

تولید سوخت زیستی به روش پیرولیز با استفاده از کاتالیست‌های بر پایه زئولیت و چار زیستی

مجید سعیدی*

گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، پردیس علوم، دانشگاه تهران، تهران، ایران

ابراهیم بلاغی اینالو، مریم صفری پور

گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، پردیس البرز، دانشگاه تهران، تهران، ایران

چکیده: هدف از انجام این پژوهش تولید سوخت زیستی از تفاله زیتون است. خوراک ورودی که ضایعات و تفاله زیتون است از کارخانه تولید روغن زیتون شرکت پیشگامان سازندگی واقع در استان فارس تهیه شد و پس از آماده سازی، آزمون‌های ویژگی سنجی مانند آنالیز عنصری CHNSO و آنالیز عناصر فلزی انجام گردید و میزان لیگنین، همی سلولز، سلولز، ترکیبات فرار، رطوبت خاکستر و کربن ثابت تفاله زیتون تعیین شد. در این تحقیق فرآیند پیرولیز کاتالیستی جهت ارتقا روغن زیستی مورد بررسی قرار گرفت. کاتالیست‌های مورد استفاده در فرآیند پیرولیز کاتالیستی شامل کاتالیست‌های NiO و Co_3O_4 روی چار زیستی و زئولیت طبیعی بودند که با استفاده از روش تلقیح سنتز شدند. در این تحقیق از زئولیت طبیعی که بستری با توان بالای تبدیل روغن زیستی به سوخت زیستی و البته ارزان قیمت برای ساخت کاتالیست است استفاده شد. ویژگی سنجی کاتالیست‌های مورد استفاده توسط BET، XRD و SEM انجام گرفت. در فرآیند پیرولیز غیر کاتالیستی، تاثیر دما بر بازدهی تولید روغن زیستی بررسی شد. نتایج نشان داد که روغن زیستی غالباً حاوی ترکیبات اکسیژن دار است. برای تمام کاتالیست‌ها، با افزایش کاتالیست، میزان ترکیبات اکسیژن دار کاهش می‌یابد. برای کاتالیست‌های بر پایه زئولیت، تولید ترکیبات آروماتیک به عنوان ترکیبات با ارزش، افزایش قابل توجهی دارد و برای کاتالیست NiO/Zeolite تولید هیدروکربن‌های آروماتیک در نسبت کاتالیست به زیست توده ۰/۵ و ۵ به ترتیب به ۴۱/۸۴٪ و ۷۹/۹۱٪ می‌رسد. تولید هیدروکربن‌های آروماتیک ناشی از اسیدهای چرب به هیدروکربن‌ها طی واکنش کربوکسیل زدایی است. بیشترین میزان حذف اسیدهای چرب برای کاتالیست‌های بر پایه چار زیستی مربوط به کاتالیست NiO/Biochar است. حذف اسیدهای چرب در حضور کاتالیست NiO/Zeolite به طور قابل توجهی انجام می‌پذیرد و برای نسبت کاتالیست به زیست توده ۰/۵ و ۵ به ترتیب به ۴۴/۴۸٪ و ۱۰/۰۷٪ می‌رسد.

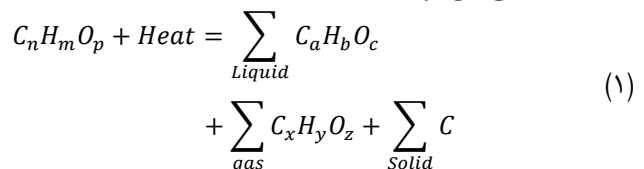
واژه‌های کلیدی: سوخت زیستی، پیرولیز کاتالیستی، کاتالیست‌های بر پایه چار زیستی، کاتالیست‌های بر پایه زئولیت.

KEYWORDS: Biofuel, Catalytic Pyrolysis, Biochar-Based Catalysts, Zeolite-Based Catalysts.

مقدمه

به دلیل رشد جمعیت و توسعه اقتصادی کشورها، مصرف انرژی به طور فزاینده‌ای رو به گسترش است؛ بنابراین، حفظ ذخایر موجود و یافتن منابع انرژی جایگزین از چالش‌های پیش رو در جهان است [۱-۳]. زیست‌توده به عنوان منبع فراوان و تجدیدپذیر انرژی، گزینه‌ی امیدوارکننده‌ای برای جایگزینی سوخت‌های فسیلی و همچنین تولید مواد شیمیایی با ارزش است. از مزایای زیست‌توده نسبت به سوخت‌های فسیلی می‌توان به میزان کم گوگرد و نیتروژن و عدم انتشار CO₂ به محیط اشاره کرد [۴]. زیست‌توده‌ها غالباً شامل بقایای کشاورزی، جنگلی، صنعتی و شهری، روغن‌ها، جلبک‌ها و باکتری‌ها هستند. مهمترین ترکیبات آلی زیست‌توده عبارتند از: کربوهیدرات‌ها، پروتئین‌ها، چربی‌ها و نوکلئیک اسیدها [۵].

برای استفاده از انرژی موجود در زیست‌توده سه گروه فرآیندهای تبدیلی شامل حرارتی، شیمیایی و بیوشیمیایی وجود دارد [۶]. پیرولیز سریع روشی موثر است که می‌تواند زیست‌توده‌های لیگنوسلولزی را طی یک فرآیند کوتاه به مایع، که روغن زیستی نامیده می‌شود، تبدیل کند [۷-۹]. پیرولیز برای تبدیل زیست‌توده به سوخت‌های مایع مناسب است و برخلاف احتراق، گرمازا نیست. پیرولیز زیست‌توده معمولاً در محدوده دمایی °C ۳۵۰-۸۰۰ انجام می‌شود اما گازی‌سازی در محدوده دمایی °C ۸۰۰-۱۰۰۰ انجام می‌گردد [۱۰، ۱۱]. سرعت انجام واکنش پیرولیز عمیقاً بر توزیع محصول تأثیر می‌گذارد [۱۲]. هنگامی که زیست‌توده یا سایر مواد کربن‌دار در یک محیط با اکسیژن محدود، حرارت داده می‌شوند، ابتدا در اثر حرارت تجزیه شده و به کربن جامد و گازهای قابل تراکم و غیر قابل تراکم تجزیه می‌شود [۱۳-۱۵]. کربن موجود در ساختار زیست‌توده وارد واکنش گازی شدن می‌شود تا گاز قابل احتراق یا گاز سنتزی طبق معادله ۱ را تولید کند [۱۰]. به ترکیب جامد تولید شده درون راکتور نیز چارزیستی^۲ یا چار گفته می‌شود. بخارات قابل چگالش و غیرقابل چگالش آزاد شده از زیست‌توده در پایین دست راکتور سرد می‌شود. بخار قابل چگالش به صورت روغن زیستی^۳ متراکم می‌شود. گازهای غیر قابل تراکم به عنوان محصول گازی از محفظه خارج می‌شوند [۱، ۱۰، ۱۶]:



میزان تولید این محصولات طی فرآیند پیرولیز به عوامل متعددی از جمله سرعت حرارت‌دهی، نوع راکتور مورد استفاده، زمان ماند محصولات درون راکتور و دمای نهایی واکنش بستگی دارد. روغن زیستی دارای مقادیر قابل توجهی از ترکیبات اکسیژن‌دار همچون مشتقات لیگنین است که منجر به ایجاد خواصی مانند ارزش حرارتی پایین، پایداری و فراریت کم، ویسکوزیته بالا و pH پایین می‌شوند. برای غلبه بر چالش‌های عنوان شده، کاتالیست‌ها به واحدهای پیرولیز اضافه می‌شوند. ترکیبی از واکنش‌های مختلف مانند واکنش‌های شکست^۴، شکست هیدروژنی^۵، ایزومریزاسیون، لیگومراسیون، پلیمری شدن، هیدروژن‌زدایی، کربوکسیل‌زدایی، کربونیل‌زدایی، کتونی شدن، تراکم، آلکیلاسیون و آروماتیکی شدن حین انجام واکنش‌های کاتالیستی مورد انتظار است [۱۷، ۱۸]. این واکنش‌ها منجر به حذف اکسیژن و کاهش وزن مولکولی روغن‌های زیستی تولیدی می‌شود و اکسیژن از طریق بخارهای حاصل از پیرولیز روغن زیستی تحت ساختارهایی مانند CO (کربونیل‌زدایی)، CO₂ (کربوکسیل‌زدایی) و آب (هیدروژن‌زدایی) خارج می‌شود [۱۹، ۲۰]. در واکنش شکست کاتالیستی، ترکیبات سنگین موجود در بخار پیرولیز مولکول‌هایی با وزن مولکولی پایین تبدیل می‌شود و این روند تا تولید مولکول‌هایی با وزن مولکولی پایین در اندازه گازهای پایدار می‌تواند ادامه یابد [۱۷]. علاوه بر این، طی واکنش شکست در پیرولیز، برخی ترکیبات گازی اولفینی مانند اتیلن و پروپیلن ممکن است به عنوان حد واسط تولید شوند که خود متحمل واکنش‌های بازآرایی مانند لیگومراسیون، حلقه‌زایی، ایزومریزاسیون و آروماتیکی شدن خواهند شد که سبب تولید هیدروکربن‌های مایع با ارزش بالا شوند [۲۱-۲۳]. در پیرولیز سریع کاتالیستی، ترکیب شیمیایی روغن زیستی خام می‌تواند از تبدیل اجزا پیچیده با محتوای اکسیژن بالا به اجزا ساده در فرآیندی یک مرحله‌ای ایجاد شود. بنابراین، کاتالیست‌های مختلفی مانند زئولیت‌ها، اکسیدهای فلزی، نمک‌های معدنی و کاتالیست‌های بر پایه کربن در فرآیند پیرولیز سریع کاتالیستی مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۲۴-۲۶]. زئولیت دسته‌ای از کریستال‌های آلومینا سیلیکا با حفره‌های همگن و ساختارهای سه بعدی است که بکارگیری آن در پیرولیز زیست‌توده‌ها به عنوان کاتالیست با توجه به خواص اسیدی و گزینش‌پذیری هندسی آن مورد توجه است [۲۷، ۲۸]. زئولیت‌ها برای تبدیل ترکیبات نامطلوب اکسیژن‌دار به ترکیبات با ارزش مانند بنزن، تولوئن و زایلن موثر بوده‌اند [۲۹]. تا به امروز زئولیت‌های مختلفی از جمله زئولیت بتا،

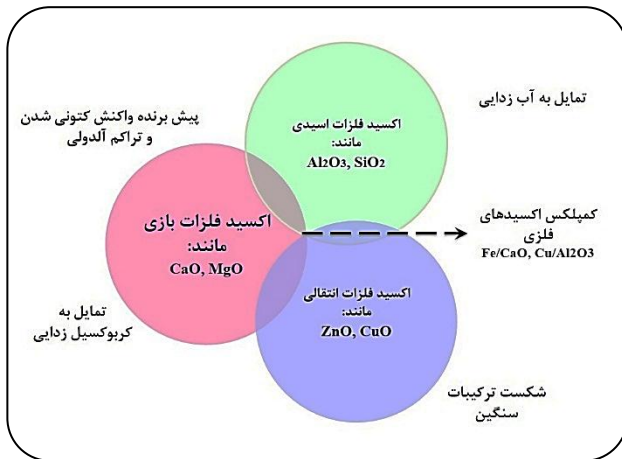
(۱) Nucleic acids

(۳) Bio-Oil

(۵) Hydrocracking

(۲) Bio-Char

(۴) Cracking



شکل ۱- تاثیرات کاتالیستی اکسیدهای فلزات [۷]

به طور مشابه مانت و همکاران^۵ گزارش دادند که در پیرولیز سریع کاتالیستی خوراک کاج با کاتالیست $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ به صورت in-Situ محصول تولیدی با کیفیت بالا و محتوای اکسیژن پایین به میزان ۱۵/۸ درصد وزنی تولید می‌شود، اگرچه میزان جز آلی مقدار پایینی داشت [۳۵]. اکسید فلزات انتقالی مانند اکسیدهای روی، مس و آهن به طور گسترده‌ای برای پیرولیز کاتالیستی زیست‌توده استفاده شده‌اند. ژو و همکاران^۶ تحقیقات گسترده‌ای بر پیرولیز کاتالیستی زیست‌توده کاه برنج به صورت in-Situ با ZnO انجام داد و دریافت که در حضور کاتالیست، ویسکوزیته‌ی روغن زیستی به طور قابل توجهی کاهش می‌یابد [۳۶]. توری و همکاران^۷ دریافتند که ZnO، CuO و Fe_2O_3 تاثیر زیادی در کاهش میزان روغن زیستی تولیدی دارند [۳۷].

