

Pyrolysis of Lignocellulose Materials as Natural Polymers for the Production of High Value-Added Products: A Brief Review

Mehrshad Nazarpour¹, Aliasghar Tatari², and Ahmad Taghizadeh-Alisaraei^{1*}

1. Department of Biosystems Engineering, Faculty of Soil Sciences;

2. Department of Pulp and Paper, Faculty of Wood and Paper Engineering;

Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Postal Code
4918943464, Gorgan, Iran

Received: 21 November 2019, Accepted: 18 March 2020

Abstract

Natural polymers of lignocellulosic materials (cellulose, hemicelluloses and lignin) are among the most important renewable raw materials in the carbon economy and renewable energy in the future. Most chemicals produced from petroleum or natural gas can be obtained from lignocellulosic biomass. Diesel and gasoline fuels from crude oil are widely used in modern transportation industries. Biomass can help substitution of these petroleum-derived fuels. Gasification is a chemical process that converts lignocellulose biomass into suitable gaseous fuels or chemicals feedstock. Pyrolysis, partial oxidation, and hydrogenation are related processes. Combustion process also converts lignocellulose biomass into gaseous products, but there are some important differences. Pyrolysis-based technologies, such as fast pyrolysis and gasification, are promising methods for converting natural polymers of lignocellulose material into high value-added materials such as biochemicals, biomaterials, and biofuels. Better understanding the variables affecting the pyrolysis/gasification of lignocellulose natural polymers develops gasification control systems, overcomes environmental issues and problems and mitigates the structural disadvantages of these two methods. In this paper, a summary of the researches done on the effect of operational variables affecting the pyrolysis and gasification of natural polymers of lignocellulose structures as well as their products is reviewed.

Key Words

Pyrolysis,
bio-chemicals,
fuel,
gasification,
lignocellulose materials

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ahmadtza@gmail.com

مروری کوتاه بر تفکافت مواد لیگنوسلولوزی به عنوان پلیمرهای طبیعی برای تولید محصولات با ارزش افزوده زیاد

بسیار ش
فصلنامه علمی
سال دهم، شماره ۳،
صفحه ۴۰-۵۱، ۱۳۹۹
ISSN: 2252-0449

مهرشاد نظریور^۱، علی اصغر تاتاری^۲، احمد تقی زاده علی سرایی^{۳*}

گرگان، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، کدپستی ۴۹۱۸۹۴۳۶۴

۱- دانشکده مهندسی آب و خاک، گروه مکانیک بیوسیستم؛

۲- دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، گروه علوم و مهندسی کاغذ

دریافت: ۱۳۹۸/۸/۳۰، پذیرش: ۱۳۹۸/۱۱/۲۸

پلیمرهای طبیعی مواد لیگنوسلولوزی (سلولوز، همی سلولوزها و لیگنین) از جمله مهم ترین مواد اولیه تجدیدپذیر در اقتصاد کربن و انرژی های تجدیدپذیر در آینده به شمار می روند. بیشتر مواد شیمیایی تولید شده از نفت یا گاز طبیعی می توانند از زیست توده لیگنوسلولوزی به دست آیند. سوخت دیزل و بنزین حاصل از نفت خام به طور گسترده در صنایع حمل و نقل مدرن استفاده می شود. زیست توده می تواند به جایگزینی این سوخت های مشتق شده از نفت کمک کند. گاز شدن یک فرایند شیمیایی است که زیست توده لیگنوسلولوزی را به سوخت های گازی مناسب یا مواد شیمیایی تبدیل می کند. تفکافت، اکسایش جزئی و هیدروژن دار کردن، فرایندهای مرتبط هستند. همچنین فرایند احتراق، زیست توده لیگنوسلولوزی را به فراورده های گازی تبدیل می کند، اما تفاوت های مهمی بین این فرایندها وجود دارد. فناوری های مبتنی بر تفکافت، مانند تفکافت سریع و گاز شدن، روش های امیدوار کننده ای برای تبدیل پلیمرهای طبیعی مواد لیگنوسلولوزی به مواد با ارزش افزوده زیاد مانند زیست مواد شیمیایی، زیست مواد و زیست سوخت ها هستند. درک بهتر متغیرهای مؤثر بر تفکافت-گاز شدن پلیمرهای طبیعی ساختار لیگنوسلولوزی، موجب توسعه سامانه های کنترل کننده گاز شدن، غلبه بر مسائل و مشکلات زیست محیطی و مهار معایب ساختاری این دو روش می شود. در این مقاله، خلاصه ای از پژوهش های انجام شده در زمینه اثر متغیرهای عملیاتی مؤثر بر تفکافت و گاز شدن پلیمرهای طبیعی ساختار لیگنوسلولوزی و همچنین محصولات قابل تولید از آن ها مرور می شود.

چکیده



مهرشاد نظریور



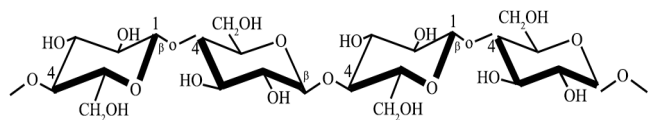
علی اصغر تاتاری



احمد تقی زاده علی سرایی

واژگان کلیدی

تفکافت،
زیست مواد شیمیایی،
سوخت،
گاز شدن،
مواد لیگنوسلولوزی



شکل ۱- ساختار شیمیایی سلولوز [۱۲].

اجزای تشکیل دهنده ساختار زیست توده

سلولوز

سلولوز با فرمول شیمیایی $(C_6H_{10}O_5)_n$ ، فراوان ترین پلیمر طبیعی در کره زمین بوده و به عنوان ماده‌ای با ویژگی‌های مناسب در علوم و مهندسی استفاده شده است. این پلیمر تجدیدپذیر، زیست تخریب و همچنین غیرسمی است [۹]. سلولوز در درجه اول از گلوکوز D تشکیل شده که از شش کربن یا قند هگوز ساخته شده است (شکل ۱). در سال‌های اخیر، به دلیل رشد درخور توجه فرایندهای تولید، ویژگی‌های زیستی بسیار عالی، سلولوز توسعه سریع و امیدوارکننده‌ای در صنایع کاربردی داشته است. اخیراً، مقدار درخور توجهی از پژوهش‌ها به سمت تولید مواد شیمیایی و زیست سوخت‌های با ارزش افزوده زیاد و خواص عملکردی متنوع از سلولوز هدایت شده است [۱۰، ۱۱].

همی سلولوزها

همی سلولوزها از جمله پلی ساکاریدهای ناهمگن هستند و مسیر زیست سنتز آن‌ها با سلولوز متفاوت است. برخلاف سلولوز که هوموپلی ساکارید است، همی سلولوزها هتروپلی ساکارید هستند. همی سلولوزها نیز همچون سلولوز به عنوان ماده ساختاری در دیواره سلول عمل می‌کنند. در اثر اسید، همی سلولوزها به سادگی به اجزای مونومری آبکافت می‌شوند. این اجزا عبارت از D-گلوکوز، D-مانوز، D-گالاکتوز، D-زایلوز، L-آرابینوز و مقدار اندکی L-رامنوز و نیز D-گلوکورونیک اسید، O-4 متیل D-گلوکورونیک اسید و D-گالاکتورونیک اسید هستند [۱۲]. برخلاف سلولوز که فقط از گلوکوز ساخته شده است، همی سلولوزها شامل گلوکوز و چند قند محلول در آب دیگر هم هستند که در طول فوتوسنتز تولید می‌شوند (شکل ۲).

