

گازی سازی نانوکاتالیستی زیست توده باگاس به گاز غنی از هیدروژن با ریفرمینگ با بخار آب

علی کریمی*⁺

پژوهشکده کاتالیست، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

احمد توسلی، سیده ساجده جعفریان

دانشکده شیمی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

چکیده: تولید هیدروژن از زیست توده باگاس با فرایند گازی سازی در حضور بخار آب یک روش مناسب برای مقابله با چالش های انرژی است. در این پژوهش، فرایند گازی سازی باگاس در حضور بخار آب در یک راکتور بستر ثابت در دمای 850°C و فشار یک اتمسفر در دو مرحله بدون کاتالیزگر و با کاتالیزگر انجام شد. برای بررسی تأثیر اندازه ذره کاتالیست بر راندمان گازی سازی، کاتالیست های دوفلزی $12\%\text{Ni}6\%\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ با دو روش تلقیح و میکروامولسیون ساخته و ویژگی های شیمی - فیزیکی آن ها با روش های XRD ، TPR ، TEM و BET بررسی شدند. فناوری میکروامولسیون در تهیه کاتالیزگر، به ویژه در نسبت های آب/سورفکتانت کم، باعث سنتز ذره های فاز فعال با اندازه کم تر و پخش یکنواخت تر در پایه می شود. کاتالیست $\text{Ni-Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ساخته شده به روش میکروامولسیون با کم ترین نسبت آب/سورفکتانت بازده تولید هیدروژن را $2/8$ برابر حالت بدون کاتالیستی کرد. هم چنین در کاتالیست $\text{Ni-Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ بهبود داده شده با ۱ درصد روتیوم، افزایش تولید هیدروژن $3/8$ برابر حالت بدون کاتالیستی بود.

واژه های کلیدی: گازی سازی باگاس؛ نانوکاتالیزگر نیکل - آهن؛ تولید هیدروژن؛ میکروامولسیون؛ تلقیح.

KEYWORDS: Bagasse gasification; Ni-Fe nanocatalyst; Hydrogen production; Microemulsion; Impregnation.

مقدمه

تنها آب است. این عنصر در ترکیب های هیدروکربنی و کربوهیدراتی فراوان است. برای تولید هیدروژن به عنوان یک سوخت جایگزین، روش هایی نوین کشف شده اند که از بین آن ها، روش های فتولیتیکی شامل تجزیه فتوبیولوژیکی آب و تجزیه فتوالکتروشیمیایی آب به کار می روند که از نور و میکروارگانیزم ها یا نور به همراه مواد شیمیایی برای تجزیه آب به اکسیژن و هیدروژن استفاده می کنند. در این روش ها تأثیر زیست محیطی بسیار کم است. زیست توده به عنوان یک منبع تجدیدپذیر، مانند منابع فسیلی، به هیدروژن تبدیل می شود؛

افزایش مصرف سوخت های فسیلی و کاهش چشم گیر این منابع، هم زمان با فشار فزاینده سازمان های مسئول برای جلوگیری از گرم تر شدن کره زمین در اثر انتشار گازهای گلخانه ای موجب تمرکز هر چه بیش تر بر تولید و استفاده از گاز هیدروژن به عنوان یک منبع انرژی شده است. اگر هیدروژن از منابع دردسترس به ویژه منابع طبیعی تولید شود، انتظار می رود در آینده مصرف آن به عنوان سوخت جایگزین در حمل و نقل و غیره، رشدی به سزا داشته باشد. سوخت هیدروژنی آلودگی کربنی ایجاد نمی کند و فرآوردهی واکنش سوختن آن

*عهدہ دار مکاتبات

+E-mail: karimial@ripi.ir

که با افزودن آهن، مقدار تخریب تار تا دو برابر افزایش یافته است [۶]. فلزهای قلیایی مانند لیتیم، سدیم، پتاسیم و روبیدیوم به عنوان کاتالیست فرایند گازی سازی زیست توده استفاده شده اند. با وجود این که این فلزها به شکلی چشمگیر سرعت فرایند را افزایش می دهند، در دماهای بالا فعالیت آن ها در اثر انباشتگی^(۸) ذره ها کاهش می یابد. برای نمونه از فلز کلسیم در دماهای بالا نمی توان استفاده کرد، زیرا ذره های آن تمایل به انباشتگی دارند، در نتیجه موجب غیرفعال شدن کاتالیست می شوند. منیزیم اکسید و کلسیم اکسید بازده تولید گازهای پایدار (CO_2 , H_2 , ...) را افزایش و واکنش های تجزیه تار و هیدروکربن های سبک را بهبود می دهند، در نتیجه کیفیت گرمایی فرآورده های گازی بهبود می یابد. ولی فعالیت کاتالیستی منیزیم اکسید در تجزیه تار مشتق شده از گونه های تک حلقه ای تولوئن بیش از کلسیم اکسید است و موجب بهبود واکنش شیفیت گاز - آب، ریفرمینگ متان و هیدروکربن های دو کربنه با بخار و کاهش مقدار تار (تولوئن، زایلن ها، هیدروکربن های چندحلقه ای و ترکیب های فنولی) نیز می شود. فعالیت MgO و CaO در حذف تار کم تر از MgO-CaO است. نیکل ساپورت^(۹) شده متداول ترین کاتالیست برای گازی سازی زیست توده است، زیرا واکنش های ریفرمینگ با بخار آب و شیفیت گاز - آب را بهبود می دهد. همچنین، نیکل به تجزیه آمونیاک می انجامد و مانع نشر NO_x طی گازی سازی زیست توده می شود. فلز نیکل افزون بر تسریع واکنش های ریفرمینگ بخار، واکنش متان زایی را نیز سرعت می بخشد که این واکنش باعث مصرف هیدروژن می شود [۴]. هم چنین کاتالیست نیکل در معرض سازوکارهای غیرفعال سازی از جمله تشکیل کک، مسمومیت و سینتره شدن^(۱۰) قرار می گیرد. تشکیل کک به شرایط عملیاتی و ترکیب کاتالیست بستگی دارد [۷]. آهن یک بهبوددهنده مناسب برای فلز نیکل است و به جذب اکسیژن تمایل دارد، در نتیجه اتم های اکسیژن روی آهن باعث بهبود واکنش ترکیب های کربنی در سطح نیکل با گونه های اکسیژن دار می شوند و احتمال شکست هیدروکربن ها طی ریفرمینگ با بخار آب افزایش می یابد [۸]. همچنین، فلزهای نجیب از جمله روتنیوم بهبوددهنده ای مناسب برای واکنش های گازی سازی هستند.

بنابراین فناوری استفاده شده در تبدیل منابع فسیلی به هیدروژن ممکن است در تبدیل زیست توده نیز به کار رود. برخلاف سوخت های فسیلی، زیست توده هیچ گونه آلودگی CO_2 ایجاد نمی کند و مقدار کمتری آلودگی SO_2 به همراه دارد. بنابراین تولید هیدروژن از زیست توده یکی از راه های تولید انرژی در مقیاس بالا در آینده خواهد بود [۱].

معمول ترین روش برای تولید هیدروژن از زیست توده فناوری گازی سازی است. این فرایند اکسایش جزئی گرمایی است که به تولید نسبتی بالا از فرآورده های گازی (CO_2 , CO , H_2O , H_2) و هیدروکربن های سبک و مقدارهای کمی چار^(۱) (فرآورده ی جامد) و ترکیب های تراکم پذیر (تار و روغن ها) منجر می شود [۲، ۳]. در فرایند گازی سازی زیست توده، واکنش های شیمیایی پیچیده برای تبدیل ساختار لیگنوسلولوزی (سلولز، همی سلولز و لیگن) زیست توده به گاز سنتز و گازهایی مانند SO_2 , NH_3 , HCl و H_2S و تار و چار اتفاق می افتد. برای دستیابی به گازی با کارایی بهتر در موتورهای گازی، احتراق داخلی و به ویژه در سلول های سوختی و تولید متانول، ترکیب های آلوده کننده باید حذف شوند. برای توسعه یک روش به صرفه بسیار تلاش شده است. در میان راه حل های پیشنهادی، استفاده از کاتالیست امیدوارکننده ترین روش است. کاتالیست های استفاده شده در فرایند گازی سازی در سه گروه قرار می گیرند: ترکیب های معدنی طبیعی، فلزهای قلیایی و فلزهای واسطه [۴]. دولومیت^(۲) و الیوین^(۳) دو نمونه از متداول ترین کاتالیست های معدنی طبیعی در گازی سازی زیست توده هستند.

