

تجزیه و تحلیل ترکیب‌های به دست آمده از پیرولیز انواع چوب و بررسی اثرهای زیست‌محیطی آنها

بهنام ستاری، مرتضی قلی زاده*⁺، موسی محمدپور فرد

دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

چکیده: پیرولیز عبارت است از یک روش ساده برای تبدیل زیست‌توده‌های لیگنوسلولزی خام به سوخت‌های هیدروکربنی است. هدف از این مطالعه بررسی تأثیر نوع چوب بر ترکیب فراورده‌های با توجه به انتشار گازهای گلخانه‌ای است. به این منظور، پنج نمونه چوبی از گونه‌های مختلف انتخاب شده و در دمای 500°C پیرولیز شدند. یک واحد آزمایشگاهی بارگیری شده با ۶ گرم نمونه چوبی برای این آزمایش مورد استفاده قرار گرفت. نتیجه‌های به دست آمده نشان می‌دهد که میزان تولید و ترکیب فراورده‌ها تشکیل یافته در پیرولیز گونه‌های گوناگون چوب متفاوت است. نمونه چوبی کاج بیش‌ترین میزان تولید فراورده‌ی گازی را دارد (۳۴ درصد وزنی)، در حالی که میزان تولید فراورده‌های گازی در پیرولیز نمونه چوبی عرعر، کم‌ترین میزان را داشته است (۱۸ درصد وزنی). افزون بر این، میزان تولید تار برای نمونه کاج نسبت به سایر نمونه‌ها بیش‌ترین مقدار است (۲۳ درصد وزنی). با این حال، نمونه چوبی صنوبر کم‌ترین میزان تار را دارد (۱۶ درصد وزنی). افزون بر این موارد، پیرولیز نمونه کاج، منجر به تولید کم‌ترین میزان چار می‌شود (۲۰ درصد وزنی)، در حالی که استفاده از پیرولیز چوب به ویژه استفاده از نمونه کاج به عنوان خوراک تولید چار در فرآیند می‌شود. آنالیز گازهای تولیدی نشان می‌دهد که بالاترین مقدار تولید CO_2 مربوط به پیرولیز نمونه کاج است. از این رو، تولید سوخت با استفاده از پیرولیز چوب به ویژه استفاده از نمونه کاج به عنوان خوراک می‌تواند به طور چشمگیری بر انتشار گازهای گلخانه‌ای و سرانجام گرمایش جهانی تأثیرگذار باشد. تجزیه و تحلیل تار نشان داد که ساختارهای بزرگ حلقه‌ای آروماتیکی تولید شده از الیگومرهای مشتق شده از لیگنین در نمونه چوبی کاج در مقایسه با سایر نمونه‌ها، بیش‌تر است. بررسی‌های بیش‌تر نتیجه‌ها نشان می‌دهد که در نمونه کاج بیش‌ترین میزان تبدیل سلولز و همی سلولز به ترکیب‌های شکرها است.

واژه‌های کلیدی: پیرولیز؛ چوب؛ بیوویل؛ محیط‌زیست؛ آلودگی.

KEYWORDS: Pyrolysis; Wood; Bio-Oil; Environment; Pollution.

مقدمه

مواد زائد نیز یکی از پارامترهایی است که در سال‌های اخیر موجب آلودگی شده است [۱]. دورریزهای چوبی یکی از منابع و یا زباله‌هایی که به دلیل قیمت پایین و فراوانی زیاد، برای مطالعه‌های بیش‌تر انتخاب شده است. پیرولیز^(۱) تند دلخواه‌ترین روش برای تبدیل

تغییر آب و هوای جهان، مسائل اقتصادی و سیاسی و کمبود منبع‌های انرژی، نیاز به منبع جدیدی از انرژی را برجسته کرده است. تلاش‌های زیادی برای کشف یک منبع انرژی تجدیدپذیر جدید با میزان انتشار کم کربن دی اکسید، انجام شده است. دفع

*عهدہ دار مکاتبات

+E-mail: m.gholizadeh@tabrizu.ac.ir

(۱) Pyrolysis

آماده‌سازی شده است. نمونه‌های مورد استفاده خرد می‌شوند و ذره‌های دارای اندازه ۲-۰/۹ میلی‌متر برای آزمایش انتخاب شدند. در هر آزمایش، ۶ گرم از هر نمونه در راکتور بارگذاری شد.

