

## Optimization of Biofuel Derived from Fast Pyrolysis of Kraft Lignin Using Heterogeneous Catalysts

Atefeh Rahimi<sup>1</sup>, Ali Abdolkhani<sup>2\*</sup>, Maryam Allahdadi<sup>3</sup>, Yahya Hamzeh<sup>4</sup>

1- Ph.D. Student, Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources, University College of Agriculture and Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran

2- Corresponding Author, Professor, Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources, University College of Agriculture and Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran. Email: [abdolkhani@ut.ac.ir](mailto:abdolkhani@ut.ac.ir)

3- Graduate, Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources, University College of Agriculture and Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran

4- Professor, Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources, Faculty of Agriculture and Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran

Received: April 2025

Accepted: July 2025

### Abstract

**Problem definition and objectives:** The global energy crisis, instability of fossil fuel markets, and increasing environmental concerns, such as global warming and greenhouse gas emissions, have shifted global focus toward renewable and clean energy sources. Due to their renewability, availability, and potential for reducing pollutants, biofuels have emerged as a key alternative in the transition to sustainable energy systems. Lignin, one of the most abundant biopolymers and a major byproduct of the pulp and paper industry, offers significant potential for liquid biofuel production due to its high carbon content and low cost. However, non-catalytic pyrolysis of lignin generally results in bio-oil with high oxygen content, high acidity, low stability, and limited energy density, making it unsuitable for direct use. A promising strategy to overcome these limitations is the application of heterogeneous catalysts in the pyrolysis process to guide reaction pathways toward higher-value, more stable products. This study aims to evaluate the impact of various heterogeneous catalysts on the fast pyrolysis process of Kraft lignin and to enhance the quality of the resulting biofuel.

**Methodology:** Kraft lignin was extracted from black liquor produced in pulp and paper mills and spray-dried into uniform powder. Fast pyrolysis was performed in a stainless-steel fluidized bed reactor at 600°C under a nitrogen atmosphere (flow rate: 660 L/h). The bio-oil was then subjected to catalytic upgrading in a separate batch reactor at 300°C for 30 minutes using four heterogeneous catalysts: Sepiolite, Montmorillonite, Basolite 1200, and Carbon-Palladium. The quality and characteristics of the upgraded biofuels were analyzed using elemental analysis (CHNO), higher heating value (HHV) determination, gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), and thermogravimetric analysis (TGA).

**Results:** Elemental analysis revealed that catalytic treatment significantly increased carbon content and reduced oxygen content compared to the control sample. The sample treated with Basolite 1200 exhibited the highest HHV (31.02 MJ/kg), with carbon content reaching 72.13% and oxygen content reduced to 19.56%. GC-MS analysis showed that Sepiolite produced the highest

phenolic yield (58.99%), generating various phenols, cresols, and alkylated derivatives, reducing acidity and improving combustion properties. Carbon-Palladium facilitated the production of light aromatic compounds such as styrene, naphthalene, and indene, making it suitable for fast-combustion applications. Montmorillonite also enhanced phenol production, but to a lesser extent. TGA analysis confirmed that catalytically upgraded samples exhibited more stable thermal behavior, uniform weight loss, and reduced char residue (10–15%) compared to untreated lignin (20%).

**Conclusion:** The findings of this study demonstrate that heterogeneous catalysts can significantly improve the chemical structure, energy value, thermal stability, and overall quality of biofuels derived from lignin. Sepiolite was identified as the most effective catalyst due to its high phenolic yield and ability to suppress undesirable compounds. Basolite 1200, on the other hand, achieved the highest energy performance through efficient deoxygenation. The results highlight the critical role of catalyst selection and structure design in optimizing the pyrolysis process and enabling the production of advanced biofuels. This approach can promote the sustainable utilization of lignocellulosic residues, support the development of green energy technologies, and contribute to the circular economy and energy security.

**Keywords:** Fast Pyrolysis, Kraft Lignin, Heterogeneous Catalysts, Basolite 1200, Sepiolite, Biofuel.

## بهینه‌سازی نفت زیستی حاصل از فرآیند پیرولیز سریع لیگنین کرافت با کاتالیزورهای ناهمگن

عاطفه رحیمی<sup>۱</sup>، علی عبدالخانی<sup>۲\*</sup>، مریم اله دادی<sup>۳</sup>، یحیی همزه<sup>۴</sup>

۱- دانشجوی دکتری، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشکده‌گان کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج  
۲- نویسنده مسئول، استاد گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشکده‌گان کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران. رایانامه: [abdolkhani@ut.ac.ir](mailto:abdolkhani@ut.ac.ir)

۳- دانش‌آموخته، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشکده‌گان کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

۴- استاد، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشکده‌گان کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

تاریخ پذیرش: تیر ۱۴۰۴

تاریخ دریافت: اردیبهشت ۱۴۰۴

### چکیده

**بیان مساله و اهداف:** با توجه به بحران جهانی انرژی، ناپایداری بازار سوخت‌های فسیلی و افزایش نگرانی‌های زیست‌محیطی، بهره‌گیری از منابع زیست‌توده‌ای برای تولید انرژی، به‌ویژه سوخت‌های مایع زیستی، اهمیت فزاینده‌ای یافته است. لیگنین به‌عنوان یکی از مهم‌ترین اجزای لیگنوسولوزی، علی‌رغم ارزش حرارتی بالا، به دلیل ساختار پیچیده آروماتیک و محتوای بالای اکسیژن، در فرآیندهای حرارتی مانند پیرولیز چالش‌برانگیز است. سوخت حاصل از پیرولیز ساده لیگنین، معمولاً دارای پایداری پایین، اسیدیته زیاد، چگالی انرژی محدود و ناسازگار با زیرساخت‌های سوختی فعلی است. راهکار پیشنهادی برای بهبود این محدودیت‌ها، استفاده از کاتالیزورهای ناهمگن در فرآیند پیرولیز است که می‌تواند مسیرهای واکنش را به سمت تولید ترکیبات با ارزش‌تر و پایداری بیشتر هدایت کند. این پژوهش با هدف بررسی نقش انواع کاتالیزورهای ناهمگن معدنی و فلزی در ارتقاء کیفیت نفت زیستی حاصل از پیرولیز سریع لیگنین کرافت طراحی و اجرا شد.

**مواد و روشها:** ماده اولیه این تحقیق، لیگنین کرافت استخراج‌شده از مایع پخت سیاه صنایع خمیر و کاغذ کشور بود که پس از خشک‌سازی با اسپری درایر به پودر یکنواخت تبدیل شد. پیرولیز سریع در یک راکتور بستر سیال با بدنه فولادی و المنت گرمایشی داخلی، در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس و تحت جریان گاز نیتروژن با دبی ۶۶۰ لیتر در ساعت انجام شد. بیو اویل حاصل در مرحله دوم، به‌منظور ارتقاء کیفی، در یک راکتور بسته جداگانه در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس و به مدت ۳۰ دقیقه در حضور یکی از چهار کاتالیزور سیپولیت، مونت‌موریلونیت، بازولیت ۱۲۰۰ و کربن-پالادیوم تیمار شد. برای ارزیابی جامع خواص محصولات، از آنالیز عنصری (CHNO)، آزمون تعیین ارزش حرارتی (HHV)، طیف‌سنجی جرمی کروماتوگرافی گازی (GC-MS) و تحلیل گرماوزنی (TGA) استفاده گردید.

**نتایج:** آنالیز عنصری نشان داد که نمونه‌های کاتالیزوری به‌طور معنی‌داری نسبت به نمونه شاهد، دارای درصد بالاتر کربن و کمتر اکسیژن بودند که به بهبود ارزش حرارتی منجر شد. نمونه حاوی بازولیت ۱۲۰۰، بیشترین مقدار HHV برابر ۳۱/۰۲ MJ/kg را ثبت کرد. کاتالیزور سیپولیت با تولید ترکیبات فنولی متنوعی مانند فنول، متیل‌فنول، کروزل و مشتقات آلکیل، بازده فنولی بالایی برابر با ۵۸/۹۹٪ داشت که نشان‌دهنده هدایت موثر مسیرهای واکنش به سمت تولید ترکیبات ارزشمند است. همچنین، GC-MS ترکیبات سبک‌تر، فرارتر و با اسیدیته کمتر را در محصولات کاتالیزوری شناسایی کرد. به‌طور خاص، کربن-پالادیوم با ساختار متخلخل و حضور فلز پالادیوم، باعث تولید آروماتیک‌های سبک مانند استایرن، نفتالین و ایندین شد که برای سوخت‌های سریع‌الاحتراق بسیار مطلوب هستند. آنالیز TGA نیز نشان داد که سوخت‌های اصلاح‌شده دارای رفتار گرمایی پایدارتر، کاهش یکنواخت‌تر وزن و باقی‌مانده کربنی کمتری (حدود ۱۰-۱۵٪) بودند که در مقایسه با باقی‌مانده ۲۰ درصدی لیگنین خام، عملکرد بهتری داشتند.

**نتیجه‌گیری:** نتایج این پژوهش به‌طور روشن نشان داد که استفاده از کاتالیزورهای ناهمگن در فرآیند پیرولیز سریع لیگنین می‌تواند به‌صورت معناداری ساختار شیمیایی، ارزش حرارتی، پایداری و کیفیت کلی نفت زیستی را ارتقاء بخشد. کاتالیزور سیپولیت به دلیل بازده بالا در تولید فنول‌ها و کاهش ترکیبات ناخواسته، به‌عنوان مؤثرترین گزینه شناخته شد. همچنین بازولیت ۱۲۰۰ با بیشترین افزایش در محتوای کربن و کاهش اکسیژن، بهترین عملکرد را در ارتقاء ارزش حرارتی ارائه کرد. این یافته‌ها نشان می‌دهند که طراحی هدفمند ترکیب و ساختار کاتالیزور، نقش کلیدی در بهینه‌سازی مسیر پیرولیز و تولید سوخت‌های زیستی با کیفیت بالا ایفا می‌کند. بهره‌برداری از این رویکرد، امکان استفاده مؤثر از پسماندهای لیگنوسلولزی را فراهم ساخته و گامی در راستای توسعه پایدار، اقتصاد چرخشی و امنیت انرژی به شمار می‌رود.