در همی سلولوزها درجه پلیمرشدن بسیار کم بوده و از مولکول‌های کوتاه‌تری نسبت به سلولوز تشکیل شده‌اند. آن‌ها ۳۵-۲۰٪ وزن خشک ماده لیگنوسلولوزی را تشکیل می‌دهند. همی سلولوزها از نظر ترکیب در چوب‌های سوزنی‌برگ‌ها و پهن‌برگ‌ها تفاوت چشمگیری دارند. به طور کلی، آن‌ها به مقدار بیشتری در پهن‌برگ‌ها یافت می‌شوند [۱۳].

در دو دهه گذشته، برنامه‌های پژوهشی جهانی درباره انرژی‌های جایگزین به سوی کشف منابع انرژی جدید و پایدار هدایت شده است. زیرا، اقتصاد جهانی دیگر به سوخت‌های فسیلی یا کربنی وابسته نیست. پیش‌بینی می‌شود، مصرف انرژی جهانی از ۵۴۹ qBtu (10^{15} quadrillion=q) در سال ۲۰۱۲ به ۸۱۵ qBtu در سال ۲۰۴۰، یعنی معادل ۴۸٪ افزایش یابد [۱]. با افزایش روند مصرف سوخت‌های فسیلی در جهان و تأمین انرژی مورد نیاز کشورها از راه این سوخت‌ها، نگرانی‌هایی درباره اتمام منابع و نیز آلودگی‌های ناشی از مصرف سوخت‌های فسیلی و تهدیدهای زیست محیطی به وجود آمده است. با توجه به موارد یادشده، کشورها به دنبال یافتن راه حلی برای این مشکلات و جایگزینی با انرژی‌های تجدیدپذیر هستند. این انرژی‌ها منابع پایان‌ناپذیر دارند و آلودگی‌های زیست محیطی نیز به دنبال ندارند [۲].

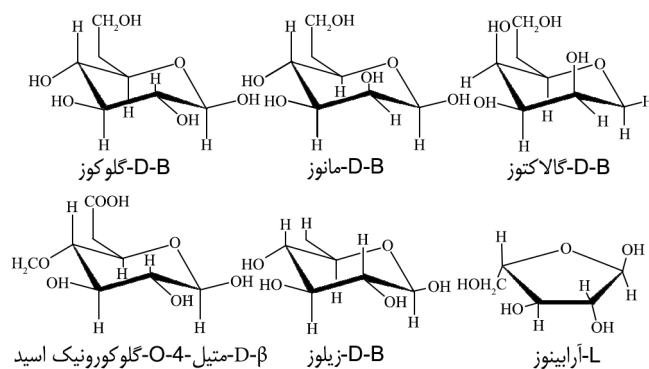
زیست توده، منبع شناخته شده‌ای از کربن آلی تجدیدپذیر است که می‌تواند به سوخت‌های مصرفی در حمل و نقل و مواد شیمیایی تبدیل شود. از میان چند فن موجود برای تبدیل زیست توده، تفکات (pyrolysis) سریع مورد توجه ویژه قرار گرفته است. زیرا، به کمک آن می‌توان به طور مستقیم زیست توده را به محصول مایع تبدیل کرد که اغلب به آن زیست نفت (bio-oil) گفته می‌شود و می‌تواند در فرایندهایی مشابه با پالایشگاه‌های نفت، بهبود یابد [۳]. زیست توده طیف گسترده‌ای از مواد را شامل می‌شود، اما در تولید گرما و نیرو فقط چند نوع آن برای استفاده مناسب هستند. عمده بحث زیست پالایش بر زیست توده حاصل از ضایعات بهره‌برداری جنگل‌ها و پسماندهای کشاورزی متمرکز است. سایر انواع زیست توده مانند جلبک، تا کنون در تولید مستقیم گرما و نیرو از اهمیت بسیار کمی برخوردار بوده‌اند [۴].

تولید جامع زیست انرژی‌ها، زیست سوخت‌ها و زیست مواد شیمیایی از راه فناوری‌های پیشرفته جداسازی و تبدیل که اثر چرخه کربن در آن‌ها حداقل باشد، زیست پالایش نامیده می‌شود [۵-۷]. اصطلاح زیست پالایش، استفاده از زیست توده جنگل‌ها و کشاورزی به عنوان ماده اولیه برای تولید گازها و سوخت‌های مایع است [۲]. تفکات سریع زیست توده و سه جزء اصلی آن (سلولوز، همی سلولوزها و لیگنین) فرایند گرمایشیمیایی نسبتاً ساده‌ای است که معمولاً در نبود اکسیژن در دمای $400-600^{\circ}C$ انجام می‌شود. بازده تبدیل زیاد و سازگاری با محیط زیست از مهم‌ترین مزایای استفاده از تفکات سریع است که زیست توده جامد می‌تواند به طور مستقیم به سوخت‌های مایع (زیست نفت) تبدیل شود [۸].

کاهش یا آبکافت در شرایط اسیدی و قلیایی، به روشنی مشخص شده است. امروزه شناسایی دقیق محصولات واکنش لیگنین با استفاده از فن‌های جدید کروماتوگرافی و طیف‌سنجی امکان‌پذیر شده است [۱۵].

مفهوم تفکات

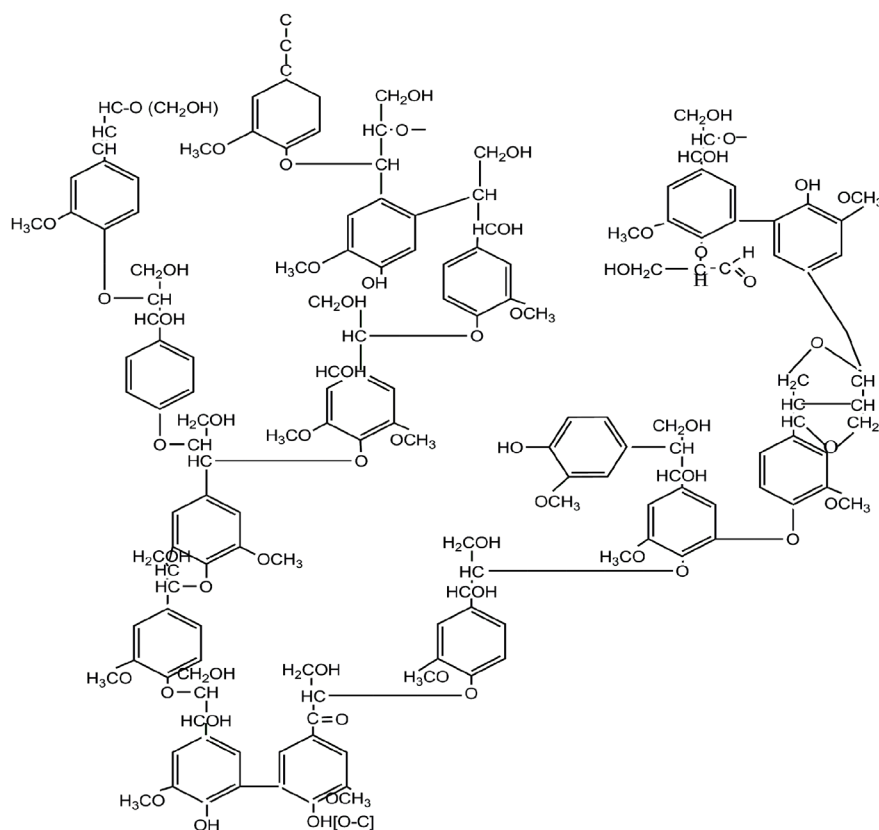
برخلاف احتراق، تفکات تجزیه گرمایی مواد زیست‌توده به گاز، مایع و جامد است (شکل ۴). این سه تغییر طی سه فرایند عمده تفکات با دمای کم، آهسته و سریع انجام می‌شود (جدول ۱). در تفکات، مولکول‌های بزرگ هیدروکربن زیست‌توده به مولکول‌های هیدروکربن کوچک‌تر تقسیم می‌شوند. از تفکات سریع به طور عمده سوخت مایع تولید می‌شود که به زیست‌نفت معروف است. تجزیه آهسته، مقداری گاز و زغال جامد تولید می‌کند. تفکات نویدبخش تبدیل ضایعات زیست‌توده را به سوخت‌های کامل می‌دهد و برخلاف احتراق، گرمازا نیست. محصول اولیه تفکات، گازهای تراکم‌پذیر و زغال جامد است. گاز تراکم‌پذیر ممکن است به گازهای تراکم‌ناپذیر (کربن مونوکسید، کربن دی‌اکسید، هیدروژن و متان)، مایع و زغال تجزیه شود [۱۶].



