

# تولید سوخت زیستی مایع از ریز جلبک نانو کلروپسیس در فرایند مایع سازی هیدروترمال با استفاده از کاتالیست‌های پایه کربنی

کمیل کهنسال، محمد سلیمی، سها سماکچی، احمد توسلی<sup>۱</sup>، علی بزرگ

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

**چکیده:** در مطالعه حاضر به منظور دستیابی به درصد تبدیل بالای زیست توده و بیشترین تولید سوخت زیستی مایع، شرایط عملیاتی فرایند مایع سازی هیدروترمال ریزجلبک نانو کلروپسیس مانند دما (۳۵۰-۳۱۰-۲۷۰ درجه سلسیوس)، زمان ماند (۶۰-۴۰-۲۰ دقیقه) و درصد زیست توده (۱۵-۱۰-۵ درصد وزنی) به درستی بررسی شدند. پس از آن، سه کاتالیست پایه کربنی (Co/AC, Zn/AC, Co-Zn/AC) گوناگون که پایه کربن آن‌ها از هیدروچار فرایند ذکر شده به دست آمد، مورد آزمایش قرار گرفتند. آزمون‌های کاتالیستی در همان شرایط عملیاتی بهینه شده فرایند مایع سازی هیدروترمال اجرا شدند. از بررسی نتیجه‌های به دست آمده از آنالیزهای CHNS و GC-MS ثابت شد که حضور هر سه کاتالیست بر روی کیفیت و کمیت سوخت زیستی مایع به دست آمده مؤثر است؛ حال آن که به علت اثر هم افزایی دو فلز روی و کبالت در کاتالیست دوفلزی، درصد هیدروکربن تولیدی که مهم‌ترین جز سوخت زیستی مایع تولیدی است افزایش چشم گیری نشان داده است. این کاتالیست همچنین بالاترین بازده تولید سوخت زیستی مایع (۴۰/۱۲ درصد) و در کنار آن درصد پایین تری از گاز و جامد کربنی را تولید کرده است.

**واژگان کلیدی:** مایع سازی هیدروترمال، کربن فعال، ریزجلبک، نانو کلروپسیس

**KEYWORDS:** Hydrothermal liquefaction, Activated carbon, Microalgae, Nannochloropsis

## مقدمه

نسل دوم زیست توده‌ها هم اکنون در حال توسعه بوده و از پتانسیل مناسبی برای پژوهش‌ها بیش تر برخوردار است. اما نسل سوم زیست توده‌ها با عنوان میکرو و ماکرو جلبک‌ها به دلیل‌های رشد زیاد، درصد مواد روغنی بالا و سازگاری بالا با محیط زیست در سال‌های گذشته آینده نویدبخشی برای تهیه و تولید سوخت‌های

با افزایش توجه‌ها نسبت به کاهش منابع سوخت‌های فسیلی، مشکل‌های محیط‌زیستی به علت آن‌ها سوخت‌های زیستی تنوین پذیر مورد توجه پژوهشگران بسیار زیادی قرار گرفته است. با توجه به تناقض به وجود آمده میان تولید سوخت و غذا نسل اول زیست توده‌ها برای پاسخ دهی به انرژی مورد نیاز کارآمد نبودند.

<sup>۱</sup>Email: Tavasoli.a@ut.ac.ir

<sup>۱</sup>عهده دار مکاتبات

هیدروترمال کاتالیستی را در حضور کاتالیست‌های گوناگون مورد آزمایش قرار دادند؛ در این مطالعه همه کاتالیست‌های فلزی اثرهای کم و بیش مثبتی را بر بهبود کیفیت و بازده تولید سوخت‌زیستی مایع نشان دادند. اما ترکیب دو کاتالیست نیکل-رانی و Ru/C بهترین عملکرد را به دلیل اکسیژن‌زدایی<sup>۸</sup> و نیتروژن‌زدایی<sup>۹</sup> بر فرآورده به دست آمده داشت. همچنین در این مطالعه، به منظور مقایسه دو فرایند تک و دومرحله‌ای کاتالیست مورد آزمایش قرار گرفتند [۱۰]. در فرایند مایع‌سازی هیدروترمال کاتالیستی امکان تولید سوخت‌زیستی مایع با کیفیت بالا فراهم است که این موضوع پژوهش‌های بسیاری از دانشمندان بوده است [۱۱، ۱۲]. همچنین فلزهای واسطه مانند نیکل و کبالت عملکرد دلخواهی در این خصوص نشان داده‌اند. همچنین در این فرایند به کاتالیست‌های با دوامی که در مقابل غیر فعال شدن در محیط واکنش مقاومت نشان دهند، نیاز خواهد بود [۱۳، ۱۲].

استفاده از مواد کربنی مانند کربن نانوتیوب‌ها<sup>۱۱</sup> و کربن فعال به عنوان پایه‌های کاتالیست مقاوم در برابر گرما و البته با صرفه اقتصادی، به طور گسترده‌ای مورد پذیرش قرار گرفته است [۱۳، ۱۴]. اگرچه پژوهشگران بسیاری به پژوهش بر روی بهره‌بری از کربن نانوتیوب به عنوان پایه کاتالیست دلخواه پرداخته‌اند، اما مطالعه‌های کم‌تری روی استفاده از کربن فعال به دست آمده از فرایند مایع‌سازی هیدروترمال به عنوان یک فرآورده جانبی و کم اهمیت انجام شده است.