### واژه‌های کلیدی: پیرولیز سریع، لیگنین کرافت، کاتالیزور ناهمگن، بازولیت ۱۲۰۰، سیپولیت، نفت زیستی

#### مقدمه

در دهه‌های اخیر، رشد سریع جمعیت، توسعه صنعتی و افزایش تقاضای جهانی برای انرژی، فشار فزاینده‌ای بر منابع فسیلی وارد کرده است. این منابع نه تنها تجدیدناپذیرند بلکه مصرف بی‌رویه‌ی آن‌ها منجر به پیامدهای جدی زیست‌محیطی مانند گرمایش زمین، آلودگی هوا و افزایش غلظت گازهای گلخانه‌ای شده است. در این میان، توجه به انرژی‌های تجدیدپذیر به‌ویژه سوخت‌های زیستی به‌عنوان جایگزین‌های پاک، ارزان و در دسترس افزایش یافته است. سوخت‌های زیستی از منابع زیست‌توده‌ای مختلفی نظیر محصولات کشاورزی، پسماندهای چوبی، ضایعات آلی شهری و حتی جلبک‌ها تولید می‌شوند و قابلیت جایگزینی بخشی از سوخت‌های فسیلی در حمل‌ونقل، تولید برق و مصارف گرمایی را دارند [۱]. سوخت‌های زیستی را می‌توان بر اساس نوع ماده اولیه و فناوری تولید به چهار نسل طبقه‌بندی کرد. سوخت‌های نسل اول از منابع خوراکی مانند نشاسته، روغن‌های گیاهی و قندها تولید می‌شوند که به دلیل رقابت با منابع غذایی، توسعه آن‌ها با چالش‌های اخلاقی و اقتصادی روبه‌روست. نسل دوم بر پایه زیست‌توده‌های غیرخوراکی مانند لیگنوسلولزی، بقایای کشاورزی و ضایعات چوبی قرار دارد و به دلیل پایداری بیشتر و عدم تداخل با زنجیره غذایی، مورد توجه گسترده‌تری است. نسل سوم از ریز جلبک‌ها و میکروارگانیسم‌ها استفاده می‌کند که رشد سریع و بازده بالای زیستی دارند و نسل چهارم با استفاده از مهندسی ژنتیک و زیست‌فناوری به دنبال ارتقاء تولید سوخت در موجودات اصلاح‌شده است.

در میان این نسل‌ها، تمرکز فعلی تحقیقات عمدتاً بر نسل دوم است که به دلیل فراوانی منابع اولیه و بهره‌وری مناسب، به‌عنوان یک بستر امیدوارکننده برای تولید نفت زیستی مطرح می‌باشد [۲].

یکی از فناوری‌های برجسته در تبدیل زیست‌توده‌های لیگنوسلولزی به سوخت‌های مایع، فرآیند پیرولیز سریع<sup>۱</sup> است. این فرآیند شامل گرمایش سریع زیست‌توده در غیاب اکسیژن و در دمایی حدود ۴۰۰ تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد است که منجر به تولید محصولات مختلفی از جمله نفت زیستی<sup>۲</sup>، گازهای سبک و زغال زیستی می‌شود. نفت زیستی، به دلیل مایع بودن، مزایایی در حمل‌ونقل، ذخیره‌سازی و فرآوری نسبت به زیست‌توده خام دارد، اما هنوز به عنوان سوخت نهایی قابل استفاده نیست. محتوای بالای اکسیژن، ناپایداری شیمیایی، اسیدیته زیاد، چگالی انرژی پایین و ناسازگاری با زیرساخت‌های فعلی سوخت از مهم‌ترین معایب آن است که نیاز به فرآیندهای ارتقای کیفی را اجتناب‌ناپذیر می‌سازد [۳ و ۴]. از جمله راهبردهای مؤثر برای بهبود کیفیت نفت زیستی، ارتقای کاتالیزوری بیو اوایل است. بیو اوایل یک سوخت مایع است که از تجزیه در اثر حرارت زیست‌توده‌هایی مانند چوب، ضایعات کشاورزی و جلبک‌ها تولید می‌شود. با این حال، به دلیل محتوای بالای اکسیژن، پایداری کم، ویسکوزیته بالا، ناسازگاری با زیرساخت‌های سوخت مرسوم و خوردگی، هنوز یک سوخت تجاری قابل‌اعتماد به شمار نمی‌آید [۵]. ارتقای کاتالیزوری با هدف بهبود خواص سوخت، شامل حذف

<sup>1</sup> Fast Pyrolysis

<sup>2</sup> Bio-oil

سوخت اشاره نمودند [۱۱]. در مطالعات بین‌المللی نیز رویکردهایی برای ارتقاء محصولات پیرولیز لیگنین از طریق ترکیب با مایع پخت سیاه کرافت یا استفاده از کاتالیزورهای فلزی و اسیدی مطرح شده‌اند. برای مثال، مقاله‌ای در سال ۲۰۲۳ به بررسی تبدیل مایع پخت سیاه صنعتی به ترکیبات فنولی خالص از طریق استخراج با مایعات یونی و کاتالیزور پرداخت که تأثیر بالایی در بهبود کیفیت سوخت نشان داد [۱۲]. همچنین، بررسی پیرولیز لیگنین با افزودنی‌های فلیایی و زئولیتی نشان داد که این افزودنی‌ها نقش مؤثری در کاهش اسیدها و تولید فنول‌ها دارند [۱۳]. پیرولیز کاتالیزوری می‌تواند به دو صورت in-situ (حضور کاتالیزور در بستر راکتور اصلی) یا ex-situ (واکنش جداگانه ارتقا پس از تولید بخارات) انجام گیرد [۸]. در این پژوهش، از سیستم واکنش جداگانه ارتقا پس از تولید بخارات استفاده شده است که در شکل ۱ شماتیک فرایند آن نمایش داده شده است.

در پژوهش حاضر، از لیگنین کرافت به عنوان ماده اولیه نفت زیستی استفاده شده است. لیگنین یکی از فراوان‌ترین پلیمرهای طبیعی بعد از سلولز است که به عنوان محصول جانبی صنعت خمیر کاغذسازی، در مقادیر فراوانی تولید می‌شود اما معمولاً به عنوان زباله سوزانده می‌شود. بازیابی و تبدیل این ماده به سوخت‌های با ارزش می‌تواند ضمن کاهش بار زیست‌محیطی، ارزش افزوده اقتصادی قابل توجهی ایجاد کند. در این تحقیق، با استفاده از کاتالیزورهای نوین شامل سپیولیت، مونت موریلونیت، بازولیت ۱۲۰۰ و کربن-پالادیوم، فرایند پیرولیز سریع لیگنین به صورت ex-situ انجام شده و بازده محصول، خواص حرارتی، ترکیب شیمیایی و پایداری آن مورد بررسی و تحلیل قرار گرفته است. یافته‌های این پژوهش می‌تواند راهگشای توسعه فناوری‌های ارتقاء نفت زیستی در مقیاس صنعتی و استفاده مؤثرتر از منابع پسماند سلولزی در قالب اقتصاد چرخشی و زیست‌پایه باشد.

اکسیژن، افزایش پایداری و بهبود ویژگی‌های احتراقی نفت زیستی انجام می‌پذیرد [۶]. مهم‌ترین چالش‌های بیو اوایل به‌صورت زیر دسته‌بندی می‌شود [۷]:

۱. محتوای بالای اکسیژن: وجود گسترده ترکیبات اکسیژن‌دار مانند الکل‌ها، آلدئیدها و کتون‌ها موجب کاهش چگالی انرژی، پایداری و سازگاری با سامانه‌های سوخت می‌گردد.

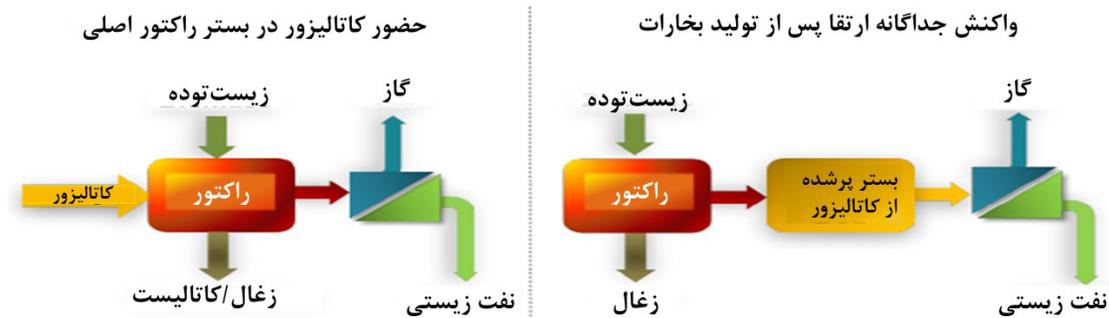
۲. پایداری پایین: بیو اوایل مستعد واکنش‌های پلیمریزاسیون و تشکیل رسوبات سنگین و کک است که در سامانه‌های احتراقی مشکلات عملیاتی ایجاد می‌کند.

۳. خواص احتراقی ضعیف: ساختار مولکولی پیچیده و آروماتیک موجود در ترکیب آن موجب احتراق ناقص و افزایش انتشار گازهای گلخانه‌ای می‌شود.

در این راستا، استفاده از روش پیرولیز کاتالیزوری<sup>۳</sup> به‌عنوان یکی از تکنیک‌های مؤثر جهت کاهش محتوای اکسیژن، افزایش پایداری و بهبود ارزش حرارتی نفت زیستی، در مطالعات متعدد پیشنهاد شده است. در این روش، با افزودن کاتالیزورهای ناهمگن به فرایند، واکنش‌هایی مانند کربوکسیل زدایی، کربونیل زدایی و آب زدایی تسریع یافته و محصولات با کیفیت بالاتری حاصل می‌شوند. انتخاب نوع کاتالیزور، ساختار و ویژگی‌های سطحی آن نقش مهمی در عملکرد فرآیند دارد. استفاده از کاتالیزورهایی با ساختارهای منافذ مزو مانند زئولیت‌ها، رس‌های معدنی اصلاح‌شده، یا ترکیبات فلزی نانو ساختار از جمله راهکارهایی است که در مطالعات اخیر گزارش شده‌اند [۸]. کاتالیزورهای کربنی اصلاح‌شده می‌تواند تأثیر قابل توجهی در ارتقای کیفیت محصول نهایی داشته باشد [۹]. برای مثال، Shajari و Gholizadeh (۱۴۰۱) نشان دادند که استفاده از ذغال زیستی<sup>۴</sup> به‌عنوان کاتالیزور در فرآیند پیرولیز می‌تواند بازده ترکیبات فنولی را افزایش و ترکیبات اکسیژن‌دار را کاهش دهد [۱۰]. Moradi و Saidi (۱۳۹۹) نیز در پژوهشی عملکرد کاتالیزورهای فلزی را در فرایند هیدرودی‌اکسیژناسیون ترکیبات مشتق‌شده از لیگنین ارزیابی کردند و به بهبود کیفیت

<sup>3</sup> Catalytic Pyrolysis

<sup>4</sup> Biochar



شکل ۱- انواع سیستم‌های پیرولیز کاتالیزوری

قادر به تسریع واکنش‌های اکسیژن زدایی، کراکینگ مولکولی،<sup>۶</sup> کربوکسیل زدایی و کاهش ترکیبات اسیدی در نفت زیستی می‌باشند.