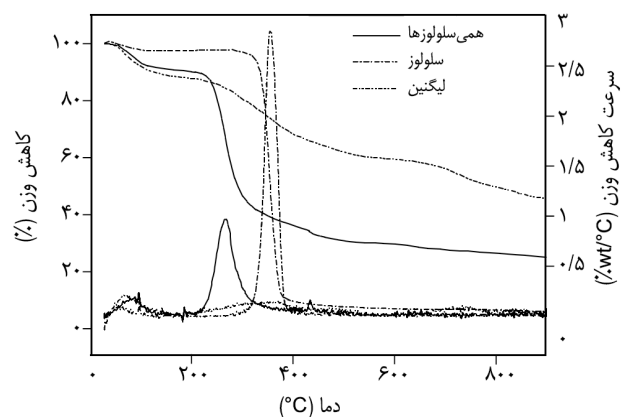
شکل ۲- واحدهای مونومری همی سلولوزها [۱۴].

لیگنین

لیگنین کوپلیمر ناهمگنی از واحدهای فنیل پروپان بوده که با پیوندهای اتری و کربن-کربن به یکدیگر متصل شده‌اند (شکل ۳). این ماده به گیاه استحکام مکانیکی می‌دهد و سبب آسانی انتقال آب و مواد مغذی و نیز حفاظت گیاه در برابر ریزموجودات می‌شود [۱۲]. بسیاری از جنبه‌های شیمیایی لیگنین هنوز ناشناخته است. با وجود این، عناصر ساختاری اصلی در لیگنین به عنوان نتیجه مطالعات دقیق درباره لیگنین چوب آسیاب‌شده، با استفاده از فن‌های تخریب ویژه برپایه اکسایش،



شکل ۳- ساختار پیشنهادی لیگنین سوزنی برگ‌ها [۱۲].



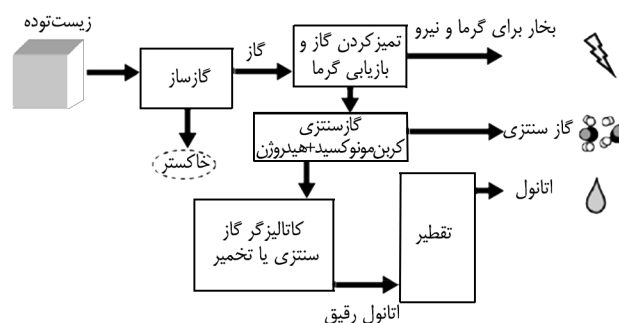
شکل ۵- منحنی های تفکات همی سلولوزها، سلولوز و لیگنین در تجزیه گرماوزنی (TGA) [۱۹].

لیگنوسلولوزی با شرایطی مانند دما، نوع مواد اولیه لیگنوسلولوزی و مقدار ترکیبات شیمیایی آن، ابعاد ذرات مواد و نوع راکتور متفاوت است که در ادامه بررسی می شود.

دما

در طول تفکات، دما به طور درخور توجهی موجب تغییرات بازده محصول می شود. مقدار زغال تولیدشده نیز به دمای تفکات بستگی دارد. دمای کم به تولید زغال بیشتر و دمای زیاد به کاهش بازده زغال منجر می شود [۱۶]. شکل ۶ نشان می دهد، چگونه مقدار زغال تولیدشده از تفکات ذرات چوب توس با افزایش دما کاهش می یابد.

مواد شیمیایی عمده حاصل از تفکات سلولوز شامل سلولوز لوگلوکوزان و هیدروکسی استالدهید؛ تفکات همی سلولوزها شامل استیک اسید، فورفورال، هیدروکسی متیل فورفورال (HMF) و تفکات لیگنین شامل گایاکول، ۶،۲-دی متوکسی فنول، کاتکول، سیرینگولها، فنول، ترکیبات آروماتیکی اکسیژن دارشده، آلکیل فنول و متانول است [۲۰]. در جدول ۲، حداکثر بازده زیست نفت روغن حاصل از تفکات سریع لیگنین در دمای بهینه ارائه شده



شکل ۴- مسیر گرمایشی برای تولید انرژی، گاز و اتانول [۱۶].

رفتار گرمایی اجزای تشکیل دهنده مواد لیگنوسلولوزی در تفکات

تجزیه گرماوزنی (TGA) و مشتق گرماوزنی (DTG) از جمله آزمایش های مهم برای بررسی کاهش وزن در دما و زمان مشخص است که این امکان را فراهم می کند تا دمای تفکات تعیین شود [۱۷، ۱۸]. در شکل ۵، رفتار گرمایی پلیمرهای طبیعی سلولوز، همی سلولوزها و لیگنین ارائه شده است. تفاوت های بزرگی در میان رفتارهای تفکات سه جزء مشاهده می شود. همی سلولوزها از ساکاریدهای مختلف زایلوز، مانوز، گلوکوز، گالاکتوز و غیره تشکیل شده است. تجزیه همی سلولوزها به راحتی در دمای ۳۱۵-۲۲۰ °C آغاز می شود. تفکات سلولوز در دامنه دمای بیشتری ۴۰۰-۳۱۵ °C متمرکز است. هنگامی که دما به بیش از ۴۰۰ °C افزایش یابد، تقریباً تمام سلولوز تجزیه می شود. در میان سه پلیمر طبیعی مزبور، لیگنین دشوارترین تجزیه گرمایی را دارد. تجزیه لیگنین به آرامی در کل دامنه ۹۰۰-۰ °C اتفاق می افتد. اختلاف در ساختارهای ذاتی و ماهیت شیمیایی این سه جزء، احتمالاً موجب بروز رفتارهای مختلف می شود [۱۹].