اهداف عمده این مطالعه عبارتند از:

- ۱ - استفاده از ماده جامد کربنی و فعال‌سازی آن به روش فعال‌سازی شیمیایی ZnCl<sub>2</sub>
- ۲ - بررسی عملکرد کبالت و روی به عنوان فلزها واسطه و اثر هم‌افزایی آن‌ها
- ۳ - تولید سوخت‌زیستی مایع با کیفیت و کمیت بالاتر

### بخش تجربی

#### مواد مورد استفاده

ریزجلبک استفاده شده در این مطالعه با نام نانوکروپسیس (Nanochloropsis) از شرکت ریزجلبک پارسین واقع در تهران،

زیستی مایع در اختیار قرار داده است [۳-۱]. جلبک‌ها می‌توانند با استفاده از فرایندهای گوناگونی مانند استخراج لیپید<sup>۱</sup>، پیرولیز<sup>۲</sup> و گازی‌سازی<sup>۳</sup> به سوخت‌های زیستی در انواع گوناگون مانند گازی و مایع تبدیل شوند [۴]. اما تمام روش‌های نام برده به زیست‌توده خشک برای تولید سوخت‌زیستی نیاز دارند در حالی که فرایند مایع‌سازی هیدروترمال (hydrothermal liquefaction) به عنوان روشی کارآمد برای تهیه سوخت‌زیستی مایع از زیست‌توده مرطوب شناخته می‌شود. همین عامل سبب می‌شود تا در این فرایند از صرف انرژی اضافی برای عملیات خشک کردن و ترانس استری شدن<sup>۴</sup> اجتناب شود [۵]. سوخت‌زیستی مایع تولیدی در این فرایند ترکیب پیچیده‌ای از ترکیب‌های شکسته و یا تبدیل شده مواد اصلی تشکیل دهنده جلبک‌ها یعنی کربوهیدرات، لیپید و پروتئین است [۶].

در سال‌های اخیر مطالعه‌ها بسیار زیادی در ارتباط با تهیه سوخت‌زیستی مایع از فرایند هیدروترمال صورت گرفته است. همچنین کاتالیست‌های این فرایند کارآیی دلخواهی در بالا بردن مقدار و کیفیت سوخت‌زیستی تولیدی به نمایش گذاشته‌اند. در سال‌های دورتر کاتالیست‌های همگنی مانند Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>، KOH و CH<sub>3</sub>COOH به طور گسترده‌ای در فرایندهای کاتالیستی مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۷]. اما جنبه‌های منفی استفاده از این نوع کاتالیست‌ها مانند انرژی مورد نیاز برای بازیابی کاتالیست‌ها سبب استفاده کم‌تر از آن‌ها در سال‌های پس شده است. از این رو کاتالیست‌های ناهمگن به عنوان رویکرد جایگزین مورد مطالعه دانشمندان قرار گرفتند.

دوان<sup>۵</sup> و همکاران با استفاده از بررسی کمیت‌های گوناگون مانند دما، زمان، درصد کاتالیست مورد استفاده و نوع کاتالیست (Mo<sub>2</sub>C, Pt/C HZSM-5) به بررسی شرایط عملیاتی بهینه برای تولید سوخت‌زیستی مایع پرداختند. این مطالعه نشان داد که دما مؤثرترین کمیت بر مقدار فرآورده تولیدی بوده در حالی که نوع کاتالیست بر روی ترکیب درصد شیمیایی فرآورده‌ها بیش‌ترین تأثیر را داشته است [۸]. بیلر<sup>۶</sup> و همکاران سه نوع گوناگون از کاتالیست‌های همگن (CoMo, Ni, Pt) به عنوان فاز فعال را مورد بررسی قرار دادند؛ نتیجه‌های به دست آمده نشان داد که با به کارگیری کاتالیست‌ها افزون‌بر افزایش بازده، ارزش گرمایی سوخت تولیدی افزایش چشمگیری داشته است [۹]. بایی<sup>۷</sup> و همکاران فرایند

(۱) lipid extraction

(۳) gasification

(۵) Duan

(۷) Bai

(۹) Denitrogenation

(۲) pyrolysis

(۴) Transesterification

(۶) Biller

(۸) Deoxygenation

(۱۰) CNT

جدول ۱ - بررسی نهایی عناصر و ترکیب‌های بیوشیمیایی موجود در ریز جلبک

ترکیب بیوشیمیایی			بررسی نهایی (مقیاس خشک)					ریز جلبک
کربوهیدرات	پروتئین	لیپید	HHV (Mj/kg)	اکسیژن	گوگرد	نیتروژن	کربن	نانوکلروپسیس
%۷/۵۸	%۶۳/۶۴	%۱۸/۷۸	۲۸/۰۰۱	%۲۳/۶۵	%۰/۳۸	%۱۱/۲۱	%۹/۴۴	%۵۵/۳۲

دمای محیط کربن فعال به دست آمده برای استفاده در پایه کاتالیست ذخیره سازی شد. جامد کربنی به دست آمده و همچنین کربن فعال توسط دستگاه FESEM (SIGMA, VP-500, ZEISS, Germany) برای بررسی ساختار سطح آن‌ها بررسی شدند.

#### تهیه کاتالیست

کاتالیست‌های استفاده شده در این پروژه از روش تلقیح مرطوب ساخته شدند. بدین صورت که کاتالیست ۱۰٪ فلز واسطه در نخست با حل کردن مقدار مشخص از  $\text{Co}(\text{NO}_3)_3$  و  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  در ۱۰ میلی‌لیتر آب یون‌زدایی شده به مدت نیم ساعت و سپس افزودن مقدار مشخصی از کربن فعال در شرایط هم‌خوردن مداوم به دست آمده شد (۵٪ برای هر عنصر در کاتالیست دوفلزی). مواد به دست آمده به مدت ۱۸ ساعت زیر دمای ۶۴ درجه سلسیوس قرار داده شدند و متعاقباً به کوره زیر جریان آرگون انتقال داده شد تا ۲ ساعت در دمای ۱۲۰ و ۴ ساعت در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس کلسینه شوند [۱۵].

برای بررسی هر چه بیش‌تر فاز بلوری مواد نشانده شده بر روی پایه کاتالیست از آنالیز XRD (PhilipsPW1840 X-ray USA) در حضور تابش تک طیف Cu/K استفاده شد.

