



Production of mid-distillation fuels from syngas using cobalt nanocatalyst supported on *Gracilaria gracilis* macroalgae biochar

Mokhtar Akhound Babatabar¹, Ali Kharazi², Melika Eshaghi², Mahshid Vaghar Mousavi³, Hamid Abbasi⁴, Ahmad Tavasoli^{5*}

¹ PhD in Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tehran, Tehran

² Master of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tehran, Tehran

³ Master of Chemical Engineering, Faculty of Chemical Engineering, University of Tehran, Tehran

⁴ Master of Applied Mathematics, Faculty of Mathematics, University of Hakim Sabzevari, Sabzevar

⁵ Professor of Chemical Engineering, Faculty of Chemistry, University of Tehran, Tehran

Received: 16 Feb 2022 Accepted: 18 May 2022

Abstract

This study investigates the application of biochar from the macroalgae pyrolysis of *Gracilaria gracilis* as catalyst support for the production of mid-distillation fuels. Macroalgae were pyrolyzed at 550 °C, and the resulting products were evaluated. The major product of the pyrolysis was biochar (40.1%). The gaseous product mostly contained carbon dioxide (51.9%) and hydrogen (26.3%), and the liquid product mainly contained oxygenate and nitrogenate compounds. The obtained biochar was activated and impregnated with 15% cobalt and then used as a catalyst in the Fisher-Tropsch process under conditions of syngas flow of 45 ml/min ($H_2/CO = 2$), 18 bar pressure and temperature of 220 °C. The results showed that carbon monoxide conversion was 64.2%, and the highest product selectivity was for heavy hydrocarbons (74%), while the selectivity of carbon dioxide as a by-product was 2.3%. Catalyst characterization was performed by BET, XRD, TPR, TGA and TEM methods.

Keyword: Pyrolysis, *Gracilaria Gracilis* Macroalgae, Biochar, Cobalt Catalyst, Fischer-Tropsch.

* tavasoli.a@ut.ac.ir

Please Cite This Article Using:

Akhound Babatabar, M., Kharazi, A., Eshaghi, M., Vaghar Mousavi, M., M., Abbasi, H., Tavasoli, A., "Production of mid-distillation fuels from syngas using cobalt nanocatalyst supported on *Gracilaria gracilis* macroalgae biochar", Journal of Farayandno – Vol. 17 – No. 77, pp. 38-53, In Persian, (2022).

تولید سوخت‌های میان تقطیر از گاز سنتز با بکارگیری نانوکاتالیست کبالت بر پایه زغال زیستی ماکروجلبک گراسیلاریا گراسیلیس

مختار آخوندبابتبارکاری^۱، علی خرازی^۲، ملیکا اسحاقی^۲، مهشید وقار موسوی^۳، حمید عباسی^۴، احمد توسلی^{۵*}

^۱ دکتری شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه تهران، تهران

^۲ کارشناسی ارشد شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه تهران، تهران

^۳ کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تهران، تهران

^۴ کارشناسی ارشد ریاضی کاربردی، دانشکده ریاضی، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار

^۵ استاد مهندسی شیمی، دانشکده شیمی، دانشگاه تهران، تهران

دریافت: ۱۴۰۰/۱۱/۲۷ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۲/۲۸

چکیده

این مطالعه به بررسی کاربرد زغال زیستی حاصل از پیرولیز ماکروجلبک گراسیلاریا گراسیلیس به عنوان پایه کاتالیست برای تولید سوخت‌های میان تقطیر می‌پردازد. برای این منظور، ماکروجلبک پس از آماده‌سازی، در دمای 550°C پیرولیز و محصولات حاصل مورد ارزیابی قرار گرفت. محصول عمده پیرولیز، زغال زیستی بود ($40/1\%$). محصول گازی بیشتر حاوی کربن دی‌اکسید ($51/9\%$) و هیدروژن ($26/3\%$) و محصول مایع عمدتاً حاوی ترکیبات اکسیژنه و نیتروژنه بود. زغال زیستی حاصل پس از فعال‌سازی با 15% فلز کبالت به روش تلقیح بارگذاری شد و بعنوان کاتالیست فرآیند فیشر-تروپش در شرایط فلوی گاز سنتز 45 ml/min ($\text{H}_2/\text{CO}=2$)، فشار 18 bar و دمای 220°C بکار گرفته شد. نتایج نشان داد که درصد تبدیل کربن مونوکسید $64/2\%$ و بیشترین انتخاب‌پذیری محصول مربوط به هیدروکربن‌های سنگین (74%) بود، درحالی‌که انتخاب‌پذیری محصول جانبی کربن دی‌اکسید برابر با $2/3\%$ بوده است. ویژگی شناسی کاتالیست با روش‌های BET، XRD، TGA، TPR و TEM انجام شد.

کلمات کلیدی: پیرولیز، ماکروجلبک گراسیلاریا گراسیلیس، زغال زیستی، کاتالیست کبالت، فیشر-تروپش.

* tavasoli.a@ut.ac.ir

۱- مقدمه

سنتز فیشر-تروپش^۱ با تبدیل گاز سنتز به هیدروکربن (معادله (۱))، یک جایگزین سبز برای تولید سوخت فراهم می‌کند. این روش، هیدروکربن‌هایی از متان تا زنجیره‌های کربنی طولانی مانند بنزین و گازوئیل تولید می‌کند [۱].



آهن و کبالت معمولاً به عنوان مواد فعال کاتالیست برای سنتز فیشر-تروپش استفاده می‌شوند. با این حال، کاتالیست‌های مبتنی بر کبالت (Co/SiO₂, Co/ Activated Carbon, Co/ Alumina و غیره) به دلیل فعالیت بالا، پایداری و اکشن زیاد، هزینه پایین، گزینش پذیری بالاتر C⁵⁺ و تمایل کمتر برای واکنش شیفیت گاز-آب، توجه بیشتری را به خود جلب کرده است [۲].

علاوه بر فلزات فعال، پایه کاتالیست‌ها نیز نقش مهمی در کارایی کاتالیست ناهمگن ایفا می‌کنند. پایه کاتالیست‌ها برای حفظ فاز فعال کاتالیستی در حالت بسیار پراکنده، به حداکثر رساندن نسبت حجم / سطح و در نتیجه کاهش هزینه‌های کلی و افزایش فعالیت کاتالیست استفاده می‌شوند [۳]. ساختار و خواص سطحی مواد پایه به طور قابل توجهی بر فعالیت و گزینش پذیری از طریق رفتارهایی مانند فعل و انفعالات پایه-فلز و رفتارهای انتقال جرم و اکشن دهنده‌ها و محصولات تأثیر می‌گذارد. بر این اساس، پایه‌هایی با تخلخل و مساحت سطح بالا مانند سیلیس، اکسیدهای فلزی، پایه‌های کربنی، غربال‌های مولکولی و غیره برای به دست آوردن نانو ذرات کبالت بسیار پراکنده، به منظور افزایش فعالیت، گزینش پذیری و پایداری کاتالیست ترجیح داده می‌شوند [۴]. سطوح بالاتر پایه باعث ایجاد کبالت بیشتر در سطح آن و در نتیجه کبالت بیشتری در واکنش می‌شود. پایه‌های اکسیدی رایج مورد استفاده برای فرآیند فیشر-تروپش شامل SiO₂ و Al₂O₃, TiO₂, MgO است که دارای سطح مناسبی هستند. اشکال اصلی این پایه‌ها برهمکنش بین پایه و فلز است که منجر به تشکیل ترکیبات مخلوط غیر قابل احیا می‌شود. برهمکنش ضعیف پایه‌های کربنی با پیش سازهای فلزی می‌تواند بر این نقص‌ها غلبه کند. از این رو استفاده از مواد کربنی به عنوان پایه یک استراتژی مفید برای افزایش کاهش پذیری کبالت در کاتالیزورهای فیشر-تروپش است. شبکه تخلخل این مواد به خوبی توسعه یافته است و سطح بالای آنها باعث پراکندگی بالای فلز و در نتیجه تشکیل ذرات فلزی کوچک می‌شود که عملکرد کاتالیزوری را بهبود می‌بخشد. پایه‌های کربنی علاوه بر ویژگی‌های مساحت سطح بالا و حجم منافذ زیاد، بازدارندگی بهتر در برابر اسید و قلیا و امکان بازیابی آسان کاتالیست‌های غیرفعال شده برای دستیابی به عنصر کبالت را دارا می‌باشند [۵].