پارامترهای موثر بر بازده تفکات

بازده و ویژگی های شیمیایی زیست نفت حاصل از تفکات سریع مواد

جدول ۱- مقایسه چهار فرایند تبدیل گرمایشیایی عمده [۱۶].

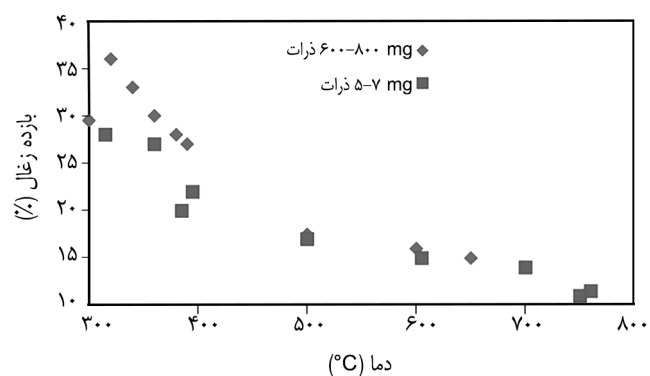
فرایند	دما (°C)	فشار (MPa)	کاتالیزگر	خشک کردن
مایع شدن	۲۵۰-۳۳۰	۵-۲۰	الزامی	نیاز ندارد
تفکات	۳۸۰-۵۳۰	۰/۱-۰/۵	نیاز ندارد	نیاز دارد
احتراق	۷۰۰-۱۴۰۰	بیشتر از ۰/۱	نیاز ندارد	الزامی نیست، اما می تواند کمک کند.
گاز شدن	۵۰۰-۱۳۰۰	بیشتر از ۰/۱	الزامی نیست	نیاز دارد

حالی که در دامنه دمای بیشتر، جذب پیوندهای C-C و C-O به احتمال زیاد رخ می دهد [۲۰].

نوع مواد اولیه لیگنوسلولوزی و مقدار ترکیبات شیمیایی آن

ترکیب شیمیایی و خاصیت احتراق زیست توده وابسته به منشأ و گونه آن است. اما اختلاف فصلی و منطقه ای مواد اولیه خام می تواند تفاوت های زیادی در ترکیب شیمیایی آن ها ایجاد کند. حتی وقتی مواد اولیه از گونه مشابه هستند، بسته به اینکه از کدام قسمت از ماده استفاده شود، تفاوت ایجاد می شود [۴]. ترکیب زیست توده، به ویژه نسبت هیدروژن به کربن آن (H/C)، اثر مهمی بر عملکرد تفکات دارد. هر یک از سه عنصر اصلی یک زیست توده لیگنوسلولوزی (سلولوز، همی سلولوزها و لیگنین) دارای محدوده دمایی مطلوب برای تجزیه هستند. تجزیه و تحلیل داده ها به کمک دستگاه تجزیه گرمای (TGA) و مشتق گرمای (DTG) برخی از زیست توده های منتخب نشان می دهد، دامنه دمای تفکات اولیه برای سلولوز ۲۷۵-۳۵۰ °C، همی سلولوزها ۱۵۰-۳۵۰ °C و لیگنین ۲۵۰-۵۰۰ °C است [۱۶]. در برخی منابع این محدوده دمایی برای همی سلولوزها ۲۶۰-۲۸۰ °C، سلولوز ۲۴۰-۳۵۰ °C و لیگنین ۵۰۰-۲۸۰ °C گزارش شده است [۱۲].

اجزای تشکیل دهنده، جداگانه تحت تجزیه و تحلیل های مختلف قرار گرفتند و مشخص شد که متناسب با بازده سهم دارند. به عنوان مثال، سلولوز و همی سلولوزها منبع اصلی مواد فرار موجود در زیست توده لیگنوسلولوزی هستند. از این میان، سلولوز منبع اصلی بخار تراکم پذیر است. از طرف دیگر، همی سلولوزها، گازهای تراکم ناپذیر بیشتر و قیر کمتری نسبت به سلولوز آزاد می کنند [۱۶]. مطالعه قربان نژاد و همکاران (۱۳۹۶) درباره تفکات سریع باگاس و مغز آن بود. مشخص شد، مغز باگاس در مقایسه با باگاس، حاوی لیگنین و مواد استخراجی بیشتر و سلولوز و همی سلولوز کمتر است. این موضوع نشان می دهد، در فرایند تفکات سریع



شکل ۶- اثر دما بر بازده زغال، داده ها برای دو اندازه (یا جرم) از چوب توس است [۱۶].

است. همان طور که مشاهده می شود، تفکات سریع لیگنین به طور گسترده در دمای ۴۰۰-۸۰۰ °C و دمای بهینه برای بازده زیست نفت ۵۵۰-۶۵۰ °C است. به طور کلی، بیش از ۴۰٪ وزنی زیست نفت و حدود ۲۰٪ وزنی ترکیبات فنولی در دمای مطلوب تفکات به دست می آیند. با این حال، بازده زیست نفت حاصل از لیگنین هنوز کمتر از زیست نفت حاصل از زیست توده است که می تواند بیش از ۷۰٪ وزنی باشد. از دلایل احتمالی این موضوع، کم بودن دمای ذوب لیگنین است که تجمع لیگنین را طی فرایند تفکات آسان می کند. از دلایل دیگر آن می توان به وجود گروه های متوکسیل لیگنین اشاره کرد که گروه های فعال لیگنین بوده و به راحتی به شکل زغال پلیمر می شوند [۲۱].

درصد وزنی اسیدهای کربوکسیلیک و فورفورال با افزایش دما کاهش می یابد. به عبارتی، با افزایش دمای تفکات (۵۰۰ °C تا ۶۰۰ °C)، از مقدار فورفورال کاسته می شود. این موضوع به طور عمده از کراکینگ ثانویه ترکیبات هیدروکسی متیل فورفورال برای تولید فورفورال از طریق کراکینگ پیوندهای C-H و C-OH در دمای حدود ۴۰۰ °C ناشی می شود. در دمای کمتر، اسیدهای کربوکسیلیک موجود در همی سلولوزها آمادگی تجزیه را دارند، در

جدول ۲- بازده زیست نفت از تفکات سریع لیگنین تحت دمای بهینه [۲۱].

نوع لیگنین	دمای تفکات (°C)	حداکثر بازده زیست نفت (wt%)	دمای بهینه (°C)
لیگنین آلسل ^۱	۴۰۰-۸۰۰	۱۷/۲ (ترکیبات فنولی کل)	۶۰۰
لیگنین (محصول جانبی تخمیر)	۴۵۰-۶۰۰	۳۱ (روغن آلی)	۵۵۰
لیگنین قلیایی	۴۰۰-۸۰۰	۳۹/۵	۶۵۰
لیگنین حلال آلی	۳۰۰-۷۰۰	حدود ۲۲ (ترکیبات فنولی)	۶۰۰

^۱ در فرایند Allcell از ترکیب آب و الکل آلفاتیک برای استخراج لیگنین استفاده می شود.

جدول ۳- تجزیه تقریبی، عنصری و ارزش گرمایی زیاد [۲۳].