## مواد و روش‌ها

### مواد

#### لیگنین کرافت

در این مطالعه، لیگنین کرافت به‌عنوان ماده اولیه زیست‌توده‌ای مورد استفاده قرار گرفت. این لیگنین از مایع پخت سیاه صنایع خمیر و کاغذ کشور به‌دست آمده و به‌وسیله دستگاه خشک‌کن پاششی به پودر تبدیل شد. خشک‌کن پاششی یکی از روش‌های کارآمد و رایج برای تهیه پودرهای خشک از مواد مایع است که با افشاندن محلول به درون جریان هوای داغ، فرآیند تبخیر سریع رطوبت و تبدیل ماده به ذرات خشک انجام می‌گیرد. این روش به‌طور خاص به دلیل سرعت بالا، یکنواختی ذرات و حفظ ساختار شیمیایی ماده، در صنایع شیمیایی و زیستی کاربرد گسترده‌ای دارد.

#### کاتالیزورها

چهار نوع کاتالیزور به‌منظور ارزیابی اثر آن‌ها بر بهبود فرآیند پیرولیز و ارتقاء کیفیت نفت زیستی به کار گرفته شد:

سپیولیت (S)

مونت‌موریلونیت (M)

بازولیت ۱۲۰۰ (B1200)

کربن-پالادیوم (CP)

کاتالیزورها به‌صورت پودرهای خشک با دانه‌بندی یکنواخت استفاده شدند. این مواد دارای ساختارهای متخلخل، سطح ویژه بالا و ترکیب شیمیایی فعال بوده و

## سیستم پیرولیز و شرایط عملیاتی

### طراحی راکتور و تجهیزات جانبی

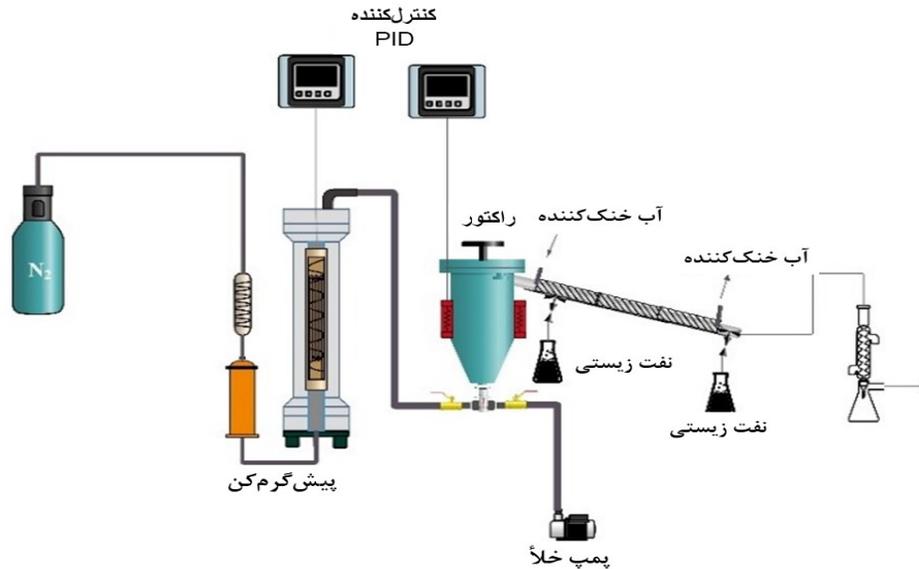
فرآیند پیرولیز سریع در یک راکتور بستر سیال<sup>۷</sup> طراحی شده در مقیاس آزمایشگاهی انجام گرفت (شکل ۲). بدنه راکتور از فولاد ضدزنگ ساخته شده و دارای ابعاد استوانه‌ای با قطر داخلی ۴ سانتی‌متر و طول ۳۰ سانتی‌متر بود. گرمایش راکتور به‌صورت غیرمستقیم از طریق المنت‌های الکتریکی صورت پذیرفت. این سامانه به بخش‌های جانبی زیر تجهیز شد:

- سیستم تغذیه خودکار زیست‌توده
- دو مرحله کندانسور فولادی با آب سرد جهت جداسازی بخارات میعانی با نقاط شبنم مختلف
- تله سرمایشی برای به دام انداختن ترکیبات سنگین‌تر
- مخزن جمع‌آوری زغال زیستی
- سیستم سیرکولاتور جهت خنک‌سازی سریع بخارات
- فلومتر گاز برای کنترل دقیق نرخ نیتروژن

<sup>6</sup> Molecular cracking

<sup>7</sup> Fluidized Bed Reactor

<sup>5</sup> black liquor



شکل ۲- شماتیک راکتور مورد استفاده برای تولید نفت زیستی به وسیله پیرولیز سریع

شدند. در انتهای واکنش نفت زیستی ارتقا یافته به وسیله فیلتراسیون از کاتالیست‌ها جداسازی شد.

### روش‌های آنالیز و شناسایی آنالیز عنصری و ارزش حرارت

به منظور بررسی ترکیب عنصری نفت زیستی، از آنالیز CHNO برای تعیین درصد عناصر کربن، هیدروژن، نیتروژن و اکسیژن استفاده گردید. محتوای اکسیژن به صورت اختلافی از مجموع عناصر محاسبه شد. برای برآورد ارزش حرارتی سوخت‌های زیستی تولیدشده، از مقادیر عنصری کربن، هیدروژن، نیتروژن، اکسیژن و گوگرد استفاده شد. مقدار HHV (ارزش حرارتی بالاتر) به صورت تجربی بر اساس مدل پیشنهادی Channiwala و Parikh (۲۰۰۲) محاسبه گردید. این مدل تجربی، ارتباط خطی میان ترکیب عنصری زیست‌توده و انرژی حاصل از احتراق را به صورت رابطه (۱) ارائه می‌دهد:

(۱)

$$HHV \text{ (MJ/kg)} = 0.3491C + 1.1783H + 0.1005S - 0.1034O - 0.0151N - 0.0211Ash$$

$$LHV \text{ (MJ/kg)} = HHV - 0.2183 \times \text{wt.\%H}$$

که در آن: C، H، S، O و N به ترتیب درصد وزنی کربن، هیدروژن، گوگرد، اکسیژن و نیتروژن هستند. مقدار خاکستر برای تمامی نمونه‌ها ناچیز در نظر گرفته شد.

### شرایط عملیاتی پیرولیز

برای انجام فرآیند پیرولیز، دمای راکتور بر روی ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد تنظیم شد. نیتروژن به عنوان گاز حامل با دبی ۶۶۰ لیتر در ساعت تزریق گردید تا محیطی بی‌هوازی ایجاد شود. پس از رسیدن به دمای هدف، زیست‌توده لیگنین از طریق سیستم تغذیه وارد راکتور شد. حرارت‌دهی یکنواخت و پایدار توسط کنترل‌کننده دمای دیجیتال انجام گردید و دما با ترموکوپل تعبیه‌شده در مرکز راکتور پایش شد. موازنه جرم برای بررسی بازده واکنش، با اندازه‌گیری دقیق وزن ورودی‌ها و خروجی‌ها پیش و پس از واکنش انجام گرفت.

### فرآیند ارتقاء نفت زیستی

به منظور بهبود کیفیت نفت زیستی حاصل از پیرولیز کرافت، از فرآیند ارتقاء کاتالیزوری در شرایط جداگانه استفاده شد. این مرحله در راکتور بسته‌ای از جنس فولاد ضدزنگ و در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام گردید. در هر نوبت، مقدار مشخصی از نفت زیستی در حضور یکی از کاتالیزورهای سپیولیت (S)، مونت‌موریلونیت (M)، بازولیت ۱۲۰۰ (B1200) و کربن-پالادیوم (CP) به مدت ۳۰ دقیقه تحت شرایط ایزوترمال واکنش داده شد. پس از پایان واکنش، نمونه‌ها در ویال‌های شیشه‌ای جمع‌آوری شده و برای آنالیزهای شیمیایی، حرارتی و جرمی آماده

### طیف‌سنجی جرمی (GC-MS)

نیتروژن با نرخ گرمایش ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه تا دمای ۷۰۰ درجه حرارت داده شدند. نمودار تغییرات جرم برحسب دما ترسیم گردید و رفتار حرارتی سوخت‌های خام و اصلاح‌شده با یکدیگر مقایسه شد.

برای شناسایی ترکیبات شیمیایی موجود در نفت زیستی، نمونه‌ها در استون حل شده و به دستگاه GC-MS تزریق گردیدند. داده‌های حاصل با استفاده از نرم‌افزار MATLAB پردازش و ترکیبات کلیدی به‌ویژه مشتقات فنولی، کتون‌ها، ترکیبات آروماتیک و اسیدی استخراج و تحلیل شدند. برای شناسایی ترکیبات شیمیایی موجود در نفت زیستی، نمونه‌ها ابتدا در استون حل شدند و سپس به دستگاه GC-MS مدل Agilent 7890A GC متصل به GC MS ۵۹۷۵ تزریق گردیدند. جداسازی ترکیبات توسط ستون مویینه HP-5MS (طول ۳۰ متر، قطر داخلی ۰/۲۵ میلی‌متر، ضخامت فیلم ۰/۲۵ میکرومتر) انجام شد. برنامه دمایی به‌گونه‌ای طراحی شد که ابتدا در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ دقیقه نگه داشته شود، سپس با نرخ ۵ درجه در دقیقه تا ۲۸۰ درجه سانتی‌گراد افزایش یابد و به مدت ۱۰ دقیقه در این دما ثابت بماند. حامل گاز هلیوم با دبی ۱ میلی‌لیتر بر دقیقه استفاده شد. داده‌های کروماتوگرافی و طیف‌سنجی جرمی حاصل با استفاده از نرم‌افزار MATLAB پردازش و ترکیبات کلیدی شامل مشتقات فنولی، کتون‌ها، ترکیبات آروماتیک و اسیدی شناسایی و تحلیل شدند.