در میان پایه‌های کربنی، کربن فعال (AC) که یک ماده کربنی آمورف و عمدتاً حاوی منافذ میکرو است، با ویژگی حجم منافذ بالا و مساحت سطح بالا به طور گسترده به عنوان یک پایه کاتالیست ناهمگن در سی سال گذشته استفاده شده است. با این حال، ساختار ریز متخلخل فراوان آن، اندازه ذرات کبالت را کاهش می‌دهد و انتقال جرم و اکشن دهنده‌ها و محصولات در واکنش را محدود کرده و گزینش پذیری به متان و هیدروکربن‌های سبک را افزایش می‌دهد که بعنوان یک چالش در سنتز فیشر-تروپش مطرح شده است [۶].

در سال‌های گذشته استفاده از زیست توده بعنوان منبع ارزان قیمت برای تهیه کربن فعال و استفاده بعنوان پایه کاتالیست فرآیندهای مختلف توجه زیادی را به خود جلب کرده است. این ترکیبات طی فرآیندهای مختلف

¹ Fischer-Tropsch synthesis

ترموشیمیایی از جمله پیرولیز، مایع‌سازی و گازی‌سازی از زیست توده حاصل می‌شوند و پس از فعال‌سازی با روش‌های خاص، بعلت داشتن مساحت سطح بالا و ساختار مزوپور قابل توجه می‌توانند بعنوان پایه کاتالیست استفاده شوند [۷]. در میان این روش‌ها، پیرولیز به عنوان یکی از تکامل‌یافته‌ترین و کارآمدترین روش‌های تبدیل حرارتی در محیطی بدون اکسیژن برای تبدیل ترکیبات آلی مانند زیست توده به ترکیبات جامد غنی از کربن (زیست توده) شناخته می‌شود. در کنار این محصول، محصولات پراورشی دیگر شامل گازهای غیر قابل تراکم (گاز زیستی) و ترکیبات قابل تراکم (روغن زیستی) نیز حاصل می‌شود که بسته به خواص فیزیکی و شیمیایی خود می‌توانند کاربردهای خاصی داشته باشند [۸].

یان و همکاران [۹] از زیست توده حاصل از پیرولیز سریع چوب درخت کاج بعنوان پایه برای سنتز نانو ذرات آهن محصور شده با کربن و استفاده از آن در سنتز فیشر-تروپش برای تبدیل گاز سنتز بدست آمده از زیست توده به محصولات مایع بهره گرفتند. این نانو ذرات فعالیت و پایداری قابل توجهی را برای تبدیل کاتالیستی گاز زیستی سنتز به سوخت مایع نشان دادند و انتخاب‌پذیری هیدروکربن مایع را به حدود ۷۰٪ رساندند.

مطالعات کمی در مورد استفاده از زیست توده جلبک‌های دریایی به عنوان پایه کاتالیست‌های سنتز فیشر-تروپش انجام شده است. این جلبک‌ها باعث تغییر اکوسیستم و اثرات نامطلوب بر حیات جانداران دریایی می‌شود. از اینرو در این مطالعه از ماکرو جلبک قرمز گراسیلاریا گراسیلیس^۲ که بطور طبیعی در سواحل دریای خزر رشد کرده و به نوعی تهدیدی برای آبزیان منطقه محسوب می‌شوند، بعنوان خوراک فرآیند پیرولیز جهت تولید محصولات زیستی و بویژه زیست توده استفاده گردید. زغال زیستی تهیه شده پس از فعال‌سازی با اسید و تلقیح ۱۵٪ فلز کبالت بعنوان کاتالیست موثر در تولید سوخت هیدروکربنی مایع از گاز سنتز طی فرآیند فیشر-تروپش استفاده گردید. ویژگی شناسی ماکرو جلبک تهیه شده، ترکیب درصد محصولات فرآیند پیرولیز، مشخصات کاتالیست سنتز شده و نیز فعالیت و گزینش-پذیری این کاتالیست در شرایط عملیاتی فرآیند پیرولیز بطور کامل بررسی شد.

۲- فعالیت‌های آزمایشگاهی

۲-۱- آماده سازی خوراک فرآیند

ماکرو جلبک قرمز گراسیلاریا گراسیلیس از منطقه سیسنگان واقع در سواحل جنوبی دریای خزر جمع آوری شد. این نمونه جمع آوری شده در آب دیونیزه شسته و در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شد. نمونه خشک شده با یک خردکن الکتریکی خرد شده و از یک الک ضد زنگ ۱۰۰ مش (۱۵۰ میکرومتر) عبور داده شد.

۲-۲- تست راکتوری فرآیند پیرولیز

فرآیند پیرولیز در یک لوله شیشه‌ای کوارتز با طول ۸۰۰ میلی‌متر و قطر داخلی ۱۲ میلی‌متر به عنوان راکتور بستر ثابت انجام شد. مقدار یک گرم از جلبک آماده شده روی پشم کوارتز در مرکز راکتور ریخته شد. برای تامین گرمای پیرولیز مورد نیاز، راکتور در داخل یک کوره لوله‌ای قرار داده شد و دمای آن با استفاده از یک کنترل کننده دمای PID و با یک ترموکوپل نوع K کنترل و اندازه گیری شد. قبل از هر آزمایش، برای اکسیژن‌زدایی محیط واکنش، آرگون به عنوان یک گاز حامل بی‌اثر با دبی ۵۰ میلی‌لیتر در دقیقه به مدت ۱۵ دقیقه با استفاده از کنترل کننده جریان

² Gracilaria gracilis

جرمی وارد راکتور شد و سپس سرعت جریان آن کاهش و ۳۰ میلی لیتر در دقیقه تنظیم گردید. آزمایش در دمای ۵۵۰ درجه سانتی گراد و زمان واکنش ۳۰ دقیقه انجام شد.

محصولات واکنش شامل محصولات جامد (ذغال زیستی)، محصولات مایع (روغن زیستی) و محصولات گازی (گاز زیستی) بود. روغن زیستی در یک تله سرد به دام افتاد و گاز زیستی در یک ستون درجه بندی شده روی محلول اشباع شده از کلرید سدیم جمع آوری شد. علاوه بر این، زغال زیستی در مرکز راکتور باقی ماند. وزن های مختلف تله قبل و بعد از واکنش، بازده محصول مایع را تعیین کرد. حجم گازهای جمع آوری شده با استفاده از جابجایی محلول در ستون محاسبه شد. حجم گاز زیستی نیز با کم کردن حجم کل خروجی گاز راکتور از حجم آرگون ورودی به سیستم در طول واکنش محاسبه شد. مقدار زغال زیستی باقی مانده در داخل راکتور با مقایسه وزن راکتور قبل و بعد از واکنش تعیین شد. برای آنالیز ترکیب درصد محصولات گازی و مایع به ترتیب از کروماتوگرافی گازی با دتکتور TCD و طیف سنج جرمی استفاده گردید.

۲-۳- سنتز کاتالیست

برای تهیه کاتالیست کبالت بر پایه زغال زیستی، زغال زیستی به دست آمده در فرآیند پیرولیز جهت حذف ناخالصی به مدت ۸ ساعت با محلول هیدروکلراید (۱/۰ مولار) هم زده شد. سپس تا خنثی شدن چندین بار با آب دیونیزه شسته و در دمای ۶۴ به مدت ۱۲ ساعت خشک گردید. جهت فعالسازی پایه، زغال زیستی اصلاح شده با اسید به مدت ۳۰ دقیقه در سیستم راکتوری پیرولیز در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد قرار گرفت.