#### بهبود سازی شرایط عملیاتی

برای بهینه‌سازی فرایند مایع‌سازی هیدروترمال ریزجلبک نانوکلروپسیس چهار پارامتر اصلی دما (۲۷۰-۳۱۰-۳۵۰ درجه سلسیوس)، زمان (۲۰-۴۰-۶۰ دقیقه)، مقدار ریزجلبک (۵-۱۰-۱۵ درصد وزنی) و نوع کاتالیست مورد بررسی قرار گرفتند. برای انجام یک آزمایش مایع‌سازی هیدروترمال از یک راکتور U شکل استفاده شد. مقدار کافی از ریزجلبک موردنظر به آن وارد و ۱۵ میلی‌لیتر آب یون‌زدایی شده به محیط واکنش افزوده شد. در آزمون‌های کاتالیستی ۱۰ درصد وزنی کاتالیست نیز به محیط وارد شد. برای خروج هوای درون راکتور و جلوگیری از سوختن مواد درون راکتور اکسیژن موجود در راکتور توسط گاز بی‌اثر آرگون بیرون رانده شد.

ایران خریداری شد. نمونه‌های جلبک پیش از هر آزمایش به طور کامل و در دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس برای مدت ۱۲ ساعت خشک شدند. ترکیب درصد اجزای اصلی سازنده در این ریز جلبک در جدول ۱ آمده است.

همچنین بررسی نهایی و درصد عناصر شیمیایی و ارزش گرمایی (معادله دولانگ-معادله (۱)) ریزجلبک مورد بررسی در جدول ۲ قید شده‌اند [۷].

heating value (Mj/Kg)

$$= 0/338C + 1/428 \left( H - \frac{O}{8} \right) + 0/095S \quad (1)$$

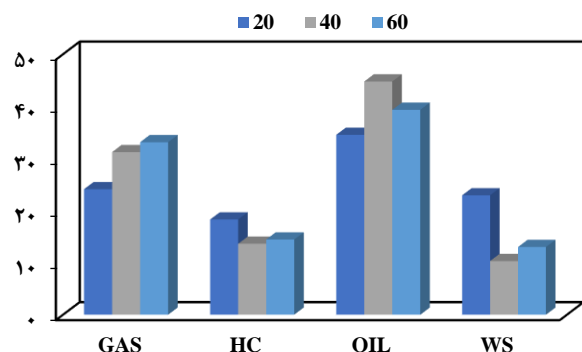
همچنین نیترات‌های فلزهای واسطه مانند  $\text{Co}(\text{NO}_3)_3$  و  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  با دقت آزمایشگاهی و از شرکت سیگما آلدریج تهیه شدند. این مواد بدون هیچ‌گونه خالص سازی ثانویه و به طور مستقیم مورد استفاده قرار گرفتند.

#### تهیه پایه کاتالیست

فرایند فعال‌سازی جامد کربنی<sup>۱</sup> به دست آمده در آزمایش انجام شده برای تولید سوخت زیستی مایع در شرایط بهینه با عامل شیمیایی قوی مانند KOH و  $\text{ZnCl}_2$  انجام می‌شود.  $\text{ZnCl}_2$  به عنوان یک عامل شیمیایی تأثیرگذار برای تولید مواد با خلل و فرج بالا شناخته می‌شود. مواد ساخته شده به روش این ماده به تناسب مقدار  $\text{ZnCl}_2$  به کار رفته می‌توانند مزوروزنه و یا میکرووروزنه باشند که افزایش مقدار باز آن‌ها را به ساختار مزوروزنه سوق می‌دهد [۱۲]. برای این مقصود، جامد کربنی خشک شده به مدت ۳۰ دقیقه با حداقل مقدار آب یون‌زدایی شده هم‌خورده و سپس در حضور ۴ برابری  $\text{ZnCl}_2$  به شرایط بازگردانی برده شده تا در دمای ۸۰ درجه سلسیوس به مدت ۲ ساعت واکنش با باز را کامل کند. فرایند خشک کردن مواد به دست آمده زیر دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس و به مدت ۲۴ ساعت انجام شد.

آن مواد جامد به دست آمده به کوره کوارتزی انتقال داده شده تا زیر دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس برای مدت دو ساعت و زیر محیط گاز بی‌اثر فرایند فعال‌سازی کامل شود. پس از رسیدن راکتور به

(۱) hydrochar

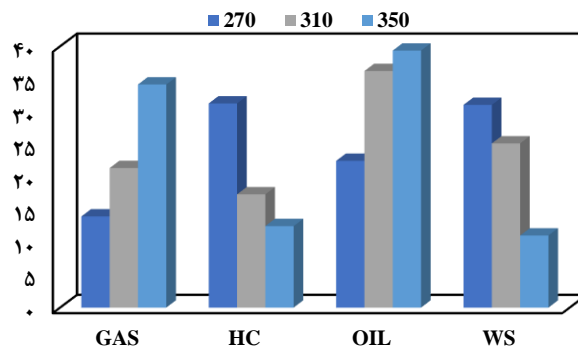


شکل ۲ - تأثیر افزایش زمان ماند بر فراورده‌های گوناگون فرایند

زیست توده به ترتیب روی ۶۰ دقیقه و ۱۰ درصد وزنی ثابت بودند. همان‌گونه که نشان داده شده در افزایش دمای ۲۷۰ تا ۳۱۰ درجه سلسیوس میزان سوخت‌زیستی مایع تولیدی افزایش چشمگیری داشته که این می‌تواند به علت هیدرولیز، شکست ساختارهای تشکیل دهنده زیست‌توده و یا دپلمریزه شدن آن باشد. بیلر و همکاران<sup>۱</sup> نشان داده‌اند که تولید سوخت‌زیستی مایع نخست تحت تأثیر مقدار لیپید سپس پروتئین و در آخر کربوهیدرات است [۱۶]. می‌توان این طور استدلال کرد که در دماهای پایین‌تر پیوندهای پپتیدی پروتئین بیش از پیوندهای گلیکوزیدی در کربوهیدرات در برابر شکست گرمایی مقاومت کرده اما در دماهای بالاتر هیدرولیز پروتئین به راحتی صورت گرفته و این منجر به بالا رفتن بازده سوخت‌زیستی تولیدی می‌شود. افزایش مقدار ترکیب‌های نیتروژنی در آنالیزهای GC-MS گزارش شده در مطالعه‌های پیشین گواه بر این مدعاست. کاهش میزان جامد کربنی به علت تبدیل بیش‌تر آن به فراورده‌های گازی و مایع بوده در حالی که به نظر می‌رسد کاهش فراورده‌های محلول در آب به دلیل تبدیل آن‌ها به فراورده‌های گازی باشد.

