

پیرولیز ضایعات لیگنوسلولزی گیاه نی در یک راکتور بستر ثابت تحت اتمسفر دی‌اکسید کربن

مهرشاد نظرپور^۱، علی اصغر تاتاری^۲، حمیدرضا شفائی^۳، احمد تقی‌زاده علی‌سرایی^{۴*} و محیا خلایقی^۵

۱- دانشجوی دکتری، مکانیک بیوسیستم، دانشگاه شهرکرد، شهرکرد، mehrrshadnazarpour@gmail.com

۲- دانشجوی دکتری، صنایع سلولزی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، a.tatari@gu.ac.ir

۳- کارشناس ارشد، مکانیک بیوسیستم، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، HamidR.Shafaei@gmail.com

۴- دانشیار، مکانیک بیوسیستم، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، a_taghizadeh@gu.ac.ir

۵- دانشجوی کارشناسی ارشد، محیط‌زیست، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، mkhalaghi1996@yahoo.com

* نویسنده مخاطب

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۱۲/۲۲، دریافت آخرین اصلاحات: ۱۴۰۰/۰۱/۲۱، پذیرش: ۱۴۰۰/۰۱/۲۶)

چکیده: این تحقیق با هدف بررسی پیرولیز گیاه نی در یک راکتور بستر ثابت تحت اتمسفر دی‌اکسید کربن (CO_2) انجام شده است. آزمایش‌های پیرولیز شامل بررسی تأثیر درجه حرارت ($540^\circ C$ و $650^\circ C$ و $750^\circ C$ سانتی‌گراد) بر بازده محصولات پیرولیز است. بعد از عملیات پیرولیز، آنالیز تقریبی و نهایی ویژگی‌های نفت زیستی بررسی شد. نتایج نشان داد که حداکثر بازده نفت زیستی ($33/7\%$) در درجه حرارت $650^\circ C$ درجه سانتی‌گراد به دست آمد. با افزایش درجه حرارت از $540^\circ C$ به $650^\circ C$ بازده نفت زیستی افزایش و از مقدار زغال زیستی کاسته می‌شود. در خصوص اثر افزایش درجه حرارت بر مقدار گاز، نتایج بیانگر این است که از حرارت $540^\circ C$ تا $650^\circ C$ درجه سانتی‌گراد مقدار گاز افزایش و سپس کاهش می‌یابد. نتایج کروماتوگرافی گازی-طیف سنجی جرمی (GC/MS) نشان داد که مایع اسیدی به دست آمده به رنگ قهوه‌ای تیره مخلوطی از ترکیبات شیمیایی شامل اسیدها، الکل‌ها، آلدئیدها، فورفورال‌ها، فوران‌ها، فنل‌ها و برخی از مواد آروماتیک است. وجود این ترکیبات نشان می‌دهد که نفت زیستی به دست آمده به طور بالقوه می‌تواند به عنوان سوخت مورد استفاده قرار گیرد. همچنین، فرمول تجربی نفت زیستی به دست آمده $CH_{1.44}O_{0.54}N_{0.003}$ و با ارزش حرارتی $27/64$ مگاژول بر کیلوگرم بود.

کلیدواژگان: پیرولیز، راکتور بستر ثابت، گیاه نی، مواد لیگنوسلولزی، نفت زیستی

مقدمه

نگرانی در مورد تغییرات آب‌وهوایی جهانی و کاهش سوخت‌های فسیلی منجر به جست‌وجو منابع انرژی جایگزین شده است. زیست‌توده لیگنوسلولزی، به عنوان یکی از مهم‌ترین منابع انرژی‌های تجدیدپذیر، به طور دقیق برای سنتز سوخت‌های مایع و سایر مواد شیمیایی با ارزش افزوده زیاد مورد بررسی قرار گرفته است [۱]. تولید انرژی با استفاده از زیست‌توده مزایای زیست‌محیطی قابل توجهی نسبت به سوخت‌های فسیلی دارد [۲]. به طور معمول، زیست‌توده با مواد گیاهی مرتبط است. با این حال، اصطلاح زیست‌توده ممکن است شامل هر ماده تشکیل شده از نظر زیستی باشد. به طور میانگین مقدار تولید زیست‌توده در جهان سالانه 105 میلیارد تن است. 50% درصد این مقدار در خشکی و 50% درصد دیگر مانند زیست‌توده جلبک در دریاها و اقیانوس‌ها تولید می‌شود. تاکنون چوب همچنان منبع اصلی زیست‌توده برای کاربردهای مختلف است. نمونه منبع چوب، درختان و پسماندهای لیگنوسلولزی حاصل از عملیات بهره‌برداری جنگل است. سایر منابع زیست‌توده شامل ضایعات کشاورزی

(باگاس نیشکر، کاه برنج، ساقه پنبه، کاه گندم) و حتی پسماندهای شهری زیست توده در نظر گرفته می شود. فناوری پیرولیز زیست توده یک منبع پایدار و تجدیدپذیر برای تولید سوخت پاک و همچنین یک جایگزین مناسب برای فرآورده هایی است که از نفت تولید می شوند. این فناوری ممکن است در مصرف تدریجی ذخایر سوخت های فسیلی باقی مانده کمک قابل توجهی کند [۳]. فرآوری ترموشیمیایی به عنوان مهم ترین فناوری موجود برای تبدیل زیست توده شناخته شده است. در میان تکنیک های تبدیل ترموشیمیایی زیست توده، به نظر می رسد پیرولیز حرارتی، به دلیل انتشار کم آلاینده ها و تشکیل محصولات متنوع، بسیار جذاب باشد. در حال حاضر پیرولیز حرارتی برای ارزیابی مواد ضایعات زیست توده، تحت پوشش مفاهیم کلیدی مانند پارامترهای عملیاتی و محصولات آن بررسی و مورد مطالعه قرار گرفته است [۴]. بهینه سازی شرایط فرایندی موجب به حداکثر رساندن بازده محصولات حاصل از زغال چوب، نفت زیستی و گاز در پیرولیز می شود. پیرولیز آهسته به ویژه برای تولید زغال غنی شده، که ارزش حرارتی بهتری نسبت به ماده اولیه زیست توده دارد، مناسب است. زغال چوب یک سوخت مهم داخلی و صنعتی در سراسر جهان است. به ویژه، در کشورهای با توسعه اقتصادی کمتر، فرایندهای ناکارآمد برای تولید زغال، که عمدتاً بر پایه چوب به عنوان ماده اولیه و اجاق گاز برای استفاده از آن استوار است، دلیل اصلی جنگل زدایی است [۵].