سپس با استفاده از $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و روش تلقیح مرطوب، فلز فعال (کبالت ۱۵ درصد) بر روی سطح پایه بارگذاری شد. کاتالیست تهیه شده به مدت ۶ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد خشک و در نهایت به مدت ۴ ساعت در دمای ۴۵۰ درجه سانتی گراد کلسینه شدند.

همچنین برای مقایسه عملکرد کاتالیست تهیه شده با کاتالیست معمول فرآیند فیشر-تروپش از کاتالیست ۱۵٪ کبالت بر پایه گاما آلومینا استفاده گردید. برای تهیه این کاتالیست از گاما آلومینای Conndea Vista Catalox B که قبل از تلقیح فلز فعال به مدت ۱۰ ساعت در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد کلسینه شده بود، استفاده گردید. پس از بارگذاری کبالت، کاتالیست همانند شرایط کاتالیست قبلی خشک و کلسینه گردید.

۲-۴- ویژگی شناسایی کاتالیست

۲-۴-۱- آنالیز TPR

برای تعیین خواص احیا پذیری مواد در دماهای مختلف این آزمایش مورد بررسی قرار می گیرد. در این روش مخلوط گازهای احیاکننده (H_2/Ar) از روی کاتالیست عبور می کند و همزمان دما با نرخ مشخصی افزایش می یابد. در اثر جذب و دفع هیدروژن سیگنال احیا بر روی دستگاه مشاهده می شود. لازم به ذکر است که گاز هیدروژن به عنوان گاز فعال کننده به گاز بی اثر که نقش حامل را دارد اضافه می شود. قابلیت احیا نمونه های ساخته شده از دمای ۲۵ تا ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد با آزمایش TPR با استفاده از دستگاه Micromeritics TPD-TPR290 تعیین شد.

۲-۴-۲- آنالیز ICP

برای مشخص کردن مقدار کمی عناصر موجود در کاتالیست ها از روش ICP-OES و با استفاده از دستگاه Varian VISTA-MPX استفاده شد. جهت آماده سازی نمونه ها برای آنالیز به صورت زیر عمل شد. ابتدا ۰/۲ گرم از نمونه کاتالیست وزن شد و در مخلوطی از اسید کلریدریک و نیتریک اسید ریخته شد و مخلوط مورد نظر به مدت ۲ ساعت در همزن مکانیکی با دمای ۵۰ درجه سانتی گراد قرار گرفت. سپس نمونه را صاف کرده و محلول صاف شده را به حجم رسانده شد و به دستگاه تزریق گردید.

۲-۴-۳- آنالیز XRD

برای بررسی فازهای کریستالی موجود در کاتالیست از پراش سنج اشعه ایکس مدل Philips PW1840 با تشعشع Cu/Ka در زاویه ۲۰ تا ۸۰ درجه استفاده شد. همچنین از این روش برای محاسبه اندازه بلورها با استفاده از معادله دبای-شرر استفاده شد.

۲-۴-۴- آنالیز BET

اندازه گیری سطح، حجم منافذ و میانگین شعاع منافذ پایه ها و کاتالیزورهای سنتز شده توسط سیستم ASAP-2010 Micromeritics انجام شد. نمونه ها در دمای ۲۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۴ ساعت تا ۵۰ mTorr تخلیه شدند و خواص سطحی آنها تعیین شد. نمونه ها در دمای ۲۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۴ ساعت تحت خلاء ۵۰ mTorr گاز زدایی شدند.

۲-۴-۵- آنالیز TGA

از دستگاه آنالیزور ترموگراویمتری حرارتی-دیفرانسیلی (TG/DTA) PerkinElmer برای تجزیه و تحلیل پایداری حرارتی کاتالیست بر پایه زغال زیستی هنگام گرم شدن تحت جریان هوا (سرعت جریان ۴۰ میلی لیتر در دقیقه) با سرعت گرمایش ثابت ۱۰ درجه سانتیگراد در دقیقه استفاده شد.

۲-۴-۶- آنالیز TEM

مورفولوژی کاتالیزور سنتز شده بر پایه زغال زیستی و توزیع اندازه ذرات کبالت توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مشخص شد. نمونه های مورد نظر برای مطالعات TEM با اولتراسونیک کاتالیزورها در اتانول و به دنبال آن قرار دادن چند قطره سوسپانسیون بر روی یک شبکه مسی با پوشش کربن تهیه شد. تصاویر TEM توسط یک میکروسکوپ الکترونی عبوری Philips CM20 (۱۰۰ کیلوولت) مجهز به طیفسنج پراکنده انرژی NARON با آشکارساز ژرمانیوم گرفته شد.

۵-۲- تست راکتوری فرآیند فیشر-تروپش

سنتز فیشر-تروپش در یک سیستم راکتور با بستر ثابت لوله ای انجام شده است. راکتور از لوله فولادی ضد زنگ به طول ۴۵۰ میلی متر و قطر داخلی ۲۲ میلی متر ساخته شده بود. مقدار ۱/۵ گرم کاتالیست در راکتور بارگذاری و در کوره با کنترل کننده دمای PID قرار گرفت.

کاتالیست تحت جریان هیدروژن (۵۰ میلی لیتر در دقیقه) در دمای ۴۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۴ ساعت احیا شد. پس از احیای کاتالیست، گازهای مخلوط (H_2 و CO) با دبی ۴۵ میلی لیتر در دقیقه با نسبت $H_2/CO=2$ ، دمای ۲۲۰ درجه سانتی گراد، و فشار ۱۸ بار تغذیه شدند. محصولات به طور مداوم از راکتور خارج می شدند و از دو تله عبور می کردند که یکی در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد (تله گرم) و دیگری در دمای ۴ درجه سانتی گراد (تله سرد) نگهداری می شد. CO_2 ، CO و سایر محصولات گازی با فواصل زمانی ۲ ساعت با کروماتوگرافی گازی با دتکتور TCD کنترل شدند. محصولات مایع پس از اتمام زمان واکنش، جمع آوری و با استفاده از کروماتوگرافی گازی با دتکتور FID آنالیز گردید.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ویژگی شناسی ماکروجلبک گراسیلاریا گراسیلیس

تجزیه و تحلیل حرارتی برای تعیین رطوبت و محتوای فرار جلبک توسط آنالیز ترموگراویمتری (TGA) در محدوده دمایی ۳۰ تا ۸۰۰ درجه سانتیگراد با نرخ حرارت دهی ۱۰ درجه سانتیگراد در دقیقه تحت جو نیتروژن انجام شد. سپس اتمسفر به گاز اکسیژن در محدوده دمایی ۸۰۰ تا ۹۰۰ درجه سانتیگراد منتقل شد تا کربن ثابت و خاکستر اندازه گیری شود. برای آنالیز عنصری نمونه (C, H, N, S) از دستگاه CHNS استفاده گردید. مقدار اکسیژن از تفریق مجموع مقادیر این عناصر و خاکستر از ۱۰۰ بدست آمد. همچنین میزان پروتئین و لیپید نمونه جلبک به ترتیب از طریق استاندارد ملی GB/T 6432-1994 به روش کجلدهال^۳ و استاندارد ملی GB/T 6433-2006 به روش استخراج با حلال اندازه گیری شد [۱۰، ۱۱]. مقدار کربوهیدرات از تفریق درصد وزنی پروتئین، لیپید و خاکستر از ۱۰۰ بدست آمد. نتایج آنالیز را در «جدول ۱» مشاهده می کنید.