پیرولیز

پیرولیز نمونه‌های چوبی در یک راکتور مستقیم از جنس کوارتز انجام شد. این راکتور دارای قطر ۳/۵ سانتی‌متر با طول کلی ۷ سانتی‌متر بود. در زمان آزمایش، راکتور در درون یک مشعل لوله‌ای قرار می‌گیرد و تا دمای 500°C گرمادهی شد. در هر آزمایش، ۶ گرم از نمونه‌ها در راکتور بارگذاری شد. در همه آزمایش‌ها، نیتروژن با استفاده از یک کنترل‌کننده جریان جرمی و با شدت جریان ثابت 130 mL/min وارد سامانه شد (در شرایط محیط اندازه‌گیری می‌شد). مدت زمان ۳۰ دقیقه برای هر آزمایش پیرولیز انتخاب شد.

ویژگی‌های فرآورده

آنالیز FTIR^(۲)

از دستگاه Nicolet iS50 برای شناسایی طیف FT-IR نمونه‌ها استفاده شد. نخست، نمونه‌ها در دمای 35°C و در یک اجاق خلأ به مدت ۴ ساعت گرمادهی شد. گستره اسکن طیف در بازه $4500-250\text{ cm}^{-1}$ بود [۵].

آنالیز XRD^(۳)

از دستگاه Ultima IV X-ray برای بررسی و مطالعه ساختار بلوری نمونه‌های چار استفاده شد. این دستگاه به یک گرافیت $\text{K}\alpha$ -Radiation Source، Monochromatised Cu Target مجهز بود ($\lambda = 1.5406\text{ \AA}$) و نرخ اسکن 10°C/min و در بازه دمایی $10-90^{\circ}\text{C}$ انجام می‌شد [۶-۸].

آنالیز GC-MS^(۴)

آنالیز فرآورده‌های تولید شده با استفاده از دستگاه Shimadzu GC-MS، با یک ستون موئینگی (DB-Wax) و با ویژگی‌های (طول: ۳۰ متر، قطر داخلی: ۰/۲۵ میلی‌متر، ضخامت فیلم: ۰/۲۵ میلی‌متر) انجام گرفت. ۰/۵ میکرومتر از نمونه با نسبت انشعاب ۵۰ به ۱، به درگاه تزریق شد. نخست دمای ستون برای ۳ دقیقه در دمای 35°C حفظ شد و سپس دما با نرخ 10°C/min از 35°C

دورریزها به بیواویل^(۱) است. در این فرآیند، تبدیل چوب به بیواویل در فضای خالی از اکسیژن و در گستره دمایی $450-550^{\circ}\text{C}$ انجام می‌شود [۱ و ۲].

انتشار گازهای گلخانه‌ای بیواویل در مقایسه با سوخت‌های فسیلی کمتر است. با این حال، فناوری نیز ممکن است تأثیر منفی روی محیط‌زیست داشته باشد. مصرف بیواویل به طور یقین میزان CO_2 در هوا را به واسطه استفاده از درختان و همچنین تولید گازهای گلخانه‌ای در فرآیند پیرولیز، افزایش خواهد داد [۳].

یکی از پارامترهای مهم، تغییر کاربری زمین‌ها و تبدیل آن‌ها به زمین‌های کاشت درخت است که به واسطه مصرف متفاوت CO_2 توسط گیاهان گوناگون، مقدارهای متفاوتی از انتشار گازهای گلخانه‌ای را ارائه می‌دهد [۴، ۳]. به عنوان نتیجه، یک دانش بنیادی برای نظارت بر انتشار گازهای گلخانه‌ای با پیرولیز زیست توده چوب ضروری است. متأسفانه هیچ داده عملیاتی در این مورد گزارش نشده است. اصلی‌ترین جز فرآیند پیرولیز، راکتور است. اگرچه تنها ۱۰ تا ۱۵ درصد هزینه ثابت یک سامانه یکپارچه مربوط به راکتور است ولی تمرکز بیش‌تر پژوهش‌ها و توسعه‌ها روی این بخش بوده است تا با بهره‌گیری از ساختارهای گوناگون روی خوراک‌های متفاوت بهترین عملکرد را داشته باشد. با توجه به این مورد در این پژوهش از راکتور با بستر ثابت بهره گرفته شد، این فرآیند در مقیاس آزمایشگاهی در دانشگاه آنادولو ترکیه، دانشگاه اوتو نما بارسلونا و دانشگاه علم و فناوری چین مورد مطالعه قرار گرفته است [۴، ۳]. در این پژوهش، تولید فرآورده‌های گوناگون در فرآیند با در نظر گرفتن مقدار کربن دی‌اکسید در طول پیرولیز نمونه‌های گوناگون چوب، بررسی شد. تأثیر نوع چوب بر میزان تولید فرآورده‌های گاز، تار و چار و ترکیب آن‌ها نیز بررسی شد. گاز، تار و چار تولیدی به منظور دستیابی به درک لازم برای تولید سوخت با فرآیند پیرولیز و با در نظر گرفتن آلودگی هوا، با طیف گسترده‌ای از فناوری‌های تحلیلی، مشخص شدند.