طبق بررسی های انجام شده هیچ گزارشی مستقیمی در رابطه با استفاده از گیاه نی^۱ برای تولید سوخت های زیستی با استفاده پیرولیز در ایران انجام نشده است، اما در خارج از کشور تعدادی از محققان کاربرد گیاه نی را برای اهداف مختلف پالایش زیستی به ویژه پیرولیز گزارش کرده اند. ورما و همکاران پیرولیز کاه گندم پیش تیمار شده با دو نوع اسید (اسید فلوئوریک و اسید هیدروکلریک) را در یک راکتور بستر ثابت با دمای ۳۵۰ درجه سانتی گراد بررسی کردند. نتایج مطالعه آنان نشان داد که پیش تیمار اسیدی موجب افزایش بازده زیست نفت از ۳۷/۴۸ درصد (کاه گندم بدون پیش تیمار) به ۴۲/۲۴ درصد (کاه گندم پیش تیمار شده با اسید هیدروکلریک) و ۴۸/۰۳ درصد (کاه گندم پیش تیمار شده با اسید فلوئوریک) شده است [۶]. یانگ و همکاران سینتیک پیرولیز لیگنین حاصل از گیاه نی را در دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد در یک راکتور بستر ثابت بررسی کردند. نتایج مطالعه آنان نشان داد که نسبت ساختارهای پاراهیدروکسی فنیل^۲، گویاسیل^۳ و سیرینجیل^۴ نفت زیستی با دمای پیرولیز متفاوت است. لیگنین بازده زغال بیشتری (تا ۴۷/۴۶ درصد) را نشان داد و زغال حاصل از پیرولیز لیگنین دارای کربن زیاد و خاکستر کم بود [۷]. گواتام و چاراسیا از برخی ضایعات کشاورزی (بامبو، کاه برنج، باگاس نیشکر، و پوست درخت چریش (نیم)) در یک راکتور بستر ثابت استفاده کردند تا تأثیر شرایط عملیاتی مانند دمای فرایند پیرولیز، زمان ماند مواد فرار و طول راکتور آن را بررسی کنند. حداکثر بازده نفت زیست (۴۶/۹۳ درصد) و زغال (۲۶/۲ درصد) برای بامبو در ۴۵۰ درجه سانتی گراد به دست آمد. بیشترین میزان گازهای سنتزی تمیز (مونوکسید کربن و هیدروژن) برای پوست درخت چریش (نیم) (۵۲/۶۱ درصد حجمی) به دست آمد [۸]. در تحقیق دیگری، پیرولیز کاتالیزوری پسماندهای کشاورزی و جنگل داری را یک راکتور بستر ثابت با استفاده از کاتالیزور کربنات پتاسیم به عنوان کاتالیزور مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج مطالعه نشان داد که بازده محصولات پیرولیز با ترکیبات شیمیایی زیست توده های مورد استفاده و همچنین افزودن کاتالیزور مرتبط بود، به طوری که بازده نفت زیستی برخلاف فاز گاز کاهش یافت [۹]. گوگویی و همکاران پیرولیز ساقه کنجد را در درجه حرارت های مختلف (۳۵۰-۶۵۰ درجه سانتی گراد) در یک راکتور بستر ثابت انجام دادند. آنان دریافتند که با افزایش درجه حرارت پیرولیز، مقدار زغال کاهش و مقدار گاز به طور معناداری افزایش می یابد. حداکثر بازده نفت زیستی (۲۴/۸۵ درصد) و ارزش حرارتی آن ۲۶/۸۹ مگاژول بر کیلوگرم بود [۱۰]. در طی تحقیقی، دانگ و همکاران ویژگی های پیرولیز همی سلولز، سلولز و لیگنین در

1. Arundo donax
2. P-hydroxyphenyl
3. Guaiacyl
4. Syringyl

اتم‌سفر CO_2 بررسی کردند. نتایج آنان نشان داد که در دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد، بازده زغال و نفت زیستی سه ماده فوق تحت اتم‌سفر CO_2 بیشتر از نیتروژن بود [۱۱].

آگاهی و درک بهتر از رفتار مواد لیگنوسلولزی در طی تخریب حرارتی، بسیاری از جنبه‌های عملیاتی و فنی آن را در پیرولیز تسهیل می‌کند. این مطالعه با هدف بررسی اثر درجه حرارت بر بازده محصولات پیرولیز پسماندهای لیگنوسلولزی گیاه نی و دستیابی به اطلاعات جامعی در مورد ویژگی‌ها و ترکیبات محصولات پیرولیز حاصل انجام شده است. همچنین، نتایج این مقاله با نتایج برخی از گزارش‌های اخیراً منتشرشده در مورد پیرولیز زیست‌توده‌های لیگنوسلولزی مختلف، برای ارزیابی مطلوبیت، مورد بررسی و مقایسه قرار گرفته است. بنابراین، در این مطالعه، زیست‌توده گیاه نی در طی پیرولیز با کمک CO_2 با استفاده از آنالیز وزن‌سنجی حرارتی (TGA)^۱ و راکتورهای بستر ثابت مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. از این یافته‌ها می‌توان برای بهبود کاربردهای پیرولیز در اثر گاز CO_2 استفاده کرد.

مواد و روش‌ها

مواد

در این مطالعه، از ضایعات لیگنوسلولزی گیاه نی منطقه گرگان (استان گلستان) استفاده شد (شکل ۱). ابتدا ضایعات به قطعات کوچک برش داده شد و پس از خشک‌شدن در دمای محیط به مدت ۷ روز، ابتدا آسیاب و سپس توسط دستگاه الک لرزشی تا اندازه یک میلی‌متر غربال شد. ترکیبات زیست‌توده گیاه نی از طریق آنالیز تقریبی^۲ (رطوبت، مواد فرار، کربن ثابت و خاکستر) و آنالیز نهایی^۳ (کربن، هیدروژن، نیتروژن، گوگرد و اکسیژن) تعیین شد.



شکل ۱- گیاه نی مورد استفاده در عملیات پیرولیز
Figure 1- *Arundo donax* used in pyrolysis operations

1. Thermogravimetric analysis (TGA)
2. Proximate analyses
3. Ultimate analyses

ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی زیست توده گیاه نی

آنالیز تقریبی (برمبنای خشک) براساس روش‌های ASTM (D3173 برای رطوبت، D3174 برای خاکستر و D3175 برای مواد فرار) انجام شد. مقدار کربن ثابت و اکسیژن براساس روابط زیر محاسبه شد. آنالیز نهایی از طریق آنالایزر عناصر (مدل EA2400II) محاسبه شد. تعیین عناصر شیمیایی گیاه نی براساس روش‌های استاندارد زیر تعیین شد: سلولز (براساس روش کروشنر هافر [۱۲])، بر اساس روش زویا و همکاران [۱۳]، لیگنین (TAPPI T222 om-98). ارزش حرارتی محصولات مختلف پیرولیز از طریق فرمول دولانگ^۱ تعیین شد [۱۴].