ارزش گرمایی زیاد ^۱ (MJ.kg ⁻¹)	تجزیه عنصری (%wt)				تجزیه تقریبی (%wt)				اندازه ذرات (mm)
	اکسیژن	نیترژن	هیدروژن	کربن	خاکستر	کربن ثابت	مواد فرار	رطوبت	
۱۶/۶۷	۴۳/۳۵	۰/۱۸	۵/۲۶	۴۶/۱۸	۵/۰۳	۱۸/۹۷	۶۷/۵۵	۸/۴۵	۲۶/۵
۱۷/۶۴	۴۴/۷۰	۰/۱	۶/۰۷	۴۸/۴۲	۰/۶۲	۱۷/۱۶	۷۳/۶۲	۸/۶۰	۸۹
۱۷/۹۷	۴۴/۷۰	۰/۱۷	۶	۴۸/۳۹	۰/۷۳	۱۷/۵۰	۷۳/۴۴	۸/۳۳	۱۵۲/۵
۱۷/۶۲	۴۴/۶۰	۰/۲۳	۶/۱۲	۴۸/۵۱	۰/۵۵	۱۷/۵۶	۷۳/۵۳	۸/۳۶	۲۴۰
۱۷/۴۰	۴۴/۶۰	۰/۱۹	۶/۴۰	۴۸/۰۱	۰/۸۲	۱۵/۸۲	۷۴/۷۸	۸/۵۸	۳۶۲/۵
۱۷/۵۰	۴۵/۲۳	۰/۲۰	۵/۹۸	۴۷/۹۵	۰/۶۴	۱۵/۷	۷۵/۰۲	۸/۶۴	۵۱۲/۵
۱۷/۸۳	۴۵	۰/۱۴	۶	۴۸/۳۹	۰/۴۰	۱۶/۶۷	۷۴/۷۳	۸/۲۰	۷۲۵
۱۷/۱۷	۴۴/۷۷	۰/۱۸	۶/۱۵	۴۸/۳۷	۰/۵۳	۱۶/۲۶	۷۵/۱۲	۸/۰۹	۹۲۵

^۱ higher heating value (HHV)

مواد فرار افزایش می یابد (جدول ۳). این اختلاف مقادارها به طور مستقیم بر ویژگی های زیست نفت نهایی اثرگذار است. بنابراین، استفاده از زیست توده با ابعاد مناسب ذرات، تعیین کننده مقدار مصرف سوخت راکتور و کیفیت زیست نفت است [۲۳].

در مطالعه Wang و همکاران (۲۰۲۰) درباره اثرهای شرایط حبه سازی بر ساختار زغال کاه برنج حبه شده در تفکافت مشخص شد، بازده زغال زیست توده حبه شده بیش از نوع خرد شده و نشده است (شکل ۷-الف). همچنین، بازده زغال حبه های ساخته شده از ذراتی با ابعاد کمتر از ۸۸ μm بیش از سایر ابعاد ذرات بود (شکل ۷-ب) [۲۴].

نوع راکتور

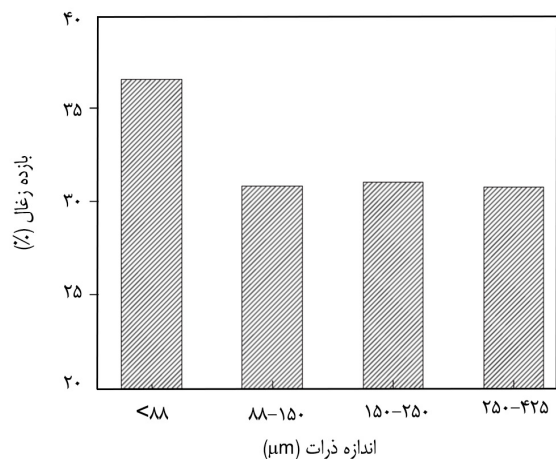
راکتورهای بستر ثابت و بستر سیال بیشتر در سامانه تفکافت استفاده می شوند که در آن گرما از سطح خارجی به داخل منتقل می شود. راکتور بستر ثابت، ساده ترین نوع راکتور است که از یک واحد تغذیه، یک واحد جریان گاز، یک بستر پایا (بستر واکنش) و یک خروجی محصولات تشکیل شده است. این راکتور در واکنش های بین فاز گاز (واکنش دهنده های گازی) و فاز جامد (بستر کاتالیزگر) استفاده می شود. در مقایسه با راکتور بستر ثابت، راکتور بستر سیال گرمای بیشتری را برای تفکافت فراهم می کند. در راکتور بستر سیال اختلاط بسترهای مایع یا گازی با ذرات جامد امکان پذیر است و مخلوط به عنوان یک سیال رفتار می کند. سیال شدن مخلوط، برهم کنش بین گاز و ذرات را به حداکثر می رساند. در نتیجه، انتقال گرمای همرفتی کارآمد، دمای همگن و سرعت واکنش

احتمالاً مقدار کربن فعال و ترکیبات اکسیژن دار بیشتری از مغز باگاس در مقایسه با باگاس تولید می شود [۲۲].

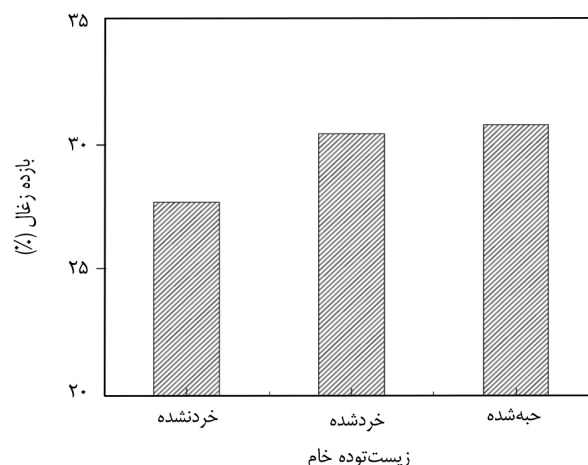
ابعاد ذرات مواد

ترکیب، اندازه، شکل و ساختار فیزیکی زیست توده با اثرگذاری بر مقدار گرمایش، اثر خاصی بر محصول تفکافت می گذارد. ذرات زیست توده ریزتر، مقاومت کمتری در برابر فرار گازهای تراکم پذیر دارند که به بازده مایع بیشتر منجر می شود. از طرف دیگر ذرات بزرگ تر، کراکینگ ثانویه را به دلیل مقاومت بیشتر آسان می کنند و باعث فرار فراورده اولیه تجزیه در اثر گرما می شوند. بدین دلیل در روش های قدیمی تولید زغال، از پشته های قطعات بزرگ چوب در محفظه بسته استفاده می شد [۲۳، ۲۴]. اندازه ذرات بر سرعت انتقال گرما و جرم در مواد فرار اصلی ذرات زیست توده جامد اثر می گذارد و واکنش های ثانویه موجب تشکیل قیرها و ترکیبات گازی با وزن مولکولی کم می شوند. سرعت گرمادهی و اندازه ذرات خوراک فرایند، پارامترهای کلیدی هستند که بر سینتیک تفکافت و انرژی کلی مورد نیاز فرایند اثر مستقیم می گذارد [۲۳]. ترکیب زیست توده تحت تأثیر اندازه ذرات است. مطالعات بسیاری نشان داده اند، با افزایش اندازه ذرات زیست توده، مقدار خاکستر کاهش یافته، در حالی که ماده فرار و کربن تا حد مشخصی افزایش می یابد [۲۷-۲۵].