ترکیبات بر پایه چار زیستی به طور گسترده به عنوان تکیه‌گاه کاتالیست یا به عنوان کاتالیست‌های ناهمگن استفاده می‌شود. آنها دارای خواص مناسب به عنوان کاتالیست هستند. به ویژه، آنها دارای مساحت سطح بالایی هستند که توانایی ایجاد تراکم بالایی از مکان‌های فعال را دارند و در نتیجه فعالیت کاتالیست را افزایش می‌دهند. ترکیبات کربنی همچنین از نظر شیمیایی پایدار و در واقع مواد نسبتاً بی‌اثر هستند [۳۸]. چار زیستی یکی از انواع اصلی ترکیبات کربنی است که به عنوان کاتالیست و پایه کاتالیست استفاده می‌شود. چار زیستی خود یک محصول جانبی در بسیاری از فرآیندهای تبدیل ترموشیمیایی زیست‌توده است، که در آن محصول اصلی مایعات یا گازهایی هستند که معمولاً به عنوان سوخت‌های حمل و نقل یا مواد شیمیایی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۳۹، ۴۰]. طی فرآیند فعال‌سازی چار زیستی، معمولاً گروه‌های اسیدی یا بازی بر روی سطح چار زیستی ایجاد می‌شوند.

ژئولیت Y، ژئولیت طبیعی و SSZ-55 با منافذ بزرگ، ZSM-5، ZSM-23، ZSM-11، IM-5، TNU-9، فریریت با منافذ متوسط و SAPO-34، ZK-5 با منافذ کوچک برای ارتقاء روغن زیستی بررسی شده‌اند [۳۰]. نتایج بدست آمده نشان می‌دهند که کاتالیست‌ها با حفرات ریز، آروماتیک‌ها را تولید نمی‌کنند و گازهای CO و CO_2 تولید می‌کنند؛ در حالیکه ژئولیت‌های با اندازه ذرات بزرگ بازدهی تولید کک و چار زیستی زیادی دارند و ترکیبات اکسیژن‌دار تولیدی نیز به میزان کم است. بیشترین میزان تولید آروماتیک‌ها برای ژئولیت‌های با حفره متوسط صورت می‌گیرد [۷]. چن^۱ و همکاران پیرولیز غیر کاتالیستی و کاتالیستی ساقه برنج با HZSM-5 اصلاح شده با Ni، Cu، Zn و Ga را انجام دادند. نتایج نشان داد که استفاده از ژئولیت تولید هیدروکربن‌های آروماتیکی را افزایش می‌دهد و بیشترین مقدار تولید آروماتیک‌ها مربوط به کاتالیست‌های Ni/HZSM-5 و Cu/HZSM-5 است [۳۱].

تاکنون مطالعاتی درباره تفاله حاصل از روغن کشتی برخی دانه‌ها و میوه‌های روغنی انجام شده است. ویچافوند^۲ پیرولیز تفاله جتروفا^۳ را با کاتالیست HZSM-5 اصلاح شده با Ni، Co، Mo، Ga و Pd در راکتور بستر ثابت در دمای 350°C انجام داد. نسبت کاتالیست به زیست‌توده در این مطالعه ۱، ۵ و ۱۰ بود. نتایج نشان داد که کاتالیست‌های بر پایه ژئولیت توانایی بالایی در حذف اسیدهای چرب به عنوان ترکیبات اصلی در روغن زیستی حاصل از پیرولیز غیر کاتالیستی را دارند. این کاتالیست‌ها گزینش‌پذیری بالایی در تولید هیدروکربن‌های آروماتیک تک حلقه‌ای مانند بنزن، تولوئن و زایلن دارند [۳۲].

از سوی دیگر، به دلیل خواص اکسایش-کاهشی و اسیدی-بازی، اکسیدهای فلزی به طور گسترده‌ای در پیرولیز کاتالیستی زیست‌توده استفاده می‌شوند. اکسیدهای فلزی زیادی با خواص اسیدی مانند SiO_2 و Al_2O_3 و خواص بازی مانند MgO و CaO، فلزات انتقالی مانند ZnO، CuO، Fe_2O_3 و کمپلکس فلزات مانند Fe/CaO، Cu/Al $_2$ O $_3$ و غیره استفاده شده‌اند که در شکل ۱ نشان داده شده است [۷]. در این میان، اکسیدهای فلزی اسیدی و بازی، بیشترین استفاده را به عنوان کاتالیست در فرآیند پیرولیز سریع کاتالیستی دارند. به دلیل تمایل آنها در انجام واکنش آب‌زدایی، محتوای آب در محصول نهایی بالا است [۳۳]. به عنوان مثال استفانیدیس و همکاران^۴ دریافتند که با افزایش Al_2O_3 محتوای اکسیژن محصول به طور موثری کاهش می‌یابد اما آب تولیدی نیز افزایش می‌یابد [۳۴].

(۱) Chen et al.

(۳) Jatropa

(۵) Mante et al.

(۷) Torri et al.

(۲) Vichaphund et al.

(۴) Stefanidis et al.

(۶) Zhou et al.

نتایج نشان داد که بهترین H/C روغن زیستی در دمای 500°C بدست می‌آید. از طرف دیگر مشخص شد که در دماهای بالا میزان ترکیبات آروماتیک افزایش می‌یابد. بهترین دما برای تولید بیشترین میزان ترکیبات آلیفاتیک محدوده دمایی $500-550^{\circ}\text{C}$ است [۴۷]. پوتون و همکاران^۵، پیرولیز ضایعات زیتون در راکتور بستر ثابت دو مرحله‌ای در دمای $350-500^{\circ}\text{C}$ با کاتالیت‌های زئولیت طبیعی، ZSM-5 و H-Y در نسبت‌های مختلف کاتالیت به خوراک ورودی را انجام دادند. بیشترین میزان تولید روغن زیستی مربوط به پیرولیز غیرکاتالیتی و به میزان $46/72\%$ بود. طی فرآیند پیرولیز کاتالیتی، بیشترین بازدهی تولید روغن زیستی مربوط به ZSM-5، سپس زئولیت طبیعی و در انتها H-Y بود. بالاترین بازدهی تولید روغن زیستی برای زئولیت طبیعی در نسبت کاتالیت به خوراک ورودی $0/2$ و به میزان $30/11\%$ بود، در حالیکه این میزان برای کاتالیت ZSM-5 در نسبت کاتالیت به خوراک ورودی $0/1$ و برابر با 21% بود [۴۸].

طبق آمار منتشر شده، میزان تولید میوه زیتون در ایران در سال 1400 بیش از 110 هزار تن است که از این مقدار حدود 55% جهت تولید روغن زیتون وارد واحدهای روغن‌کشی می‌شود [۴۹]. بر این اساس، حجم قابل توجهی ضایعات تولید می‌شود که مشکلاتی را در زمینه حمل و دفن و همچنین زیست‌محیطی برای جوامع به دنبال دارد. در گذشته جهت رفع این مشکل، از تفاله زیتون به منظور خوراک دام استفاده می‌شد. از آنجاییکه امکان تولید محصولات با ارزش افزوده بیشتر از تفاله زیتون مانند سوخت زیستی وجود دارد و مطالعه‌ی جامعی در خصوص استفاده از کاتالیزورهای برپایه‌ی چار زیستی برای تولید روغن زیستی از تفاله زیتون و میزان عملکرد آنها صورت نگرفته است، این مطالعه به بررسی مقایسه‌ای عملکرد بین کاتالیت‌های بر پایه چار زیستی با سایر کاتالیت‌های متداول مانند زئولیت‌های اصلاح شده در فرآیند پیرولیز پرداخته است.

مطالعات آزمایشگاهی

خوراک ورودی

خوراک ورودی که ضایعات و تفاله زیتون است پس از تهیه از شرکت پیشگامان سازندگی واقع در استان فارس و خشک شدن در دمای محیط، با هیدروکلریدریک اسید با غلظت 1% جرمی جهت حذف ترکیبات معدنی و عناصر فلزی از ساختار، اسیدشویی شد. در ادامه تفاله زیتون با آب مقطر شستشو داده شد و در آن با دمای 80°C خشک گردید.

اخیراً مطالعاتی مبنی بر تجزیه زیست‌توده با استفاده کاتالیت‌های برپایه چار زیستی انجام شده است. ژانگ و همکاران^۱ ساقه ذرت را در یک راکتور دو بستری مورد پیرولیز قرار دادند. دمای بستر مرحله اول 600°C و دمای بستر مرحله دوم $700-900^{\circ}\text{C}$ بود. چار زیستی بکار گرفته شده جهت تهیه کاتالیت از گاه برنج ساخته شده بود و به دو روش فعالسازی آن انجام گرفته بود. از فسفریک اسید و پتاسیم هیدروکسید به عنوان فعال کننده‌های شیمیایی و کربن دی‌اکسید و آب به عنوان فعال کننده‌های فیزیکی استفاده شده بود. طی فرآیند پیرولیز، چار زیستی در بستر مرحله دوم قرار داده شده بود. نتایج نشان داد که چار زیستی فعال شده با پتاسیم هیدروکسید بیشترین عملکرد در شکست روغن زیستی و تولید گاز زیستی دارد [۴۱]. هاتفی‌راد^۲ از کاتالیت Fe/Cu قرار داده شده بر بستر هیبریدی زئولیت/چار زیستی جهت پیرولیز زیست‌توده باکتریایی استفاده کرد. نتایج نشان داد که تولید ترکیبات اکسیژن‌دار و نیتروژن‌دار کاهش می‌یابد و گزینش‌پذیری مناسبی برای انجام واکنش آروماتیکی شدن با کاتالیت‌های Fe/Cu مشاهده می‌شود [۴۲].

تفاوت در اسیدیته و بازی بودن اکسید فلزی تاثیر مستقیمی بر عملکرد کاتالیتی آنها دارد. اکسیدهای فلزی اسیدی، مانند Al_2O_3 منجر به انجام واکنش آب‌زدایی طی فرآیند پیرولیز زیست‌توده می‌شوند [۴۳]. استفاده از $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ برای پیرولیز کاتالیتی زیست‌توده‌های مختلف توسط محققین بسیاری مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان می‌دهد این اکسید فلزی توانایی مناسبی در اکسیژن‌زدایی دارد. آلومینا گزینش‌پذیری مناسبی برای تولید آروماتیک‌ها دارد. به دلیل کاهش کتون‌ها و ترکیبات سنگین روغن زیستی نهایی پایداری بهتری دارد [۴۴]. وجود مکان‌های اسیدی لوویس در $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ سبب افزایش تولید آروماتیک‌ها می‌شود [۴۵]. کریستوفر و همکاران^۳ پیرولیز کاتالیتی و غیر کاتالیتی پوسته و هسته زیتون در راکتور بستر ثابت در مقیاس نیمه صنعتی در دمای 500°C را بررسی کردند. کاتالیزورهای مورد استفاده در این مطالعه ZSM-5، Co/ZSM-5، Co/MgO و MgO بودند. نتایج نشان داد که حداکثر بازدهی تولید روغن زیستی مربوط به پیرولیز غیرکاتالیتی است. استفاده از کاتالیت، بازدهی روغن زیستی را کاهش می‌دهد. نتایج آنها نشان داد که در بین کاتالیت‌های مورد استفاده، بهترین عملکرد اکسیژن‌زدایی مربوط به کاتالیت MgO بود [۴۶]. اوزون و همکاران^۴ پیرولیز غیرکاتالیتی تفاله زیتون در محدوده دمایی $700-900^{\circ}\text{C}$ در راکتور بستر ثابت انجام دادند.

(۱) Zhang et al.

(۳) Christoforou et al.

(۵) Putton et al.

(۲) Hatefirad et al.

(۴) Uzun et al.

تهیه کاتالیست‌های بر پایه زئولیت

برای سنتز کاتالیست $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Zeolite}$ و $\text{NiO}/\text{Zeolite}$ ، زئولیت طبیعی پس از تهیه شدن از شرکت نگین پودر سمنان، به ترتیب به محلول‌های آبی نیترات کبالت و نیترات نیکل اضافه شدند. محلول‌های تهیه شده پس از همزده شدن در دمای 80°C ، در آن خشک شدند و در ادامه در دمای 550°C کلسینه شدند [۵۶]. همانند کاتالیست‌های بر پایه چار زیستی، آزمون‌های مشخصه‌یابی BET، XRD و SEM MAP انجام شد.

پیرولیز تفاله زیتون

سیستم پیرولیز مورد استفاده در این تحقیق در شکل ۲ نشان داده شده است. اجزا اصلی این سیستم شامل: مخزن گاز حامل، سیستم کنترلی جریان گاز، سیستم کنترلی دمای واکنش، راکتور کوارتز، مخازن جمع‌آوری روغن زیستی و گاز زیستی و سیستم خنک کننده محصولات واکنش است. نمونه زیست‌توده و کاتالیست در وسط راکتور به صورت in-situ قرار داده شد. جهت خنثی‌سازی محیط واکنشی و تخلیه محیط از هوا، گاز نیتروژن با دبی 20 ml/min قبل از انجام آزمون از راکتور عبور داده شد و این جریان تا پایان فرآیند پیرولیز حفظ شد. فرآیند پیرولیز به دو صورت غیرکاتالیستی و کاتالیستی انجام شد و محصول مایع پیرولیز در ظرف زیر راکتور جمع‌آوری شد.

