαιο χωρίστηκε σε δύο κλάσματα. Το ένα κλάσμα περιλαμβάνει όλες τις ενώσεις που διαλύονται στο διχλωρομεθάνιο ενώ στο άλλο κλάσμα περιέχονται οι ενώσεις που διαλύονται στο νερό. Το πρώτο κλάσμα αναλύθηκε με GCMS ώστε να φανεί η επίδραση του καταλύτη στο παραγόμενο βιοέλαιο. Στον πίνακα 3 παρουσιάζονται αποτελέσματα της παραπάνω ανάλυσης.

Πίνακας 3. Επίδραση καταλυτικών υλικών στην κατανομή των υγρών προϊόντων που προκύπτουν από την πυρόλυση ξύλου οξιάς.

Κλάσμα MS (% κ.β. επί οργανικής φάσης)	Υάλινα Σφαιρίδια	Όξινος ζεόλιθος
Υδρογονάνθρακες	0,7	16,3
Φαινόλες	18,9	32
Φουράνια	3,9	16,3
Οξέα, Εστέρες	4,6	1,3
Αλκοόλες	4,9	1,8
Καρβονυλικές	29,9	16
PAHs	0,4	2,2
Βαρέα	9,9	4,6
Μη ταυτοποιημένα	27	9,5

Όπως φαίνεται στον πίνακα 3 η χρήση του όξινου ζεόλιθου μείωσε τις ανεπιθύμητες οξυγονούχες ενώσεις και τα βαρέα κλάσματα αυξάνοντας παράλληλα το ποσοστό των φαινολών στην οργανική φάση. Με αυτό τον τρόπο προκύπτει ένα βιοέλαιο καλύτερης ποιότητας.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία εξετάστηκε η καταλυτική και μη καταλυτική πυρόλυση ξύλου οξιάς, μίσκανθου και άλγης. Ως καταλύτες χρησιμοποιήθηκαν ένας εμπορικός όξινος ζεόλιθος και ολιβίνης ενώ πειράματα έγιναν και με υάλινα σφαιρίδια. Η σύσταση της αρχικής τροφοδοσίας σε αλκάλια επηρέασε τα τελικά προϊόντα με τα αλκάλια να ευνοούν τους δευτερογενείς μηχανισμούς πυρόλυσης οδηγώντας σε παραγωγή κωκ και νερού. Αύξηση της θερμοκρασίας είχε ως αποτέλεσμα την παραγωγή αερίων προϊόντων κυρίως CO₂ και CO. Αύξηση τέλος του χρόνου παραμονής των αερίων πυρόλυσης στο όξινο ζεόλιθο οδήγησε σε παραγωγή περισσότερου κωκ ενώ στην περίπτωση των υάλινων σφαιριδίων δεν φάνηκε να επηρεάζει τα τελικά προϊόντα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1]. Chen Hanping, Li Bin, Yang Haiping, Yang Guolai, and Zhang Shihong, Energy Fuels 22 (5):3493 (2008)
- [2]. Z. Abu El-Rub, E. A. Bramer, and G. Brem, Ind. Eng. Chem. Res. 43 (22):6911 (2004)
- [3]. Maschio G., Koyfopoulos C. and Lucchesi A., Bioresource Technol. 42(3): 219 (1992)
- [4]. Freel A.B. and Graham R.G. US Patent 5, 961, 786 (1999)
- [5]. Raveendran K., Ganesh A. and Khilar K.C., Fuel 74(12):1812 (1995)
- [6]. Demirbas A., Energy Conversion and Management 41:633 (2000)
- [7]. Agblevor F.A. and Besler S., Ener. Fuel 10(2):293 (1996)