فعالیت کاتالیستی الیوین در حذف تار مربوط به حضور مگنزیت^(۴) (MgO) و آهن اکسید (Fe_2O_3) است. این کاتالیست با تشکیل کک غیرفعال^(۵) می شود، زیرا کک سطوح فعال شده را می پوشاند و مساحت سطح^(۶) کاتالیست را کاهش می دهد. قیمت کم، مقاومت بالا در برابر سایش^(۷) و استحکام مکانیکی در دماهای بالا از ویژگی های بارز الیوین است. فعالیت الیوین در فرایند گازی سازی زیست توده و ریفرمینگ تار از دولومیت کم تر، ولی مقاومت سایشی آن بیش تر است [۵]. افزودن برخی فلزها به الیوین این فعالیت را افزایش می دهد. در مطالعه ای فعالیت آهن / الیوین در حذف تار بررسی شده است و نتیجه ها نشان دادند

(۱) Char

(۲) Dolomite

(۳) Olivine

(۴) Magnesite

(۵) Deactive

(۶) Surface area

(۷) Attrition

(۸) Aggregation

(۹) Supported

(۱۰) Sintering

بخش تجربی

ساخت نانوکاتالیست

برای تهیه نانوکاتالیست‌های $12\%Ni-6\%Fe/\gamma-Al_2O_3$ و $12\%Ni-6\%Fe-Ru/\gamma-Al_2O_3$ به دو روش تلقیح [۱۰، ۱۴] و میکرومولسیون [۱۳، ۱۵] از نمک‌های $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ و $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ و محلول روتنیوم نیتروزیل نترات به عنوان پیش ماده فلزی استفاده شد. در روش تلقیح، نخست مقداری مشخص از نمک $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ و $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ در ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر حل شد و مقدار لازم گاما آلومین به آن افزوده شد و سپس مخلوط، در حالی که با هم زن مغناطیسی هم زده می‌شد، ۳ ساعت در دمای $80^\circ C$ روی هیتر قرار گرفت و آب آن کامل تبخیر شد و مخلوط به طور کامل خشک شد. برای حذف ناخالصی‌ها ترکیب مورد نظر ۲ ساعت در دمای $120^\circ C$ خشک و ۴ ساعت در دمای $375^\circ C$ کلسینه شد.

برای ایجاد محیط میکرومولسیون معکوس، از تریتون ایکس-۱۰۰^(۱) به عنوان سورفکتانت غیر یونی، هگزان به عنوان فاز آلی و بوتانول به عنوان کوسورفکتانت در دمای محیط استفاده شد. نسبت مولی آب به سورفکتانت در نانوکاتالیست‌های گوناگون ۰/۱۶ تا ۰/۸۳ بود. پس از افزودن سورفکتانت به محلول در حال هم‌زده شدن، یک محلول شفاف به دست آمد. سپس عامل کاهنده هیدرازین هیدرات به محلول افزوده شد. پس از نیم ساعت، پایه آلومین و سپس، برای از هم پاشیدن جداره مایسل‌ها، محلول تتراهیدروفوران با سرعت 0.1 mL/min قطره قطره به محلول افزوده شد. محلول ۲۴ ساعت در حال هم زده شدن در دمای محیط قرار گرفت و سپس صاف شد. ترکیب روی کاغذ صافی ۲ ساعت در دمای $120^\circ C$ خشک و در $375^\circ C$ به مدت ۴ ساعت کلسینه شد. هم‌چنین ۴ نمونه نانوکاتالیست $Ni-Fe-Ru/\gamma-Al_2O_3$ با درصد‌های وزنی گوناگون روتنیوم (۰/۵، ۱، ۱/۵ و ۲) با روش میکرومولسیون وارون طبق مرحله‌های بالا تهیه شدند، با این تفاوت که نسبت آب/سورفکتانت در نمونه‌های سنتزی یکسان و ۰/۱۶ بود. جدول ۱ ویژگی‌های نانوکاتالیست‌های سنتزی را نشان می‌دهد.

تعیین ویژگی فیزیکی و شیمیایی کاتالیست

مساحت سطح، توزیع اندازه روزه‌ها و قطر روزه‌ها با استفاده از فناوری جذب و واجذب نیتروژن با دستگاه TriStarII3020 ساخت

در فرایند ریفرمینگ متان با بخار آب، افزودن مقدار بسیار کمی Ru به $Ni-Mg/Al_2O_3$ به تثبیت ریفرمینگ و احیای گونه‌های نیکلی منجر شده است. نتیجه‌های به دست آمده از TPR^(۱)، نشان می‌دهد فلز روتنیوم به شکست و پرش هیدروژن^(۲) کمک می‌کند، در نتیجه Ni زودتر احیا و فعال می‌شود. این فلز هم‌چنین باعث پراکندگی بیش تر فلزها روی پایه می‌شود، در نتیجه سطح فعال قابل دسترس برای انجام فرایند کاتالیستی را گسترش می‌دهد [۹].

روش مرسوم ساخت کاتالیست تلقیح است که ذره‌های فعال فلزی به صورت توده‌ای روی پایه قرار می‌گیرند [۱۰]. برای مقابله با مشکل توده‌ای شدن این ذره‌ها، از روش میکرومولسیون در ساخت کاتالیست استفاده می‌شود. میکرومولسیون یک مخلوط ماکروسکوپی همگن از نظر ترمودینامیکی پایدار است. این مخلوط از سه فاز آبی، آلی و سورفکتانت تشکیل شده است. میکرومولسیون آب در روغن (W/O) متشکل از نانوقطره‌های آب است که در فاز آلی پراکنده و با لایه‌هایی از سورفکتانت تثبیت می‌شوند.

برتری اصلی استفاده از میکرومولسیون W/O به عنوان محیط واکنش این است که می‌توان اندازه و شکل قطره‌های آب را با تغییر دما و ترکیب میکرومولسیون تغییر داد [۱۱-۱۳].

کارخانه قند و شکر هفت تپه در استان خوزستان بزرگ‌ترین تولیدکننده قند و شکر در خاورمیانه است. در این مطالعه برای بهینه کردن دورریزهای فرایند تولید قند و شکر از تفاله نیشکر (باگاس) این کارخانه به عنوان منبع تولید سوخت سبز استفاده شد. در این پژوهش برای افزایش مقدار تولید هیدروژن بر واحد وزن باگاس، کاتالیست‌های گوناگونی ساخته شدند و در فرایند گازی سازی از راه ریفرمینگ زیست توده ساقه نیشکر (باگاس) با بخار آب به کار رفتند و نتیجه‌ها با هم مقایسه شدند. بدین منظور کاتالیست‌های دوفلزی $Ni-Fe/\gamma-Al_2O_3$ به دو روش تلقیح و میکرومولسیون سنتز شدند. در همه حالت‌ها مقدار بارگذاری نیکل و آهن روی پایه یکسان و به ترتیب ۱۲ و ۶ درصد بود. کاتالیست‌های ساخته شده در راکتور بستر ثابت آزمایش و نتیجه‌ها از نظر فعالیت کاتالیست در تولید هیدروژن و مقدار تبدیل خوراک بررسی و مقایسه شدند. سرانجام بهترین کاتالیست از نظر فعالیت و گزینش پذیری انتخاب و برای بهبود عمل کرد آن، فلز روتنیوم با درصد‌های گوناگون به نمونه افزوده شد و درصد بهینه آن به دست آمد.