Vinu و Suriapparao (۲۰۱۸) در مطالعه خود درباره اثر اندازه ذرات زیست توده بر سینتیک تفکافت آهسته و توزیع محصول تفکافت سریع دریافتند، با ازدیاد اندازه ذرات، مقدار کربن، اکسیژن و



(ب)



(الف)

شکل ۷- بازده زغال زیست توده خام و حبه شده در تفکافت: (الف) اثر شکل و (ب) اثر اندازه ذرات [۲۴].

شیمیایی به عوامل مختلفی از قبیل شرایط واکنش و منبع لیگنین بستگی دارد، اما عملکرد انتقال گرمای زیاد راکتورهای بستر سیال موجب توزیع یکنواخت دما در طول تفکافت و متوکسیل زدایی (demethoxylation) لیگنین می شود [۲۱]. در جدول ۴، خلاصه‌ای

عالی را در پی دارد [۲۸، ۲۹]. به نظر می‌رسد، زیست نفت بیشتری از لیگنین در راکتورهای بستر سیال تولید می‌شود. افزون بر این، تفکافت لیگنین با راکتور بستر سیال در مقایسه با راکتور بستر ثابت مقدار کمتری گایاکول تولید می‌کند. اگر چه گزینش پذیری

جدول ۴- بازده زیست نفت حاصل از لیگنین و ویژگی‌های شیمیایی آن در راکتورها و شرایط واکنش مختلف [۲۱].

نوع راکتور	مواد اولیه	دمای تفکافت (°C)	بازده زیست نفت (%wt)	گزینش پذیری شیمیایی زیست نفت
بستر ثابت	لیگنین کرافت	۴۷۰	۲۹/۹۵	۷۹/۸٪ لیگنین گایاکول و ۵/۸٪ سایر فنول‌ها در ترکیبات آلی
بستر ثابت	لیگنین کرافت	۶۵۰	۱۲/۶ (قیر)	—
بستر سیال	لیگنین حبه شده با ۵۶/۳٪ وزنی لیگنین کلاسون	۵۰۰	۴۵	—
بستر سیال	لیگنین کرافت	۵۵۰	۳۲/۳-۴۳	—
بستر سیال	لیگنین آلسل	۵۰۰	۳۸/۹	۲۲/۱٪ گایاکول، ۳۸/۲٪ سیرینگول، ۴/۴٪ آلکیل فنول‌ها، ۷/۴٪ کاتکول‌ها و ۲۷/۹٪ سایر ترکیبات اکسیژن‌دار در ترکیبات شناسایی شده
بستر سیال	لیگنین گرانتیت	۵۰۰	۴۷/۶	۳۶/۱٪ گایاکول، ۱۹/۳٪ سیرینگول، ۱۳/۳٪ آلکیل فنول‌ها، ۱۴/۵٪ کاتکول‌ها و ۱۶/۹٪ سایر ترکیبات اکسیژن‌دار در ترکیبات شناسایی شده
بستر سیال	لیگنین حلال آلی	۵۰۰	۵۴/۷	۳۲/۸٪ گایاکول، ۱۸٪ سیرینگول، ۹/۸٪ آلکیل فنول‌ها، ۹/۸٪ کاتکول‌ها و ۲۹/۵٪ سایر ترکیبات اکسیژن‌دار در ترکیبات شناسایی شده
بستر سیال	لیگنین لیگنوبوست (نوعی لیگنین کرافت)	۵۵۰	۲۲	۱۳/۳٪ هیدروکربن آلکیل، ۷/۸٪ گروه‌های متوکسیل-هیدروکسی و ۷۴/۷٪ ترکیبات آروماتیک



شکل ۸- زیست نفت مایع به حالت غلیظ، سیاه و قیری شکل [۱۶].

یک محیط اکسند انجام می گیرد و باعث گرما می شود [۱۶]. بازده گازهای مختلف حاصل از تجزیه سلولوز، همی سلولوزها و لیگنین در جدول ۵ ارائه شده است. طبق این جدول می توان مشاهده کرد، لیگنین دارای بیشترین بازده H_2 و CH_4 است. این مسئله به دلایلی همچون وجود حلقه های آروماتیک و گروه های عاملی متوکسیل در نمونه لیگنین نسبت داده می شود. زیرا، H_2 حاصل از تولید گازهای آلی به طور عمده از کراکینگ و تغییر شکل پیوند دوگانه کربن-کربن ناشی می شود، در حالی که CH_4 به طور عمده از کراکینگ گروه های متوکسیل ایجاد می شود. بازده بیشتر گاز CO در سلولوز به دلیل مقدار کربونیل بیشتر است. همی سلولوزها به دلیل مقدار کربوکسیل بیشتر دارای بیشترین بازده CO_2 هستند [۱۹].

جدول ۵- بازده فراورده های گازی از سه جزء تولیدکننده گاز [۱۹].

بازده محصول گاز ($mmol/g_{biomass}$)						
نوع پلیمر طبیعی	H_2	CO	CH_4	CO_2	C_2H_4	C_2H_6
سلولوز	۵/۴۸	۹/۹۱	۱/۸۴	۶/۵۸	۰/۰۸	۰/۱۷
همی سلولوزها	۸/۷۵	۵/۳۷	۱/۵۷	۹/۷۲	۰/۰۵	۰/۳۷
لیگنین	۲۰/۸۴	۸/۴۶	۳/۹۸	۷/۸۱	۰/۰۳	۰/۴۲

از تأثیر چند راکتور تفکافت بر بازده زیست نفت و ویژگی های شیمیایی آن در شرایط مختلف واکنش بدون کاتالیزگر ارائه شده است.

محصولات اصلی تفکافت سلولوز، همی سلولوزها و لیگنین

محصولات گازشدن

گازشدن فرایندی شیمیایی است که مواد کربنی مانند زیست توده را به سوخت های گازی مناسب یا مواد اولیه شیمیایی تبدیل می کند. تفکافت، اکسایش جزئی و هیدروژن سازی فرایندهای مرتبط هستند. همچنین احتراق، مواد کربنی را به محصولات گازی تبدیل می کند، اما تفاوت های مهمی وجود دارد. به عنوان مثال، گاز حاصل از احتراق دارای ارزش گرمایی مفیدی نیست، اما گاز حاصل از گازشدن دارای ارزش گرمایی است. گازشدن انرژی را در پیوندهای شیمیایی محبوس می کند، در حالی که احتراق آن را آزاد می کند. گازشدن در محیط های بدون اکسیژن انجام می شود. احتراق در

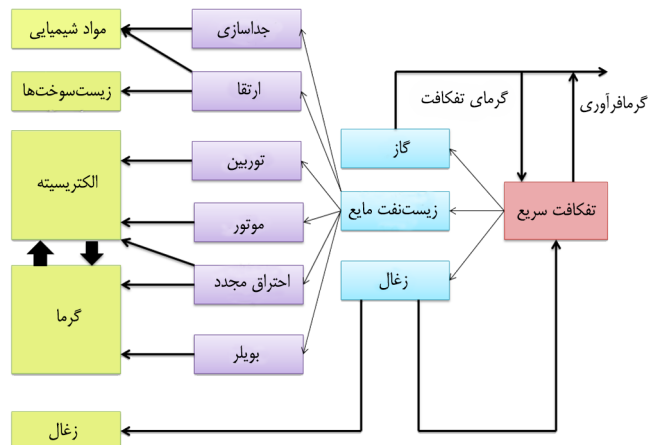
جدول ۶- ترکیبات زیست نفت [۱۶].