بخش تجربی

نمونه‌های چوب

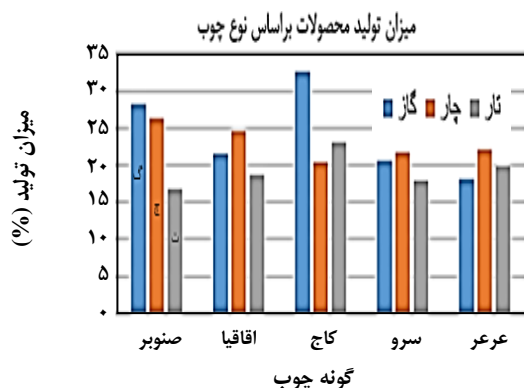
نمونه‌های چوبی از گونه‌های درختی گوناگون شامل افاقیا، صنوبر، کاج، صدر و عرعر برای استفاده در آزمایش پیرولیز،

(۱) Bio-oil

(۲) Fourier-transform infrared spectroscopy

(۳) X-Ray Diffraction

(۴) Gas chromatography-mass spectrometry



شکل ۱- میزان تولید فراورده‌های گاز، چار و تار براساس پیرولیز نمونه‌های چوبی گوناگون.

آنالیز عنصری

ابزار EuroEA3000-Single برای انجام آنالیز عنصری (O, H, N, C) نمونه‌های چوب، تار و چار استفاده شد. نمونه‌ها در لوله احتراق و دمای 950°C سوزانده شدند. هلیوم به عنوان گاز حامل به لوله‌های گوناگون جذب دمیده می‌شود. میزان عنصرهای مربوط به ترکیب‌ها با استفاده از شناساگر TCD شناسایی شد [۲۱].

نتیجه‌ها و بحث

تولید کلی فراورده‌ها

تأثیرهای گونه‌های چوبی مورد استفاده در میزان تولید فراورده‌های گوناگون به دست آمده در فرآیند پیرولیز، در شکل ۱ نشان داده شده است. برای اندازه‌گیری میزان تولید، جریان فراورده خارج شده از راکتور پیرولیز وارد بخش خنک‌سازی شد و پس از کندانس، فراورده‌های مایع که تار نامیده می‌شوند، به دست می‌آیند. اجزای باقی‌مانده به عنوان فراورده‌ی گازی جمع‌آوری شدند. پس از آزمایش، مواد جامد باقی‌مانده در راکتور پیرولیز، چار به حساب می‌آید. هر نقطه در شکل ۱، به عنوان میزان فراورده بر میزان چوب (برمبنای بدون رطوبت) وارد شده به راکتور، تعریف می‌شود.

میزان تولید فراورده‌های گازی در زمان پیرولیز نمونه چوبی عرعر کم‌ترین مقدار بود (۱۸ درصدوزنی). با این حال، کاج با تولید ۳۴ درصد وزنی فراورده‌های گازی، بیش‌ترین میزان را داشت. دلیل اصلی این امر، میزان بالای مولکول‌های سبک در کاج نسبت به سایر نمونه‌های مورد استفاده است. برای بررسی این موضوع، آنالیز GC-MS نمونه‌های چوبی گوناگون انجام گرفت (شکل ۲).

تا 250°C افزایش یافت. ستون برای ۵ دقیقه در دمای 250°C نگه داشته شد. هلیوم با شدت جریان 4 ml/min به عنوان گاز حامل استفاده شد. شناسایی پیک‌ها در طیف MS براساس مقایسه با طیف استاندارد ترکیب‌های موجود در مرکز داده GC-MS یا با توجه به نسبت طیف/ زمان ماند برای گونه‌های مشخص تزریق شده، انجام شد [۹ - ۱۱].