پیرولیز غیر کاتالیستی

جهت ارزیابی تاثیر دما بر بازدهی تولید روغن زیستی، پیرولیز غیرکاتالیستی در دماهای 400°C ، 500°C ، 600°C و 700°C درجه سلسیوس انجام شد. خوراک ورودی در آزمایش 1 گرم تفاله زیتون بود. دمایی که بیشترین بازدهی روغن زیستی داشت به عنوان دمای مینا جهت انجام فرآیند پیرولیز کاتالیستی انتخاب شد. بازدهی محصولات پیرولیز از طریق معادله‌های زیر تعیین شد.

$$(3) \quad 100 * \frac{\text{میزان روغن زیستی تولید شده}}{\text{میزان زیست‌توده}} = \text{بازدهی روغن زیستی}$$

$$(4) \quad 100 * \frac{\text{میزان چار زیستی تولید شده}}{\text{میزان زیست‌توده}} = \text{بازدهی چار زیستی}$$

$$(5) \quad 100 * \frac{\text{میزان گاز زیستی تولید شده}}{\text{میزان زیست‌توده}} = \text{بازدهی گاز زیستی}$$

آزمون CHNSO جهت تعیین میزان عناصر کربن، هیدروژن، نیتروژن، گوگرد و اکسیژن زیست‌توده‌ها انجام گردید. علاوه‌براین، به منظور تعیین عنصرهای فلزی موجود در تفاله زیتون از روش ICP استفاده شد. میزان ترکیبات فرار، خاکستر و میزان رطوبت در تفاله زیتون به ترتیب بر اساس استاندارد ASTM D3175-07، ASTM E1755-01 و ASTM D3173-1 تعیین گردید. میزان کربن ثابت نیز مطابق معادله زیر بدست می‌آید [۵۳-۵۰].

= میزان کربن ثابت (%)

$$(2) \quad \text{میزان رطوبت } (\%) - 100 - \text{میزان ترکیبات فرار } (\%) - \text{میزان خاکستر } (\%)$$

تهیه کاتالیست بر پایه چار زیستی

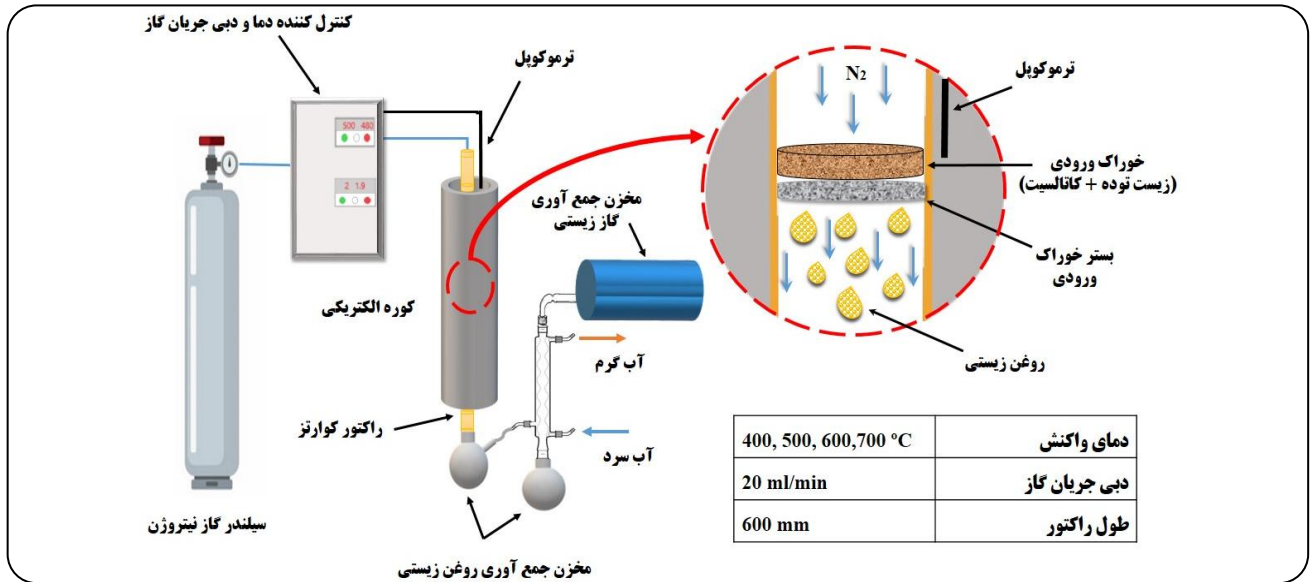
جهت سنتز کاتالیست‌های بر پایه چار زیستی، از چار زیستی حاصل از پیرولیز تفاله زیتون استفاده شد. چار زیستی در محلول 2 M پتاسیم هیدروکسید در دمای 80°C به مدت یک شبانه روز رفلکس شد؛ سپس در آن خشک گردید. نمونه خشک شده در راکتور کوارتز در دمای 700°C با جریان گاز نیتروژن با خلوص $99/99\%$ به مدت 2 h قرار داده شد. نمونه حاصل با محلول هیدروکلریک اسید 1 M به مدت 2 h هم زده شد و پس از عبور از صافی و شستشو با آب مقطر دیونیزه، در آن خشک گردید.

برای سنتز کاتالیست NiO بر روی چار زیستی، از نیترات نیکل 6 آبه، چار زیستی فعال شده و حمام اولتراسونیک به روش تلقیح استفاده شد. نمونه سپس در آن خشک گردید و نمونه خشک شده در دمای 350°C با جریان گاز نیتروژن به مدت 3 h کلسینه شد [۵۴]. برای سنتز کاتالیست Co_3O_4 روی چار زیستی فعال شده نیز، ابتدا نمک نیترات کبالت در آب دیونیزه حل شد؛ سپس به آن چار زیستی اضافه شد و در دمای محیط به مدت 6 ساعت هم زده شد. در ادامه نمونه در آن خشک شد و در دمای 550°C با جریان گاز نیتروژن به مدت 3 h کلسینه شد [۵۵]. از آزمون BET^۱ برای اندازه‌گیری مساحت سطح و قطر حفرات چار زیستی، چار زیستی فعال شده و کاتالیست‌های NiO و Co_3O_4 بر روی چار زیستی سنتز شده استفاده شد که نتایج آن در جدول ۱ ارائه شده است. همچنین ایزوترم‌های جذب-وا جذب نیتروژن چار زیستی و چار زیستی فعال شده و کاتالیست‌های سنتز شده در شکل ۳ نشان داده شده است. علاوه‌براین، جهت تایید وجود اکسیدهای فلزی در ساختار کاتالیست سنتز شده از آزمون XRD استفاده شد. جهت ارزیابی ریخت‌شناسی و توزیع اکسیدهای فلزی بر بستر کاتالیست نیز از SEM Mapping استفاده شد.

(۱) Brunauer-Emmett-Teller

جدول ۱- نتایج آزمون BET برای چار زیستی، چار زیستی فعال شده و کاتالیست‌های سنتز شده

متوسط قطر حفرات (nm)	مجموع حجم حفرات (cm^3/g)	مساحت سطح (m^2/g)	
۱۰/۳۷	۰/۰۳	۱۰/۳۳	چار زیستی تفاله زیتون
۳/۶	۰/۲۱	۲۵۰/۸۶	چار زیستی فعال شده
۷/۱۴	۰/۱۳	۷۳/۰۶	NiO/biochar
۷/۳۲	۰/۱۳	۷۰/۵۷	Co ₃ O ₄ /biochar



شکل ۲- سیستم مورد استفاده در فرآیند پیرولیز

رطوبت برابر با ۲/۴٪، ترکیبات فرار برابر با ۷۵/۹٪ جرمی و کربن ثابت برابر با ۱۶/۲٪ جرمی است. میزان بالای ترکیبات فرار نشانگر قابلیت بالای تبدیل تفاله زیتون به روغن زیستی دارد [۵۷].

تعیین مشخصات کاتالیست‌های برپایه چار زیستی

مساحت سطح، اندازه قطر حفرات و مجموع حجم حفرات چار زیستی، چار زیستی فعال شده و کاتالیست‌های NiO و Co₃O₄ روی چار زیستی سنتز شده با استفاده از آزمون BET تعیین شد که در جدول ۱ قابل مشاهده است. مساحت سطح و مجموع حجم حفرات چار زیستی به ترتیب برابر با ۲۵۰/۸۶ m^2/g و ۰/۲۱ cm^3/g است که طی فرآیند فعالسازی به ترتیب به ۱۰/۳۳ m^2/g و ۰/۰۳ cm^3/g برای چار زیستی فعال شده می‌رسد. متوسط قطر حفرات برای چار زیستی، چار زیستی فعال شده و کاتالیست‌های سنتز شده کمتر از ۵۰ nm است بنابراین ساختار حفرات مزو است. پس از افزایش اکسید فلزات به چار زیستی فعال شده، مساحت سطح و متوسط حجم حفرات کاهش قابل توجهی پیدا می‌کند که می‌تواند ناشی از انسداد حفرات به دلیل بارگذاری اکسیدهای فلزی باشد [۵۸].

پیرولیز کاتالیستی

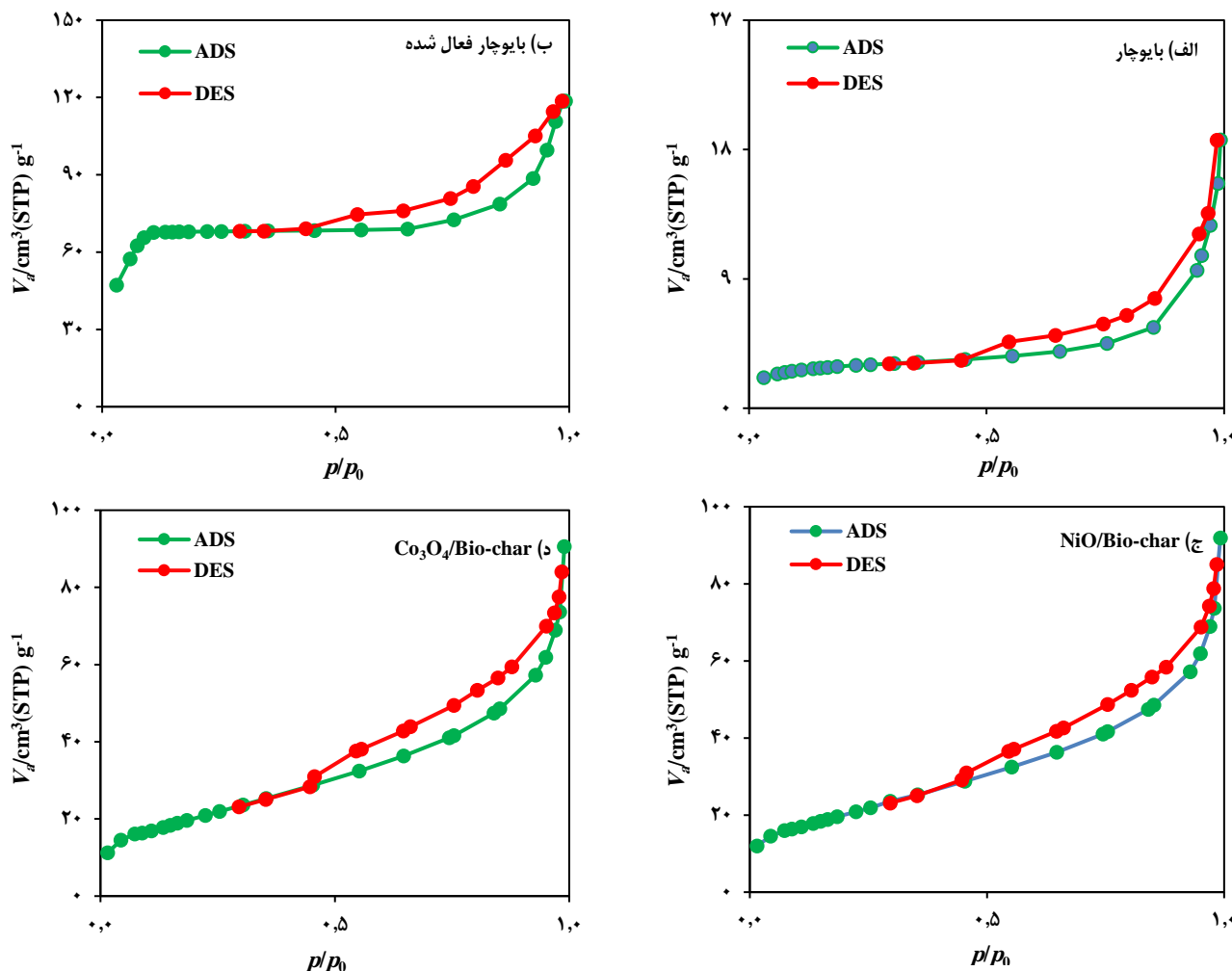
در پیرولیز کاتالیستی، کاتالیست‌های سنتز شده شامل کاتالیست‌های برپایه چار زیستی و زئولیت طبیعی در نسبت‌های کاتالیست به زیست‌توده ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴، ۰/۵ و ۵ به صورت in-situ در راکتور بارگذاری شد. دمای انجام تست پیرولیز کاتالیستی، دمای بهینه بدست آمده از پیرولیز غیرکاتالیستی بود. تمامی فرآیندهای پیرولیز کاتالیستی مشابه پیرولیز غیرکاتالیستی بود. برای تمامی نمونه‌ها، میزان روغن زیستی، چار زیستی و گاز زیستی تولید شده اندازه‌گیری شد. ترکیبات موجود در روغن زیستی توسط آزمون کروماتوگرافی گاز با طیف سنج جرمی^۱ تعیین شد.