### نتایج و بحث

تحلیل عنصری و ارزش حرارتی نفت‌های زیستی پیرولیز لیگنین کرافت در غیاب کاتالیزور، منجر به تولید نفت زیستی با محتوای بالای اکسیژن (۲۶/۹۳٪) شد که تأثیر منفی مستقیمی بر روی ارزش حرارتی و پایداری سوخت داشت. چنین سوختی به دلیل داشتن گروه‌های قطبی نظیر هیدروکسیل، کربوکسیل و متوکسی، تمایل به واکنش‌پذیری بالا، ناپایداری در ذخیره‌سازی و احتراق ناقص دارد. این در حالی است که ارزش حرارتی (HHV) آن برابر با ۲۶/۳۰ MJ/kg اندازه‌گیری شد که در محدوده‌ی پایینی برای سوخت‌های زیستی قابل استفاده در مقیاس صنعتی قرار دارد. پس از اعمال کاتالیزورها، تغییرات قابل توجهی در ترکیب عنصری سوخت‌ها مشاهده شد. همان‌طور که در جدول ۱ نشان داده شده است، مقدار کربن در نمونه‌های کاتالیزوری به‌طور معناداری افزایش و مقدار اکسیژن کاهش یافت. این پدیده نشان‌دهنده فعال‌سازی واکنش‌های اکسیژن‌زدایی (مانند کربوکسیل زدایی و کربونیل زدایی) در حضور کاتالیزور است.

### آنالیز حرارتی (TGA)

ارزیابی پایداری حرارتی سوخت‌های زیستی با استفاده از آنالیز گرماوزنی (TGA) انجام شد. نمونه‌ها در شرایط

جدول ۱. ترکیب عنصری و ارزش حرارتی نفت زیستی تولیدشده از لیگنین با کاتالیزورهای مختلف

نوع نمونه	کربن (%)	هیدروژن (%)	نیتروژن (%)	اکسیژن (%)	HHV (MJ/kg)	LHV (MJ/kg)
لیگنین کرافت	۶۶/۱۵	۵/۹۹	۰/۹۳	۲۶/۹۳	۲۶/۳۰	۲۵/۰۰
لیگنین + مونت‌موریلونیت (M)	۴۵/۹۱	۴/۸۱	۱/۳۹	۴۷/۸۹	۱۴/۵۰	۱۳/۴۵
لیگنین + سپیولیت (S)	۶۲/۰۵	۶/۴۳	۱/۶۰	۲۹/۹۲	۲۴/۹۳	۲۳/۵۳
لیگنین + بازولیت ۱۲۰۰ (B1200)	۷۲/۱۳	۷/۱۴	۱/۱۷	۱۹/۵۶	۳۱/۰۲	۲۹/۴۶
لیگنین + کربن-پالادیوم (CP)	۶۰/۹۵	۵/۸۰	۱/۶۹	۳۱/۵۶	۲۳/۳۹	۲۲/۱۳

بالای بازولیت در واکنش‌های اکسیژن‌زدایی و تولید ترکیبات پراثری است.

در مقابل، نمونه ترکیب‌شده با مونت‌موریلونیت دارای کمترین مقدار کربن (۴۵/۹۱٪) و بالاترین مقدار اکسیژن (۴۷/۸۹٪) بوده و در نتیجه پایین‌ترین HHV را در میان

تحلیل داده‌های جدول ۱ نشان می‌دهد که نمونه حاوی بازولیت ۱۲۰۰ بهترین عملکرد را از نظر افزایش درصد کربن و کاهش درصد اکسیژن داشته است. این نمونه دارای بیشترین مقدار HHV برابر با ۳۱/۰۲ MJ/kg و LHV معادل ۲۹/۴۶ MJ/kg بوده و نمایانگر کارایی

نمونه‌ها داشته است ( $14/50$  MJ/kg). این کاهش چشمگیر در مقدار کربن و افزایش اکسیژن، همچنین پایین بودن مقدار هیدروژن ( $4/81$ )، باعث شده است که این نمونه از نظر احتراقی ضعیف‌ترین بازده را نشان دهد. کاتالیزور سیپولیت نیز توانست مقدار کربن را به  $62/05$  درصد برساند و اکسیژن را به حدود  $30\%$  کاهش دهد که نشان‌دهنده‌ی عملکرد میان‌رده‌ی آن در تبدیل ساختار لیگنین بود. همچنین این نمونه دارای بیشترین مقدار هیدروژن ( $6/43\%$ ) در بین تمام نمونه‌ها بود که می‌تواند به بهبود عملکرد حرارتی و کیفیت احتراق کمک کند.

کاتالیزور کربن-پالادیوم با ساختار کربنی متخلخل و حضور فلز پالادیوم نیز توانست تا حدودی اکسیژن را کاهش دهد، ولی مقدار نیتروژن در این نمونه نسبت به سایر نمونه‌ها بیشتر بود ( $1/69\%$ ). افزایش نیتروژن می‌تواند در برخی موارد باعث افزایش انتشار گازهای  $NO_x$  در فرآیند احتراق شود. با این حال، مقدار HHV این نمونه به  $23/39$  MJ/kg رسید که عملکرد نسبتاً مناسبی را نسبت به لیگنین کرافت نشان می‌دهد. در خصوص لیگنین کرافت، علیرغم داشتن مقدار نسبتاً بالای کربن ( $66/15\%$ )، به دلیل وجود سطح بالای اکسیژن ( $26/93\%$ ) و نیتروژن پایین، بازده حرارتی آن در سطح میانی قرار گرفت ( $26/30$  MJ/kg). این نمونه پایه‌ای برای مقایسه تأثیر کاتالیزورها در بهبود ترکیب عنصری و انرژی زیستی است.

مقایسه میان مقدار اکسیژن و HHV در تمامی نمونه‌ها نشان می‌دهد که رابطه‌ای معکوس بین این دو پارامتر وجود دارد. کاهش اکسیژن موجب افزایش تراکم انرژی در سوخت و بهبود عملکرد حرارتی آن می‌شود. این موضوع را می‌توان به افزایش پیوندهای C-C و C-H نسبت داد که در مقایسه با پیوندهای C-O انرژی بیشتری آزاد می‌کنند [۱۴]. از سوی دیگر، هیدروژن نیز نقش مهمی در تقویت ارزش حرارتی دارد و نمونه‌هایی با مقدار بالاتر هیدروژن همچون سیپولیت، نتایج بهتری در LHV و احتراق کامل ارائه داده‌اند. در مجموع، استفاده از کاتالیزور مناسب نه تنها باعث بهبود کیفیت ساختاری نفت زیستی می‌شود، بلکه افزایش محسوس در بازده انرژی آن ایجاد می‌کند. این یافته‌ها تأکیدی بر ضرورت طراحی انتخاب محور و هدفمند ترکیبات کاتالیزوری برای اصلاح فرآیندهای پیرولیز لیگنین و دیگر زیست‌توده‌ها دارد.

تحلیل ساختار شیمیایی محصولات با استفاده از GC-MS شناسایی ترکیبات آلی موجود در نفت زیستی از طریق طیف‌سنجی جرمی کروماتوگرافی گازی (GC-MS) انجام شد. این تحلیل با هدف بررسی نوع و درصد ترکیبات فرار تولید شده در فرآیند پیرولیز، پیش و پس از اعمال کاتالیزورها انجام گردید. نتایج حاصل از این آزمون در قالب جداول تفصیلی و نمودارهای مربوطه ارائه شده است. در نمونه لیگنین کرافت (بدون کاتالیزور)، ترکیبات غالب شامل اسیدهای آلی نظیر اسید استیک، ترکیبات کتونی و هتروسیکلیک‌هایی با وزن مولکولی بالا بودند. این ترکیبات باعث اسیدیته بالا، پایداری پایین و ویسکوزیته زیاد در نفت زیستی می‌شوند که مانعی برای کاربرد مستقیم آن به‌عنوان سوخت است. به‌طور خاص، وجود مقادیر بالای اسیدهای فرار مانند استیک اسید ( $3/70\%$ ) و ترکیبات قطبی با گروه‌های عاملی کربونیلی، نقش مهمی در کاهش کیفیت سوخت دارند. در مقابل، نمونه‌های کاتالیزوری الگوی کاملاً متفاوتی از ترکیبات نشان دادند: سیپولیت: بیشترین مقدار فنول ( $30/77\%$ ) و مشتقات آن مانند فنول متیله و اتیله مشاهده شد. مکانیسم عملکرد سیپولیت به شکست انتخابی پیوندهای C-O-C در زنجیره‌های فنولی لیگنین مرتبط است. ساختار لایه‌ای این کاتالیزور و حضور مراکز فعال اسیدی-بازی، واکنش‌های تجزیه انتخابی را تسهیل می‌کند. این ترکیبات به دلیل خواص احتراقی مطلوب و فراریت مناسب، برای فرمولاسیون سوخت‌های زیستی ایده‌آل هستند.

بازولیت  $1200$ : تولید گسترده فنول و کاهش قابل توجه اسیدهای آلی در این نمونه مشهود است. ترکیباتی نظیر ۴-پایپیریدینون و مشتقات فنول آلکیل مانند p-cresol در کروماتوگرام این نمونه برجسته‌اند. حضور ساختار مزوپور در بازولیت، همراه با مراکز اسیدی قوی، شرایط مناسبی برای واکنش‌های کربوکسیل زدایی و شکستن پیوندهای اتری فراهم کرده است.

کربن-پالادیوم: حضور فلز پالادیوم در ساختار این کاتالیزور موجب فعال شدن مسیرهای هیدروژناسیون ملایم و تولید ترکیبات آروماتیک سبک‌تر مانند اتیل‌بنزن، استایرن، نفتالین و مشتقات آن شده است. گرچه سهم فنول نسبت به سیپولیت کمتر بود، اما ترکیبات حاصل در

نشان‌دهنده کیفیت پایین احتراقی و پایداری شیمیایی محدود محصول کرافت هستند. با افزودن کاتالیزور مونت‌موریلونیت (جدول ۳)، ترکیبات فنولی به‌طور قابل‌توجهی افزایش یافتند. فنول با غلظت ۲۹/۲۶۸٪ غالب بود و مشتقاتی مانند p-کروزول (۶/۷۰۷٪)، ۳-متیل‌فنول (۴/۶۷۵٪) و ۲-اتیل‌فنول (۰/۶۱٪) شناسایی شدند. غلظت ۴-پیپریدینون به ۰/۸۱۳٪ کاهش یافت و اسیدها (اسید بوتانوئیک، ۰/۱۶۱٪) و آمیدها (استامید، ۲/۴۳۹٪) به حداقل رسیدند. حضور پنتانال (۱/۸۲۹٪) نیز نشان‌دهنده شکست ساختارهای جانبی لیگنین است. این نتایج تأیید می‌کنند که مونت‌موریلونیت با بهینه‌سازی شکست پیوندهای C-O، تولید ترکیبات فنولی با ارزش را تقویت می‌کند.