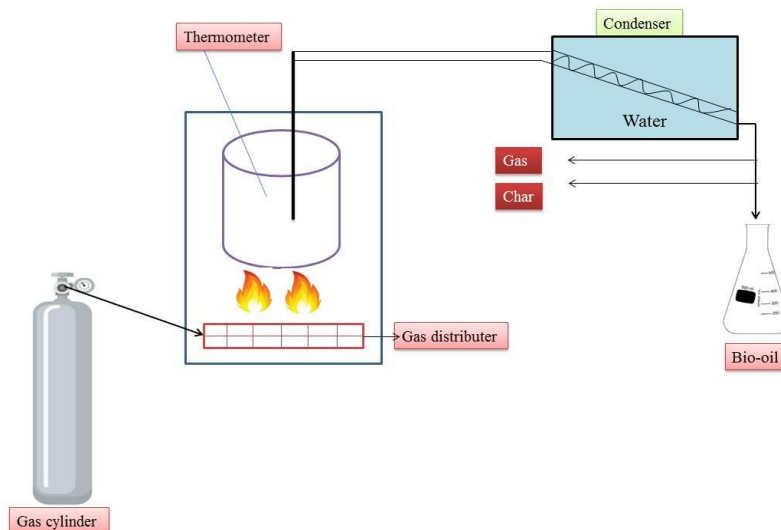
$$\text{Fixed carbon\%} = 100 - (\% \text{Moisture} + \% \text{Volatile matter} + \% \text{Ash})$$

$$\text{O\%} = 100 - (\% \text{C} + \% \text{N} + \% \text{H} + \% \text{S})$$

$$\text{Calorific value (MJ.kg}^{-1}\text{)} = 0.3383 \text{ C} + 1/442 \text{ (H-O/8)}$$

فرایند پیرولیز

در این تحقیق، یک سیستم پیرولیز بستر ثابت، همان‌طور که در شکل ۲ ارائه شده است، طراحی و ساخته شد. دستگاه شامل سیستم سوخت، مخزن جمع‌آوری زغال و سیستم جمع‌آوری زیست نفت و گاز است. راکتور بستر ثابت آزمایشگاهی از فولاد ضدزنگ ساخته شده و متشکل از لوله‌ای استوانه‌ای به ابعاد طول ۲۰ سانتی‌متر و قطر داخلی ۱۰ سانتی‌متر است که به‌طور مستقیم به‌وسیله حرارت‌دهنده گازی گرم می‌شود. در هر آزمایش، ۲۰ گرم ماده اولیه خام داخل راکتور قرار گرفت و از گاز CO₂ (۳۰۰ میلی‌لیتر بر دقیقه) برای ایجاد جو بی اثر استفاده شد. سپس، درجه حرارت ۱۰ درجه سانتی‌گراد در دقیقه افزایش یافت تا به دمای انتخاب‌شده (۵۴۰، ۶۵۰ و ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد) برسد. دلیل انتخاب این محدوده دمایی با توجه به گزارش‌ها و همچنین نوع زیست‌توده مورد استفاده بود. برخی زیست‌توده‌ها به‌دلیل مقدار لیگنین زیاد مقاومت زیادی در برابر تخریب پیرولیزی از خود نشان می‌دهند. بنابراین، به دمای بالاتری در عملیات پیرولیز نیاز دارند. از این رو، نوع زیست‌توده تعیین‌کننده دمای پیرولیز است [۱۱،۴،۲].



شکل ۲- طرحواره دستگاه و فرایند پیرولیز
Figure 2- Schematic of the device and pyrolysis process

1. Dulong

کنترل دما در هر یک از دماهای انتخابی به وسیله یک سنسور دیجیتالی انجام شده است. برای اطمینان از تبدیل کامل زیست‌توده در هر دمای نهایی، عملیات پیرولیز ۳۰ دقیقه بیشتر ادامه یافت. تجهیزات جمع‌آوری نفت زیستی با استفاده از آب-یخ خنک شدند. نفت زیستی خروجی پیرولیز به کروماتوگرافی گازی-جرمی به دستگاه GC/MS منتقل و موازنه جرمی با توزین همه ورودی‌ها و خروجی‌ها به درون سیستم پیرولیز انجام شد. همه اجزای سیستم آزمایش مانند راکتور مخزن زغال، رسوب‌دهنده الکتریکی به‌طور مجزا قبل و بعد از هر آزمایش توزین شدند تا مقدار زغال و نفت زیستی تعیین شود. کارایی گاز، مایع و زغال با نسبت بین مواد جمع‌آوری شده و زیست‌توده مصرف‌شده در فرایند پیرولیز محاسبه شد.

روش‌های تجزیه دستگاهی

آنالیز وزن‌سنجی حرارتی (TGA)

این آنالیز روشی است که تغییر جرم نمونه را به‌عنوان تابعی از دما در حالت رویش یا تابعی از زمان در حالت هم‌دما اندازه‌گیری می‌کند. تغییرات گرمایی در ارتباط با تغییر جرم نمونه از قبیل تجزیه، تصعید، احیا و جذب و تبخیر با TGA اندازه‌گیری می‌شوند. این روش می‌تواند برای آگاهی از کاهش وزن و همچنین پایداری حرارتی طی دوره حرارتی مورد استفاده قرار گیرد. آنالیز وزن‌سنجی حرارتی زیست‌توده نی به‌وسیله دستگاه TGA (مدل STA 503) انجام شد. این آنالیز به‌وسیله ۱۰ میلی‌گرم زیست‌توده نی تحت شرایط اتمسفر CO₂ با سرعت ۱۰۰ میلی‌لیتر بر دقیقه جریان گاز، نرخ حرارت‌دهی ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه و در دامنه حرارتی ۰-۶۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد [۱۱].