نتایج و بحث

آنالیز ساختاری و عنصری تفاله زیتون

بر اساس نتایج آنالیز عنصری، نمونه زیست توده حاوی ۴۸/۱٪ کربن، ۵/۲٪ درصد هیدروژن، ۴۴/۶٪ اکسیژن، ۱/۶٪ نیتروژن و ۰/۶٪ گوگرد است. علاوه بر این، میزان خاکستر برابر با ۵/۵٪ جرمی،

(۱) Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)



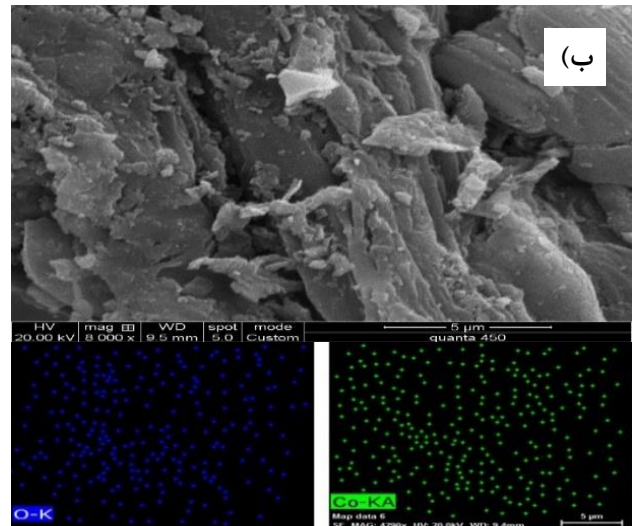
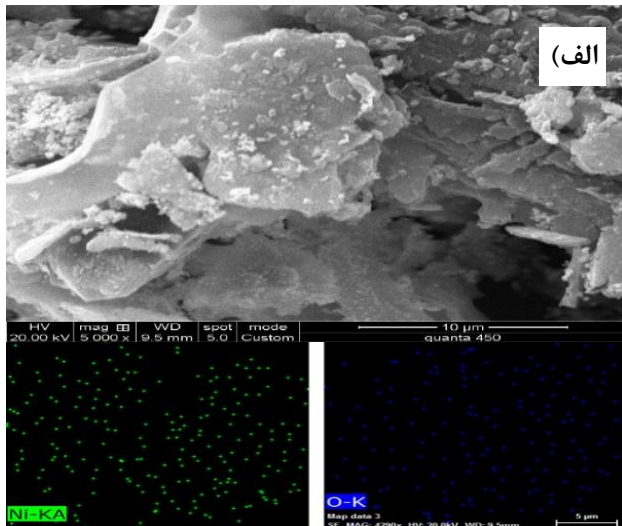
شکل ۳- نمودارهای جذب- واجذب نیتروژن (الف) چار زیستی، (ب) چار زیستی فعال شده، (ج) کاتالیست NiO بر پایه چار زیستی و (د) کاتالیست Co_3O_4 بر پایه چار زیستی

الگوی XRD برای چار زیستی و کاتالیست‌های سنتز شده در شکل ۵ نشان داده شده است. ساختار آمورف کربنی برای چار زیستی و تمامی کاتالیست‌ها مشاهده شد. الگوی XRD چار زیستی دو پیک ضعیف در 24° و 44° را نشان می‌دهد. کاتالیست NiO/Biochar، پنج پیک متناسب با صفحات کریستالی مربوطه در نقاط $4/79^\circ$ (۲۲۲)، $35/75^\circ$ (۳۱۱)، $85/62^\circ$ (۲۲۰)، $4/43^\circ$ (۲۰۰)، $37/3^\circ$ (۱۱۱) با ساختار مکعبی و کد مرجع ۱۰۴۹-۰۴۷-۰۰-۰ و گروه Fm3m را نشان می‌دهد که پیک $79/4^\circ$ شدت کمی دارد. کاتالیست $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Biochar}$ ، چهار پیک با صفحات کریستالی مربوطه در نقاط $65/65^\circ$ (۴۴۰)، $59/55^\circ$ (۴۰۰)، $31/50^\circ$ (۲۲۰)، $19/05^\circ$ (۱۱۱) با ساختار مکعبی و کد مرجع ۱۶۵۶-۰۷۴-۰۱-۰ و گروه Fd-3m را نشان می‌دهد.

ایزوترم‌های جذب واجذب نیتروژن چار زیستی و چار زیستی فعال شده و کاتالیست‌های سنتز شده در شکل ۳ نشان داده شده است. بر اساس طبقه بندی آیوپاک^۱، ایزوترم‌های جذب واجذب چار زیستی، چار زیستی فعال شده و کاتالیست‌های سنتز شده، ایزوترم دسته IV را نشان می‌دهد. با توجه به وجود اندازه حفرات در محدوده ۵۰-۲۰۰ nm، ساختار نمونه‌ها مزو است. شکل ایزوترم برای چار زیستی شکل هیستریزس از نوع H4 است که معمولاً برای جامداتی با تخلخل میکرو و مزو ایجاد می‌شود [۵۸، ۵۹]. برای ارزیابی ریخت‌شناسی^۲ و توزیع اکسیدهای فلزی بر سطح بستر کاتالیستی آزمون SEM-Map انجام شد که در شکل ۴ نشان داده شده است. همانگونه که مشخص است، توزیع یکدست نقاط رنگی، نشانگر توزیع مناسب اکسیدهای فلزی بر سطح چار زیستی است.

(۱) IUPAC

(۲) Morphology



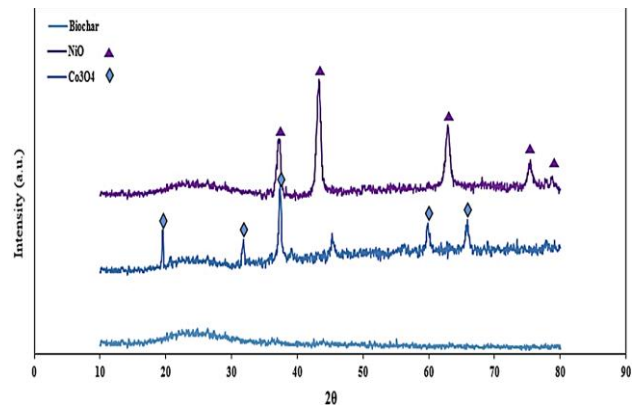
شکل ۴- الف) SEM-Map برای کاتالیست NiO/Biochar و ب) SEM-Map برای کاتالیست Co₃O₄/Biochar

جدول ۲- نتایج آزمون BET برای زئولیت طبیعی و کاتالیست‌های سنتز شده

مساحت سطح (m ² /g)	حجم کلی حفرات (cm ³ /g)	متوسط قطر حفرات (nm)	
۱۷/۴۸	۰/۰۹	۲۱/۰۲۹	زئولیت طبیعی
۱۱/۶۸۹	۰/۰۷	۲۶/۳۸۸	NiO/Zeolite
۷/۴۶۹	۰/۰۵	۲۷/۴۶۳	Co ₃ O ₄ /Zeolite

حفرات مزو در ساختار کاتالیست و در نتیجه افزایش متوسط قطر حفرات کاتالیست‌های سنتزی می‌شود [۶۳، ۶۶].

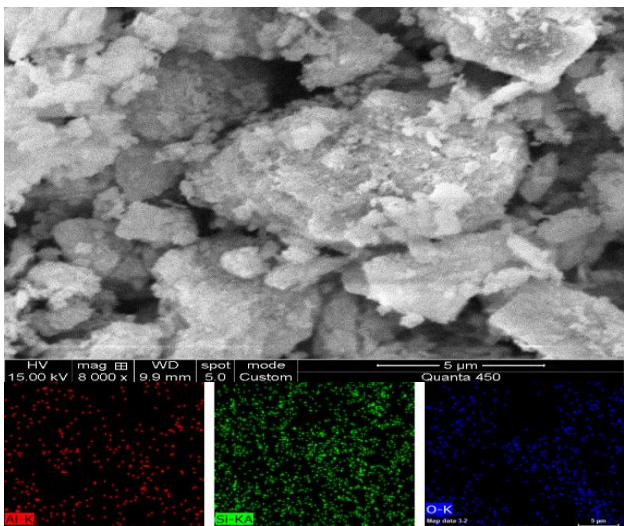
برای ارزیابی ریخت‌شناسی و توزیع اکسیدهای فلزی بر سطح بستر کاتالیستی آزمون SEM-Map انجام شد که در شکل‌های ۷ و ۸ نشان داده شده است. همانگونه که مشخص است، توزیع یکدست نقاط رنگی، نشانگر توزیع مناسب اکسیدهای فلزی بر سطح زئولیت است. در شکل ۹ الگوی XRD برای زئولیت طبیعی و کاتالیست‌های سنتز شده نشان داده شده است. پیک‌های بدست آمده برای زئولیت طبیعی با صفحات کریستالی مربوطه در نقاط ۹/۸۹° (۰۲۰)، ۲۳/۲۲° (۳۳۱)، ۵۴/۲۲° (۴۰۰)، ۸۹/۲۵° (۳۱۱)، ۳۴/۲۶° (۰۰۲)، ۰۹/۲۸° (۰۲۲) و ۳۰/۱۴° (۴۴۰) با ساختار مونوکلینیک و گروه C12/m1 و کد مرجع ۲۱۸۵-۹۰-۹۶ که مطابق با زئولیت کلینوپتیلولیت است [۶۷]. کاتالیست NiO/Zeolite، چهار پیک با صفحات کریستالی مربوطه در نقاط ۳۶/۸۴° (۲۰۰)، ۴۴/۸۴° (۱۱۱)، ۱۹/۵۲° (۰۲۰) و ۷۶/۶۹° (۰۲۲) با ساختار مکعبی و کد مرجع ۱۵۳-۹۶-۸۹۲۲ با گروه Fm-3m را نشان می‌دهد که پیک ۶۹/۷۶° شدت کمی دارد. کاتالیست Co₃O₄/Zeolite، چهار پیک با صفحات کریستالی مربوطه در نقاط ۱۹/۱۹° (۲۲۰)، ۳۶/۸۴° (۳۱۱)، ۳۴/۵۹° (۵۱۱) و ۶۵/۲۹° (۴۴۰) با ساختار مکعبی و کد مرجع ۰۰۳-۰۰۰-۸۹۶ و گروه Fd-3m را نشان می‌دهد.