سپولیوت (جدول ۴) مؤثرترین کاتالیزور در تولید فنول‌ها و آروماتیک‌های سبک بود. فنول (۳۰/۷۶۹٪)، p-کروزول (۱۳/۲۱۷٪)، ۳-متیل‌فنول (۵/۹۴۴٪) و ۳-اتیل‌فنول (۵/۳۸۵٪) به همراه سایر فنول‌ها مانند ۲-اتیل‌فنول (۱/۱۸۹٪) و ۲،۳-دی‌متیل‌فنول (۰/۶۹۹٪) شناسایی شدند. علاوه بر این، آروماتیک‌های سبک نظیر استایرن (۰/۷۶۹٪)، نفتالن، ۲-متیل (۰/۲۱۶۸٪)، ایندن (۱/۶۷۸٪)، بنزوفوران (۰/۶۹۹٪) و آزلون (۳/۷۰۶٪) مشاهده شدند که در مجموع بیش از ۲۰٪ ترکیبات را تشکیل دادند. این ترکیبات، حاصل شکست انتخابی پیوندهای اکسیژن‌دار و حذف مؤثر اکسیژن، برای سوخت‌های باکیفیت و مواد شیمیایی مناسب هستند. در نمونه بازولیت ۱۲۰۰ (جدول ۵)، کتون‌ها غالب بودند، به‌ویژه ۲-پنتانول، ۴-هیدروکسی-۴-متیل (۲۱/۵۲۷٪)، ۳-پنتن-۲-اون، ۴-متیل (۷/۴۸۱٪) و ۴-پیپریدینون، ۲،۲،۶،۶-تترامتیل (۱۳/۶۳۹٪). فنول (۱۴/۰۴۶٪)، p-کروزول (۲/۵۹۵٪)، ۳-متیل‌فنول (۱/۸۸۳٪) و ۳-اتیل‌فنول (۰/۶۶۲٪) نیز حضور داشتند، اما غلظت اسیدها (اسید استیک، ۶/۰۰۵٪؛ اسید بوتانوئیک، ۰/۴۵۸٪) و آمیدها (استامید، ۰/۴۵۸٪) کاهش یافت. این کاتالیزور با تولید کتون‌های پایدار، پایداری حرارتی محصول را افزایش داد، هرچند تولید فنول‌ها نسبت به سپولیوت و مونت‌موریلونیت کمتر بود. کربن-پالادیوم (جدول ۶) ترکیبی از فنول‌ها و آروماتیک‌های سبک تولید کرد. فنول (۲۴/۹۲۴٪)، p-کروزول (۱۱/۵۴۶٪)، ۳-متیل‌فنول (۴/۵۲۱٪) و ۲-اتیل‌فنول (۱/۳۴۴٪) همراه با

این نمونه از نظر فراریت بالا و شعله زایی مناسب برای سوخت‌های سریع قابل توجه هستند.

مونت‌موریلونیت: اگرچه برخی ترکیبات فنولی در این نمونه مشاهده شد، اما سهم بالاتر اسیدهای باقی‌مانده و کاهش تنوع ترکیبات آروماتیک نشان‌دهنده عملکرد ضعیف‌تر آن است. این موضوع می‌تواند ناشی از سطح ویژه پایین‌تر یا ساختار محدودکننده تبادل یونی این ماده باشد [۱۵].

شکل ۵ بازده فنول را در نمونه‌های مختلف نشان می‌دهد. همان‌طور که در نمودار دیده می‌شود، نمونه حاوی سپولیوت دارای بالاترین بازده فنول بوده و به دنبال آن بازولیت ۱۲۰۰ و کربن-پالادیوم قرار دارند. این افزایش فنول می‌تواند منجر به بهبود ویسکوزیته، کاهش اسیدیته و ارتقای پایداری حرارتی در محصول نهایی شود. در مجموع، نتایج GC-MS تأیید می‌کند که ساختار و عملکرد کاتالیزورها مستقیماً مسیر تجزیه لیگنین و تولید محصولات نهایی را تحت تأثیر قرار داده‌اند. از آنجا که فنول‌ها به‌عنوان ترکیبات با ارزش در سوخت‌های زیستی و حتی در صنایع شیمیایی شناخته می‌شوند، کنترل شرایط تولید آن‌ها از طریق انتخاب نوع کاتالیزور امری کلیدی است؛ بنابراین، استفاده از کاتالیزورهای با مراکز فعال مناسب، می‌تواند تولید محصولات مطلوب را هدایت و فرآیند پیرولیز را بهینه‌سازی کند.

آنالیز کروماتوگرافی گازی-طیف‌سنجی جرمی (GC-MS) برای شناسایی ترکیبات شیمیایی فرار در فاز مایع محصولات پیرولیز لیگنین محلول در استون انجام شد. نتایج نشان‌دهنده تأثیر تعیین‌کننده نوع کاتالیزور بر مسیر تجزیه لیگنین و تولید ترکیبات خاص است (جداول ۲ تا ۶). کاتالیزورها با هدایت واکنش به سمت ترکیبات فنولی و آروماتیک سبک، کاهش اسیدها و آمیدها و افزایش پایداری محصولات، کیفیت محصولات پیرولیز را به‌طور چشمگیری بهبود بخشیدند.

در نمونه لیگنین کرافت (جدول ۲)، ترکیبات غالب شامل اسید استیک (۳/۷۰۴٪)، کتون‌هایی نظیر ۳-پنتن-۲-اون، ۴-متیل (۳/۷۰۴٪)، ۲-پنتانول، ۴-هیدروکسی-۴-متیل (۵/۹۲۶٪)، ۴-پیپریدینون، ۲،۲،۶،۶-تترامتیل (۹/۶۳٪) و فنول (۱۰/۳۷٪) بودند. این ترکیبات، به‌ویژه اسیدها و کتون‌های قطبی،

این کاتالیزور با تسهیل هیدروژناسیون و آروماتیزه کردن، محصولات با قابلیت احتراق بالا تولید کرد که برای سوخت‌های سبک مناسب هستند.

آروماتیک‌هایی مانند نفتالن (۲/۸۴۹٪)، نفتالن، ۲-متیل (۲/۴۴۳٪)، استایرن (۱/۴۶۶٪)، اتیل‌بنزن (۰/۶۱۱٪)، ایندن (۲/۱۹۹٪) و بنزوفوران (۰/۹۱۶٪) شناسایی شدند.

جدول ۲- نتایج کروماتوگرافی جرمی لیگنین محلول در استون

غلظت	خانواده شیمیایی	فرمول	زمان بازداری	ترکیبات
۳/۷۰۴	ketone	C6H10O	۳/۰۶۵۰	3-Penten-2-one, 4-methyl
۵/۹۲۶		C6H12O2	۴/۷۷۵۰	2-Pentanone, 4-hydroxy-4-methyl
۳/۷۰۴	Acids	CH3COOH	۵/۳۳۵۰	Acetic acid
۹/۶۳۰	ketone	C9H17NO	۶/۳۱۰۰	4-Piperidinone, 2,2,6,6-tetramethyl
۱۰/۳۷۰	Phenolics	C6H5OH	۸/۸۷۰۰	Phenol

جدول ۳- نتایج کروماتوگرافی جرمی لیگنین با کاتالیزور مونت موریلونیت محلول در استون

غلظت	خانواده شیمیایی	فرمول	زمان بازداری	ترکیبات
۳/۶۵۹	ketone	C6H10O	۳/۰۶۰۰	3-Penten-2-one, 4-methyl
۰/۸۱۳	ketone	C9H17NO	۶/۳۱۵۰	4-Piperidinone, 2,2,6,6-tetramethyl
۰/۶۱۰	Acids	C4H8O2	۶/۵۷۰۰	Butanoic acid
۲/۴۳۹	Amide	CH3CONH2	۷/۴۱۰۰	Acetamide
۲۹/۲۶۸	Phenolics	C6H5OH	۸/۸۶۰۰	Phenol
۶/۷۰۷	Phenolics	CH3C6H4(OH)	۹/۳۰۵۰	p-Cresol
۴/۶۷۵	Phenolics	C7H8O	۹/۳۵۵۰	Phenol, 3-methyl
۱/۸۲۹	Aldehyde	C4H9CHO	۹/۴۹۵۰	Pentanal
۰/۶۱۰	Phenolics	C8H10O	۹/۸۹۰۰	Phenol, 2-ethyl

آمیدها و بهبود خواص احتراقی برای کاربرد در سوخت‌های زیستی و صنایع شیمیایی دارد. محاسبه بازده فنولی در این مطالعه با هدف ارزیابی کارایی کاتالیزورهای مختلف در هدایت فرآیند پیرولیز لیگنین به سمت تولید ترکیبات فنولی با ارزش انجام شد. ترکیبات فنولی به دلیل کاربرد گسترده در سوخت‌های زیستی، مواد شیمیایی و صنایع پلیمری، از اهمیت بالایی برخوردارند. این تحلیل امکان مقایسه انتخاب پذیری کاتالیزورها و شناسایی بهترین گزینه برای تولید محصولات با کیفیت بالا را فراهم می‌کند. بازده فنولی تیمارهای مختلف در جدول ۷ نشان داده شده است.