جدول ۱. نتایج ویژگی شناسی ماکروجلبک گراسیلاریا گراسیلیس

آنالیز عنصری (wt.%,db)								آنالیز حرارتی (wt.%)				آنالیز بیوشیمیایی (wt.%)		
C	H	N	S	O	H/C (mol ratio)	O/C (mol ratio)	HHV (MJ/Kg)	H ₂ O	VM	FC	Ash	protein	lipid	carbohydrate
32	5.2	5	1.7	32	1.95	0.75	13.6	9.8	52	14.2	24	30	5.7	40.3

از دیدگاه ترکیب عنصری، نیتروژن به مقدار زیادی در این جلبک یافت شد که به دلیل وجود پروتئین در ساختار این ترکیبات است که از چندین اسید آمینه تشکیل شده و دارای گروه های عاملی آمین هستند ($-NH_2$) و این گونه ها را برای تولید گونه های حاوی نیتروژن مناسب می کند [۱۲].

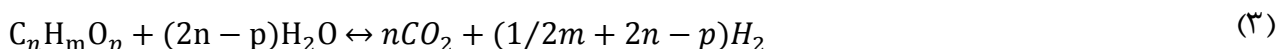
ماده فرار (VM) تابعی از نوع زیست توده است که می تواند در طی پیرولیز به روغن زیستی تبدیل شود. در واقع هرچه ترکیبات فرار زیست توده بیشتر باشد بازده روغن زیستی خواهد بود درحالی که بالا بودن مقدار کربن ثابت (FC) و خاکستر (Ash)، زغال زیستی بیشتری تولید خواهد کرد [۱۳]. گاز زیستی نیز بیشتر تابع دمای فرآیند پیرولیز بوده و در دماهای بالاتر بعلاوه افزایش واکنش های کراکینگ و ریفورمینگ ثانویه بازده بیشتری دارد [۱۴].

³ Kjeldahal Method

۲-۳- فرآیند پیرولیز

بازده محصولات حاصل از پیرولیز ماکروجلبک گراسیلاریا گراسیلیس در «جدول ۲» آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌کنید، بیشترین بازده مربوط به محصول زغال زیستی (۴۰/۱٪) می‌باشد. این نتیجه در تطابق با نتایج حاصل از آنالیز حرارتی است، زیرا در آنالیز حرارتی مشخص گردید که این ماکروجلبک حاوی مقادیر بالایی از کربن ثابت و خاکستر می‌باشد.

آنالیز محصول گازی فرآیند در جدول ۲ نشان می‌دهد که بیشترین بازده مربوط به کربن دی‌اکسید (۵۱/۹٪) و هیدروژن (۲۶/۳٪) می‌باشد. در مورد جلبک‌ها، کراکینگ و ریفورمینگ گروه‌های کربونیل و کربوکسیل در کربوهیدرات‌ها و پروتئین‌ها عمدتاً دی‌اکسید کربن آزاد می‌کند. همچنین، تولید مونوکسید کربن به محتوای بیشتر گروه‌های C=O و C-O-C در کربوهیدرات‌ها نسبت داده شد [۱۵]. هیدروژن عمدتاً از فروپاشی گروه‌های C-H و آروماتیک‌ها (C=C) تولید می‌شود. همچنین واکنش‌های ثانویه مانند ریفورمینگ بخار متان (معادله (۲)) و روغن زیستی (معادله (۳))، کراکینگ روغن زیستی (معادله (۴)) و واکنش گاز-آب (معادله (۵))، می‌توانند هیدروژن تولید کنند [۱۶].



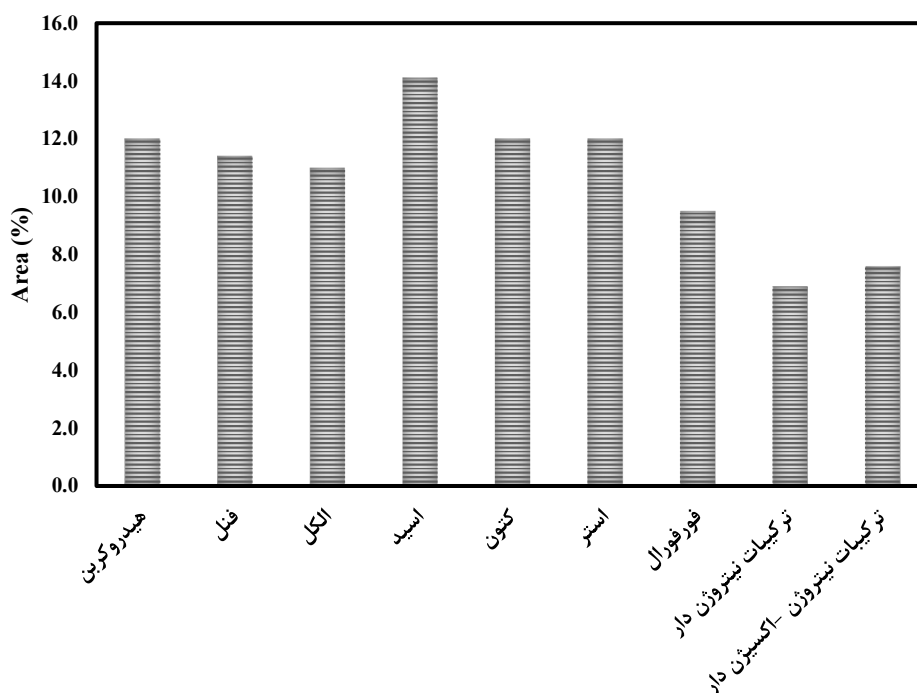
تجزیه گروه‌های متوکسی ضعیف (O-CH₃) و متیلن (-CH₂-) و همچنین تجزیه ثانویه اجزای ترکیبات اکسیژنه، برای تولید هیدروکربن‌های سبک (به ویژه CH₄) در نظر گرفته می‌شود [۱۵].

جدول ۲. بازده محصولات فرآیند پیرولیز ماکروجلبک و ترکیب درصد محصول گاز در دمای ۵۵۰ °C

بازده محصولات (wt.%)			ترکیب درصد محصول گاز (V/V.%)				
گاز زیستی	زغال زیستی	روغن زیستی	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	C ₂ -C ₄
20.9	40.1	39.0	51.9	14.5	26.3	5.4	1.9

«شکل ۱» ترکیب روغن زیستی به دست آمده از پیرولیز با بستر ثابت ماکروجلبک گراسیلاریا گراسیلیس را نشان می‌دهد. با توجه به داده‌های GC/MS، روغن زیستی ترکیب پیچیده‌ای از مواد آلی با انواع گروه‌های شیمیایی آلی هستند. مواد شیمیایی شناسایی شده به ۹ دسته تقسیم شدند: هیدروکربن (پارافین، الفین و هیدروکربن‌های آروماتیک)، فنل، الکل، اسید، کتون، استر، فورفورال، ترکیب حاوی نیتروژن (آمین، آمید، نیتریل، ایندول، آزول و ترکیبات هتروسیکلیک نیتروژن)، و ترکیبات حاوی نیتروژن-اکسیژن (آمید، ایمید، اکسیم، پیرولیدین دیون). فراوانی هر گروه به شرایط انجام پیرولیز و ساختار بیوشیمیایی زیست توده بستگی دارد [۱۷]. بسته به ترکیبات موجود، روغن زیستی می‌تواند در بسیاری از کاربردها مانند تولید برق، گرما، سوخت حمل و نقل و مواد شیمیایی استفاده شود. روغن زیستی به دلیل مقادیر بالای اسیدها و کتون‌ها می‌تواند در طول حمل و نقل و ذخیره سازی ناپایدار و خورنده باشد. وجود ترکیبات اکسیژن‌دار مانند استر در سوخت، ارزش حرارتی آن را کاهش می‌دهد و مخلوط کردن

با آن را دشوار می‌کند. از این رو، برای به دست آوردن روغن زیستی با کیفیت بالا، باید آن را طی فرآیندهای مختلف (مانند پیش تصفیه، استفاده از کاتالیست و تصفیه هیدروژنی) ارتقا داد [۱۸].
گونه‌های حاوی نیتروژن جزء مهم دیگری بودند که در روغن زیستی مشاهده شدند که می‌توان آن‌ها را به پروتئین و محتوای نیتروژن بالا در ساختار ماکروجلبک نسبت داد [۱۹].