آنالیز HPLC^(۱)

ترکیب‌های کربوهیدرات موجود در نمونه‌های تار با استفاده از ابزار (HPLC LC-20AD/T LPGE KIT) اندازه‌گیری شد. ستون کروماتوگرافی مورد استفاده از نوع SUGAR SH1011 بود، شدت جریان 0.600 mL/min و دمای ستون اجاق 50°C ، برای آنالیز نمونه‌ها مورد استفاده قرار گرفت [۱۴ - ۱۲].

آنالیز اسپکتروسکوپی فلورزانس پرتو فرابنفش

برای درک تبدیل ساختارهای آروماتیکی در زمان پیرولیز، از دستگاه طیف‌سنج فلورزانس Shimadzu (RF-6000) استفاده شد. همه نمونه‌ها تا مقدار 250 ppm رقیق شدند. همچنین، نرخ اسکن و عرض شکاف به ترتیب 600 nm/min و 10 nm بودند. طیف خروجی 230 nm و طیف تحریک^(۲) در بازه‌ی $250\text{ - }600\text{ nm}$ نیز انتخاب شدند. غلظت آروماتیکی‌ها با استفاده از اسپکتروفتومتری پرتو فرابنفش (Metash Corp, UV-800S) با عرض شکاف 5 nm مشخص شد [۱۵].

آنالیز TG^(۳)

از این آنالیز برای اندازه‌گیری میزان فراریت ترکیب‌های موجود در نمونه‌ها استفاده شد. منحنی‌های مربوط به کاهش وزن و مشتق ترموگراویمتری با دستگاه TGA Henven, HCT-1 انجام شد. نخست نمونه‌ها از دمای اتاق تا 105°C گرمادهی شدند و این دما برای حذف رطوبت فیزیکی نمونه به مدت ۲۰ دقیقه حفظ شد. سپس نمونه‌ها برای رسیدن به دمای 500°C ، با نرخ دمایی 20°C/min و در حضور جریان نیتروژن، گرما داده شد [۱۸ - ۱۶].

آنالیز MS^(۴)

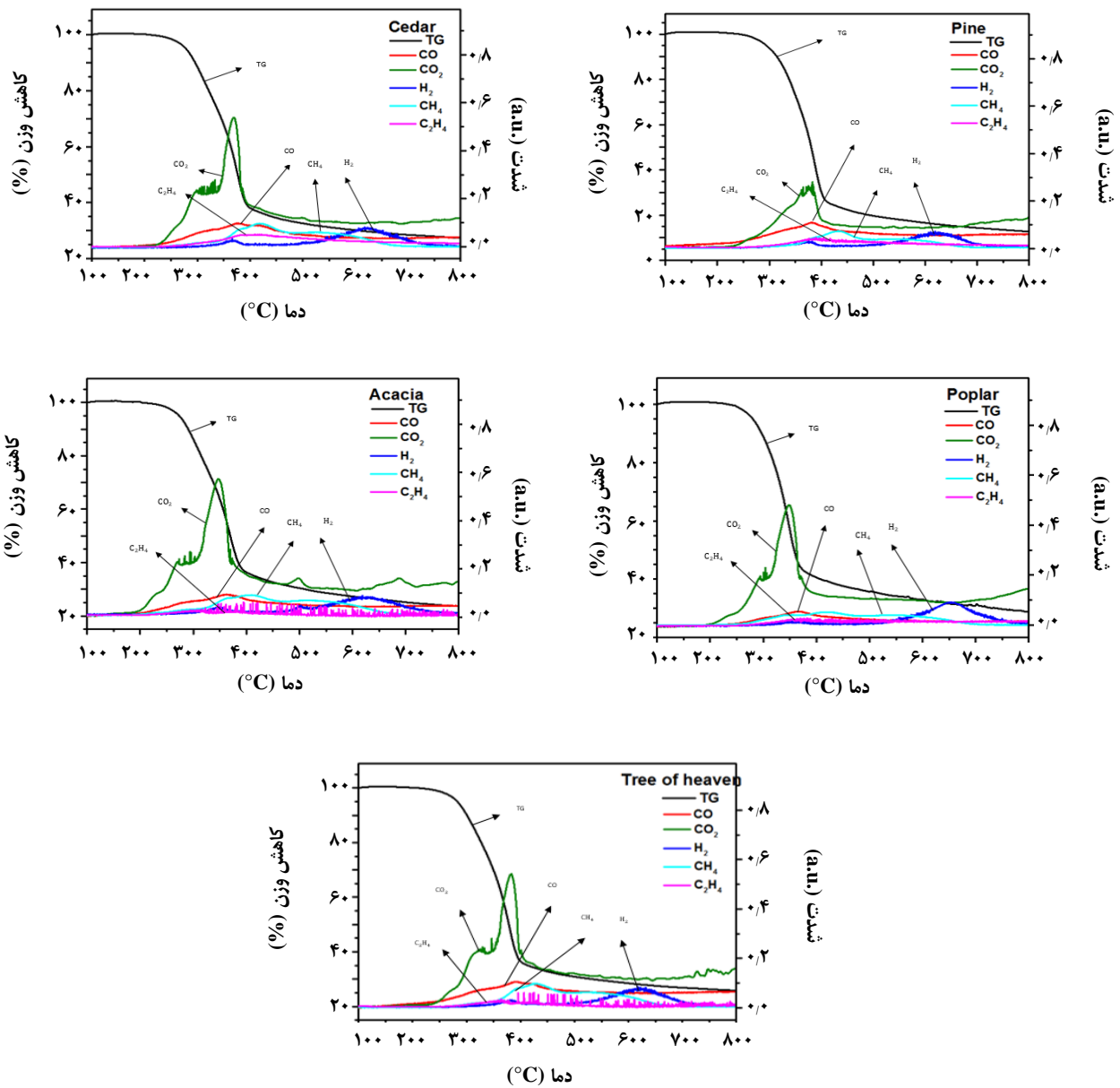
میزان ترکیب‌های CO_2 ، CO ، H_2 ، CH_4 با استفاده از دستگاه اسپکترومتر جرمی Pfeiffer, MS GSD 320 اندازه‌گیری شد [۲۰، ۱۹].