(۱) Temperature programmed reduction

(۳) Triton X-100

(۲) Hydrogen spill over

جدول ۱- نام‌گذاری و ویژگی‌های کاتالیست‌های ساخته‌شده به دو روش میکروامولسیون و تلقیح.

نام کاتالیست	روش سنتز	درصد آهن	درصد نیکل	درصد روتنیوم	نسبت آب به سورفکتانت	حجم روزنه‌ها (میلی لیتر بر گرم)	سطح ویژه (متر مربع بر گرم)
C ₁	تلقیح	٪۶	٪۱۲	-	-	۰/۳۷	۱۴۶
C ₂	میکروامولسیون	٪۶	٪۱۲	-	۰/۸۳	۰/۴۰	۱۷۴
C ₃	میکروامولسیون	٪۶	٪۱۲	-	۰/۵	۰/۴۳	۱۸۲
C ₄	میکروامولسیون	٪۶	٪۱۲	-	۰/۱۶	۰/۴۷	۱۹۰
C ₅	میکروامولسیون	٪۶	٪۱۲	۰/۵	۰/۱۶	۰/۴۶	۱۸۸
C ₆	میکروامولسیون	٪۶	٪۱۲	۱/۰	۰/۱۶	۰/۴۴	۱۸۶
C ₇	میکروامولسیون	٪۶	٪۱۲	۱/۵	۰/۱۶	۰/۴۲	۱۸۵
C ₈	میکروامولسیون	٪۶	٪۱۲	۲/۰	۰/۱۶	۰/۴۱	۱۸۴

کمتر از $150\ \mu\text{m}$ جدا شدند تا پودر باگاس آسیاب شده یک‌نواخت به دست آید. جدول ۲ آنالیز عنصری ساقه نیشکر را نشان می‌دهد. پشم‌شیشه در درون راکتور (گلوگاه)ی از جنس کوارتز قرار گرفت تا از ریختن باگاس و کاتالیست جلوگیری شود. در آغاز فرایند، نانوکاتالیست در حضور جریان هیدروژن با شدت جریان $30\ \text{mL/min}$ ، دمای $450\ ^\circ\text{C}$ و فشار یک اتمسفر به مدت ۲ ساعت احیا شد. پس از سرد شدن کوره تا دمای $100\ ^\circ\text{C}$ ، ۱ گرم نیشکر در راکتور بارگذاری شد. پس از تنظیم جریان گاز ورودی (آرگون با شدت جریان $30\ \text{mL/min}$)، بخار آب به کمک پمپ سرنگی با مقدار ثابت $0.6\ \text{mL/g}$ به همراه گاز آرگون به راکتور وارد و دمای کوره در $850\ ^\circ\text{C}$ بهینه تنظیم شد. انتهای راکتور برای جمع‌آوری گازهای به دست آمده از واکنش باگاس به مبدل گرمای شیشه‌ای متصل شده بود. خروجی این مبدل به ظرف استوانه‌ای مدرج جمع‌آوری گاز وصل شد که یک شیر کنترل برای تخلیه و برداشت گاز داشت. پس از رسیدن به این دما، واکنش ۳۰ دقیقه ادامه یافت. پس از ۳۰ دقیقه، آزمایش متوقف و حجم گاز حاصل اندازه گرفته شد. مقدار $1\ \text{mL}$ از گاز تولیدشده به دستگاه کروماتوگرافی گازی تزریق شد تا فرآورده‌های گازی به دست آمده شناسایی شوند (همه آزمایش‌ها ۳ بار در شرایط یکسان تکرار شدند و میانگین داده‌ها گزارش شد). در آنالیز GC، پس از تزریق نمونه از محل تزریق، گاز حامل که یک گاز بی‌اثر است، مانند نیتروژن یا هلیوم، نمونه را به سمت ستون می‌برد در ستون

شرکت میکرومتریکس^(۱) اندازه‌گیری و ریخت‌شناسی کاتالیست‌ها با تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی TEM^(۲) مطالعه شد. نمونه‌های کاتالیست با استفاده از دستگاه فراصوت در اتانول پراکنده شدند و روی یک قرص مسی پوشانده‌شده با کربن قرار گرفتند. سپس تصویربرداری با دستگاه فیلپس CM 20 (100 kV) انجام شد. فازهای موجود در نمونه‌های کاتالیست به روش XRD^(۳) و با استفاده از یک دستگاه شکست‌سنجی فیلپس XRD-Pw1840 با لامپ Cu/K α تعیین شدند. متوسط اندازه ذره‌ها با استفاده از رابطه دبای شرر^(۴) تعیین شد. کاهش^(۵) برنامه‌ریزی‌شده دمایی (TPR) کاتالیست‌های کلسینه‌شده با دستگاه TPD-TPR290 انجام شد. ۵۰ میلی‌گرم از هر یک از نمونه‌ها با استفاده از مخلوط گازی ۵/۱ درصد هیدروژن در آرگون در دمای $300\ ^\circ\text{C}$ خشک شد. در این جریان مخلوط گازی نمونه‌های کاتالیستی از دمای $40\ ^\circ\text{C}$ تا $900\ ^\circ\text{C}$ با یک سرعت دمایی $10\ ^\circ\text{C}$ گرم و مقدار هیدروژن جذب‌شده با این دستگاه اندازه‌گیری شد.

سامانه‌ی آزمون راکتوری و طرح کلی آزمایش

فعالیت کاتالیست‌ها و گزینش‌پذیری فرآورده‌ها با استفاده از فرایند گازی‌سازی ساقه نیشکر (باگاس) در دو حالت غیرکاتالیستی و کاتالیستی در سامانه مطابق شکل ۱ بررسی شد. نخست ساقه خشک‌شده نیشکر آسیاب شد و با استفاده از الک مناسب ذره‌ها

(۱) Micromeritics

(۲) Transmission electron microscopy

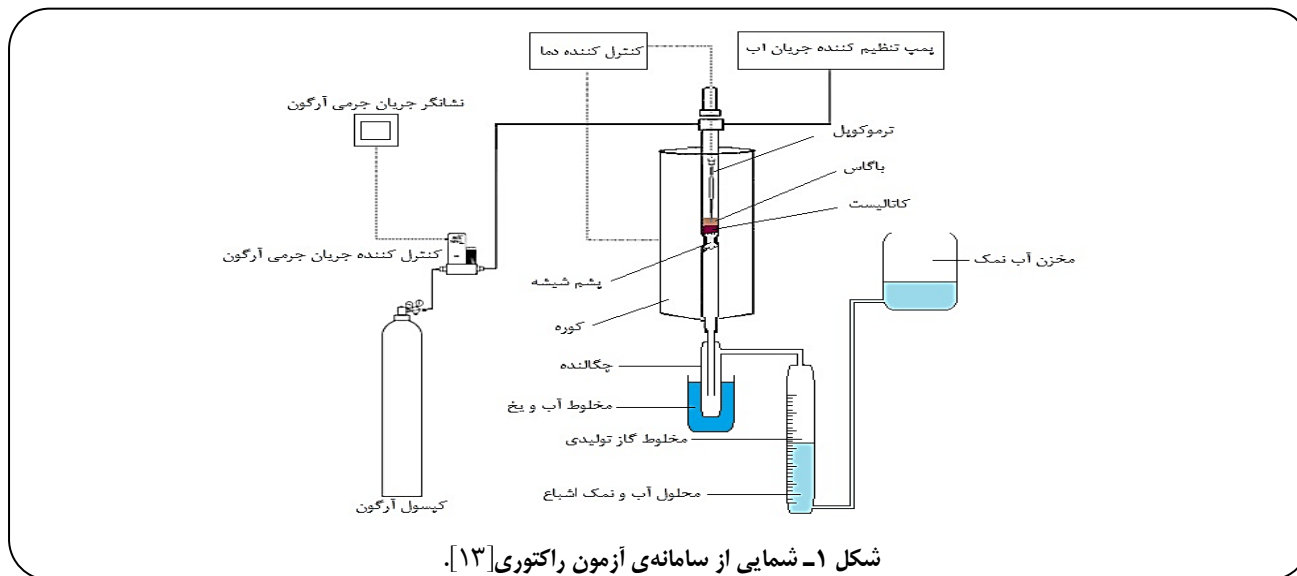
(۳) X-ray diffraction

(۴) Debye-Scherrer

(۵) Reduction

جدول ۲- نتیجه‌های آنالیز عنصری ساقه نیشکر.