شکل ۱. ترکیب درصد محصول مایع حاصل از پیرولیز ماکروجلبک در دمای 550°C

۳-۲- ویژگی‌شناسی کاتالیست

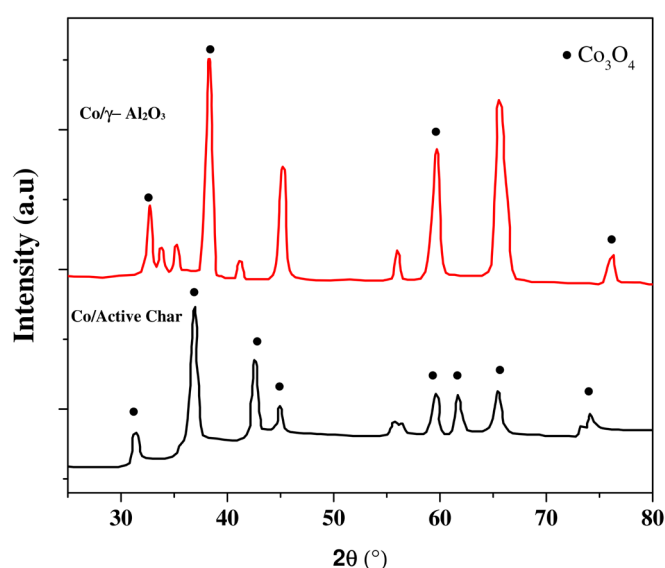
ویژگی‌های بافتی و مورفولوژی پایه و کاتالیست توسط آنالیز BET انجام شد. توزیع اندازه حفرات، مساحت سطح BET، قطر متوسط و حجم کل حفرات برای کربن فعال شده و گاما آلومینا در «جدول ۳» نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که مساحت سطح پایه کربنی بیشتر از گاما آلومینا بوده درحالی‌که حجم حفرات گاما آلومینا بیشتر بود. در مورد Co/Active Char مساحت سطح از $472\text{ m}^2/\text{g}$ به $298\text{ m}^2/\text{g}$ (حدود $36/7\%$) و حجم حفرات از $0/24\text{ cm}^3/\text{gr}$ به $0/18\text{ cm}^3/\text{gr}$ (حدود 25%) کاهش یافته است. در مورد $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ مساحت سطح از $270\text{ m}^2/\text{g}$ به $218\text{ m}^2/\text{g}$ (حدود $19/2\%$) و حجم حفرات از $0/64\text{ cm}^3/\text{gr}$ به $0/50\text{ cm}^3/\text{gr}$ (حدود $21/9\%$) کاهش یافته است. همچنین کاهش مساحت سطح، بیشتر به علت لایه نشانی کبالت بر روی سطح پایه می‌باشد که با آنالیز ICP مشخص شده است. همچنین کاهش حجم حفرات و قطر متوسط نیز پس از عمل تلقیح را می‌توان به علت توزیع فلز کبالت در حفرات پایه ربط داد. کاهش بیشتر در مساحت سطح و حجم حفرات کاتالیست با پایه کربنی می‌تواند به علت کوچکتر بودن حفرات و در نتیجه مسدودسازی بیشتر پس از بارگذاری فلز فعال باشد.

آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) برای بررسی کریستالی بودن کاتالیست کبالت بر پایه زغال زیستی اصلاح شده و محاسبه‌ی متوسط اندازه ذرات استفاده کبالت استفاده شد. «شکل ۲» الگوهای پراش پرتو ایکس را برای کاتالیست‌ها بعد از کلسیناسیون را بر روی پایه نشان می‌دهد. برای کاتالیست Co/Active Char پیک‌های کبالت اکسیدی در

زوایای: $31/4$ ، $36/8$ ، $42/6$ ، $44/9$ ، $59/7$ ، $61/8$ ، $65/5$ و $74/4$ دیده شده است. در مورد کاتالیست $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ پیک‌های مشاهده شده در زوایای $46/1$ و $66/5$ مربوط به گاما آلومینا و بقیه پیک‌ها مربوط به صفحات کریستالی مختلف Co_3O_4 می‌باشد [۲۰]. با استفاده از معادله دبای-شرر اندازه کریستال کبات برای پایه زغال زیستی $13/5$ نانومتر و برای پایه آلومینا $15/6$ نانومتر محاسبه شد.

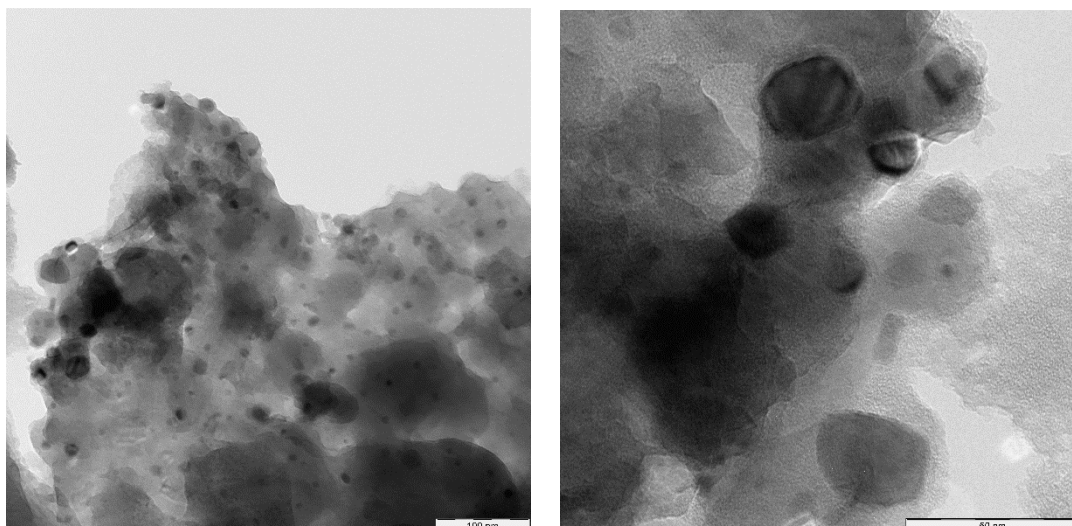
جدول ۳. ویژه‌گی بافتی و تخلخل کاتالیست کبات بر پایه زغال زیستی ماکروجلبک و آلومینا

Support/Catalyst	ICP Co (wt.%)	XRD $d_{\text{Co}_3\text{O}_4}$ (nm)	BET (m^2/gr)	Pore volume (cm^3/gr)	Average Pore Diameter (nm)
Active Char	-	-	472	0.24	3.8
Co/Active Char	14.8	13.5	298	0.18	3.1
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	-	-	270	0.64	4.7
Co/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	14.9	15.6	221	0.50	4.3

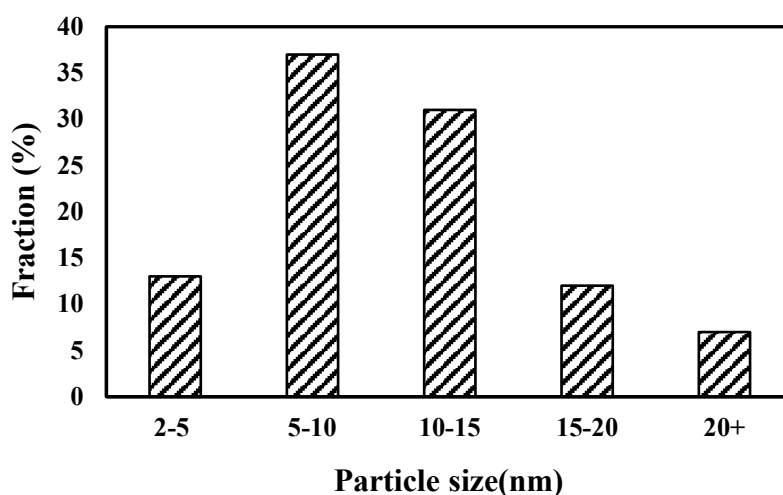


شکل ۲. الگوی XRD کاتالیست کبات بر پایه گاما آلومینا و کبات بر پایه زغال زیستی ماکروجلبک

«شکل ۳» تصاویر TEM کبات بر پایه زغال زیستی ماکروجلبک را نشان می‌دهد. لکه‌های تیره نشان دهنده اکسیدهای کبات هستند که به سطح زغال زیستی چسبیده‌اند. تصاویر TEM نانوذرات کبات یکنواخت قابل توجهی را نشان می‌دهند که به خوبی روی سطح زغال زیستی پراکنده شده‌اند. «شکل ۴» توزیع اندازه ذرات کبات بر روی پایه زغال زیستی ماکروجلبک را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌کنید بیشترین درصد مربوط به ذرات در محدوده ۵-۱۰ نانومتر و سپس ۱۵-۱۰ نانومتر بوده است.