(۱) High Performance Liquid Chromatography

(۲) Excitation

(۳) Thermogravimetric

(۴) Mass spectrometry



شکل ۲ - آنالیز TG-MS برای گونه‌های چوبی گوناگون.

مولکول‌های هیدروکربنی سنگین‌تر است. این نتیجه مطابق با محتوای بالای کربن چوب صنوبر نشان داده شده در جدول ۱ است. نتیجه‌های اندازه‌گیری در شکل ۲ نشان از تولید بالای CO_2 در بازه دمایی $200-400\text{ }^\circ C$ است که محدوده تخریب و تبخیر سلولز و همی سلولز است. در تمام آنالیزهای TG-MS نمونه‌های چوبی، نخست CO_2 تشکیل می‌شود و به دنبال آن H_2 ، CH_4 ، CO تولید می‌شود. تولید دیر هنگام هیدروژن را می‌توان براساس واکنش‌های ثانویه تار و چار

مقدار چشمگیری از ترکیب‌های کاج تا دمای $400\text{ }^\circ C$ تبخیر شد (۷۵ درصد کاهش وزن). می‌توان نتیجه گرفت که میزان مولکول‌های سبک در کاج در مقایسه با سایر چوب‌ها بیش‌تر است. همان‌گونه که در شکل ۲ نشان داده شده است، نمونه چوبی صنوبر، ترکیب‌های سنگین بالاتری در دمای $400\text{ }^\circ C$ (۴۵ درصد وزنی) نشان داد که موجب به تولید بیش‌تر چار در مقایسه با سایر نمونه‌ها می‌شود (شکل ۱). در واقع تولید بالای چار مرتبط با وجود

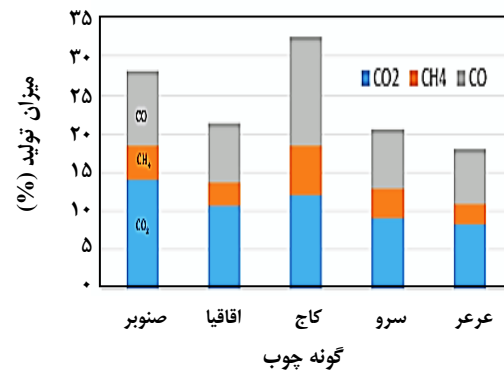
جدول ۱- آنالیز عنصری نمونه‌های چوب (بر مبنای فاقد رطوبت)

| نمونه‌ها | N% | C% | H% |
|----------|------|-------|------|
| صنوبر | ۰٫۶۴ | ۴۷٫۷۷ | ۶٫۲۲ |
| اقاقیا | ۱٫۰۸ | ۳۱٫۸۱ | ۸٫۵۳ |
| کاج | ۰٫۴۲ | ۴۷٫۱۸ | ۸٫۲۳ |
| سرو | ۰٫۸۶ | ۴۶٫۵۱ | ۸٫۱۸ |
| عرعر | ۰٫۶۱ | ۴۶٫۹۸ | ۹٫۸۲ |