#### زمان ماند

با توجه به شکل ۲ به روشنی قابل رویت است که در زمان ۴۰ دقیقه بازده تولید سوخت‌زیستی مایع به بیش‌ترین مقدار خود رسیده، حال آن که پس از زمان ۴۰ تا ۶۰ مقدار گاز تولیدی افزایش کمی از خود نشان داده است. می‌توان این طور استدلال کرد که رقابت میان دو واکنش آب‌کافت<sup>۲</sup> و پلیمری‌شدن مجدد<sup>۳</sup> عامل اصلی این مشاهده است؛ زیرا در دماهای بالاتر مواد آلی به دست آمده از هیدرولیز و تخریب ساختار مواد تشکیل دهنده به روش واکنش پلیمری شدن مجدد دوباره ساختارهای درشت مولکول به خود



شکل ۱ - تأثیر افزایش دما بر روی فراورده‌های گوناگون فرایند

سرانجام ورودی و خروجی راکتور به دقت بسته شده و در حمام نمک مذاب برای رسیدن به دمای مدنظر قرار داده شد. شایان ذکر است که فشار درونی راکتور در طول فرایند در حدود ۱۰ تا ۲۰ MPa بوده است. پس از اتمام زمان واکنش راکتور به حمام آب سرد انتقال داده شده و شیر خروجی گاز برای اندازه‌گیری مقدار گاز خروجی باز شد. مواد درون راکتور توسط مخلوط ۴۰ cc آب و ۴۰ cc دی‌کلرومتان خارج شده و پس از جداسازی جامد کربنی توسط قیف کندانسور جداسازی شدند. مقدار گاز به دست آمده و همچنین جامد کربنی به دست آمده پس از خشک کردن به دقت اندازه‌گیری شد اما آنالیز دقیق ترکیب درصد آن‌ها فراتر از حوزه این پژوهش است. سوخت‌زیستی مایع تولیدی پس از جداسازی از دی‌کلرومتان توسط روتاری در شرایط خلا برای آنالیزهای مورد نظر نگهداری شد [۵]. بازده تولید سوخت‌زیستی مایع به صورت زیر به دست می‌آید (معادله (۲)).

$$Bio - Oil \ yield(\%) = \frac{W_1}{W_0} \times 100 \quad (2)$$

به طوری که  $W_0$  و  $W_1$ ،  $W_2$  به ترتیب نشان‌دهنده وزن جامد کربنی، سوخت‌زیستی مایع و ریزجلیک استفاده شده هستند. سوخت‌زیستی مایع به دست آمده در این فرایند برای بررسی تغییرهای گروه‌های آلی موجود، توسط دستگاه آنالیزور ژاپنی GC-MS(Agilent Technology (HP) مورد بررسی قرار گرفت.

## نتیجه‌ها و بحث

### بررسی فاکتورهای عملیاتی دما

تأثیر دما بر روی فراورده‌های تولیدی فرایند هیدروترمال در شکل ۱ قابل رویت است. در حین تغییر دادن دما، زمان و غلظت

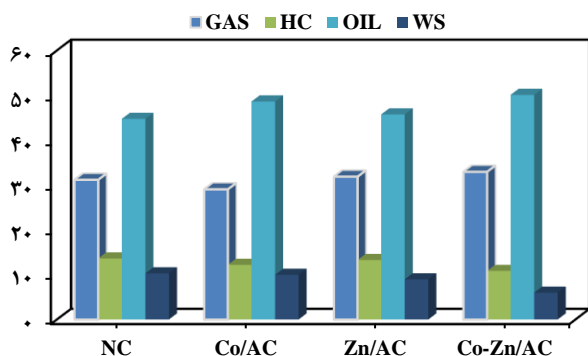
(۱) Biller et al

(۳) Repolymerization

(۲) Hydrolysis

جدول ۲ - توزیع فراورده‌های گوناگون فرایند در شرایط کاتالیستی متفاوت

محل در آب (درصد)	سوخت زیستی مایع (درصد)	جامد کربنی (درصد)	گاز (درصد)	کاتالیست	غلظت (درصد وزنی)	زمان (دقیقه)	دما (درجه سلسیوس)
۱۵/۳۲	۳۴/۷۸	۲۳/۶۵	۲۶/۲۵	-	۱۰	۴۰	۳۵۰
۱۴/۹۹	۲۸/۶۵	۲۲/۲۴	۲۴/۱۲	Co/AC	۱۰	۴۰	۳۵۰
۱۳/۹۷	۳۵/۷۸	۲۳/۳۱	۲۶/۹۴	Zn/AC	۱۰	۴۰	۳۵۰
۱۰/۹۹	۴۰/۱۲	۲۰/۸۷	۲۸/۰۲	Co-Zn/AC	۱۰	۴۰	۳۵۰

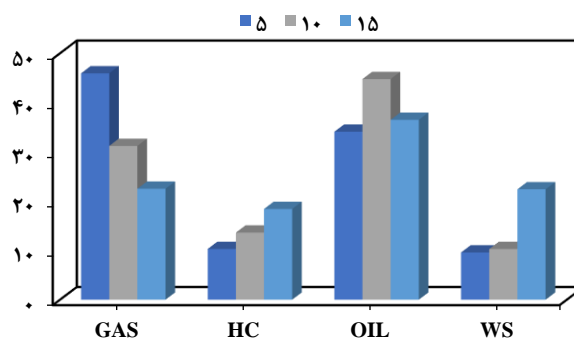


شکل ۴ - تأثیر عملکرد کاتالیست‌های گوناگون بر فراورده‌های فرایند

در ۴۰ دقیقه و ۳۵۰ درجه سلسیوس ثابت بودند.