به‌طور کلی، داده‌های GC-MS (جدول ۲ تا ۶) نشان می‌دهند که لیگنین کرافت ترکیبی از اسیدها و کتون‌های قطبی با ارزش کم تولید می‌کند (جدول ۲). مونت‌موریلونیت تولید فنول‌های آزاد را به‌طور چشمگیری افزایش داد (جدول ۳)، سیپولیت بالاترین بازده فنول‌ها و آروماتیک‌های سبک را ارائه کرد (جدول ۴)، زئولیت ۱۲۰۰ به تولید کتون‌های پایدار گرایش داشت (جدول ۵) و کربن-پالادیوم ترکیبی از فنول‌ها و آروماتیک‌های سبک با کیفیت بالا تولید کرد (جدول ۶). این یافته‌ها تأیید می‌کنند که ساختار شیمیایی و فیزیکی کاتالیزورها نقش کلیدی در هدایت واکنش به سمت محصولات با ارزش افزوده بالا، کاهش ترکیبات نامطلوب مانند اسیدها و

جدول ۴- نتایج کروماتوگرافی جرمی لیگنین با کاتالیزور سپولیت محلول در استون

غلظت	خانواده شیمیایی	فرمول	زمان بازداری	ترکیبات
۱/۰۴۹	Aromatic	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	۳/۴۶۴۰	p-Xylene
۰/۷۶۹	Aromatic	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH=CH <sub>2</sub>	۳/۹۹۰۰	Styrene
۰/۶۲۹	Aromatic	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub>	۴/۷۵۵۰	Benzene, 1-ethenyl-3-methyl
۱/۶۷۸	Aromatic	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub>	۵/۷۰۵۰	Indene
۰/۶۹۹	Aromatic	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O	۵/۸۴۰۰	Benzofuran
۰/۴۹۰	Aromatic	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub>	۶/۵۳۰۰	2-Methylindene
۳/۷۰۶	Aromatic	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	۷/۴۴۵۰	Azulene
۰/۵۵۹	Phenolics	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	۸/۰۹۵۰	Phenol, 2-methoxy
۲/۱۶۸	Aromatic	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	۸/۱۵۰۰	Naphthalene, 2-methyl
۰/۲۸۰	Phenolics	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O	۸/۶۲۵۰	Phenol, 2,3,6-trimethyl
۰/۳۵۰	Aromatic	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	۸/۸۰۵۰	Naphthalene, 2,6-dimethyl
۳۰/۷۶۹	Phenolics	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	۸/۸۶۰۰	Phenol
۰/۵۵۹	Aromatic	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	۹/۰۲۵۰	Naphthalene, 1,8-dimethyl
۰/۳۵۰	Phenolics	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	۹/۰۸۵۰	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy
۱/۱۸۹	Phenolics	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	۹/۲۴۰۰	Phenol, 2-ethyl
۱۳/۲۱۷	Phenolics	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OH)	۹/۲۹۵۰	p-Cresol
۵/۹۴۴	Phenolics	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	۹/۳۶۰۰	Phenol, 3-methyl
۰/۶۲۹	Phenolics	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O	۹/۶۴۰۰	Phenol, 3-ethyl-5-methyl
۰/۶۹۹	Phenolics	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> OH	۹/۷۲۰۰	Phenol, 2,3-dimethyl
۱/۱۸۹	Aromatic	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O	۹/۸۱۵۰	Benzene, 1-ethyl-4-methoxy
۵/۳۸۵	Phenolics	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	۹/۸۸۵۰	Phenol, 3-ethyl

جدول ۵- نتایج کروماتوگرافی جرمی لیگنین با کاتالیزور بازولیت ۱۲۰۰ محلول در استون

غلظت	خانواده شیمیایی	فرمول	زمان بازداری	ترکیبات
۷/۴۸۱	ketone	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O	۳/۱۱۰۰	3-Penten-2-one, 4-methyl
۷/۰۲۳			۴/۴۷۵	Pyrrole, 1-methyl-3- (1,1-dimethylethyl)
۲۱/۵۲۷			۴/۷۹۱۰	2-Pentanone, 4-hydroxy-4-methyl
۰/۹۱۶		C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> NO	۵/۱۴۵۰	2-Pentanone, 4-amino-4-methyl
۶/۰۰۵	Acids	CH <sub>3</sub> COOH	۵/۳۷۵۰	Acetic acid
۱۳/۶۳۹	Aromatic	C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> NO	۶/۲۳۰۰	4-Piperidinone, 2,2,6,6-tetramethyl
۰/۴۵۸	Acids	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	۶/۵۸۰۰	Butanoic acid
۰/۴۵۸	Amide	CH <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub>	۷/۴۲۵۰	Acetamide
۰/۲۰۴	Phenolics	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	۸/۱۰۴۰	Phenol, 2-methoxy
۱۴/۰۴۶	Phenolics	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	۸/۸۹۹۰	Phenol
۰/۲۰۴	Phenolics	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	۹/۲۵۴۰	Phenol, 2-ethyl
۲/۵۹۵	Phenolics	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OH)	۹/۳۳۱۰	p-Cresol
۱/۸۸۳	Phenolics	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	۹/۳۸۱۰	Phenol, 3-methyl
۰/۶۶۲	Phenolics	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	۹/۸۹۰۰	Phenol, 3-ethyl

جدول ۶- نتایج کروماتوگرافی جرمی لیگنین با کاتالیزور کربن پالادیوم محلول در استون

غلظت	خانواده شیمیایی	فرمول	زمان بازداری	ترکیبات
۰/۶۱۱	Aromatic	C6H5CH2CH3	۳/۰۳۵۰	Ethylbenzene
۱/۵۲۷	Aromatic	C6H4(CH3)2	۳/۱۳۰۰	Benzene, 1,3-dimethyl
۱/۵۸۸	Aromatic	C8H10	۳/۴۵۰۰	o-Xylene
۱/۴۶۶	Aromatic	C6H5CH=CH2	۳/۹۸۰۰	Styrene
۰/۶۱۱	Aromatic	C6H3(CH3)3	۴/۱۹۰۰	Benzene, 1,2,3-trimethyl
۰/۶۱۱	Aromatic	C9H12	۴/۷۵۵۰	Benzene, 1-ethenyl-2-methyl
۲/۱۹۹	Aromatic	C9H8	۵/۷۰۰۰	Indene
۰/۹۱۶	Aromatic	C8H6O	۵/۸۳۰۰	Benzofuran
۱/۲۲۲	Aromatic	C10H10	۶/۴۳۵۰	Benzene, 1-butynyl
۱/۶۴۹	Aromatic	C10H10	۶/۵۵۵۰	1-H-Indene, 3-methyl
۳/۸۴۹	Aromatic	C10H8	۷/۴۴۵۰	Naphthalene
۰/۷۳۳	Phenolics	C7H8O2	۸/۰۹۰۰	Phenol, 2-methoxy
۲/۱۳۸	Aromatic	CH3C10H7	۸/۱۴۰۰	Naphthalene, 1-methyl
۲/۴۴۳	Aromatic	C11H10	۸/۳۵۰۰	Naphthalene, 2-methyl
۲۴/۹۲۴	Phenolics	C6H5OH	۸/۸۵۵۰	Phenol
۱/۳۴۴	Phenolics	C8H10O	۹/۲۳۵۰	Phenol, 2-ethyl
۱۱/۵۴۶	Phenolics	CH3C6H4(OH)	۹/۳۲۳۰	p-Cresol
۴/۵۲۱	Phenolics	C7H8O	۹/۳۷۳۰	Phenol, 3-methyl

جدول ۷- بازده فنولی تیمارهای مربوط به پیرولیز سریع لیگنین و نمونه‌های ارتقا یافته با کاتالیست

بازده کل فنولی (%)	ترکیبات فنولی	نمونه
۱۰/۳۷۰	Phenol	لیگنین کرافت
۴۱/۲۶۰	Phenol (۲۹/۲۶۸), p-Cresol (۶/۷۰۷), Phenol, 3-methyl (۴/۶۷۵), Phenol, 2-ethyl (۰/۶۱)	مونته‌موریلونیت
۵۸/۹۹۱	Phenol (۳۰/۷۶۹), p-Cresol (۱۳/۲۱۷), Phenol, 3-methyl (۵/۹۴۴), Phenol, 3-ethyl (۵/۳۸۵), Phenol, 2-ethyl (۱/۱۸۹), Phenol, 2-methoxy (۰/۵۵۹), Phenol, 2,3,6-trimethyl (۰/۲۸), Phenol, 4-ethyl-2-methoxy (۰/۶۹۹), Phenol, 3-ethyl-5-methyl (۰/۶۲۹), Phenol, 2,3-dimethyl (۰/۳۵)	سپیولیت
۱۹/۵۹۴	Phenol (۱۴/۰۴۶), p-Cresol (۲/۵۹۵), Phenol, 3-methyl (۱/۸۸۳), Phenol, 3-ethyl (۰/۶۶۲), Phenol, 2-methoxy (۰/۲۰۴), Phenol, 2-ethyl (۰/۲۰۴)	بازولیت ۱۲۰۰
۴۳/۰۶۸	Phenol (۲۴/۹۲۴), p-Cresol (۱۱/۵۴۶), Phenol, 3-methyl (۴/۵۲۱), Phenol, 2-ethyl (۱/۳۴۴), Phenol, 2-methoxy (۰/۷۳۳)	کربن-پالادیوم

## لیگنین کرافت (بازده فنولی: ۱۰/۳۷۰٪)

در نمونه بدون کاتالیزور، تنها ترکیب فنولی شناسایی شده فنول با غلظت ۱۰/۳۷۰٪ بود. این بازده پایین، همراه با حضور ترکیبات قطبی مانند اسید استیک (۳/۷۰۴٪) و کتون‌ها (مجموعاً ۱۹/۲۶۰٪، جدول ۲)،

نشان‌دهنده تجزیه غیرانتخابی لیگنین و تولید محصولاتی با ارزش شیمیایی و احتراقی محدود است. فقدان کاتالیزور منجر به حفظ ساختارهای اکسیژن‌دار ناپایدار و کاهش تشکیل ترکیبات فنولی با ارزش می‌شود.

مسیر واکنش را به سمت محصولات اکسیژن‌دار پایدار هدایت می‌کند، اما در تولید فنول‌ها کمتر مؤثر است.

#### کربن-پالادیوم (بازده فنولی: ۴۳/۰۶۸٪)

کربن-پالادیوم بازده فنولی بالایی (۴۳/۰۶۸٪) تولید کرد، با فنول (۲۴/۹۲۴) و p-کروزول (۱۱/۵۴۶٪) به‌عنوان ترکیبات اصلی (جدول ۶). مشتقاتی مانند ۳-متیل‌فنول (۴/۵۲۱٪) و ۲-اتیل‌فنول (۱/۳۴۴٪) نیز شناسایی شدند. علاوه بر این، حضور آروماتیک‌های سبک مانند نافتان (۳/۸۴۹٪)، استارین (۱/۴۶۶٪) و ایندن (۲/۱۹۹٪) نشان‌دهنده توانایی این کاتالیزور در آروماتیزه کردن و هیدروژناسیون است. این ترکیبات، به‌ویژه فنول‌ها و آروماتیک‌ها، برای تولید سوخت‌های سبک با احتراق یکنواخت مناسب هستند.