کروماتوگرافی گازی-طیف‌سنجی جرمی (GC/MS)

آنالیز کروماتوگرافی گازی-طیف‌سنجی جرمی (GC/MS)^۱ نفت زیستی حاصل از عملیات پیرولیز با استفاده از دستگاه GC/MS مدل Agilent/HP 6890N مجهز به 5973N MSD و نمونه‌بردار خودکار^۲ با تزریق نمونه‌های مایع با توانایی رقیق‌سازی^۳ در مرکز علوم تحقیقاتی امین‌آزمای شرق (مشهد، ایران) انجام شد. درجه حرارت آن GC برای نگه‌داشتن در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴ دقیقه برنامه‌ریزی شد. سپس، برنامه دمایی ۷۰ درجه سانتی‌گراد تا ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد با افزایش ۵ درجه در دقیقه و افزایش از ۱۲۰ تا ۲۴۰ درجه سانتی‌گراد با افزایش ۸ درجه در دقیقه و ۱۰ دقیقه در دمای ۲۴۰ درجه باقی‌ماند. دمای تزریق‌کننده و آشکارساز به ترتیب ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد و ۲۸۰ درجه سانتی‌گراد بود. نمونه نفت زیستی بدون رقیق‌سازی به مقدار ۲ میکرولیتر با نسبت اسپلیت ۱ به ۲۰ به دستگاه GC/MS تزریق شد. تجزیه تحلیل کروماتوگرام به‌وسیله نرم‌افزار NIST^۴ انجام شد.

نتایج و بحث

آنالیز ترکیبات مواد اولیه

نتایج آنالیز تقریبی (رطوبت، خاکستر، کربن ثابت و مواد فرار) و نهایی (کربن، هیدروژن، نیتروژن، گوگرد و اکسیژن) در جدول ۱ خلاصه شده است. طبق این نتایج، مقادیر سلولز، هولو سلولز (مجموع کل کربوهیدرات) و لیگنین گیاه نی به ترتیب ۴۵/۵، ۷۰/۸ و ۲۳/۲ درصد است. این مقادیر مشابه برخی مواد لیگنوسلولزی مانند زیست‌توده سوزنی برگان، پهن برگان و گیاهان

1. Gas Chromatography/ Mass Spectrometry (GC/MS)
2. Autosampler
3. Split/splitless
4. National Institute of Standards and Technology (NIST)

غیرچوبی است که در آن‌ها معمولاً مقادیر ۳۵-۵۵ درصد سلولز، ۲۰-۴۰ درصد همی سلولزها و ۱۰-۲۵ درصد لیگنین وجود دارد [۱۷-۱۵]. ماده جامد کل فرار گیاه نی مورد استفاده در این مطالعه ۷۰/۵ درصد بود.

جدول ۱- ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی گیاه نی مورد استفاده

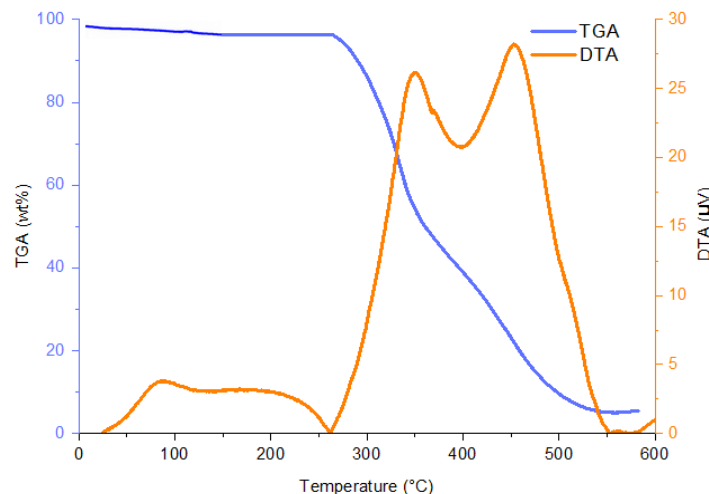
Table 1- Physicochemical properties of the Arundo donax

Characteristics	Value
Cellulose	45.5
Holocellulose	70.8
Lignin	23.2
Proximate analysis/%	
Moisture	10
Ash content	3
Fixed carbon**	24.5
Volatile matter	70.5
Ultimate analysis/%	
Carbon (C)	49.5
Hydrogen (H)	5.5
Nitrogen (N)	0.1
Sulfur (S)	0
Oxygen (O)	44.9

** By difference

آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA)

در شکل ۳، آنالیز وزن سنجی حرارتی ضایعات لیگنوسلولزی گیاه نی ارائه شده است. نمودار TGA نشان‌دهنده وجود سه فاز مختلف واکنش‌های تجزیه است. در فاز اول، کاهش اولیه وزن (حدود ۴ درصد) از دمای ۵۰-۱۰۰ درجه سانتی‌گراد شروع می‌شود که مربوط به تبخیر رطوبت ماده اولیه و مواد فرار است. کاهش جزئی وزن از دمای ۱۰۰ تا ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد به دلیل حذف آب آغشتگی موجود در ساختار ماده لیگنوسلولزی است [۱۵]. در فاز دوم، بین دمای ۲۵۰-۳۵۰ درجه سانتی‌گراد بیشترین اتلاف وزنی گیاه نی (۴۵ درصد) مشاهده شد که با تجزیه حرارتی ترکیبات اصلی آن‌ها (سلولز و همی سلولزها) مرتبط است. در بین ترکیبات اصلی مواد لیگنوسلولزی، فاز سوم (تجزیه لیگنین) بسیار دشوار بوده و در دمای بیشتر از ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام می‌شود [۱۷-۱۹].

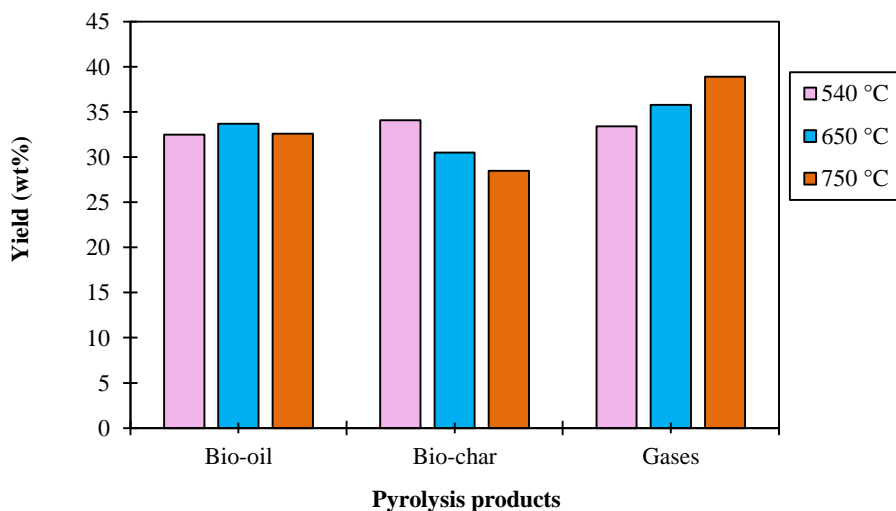


شکل ۳- آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA) و وزن سنجی تفاضلی (DTA) ضایعات لیگنوسلولزی گیاه نی