#### استفاده از کاتالیست

در شکل ۴ عملکرد کاتالیست‌های گوناگون استفاده شده در این مطالعه نشان داده شده است. همان‌گونه که در جدول ۲ نشان داده شده در آزمون بدون کاتالیست بازده سوخت‌زیستی مایع تولیدی به حدود ۳۴/۷۸٪ رسید. اما در زمینه دو کاتالیست طراحی شده یعنی Co/AC و Zn/AC بازده تولید فراورده اصلی افزایش یافته است که این می‌تواند به دلیل بهبودی فرایندهایی مانند اکسیژن‌زدایی<sup>۱</sup>، استری شدن<sup>۲</sup>، کربونیل‌زدایی<sup>۳</sup> و کربوکسیل‌زدایی<sup>۴</sup> باشد. افزون بر این در کاتالیست Co-Zn/AC بازده سوخت‌زیستی به بالاترین مقدار خود رسید که این می‌تواند به علت بهبودی مجدد فرایند اکسیژن‌زدایی به دلیل خاصیت هم‌افزایی دو فلز کبالت و روی باشد. همچنین میزان گاز تولیدی در حضور کاتالیست بیش از آزمون بدون کاتالیست بود که بهبود فرایندهای شکست<sup>۵</sup>، کربونیل‌زدایی و کربوکسیل‌زدایی می‌تواند دلیل این مشاهده باشد. از این رو مقدار جامد کربنی باقی‌مانده در آزمون‌های کاتالیستی کمتر از بدون کاتالیست است. این مشاهده در نتیجه کم شدن مقدار مواد واکنش‌ناده در آزمون‌های کاتالیستی اتفاق افتاده است.



شکل ۳ - تأثیر افزایش غلظت زیست‌توده بر فراورده‌های گوناگون فرایند

گرفته و تا حدودی مقدار جامد کربنی به دست آمده را بالا می‌برند. شایان ذکر است که در این سری از واکنش‌ها غلظت زیست‌توده و زمان به ترتیب در ۱۰٪ وزنی و ۴۰ دقیقه (به علت بالا بودن راندمان سوخت‌زیستی در این زمان ماند) ثابت نگه‌داشته شدند.

#### غلظت زیست‌توده

با توجه به مقدارهای نشان داده شده در شکل ۳ می‌توان دریافت که در غلظت ۱۰٪ بالاترین میزان سوخت‌زیستی تولیدی را خواهیم داشت. این نتیجه به دست آمده مقدار متعادل آب به عنوان واکنش‌دهنده در اطراف زیست‌توده است. دما و زمان واکنش‌ها به ترتیب در ۳۵۰ درجه سلسیوس و ۴۰ دقیقه ثابت نگاه‌داشته شدند. در غلظت‌های پایین یون‌های  $H^+$  و  $OH^-$  بیش‌تری در محیط تشکیل شده که می‌تواند منجر به تولید فراورده گازی بیش‌تر شود. از سویی مقدارهای بالای غلظت زیست‌توده باعث کاهش حلالیت آن در آب و محدود شدن واکنش‌های انجام شده در محیط می‌شود. همان‌گونه که مشاهده می‌شود در غلظت‌های پایین (۵٪ درصد وزنی) مقدار گاز تولیدی بیش‌ترین مقدار است که نشان‌دهنده تأثیر زیاد غلظت زیست‌توده بر میزان تولید گاز است. شایان ذکر است که در این سری واکنش‌ها زمان و دما به ترتیب

(۱) Hydrodeoxygenation

(۲) Esterification

(۳) Decarbonylation

(۴) Decarboxylation

(۵) Cracking

## آنالیز FESEM

برای بررسی اثرهای مربوط به افزودن  $ZnCl_2$  به جامدهای کربنی به دست آمده از فرایند و مشاهده هر چه بهتر پایه کربنی به دست آمده از آنالیز FESEM استفاده شد. ساختار متخلخل نشان داده شده در شکل ۶ به روشنی تأییدکننده مؤثر بودن فرایند فعال‌سازی است. اندازه روزنه‌ها پس از فعال‌سازی از ۲۴۵/۴۵ نانومتر به ۲۶۳/۶۳ نانومتر افزایش یافته است.

## بررسی سوخت‌زیستی مایع

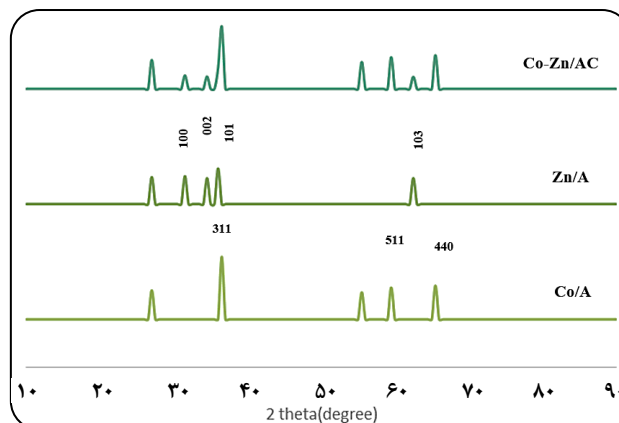
## آنالیز GC-MS

در این پروژه هدف اصلی از بررسی GC-MS پیگیری مقدار مواد اکسیژنی و نیتروژنی تولیدی در شرایط بدون کاتالیست و در حضور کاتالیست‌های گوناگون بوده است. از این رو دسته‌بندی مربوط به مواد آلی تشکیل‌دهنده سوخت‌زیستی تولیدی و مقایسه آن‌ها در شکل ۷ ارایه شده است.