شکل ۳. تصاویر TEM کاتالیست کبالت بر پایه زغال زیستی ماکروجلبک

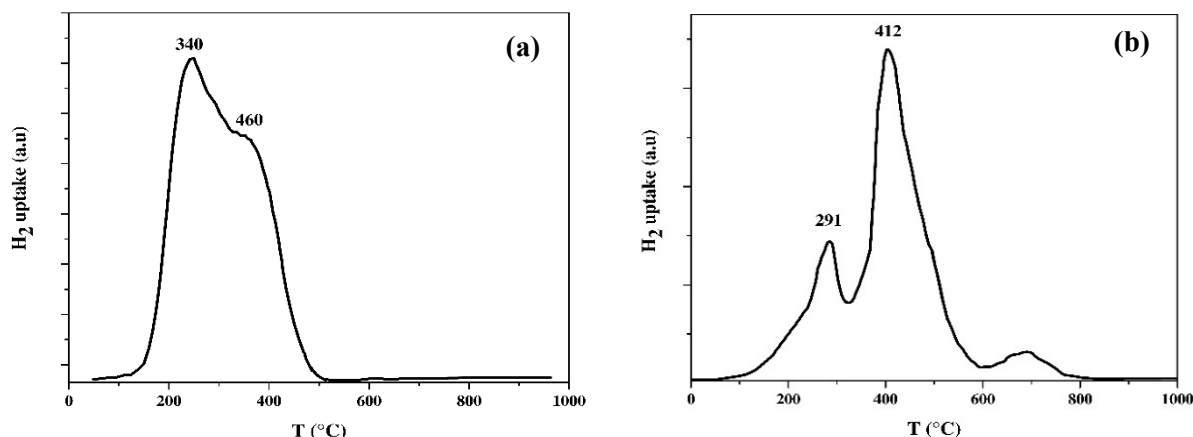


شکل ۴. توزیع اندازه ذرات کاتالیست کبالت بر پایه زغال زیستی ماکروجلبک

کاهش برنامه ریزی شده دما (TPR) یک ابزار رایج برای مطالعه رفتار احیای فازهای اکسید است. الگوهای TPR کاتالیست کبالت بر پایه زغال زیستی اصلاح شده و کبالت بر پایه گاما آلومینا در «شکل ۵» نشان داده شده است. اولین پیک احیا معمولاً به کاهش Co_3O_4 به CoO و دومین پیک احیا مربوط به کاهش CoO به کبالت فلزی (Co^0) است [۲۱]. پیک‌های کوچک انتهایی نیز مرتبط با ناخالصی‌های اکسیدی موجود بر سطح پایه می‌باشد. همانطور که مشاهده می‌کنید پیک دوم همراه با مقداری دنباله است که مربوط به کاهش اجزایی از کبالت است که با پایه واکنش داده‌اند. دنباله بیشتر در پیک مربوط به کاتالیست $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ نشان می‌دهد که کریستال‌های کبالت در این کاتالیست واکنش قوی‌تری با پایه داشته‌اند [۲۲]. در نتیجه می‌توان گفت فلز فعال در کاتالیست $\text{Co}/\text{Active Char}$ بیشتر در دسترس واکنش فیشر-تروپش خواهد بود.

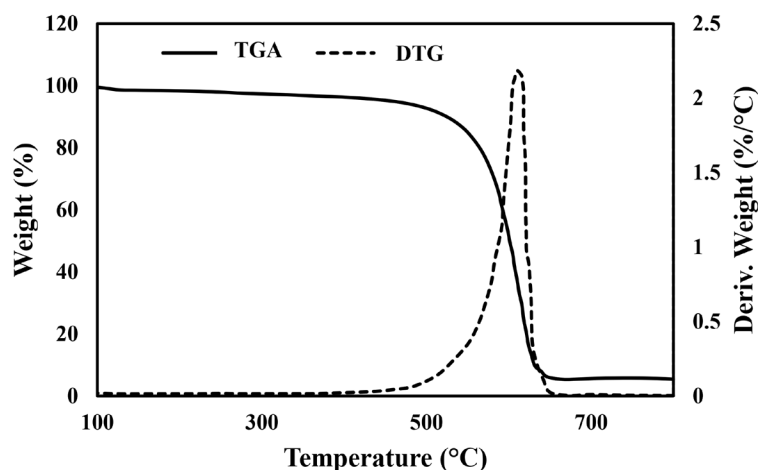
الگوی TPR کاتالیست $\text{Co}/\text{Active Char}$ نشان می‌دهد که پیک‌های احیای اول و دوم به دماهای کمتر جابجا شده است. پیک اول از 340°C به 291°C و پیک دوم از 460°C به 412°C کاهش پیدا کرده‌اند که تسهیل در فرآیند کاتالیست را نشان می‌دهند.

مساحت زیر پیک متناسب با میزان هیدروژن مصرفی برای احیا می‌باشد. مساحت زیر پیک احیای دوم بیشتر از مساحت پیک احیای اول است. بنابراین، ما به این نتیجه رسیدیم که فاز کریستالی کبالت در هر دو کاتالیست بیشتر Co_3O_4 است.



شکل ۵. الگوی TPR کاتالیست کبالت بر پایه گاما آلومینا (a) و کبالت بر پایه زغال زیستی ماکروجلبک (b)

برای بررسی پایداری حرارتی کاتالیست کبالت بر پایه زغال زیستی اصلاح شده ماکروجلبک از آنالیز TGA تحت جریان هوا استفاده شد. همانطور که در «شکل ۶» مشاهده می‌کنید کاتالیست سنتز شده تا دمای حدود ۴۵۰ درجه سانتیگراد پایدار بوده و پس از آن شروع به کاهش وزن می‌کند و طی یک مرحله و تا دمای حدود ۶۵۰ درجه سانتیگراد بیشتر وزن خود را از دست می‌دهد. حدود ۵ درصد از وزن باقیمانده مربوط به خاکستر و مقادیر کم ترکیبات معدنی موجود در آن می‌شود.