مقدار (%wt)	ترکیبات	گروه اصلی
۲۰-۳۰	-	آب
۱۵-۳۰	لیگنین تفکافتی نامحلول	لیگنین تجزیه شده
۱۰-۲۰	فرمالدهید، استالدهید، هیدروکسی استالدهید، گلیوکسال، متیل گلیوکسال	آلدهیدها
۱۰-۱۵	فرمیک، استیک، پروپیونیک، بوتیریک، پنتانوئیک، هگزانوئیک، گلیکولیک	کربوکسیلیک اسیدها
۵-۱۰	سلویوزان، آلفادی لووگلوکوزان، اولیگوساکاریدها، ۶-انیدروروگلوکوفورانوز	کربوهیدرات ها
۲-۵	فنول، کرسول، گایاکول ها، سرینگول ها	فنول ها
۱-۴	-	فورفورال ها
۲-۵	متانول، اتانول	الکل ها
۱-۵	استول (۱-هیدروکسی-۲-پروپانول)، سیکلوپنتانول	کتون ها

به کاررفته متفاوت است. در دمای 400°C تا 500°C زغال بیشتری تولید می‌شود. حال آنکه در دماهای بیش از 700°C محصول عمل بیشتر به سمت تولید ترکیبات مایع و گازی حرکت می‌کند [۳۰]. زیست زغال به دست آمده از تفکات مواد لیگنوسلولوزی کاربردهای فراوانی دارد. این ماده قابلیت افزایش حاصلخیزی خاک و عملکرد کشاورزی است، به گونه‌ای که خاک‌های مناطقی که حاوی زیست زغال هستند، جزء حاصلخیزترین خاک‌ها به حساب می‌آیند [۳۱]. همچنین زیست زغال به عنوان عامل محافظتی در برابر برخی از بیماری‌های خاکی و گیاهی مطرح است [۳۲، ۳۳]. گزارش‌های زیادی درباره کاربرد زیست زغال حاصل از تفکات مواد لیگنوسلولوزی برای جذب فلزات سنگین (کروم، کادمیم، جیوه، سرب، مس، آلومینیم، کبالت، نیکل، روی، منیزیم و آهن) و فنول موجود است [۳۴-۳۶].

نتیجه‌گیری

از سوخت‌های حاصل از زیست توده جامد می‌توان به طور مستقیم برای تولید انرژی استفاده کرد. اما، مزیت و علاقه درخور توجهی برای تبدیل آن‌ها به اشکال انرژی باارزش و انعطاف پذیرتر به عنوان مایعات یا گازها وجود دارد. هدف تفکات سریع زیست توده تولید مایعات به عنوان روش انعطاف پذیری برای فراوری زیست توده از پسماندهای کشاورزی است. این مسیر برای تولید مایع بسیار جالب است، زیرا مایعات با بازده زیاد تولید می‌شوند و به راحتی قابل حمل و نقل هستند. این مواد می‌توانند برای تولید انرژی، مواد شیمیایی یا به عنوان حامل انرژی استفاده شوند. در ۳۰ سال گذشته تفکات سریع مورد توجه زیادی قرار گرفته است، زیرا این فرایند به طور مستقیم بازده زیاد مایعات تا ۷۵٪ وزنی را کسب می‌کند. مایعات را می‌توان به طور مستقیم در انواع مختلفی از کاربردها استفاده کرد. درک بهتر از واکنش‌های تفکات سلولوز، همی سلولوزها و لیگنین برای توسعه فناوری‌های تبدیل شیمیایی - گرمایی برای استفاده موثر از آن‌ها به منظور تولید مواد شیمیایی با ارزش افزوده زیاد، مواد شیمیایی و سوخت‌های زیستی بسیار حائز اهمیت است. با این حال، هنوز کارهای زیادی باقی مانده است که باید در مورد رفتارهای گازشدن و تفکات این مواد انجام شود.



شکل ۹- کاربردهای محصولات تفکات سریع [۴].

زیست نفت

زیست نفت بخش مایع حاصل از تفکات زیست توده است (شکل ۸). به عنوان مثال، یک تفکات سریع به طور معمول ۷۵٪ زیست نفت، ۱۲٪ کربن فعال (زیست زغال) و ۱۳٪ گاز تولید می‌کند. زیست نفت مایع آلی غلیظ و تیره‌ای (تقریباً سیاه) است که حاوی مقدار زیادی ترکیبات شیمیایی آب (۲۵٪) است. رطوبت اصلی تا حدودی در زیست توده و بخشی از آن در محصول واکنش است (جدول ۶). ترکیب زیست نفت به نوع زیست توده استفاده شده و روش فراوری بستگی دارد [۱۶]. مبنای تفکات جداسازی ترکیبات اصلی زیست توده (سلولوز، همی سلولوز و لیگنین) برای تولید محصول مایع است. این محصول مایع شامل طیف گسترده‌ای از مواد با ارزش افزوده زیاد است که جداسازی و خالص سازی آن بسیار ارزشمند است [۱۶]. به طور کلی تفکات زیست توده به دلیل دارا بودن اکسیژن و اسیدینگی زیاد و ارزش گرمایی کم زیست توده، زیست نفتی با کیفیت کم تولید می‌کند. تفکات با کاتالیزگرهای مختلف $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$ ، HZSM-5 ، MCM-41 ، TiO_2 ، ZrO_2 به عنوان مؤثرترین فرایند برای اکسیژن زدایی زیست نفت به منظور تولید زیست سوخت‌هایی با کیفیت خوب و مواد شیمیایی، اثبات شده است [۸، ۲۰]. زیست نفت حاصل از تفکات می‌تواند جایگزین بسیار خوبی برای سوخت‌های استفاده شده در بویلرها، کوره‌ها، موتورها و توربین‌های تولید الکتریسته باشد (شکل ۹) [۴].

کربن فعال (زیست زغال)