باتوجه به شکل می‌توان علت کم شدن مواد کربنی مانند کتون و الکل و تبدیل آن‌ها به هیدروکربن‌های راست زنجیر به روش واکنش‌های شکست، کربونیل‌زدایی و یا هیدروژن‌زدایی<sup>۱</sup> را عنوان کرد که در کاتالیست دو فلزی با شدت بیش‌تری انجام شده است؛ همچنین بخش زیادی از الکل موجود در سوخت‌زیستی به روش فرایند استری شدن به ترکیب‌های استری تبدیل می‌شود. استر تولیدی سپس به روش فرایندهای مربوطه به هیدروکربن تبدیل می‌شود.

کم‌تر شدن مواد اسیدی موجود در حضور کاتالیست‌های مؤثر می‌تواند به علت تبدیل به هیدروکربن توسط واکنش کربوکسیل‌زدایی اسیدهای چرب تولید شده از لیپید موجود در جلبک باشد. انتظار می‌رود این واکنش سبب افزایش مقدار  $CO_2$  موجود در گاز تولیدی شود.

ترکیب‌های نیتروژن‌دار موجود در سوخت‌زیستی مایع مانند ایندول به دست آمده از کربوکسیل‌زدایی و آمین‌زدایی<sup>۲</sup> ترکیب‌های به دست آمده از شکست درشت مولکول‌های پروتئین بوده‌اند. همچنین ترکیب‌هایی مانند پیرازین و مشتق‌های آن‌ها به روش واکنش میلیارد بین آمینواسیدها و قندهای کاهش یافته از کربوهیدرات‌ها به وجود می‌آیند. نخست و در حضور کاتالیست‌های تک فلزی به دلیل تخریب بیش‌تر پروتئین مقدار این ترکیب‌ها افزایش یافته اما در پایان کاتالیست دوفلزی از آن‌ها برای تولید هیدروکربن‌های مؤثر در تولید سوخت‌زیستی مایع کارآمد بهره برد. کاتالیست دوفلزی تولید شده به علت خاصیت



شکل ۵ - نتیجه‌های آنالیز XRD کاتالیست‌های استفاده شده (نویزها حذف شده‌اند)

## بررسی کاتالیست‌ها

## آنالیز XRD

در شکل ۵ طیف‌های سه کاتالیست طراحی شده نشان داده شده است. پیک مربوط به پایه کربن اکتیو در حدود  $27^\circ$  نشان داده شده است و در همه کاتالیست‌ها حضور دارد. پیک‌های مربوط به  $Co_3O_4$  در زوایای  $36^\circ$ ،  $44^\circ$ ،  $51^\circ$  و  $65^\circ$  که مربوط به پلن ۳۱۱، ۵۱۱ و ۴۴۰ می‌باشد، ظاهر شده‌اند. این پیک‌های پراش در بازه‌های آماری معین به اوج می‌رسد که نشان دهنده فاز اسپینل مکعبی پلی بلوری  $Co_3O_4$  و نشان دهنده سطح بالای خلوص نمونه‌های سنتز شده است. اندازه بلوریت (D) با پیک (۳۱۱) با استفاده از فرمول Debye Scherrer تخمین زده شده است که با  $D \approx 0.9\lambda / \beta \cos\theta$  که در آن  $\lambda$  (یعنی  $1/54 \text{ \AA}$ ) طول موج فرودی X است، تخمین زده شده است. منبع پرتو و  $\beta$  عرض کامل در نصف بیش‌ترین (FWHM) است. اندازه بلوریت  $10/28$  نانومتر و  $26/71$  نانومتر در امتداد پیک یافت شده است [۱۶].

این پیک‌ها در کاتالیست سوم نیز حضور دارند. پیک‌های مربوط به  $ZnO$  در زوایای  $31^\circ$ ،  $34^\circ$ ،  $36^\circ$  و  $62^\circ$  مربوط به پلن‌های ۱۰۰، ۰۰۲، ۱۰۱ و ۱۰۳ می‌باشد، مشاهده شدند. میانگین اندازه بلور نیز بر اساس معادله شرر محاسبه شد و ۲۵ نانومتر به دست آمد [۱۷].

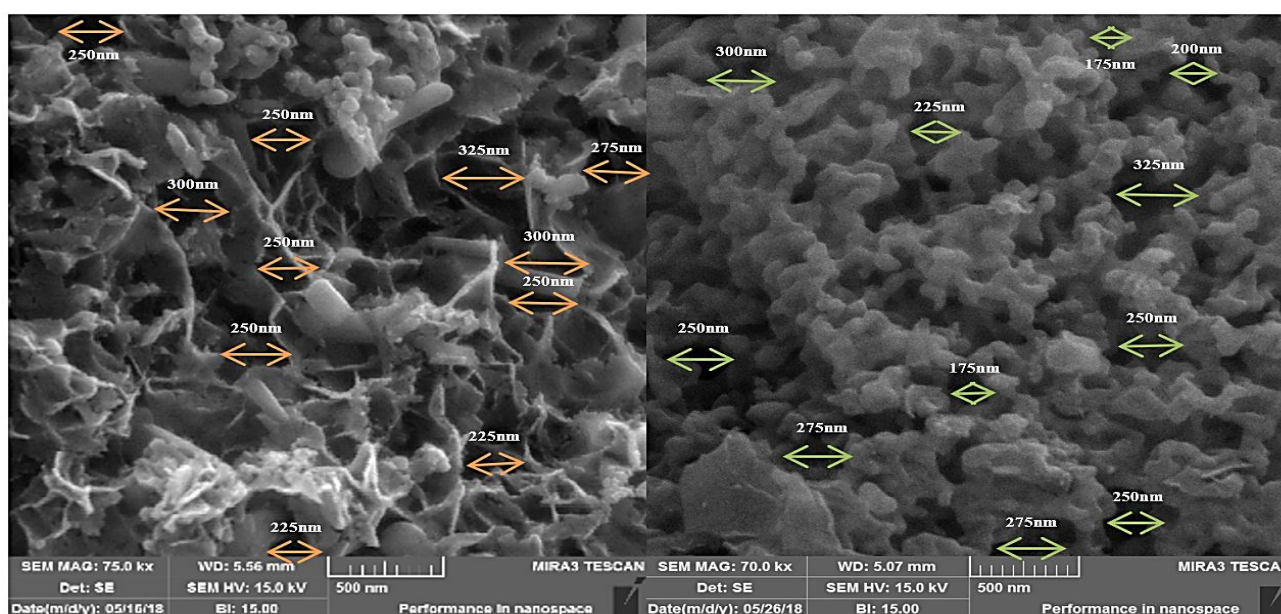
در کاتالیست سوم این پیک‌ها با شدت بسیار اندکی مشاهده می‌شوند که این می‌تواند به علت واکنش شدیدتر اکسید روی با پایه کاتالیست در کاتالیست دو فلزی باشد (تمامی پیک‌ها پس از حذف نویزها گزارش شده‌اند).