تحلیل بازده فنولی نشان می‌دهد که کاتالیزورها تأثیر عمیقی بر انتخاب پذیری و کیفیت محصولات پیرولیز لیگنین دارند:

سپیولیت با بازده ۵۸/۹۹۱٪، مؤثرترین کاتالیزور برای تولید فنول‌ها بود و تنوع بالای مشتقات فنولی و آروماتیک‌های سبک، آن را برای کاربردهای سوخت و شیمیایی ایده‌آل می‌کند.

کربن-پالادیوم (۴۳/۰۶۸٪) و مونت‌موریلونیت (۴۱/۲۶۰٪) نیز بازده فنولی بالایی داشتند، اما کربن-پالادیوم با تولید آروماتیک‌های سبک‌تر، برای سوخت‌های سبک مناسب‌تر است، درحالی‌که مونت‌موریلونیت بر فنول‌های آزاد تمرکز دارد.

بازولیت ۱۲۰۰ (۱۹/۵۹۴٪) کمترین بازده فنولی را داشت و به تولید کتون‌های پایدار گرایش نشان داد که برای کاربردهایی غیر از سوخت‌های فنولی مناسب‌تر است. لیگنین کرافت (۱۰/۳۷۰٪) به دلیل فقدان کاتالیزور، کمترین بازده و کیفیت را ارائه کرد.

این نتایج تأیید می‌کنند که انتخاب کاتالیزور مناسب می‌تواند به‌طور هدفمند بازده فنولی را افزایش داده و ترکیبات با ارزش افزوده بالا تولید کند. سپیولیت به دلیل بازده و تنوع بالای فنولی، گزینه‌ای برتر برای تولید سوخت‌های زیستی و مواد شیمیایی است، درحالی‌که

#### مونت‌موریلونیت (بازده فنولی: ۴۱/۲۶۰٪)

استفاده از مونت‌موریلونیت به افزایش قابل توجه بازده فنولی (۴۱/۲۶۰٪) منجر شد. فنول (۲۹/۲۶۸٪) غالب بود و مشتقاتی مانند p-کروزول (۶/۷۰۷٪) و ۳-متیل‌فنول (۴/۶۷۵٪) نیز تولید شدند (جدول ۳). این کاتالیزور با تسهیل شکست انتخابی پیوندهای C-O در ساختار لیگنین، تولید فنول‌های آزاد را تقویت کرد. کاهش چشمگیر کتون‌ها (۴/۴۷۲٪) و اسیدها (۰/۶۱٪) نسبت به لیگنین کرافت نشان‌دهنده هدایت واکنش به سمت محصولات پایدار شیمیایی بالاتر است.

#### سپیولیت (بازده فنولی: ۵۸/۹۹۱٪)

سپیولیت بالاترین بازده فنولی (۵۸/۹۹۱٪) را ارائه کرد و متنوع‌ترین ترکیبات فنولی را تولید نمود (جدول ۴). فنول (۳۰/۷۶۹٪) و p-کروزول (۱۳/۲۱۷٪) بخش عمده‌ای از محصولات را تشکیل دادند و مشتقاتی مانند ۳-متیل‌فنول (۵/۹۴۴٪)، ۳-اتیل‌فنول (۵/۳۸۵٪) و سایر فنول‌های آلکیل‌ه و متوکسیله نیز شناسایی شدند. این بازده بالا، همراه با تولید آروماتیک‌های سبک (مجموعاً حدود ۱۲/۳۸۷٪)، نشان‌دهنده توانایی سپیولیت در شکست مؤثر پیوندهای اکسیژن‌دار و تبدیل لیگنین به ترکیبات با ارزش بالا برای سوخت‌های زیستی و صنایع شیمیایی است. تنوع فنول‌های تولیدی، کاربردهای چندگانه این محصولات را تقویت می‌کند.

#### بازولیت ۱۲۰۰ (بازده فنولی: ۱۹/۵۹۴٪)

بازولیت ۱۲۰۰ کمترین بازده فنولی (۱۹/۵۹۴٪) را در میان کاتالیزورها داشت (جدول ۵). فنول (۱۴/۰۴۶٪) و p-کروزول (۲/۵۹۵٪) حضور داشتند، اما غلظت مشتقات فنولی مانند ۳-متیل‌فنول (۱/۸۸۳٪) و ۳-اتیل‌فنول (۰/۶۶۲٪) پایین بود. در عوض، این کاتالیزور به تولید کتون‌های سنگین مانند ۲-پنتانون، ۴-هیدروکسی-۴-متیل (۲۱/۵۲۷٪) و ۴-پیپریدینون (۱۳/۶۳۹٪) گرایش داشت. این نتایج نشان می‌دهند که بازولیت

کربن-پالادیوم و مونت‌موریلونیت برای کاربردهای خاص‌تر مناسب هستند.

## بررسی رفتار حرارتی و پایداری سوخت‌های

### زیستی (TGA)

آنالیز گرمائوزنی (TGA) به منظور بررسی رفتار حرارتی، پایداری ساختاری و الگوی تجزیه حرارتی محصولات پیرولیز شده از لیگنین انجام شد. در این آزمون، تغییرات جرم نمونه‌ها در برابر افزایش دما (از ۳۵۰ تا ۸۰۰ کلوین) در اتمسفر نیتروژن ثبت شد تا اطلاعاتی درباره فراریت، درجه تجزیه‌پذیری و تشکیل باقیمانده کربنی<sup>۸</sup> به دست آید. نمودار TGA (شکل ۶) تفاوت‌های بارزی در رفتار حرارتی سوخت حاصل از لیگنین کرافت و سوخت‌های اصلاح شده کاتالیزوری نشان می‌دهد.

لیگنین کرافت: کاهش وزن در این نمونه عمدتاً در دماهای بالاتر از ۶۲۳ کلوین (۳۵۰ °C) آغاز شد و تا حدود ۷۵۰ کلوین ادامه یافت که نشان‌دهنده حضور ترکیبات سنگین با جرم مولکولی بالا، مانند ساختارهای فنیلی متراکم و پیوندهای پیچیده است. این رفتار با نتایج GC-MS (جدول ۲) هم‌خوانی دارد که غلظت بالای کتون‌ها (مانند ۴-پیپریدینون، ۹/۶۳٪) و اسیدها (اسید استیک، ۳/۷۰۴٪) را نشان داد. چنین ترکیباتی فراریت پایین، احتراق ناقص و باقیمانده کربنی بالا (حدود ۲۰٪ در ۸۰۰ کلوین) ایجاد می‌کنند که برای کاربردهای احتراقی نامطلوب است.

کربن-پالادیوم: این نمونه بیشترین افت وزن را در دماهای پایین‌تر (۴۲۳ تا ۵۲۳ کلوین یا ۱۵۰ تا ۲۵۰ °C) نشان داد و تا ۶۲۳ کلوین به کاهش وزن حدود ۸۰٪ رسید. این رفتار بیانگر تشکیل گسترده ترکیبات فرار و سبک مانند آروماتیک‌های ساده (نظیر نفتالن، ۳/۸۴۹٪ و استایرن، ۱/۴۶۶٪، جدول ۶) و فنول‌ها (بازده فنولی ۴۳/۰۶۸٪) است. این ویژگی برای کاربردهایی مانند سوخت جت یا احتراق سریع مناسب است، اما ممکن است به دلیل فراریت بالا، پایداری ذخیره‌سازی بلندمدت را کاهش دهد.

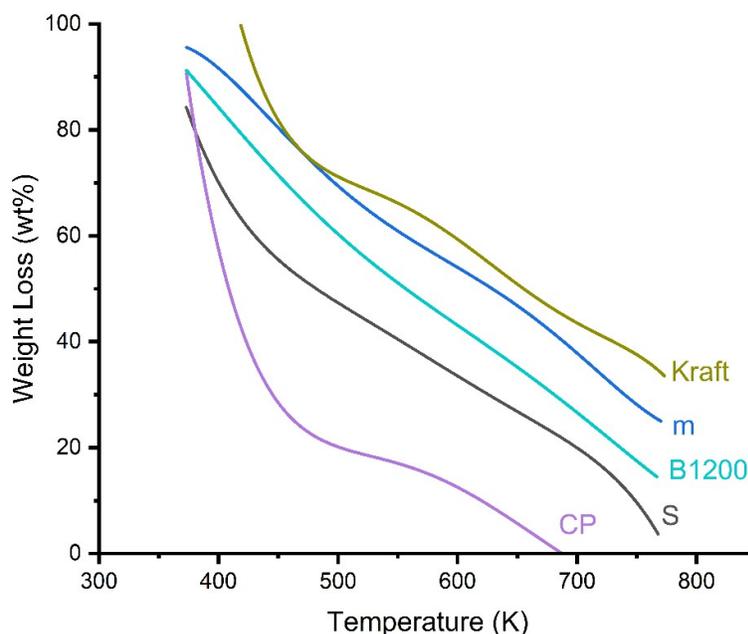
بازولیت ۱۲۰۰: الگوی TGA در این نمونه دو مرحله‌ای بود؛ مرحله اول بین (۴۷۳ تا ۶۲۳ کلوین) ۲۰۰ تا ۳۵۰ °C با افت وزن حدود ۴۰٪، مربوط به تبخیر ترکیبات سبک (مانند فنول، ۱۴/۰۴۶٪) و کتون‌ها، جدول ۵) و مرحله دوم بین (۶۷۳ تا ۸۲۳ کلوین) ۴۰۰ تا ۵۵۰ °C با کاهش وزن تدریجی‌تر، ناشی از تجزیه ترکیبات میان وزن مانند کتون‌های سنگین (۲-پنتانون، ۴-هیدروکسی-۴-متیل، ۲۱/۵۲۷٪) بود. این الگو نشان‌دهنده ساختار چند جزئی و تعادل مناسب بین پایداری حرارتی و قابلیت احتراق است.

مونت‌موریلونیت: این نمونه کاهش وزن نسبتاً یکنواخت‌تری را از ۴۲۳ کلوین آغاز کرد و تا ۷۵۰ کلوین به افت وزن حدود ۷۰٪ رسید. این رفتار با تولید فنول‌های آزاد (بازده فنولی ۴۱/۲۶۰٪، جدول ۳) و کاهش ترکیبات سنگین‌تر هم‌خوانی دارد. پراکندگی کمتر جرم مولکولی در این نمونه، پایداری حرارتی متوسطی را فراهم می‌کند که برای کاربردهای صنعتی مناسب است.