هیدروژن	گوگرد	نیتروژن	اکسیژن	کربن	عناصر تشکیل دهنده
۶/۴۵	۰/۱۹	۰/۶۹	۳۴/۵۷	۵۸/۱	درصد جرمی



شکل ۱- شمایی از سامانه‌ی آزمون راکتوری [۱۳].

$$\text{بازده فراورده } i \text{ (گرم باگاس/مول)} = \frac{(V_g * M_i) / 22400}{W_{\text{biomass}}}$$

$$\text{بازده فراورده‌ی کلی (total) (گرم باگاس/مول)} = \frac{\sum (V_g * M_i) / 22400}{W_{\text{biomass}}}$$

در این فرمول‌ها V_g میلی لیتر حجم گاز جمع شده در طول آزمایش در ظرف دارای محلول نمک طعام؛ W_{biomass} گرم جرم باگاس مصرفی است. M_{iC} جزء حجمی فراورده‌های کربنی، M_{H_2} جزء حجمی H_2 و M_i جزء حجمی هریک از اجزاء فراورده تشخیص داده شده در کروماتوگراف گازی است که شامل CO_2 ، CO ، H_2 ، CH_4 ، C_2H_4 ، C_2H_6 و هر فراورده‌ی دیگری می باشد.

نتیجه‌ها و بحث

بررسی نتیجه‌های TEM

شکل ۲ تصویر TEM کاتالیست‌های $Ni-Fe/\gamma-Al_2O_3$ ساخته شده به دو روش تلقیح و میکرومولسیون (C_1-C_4) را نشان می‌دهد. در این تصاویرها نقطه‌های سیاه مربوط به ذره‌های $Ni-Fe$ هستند.

براساس برنامه دمایی داده شده به سامانه، اجزای نمونه از هم جدا و همراه با گاز حامل به آشکارساز^(۱) وارد می‌شوند. شایان ذکر است که آن دمایی ستون محل تزریق و آشکارساز را در دمایی تنظیم شده قرار می‌دهد. نمونه‌ها، پس از خروج از ستون، به آشکارساز وارد می‌شوند. آشکارساز استفاده شده از نوع $FID^{(۲)}$ است. نمونه‌ها در شعله آن می‌سوزند و یون و الکترون تولید می‌کنند. تغییرهای غلظت یون موجب تغییر علامت^(۳) به دست آمده از FID می‌شوند و به صورت یک نمودار روی صفحه نمایش نقش می‌بندند. به این رمودا کروماتوگرام گفته می‌شود و آنالیز کیفی فراورده‌ها با توجه به زمان ماند هر فراورده و آنالیز کمی آن و سطح زیر پیک مربوط به هر کدام از اجزا انجام می‌شود.

میزان تبدیل خوراک یا بازده کلی، بازده تک تک فراورده‌ها و بازده کربنی از طریق فرمول‌های زیر محاسبه می‌شود:

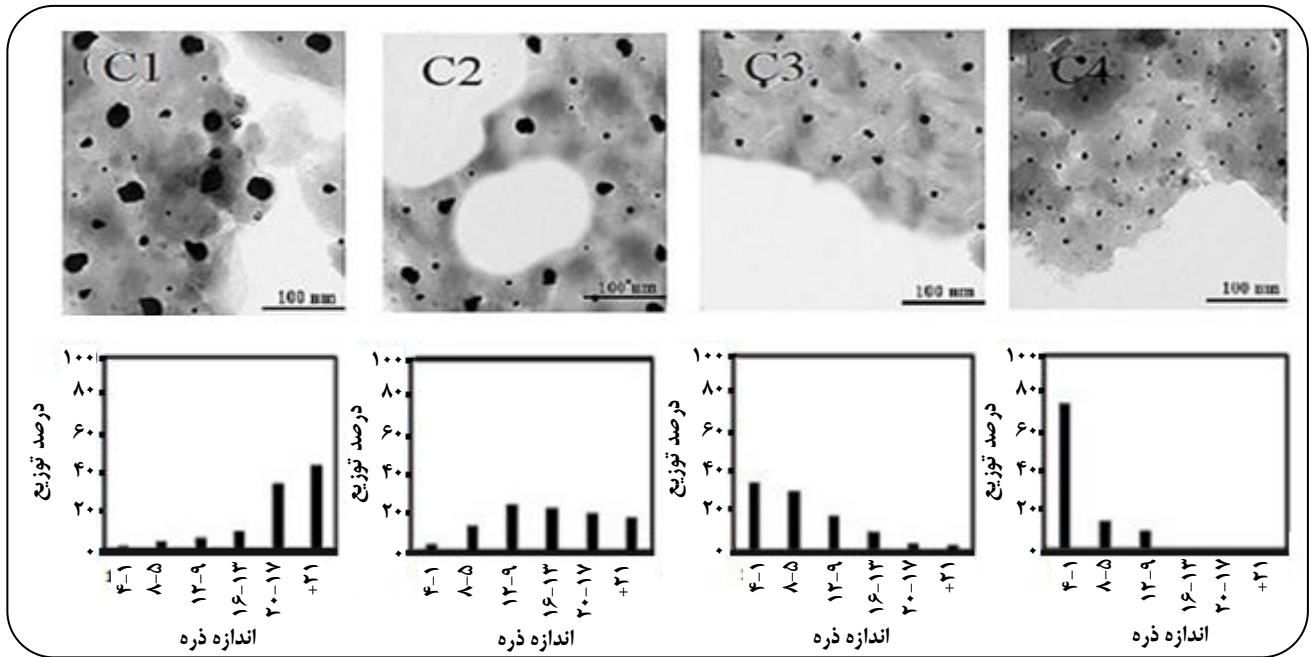
$$\text{درصد تبدیل کربنی (\%)} = \frac{\sum (V_g * M_{iC}) / 22400}{(W_{\text{biomass}} * \text{درصد کربن در خوراک})}$$

$$\text{بازده فراورده } H_2 \text{ (گرم باگاس/مول)} = \frac{(V_g * M_{H_2}) / 22400}{W_{\text{biomass}}}$$

(۱) Detector

(۳) Signal

(۲) Flame ionization detector



شکل ۲- تصویرهای TEM کاتالیست‌های C1-C4.

Ni-Fe-Ru/ γ -Al₂O₃، با افزودن ۲ درصد فلز روتنیوم، حجم روزنه‌ها و مساحت سطح اندکی کاهش یافته است.

بررسی کاتالیست‌ها با فناوری پراش اشعه ایکس

الگوهای XRD کاتالیست‌های Ni-Fe/ γ -Al₂O₃ در شکل ۲ نشان داده شده‌اند. پیک‌های دیده شده در زاویه 2θ ۳۷/۰^۰ مربوط به پایه γ -Al₂O₃ و ۴۵-۴۶^۰ مربوط به نیکل هستند. جدول ۳ میانگین اندازه بلور Ni را در زاویه ۴۵-۴۶^۰ با استفاده از معادله دبای - شرر نشان می‌دهد. با توجه به جدول، ذره‌ها در C₁ (سنتر شده به روش تلقیح) بزرگ‌تر از کاتالیست‌های تهیه شده به روش میکرومولسیون (C₂-C₄) هستند. همچنین در کاتالیست‌های میکرومولسیون (C₂-C₄) با کاهش نسبت آب/سورفکتانت از ۰/۸۳ تا ۰/۱۶، اندازه ذره فلز فعال از ۱۵/۷ به ۴/۱ نانومتر کاهش یافته که این مسئله مطابق با نتیجه‌های به دست آمده از TEM است.