(۱) Dehydrogenation

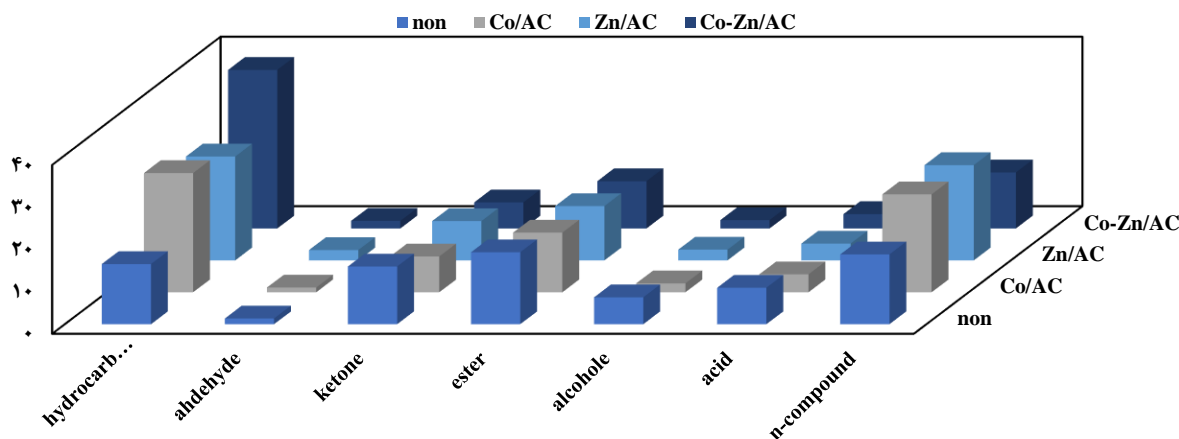
(۲) Deamination

جدول ۳ - مقایسه نتیجه‌های این پژوهش با پژوهش‌های همانند

مرجع	جامد (درصد)	گاز (درصد)	مایع (درصد)	زمان (ساعت)	فشار (MPa)	دما (°C)	کاتالیست	خوراک
[۱۹]	۲۹/۸	۰/۰۳	۶۹/۱	۲	۱۳/۶	۲۰۰	-	گلوکز
[۱۹]	۱۱/۱	ND	ND	۱	۱۶۵	۳۵۰	Ni	گلوکز
[۲۰]	-	-	۴۳	۶۰	-	۳۵۰	-	نانو کلروپسیس
[۲۰]	-	-	۳۶/۹	۳۰	۵-۳۰	۳۶۰	-	دونالیلا تریولکتا
[۲۱]	-	-	۶۱	۱	-	۳۵۰	Ni/C	نانو کلروپسیس
[۲۲]	-	-	۳۸/۱	-	-	۳۶۵	Fe/HZSM-5	نانو کلروپسیس
	۲۳/۶۵	۲۶/۲۵	۳۴/۷۸	۴۰	-	۳۵۰	-	این مقاله
	۲۲/۲۴	۲۴/۱۲	۳۸/۶۵	۴۰	-	۳۵۰	Co/AC	
	۲۳/۳۱	۲۶/۹۴	۳۵/۷۸	۴۰	-	۳۵۰	Zn/AC	
	۲۰/۸۷	۲۸/۰۲	۴۰/۱۲	۴۰	-	۳۵۰	Co-Zn/AC	



شکل ۶ - جامد کربنی به دست آمده از فرایند مایع‌گیری هیدروترومال (سمت راست) و پایه کربنی فعال شده با  $ZnCl_2$



شکل ۷ - مواد گزینش شده برای بررسی روند تغییرها در سوخت زیستی مایع

کاتالیست‌ها مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه نهایی افزایش مقدار سوخت‌زیستی مایع و گاز به میزان ۵/۳۴ و ۱/۷۷ و همچنین کم شدن مواد دارای اکسیژن به علت سری واکنش‌های کاهنده گروه‌های عاملی دارای اکسیژن و تبدیل آن‌ها به موادی مانند هیدروکربن‌ها (۴۰/۱۲ درصد) در حضور کاتالیست دو فلزی و با توجه به اثر هم‌افزایی دو فلز به کار رفته بوده که سبب بهبودی سوخت‌زیستی مایع به دست آمده شده است.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۲/۰۹؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۷/۲۶

هم‌افزایی دو فلز به کار رفته عملکرد بسیار مؤثرتری در تولید هیدروکربن‌های راست زنجیر داشته است.