Figure 3- Thermal gravimetric analysis (TGA) and differential gravimetric analysis (DTA) of Arundo donax

بازده محصولات پیرولیز

بازده بخش‌های مختلف پیرولیز (نفت زیستی، گاز و زغال) در دماهای مختلف در شکل ۴ ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش دما از ۵۴۰ درجه سانتی‌گراد به ۷۵۰ درجه سانتی‌گراد بازده زغال از ۳۴/۱ درصد به ۲۸/۵ درصد کاهش می‌یابد. این کاهش به دلیل تجزیه ثانویه و از بین رفتن مواد فرار در دمای پیرولیز زیاد است [۲۰، ۱۵]. همچنین، نتایج نشان داد که افزایش دما منجر به افزایش بازده گاز از ۳۳/۴ درصد به ۳۸/۹ درصد در محدوده دمای مورد مطالعه (۷۵۰-۵۴۰ درجه سانتی‌گراد) می‌شود. به‌طور غیرمستقیم، بازده نفت زیستی حداکثر ۳۳/۷ درصد را در ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد نشان داد و سپس کاهش یافت که به شکست^۱ ثانویه بخارات پیرولیز در دمای پیرولیز بیشتر مربوط می‌شود [۲۱]. همچنین نتایج نشان داد که افزایش دما موجب کاهش تولید نفت زیستی می‌شود که به دلیل افزایش تولید گاز است. شرایط دمایی زیاد به برتری واکنش‌های نوترکیبی رادیکال آزاد و افزایش متعاقب آن در تشکیل زغال مرتبط است [۲۲]. نتایج مشابه توسط سایر محققین گزارش شده است [۲۲-۲۴]. درجه حرارت پیرولیز و سرعت افزایش درجه حرارت در هر دقیقه تأثیر مستقیمی بر عملکرد محصولات پیرولیز دارد [۲۵]. واکنش‌های ثانویه با تولید مولکول‌های غیرقابل تراکم^۲ به افزایش بازده گاز کمک می‌کنند. در دمای پایین، واکنش‌های اصلی غالب شده و با افزایش تشکیل بخار دمای واکنش افزایش می‌یابد. در نتیجه، کندانس شدن بخارات نیز افزایش می‌یابد که منجر به بازده زیاد نفت زیستی می‌شود. با این حال، با افزایش دما، واکنش‌های ثانویه نیز افزایش می‌یابند و پس از درجه حرارت مشخصی، تولید نفت زیستی به دلیل غالب شدن واکنش‌های ثانویه کاهش می‌یابد [۲۶]. تشکیل مواد فرار با افزایش دما افزایش می‌یابد و در نتیجه زیست‌توده باقی‌مانده (زغال زیستی) کاهش می‌یابد. بازده زغال زیستی در دمای بالاتر، به دلیل کاهش قابل توجه مواد فرار یا تجزیه ثانویه زغال، به‌طور مداوم کاهش می‌یابد. این امر ممکن است به همین ترتیب به تولید برخی از بخارات غیرقابل کندانس منجر شود که علاوه بر این به بازده محصولات گازی افزوده می‌شود [۲۷].



شکل ۴- اثرات درجه حرارت بر بازده محصولات پیرولیز
Figure 4- Effects of temperature on the yield of pyrolysis products

1. Cracking
2. Non-condensable

در مقایسه با اتمسفر نیتروژن، پیرولیز با استفاده از CO₂ منجر به تجزیه بیشتر زیست توده می شود. همچنین، گاز CO₂ تمایل زیادی به واکنش با گروه های هیدروژنه و اکسیژنه دارد و منجر به ایجاد زغال زیستی با سطح ویژه بالاتر می شود. بنابراین، استفاده از CO₂ به عنوان یک محیط واکنش در پیرولیز زیست توده ها، گزینه ای جذاب برای تولید گاز سنتز محسوب می شود. علاوه بر این، پیرولیز زیست توده تحت اتمسفر CO₂ می تواند باعث افزایش کراکینگ حرارتی ترکیبات آلی مضر شود. بنابراین، تشکیل مشتقات بنزن (مانند ترکیبات آلی فرار) و هیدروکربن های آرماتیک چندحلقه ای را مهار می کند و یک هدف دوگانه (کاهش آلودگی و تولید گاز سنتز) دارد [۲۸].

ویژگی های فیزیکی و شیمیایی نفت زیستی

ویژگی های فیزیکی و شیمیایی نفت زیستی حاصل از گیاه نی در دمای ۶۵۰ درجه سانتی گراد ارزیابی و در جدول ۲ ارائه شده است. چگالی نفت زیستی ۱۰۴۰ کیلوگرم بر مترمکعب بود که به طور قابل توجهی بیشتر از نفت سنگین (۸۵۵ کیلوگرم بر مترمکعب) است [۲۹]. مقدار pH نفت زیستی حدود ۴ بود که بیشتر از نفت زیستی حاصل از ضایعات نخل خرما [۳۰]، نفت زیستی باگاس نیشکر [۳۱]، نفت زیستی کاه برنج [۳۲] و مشابه نفت زیستی حاصل از سوزن کاج است [۳۳]. همچنین، در جدول ۳، مقایسه آنالیز نهایی، خواص فیزیکی و نفت زیستی مطالعه حاضر با سایر نفت های زیستی و دیگر فرآورده های نفتی مقایسه شده است که مطابقت بسیار خوبی با نتایج این مطالعه دارد.