شکل ۶. آنالیز ترموگراویمتری کاتالیست کبالت بر پایه زغال زیستی ماکروجلبک

۳-۳- فعالیت و گزینش پذیری کاتالیست در فرآیند فیشر-تروپش

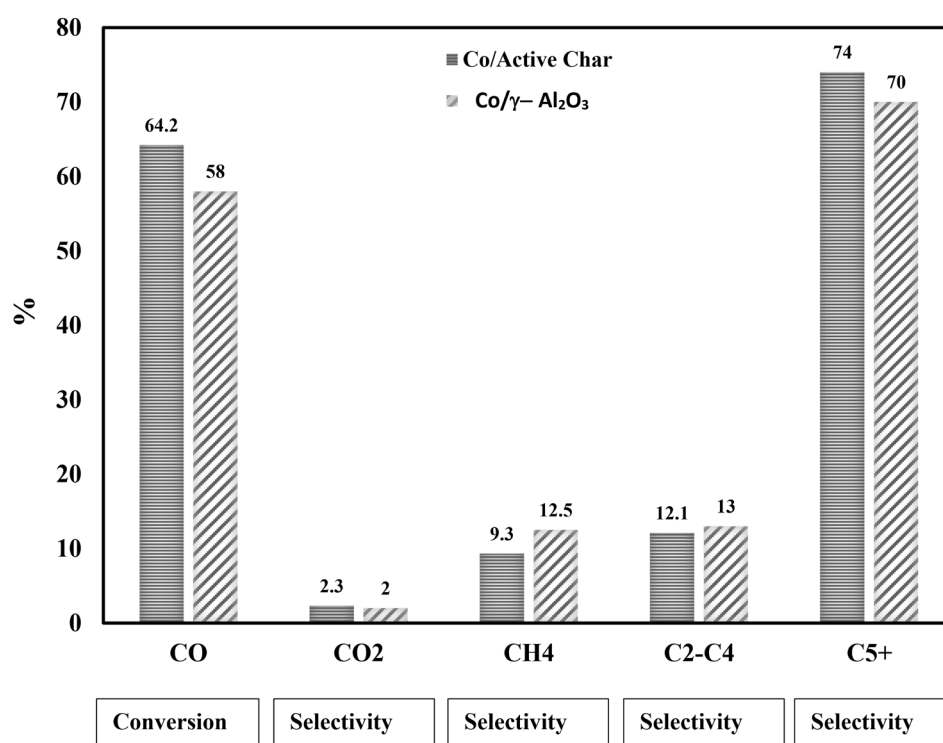
نتایج عملکردی نانوکاتالیست‌های کبالت بر پایه زغال زیستی اصلاح شده ماکروجلبک و کبالت بر پایه گاما آلومینا برای سنتز فیشر-تروپش با نسبت $\text{H}_2/\text{CO}=2$ و فشار ۱۸ بار و پس از ۲۴ ساعت در «شکل ۷» نشان داده شده است. درصد تبدیل کربن مونوکسید که با استفاده از معادله (۶) محاسبه شد، در حضور کاتالیست $\text{Co}/\text{Active Char}$ برابر

با ۶۴/۲٪ و برای کاتالیست $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ برابر با ۵۸٪ بود. فعالیت کاتالیست به کاهش فلزات فعال در سطح پایه بستگی دارد. از سوی دیگر، در استفاده از پایه‌های عامل‌دار مانند زغال زیستی، به دلیل تعامل بین گروه عاملی و فلز فعال کبالت، ذرات کبالت تجمع نمی‌یابند و در نتیجه اندازه ذرات کبالت کاهش می‌یابد. این امر منجر به بهبود فعالیت کاتالیست در تبدیل مونوکسید کربن می‌شود [۵].

$$\text{CO}_{\text{CONV.}\%} = \left(\frac{\text{CO}_{\text{in}} - \text{CO}_{\text{out}}}{\text{CO}_{\text{in}}} \right) \times 100 \quad (۶)$$

بررسی نتایج عملکردی کاتالیست همچنین نشان داد که کاتالیست $\text{Co}/\text{Active Char}$ نسبت به $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ به انتخاب‌پذیری بیشتری نسبت به محصول با ارزش هیدروکربن‌های سنگین C^{5+} (۷۴٪) داشته است. درحالی‌که انتخاب‌پذیری محصولات هیدروکربنی سبک CH_4 و $\text{C}_2\text{-C}_4$ برای کاتالیست $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ بیشتر بوده است.

فعالیت کاتالیست سنتز شده در تست راکتوری منجر به تشکیل CO_2 نیز شده است که بعنوان یک محصول جانبی شناخته شده و به واکنش شیفت گاز-آب^۴ (معادله (۷)) نسبت داده می‌شود. نتایج نشان داد که تولید محصول جانبی CO_2 برای کاتالیست $\text{Co}/\text{Active Char}$ بیشتر بوده است. هرچه فعالیت کاتالیست بالاتر باشد، تبدیل CO بیشتر و در نتیجه آب بیشتری تولید می‌شود که می‌تواند منجر به تشدید واکنش جانبی شیفت گاز-آب شود [۶].



شکل ۷. مشخصات عملکردی نانو کاتالیست‌های کبالت بر پایه زغال زیستی و آلومینا در سنتز فیشر-تروپش

^۴ water-gas shift

۴-۳- مقایسه با کارهای گذشته

مقایسه عملکرد کاتالیست ۱۵٪ کبالت بر پایه زغال زیستی ماکروجلبک با دیگر پایه‌های کربنی که مورد استفاده قرار می‌گیرند را در «جدول ۴» مشاهده می‌کنید. مقایسه عملکرد کاتالیست‌ها نشان می‌دهد که با بارگذاری یکسان کبالت، پایه تهیه شده از زغال زیستی ماکروجلبک دارای درصد تبدیل بالاتری بوده است. همچنین می‌توان گفت پایه کربن نانوتیوپ و گرافن که قیمت بسیار زیادی در مقایسه با پایه زغال زیستی دارند، دارای انتخاب پذیری بهتری برای هیدروکربن‌های سنگین C^{5+} نسبت به کاتالیست بر پایه زغال زیستی ماکروجلبک بوده‌اند ولی درصد تبدیل کمتری داشتند. با این مقایسه می‌توان گفت پایه زغال زیستی حاصل از ماکروجلبک جایگزینی مناسب برای پایه‌های کربنی معمول و پایه‌های کربنی گران قیمت مانند گرافن و کربن نانوتیوپ خواهد بود.

جدول ۴. مقایسه عملکرد کبالت بر پایه زغال زیستی ماکروجلبک در فرآیند فیشر-تروپش با دیگر پایه‌های کربنی

استفاده شده در مطالعات گذشته

مرجع	انتخاب پذیری				میزان تبدیل CO(%)	شرایط عملیاتی			نوع کاتالیزور
	C ₅ ⁺ %	C ₂ -C ₄ %	CO ₂ %	CH ₄ %		H ₂ /CO	فشار (bar)	دما (°C)	
[۲۳]	17.9	19.4	-	60.3	12.6	2	-	220	15Co/AC
[۲۴]	70.8	14.9	3.3	25	29.7	2	20	230	15Co/AC
[۲۵]	25.1	21.9	0.9	32	34	2	30	220	15Co/AC
[۲۶]	32.8	22.5	2.1	24	30.2	2	30	220	15Co/AC
[۲۷]	83	-	-	11	45	2	25	220	15Co/CNT
[۲۲]	87.1	1.4	1.3	10.2	60	2	18	220	15Co/Graphene
این مطالعه	74	12.1	2.3	9.3	64.2	2	18	220	15Co/Active Char

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق از نانوکاتالیست کبالت بر پایه زغال زیستی حاصل از فرایند پیرولیز ماکروجلبک قرمز گراسیلاریا گراسیلیس جمع‌آوری شده از سواحل دریای خزر در فرآیند فیشر-تروپش برای تولید سوخت‌های میان تقطیر استفاده شد. بررسی دقیق ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی محصولات حاصل از پیرولیز ماکروجلبک قرمز در راکتور بستر ثابت انجام گردید. محصول گازی عمدتاً حاوی کربن دی‌اکسید و هیدروژن بود. آنالیز محصول مایع نشان داد که بخش اعظم ترکیبات از نوع ترکیبات اکسیژنه بوده و بعلاوه ناپایدار کردن و کاهش محتوی انرژی روغن زیستی باید طی فرآیند تصفیه هیدروژنی به ترکیبات هیدروکربنی تبدیل گردند تا بتوانند بعنوان سوخت مطرح گردند. بیشترین بازده محصولات مربوط به زغال زیستی بود که پس از فعالسازی، بعنوان پایه کاتالیست کبالت بکار گرفته شد.