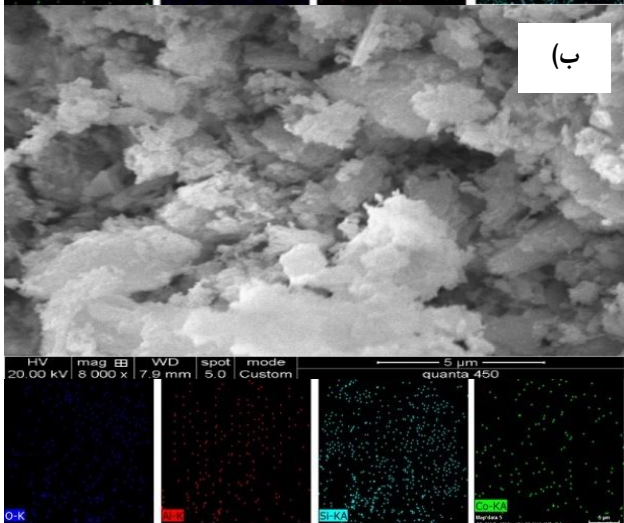
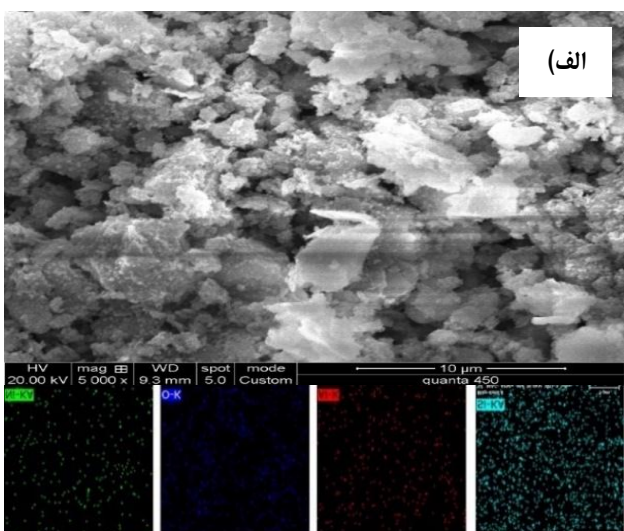
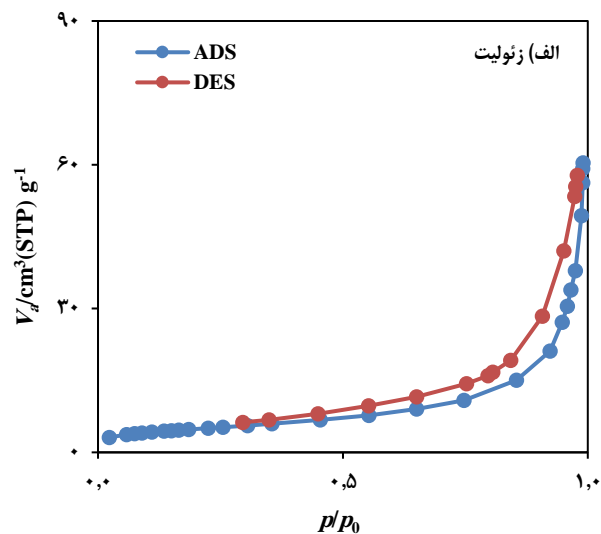
شکل ۵- الگوی XRD برای چار زیستی و کاتالیست‌های سنتز شده

تعیین مشخصات کاتالیست‌های بر پایه زئولیت طبیعی

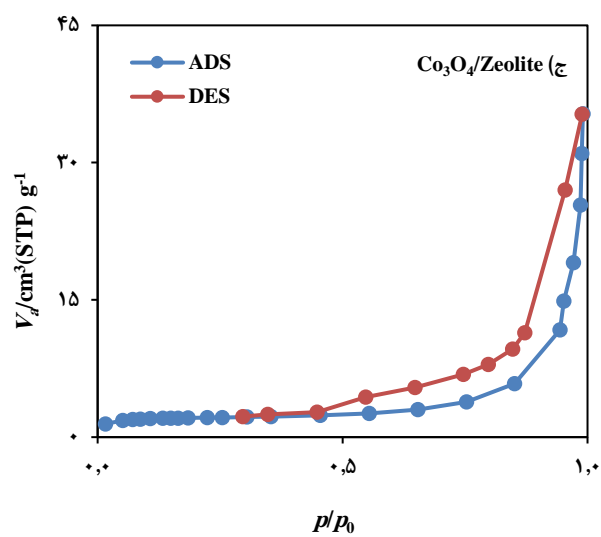
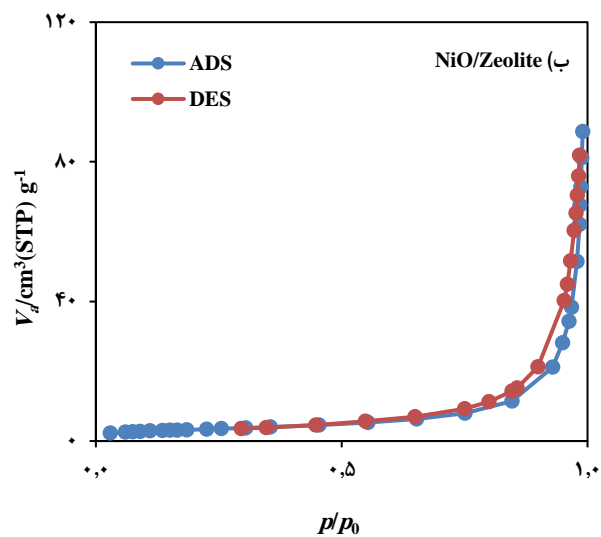
مساحت سطح، قطر حفرات و حجم کلی حفرات زئولیت و کاتالیست‌های سنتز شده در جدول ۲ آمده است. ایزوترم‌های جذب و اجذب نیتروژن برای زئولیت و کاتالیست‌های سنتز شده در شکل ۶ نشان داده شده است. بر اساس طبقه‌بندی IUPAC، ایزوترم‌های جذب و اجذب زئولیت و کاتالیست‌های سنتز شده، ایزوترم دسته IV را نشان می‌دهد. با توجه به وجود اندازه حفرات در محدوده ۲-۵۰ nm، ساختار نمونه‌ها مزو است [۶۰-۶۲]. نتایج نشان داد که زئولیت طبیعی بیشترین مساحت سطح را دارد که پس از افزایش اکسیدهای فلزی کاهش پیدا می‌کند. دلیل این امر می‌تواند قرارگیری ذرات فلزی درون کانال‌ها و حفرات داخلی زئولیت و در نتیجه انسداد حفرات داخلی زئولیت باشد. این پدیده در فرآیند تلقیح با فلزات دیگر نیز گزارش شده است [۶۳-۶۵]. با تلقیح اکسیدهای فلزی با زئولیت طبیعی، متوسط قطر حفرات کاهش می‌یابد که می‌تواند به دلیل انسداد حفرات میکرو زئولیت طبیعی باشد که منجر به افزایش درصد



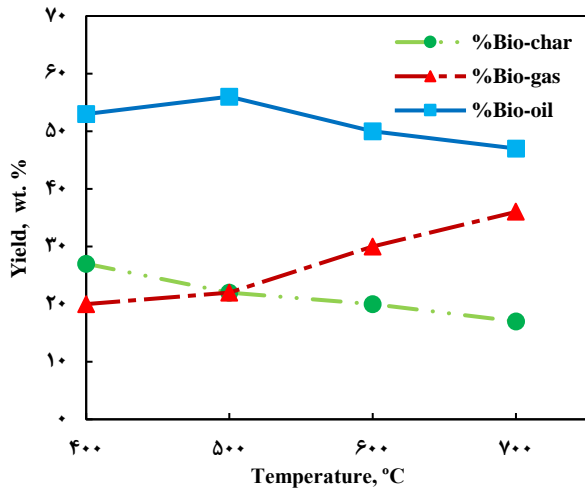
شکل ۷- SEM-Map برای کاتالیست زئولیت طبیعی



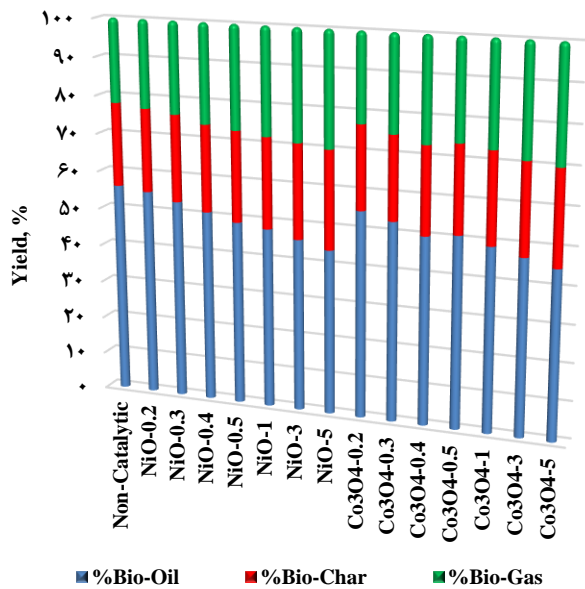
شکل ۸- الف) SEM-Map برای کاتالیست NiO/Zeolite و ب) SEM-Map برای کاتالیست Co₃O₄/Biochar



شکل ۶- نمودار جذب و اجذب زئولیت طبیعی و کاتالیست‌های سنتز شده



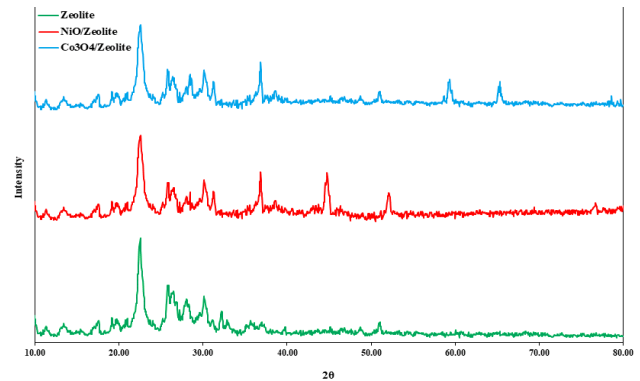
شکل ۱۰- تاثیر دما بر بازدهی تولید محصولات در پیرولیز غیر کاتالیستی



شکل ۱۱- تاثیر نسبت کاتالیست‌های NiO/Biochar و Co₃O₄/Biochar به زیست‌توده بر بازدهی تولید گاز زیستی، چار زیستی و روغن زیستی

تاثیر پیرولیز کاتالیستی با کاتالیست‌های برپایه چار زیستی بر ترکیب سوخت زیستی

در شکل‌های ۱۲ و ۱۳ تاثیر کاتالیست NiO/Biochar و Co₃O₄/Biochar بر ترکیب روغن زیستی نشان داده شده است. همانگونه که در شکل ۱۲ نشان داده شده است، برای کاتالیست NiO/Biochar، بیشترین میزان حذف اسید در نسبت کاتالیست به زیست‌توده ۵ است و میزان اسیدهای چرب به ۴۳/۸۹٪ می‌رسد. در این نسبت کاتالیستی، تولید هیدروکربن با افزایش قابل توجه به ۴۷٪ می‌رسد که ۹/۹۴٪ را آروماتیک‌ها و ۱۴/۹۱٪ آلکان‌ها



شکل ۹- الگوی XRD برای زئولیت طبیعی و کاتالیست‌های سنتز شده

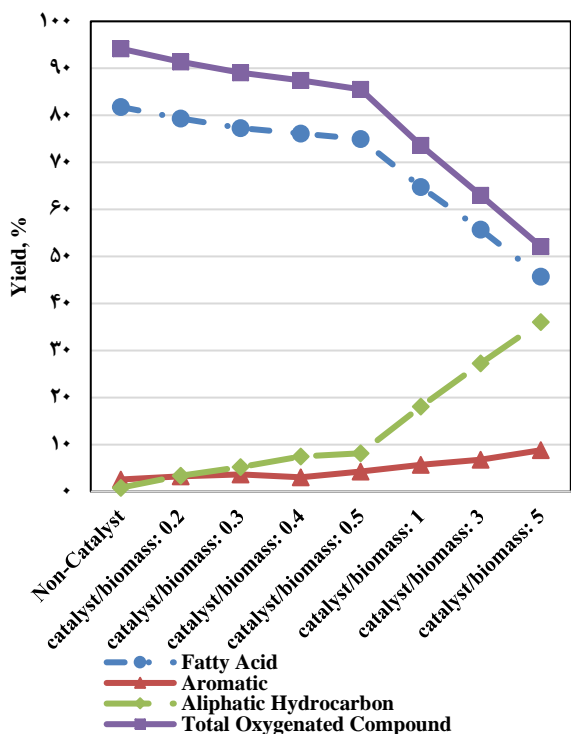
بازدهی تولید روغن زیستی، چار زیستی و بایو گاز در پیرولیز غیر کاتالیستی

بازدهی تولید روغن زیستی، چار زیستی و گاز زیستی حاصل از پیرولیز غیر کاتالیستی تفاله زیتون در شکل ۱۰ آمده است. همانگونه که در شکل مشخص است بیشترین میزان تولید روغن زیستی در دمای ۵۰۰ °C و به میزان ۵۶٪ و سپس ۵۳٪ در دمای ۴۰۰ °C است. افزایش دما به ۶۰۰ و ۷۰۰ درجه سلسیوس تاثیر منفی در بازدهی تولید روغن زیستی دارد. نتایج نشان داد با افزایش دما از ۴۰۰ °C به ۷۰۰ °C، بازدهی تولید گاز زیستی از ۲۰٪ به ۴۶٪ درصد افزایش می‌یابد. همچنین، با افزایش دما بازدهی تولید چار زیستی کاهش می‌یابد و از ۲۷٪ در دمای ۴۰۰ °C به ۱۷٪ در دمای ۷۰۰ °C می‌رسد.