جدول ۲- ویژگی های نفت زیستی حاصل از پیرولیز در دمای ۶۵۰ درجه سانتی گراد

Table 2- Characteristics of bio-oil from pyrolysis at 650 °C

Characteristics	Value
Proximate analysis/%	
Appearance	Dark brownish
Odour	Irritating
Density (kg/m ³)	1040
Water content (%)	15
Ash content (%)	0.1
pH	4
Ultimate analysis/%	
Carbon (C)	53.9
Hydrogen (H)	6.55
Nitrogen (N)	0.2
Oxygen (O)**	39.35
H/C	1.448
O/C	0.548
N/C	0.003
Empirical formula	CH _{1.44} O _{0.54} N _{0.003}
Calorific value (MJ.kg ⁻¹)	27.64

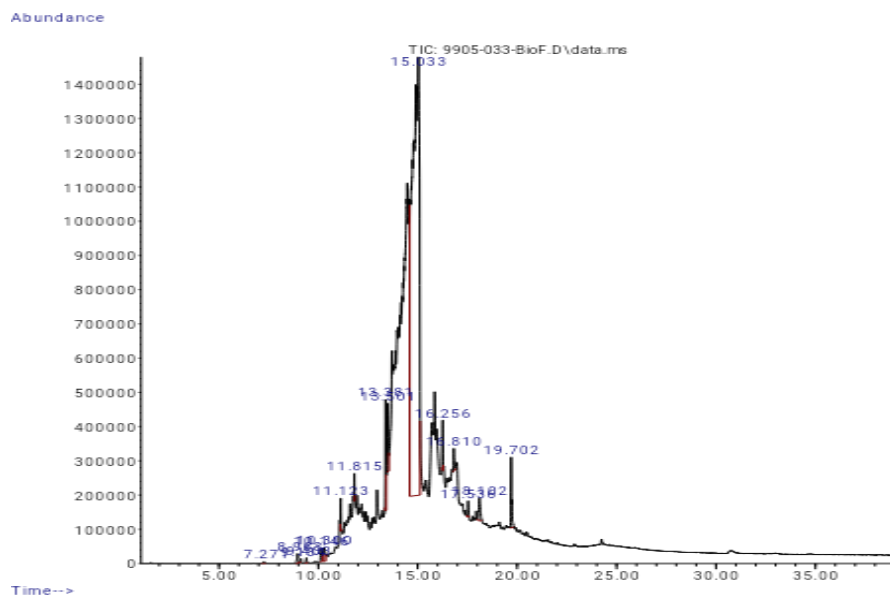
** By difference

جدول ۳- مقایسه آنالیز نهایی، خواص فیزیکی و نفت زیستی مطالعه حاضر با سایر نفت های زیستی و دیگر فرآورده های نفتی

Table 3- Comparison of ultimate analysis, physical and fuel properties of present bio-oil and other pyrolytic oils and petroleum product

Biomass	Ultimate analysis (%)				Density (kg/m ³)	Calorific value (MJ.kg ⁻¹)	References
	C	H	N	O			
Arundo donax	53.9	6.55	0.2	39.35	1040	27.64	Present study
Wood sawdust (<i>Cedrus deodara</i>)	58.23	7.13	0.7	33.94	1083	27.82	[26]
Sugarcane bagasse	50.01	6.50	0.85	42.31	1160	21.85	[31]
Rice straw	42.3	6.53	-	50.96	1153	18.34	[32]
Pine needles	62.14	7.63	0.39	29.82	1062	26.25	[33]
Grape bagasse	71.72	8.69	2.69	16.90	992	32.95	[34]
Oil palm residues	32.96	6.99	0.01	59.85	1020	19.24	[35]
Coconut shell	59.14	5.47	4.21	30.84	1053	19.75	[36]
Diesel	85.72	13.2	0.18	0.6	820-850	42-45	[36]

ترکیبات شیمیایی موجود در نفت زیستی با مقایسه پیک‌های کروماتوگرام با پایگاه داده ملی و کتابخانه موسسه ملی فناوری و استانداردها (NIST) شناسایی شد. داده‌ها حاکی از آن است که بیش از ۵۰ ترکیب در نمونه نفت زیستی شناسایی شده و از بین این ترکیبات با احتمال بالاتر با پیک‌های اصلی انتخاب شده است. با توجه به ماهیت پیچیده مواد شیمیایی موجود در نفت زیستی و همچنین محدودیت کتابخانه‌ای اطلاعات، امکان جداسازی واضح پیک‌ها امکان پذیر نیست. شکل ۵ طیف کروماتوگرافی گازی - طیف سنجی جرمی (GC/MS) و جدول ۴ لیست مواد تشکیل‌دهنده موجود در نفت زیستی را نشان می‌دهد که دارای درصد کل، زمان بازداری، نام ترکیب و فرمول مولکولی‌اند.



شکل ۵- کروماتوگرافی گازی-طیف سنجی جرمی (GC/MS) نفت زیستی در دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد

Figure 5- Gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS) of bio-oil at 650 °C

جدول ۴- ترکیبات شیمیایی اصلی موجود در نفت زیستی در دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد

Table 4- The main chemical compounds in bio-oil at 650 °C

Molecular formula	Compound name	Peak area (%)	Retention time (min)
C ₆ H ₁₀ O ₂	Oxirane, [(2-propenyloxy)methyl]- (Allyl glycidyl ether)	0.092	7.27
C ₆ H ₆ O ₂	1,2-Benzenediol (o-Dihydroxybenzene)	0.319	8.95
C ₆ H ₈ O ₄	1,4:3,6-Dianhydro- α -D-glucopyranose	0.091	9.1
C ₆ H ₆ O ₃	2-Furancarboxaldehyde, 5-(hydroxymethyl) or (5-Hydroxymethylfurfural)	0.156	9.39
C ₆ H ₄ O ₂	p-Benzoquinone	0.736	10.15
C ₉ H ₁₆ N ₄	Propanenitrile, 3-[4-diethylamino-1-methyl-1-(1-methylethyl)-2-butynyloxy]-	0.630	10.3
C ₈ H ₁₀ O ₃	2,4-Dimethoxyphenol	0.455	11.12
C ₂₀ H ₂₈ O ₁₃	Vanillin lactoside	0.352	11.8
C ₉ H ₈ O ₃	2H-1-Benzopyran-2-one, 3,4-dihydro-6-hydroxy- (Hydrocoumarin, 6-hydroxy)	2.101	13.38
C ₁₇ H ₂₁ NO ₂	(+)-s-2-Phenethanamine, 1-methyl-N-vanillyl-	1.262	13.5
C ₆ H ₁₀ O ₅	β -D-Glucopyranose, 1,6-anhydro	89.47	15.03
C ₁₁ H ₁₈ O ₂	1,2-Cycloheptanedione, 3,3,7,7-tetramethyl-, dihydrazone	0.753	16.25
C ₁₄ H ₁₇ NO ₉	Tetraacetyl-d-xylonic nitrile	0.56	16.8
C ₁₅ H ₂₄ O ₂	Neocurdione	0.361	17.53
C ₁₈ H ₃₄ O ₂	Octadec-6-enoic acid	1.084	18.1
C ₁₇ H ₃₂ O	13-Heptadecyn-1-ol	1.575	19.69