استفاده از نانوکاتالیست کبالت بر پایه زغال زیستی اصلاح شده ماکروجلبک قرمز در سنتز فیشر-تروپش، درصد تبدیل بالایی برای کربن مونوکسید و انتخاب‌پذیری بالایی از هیدروکربن‌های سنگین در مقابل متان و هیدروکربن‌های سبک نشان داد و در مجموع عملکرد بهتری در مقایسه با کاتالیست کبالت بر پایه آلومینا داشته است. همچنین مقایسه عملکرد آن با دیگر کاتالیست‌های گران قیمت صنعتی با پایه کربنی مانند کربن نانوتیوپ و گرافن نشان داد



که درصد تبدیل کربن مونوکسید در آن بیشتر بوده و گزینش‌پذیری ترکیبات سنگین نزدیک به آنها بوده است و می‌تواند بعنوان کاتالیست ارزان قیمت و موثر جایگزین در این صنعت مطرح گردد.

۵- منابع

- [1] W. Qian, H. Zhang, W. Ying, D. Fang. "The comprehensive kinetics of Fischer–Tropsch synthesis over a Co/AC catalyst on the basis of CO insertion mechanism", *Chemical Engineering Journal*, 228, pp. 526-34, 2013.
- [2] Z. Qi, L. Chen, S. Zhang, J. Su, G.A. Somorjai. "A mini review of cobalt-based nanocatalyst in Fischer-Tropsch synthesis", *Applied Catalysis A: General*, 602, 117701, 2020.
- [3] F. Rodriguez-Reinoso, "The role of carbon materials in heterogeneous catalysis", *Carbon*. 36, pp. 159-75, 1998.
- [4] Y. Li, W. Lu, Z. Zhao, M. Zhao, Y. Lyu, L. Gong, et al. "Tuning surface oxygen group concentration of carbon supports to promote Fischer-Tropsch synthesis", *Applied Catalysis A: General*, 613, 118017, 2021.
- [5] A.C. Ghogia, A. Nzihou, P. Serp, K. Soulantica, D. Pham Minh, "Cobalt catalysts on carbon-based materials for Fischer-Tropsch synthesis: a review", *Applied Catalysis A: General*, 609, 117906, 2021.
- [6] T. Fu, Z. Li., "Review of recent development in Co-based catalysts supported on carbon materials for Fischer–Tropsch synthesis", *Chemical Engineering Science* 135, pp. 3-20, 2015.
- [7] G. Binda, D. Spanu, R. Bettinetti, L. Magagnin, A. Pozzi, C. Dossi., "Comprehensive comparison of microalgae-derived biochar from different feedstocks: A prospective study for future environmental applications", *Algal Research*, 52, 102103, 2020.
- [8] S. Wang, G. Dai, H. Yang, Z. Luo. "Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review", *Progress in Energy and Combustion Science*, 62, pp. 33-86, 2017.
- [9] Q. Yan, C. Wan, J. Liu, J. Gao, F. Yu, J. Zhang, et al., "Iron nanoparticles in situ encapsulated in biochar-based carbon as an effective catalyst for the conversion of biomass-derived syngas to liquid hydrocarbons", *Green Chemistry*, 15, 1631, 2013.
- [10] B. Zhang, L. Wang, R. Hasan, A. Shahbazi., "Characterization of a native algae species *Chlamydomonas debaryana*: Strain selection, bioremediation ability, and lipid characterization", *BioResources*, 9, pp. 6130-40, 2014.
- [11] S. Jung, D. Rickert, N. Deak, E. Aldin, J. Recknor, L. Johnson, et al. "Comparison of Kjeldahl and Dumas methods for determining protein contents of soybean products", *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 80, pp. 1169-73, 2003.
- [12] H. Nikkhah, A. Tavasoli, S. Jafarian., "Investigating the influence of acid washing pretreatment and Zn/activated biochar catalyst on thermal conversion of *Cladophora glomerata* to value-added bio-products", *Energy Conversion and Management*, 225, 113392, 2020.
- [13] O. Norouzi, S. Jafarian, F. Safari, A. Tavasoli, B. Nejati., "Promotion of hydrogen-rich gas and phenolic-rich bio-oil production from green macroalgae *Cladophora glomerata* via pyrolysis over its bio-char", *Bioresour Technol*, 219, pp. 643-51, 2016.
- [14] V. Dhyani, T. Bhaskar. "A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass", *Renewable Energy*, 129, pp. 695-716, 2018.
- [15] C. Yang, R. Li, B. Zhang, Q. Qiu, B. Wang, H. Yang, et al., "Pyrolysis of microalgae: A critical review", *Fuel Processing Technology*, 186, pp. 53-72, 2019.
- [16] T. Yuan, A. Tahmasebi, J. Yu., "Comparative study on pyrolysis of lignocellulosic and algal biomass using a thermogravimetric and a fixed-bed reactor", *Bioresour Technol*, 175, pp. 333-41, 2015.



- [17] M. Gholizadeh, X. Hu, Q. Liu., "A mini review of the specialties of the bio-oils produced from pyrolysis of 20 different biomasses", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 114, 109313, 2019.
- [18] S. Jafarian, A. Tavasoli, H. Nikkhah., "Catalytic hydrotreating of pyro-oil derived from green microalgae spirulina the (*Arthrospira*) plantensis over NiMo catalysts impregnated over a novel hybrid support", *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, 19855-67, 2019.
- [19] X.J. Lee, H.C. Ong, Y.Y. Gan, W.-H. Chen, T.M.I. Mahlia, "State of art review on conventional and advanced pyrolysis of macroalgae and microalgae for biochar, bio-oil and bio-syngas production", *Energy Conversion and Management*, 210, 112707, 2020.
- [20] A. Tavasoli, S. Karimi, S. Taghavi, Z. Zolfaghari, H. Amirfirouzkouhi, "Comparing the deactivation behaviour of Co/CNT and Co/ γ -Al₂O₃ nano catalysts in Fischer-Tropsch synthesis", *Journal of Natural Gas Chemistry*, 21, pp. 605-13, 2012.
- [21] V. Benedetti, S.S. Ail, F. Patuzzi, D. Cristofori, R. Rauch, M. Baratieri, "Investigating the feasibility of valorizing residual char from biomass gasification as catalyst support in Fischer-Tropsch synthesis", *Renewable Energy*, 147, pp. 884-94, 2020.
- [22] S. Karimi, A. Tavasoli, Y. Mortazavi, A. Karimi, "Cobalt supported on Graphene – A promising novel Fischer–Tropsch synthesis catalyst", *Applied Catalysis A: General*, 499, pp. 188-96, 2015.
- [23] M. Zaman, A. Khodadi, Y. Mortazavi, "Fischer–Tropsch synthesis over cobalt dispersed on carbon nanotubes-based supports and activated carbon", *Fuel Processing Technology*, 90, pp. 1214-9, 2009.
- [24] L. Chen, G. Song, Y. Fu, J. Shen, "The effects of promoters of K and Zr on the mesoporous carbon supported cobalt catalysts for Fischer–Tropsch synthesis", *Journal of Colloid and Interface Science*, 368, pp. 456-61, 2012.
- [25] Y. Pei, S. Jian, Y. Chen, C. Wang, "Synthesis of higher alcohols by the Fischer–Tropsch reaction over activated carbon supported CoCuMn catalysts", *RSC Advances*, 5, pp. 76330-6, 2015.
- [26] Y. Pei, Y. Ding, H. Zhu, H. Du., "One-step production of C1–C18 alcohols via Fischer-Tropsch reaction over activated carbon-supported cobalt catalysts: Promotional effect of modification by SiO₂", *Chinese Journal of Catalysis*, 36, pp. 355-61, 2015.
- [27] A. Karimi, B. Nasernejad, A.M. Rashidi, "Particle size control effect on activity and selectivity of functionalized CNT-supported cobalt catalyst in Fischer-Tropsch synthesis", *Korean Journal of Chemical Engineering*, 29, pp. 1516-24, 2012.