شکل ۳ الگوهای XRD کاتالیست‌های Ni-Fe-Ru/ γ -Al₂O₃ با درصدهای گوناگون Ru را نیز نشان می‌دهد. در حالی که مقدار Ru ۱/۵ و ۲ درصد است، پیکی در زاویه ۶۵^۰ دیده می‌شود که مربوط به NiAl₂O₄ است در حالی که این پیک در درصدهای ۰/۵ و ۱ روتنیوم دیده نمی‌شود. در واقع با افزایش روتنیوم، توزیع فلز نیکل در پایه افزایش می‌یابد و سرانجام، به دلیل برهم‌کنش قوی

توزیع اندازه ذره‌های فلزی، که با استفاده از جمعیت کل ذره‌ها و فراوانی آن‌ها (حدود ۲۰۰ ذره) در هر کاتالیست تعیین شده، نیز مشخص شده‌اند. با توجه به این تصویرها، توزیع اندازه نانوذره‌های فلزی C₃ و C₄ بهتر از دیگر کاتالیست‌هاست. همچنین فناوری میکرومولسیون، به‌ویژه در نسبت‌های آب/سورفکتانت کم، موجب تولید ذره‌های کوچک‌تر و پخش یک‌نواخت‌تر روی پایه می‌شود. طبق این تصویرها، میانگین اندازه ذره‌ها برای C₁-C₄ به ترتیب ۱۸/۸، ۱۵/۱، ۷/۲ و ۳/۷ نانومتر به دست آمد.

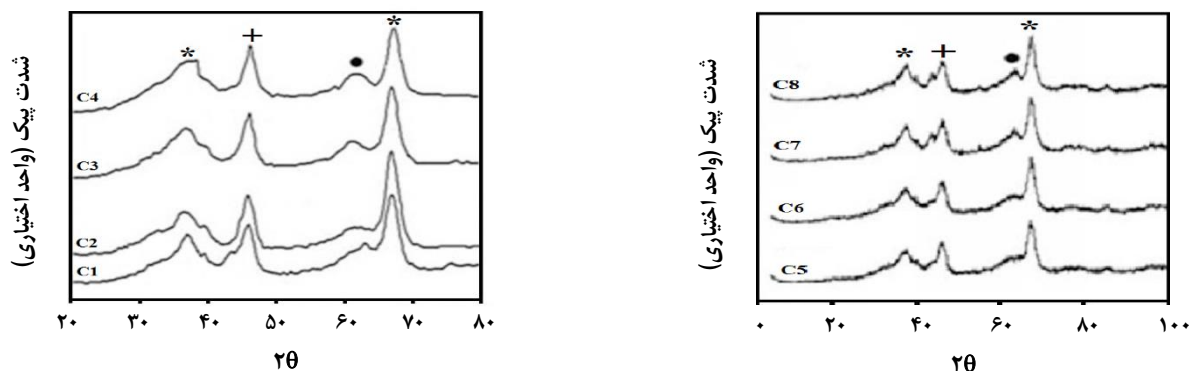
بررسی نتیجه‌های BET^(۱)

کاهش مساحت سطح و حجم روزنه‌ها در کاتالیست‌ها نسبت به آلومینا (سطح ویژه ۲۱۲/۴ m²/g و حجم روزنه‌ها ۰/۵۲ mL/g) بیانگر از بسته شدن روزنه‌ها به دلیل بارگذاری Ni، Fe و Ru است. افزون بر این، در کاتالیست‌های Ni-Fe/ γ -Al₂O₃ حجم روزنه‌ها و مساحت سطح در C₁ کم‌تر از کاتالیست‌های میکرومولسیون (C₂-C₄) است که مسدود شدن بیش‌تر روزنه‌ها را در نتیجه بالاتر بودن اندازه ذره‌های فلز فعال نشان می‌دهد. همچنین در کاتالیست‌های C₂-C₄ با کاهش نسبت آب/سورفکتانت، حجم روزنه‌ها و مساحت سطح به دلیل کاهش اندازه ذره افزایش می‌یابند. همچنین در کاتالیست

(1) Brunauer-Emmette-Teller method

جدول ۳- اندازه بلور کاتالیست‌های ساخته شده با استفاده از الگوی XRD.

اندازه بلور (نانومتر)	کاتالیست	اندازه بلور (نانومتر)	کاتالیست
۴	C ₅	۲۱/۷	C ₁
۳/۸	C ₆	۱۵/۷	C ₂
۳/۷	C ₇	۷/۸	C ₃
۳/۲	C ₈	۴/۱	C ₄



شکل ۳- الگوی XRD کاتالیست‌های سنتزی: راست) $\text{Ni-Fe-Ru/Al}_2\text{O}_3$ و چپ) $\text{Ni-Fe/Al}_2\text{O}_3$ و $(\bullet)\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ، $(*)\text{NiO-rich Ni-Fe(+), } \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

همچنین پیک‌ها در بازه‌ی دمایی ۷۰۰-۸۷۳ K به احیای گونه‌های آهن و نیکل اکسیدی در مجاورت هم اختصاص دارند. دیاگرام TPR-H_2 تا حدودی منطبق با سامانه‌های همانند است. براساس طیف TPR، پیک احیای کاتالیست‌های ساخته شده با میکرومولسیون در مقایسه با کاتالیست تلقیح به سمت دماهای بالاتر جابه‌جا می‌شود که قابلیت احیای دشوار ذره‌های ریز را نشان می‌دهد. براساس تصاویر TEM، ترسیب یک‌نواخت نانوذره‌های فلزی کوچک‌تر در کاتالیست‌ها، به ویژه در نمونه‌های تهیه شده به روش میکرومولسیون با مقدارهای کم نسبت آب به سورفکتانت (C_4 : dp= ۳/۵-۴ nm)، باعث برهم‌کنشی قوی‌تر با پایه $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ می‌شود؛ در نتیجه مرحله‌ها احیای فلزهای اکسیدی در کاتالیست‌های میکرومولسیون سخت‌تر از احیای فلزهای اکسیدی در کاتالیست تلقیح هستند.

در طیف TPR، سطح زیر پیک نشان‌دهنده مقدار جذب هیدروژن در هر کاتالیست است. با توجه به نتیجه‌های جدول ۴، مقدار هیدروژن مصرفی در مرحله‌های اولیه و ثانویه احیا با کوچک‌تر شدن اندازه ذره افزایش می‌یابد. این پدیده احتمال می‌رود منوط به توزیع بیشتر نانوذره فلزی کوچک ساخته شده به روش میکرومولسیون است.

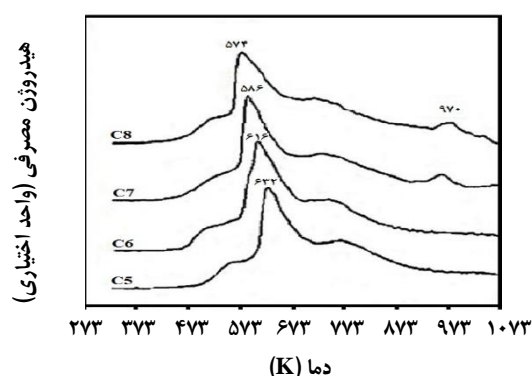
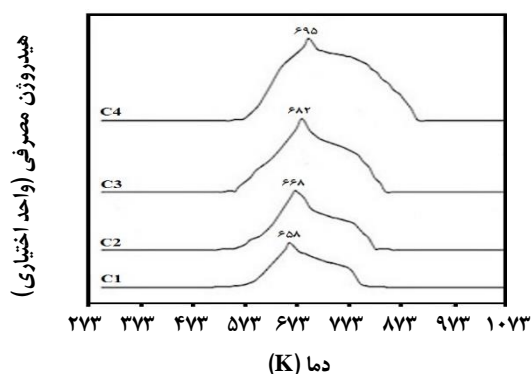
نیکل و پایه کاتالیست، نیکل آلومینات تشکیل می‌شود. حضور فاز نیکل آلومینات، به دلیل احیانشدن آن در درجه‌های گرمای معمولی، موجب کاهش سطح فعال فلز و سرانجام کاهش فعالیت کاتالیست در واکنش گازی‌سازی می‌شود. جدول ۳ میانگین اندازه بلورهای Ni در کاتالیست‌های کلسینه شده $\text{Ni-Fe-Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ را نشان می‌دهد. براساس این نتیجه‌ها به‌طور کلی روتینیم باعث کاهش بسیار اندک اندازه فاز فعال نیکل شده است که دلیل آن توانایی Ru در توزیع بیش‌تر فلز فاز فعال کاتالیست است.