نتیجه گیری

هدف از این مطالعه بررسی پیرولیز زیست توده گیاه نی در یک راکتور بستر ثابت بدون کاتالیزور در دمای ۷۵۰-۵۴۰ درجه سانتی گراد بود. نتایج این مطالعه نشان داد که دمای پیرولیز نهایی تأثیر عمده‌ای بر بازده محصولات تولیدی حاصل از پیرولیز دارد. بازده نفت زیستی با افزایش دمای پیرولیز در اثر حرارت افزایش می‌یابد. حداکثر نفت زیستی ۳۳/۷ درصد در دمای ۶۵۰ درجه سانتی گراد بود. نفت زیستی تولید شده در دمای ۶۵۰ درجه سانتی گراد، به دلیل محتوای کربن بالا (۵۳/۹ درصد) دارای فرمول تجربی نفت زیستی به دست آمده $CH_{1.44}O_{0.54}N_{0.003}$ و با ارزش حرارتی ۲۷/۶۴ مگاژول بر کیلوگرم بود. پیرولیز مواد لیگنوسلولزی علاوه بر توانایی تولید انرژی از منابع تجدیدپذیر، توانایی تولید مواد شیمیایی مورد استفاده در صنایعی را دارد که غالباً از منابع فسیلی (نفت خام) تولید می‌شوند. همچنین، نتایج کروماتوگرافی گازی- طیف سنجی جرمی (GC/MS) نشان داد که نفت زیستی حاوی ترکیبات فنلی‌اند. این نفت زیستی را می‌توان برای کاربردهای سوختی پس از پالایش و ارتقاء استفاده کرد. مطالعه حاضر نشان داد که گیاه نی منبع خوبی از انرژی تجدیدپذیر است که در صورت استفاده کارآمد از تمام محصولات تولیدی پیرولیز می‌تواند منبع پایداری باشد.

منابع

1. Q. Lu, W. Li, X. Zhang, Z. Liu, Q. Cao, X. Xie and S. Yuan, "Experimental study on catalytic pyrolysis of biomass over a Ni/Ca-promoted Fe catalyst," *Fuel*, 263, 2020, 116690.
2. A. Patel, B. Agrawal and B. R. Rawal, "Pyrolysis of biomass for efficient extraction of biofuel", *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 42, No. 13, 2020, pp. 1649-1661.
3. T. Y. Fahmy, Y. Fahmy, F. Mobarak, M. El-Sakhawy and R. E. Abou-Zeid, "Biomass pyrolysis: past, present, and future," *Environment, Development and Sustainability*, 22, No. 1, 2020, pp. 17-32.
4. S. Y. Foong, R. K. Liew, Y. Yang, Y. W. Cheng, P. N. Y. Yek, W. A. W. Mahari and M. Aghbashlo, "Valorization of biomass waste to engineered activated biochar by microwave pyrolysis: progress, challenges, and future directions," *Chemical Engineering Journal*, 389, 2020, 124401.
5. M. C. Basso, E. G. Cerrella, E. L. Buonomo, P. R. Bonelli and A. L. Cukierman, "Thermochemical conversion of *Arundo donax* into useful solid products." *Energy sources*, 27, No. 15, 2005, pp. 1429-1438.
6. R. Verma, S. K. Verma, S. Verma, J. Wang, J. Liu, B. Jing and K. P. Rakesh, "Value-addition of wheat straw through acid treatment and pyrolysis of acid treated residues", *Journal of Cleaner Production*, 282, 2021, 124488.
7. J. Yang, X. Wang, B. Shen, Z. Hu, L. Xu and S. Yang, "Lignin from energy plant (*Arundo donax*): Pyrolysis kinetics, mechanism and pathway evaluation", *Renewable Energy*, 161, 2020, pp. 963-971.
8. N. Gautam and A. Chaurasia, "Study on kinetics and bio-oil production from rice husk, rice straw, bamboo, sugarcane bagasse and neem bark in a fixed-bed pyrolysis process," *Energy*, 190, 2020, 116434.
9. H. Fan, X. Chang, J. Wang and Z. Zhang, "Catalytic pyrolysis of agricultural and forestry wastes in a fixed-bed reactor using K_2CO_3 as the catalyst," *Waste Management & Research*, 38, No. 1, 2020, pp. 78-87.
10. S. Gogoi, N. Bhuyan, D. Sut, R. Narzari, L. Gogoi and R. Kataki, *Agricultural wastes as feedstock for thermo-chemical conversion: products distribution and characterization*, In *Energy Recovery Processes from Wastes*, pp. 115-128, Singapore, Springer, 2020.
11. Z. Dong, Z. Liu, X. Zhang, H. Yang, J. Li, S. Xia, Y. Chen and H. Chen, "Pyrolytic characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin under CO_2 atmosphere," *Fuel*, 256, 2019, 115890.
12. R. Rowell, "The chemistry of Solid wood, Based on Short Course and Symposium Sponsored by the Division of Cellulose, Paper and Textile Chemistry", *The 185th Meeting of the American Chemical Society*, Seattle, Washington, pp. 70-72, March 20-25, 1984.
13. L. Zoia, A. Salanti, E. L. Tolppa, D. Ballabio and M. Orlandi, "Valorization of side streams from a SSF biorefinery plant: Wheat straw lignin purification study," *BioResources*, 12, No. 1, 2017, pp. 1680-1696.
14. Y. Chen, Y. Wu, P. Zhang, D. Hua, M. Yang, C. Li and J. Liu, "Direct liquefaction of *Dunaliella tertiolecta* for bio-oil in sub/supercritical ethanol-water," *Bioresource technology*, 124, 2012, pp. 190-198.
15. M. Boutaieb, M. Guiza, S. Román, S. Nogales, B. Ledesma and A. Ouederni, "Pine cone pyrolysis: Optimization of temperature for energy recovery," *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 39, No. 1, 2020, 13272.
16. S. K. Gulsoy and F. Ozturk, "Kraft pulping properties of European black pine cone," *Maderas. Ciencia y tecnología*, 17, No. 4, 2015, pp. 875-882.
17. S. Nanda, M. Gong, H. N. Hunter, A. K. Dalai, I. Gökalp and J. A. Kozinski, "An assessment of pinecone gasification in subcritical, near-critical and supercritical water," *Fuel Processing Technology*, 168, 2017, pp. 84-96.
18. J. Jeong, H. W. Lee, S. H. Jang, S. Ryu, Y. M. Kim, R. S. Park, S. C. Jung, J. K. Jeon and Y. K. Park, "In-situ catalytic fast pyrolysis of pinecone over HY catalysts," *Catalysts*, 9, No. 12, 2019, 1034.