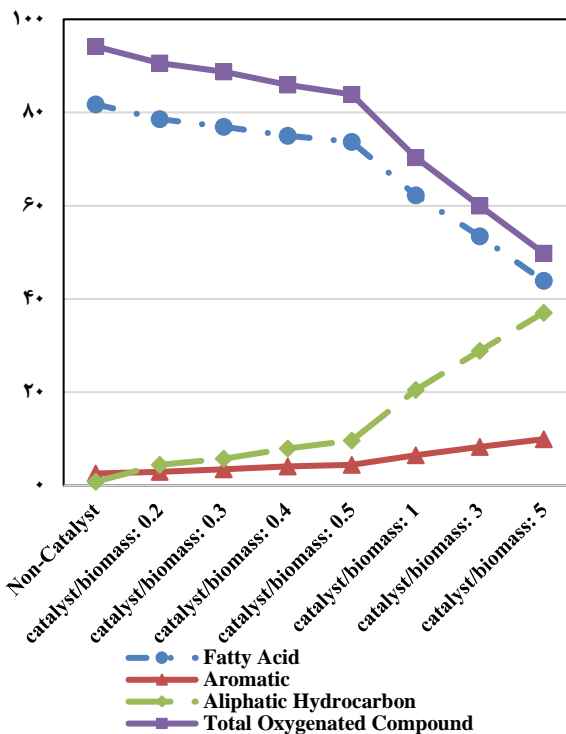
تاثیر پیرولیز کاتالیستی بر بازدهی سوخت زیستی در حضور کاتالیست‌های

بر پایه چار زیستی

تاثیر نوع و بارگذاری کاتالیست‌های برپایه چار زیستی بر بازدهی سوخت زیستی، چار زیستی و گاز زیستی در شکل ۱۱ نشان داده شده است. همانطور که در این شکل‌ها نشان داده شده است، برای تمام نمونه‌ها، بازده تولید سوخت زیستی در حضور کاتالیست کاهش یافته و بازده گاز زیستی افزایش یافته است که به دلیل شکست بیشتر در حضور کاتالیست است. برای همه کاتالیزورها، تولید محصولات جامد، از جمله چار زیستی و کک، با افزایش بارگذاری کاتالیست افزایش یافت. این موضوع را می‌توان به وجود ساختار متخلخل کاتالیزورهای چار زیستی کاتالیست نسبت داد که قفس‌هایی را تشکیل می‌دهد که در آن ترکیبات آلی به دام افتاده و به ساختارهای آلی سنگین تبدیل می‌شوند [۶۸]. نرخ تغییر در تولید سوخت زیستی، چار زیستی و گاز زیستی در نسبت کاتالیست به زیست‌توده‌های کمتر از ۰/۵ قابل توجه نیست، که می‌تواند به دلیل وجود مقادیر کمی از اکسیدهای فلزی به عنوان محل فعال در ساختار کاتالیزورها باشد [۶۹].



شکل ۱۳- تاثیر نسبت کاتالیست به زیست توده بر محتوای ترکیبات سوخت زیستی برای کاتالیست Co₃O₄/Biochar

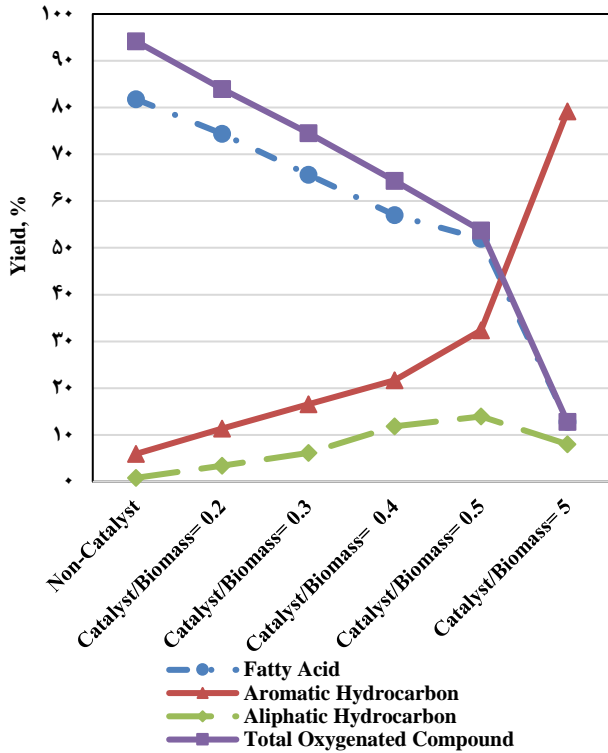


شکل ۱۴- تاثیر نسبت کاتالیست به زیست توده بر محتوای ترکیبات سوخت زیستی برای کاتالیست NiO/Biochar

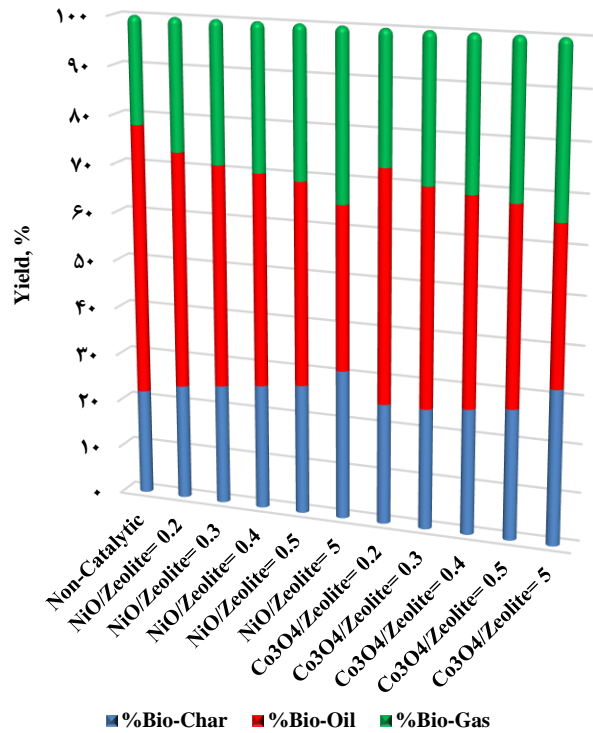
تاثیر پیرولیز کاتالیستی با کاتالیست‌های برپایه زئولیت طبیعی بر بازدهی روغن زیستی

طی پیرولیز کاتالیستی، از کاتالیست‌های بر پایه زئولیت در نسبت‌های کاتالیستی ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴، ۰/۵ و ۵ استفاده شدند. بازدهی تولید گاز زیستی، چار زیستی و روغن زیستی با استفاده از کاتالیست‌های سنتز شده برپایه زئولیت در نسبت‌های کاتالیستی اشاره شده در شکل ۱۴ نشان داده شده است. برای تمامی کاتالیست‌ها با افزایش نسبت کاتالیست به زیست توده، بازدهی تولید روغن زیستی کم و بازدهی تولید گاز زیستی زیاد می‌شود. افزایش تولید گاز زیستی به دلیل افزایش واکنش شکست ترکیبات سنگین روغن زیستی انجام می‌شود. برای تمامی کاتالیست‌ها تولید بخش جامد شامل چار زیستی و کک با افزایش نسبت کاتالیست به زیست توده افزایش می‌یابد که می‌تواند به دلیل تشکیل کک درون ساختارهای متخلخل کاتالیست باشد.

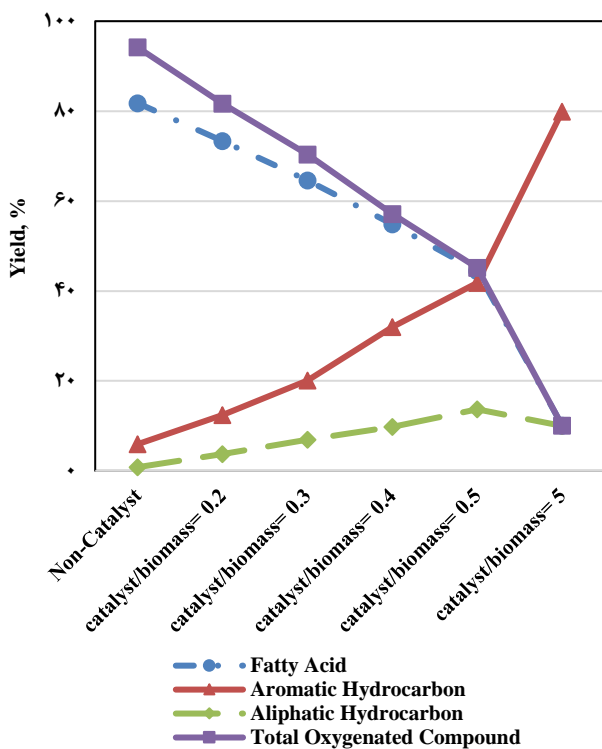
و ۲۲/۱۶٪ را آلکن‌ها تشکیل می‌دهد. مطالعات انجام شده توسط سایر محققان نیز نشان می‌دهد که در پیرولیز خوراک‌های حاوی اسیدهای چرب با کاتالیست‌های فلزات انتقالی و بدون حضور منبع هیدروژن خارجی، محصولات اصلی هیدروکربن‌های آروماتیکی و آلیفاتیکی است که از طریق انجام واکنش کربوکسیل‌زدایی و کربونیل‌زدایی گروه‌های کربوکسیلیک ایجاد می‌شوند [۷۰-۷۳]. اکسید فلزی دیگر که در این مطالعه بررسی شد اکسید کبالت است. این کاتالیست نیز عملکرد مشابه کاتالیست NiO/Biochar دارد. حذف اسیدهای چرب طی واکنش‌های کربوکسیل‌زدایی و کربونیل‌زدایی گروه‌های کربوکسیلیک انجام می‌شود. میزان حذف اسیدهای چرب در کاتالیست Co₃O₄/Biochar کمتر از کاتالیست NiO/Biochar است و به ۴۵/۶۸٪ می‌رسد. میزان تولید هیدروکربن‌ها هم کمتر از کاتالیست NiO/Biochar است و شامل ۸/۷۹٪ آروماتیک‌ها، ۱۵/۶۲٪ هیدروکربن‌های اشباع شده و ۲۰/۴۴٪ هیدروکربن‌های اشباع نشده است. این موضوع می‌تواند به دلیل فعالیت کمتر کبالت نسبت به نیکل باشد [۷۴].



شکل ۱۵- تاثیر نسبت کاتالیست به زیست توده بر محتوای ترکیبات سوخت زیستی برای کاتالیست Co₃O₄/Zeolite



شکل ۱۴- تاثیر نسبت کاتالیست‌های NiO/Zeolite و Co₃O₄/Zeolite به زیست توده بر بازدهی تولید گاز زیستی، چار زیستی و روغن زیستی



شکل ۱۶- تاثیر نسبت کاتالیست به زیست توده ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴، ۰/۵ و ۵ بر محتوای ترکیبات سوخت زیستی برای کاتالیست NiO/Zeolite

تاثیر پرولیز کاتالیستی با کاتالیست‌های بر پایه زئولیت بر ترکیب سوخت زیستی

حذف اسیدهای چرب در حضور کاتالیست NiO/Zeolite به طور قابل توجهی انجام می‌پذیرد و برای نسبت کاتالیست به زیست توده ۰/۵ و ۵ به ترتیب به ۴۴/۴۸٪ و ۱۰/۰۷٪ می‌رسد. همانگونه که در شکل ۱۶ نشان داده شده است، تولید هیدروکربن‌های آروماتیکی در نسبت کاتالیست به زیست توده ۰/۵ و ۵ به ترتیب به ۴۱/۸۴٪ و ۷۹/۹۱٪ می‌رسد. تولید هیدروکربن‌های آروماتیکی ناشی از اسیدهای چرب به هیدروکربن‌ها طی واکنش کربوکسیل زدایی است [۷۶، ۷۵]. تولید بالای آروماتیکی‌ها توسط محققین دیگر نیز گزارش شده است [۷۷-۸۰].

نتیجه‌گیری

هدف از انجام این پژوهش تولید سوخت زیستی از تفاله زیتون است. تفاله زیتون محصول ضایعاتی فرآیند روغن‌کشی از میوه زیتون محسوب می‌شود که امحاء یا به عنوان خوراک دام مصرف می‌شود. این تفاله در ساختار خود دارای روغنی است که امکان استخراج ندارد و پس از گذشت زمان و طی مراحل انبارداری دچار واکنش‌های ناخواسته می‌شود. طی این واکنش‌ها ساختار روغن تغییر می‌یابد، به گونه‌ای که مصرف آن برای سلامتی مضر خواهد بود. از آنجاییکه

نتایج پیرولیز غیر کاتالیستی نشان داد که بیشترین میزان تولید روغن زیستی در دمای 500°C و به میزان 56% و سپس 53% در دمای 400°C است. افزایش دما به 600 و 700 درجه سلسیوس تاثیر منفی در بازدهی تولید روغن زیستی دارد. با افزایش دما از 400°C به 700°C ، بازدهی تولید گاز زیستی افزایش می‌یابد. همچنین، با افزایش دما بازدهی تولید چار زیستی کاهش می‌یابد. پیرولیز کاتالیستی با کاتالیست‌های بر پایه چار زیستی و کاتالیست‌های بر پایه زئولیت نشان داد که با افزایش نسبت کاتالیست به زیست‌توده بازدهی تولید سوخت زیستی کم می‌شود. همچنین با افزایش محتوای کاتالیست در خوراک ورودی میزان گاز زیستی تولیدی افزایش می‌یابد. محتوای ترکیبات روغن و سوخت زیستی حاصل از پیرولیز با آزمون GC/MS تعیین شد. نتایج نشان داد که روغن زیستی غالباً حاوی ترکیبات اکسیژن‌دار مانند اسیدهای چرب، فنل‌ها، کتون‌ها، آلدهیدها و قندها است که بیش از 90% ترکیب روغن زیستی را شامل می‌شود. برای تمام کاتالیست‌ها، با افزایش کاتالیست، میزان ترکیبات اکسیژن‌دار کاهش می‌یابد. برای کاتالیست‌های بر پایه زئولیت، تولید ترکیبات آروماتیک به عنوان ترکیبات با ارزش افزایش قابل توجهی دارد. بیشترین میزان حذف اسیدهای چرب برای کاتالیست‌های بر پایه چار زیستی مربوط به کاتالیست NiO/Biochar است.