بررسی آنالیز TPR

برای تعیین کاهش پذیری کاتالیست کلسینه شده از آزمایش TPR استفاده شد. چون عامل مهم در عمل کرد کاتالیست تعداد مکان‌های فعال فلزی در دسترس است، فرایند احیا بسیار مهم است. شکل ۴ طیف TPR کاتالیست‌های $\text{Ni-Fe-Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ و $\text{Ni-Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ کلسینه شده را نشان می‌دهد. با توجه به طیف TPR کاتالیست‌ها، پیک‌های ظاهر شده در بازه‌ی دمایی ۶۵۰-۷۰۰ K مربوط به درجه کاهش نیکل‌های اکسیدی هستند که برهم‌کنشی ضعیف با پایه داشته‌اند.

جدول ۴- نتیجه‌های آنالیز TPR برای کاتالیست‌های سنتزی.

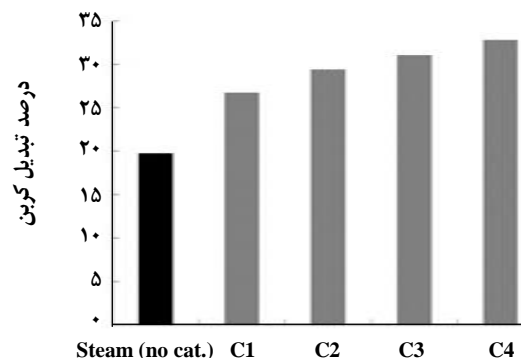
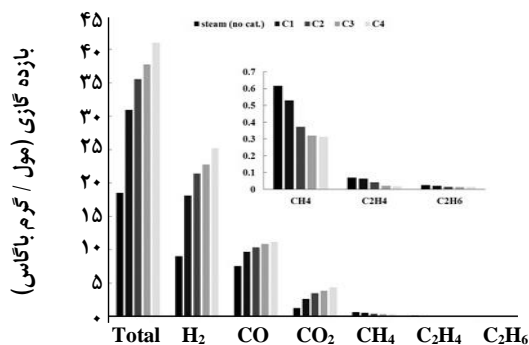
کاتالیست	اولین پیک دمایی (کلون) $Ni^{+2} \rightarrow Ni^0$	هیدروژن مصرفی (میلی مول بر گرم کاتالیست)	مساحت زیر پیک
C ₁	۶۵۸	۳/۷۸	۱۱/۶
C ₂	۶۶۸	۴/۳۹	۱۳/۰
C ₃	۶۸۲	۵/۴۲	۱۶/۵
C ₄	۶۹۵	۶/۱۳	۱۸/۵
C ₅	۶۳۱	۶/۱۵	۱۹/۱
C ₆	۶۱۶	۶/۲۰	۲۰/۸
C ₇	۵۸۶	۶/۸۰	۲۱/۰
C ₈	۵۷۴	۷/۰۰	۲۱/۷

شکل ۴- طیف TPR مربوط به کاتالیست‌های سنتزی: راست) $Ni-Fe-Ru/\gamma-Al_2O_3$ و چپ) $Ni-Fe/\gamma-Al_2O_3$.

بررسی کارایی کاتالیست $Ni-Fe/\gamma-Al_2O_3$

شکل ۵ مقدارهای هر یک از گازهای تولیدی، بازده کلی فراورده‌های گازی و مقدار تبدیل کربن را در فرایند گازی‌سازی با بخار آب با استفاده از کاتالیست‌های سنتزی با دو روش تلقیح و میکرومولسیون نسبت به حالت غیرکاتالیستی نشان می‌دهد. با توجه به شکل، بسته به نوع کاتالیست $Ni-Fe/\gamma-Al_2O_3$ ، استفاده از آن موجب افزایش بازده کلی گازی‌سازی به مقدار ۱/۶۷-۲/۲۲ شده است. همچنین فعالیت کاتالیست‌های سنتزی به روش میکرومولسیون (C₂-C₄) از کاتالیست ساخته‌شده به روش تلقیح در فرایند گازی‌سازی بالاتر بوده است. همچنین، در کاتالیست‌های C₂-C₄ (میکرومولسیون) بازده کلی گاز به ترتیب از ۳۵/۶ تا ۴۱/۰ میلی‌مول بر گرم باگاس افزایش داشته است. با توجه به تصاویرهای TEM، توزیعی بهتر از اندازه ذره‌ها در کاتالیست‌های C₂-C₄ دیده شده،

در طیف TPR مربوط به کاتالیست $Ni-Fe-Ru/\gamma-Al_2O_3$ ، با افزایش روتنیوم سطح زیر پیک افزایش می‌یابد. همان‌گونه که گفته شد، سطح زیر پیک بیانگر مقدار هیدروژن مصرفی برای احیای کاتالیست است. هر چه سطح زیر پیک بیش‌تر باشد، تعداد سایت‌های فعال کاتالیست بیش‌تر است و در نتیجه واکنش در سطح کاتالیست راندمانی بالاتر دارد. همچنین با افزودن روتنیوم دمای احیا شدن به سمت دماهای پایین‌تر جابه‌جا می‌شود. مطالعه‌های پیشین نشان داده‌اند که این فلز موجب افزایش خاصیت احیای پذیری کاتالیست می‌شود. در طیف TPR روتنیوم با درصدی ۱/۵ و ۲ در دمای نزدیک به ۹۷۰K، پیکی دیده می‌شود که مربوط به $NiAl_2O_4$ است. این فاز نیکل به‌سختی احیا می‌شود و باید آن را نشانه از دست رفتن بخشی از فلز فعال دانست. وجود این فاز در الگوی XRD هم اثبات شده است.



شکل ۵ - (چپ) مقایسه بازده گازی سازی و راست) مقایسه مقدار تبدیل کربن باگاس به گاز در حضور $\text{Ni-Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