سپولیت: سپولیت کاهش وزن یکنواخت و پیوسته‌ای را از ۴۲۳ تا ۷۵۰ کلوین نشان داد و به افت وزن حدود ۷۵٪ رسید. این رفتار ناشی از تولید یکنواخت ترکیبات فنولی (بازده فنولی ۵۸/۹۹۱٪، جدول ۴) و آروماتیک‌های سبک (مانند نفتالن، ۲-متیل، ۲/۱۶۸٪) با جرم مولکولی نسبتاً یکسان است. این ویژگی، همراه با باقیمانده کربنی پایین‌تر (حدود ۱۰٪ در ۸۰۰ کلوین)، احتراق کامل‌تر و کارایی بالاتر را تضمین می‌کند [۱۶]. به‌طور کلی، در تمامی نمونه‌های کاتالیزوری، کاهش وزن در دماهای پایین‌تر (۴۲۳ تا ۶۲۳ کلوین) نسبت به نمونه کرافت مشهود بود که نشان‌دهنده تشکیل ترکیبات سبک‌تر و فرارتر (فنول‌ها، آروماتیک‌های ساده و کتون‌ها) است. این مشاهدات با نتایج GC-MS هم‌خوانی دارد، زیرا کاتالیزورها تولید ترکیبات سنگین و ناپایدار (اسیدها و کتون‌های قطبی) را کاهش داده و به سمت ترکیبات با ارزش‌تر (فنول‌ها و آروماتیک‌ها) هدایت کردند. همچنین، باقیمانده کربنی در نمونه‌های کاتالیزوری (حدود ۱۰ تا ۱۵٪ در ۸۰۰ کلوین) نسبت به نمونه کرافت (۲۰٪) کمتر بود که نشان‌دهنده احتراق کامل‌تر و کاهش اثرات زیست‌محیطی است.

مونتموریلونیت نیز با تولید فنول‌های آزاد و پایداری حرارتی متوسط، گزینه‌ای مناسب برای کاربردهای صنعتی است. این ویژگی‌ها، همراه با کاهش باقیمانده کربنی، استفاده از کاتالیزورها را برای تولید سوخت‌های زیستی با کارایی بالا در موتورهای احتراقی مدرن، توربین‌ها و مصارف گرمایی صنعتی توجیه می‌کند.

آنالیز TGA تأیید می‌کند که کاتالیزورها رفتار حرارتی محصولات پیرولیز را بهبود می‌بخشند. سیپولیت و کربن-پالادیوم به دلیل تولید ترکیبات سبک و فرار، برای احتراق سریع و سوخت‌های جت مناسب هستند، درحالی‌که زئولیت ۱۲۰۰ با ایجاد تعادل بین ترکیبات سبک و میان‌وزن، پایداری و قابلیت احتراق متعادلی ارائه می‌دهد.



شکل ۶- نمودار TGA مربوط به نفت زیستی تولیدشده از لیگنین با و بدون کاتالیزور

کاهش دادند. کاتالیزورهای کربن-پالادیوم (بازده فنولی ۴۳/۰۶۸٪) و مونتموریلونیت (۴۱/۲۶۰٪) نیز در تولید ترکیبات فنولی و آروماتیک عملکرد مطلوبی داشتند، درحالی‌که بازولیت ۱۲۰۰ (بازده فنولی ۱۹/۵۹۴٪) به تولید کتون‌های پایدار با جرم مولکولی بالاتر تمایل نشان داد. آنالیز گرموزنی (TGA) نشان داد که نمونه‌های کاتالیزوری در بازه دمایی ۴۲۳ تا ۶۲۳ کلین کاهش وزن یکنواخت‌تری را تجربه کردند که بیانگر تشکیل ترکیبات سبک‌تر و فرارتر است. همچنین، باقیمانده کربنی در این نمونه‌ها (۱۰ تا ۱۵٪ در ۸۰۰ کلین) در مقایسه با نمونه کرافت (۲۰٪) کاهش یافت که حاکی از احتراق کامل‌تر و کاهش اثرات زیست‌محیطی است. سیپولیت به دلیل بازده بالای فنولی، تنوع ترکیبات تولیدی و رفتار حرارتی یکنواخت، به‌عنوان مؤثرترین کاتالیزور برای تولید سوخت‌های زیستی با کیفیت بالا شناسایی شد، درحالی‌که

### نتیجه‌گیری

این مطالعه نشان داد که بهره‌گیری از کاتالیزورهای ناهمگن در فرآیند پیرولیز سریع لیگنین کرافت، به بهبود چشمگیر ویژگی‌های فیزیکی، شیمیایی و حرارتی نفت زیستی تولیدی منجر می‌شود. نتایج آنالیز عنصری (CHNO) حاکی از آن است که کاتالیزور بازولیت ۱۲۰۰ با کاهش محتوای اکسیژن به ۱۹/۵۶٪ و افزایش کربن به ۷۲/۱۳٪، بالاترین ارزش حرارتی (HHV= ۳۱/۰۲MJ/kg) را در مقایسه با نمونه کرافت (HHV= ۲۶/۳۰MJ/kg) به دست آورد که نشان‌دهنده کارایی بالای این کاتالیزور در واکنش‌های اکسیژن‌زدایی است. داده‌های حاصل از طیف‌سنجی جرمی (GC-MS) تأیید کردند که کاتالیزورها، به‌ویژه سیپولیت با بازده فنولی ۵۸/۹۹۱٪، به‌طور مؤثری تولید ترکیبات فنولی و آروماتیک‌های سبک را افزایش داده و هم‌زمان ترکیبات نامطلوب نظیر اسیدها و آمیدها را

- [8] Kariim, I., Swai, H. and Kivevele, T., 2022. Recent advances in thermochemical conversion of biomass into drop-in fuel: a review. *Scientific African*, 17(1), pp.1–27.
- [9] Miandad, R., Barakat, M.A., Rehan, M., Aburiazaiza, A.S., Gardy, J. and Nizami, A.S., 2018. Effect of Advanced Catalysts on Tire Waste Pyrolysis Oil. *Process Safety and Environmental Protection*, 116, pp.542–552.
- [10] Shajari, G. and Gholizadeh, M., 2022. Investigating the Influence of Biochar Catalyst in the Pyrolysis Process of Waste Tire to Produce Fuel. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 41(1), pp. 117–130. (In Persian).
- [11] Moradi, P. and Saidi, M., 2020. Upgrading of Lignin-derived bio-oils: Hydrodeoxygenation process of anisole using platinum catalyst. *Petroleum Research*, 30(114), pp.30–41. (In Persian).
- [12] Martinková, L., Grulich, M., Pátek, M., Křístková, B. and Winkler, M., 2023. Bio-based valorization of lignin-derived phenolic compounds: A review. *Biomolecules*, 13(5), pp.1–25.
- [13] Maenpuen, S., Tinikul, R., Chenprakhon, P. and Chaiyen, P., 2018. Production of valuable phenolic compounds from lignin by biocatalysis: state-of-the-Art perspective. *Emerging Areas in Bioengineering*, 7, pp.105–123.
- [14] Zhang, X., Chen, Q., Zhang, Q., Wang, C., Ma, L. and Xu, Y., 2018. Conversion of pyrolytic lignin to aromatic hydrocarbons by hydrocracking over pristine MoO<sub>3</sub> catalyst. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 135, pp.60–66.
- [15] Mullen, C.A. and Boateng, A.A., 2010. Catalytic pyrolysis-GC/MS of lignin from several sources. *Fuel Processing Technology*, 91(11), pp.1446–1458.
- [16] Xiang, A., Ebdon, J.R., Horrocks, A.R. and Kandola, B.K., 2022. On the utility of thermogravimetric analysis for exploring the kinetics of thermal degradation of lignins. *Bioresource Technology Reports*, 20, pp.1–12.

کربن-پالادیوم به دلیل تولید آروماتیک‌های سبک، برای کاربردهای احتراق سریع مناسب است. این نتایج بر نقش حیاتی انتخاب کاتالیزور در بهینه‌سازی فرآیند پیرولیز تأکید دارند و نشان می‌دهند که طراحی هدفمند کاتالیزورها می‌تواند به تولید سوخت‌های زیستی با خواص حرارتی و احتراقی بهبودیافته منجر شود که در نهایت، توسعه فناوری‌های پایدار و بهره‌برداري مؤثر از پسماندهای لیگنوسلولزی در راستای اقتصاد چرخشی و زیست‌پایه را تسهیل می‌کند.

### منابع

- [1] Brandt, A.R., Millard-Ball, A., Ganser, M. and Gorelick, S.M., 2013. Peak oil demand: the role of fuel efficiency and alternative fuels in a global oil production decline. *Environmental Science and Technology*, 47(14), pp.8031–8041.
- [2] Fernandes, S.D., Trautmann, N.M., Streets, D.G., Roden, C.A. and Bond, T.C., 2007. Global biofuel use, 1850–2000. *Global Biogeochemical Cycles*, 21(2), pp.1–15.
- [3] Datta, A., Hossain, A. and Roy, S., 2019. An overview on biofuels and their advantages and disadvantages. *Asian Journal of Chemistry*, 31(8), pp.1851–1858.
- [4] Djurdjevic, M. and Papuga, S., 2023. Torrefaction: Process Parameters and Reactor Design. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, 67(3), pp.1–11.
- [5] Demirbaş, A. and Arin, G., 2002. An overview of biomass pyrolysis. *Energy Sources*, 24(5), pp.471–482.
- [6] Wrasman, C.J., Wilson, N., Mante, O.D., Iisa, K., Dutta, A., Talmadge, M., Dayton, D., Uppili, S., Watson, M.J., Xu, X., Griffin, M.B., Mukarakate, C., Schaidle, J.A. and Nimlos, M., 2023. Catalytic pyrolysis as a platform technology for supporting the circular carbon economy. *Nature Catalysis*, 6(7), pp.563–573.
- [7] Triantafyllidis, K.S., Stefanidis, S.D., Karakoulia, S.A., Pineda, A., Margellou, A., Kalogiannis, K.G., Iliopoulou, E.F. and Lappas, A.A., 2020. State-of-the-art in biomass fast pyrolysis using acidic catalysts: direct comparison between microporous zeolites, mesoporous aluminosilicates and hierarchical zeolites. *Biomass and Biowaste*, 5, p.113.