امکان تولید محصولات با ارزش افزوده بیشتر از تفاله زیتون مانند سوخت زیستی وجود دارد و همچنین میزان بالای تولید تفاله زیتون در کشور، پژوهش در این حوزه مهم می‌باشد. خوراک ورودی که ضایعات و تفاله زیتون است از کارخانه تولید روغن زیتون شرکت پیشگامان سازندگی شهرستان فسا، استان فارس تهیه شد. فرآیند آماده‌سازی تفاله زیتون شامل خشک کردن، آسیا و اسیدشویی جهت حذف عناصر فلزی بود. آزمون‌های ویژگی سنجی مانند آنالیز عنصری CHNSO، آنالیز عناصر فلزی، تعیین میزان لیگنین، همی سلولز، سلولز، ترکیبات فرار، رطوبت خاکستر و کربن ثابت بر روی تفاله زیتون انجام شد. روغن زیستی تفاله زیتون به روش پیرولیز تولید و ارتقا داده شد. در این تحقیق فرآیند پیرولیز کاتالیستی جهت ارتقا روغن زیستی مورد بررسی قرار گرفت. کاتالیست‌های مورد استفاده در فرآیند پیرولیز کاتالیستی شامل کاتالیست‌های NiO و Co_3O_4 روی چار زیستی و همچنین NiO و Co_3O_4 روی زئولیت طبیعی بودند. جهت سنتز کاتالیست‌ها از روش تلقیح استفاده شد. ویژگی سنجی کاتالیست‌های مورد استفاده توسط آزمون‌های BET، XRD و SEM-Mapping انجام گرفت.

در فرآیند پیرولیز غیر کاتالیستی، جهت ارزیابی تاثیر دما بر بازدهی تولید روغن زیستی، پیرولیز غیر کاتالیستی در دماهای 700 ، 600 ، 500 و 400 درجه سلسیوس انجام شد. در پیرولیز کاتالیستی، کاتالیست‌های سنتز شده شامل کاتالیست‌های بر پایه چار زیستی و زئولیت طبیعی در نسبت‌های کاتالیست به زیست‌توده $0/2$ ، $0/3$ ، $0/4$ ، $0/5$ و 5 به صورت in-situ در راکتور بارگذاری شد. تمامی فرآیندهای پیرولیز کاتالیستی مشابه پیرولیز غیر کاتالیستی بود. برای تمامی نمونه‌ها، میزان روغن زیستی، چار زیستی و گاز زیستی تولید شده اندازه‌گیری شد. ترکیبات موجود در روغن زیستی توسط آزمون GC/MS تعیین شد.

تاریخ دریافت: ۱۵/۰۷/۱۴۰۲؛ تاریخ پذیرش: ۲۱/۱۲/۱۴۰۲

منابع

- [1] Guedes R.E., Luna A.S., Torres A.R., *Operating Parameters for Bio-Oil Production in Biomass Pyrolysis: A Review*, *Journal of analytical and applied pyrolysis*, **129**: 134-149 (2018).
- [2] Rahman M.M., Liu R., Cai J., *Catalytic Fast Pyrolysis of Biomass Over Zeolites for High Quality Bio-Oil—A Review*, *Fuel Processing Technology*, **180**: 32-46 (2018).
- [۳] سعیدی، مجید؛ صفری پور، مریم؛ بررسی روش‌های بازیابی و مدیریت گازهای دورریز واحدهای صنعتی به منظور بازگشت به چرخه انرژی، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، **۴۱(۴)**: ۳۵۴-۳۲۷ (۱۴۰۱).
- [4] Biswas B., Pandey N., Bisht Y., Singh R., Kumar J., Bhaskar T., *Pyrolysis of Agricultural Biomass Residues: Comparative Study of Corn Cob, Wheat Straw, Rice Straw and Rice Husk*, *Bioresource technology*, **237**: 57-63 (2017).

- [5] Sánchez J., Curt M.D., Robert N., Fernández J., "[Biomass Resources](#)", The role of bioenergy in the bioeconomy, Academic Press, 25-111 (2019).
- [6] Ruan R., Zhang Y., Chen P., Liu S., Fan L., Zhou N., Ding K., Peng P., Addy M., Cheng Y., "[Biofuels: Introduction](#)", Biofuels: Alternative feedstocks and conversion processes for the production of liquid and gaseous biofuels, Academic Press, 3-43 (2019).
- [7] Chen X., Che Q., Li S., Liu Z., Yang H., Chen Y., Wang X., Shao J., Chen H., "[Recent Developments in Lignocellulosic Biomass Catalytic Fast Pyrolysis: Strategies for the Optimization of Bio-Oil Quality and Yield](#)", *Fuel Processing Technology*, **196**: 106180 (2019).
- [8] Yagalakshmi K., Sivashanmugam P., Kavitha S., Kannah Y., Varjani S., AdishKumar S., Kumar G., "[Lignocellulosic Biomass-Based Pyrolysis: A Comprehensive Review](#)", *Chemosphere*, **286**: 131824 (2022).
- [۹] ستاری، بهنام؛ قلی زاده، مرتضی؛ محمد پور فرد، موسی؛ تجزیه و تحلیل ترکیب‌های به دست آمده از پیرولیز انواع چوب و بررسی اثرهای زیست‌محیطی آن‌ها، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۳۹**(۱): ۲۵۳-۲۳۹ (۱۳۹۹).
- [10] Basu P., "[Biomass Gasification and Pyrolysis, in Chapter 3 - Pyrolysis and Torrefaction](#)", Academic Press (2010).
- [11] Zhang Y., Cui Y., Liu S., Fan L., Zhou N., Peng P., Wang Y., Guo F., Min M., Cheng Y., "[Fast Microwave-Assisted Pyrolysis of Wastes for Biofuels Production—A Review](#)", *Bioresource technology*, **297**: 122480 (2020).
- [12] Brown R.C., Wang K., "[Fast Pyrolysis of Biomass: Advances in Science and Technology, in Prospects for Fast Pyrolysis of Biomass](#)", Royal Society of Chemistry, london, 1-11 (2017).
- [13] Tabatabaei M., Soltanian S., Aghbashlo M., Nizami A.S., "[Fast Pyrolysis of Biomass: Advances in Science and Technology: A Book Review](#)", *Journal of Cleaner Production*, **213**: 1411-1413 (2019).
- [14] Dabros T.M., Stummann M.Z., Høj M., Jensen P.A., Grunwaldt J. D., Gabrielsen J., Mortensen P.M., Jensen A.D., "[Transportation Fuels from Biomass Fast Pyrolysis, Catalytic Hydrodeoxygenation, and Catalytic Fast Hydrolysis](#)", *Progress in Energy and Combustion Science*, **68**: 268-309 (2018).
- [15] Bridgwater A.V., "[Review of Fast Pyrolysis of Biomass and Product Upgrading](#)", *Biomass and bioenergy*, **38**: 68-94 (2012).
- [16] Resende F.L., "[Recent Advances on Fast Hydrolysis of Biomass](#)", *Catalysis Today*, **269**: 148-155 (2016).
- [17] Pattiya A., "[Catalytic Pyrolysis, in: L. Rosendahl \(Ed.\), Direct Thermochemical Liquefaction for Energy Applications](#)", Woodhead Publishing, 29-64 (2018).
- [۱۸] کرامتیان، یوسف؛ قلی زاده، مرتضی؛ بررسی فرایند پیرولیز مخلوط پلی اتیلن ترفتالات و چوب صنوبر در حضور کاتالیست زئولیت برای تبدیل آن به سوخت مایع، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۴۱**(۴): ۹۷-۸۱ (۱۴۰۱).
- [19] Wang K., Kim K.H., Brown R.C., "[Catalytic Pyrolysis of Individual Components of Lignocellulosic Biomass](#)", *Green Chemistry*, **16**: 727-735 (2014).

- [20] Kumar R., Strezov V., Lovell E., Kan T., Weldekidan H., He J., Dastjerdi B., Scott J., [Bio-Oil Upgrading with Catalytic Pyrolysis of Biomass using Copper/Zeolite-Nickel/Zeolite and Copper-Nickel/Zeolite Catalysts](#), *Bioresource technology*, **279**: 404-409 (2019).
- [21] Dai G., Zhu Y., Yang J., Pan Y., Wang G., Reubroycharoen P., Wang S., [Mechanism Study on the Pyrolysis of the Typical Ether Linkages in Biomass](#), *Fuel*, **249**: 146-153 (2019).
- [22] Wang G., Dai G., Ding S., Wu J., Wang S., [A New Insight into Pyrolysis Mechanism of Three Typical Actual Biomass: The Influence of Structural Differences on Pyrolysis Process](#), *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **156**: 105184 (2021).
- [23] Kawamoto H., [Lignin Pyrolysis Reactions](#), *Journal of Wood Science*, **63**:117-132 (2017).
- [24] Weber J., Thompson A., Wilmoth J., Batra V.S., Janulaitis N., Kastner J.R., [Effect of Metal Oxide Redox State in Red Mud Catalysts on Ketonization of Fast Pyrolysis Oil Derived Oxygenates](#), *Applied Catalysis B: Environmental*, **241**: 430-441(2019).
- [۲۵] شجری، گلناز؛ قلی زاده، مرتضی؛ بررسی اثر کاتالیست بیوجار در فرایند پیرولیز تأیر فرسوده برای تولید سوخت، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۴۱(۱)**: ۱۳۰-۱۱۷ (۱۴۰۱).
- [۲۶] خدائی، فائزه؛ قلی زاده، مرتضی؛ بررسی اثر کاتالیست بیوجار در فرایند پیرولیز چوب صنوبر برای تولید سوخت، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۴۱(۲)**: ۲۳۷-۲۲۵ (۱۴۰۱).
- [27] Tang S., Zhang C., Xue X., Pan Z., Wang D., Zhang R., [Catalytic Pyrolysis of Lignin Over Hierarchical HZSM-5 Zeolites Prepared by Post-Treatment with Alkaline Solutions](#), *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **137**: 86-95 (2019).
- [۲۸] آتشی، فرید؛ قلی نیایی، علی؛ قلی زاده، مرتضی؛ بررسی فرایند پیرولیز کاتالیستی پلی اتیلن ترفتالات در حضور کاتالیست زئولیتی برای تبدیل آن به سوخت مایع، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۴۱(۳)**: ۲۴۱-۲۳۱ (۱۴۰۱).
- [29] Jae J., Tompsett G.A., Foster A.J., Hammond K.D., Auerbach S.M., Lobo R.F., Huber G.W., [Investigation Into the Shape Selectivity of Zeolite Catalysts for Biomass Conversion](#), *Journal of Catalysis*, **279**: 257-268 (2011).
- [30] Chaihad N., Karnjanakom S., Abudula A., Guan G., [Zeolite-Based Cracking Catalysts for Bio-Oil Upgrading: A Critical Review](#), *Resources Chemicals and Material*, **1**: 167-183 (2022).
- [31] Chen H., Cheng H., Zhou F., Chen K., Qiao K., Lu X., Ouyang P., Fu J., [Catalytic Fast Pyrolysis of Rice Straw to Aromatic Compounds Over Hierarchical HZSM-5 Produced by Alkali Treatment and Metal-Modification](#), *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **131**: 76-84 (2018).
- [32] Vichaphund S., Sricharoenchaikul V., Atong D., [Selective Aromatic Formation from Catalytic fast Pyrolysis of Jatropha Residues using ZSM-5 Prepared by Microwave-Assisted Synthesis](#), *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **141**: 104628 (2019).
- [33] Chen X., Chen Y., Yang H., Wang X., Che Q., Chen W., Chen H., [Catalytic Fast Pyrolysis of Biomass: Selective Deoxygenation to Balance the Quality and Yield of Bio-Oil](#), *Bioresource technology*, **273**: 153-158 (2019).