گاز تولید شده در پیرولیز در شکل‌های ۳ و ۴ نشان داده شده است. براساس شکل ۴، تشکیل ترکیب‌های CO_2 ، CO ، CH_4 به طور تقریبی از دمای $200^\circ C$ شروع می‌شود و این به معنای تجزیه مواد آلی چوب است [۲۴]. ترکیب‌های گازی همه نمونه‌ها روند تغییرهای مشابهی با تغییر نوع چوب داشتند. در ابتدای فرایند، CO تولید می‌شود و به دنبال آن CH_4 و CO_2 به دست می‌آیند. همچنین، نخست مقدارهای آن‌ها افزایش یافت ولی با گذر زمان میزان تولید کاهش پیدا کرد. افزایش اولیه تولید هیدروکربن‌های سبک به دلیل بالا رفتن سرعت واکنش‌های تجزیه بود. افزون بر این، تولید CO_2 تا پایان آزمایش ادامه پیدا کرد. دلیل این امر می‌تواند بازه گسترده تجزیه لیگنین باشد [۲۴]. با توجه به شکل ۳ می‌توان دید که مقدار کلی تولید CO_2 ، CO ، CH_4 برای نمونه چوبی کاج نسبت به سایر نمونه‌ها بیش تر است (۳۴ درصد وزنی). این نتیجه مطابق با میزان بالای کربن و ترکیب‌های سبک‌تر در نمونه کاج است که در بخش پیشین در مورد آن بحث شد. بررسی‌های پیش‌تری را می‌توان براساس داده‌های شکل ۳ انجام داد. فرآورده‌ی گازی در پیرولیز نمونه چوبی کاج، مقدارهای بیش‌تری از CO_2 و CO را شامل می‌شود که دلیل آن دیکربوناسیون^(۳) و دیکربوکسیلاسیون^(۴) بهتر کاج در زمان پیرولیز است. ویژگی چشمگیر دیگر پیرولیز کاج، وجود مقدارهای بالای CH_4 در فرآورده‌ی گازی بود [۲۵]. این در واقع نشان‌دهنده کربینگ بیش‌تر است که مطابق با وجود مولکول‌های سبک‌تر در نمونه چوبی کاج و کاهش و افزایش متناظر در تولید چار و تار است (شکل ۱).

تبدیل ساختار چوب به تار و بررسی ویژگی‌های آن در زمان پیرولیز تولید کلی فرآورده

تار تولید شده در پیرولیز نمونه‌های چوبی تک‌فاز بود.



شکل ۳ - میزان تولید ترکیب‌های CO_2 ، CO ، CH_4 براساس پیرولیز گونه‌های چوبی گوناگون.

همراه با کراکینگ^(۱)، اصلاح بخار^(۲) و گازی‌سازی^(۳) چار توجیه کرد [۱۹، ۲۲]. براساس داده‌های شکل ۲، می‌توان نتیجه گرفت که تجزیه نمونه‌های چوبی در سه مرحله کلی شامل تجزیه سلولز و همی‌سلولز در $200-400^\circ C$ و به دنبال آن تجزیه لیگنین در $400-600^\circ C$ ، انجام می‌شود. مرحله نهایی مربوط به تولید هیدروژن در $600-700^\circ C$ و به دلیل انجام واکنش‌های ثانویه است [۱۹].