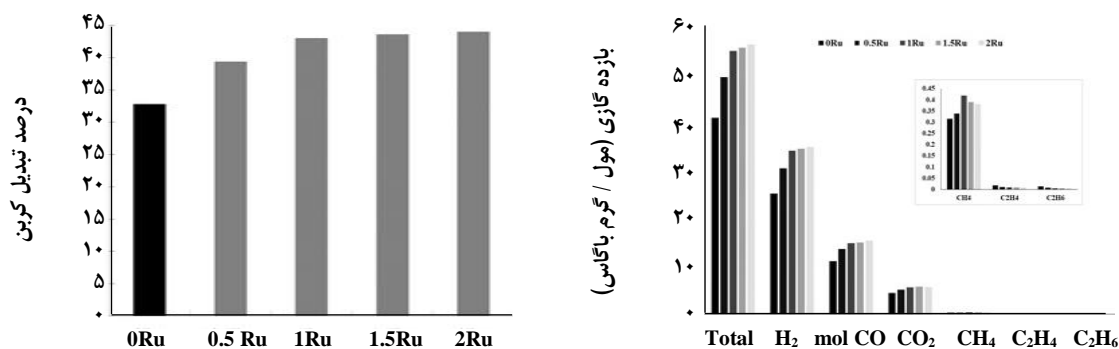
به جذب اکسیژن تمایل دارد، در نتیجه اتم‌های اکسیژن روی آهن باعث بهبود واکنش ترکیب‌های کربنی در سطح نیکل با گونه‌های اکسیژن‌دار می‌شوند و احتمال شکست هیدروکربن‌ها در ریفرمینگ با بخار آب افزایش می‌یابد. بنابراین حضور آهن موجب افزایش فعالیت و پایداری می‌شود و از تشکیل کک جلوگیری می‌کند. مقایسه بازده گازی سازی در حضور دو نوع کاتالیست به روشی نشان می‌دهد که فعالیت کاتالیست‌های ساخته شده به روش میکرومولسیون در تولید هیدروژن از کاتالیست سنتزی به روش تلقیح بالاتر است. دلیل این تفاوت، متفاوت بودن اندازه ذره‌های فلز فعال است؛ در روش میکرومولسیون ذره‌های کوچک هستند، در نتیجه سطح بیش‌تری را در اختیار واکنش‌ها می‌گذارند که باعث پیشرفت هر چه بیش‌تر فرایند گازی سازی باگاس می‌شود. با استفاده از کاتالیست‌های ساخته شده به روش میکرومولسیون دیده شده که با کاهش نسبت آب/سورفکتانت، بازده گازی سازی باگاس افزایش یافته است. نتیجه‌های به دست آمده از ویژگی‌سنجی کاتالیست‌ها نشان داده‌اند که با کاهش نسبت آب/سورفکتانت از ۰/۸۳ به ۰/۱۶، پراکندگی ذره‌های فلز فعال در سطح پایه به تدریج افزایش و اندازه ذره‌ها کاهش می‌یابد و در نتیجه سطح فعال قابل‌دسترس برای واکنش بیش‌تر می‌شود.

بررسی کاتالیست $\text{Ni-Fe-Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

شکل ۶ مقدارهای هر یک از گازهای تولیدی، بازده کلی فراورده‌های گازی و مقدار تبدیل کربن را در فرایند گازی سازی در حضور بخار آب با استفاده از کاتالیست‌های میکرومولسیون $\text{Ni-Fe-Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ با نسبت بهینه آب/سورفکتانت (۰/۱۶) و درصد‌های گوناگون Ru نشان می‌دهد. روشن است که بازده کل

به طوری که کاتالیست C_4 بلورهای یک‌نواخت‌تر و توزیعی محدودتر از اندازه ذره‌ها دارد. بنابراین کاتالیست ساخته شده به روش میکرومولسیون با کم‌ترین نسبت آب/سورفکتانت (۰/۱۶)، که شامل کوچک‌ترین اندازه ذره فاز فعال، بیش‌ترین مساحت سطح فعال و حجم روزنه و سرانجام بالاترین پراکندگی ذره‌ها است، موجب فعالیت بیش‌تر ذره‌های نیکل و آهن در شکستن پیوندهای C-O و C-H می‌شود. این اتفاق تبدیل کربن به گاز را تا ۳۳ درصد افزایش و در نتیجه راندمان گازی سازی زیست‌توده را بهبود داده است.

بهره تولید گازهای هیدروژن و مونوکسید کربن در حضور کاتالیست C_1 (ساخته شده به روش تلقیح) به ترتیب ۲ و ۱/۲۸ برابر حالت بدون کاتالیستی بوده است در حالی که در حضور کاتالیست C_2 (ساخته شده به روش میکرومولسیون) ۲/۳۷ و ۱/۳۷ برابر شده است (شکل ۵). ولی روند افزایشی تولید کربن‌دی‌اکسید بسیار ناچیز است. هم‌چنین هنگام استفاده از کاتالیست‌های $\text{C}_2\text{-C}_4$ ، در کاتالیست با کم‌ترین نسبت آب/سورفکتانت (۰/۱۶) بازده تولید گازهای هیدروژن و مونوکسید کربن به ترتیب ۲/۸ و ۱/۵ برابر حالت بدون کاتالیست دیده شده است. بازده تولید متان و دیگر هیدروکربن‌های گازی سبک، با وجود افزایش بازده دیگر گازها، کاهش یافته است. همان‌گونه که مشخص است، نیکل و آهن برای گازی سازی باگاس فلزهای فعال هستند و به تولید بیش‌تر هیدروژن از باگاس منجر می‌شوند. بازده تولید کربن‌دی‌اکسید و کربن مونوکسید نیز در حضور کاتالیست افزایش می‌یابد که علت آن می‌تواند واکنش‌هایی باشد که هم‌زمان با تولید هیدروژن، کربن مونوکسید و کربن‌دی‌اکسید نیز تولید می‌کنند. ولی کاهش بازده تولید متان گواهی آشکار بر افزایش فعالیت نیکل بهبود داده شده با آهن در فرایند ریفرمینگ متان است. هم‌چنین آهن



شکل ۶ - چپ) مقایسه بازده گازی سازی و راست) مقایسه مقدار تبدیل کربن باگاس به گاز در حضور $\text{Ni-Fe-Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

کاتالیست را بالا می‌برد که نتیجه‌های آنالیز TPR این موضوع را اثبات می‌کنند. دلیل این رخداد آن است که روتنیوم باعث شکافت هیدروژن می‌شود، در نتیجه فرایند احیا سرعت می‌گیرد و تعداد سایت‌های فعال در دسترس واکنشگر افزایش می‌یابد و فعالیت کاتالیست بالا می‌رود. هم‌چنین فلز روتنیوم باعث پراکندگی بیش‌تر فلزهای روی پایه می‌شود، در نتیجه بر سطح فعال در دسترس برای انجام فعالیت کاتالیستی می‌افزاید. هم‌چنین می‌توان سازوکار کاتالیستی Ru را به این صورت در نظر گرفت که یک یا چند اتم اکسیژن ترکیب‌های اکسیژنه شامل گروه‌های هیدروکسیل را روی سطح کاتالیست Ru جذب می‌کنند. واکنش هیدروژن دار کردن روی سطح کاتالیست آغاز می‌شود و با شکست پیوندهای C-C و C-O ادامه می‌یابد. شکست C-C به تولید گاز سنتز منجر می‌شود که در مرحله بعد می‌تواند به واکنش شیف‌ت آب - گاز و متان‌زایی وارد شود.

نتیجه‌گیری

با تولید هیدروژن از باگاس، می‌توان این منبع زیست‌توده را به منبعی مؤثر و جای‌گزینی مناسب برای سوخت‌های گازی تبدیل کرد. برای افزایش راندمان گازی‌سازی باگاس، کاتالیست‌های دوفلزی $\text{Ni-Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ با دو روش تلقیح و میکرومولسیون ساخته شدند و نتیجه‌ها نشان دادند که استفاده از روش میکرومولسیون وارون، به‌ویژه با نسبت آب/سورفکتانت کم، به کاهش اندازه ذره‌های فعال فلزی و پراکندگی زیاد آنها در سطح پایه منجر می‌شود. کاهش اندازه ذره‌های فلز فعال کاتالیست موجب افزایش فعالیت گازی‌سازی شد به طوری که کاتالیست $\text{Ni-Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ساخته‌شده با روش میکرومولسیون با نسبت آب/سورفکتانت ۰/۱۶ تولید هیدروژن را تا ۲/۸ برابر حالت بدون کاتالیستی افزایش داد.