19. H. Yang, R. Yan, H. Chen, D. H. Lee and C. Zheng, "Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis," *Fuel*, 86, 2007, pp. 1781-1788.
20. S. Dawood, T. K. Sen and C. Phan, "Synthesis and characterization of slow pyrolysis pine cone bio-char in the removal of organic and inorganic pollutants from aqueous solution by adsorption: kinetic, equilibrium, mechanism and thermodynamic," *Bioresource Technology*, 246, 2017, pp. 76-81.
21. V. Mangut, E. Sabio, J. Gañán, J. F. González, A. Ramiro, C. M. González, S. Román and A. Al-Kassir, "Thermogravimetric study of the pyrolysis of biomass residues from tomato processing industry," *Fuel Processing Technology*, 87, No. 2, 2006, pp. 109-115.
22. H. Durak, "Thermochemical conversion of *Phellinus pomaceus* via supercritical fluid extraction and pyrolysis processes," *Energy Conversion and Management*, 99, 2015, pp. 282-298.
23. J. M. Encinar, J. F. Gonzalez, G. Martínez and S. Roman, "Catalytic pyrolysis of exhausted olive oil waste," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 85, 2009, pp. 197-203.
24. A. Demirbas, "Effect of temperature on pyrolysis products from four nut shells," *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 76, 2006, pp. 285-289.
25. Y. R. Wulandari, S. S. Chen, G. C. Hermosa, M. S. A. Hossain, Y. Yamauchi, T. Ahamad, S. M. Alshehri, K. C. W. Wu and H. S. Wu, "Effect of N₂ flow rate on kinetic investigation of lignin pyrolysis," *Environmental Research*, 190, 2020, 109976.
26. A. K. Varma, L. S. Thakur, R. Shankar and P. Mondal, "Pyrolysis of wood sawdust: Effects of process parameters on products yield and characterization of products," *Waste Management*, 89, 2019, pp. 224-235.
27. R. S. Chutia, R. Kataki and T. Bhaskar, "Characterization of liquid and solid product from pyrolysis of *Pongamia glabra* deoiled cake," *Bioresource Technology*, 165, 2014, pp. 336-342.
28. Y. Shen, D. Ma and X. Ge, "CO₂-looping in biomass pyrolysis or gasification," *Sustainable Energy & Fuels*, 1, No. 8, 2017, pp. 1700-1729.
29. T. A. Jambeiro, M. F. S. Silva, L. G. G. Pereira, D. da Silva Vasconcelos, G. Batalha Silva, M. B. Figueirêdo, S. B. Lima and C. A. M. Pires, "Fast pyrolysis of sisal residue in a pilot fluidized bed reactor," *Energy & Fuels*, 32, No. 9, 2018, pp. 9478-9492.
30. P. Ghorbannezhad, F. Kool, H. Rudi and S. Ceylan, "Sustainable production of value-added products from fast pyrolysis of palm shell residue in tandem micro-reactor and pilot plant," *Renewable Energy*, 145, 2020, pp. 663-670.
31. M. R. Islam, H. Haniu, M. N. Islam and M. S. Uddin, "Thermochemical conversion of sugarcane bagasse into bio-crude oils by fluidized-bed pyrolysis technology," *Journal of Thermal Science and Technology*, 5, No. 1, 2010, pp. 11-23.
32. M. R. Islam, M. N. Islam and M. N. Nabi, "Bio-crude oil from fluidized bed pyrolysis of rice straw and its characterization," *International Energy Journal*, 3, No. 1, 2002, pp. 1-12.
33. A. K. Varma and P. Mondal, "Pyrolysis of sugarcane bagasse in semi batch reactor: Effects of process parameters on product yields and characterization of products," *Industrial Crops and Products*, 95, 2017, pp. 704-717.
34. İ. Demiral and E. A. Ayan, "Pyrolysis of grape bagasse: effect of pyrolysis conditions on the product yields and characterization of the liquid product," *Bioresource Technology*, 102, No. 4, 2011, pp. 3946-3951.
35. M. I. Yakub, A. Yousif Abdalla, K. Kazi Feroz, Y. Suzana, A. Ibraheem and S. A. Chin, "Pyrolysis of oil palm residues in a fixed bed tubular reactor," *Journal of Power and Energy Engineering*, 3, No. 4, 2015, pp. 185-193.
36. T. Rout, D. Pradhan, R. K. Singh and N. Kumari, "Exhaustive study of products obtained from coconut shell pyrolysis," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4, No. 3, 2016, pp. 3696-3705.

English Abstract

Pyrolysis of *Arundo donax* lignocellulosic wastes in a fixed bed reactor under CO₂ atmosphere

Mehrshad Nazarpour¹, Aliasghar Tatari², Hamidreza Shafaei³, Ahmad Taghizadeh-Alisaraei^{*4} and Mahya Khalaghi⁵

1- Department of Biosystems Engineering, University of Shahrekord, Shahrekord, Iran, Mehrshaadnazarpour@gmail.com

2- Department of Cellulose Industries, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran, a.tatari@gau.ac.ir

3- Department of Biosystems Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran, HamidR.Shafaei@gmail.com

4- Department of Biosystems Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran, a_taghizadeh@gau.ac.ir

5- Department of Environmental Pollution, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran, Mkhlaghi1996@yahoo.com

*Corresponding Author

(Received: 2021.03.13., Received in revised form: 2021.04.10, Accepted: 2021.04.15)

The objective of this study was to investigate the pyrolysis of *Arundo donax* in a fixed bed reactor under CO₂ atmosphere. Pyrolysis experimental include the effect of temperature (540, 650 and 750 °C) on the yield of pyrolysis products. After pyrolysis, the proximate and ultimate analysis of bio-oil properties was investigated. The results showed that the maximum yield of bio-oil (33.7%) was obtained at a temperature of 650 °C. By increasing the temperature from 540 to 650 °C, the yield of bio-oil increases and the amount of bio-char decreases. Regarding the effect of temperature increase on the amount of gas, the results show that from 540 to 650 °C, the amount of gas increases and then decreases. The results of gas chromatography – mass spectrometry (GC-MS) showed that the obtained acidic liquid is dark in color with a combination of chemical compounds including acids, alcohols, aldehydes, furfurals, furans, phenols and some aromatic substances. The presence of these compounds indicates that the bio-oil obtained could potentially be used as fuel. Also, the experimental formula of bio-oil obtained was CH_{1.44}O_{0.54}N_{0.003} with a calorific value of 27.64 MJ/kg.

Keywords: Pyrolysis, fixed bed reactor, *Arundo donax*, lignocellulosic materials, bio-oil