تأثیر گونه‌های گوناگون چوب بر تولید ترکیب‌های گوناگون فاز گاز

در حین پیرولیز زیست‌توده چوب، مواد فرار شامل مولکول‌های بزرگ قابل چگالش (تار) و مولکول‌های کوچک‌تر غیرقابل چگالش (گاز) تشکیل می‌شود و چار جامد تولید شده در راکتور باقی می‌ماند [۲۳]. آنالیز فرآورده‌ی گازی تولید شده در پیرولیز نمونه‌های گوناگون چوب با استفاده از TG-MS انجام شد. گاز تولیدی به طور عمده از CO_2 ، CO ، CH_4 تشکیل شده است. نتیجه‌های اندازه‌گیری

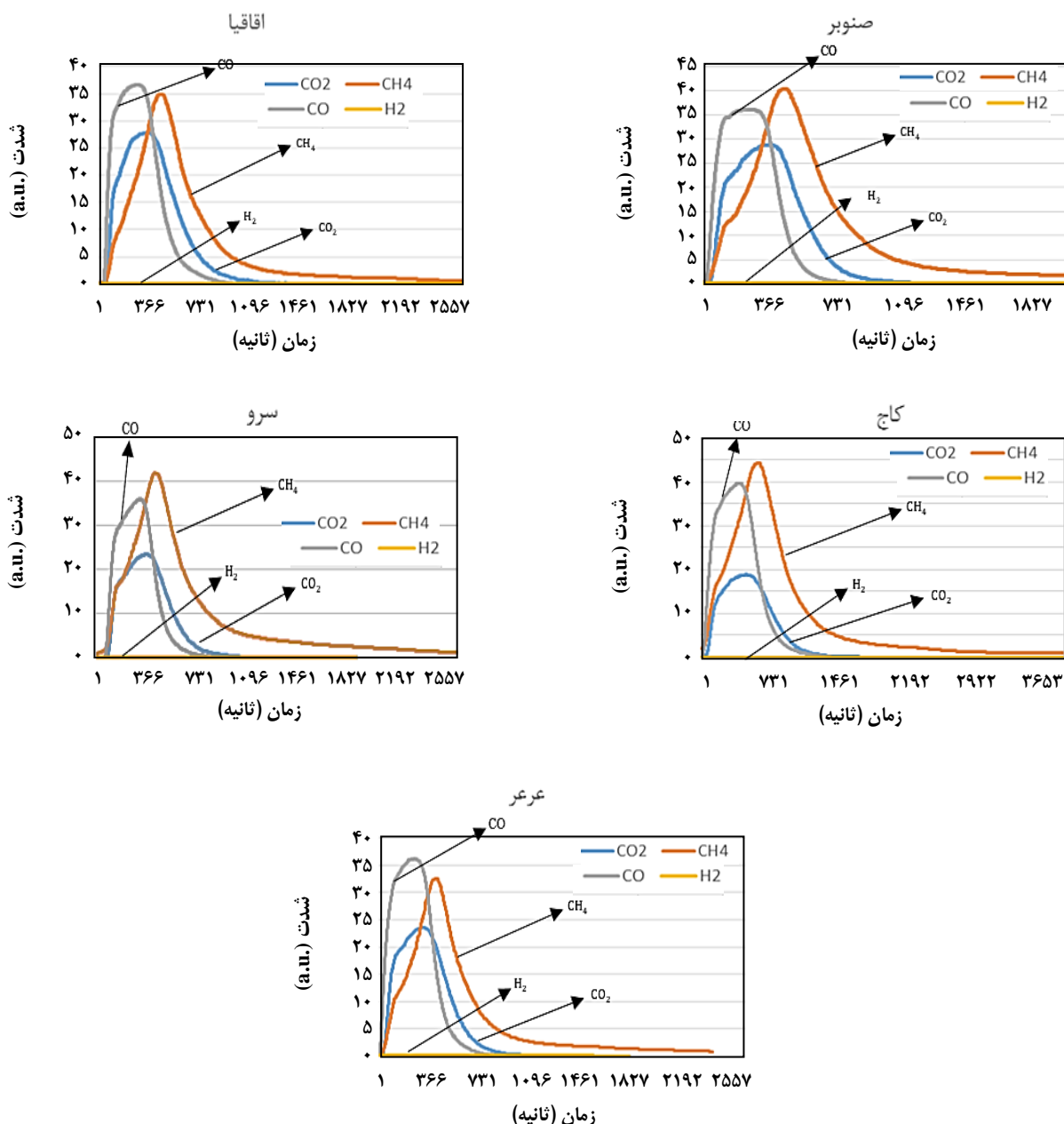
(۱) Cracking

(۲) Steam Reforming

(۳) Gasification

(۳) Decarbonation

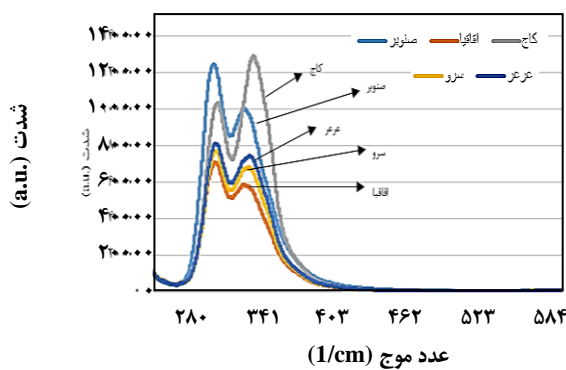
(۴) Decarboxylation



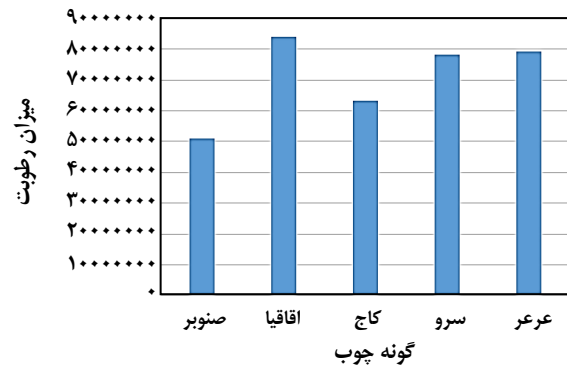
شکل ۴ - آنالیز TG-MS ترکیبات گازی تولید شده از پیرولیز گونه‌های چوبی گوناگون.

این مورد مطابق با مقدار بالاتر کربن (۴۷/۷۷ درصد وزنی) و پایین‌تر هیدروژن (۲۲/۶ درصد وزنی) در نمونه چوبی صنوبر نسبت به سایر نمونه‌هاست (جدول ۱). برای بررسی‌های بیش‌تر آنالیز عنصری نمونه‌های تار انجام گرفت. همان‌گونه که انتظار می‌رفت، مقدار بالای کربن در تار نمونه چوبی صنوبر اندازه‌گیری شد. از این رو می‌توان نتیجه گرفت که مقدار بالای کربن در نمونه چوبی خوراک موجب بالا بودن میزان کربن در تار تولیدی از پیرولیز می‌شود.