- [34] Stefanidis S.D., Kalogiannis K.G., Iliopoulou E., Lappas A., Pilavachi P., [In-Situ Upgrading of Biomass Pyrolysis Vapors: Catalyst Screening on a Fixed Bed Reactor](#), *Bioresource technology*, **102**: 8261-8267 (2011).
- [35] Mante O., Dayton D., Carpenter J., Wang K., Peters J., [Pilot-Scale Catalytic Fast Pyrolysis of Loblolly Pine Over \$\gamma\$ -Al₂O₃ Catalyst](#), *Fuel*, **214**: 569-579 (2018).
- [36] Zhou L., Yang H., Wu H., Wang M., Cheng D., [Catalytic Pyrolysis of Rice Husk by Mixing with Zinc Oxide: Characterization of Bio-Oil and Its Rheological Behavior](#), *Fuel processing technology*, **106**: 385-391(2013).
- [37] Torri C., Reinikainen M., Lindfors C., Fabbri D., Oasmaa A., Kuoppala E., [Investigation on Catalytic Pyrolysis of Pine Sawdust: Catalyst Screening by Py-GC-MIP-AED](#), *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **88**: 7-13 (2010).
- [38] Lam E., Luong J.H., [Carbon Materials as Catalyst Supports and Catalysts in the Transformation of Biomass to Fuels and Chemicals](#), *ACS catalysis*, **4**: 3393-3410 (2014).
- [39] Shan R., Han J., Gu J., Yuan H., Luo B., Chen Y., [A Review of Recent Developments in Catalytic Applications of Biochar-Based Materials](#), *Resources, conservation and recycling*, **162**: 105036 (2020).
- [۴۰] تنباکوچی، نگین؛ قلی زاده، مرتضی؛ بررسی فرایند پیرولیز کاتالیستی پلی اتیلن در حضور کاتالیست بیوچار برای تبدیل آن به سوخت مایع، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، **۴۰(۴)**: ۱۵۵-۱۳۹ (۱۴۰۰).
- [41] Zhang L., Yao Z., Zhao L., Li Z., Yi W., Kang K., Jia J., [Synthesis and Characterization of Different Activated Biochar Catalysts for Removal of Biomass Pyrolysis Tar](#), *Energy*, **232**: 120927 (2021).
- [42] Hatefirad P., Hosseini M., Tavasoli A., [Effect of Fe/Cu Catalysts Supported on Zeolite/Active Carbon Hybrid on Bio-Oil Quality Derived from Catalytic Pyrolysis of Granular Bacteria Biomass](#), *Fuel*, **312**: 122870 (2022).
- [43] Wang, G. Dai Y., Yang H., Xiong Q., Wang K., Zhou J., Wang Y. Li, S., [A Review of Recent Advances in Biomass Pyrolysis](#), *Energy & fuels*, **34**: 15557-15578 (2020).
- [44] Liu R., Sarker M., Rahman M.M., Chai C. Li, M., Cotillon R., Scott N.R., [Multi-Scale Complexities of Solid Acid Catalysts in the Catalytic Fast Pyrolysis of Biomass for Bio-Oil Production—A Review](#), *Progress in Energy and Combustion Science*, **80**: 100852 (2020).
- [45] Kaewpengkrow P., Atong D., Sricharoenchaikul V., [Catalytic Upgrading of Pyrolysis Vapors from JATROPHA WASTES using Alumina, Zirconia and Titania Based Catalysts](#), *Bioresource technology*, **163**: 262-269 (2014).
- [46] Christoforou E.A., Fokaides P.A., Banks S.W., Nowakowski D., Bridgwater A.V., Stefanidis S., Kalogiannis K.G., Iliopoulou E.F., Lappas A.A., [Comparative Study on Catalytic and Non-Catalytic Pyrolysis of Olive Mill Solid Wastes](#), *Waste and Biomass Valorization*, **9**: 301-313 (2018).
- [47] Uzun B.B., Pütün A.E., Pütün E., [Composition of Products Obtained Via Fast Pyrolysis of Olive-Oil Residue: Effect of Pyrolysis Temperature](#), *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **79**: 147-153 (2007).

- [48] Putun E., Uzun B.B., Putun A.E., [Rapid Pyrolysis of Olive Residue. 2. Effect of Catalytic Upgrading of Pyrolysis Vapors in a Two-Stage Fixed-Bed Reactor](#), *Energy & Fuels*, **23**: 2248-2258 (2009).
- [۴۹] تولید ۱۱۰ هزار تن دانه زیتون در سال ۱۴۰۰، خبرگزاری جمهوری اسلامی ایران (۱۴۰۲).
- [50] Kulażyński M., Jabłoński S., Kaczmarczyk J., Świątek Ł., Pstrowska K., Łukaszewicz M., [Technological Aspects of Sunflower Biomass and Brown Coal Co-Firing](#), *Journal of the Energy Institute*, **91**: 668-675 (2018).
- [51] Gharaibeh S., Jaradat A.Q., [Obtaining a New Source of Biofuel from Olive Mill Wastewater using Solar Energy](#), *Energy, Ecology and Environment*, **2**: 29-34 (2017).
- [52] Kabi T., Hildebrandt D., Liu X., Yao Y., [Adsorption of Dibenzothiophene in Model Diesel Fuel by Amarula Waste Biomass as a Low-Cost Adsorbent](#), *Journal of Environmental Management*, **309**:114598 (2022).
- [53] Zhandnezhad A., Saidi M., Taheri Najafabadi A., [Thermal and Catalytic Pyrolysis Process of Neem Seed to Produce Valuable Fuels Over RFCC Catalyst: Process Development and Evaluation](#), *ChemistrySelect*, **7**: 202104480 (2022).
- [54] Gao F., Tang X., Yi H., Zhang B., Zhao S., Wang J., Gu T., Wang Y., [NiO-Modified Coconut Shell Based Activated Carbon Pretreated with KOH for the High-Efficiency Adsorption of NO at Ambient Temperature](#), *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **57**: 16593-16603 (2018).
- [55] Thangadurai T., Tye C.T., [Performance of Activated Carbon Supported Cobalt Oxides and Iron Oxide Catalysts in Catalytic Cracking of Waste Cooking Oil](#), *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, **65**: 350-360 (2021).
- [56] Vichaphund S., Aht-ong D., Sricharoenchaikul V., Atong D., [Production of Aromatic Compounds from Catalytic Fast Pyrolysis of Jatropha Residues using Metal/HZSM-5 Prepared by Ion-Exchange and Impregnation Methods](#), *Renewable energy*, **79**: 28-37 (2015).
- [57] Singh Chouhan A. P., Sarma A. K., [Critical Analysis of Process Parameters for Bio-Oil Production Via Pyrolysis of Biomass: A Review](#), *Recent Patents on Engineering*, **7**: 98-114 (2013).
- [58] Ghaemi A., Mashhadimoslem H., Zohourian Izadpanah P., [NiO and MgO/Activated Carbon as an Efficient CO₂ Adsorbent: Characterization, Modeling, and Optimization](#), *International Journal of Environmental Science and Technology*, **19**: 727-746 (2022).
- [59] Zhang S., Wang J., Zhu S., Liu X., Xiong Y., Zhang H., [Effects of MgCl₂ and Mg \(NO₃\)₂ Loading on Catalytic Pyrolysis of Sawdust for Bio-Oil and MgO-Impregnated Biochar Production](#), *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **152**: 104962 (2020).
- [60] Condon J.B., [Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption: Measurements and Theory](#), Elsevier Science, 2006.
- [61] Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S., [Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution \(IUPAC Technical Report\)](#), *Pure and applied chemistry*, **87**: 1051-1069 (2015).

- [62] Leofanti G., Padovan M., Tozzola G., Venturelli B., [Surface Area and Pore Texture of Catalysts](#), *Catalysis today*, **41**: 207-219 (1998).
- [63] Ramli N.A.S., Amin N.A.S., [Fe/HY Zeolite as an Effective Catalyst for Levulinic Acid Production from Glucose: Characterization and Catalytic Performance](#), *Applied Catalysis B: Environmental*, **163**: 487-498 (2015).
- [64] Iftikhar H., Zeeshan M., Iqbal S., Muneer B., Razzaq M., [Co-pyrolysis of Sugarcane Bagasse and Polystyrene with Ex-Situ Catalytic Bed of Metal Oxides/HZSM-5 with Focus on Liquid Yield](#), *Bioresource technology*, **289**: 121647 (2019).
- [65] Tang W., Cao J.P., Yang F.L., Feng X.B., Ren J., Wang J.X., Zhao X.Y., Zhao M., Cui X., Wei X.-Y., [Highly Active and Stable HF Acid Modified HZSM-5 Supported Ni Catalysts for Steam Reforming of Toluene and Biomass Pyrolysis Tar](#), *Energy Conversion and Management*, **212**: 112799 (2020).
- [66] Zakaria Z.Y., Linnekoski J., Amin N.S., [Catalyst Screening for Conversion of Glycerol to Light Olefins](#), *Chemical engineering journal*, **207**: 803-813 (2012).
- [67] Fereidooni L., Mehrpooya M., [Experimental Assessment of Electrolysis Method in Production of Biodiesel from Waste Cooking Oil using Zeolite/Chitosan Catalyst with a Focus on Waste Biorefinery](#), *Energy Conversion and Management*, **147**: 145-154 (2017).
- [68] Hu W., Wang H., Lin H., Zheng Y., Ng S., Shi M., Zhao Y., Xu R., [Catalytic Decomposition of Oleic Acid to Fuels and Chemicals: Roles of Catalyst Acidity and Basicity on Product Distribution and Reaction Pathways](#), *Catalysts*, **9**: 1063 (2019).
- [69] Balaghi Inaloo E., Saidi M., Taheri Najafabadi A., [Valuable Biofuel Production via Pyrolysis Process of Olive Pomace over Alkali and Transition Metal Oxides Catalysts Supported on Activated Biochar](#), *ChemistrySelect*, **7**: 202200789 (2022).
- [70] Kaewpengkrow P., Atong D., Sricharoenchaikul V., [Selective Catalytic Fast Pyrolysis of Jatropha Curcas Residue with Metal Oxide Impregnated Activated Carbon for Upgrading Bio-Oil](#), *International Journal of Hydrogen Energy*, **42**: 18397-18409 (2017).
- [71] Zheng Y., Wang J., Liu C., Lu Y., Lin X., Li W., Zheng Z., [Efficient and Stable Ni-Cu Catalysts for Ex Situ Catalytic Pyrolysis Vapor Upgrading of Oleic Acid into Hydrocarbon: Effect of Catalyst Support, Process Parameters and Ni-to-Cu Mixed Ratio](#), *Renewable Energy*, **154**: 797-812 (2020).
- [72] Jiraroj D., Jirattanapochai O., Anutrasakda W., Samec J.S., Tungasmita D.N., [Selective Decarboxylation of Biobased Fatty Acids using a Ni-FSM-16 Catalyst](#), *Applied Catalysis B: Environmental*, **291**: 120050 (2021).
- [73] Gamal M.S., Asikin-Mijan N., Khalit W.N.A.W., Arumugam M., Izham S.M., Taufiq-Yap Y., [Effective Catalytic Deoxygenation of Palm Fatty Acid Distillate for Green Diesel Production Under Hydrogen-free Atmosphere Over Bimetallic Catalyst CoMo Supported on Activated Carbon](#), *Fuel Processing Technology*, **208**: 106519 (2020).

- [74] Asikin-Mijan N., Lee H., Abdulkareem-Alsultan G., Afandi A., Taufiq-Yap Y., [Production of Green Diesel Via Cleaner Catalytic Deoxygenation of JATROPHA CURCAS OIL](#), *Journal of Cleaner Production*, **167**: 1048-1059 (2017).
- [75] He S., Klein F.G.H., Kramer T.S., Chandel A., Tegudeer Z., Heeres A., Heeres H.J., [Catalytic Conversion of Free Fatty Acids to Bio-Based Aromatics: A Model Investigation using Oleic Acid and an H-ZSM-5/Al₂O₃ Catalyst](#), *ACS sustainable chemistry & engineering*, **9**: 1128-1141(2021).
- [76] Mo N., Savage P.E., [Hydrothermal Catalytic Cracking of Fatty Acids with HZSM-5](#), *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **2**: 88-94 (2014).
- [77] Zheng Y., Wang F., Yang X., Huang Y., Liu C., Zheng Z., Gu J., [Study on Aromatics Production Via the Catalytic Pyrolysis Vapor Upgrading of Biomass using Metal-Loaded Modified H-ZSM-5](#), *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **126**: 169-179 (2017).
- [78] LI X.-h., Lei C., FAN Y.-s., JIAO L.-h., Sha L., CAI Y.-x., [Study on Preparation of Refined oil by Upgrading of Pyrolytic Vapors using Zn-P/HZSM-5 Zeolite](#), *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, **43**: 567-574 (2015).
- [79] Ren X.-Y., Cao J.-P., Zhao X.-Y., Yang Z., Liu T.-L., Fan X., Zhao Y.-P., Wei X.-Y., [Catalytic Upgrading of Pyrolysis Vapors from Lignite Over Mono/Bimetal-Loaded Mesoporous HZSM-5](#), *Fuel*, **218**: 33-40 (2018).
- [80] Adjaye J.D., Katikaneni S.P., Bakhshi N.N., [Catalytic Conversion of a Biofuel to Hydrocarbons: Effect of Mixtures of HZSM-5 and Silica-Alumina Catalysts on Product Distribution](#), *Fuel Processing Technology*, **48**: 115-143 (1996).