گازهای تولیدی از ۴۱ میلی‌مول بر گرم باگاس بهینه برای کاتالیست میکرومولسیون Ni-Fe ، به ۴۹/۵، ۵۵/۷۱، ۵۵/۰۲، ۵۶/۳ و ۵۶/۳ میلی‌مول بر گرم باگاس به ترتیب برای کاتالیست $\text{Ni-Fe-Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ با درصد‌های ۰/۵، ۱، ۱/۵ و ۲ تغییر کرده است. هم‌چنین بازده تولید گاز H_2 ، با افزایش مقدار روتنیوم تا ۲ درصد، به ترتیب به ۳۰/۴۶، ۳۴/۱۹، ۳۴/۰۶ و ۳۵ میلی‌مول بر گرم باگاس افزایش یافت. مقدار تولید هیدروژن در Ru یک درصد، ۳/۸ برابر حالت بدون کاتالیستی شده و در درصد‌های ۱/۵ و ۲ افزایش چندانی نسبت به ۱ درصد روتنیوم دیده نشده است. هم‌چنین، بازده تولید کربن مونوکسید با افزایش Ru تا ۲ درصد به ترتیب ۱۳/۶، ۱۴/۸، ۱۵ و ۱۵/۳ میلی‌مول بر گرم باگاس افزایش یافته، ولی افزایش کربن دی‌اکسید و متان ناچیز بوده است.

شکل ۶ مقدار تبدیل کربن باگاس به گاز را در فرایند گازی‌سازی در حضور بخار آب، با استفاده از درصد‌های گوناگون کاتالیست $\text{Ni-Fe-Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ نشان می‌دهد. با افزایش روتنیوم تا ۲ درصد، تبدیل کربن به ترتیب به ۳۹/۴۰، ۴۳/۰۵، ۴۳/۶۳ و ۴۴/۰۱ افزایش یافت. مقایسه بازده کلی گازی دو نوع کاتالیست میکرومولسیون $\text{Ni-Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ و $\text{Ni-Fe-Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ به روشنی نشان می‌دهد که حضور فلز نجیب Ru به بهبود واکنش گازی‌سازی باگاس انجامیده است که با افزودن Ru مقدار آن بیش‌تر نیز شد. مشخص است که با افزایش مقدار Ru، مقدارهای هم‌هی گازهای تولیدشده (H_2 ، CO_2 ، CO و CH_4) تا یک درصد بیش‌تر و در درصد‌های ۱/۵ و ۲ به طور تقریبی ثابت شده است؛ بنابراین مقدار بهینه Ru برای کاتالیست $\text{Ni-Fe-Ru}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ یک درصد است.

فلز روتنیوم بهبوددهنده‌ای مناسب برای واکنش‌های گازی‌سازی است. مطالعه‌ها نشان داده‌اند که روتنیوم قابلیت احیای

گازی سازی دوباره آن‌ها؛ چندبستره کردن راکتور و افزایش زمان اقامت تارهای تولیدی در محیط واکنش به منظور فراهم شدن فرصت بیش تر برای کراکینگ و در نتیجه افزایش راندمان.

قدردانی

بدین وسیله از صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران کشور (INSF) که در تأمین هزینه های این پژوهش، ما را یاری و حمایت نمودند، تشکر و قدردانی می شود.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۱۱/۱۳ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۳/۲۰

همچنین با افزودن ۱ درصد روتنیوم به کاتالیست $\text{Ni-Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ فعالیت گازی سازی ارتقا یافت و در درصدهای ۱/۵ و ۲، با وجود تشکیل فازهای نیکل آلومینات، فعالیت کاتالیست ثابت ماند که می توان این موضوع را به ویژگی کاتالیستی Ru در گازی سازی ربط داد. نتیجه ها نشان می دهند که با استفاده از سامانه ی گازی سازی مناسب می توان سوختی مناسب و مطمئن را در مقیاس مناسب تولید کرد. در نتیجه پیشنهادهایی برای ارتقای گازی سازی ارائه می شوند؛ از جمله تعیین زمان غیرفعال شدن و طول عمر کاتالیست؛ تیمار زیست توده پیش از واکنش برای حذف ترکیب های آلوده کننده کاتالیست و استفاده از سامانه ی بازیافت مناسب در انتهای راکتور پیش از راکتور سردکننده؛ بازگردانی گازهای تولیدی پیش از ورود به راکتور

مراجع

- [1] Damartzis T., Zabaniotou A., [Thermochemical Conversion of Biomass to Second Generation Biofuels Through Integrated Process Design—A Review](#), *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **15**: 366-378 (2011).
- [2] Damartzis T., Vamvuka D., Sfakiotakis S., Zabaniotou A., [Thermal Degradation Studies and Kinetic Modeling of Cardoon \(*Cynara cardunculus*\) Pyrolysis Using ThermoGravimetric Analysis \(TGA\)](#), *Bioresource technology*, **102 (10)**: 6230-6238 (2011).
- [3] Norouzi O., Safari F., Jafarian S., Tavasoli A., Karimi A., [Hydrothermal Gasification Performance of *Enteromorpha Intestinalis* as an Algal Biomass for Hydrogen-Rich Gas Production Using Ru Promoted Fe–Ni/ \$\gamma\$ -Al₂O₃ Nanocatalyst](#), *Energy Conversion and Management*, **141**: 63–71 (2017).
- [4] Mehrani R., Barati M., Tavasoli A., Karimi A., [Hydrogen Production via Supercritical Water Gasification of Bagasse Using Ni–Cu/ \$\gamma\$ -Al₂O₃ Nano-Catalysts](#), *Environmental Technology*, **36(10)**: 1265-1272 (2015).
- [5] Alipour Moghadam Esfahani R., Osmieri L., Spemlhia S., Yusup S., Tavasoli A., Zamaniyan A., [H₂-Rich Syngas Production Through Mixed Residual Biomass and HDPE Waste via Integrated Catalytic Gasification and Tar Cracking Plus Bio-Char Upgrading](#), *Chemical Engineering Journal*, **308**: 578-587 (2017).
- [6] Rapagna S., Jand N., Kiennemann A., Foscolo P.U., [Steam-Gasification of Biomass in a Fluidised-Bed of Olivine Particles](#), *Biomass and Bioenergy*, **19(3)**: 187-197 (2000).
- [7] Rapagna S., Virginie M., Gallumli K., Courson C., Di Marcello M., Kiennemann A., [Fe/Olivine Catalyst for Biomass Steam Gasification: Preparation, Characterization and Testing at Real Process Conditions](#), *Catalysis Today*, **176**: 163-8 (2011).

- [8] San-Jose-Alonso D., Juan-Juan J., Illan-Gomez M.J., Roman-Martinez M.C., [Ni, Co and Bimetallic Ni-Co Catalysts for The Dry Reforming of Methane](#), *Applied Catalysis A-General*, **371**: 54-59 (2009).
- [9] Tomishige K., Kimura T., Miyazawa T., Nishikawa J., Kunimori K., [Promoting Effect of the Interaction Between Ni and CeO₂ on Steam Gasification of Biomass](#), *Catalysis Communication*, **8**: 1074-1079 (2007).
- [10] Doukkali M.E., Iriondo A., Cambra J.F., Jalowiecki-Duhamel L., [Pt Monometallic and Bimetallic Catalysts Prepared by Acid Sol-Gel Method for Liquid Phasereforming of Bioglycerol](#), *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **368**: 125-136 (2012).
- [11] Jafarian S., Tavasoli A., Karimi A., [Hydrogen-Rich Gas Production via Steam Gasification of Bagasse over Bimetallic Ni-Fe/ \$\gamma\$ -Al₂O₃ Nano-Catalysts](#), *Petroleum & Coal*, **57(3)**: 216-224 (2015).
- [12] Nanni A., Dei L., [Ca\(OH\)₂ Nanoparticles from W/O Microemulsions](#), *Langmuir*, **19**: 933-938 (2002).
- [13] Kimijima K., Sugimoto T., [Effects of the Water Content on the Growth Rate of AgCl Nanoparticles in a Reversed Micelle System](#), *Journal of Colloid and Interface Science*, **286**: 520-525 (2005).
- [14] Jafarian S., Tavasoli A., Karimi A., Norouz O., [Steam Reforming of Bagasse to Hydrogen and Synthesis Gas Using Ruthenium Promoted Ni-Fe/ \$\gamma\$ -Al₂O₃ Nano-Catalysts](#), *International Journal of Hydrogen Energy*, **286**: 1-8 (2016).