### نتیجه‌گیری

در مطالعه حاضر، نخست به بررسی و بهینه‌سازی شرایط عملیاتی گوناگون بر روی مایع‌سازی هیدروترمال ریزجلبک نانوکلوپسیس پرداخته شد که بهترین دما، زمان و غلظت به ترتیب ۳۵۰ °C، ۴۰ دقیقه و ۱۰ درصد وزنی از جلبک به دست آمد. در مرحله بعد ساخت کاتالیست‌های تک و دو فلزی با پایه کربن فعال مشتق شده از فرایند اولیه موضوع کار قرار گرفت و سرانجام بهره و ترکیب شیمیایی سوخت‌زیستی مایع به دست آمده در حضور این

### مراجع

- [1] Wang W., Xu Y., Wang X., Zhang B., Tian W., Zhang J., [Bioresource Technology Hydrothermal Liquefaction of Microalgae Over Transition Metal Supported TiO<sub>2</sub> Catalyst](#), *Bioresour. Technol.*, **250**: 474–480 (2018).
- [۲] کریمی ع، توسلی ا، جعفریان س، گازی‌سازی نانوکاتالیستی زیست‌توده باگاس به گاز غنی از هیدروژن با ریفرمینگ با بخار آب، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۹۸(۳۹)**: ۲۴۹ تا ۲۶۰ (۱۳۹۹).
- [۳] شامی ط، بهشتی ب، زنوزی ع، الماسی م، تولید بایودیزل از زیست توده ریزجلبک بومی ایران، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۱۰۱(۴۰)**: ۳۷۳ تا ۳۸۶ (۱۴۰۰).
- [4] Galadima A., Muraza O., [Hydrothermal Liquefaction of Algae and Bio-Oil Upgrading into Liquid Fuels: Role of Heterogeneous Catalysts](#), *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **81**: 1037–1048 (2018).
- [5] Ross A.B., Biller P., Kubacki M.L., Li H., Jones J.M., [Hydrothermal Processing of Microalgae Using Alkali and Organic Acids](#), *Fuel*, **89(9)**: 2234–2243 (2010).
- [6] Chen Y., Rentao M., Mingde Y., Lina F., Yulong W., Kejing W., Ya L., Jinlong G., [Catalytic Hydrothermal Liquefaction for Bio-Oil Production over CNTs Supported Metal Catalysts](#), *Chem. Eng. Sci.*, **161**: 299–307 (2017).
- [7] Koley S., Khadase M.S., Mathimani T., Raheman H., Mallick N., [Catalytic and non-Catalytic Hydrothermal Processing of Scenedesmus Obliquus Biomass for Bio-Crude Production – A Sustainable Energy Perspective](#), *Energy Convers. Manag.*, **163**: 111–121 (2018).
- [8] Environ E., Duan P., Savage P.E., [Catalytic Treatment of Crude Algal Bio-Oil in Supercritical Water: Optimization Studies](#), *Energy & Environmental Science*, **4**: 1447–1456 (2011).
- [9] Biller P., Sharma B.K., Kunwar B., Ross A.B., [Hydroprocessing of Bio-Crude from Continuous Hydrothermal Liquefaction of Microalgae](#), *Fuel*, **159**: 197–205 (2015).



- [10] Bai X., Duan P., Xu Y., Zhang A., Savage P.E., [Hydrothermal Catalytic Processing of Pretreated Algal oil : A Catalyst Screening Study](#), *FUEL*, **120**: 141–149 (2014).
- [11] Cheng S., Quitain A.T., Yusup S., Sasaki M., Uemura Y., Kida T., [The Journal of Supercritical Fluids Metal Oxide-Catalyzed Hydrothermal Liquefaction of Malaysian Oil Palm Biomass to Bio-Oil under Supercritical Condition](#), *J. Supercrit. Fluids*, **120**: 384–394 (2017).
- [12] Lin Q., Chen Y., Tang Y., Wu K., Yang M., Hu H., [Microporous and Mesoporous Materials Catalytic Hydrothermal Liquefaction of D. Tertiolecta over Multifunctional Mesoporous Silica-Based Catalysts with High Stability](#), *Microporous Mesoporous Mater.*, **250**: 120–127 (2017).
- [13] Salehi M., Shariatinia Z., [Synthesis of Star-like MnO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> / CNT Composite as an Efficient Cathode Catalyst Applied in Lithium-Oxygen Batteries](#), *Electrochimica Acta*, **222**: 821-829 (2016).
- [14] Achouri I.E., Abatzoglou N., Fauteux-Lefebvre C., Braidly N., [Diesel Steam Reforming: Comparison of Two Nickel Aluminate Catalysts Prepared by Wet-Impregnation and co-Precipitation](#), *Catal. Today*, **207**: 13–20 (2013).
- [15] Biller P., Riley R., Ross A.B., [Catalytic Hydrothermal Processing of Microalgae: Decomposition and Upgrading of Lipids](#), *Bioresour. Technol.*, **102(7)**: 4841–4848 (2011).
- [16] Xu Y., Wang Z., Tan L., Yan H., Zhao Y., Duan H., Song Y-F., [Interface Engineering of High-Energy Faceted Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO Heterostructured Catalysts Derived from Layered Double Hydroxide Nanosheets](#), *Ind. Eng. Chem. Res.*, **57**: 5259–52670 (2018).
- [17] Cai H., Zhang D., Ma X., Ma Z., [A Novel ZnO/Biochar Composite Catalysts for Visible Light Degradation of Metronidazole](#), *Separation and Purification Technology*, **288**: 120633 (2022).
- [18] Gollakotaa A.R.K., Kishoreb N., Gu S., [A Review on Hydrothermal Liquefaction of Biomass](#), *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **81**: 1378-1392 (2017).
- [19] Xue Y., Chen H., Zhao W., Yang C., Ma P., Han S., [A Review on the Operating Conditions of Producing Bio-Oil from Hydrothermal Liquefaction of Biomass](#), *International Journal of Energy Research*, **40(7)**: 865-877 (2015).
- [20] Tekin K., Karagöz S., [Non-Catalytic and Catalytic Hydrothermal Liquefaction of Biomass](#), *Res. Chem. Intermed.*, **39**: 485–498 (2013).
- [21] Akhtar J., Amin N.A.S., [A Review on Process Conditions for Optimum Bio-Oil Yield in Hydrothermal Liquefaction of Biomass](#), *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **15(3)**: 1615-1624 (2011).