بازده نسبی محصولات به دست آمده از تفکات بسته به دمای

مراجع

1. International Energy Outlook. Report Number: DOE/EIA-0484, 2016.
2. Bajpai P., *Biorefinery in the Pulp and Paper Technology*, Academic, Amsterdam, Netherland, 1-10, 2013.
3. Patwardhan P.R., Brown R.C., and Shanks B.H., Understanding the Fast Pyrolysis of Lignin, *ChemSusChem*, **4**, 1629-1636, 2011.
4. Rosendahl L., *Biomass Combustion Science, Technology and Engineering*, Woodhead, Cambridge, United Kingdom, 110-137, 2013.
5. Ohara H., Biorefinery, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **62**, 474-477, 2003.
6. Kamm B. and Kamm M., Biorefinery-Systems, *Chem. Biochem. Eng. Q.*, **18**, 1-7, 2004.
7. Amidon T.E. and Liu S., Water-Based Woody Biorefinery, *Biotechnol. Adv.*, **27**, 542-550, 2009.
8. Zhan S., Chenguang W., Kang B., Xinghua Z., Chiling Y., Renjie D., and Changle P., Py-GC/MS Study of Lignin Pyrolysis and Effect of Catalysts on Product Distribution, *Int. J. Agric. Biol. Eng.*, **10**, 214-225, 2017.
9. Klemm D., Kramer F., Moritz S., Lindström T., Ankerfors M., Gray D., and Dorris A., Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials, *Angew. Chem. Int. Edit. Chem.*, **50**, 5438-5466, 2011.
10. Ko J.K. and Lee S.M., Advances in Cellulosic Conversion to Fuels: Engineering Yeasts for Cellulosic Bioethanol and Biodiesel Production, *Curr. Opin. Biotechnol.*, **50**, 72-80, 2018.
11. Liu H., Sun J., Chang J.S., and Shukla P., Engineering Microbes for Direct Fermentation of Cellulose to Bioethanol, *Crit. Rev. Biotechnol.*, **38**, 1089-1105, 2018.
12. Sjöström E., *Wood Chemistry: Fundamentals and Applications*, San Diego, Academic, 54-84, 1993.
13. Gatenholm P. and Tenkanen M., *Hemicelluloses: Science and Technology*, American Chemical Society, Washington, 2003. doi: 10.1021/bk-2004-0864.fw001
14. Bierman C.J., *Handbook of Pulping and Papermaking*, San Diego, Academic, 1996. doi: 10.1016/B978-0-12-097362-0.X5000-6
15. Prothmann J., Spégel P., Sandahl M., and Turner C., Identification of Lignin Oligomers in Kraft Lignin Using Ultra-High-Performance Liquid Chromatography/High-Resolution Multiple-Stage Tandem Mass Spectrometry (UHPLC/HRMSn), *Anal. Bioanal. Chem.*, **410**, 7803-7814, 2018.
16. Basu P., *Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory*, Academic, Boston, USA, 12-100, 2010.
17. Wu L., Jiang X., Lv G., Li X., and Yan J., Interactive Effect of the Sorted Components of Solid Recovered Fuel Manufactured from Municipal Solid Waste by Thermogravimetric and Kinetic Analysis, *Waste Manage.*, **102**, 270-280, 2020.
18. Ufodike C.O., Eze V.O., Ahmed M.F., Oluwalowo A., Park J.G., Liang Z., and Wang H., Investigation of Molecular and Supramolecular Assemblies of Cellulose and Lignin of Lignocellulosic Materials by Spectroscopy and Thermal Analysis, *Int. J. Biol. Macromol.*, **146**, 916-921, 2020.
19. Yang H., Yan R., Chen H., Lee D.H., and Zheng C., Characteristics of Hemicellulose, Cellulose and Lignin Pyrolysis, *Fuel*, **86**, 1781-1788, 2007.
20. Ghorbannezhad P., Dehghani Firouzabadi M., and Ghasemian A., Catalytic Fast Pyrolysis of Sugarcane Bagasse Pith with HZSM-5 Catalyst Using Tandem Micro-Reactor-GC-MS, *Energy Sour. Part A*, **40**, 15-21, 2018.
21. Fan L., Zhang Y., Liu S., Zhou N., Chen P., Cheng Y., and Wang Y., Bio-oil from Fast Pyrolysis of Lignin: Effects of Process and Upgrading Parameters, *Bioresour. Technol.*, **241**, 1118-1126, 2017.
22. Ghorbannezhad P., Dehghani Firouzabadi M., Ghasemian A., De Wild P., and Heeres H.J., Biorefinery of Bagasse and Its Pith by Fast Pyrolysis in Fluidized Bed Reactor, *J. Wood For. Sci. Technol (Persian)*, **24**, 27-40, 2017.
23. Suriapparao D.V. and Vinu R., Effects of Biomass Particle Size on Slow Pyrolysis Kinetics and Fast Pyrolysis Product Distribution, *Waste Biomass Valoriz.*, **9**, 465-477, 2018.
24. Wang T., Meng D., Zhu J., and Chen X., Effects of Pelletizing Conditions on the Structure of Rice Straw-Pellet Pyrolysis Char, *Fuel*, **264**, 116909, 2020. doi:10.1016/j.fuel.2019.116909
25. Bridgeman T.G., Darvell L.I., Jones J.M., Williams P.T., Fahmi R., Bridgwater A.V. et al., Influence of Particle Size on

- the Analytical and Chemical Properties of Two Energy Crops, *Fuel*, **86**, 60-72, 2007.
26. Mani T., Murugan P., Abedi J., and Mahinpey N., Pyrolysis of Wheat Straw in a Thermogravimetric Analyzer: Effect of Particle Size and Heating Rate on Devolatilization and Estimation of Global Kinetics, *Chem. Eng. Res. Design*, **88**, 952-958, 2010.
 27. Aqsha A., Mahinpey N., Mani T., Salak F., and Murugan P., Study of Sawdust Pyrolysis and Its Devolatilisation Kinetics, *Can. J. Chem. Eng.*, **89**, 1451-1457, 2011.
 28. Ferdous D., Dalai A.K., Bej S.K., Thring R.W., and Bakhshi N.N., Production of H₂ and Medium Btu Gas Via Pyrolysis of Lignins in a Fixed-Bed Reactor, *Fuel Proc. Technol.*, **70**, 9-26, 2001.
 29. Jackson M.A., Compton D.L., and Boateng A.A., Screening Heterogeneous Catalysts for the Pyrolysis of Lignin, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **85**, 226-230, 2009.
 30. Winsley P., Biochar and Bioenergy Production for Climate Change Mitigation, *N. Z. Sci. Rev.*, **64**, 5-10, 2007.
 31. Meller Harel Y., Elad Y., Rav David D., Borenstein M., Schulcani R., Lew B., and Graber E.R., Biochar Mediates Systemic Response of Strawberry to Foliar Fungal Pathogens, *Plant Soil*, **357**, 245-257, 2012.
 32. Elad Y., Cytryn E., Harel Y.M., Lew B., and Graber E.R., The Biochar Effect: Plant Resistance to Biotic stresses, *Phytopathol. Mediterr.*, **50**, 335-349, 2011.
 33. Frenkel O., Jaiswal A.K., Elad Y., Lew B., Kammann C., and Graber E.R., The Effect of Biochar on Plant Diseases: What Should We Learn While Designing Biochar Substrates?, *J. Environ. Eng. Landsc. Manag.*, **25**, 105-113, 2017.
 34. Han Y., Boateng A.A., Qi P.X., Lima I.M., and Chang J., Heavy Metal and Phenol Adsorptive Properties of Biochars from Pyrolyzed Switchgrass and Woody Biomass in Correlation with Surface Properties, *J. Environ. Manage.*, **118**, 196-204, 2013.
 35. Xu P., Sun C.X., Ye X.Z., Xiao W.D., Zhang Q., and Wang Q., The Effect of Biochar and Crop Straws on Heavy Metal Bioavailability and Plant Accumulation in a Cd and Pb Polluted Soil, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **132**, 94-100, 2016.
 36. Komkiene J. and Baltreinaite E., Biochar as Adsorbent for Removal of Heavy Metal Ions [Cadmium (II), Copper (II), Lead (II), Zinc (II)] from Aqueous Phase, *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, **13**, 471-482, 2016.