تأثیر تغییر نوع چوب بر تولید تار (بر مبنای بدون رطوبت) در شکل ۱ نشان داده شده است. تولید تار با استفاده از نمونه چوبی کاج نسبت به بقیه بیش‌تر بوده است (۲۳ درصد وزنی). افزون بر این، نمونه صنوبر کم‌ترین میزان تولید تار را داشت (۱۶ درصد وزنی). مقدار آب در هر نمونه تار تولید شده با استفاده از آنالیز اندازه‌گیری شد تا میزان مواد آلی تخمین زده شود. کم‌ترین مقدار آب موجود در تار تولید شده از نمونه صنوبر نسبت به سایر نمونه‌ها است (شکل ۵).



شکل ۶ - طیف پرتو فلورسانس فرابنفش نمونه‌های تار براساس گونه‌های چوبی گوناگون.



شکل ۵ - میزان آب کلی تولید شده برای گونه‌های چوبی گوناگون.

مشاهده‌ها بر مبنای آنالیز GC-MS

تولید گونه‌های گوناگون ترکیب‌های سبک‌تر در نمونه‌های تار در جدول ۲ نشان داده شده است. به علاوه، مقادیر بیش‌تر ترکیب‌های موجود در تار در جدول ۲ گزارش شده است. چوب در اساس یک ماده مرکب است که از پلیمرهای آلی اکسیژن‌دار تشکیل یافته است. ترکیب‌های اصلی با وزن مولکولی بالا، پلیمرهای کربوهیدرات، الیگومرها (۶۵-۷۵٪) و لیگنین (۳۵-۱۸٪) هستند. سایر ترکیب‌ها با وزن مولکولی پایین‌تر به طور عمده از مشتق‌های آلی و غیرآلی معدنی هستند (۱۰-۴٪) [۲۹ و ۲۸]. درصد وزنی سلولز، همی‌سلولز و لیگنین در گونه‌های گوناگون زیست‌توده چوب، متفاوت است که این تفاوت باعث تغییرها در میزان ترکیب‌های شیمیایی در نمونه‌های تار می‌شود. تار از مولکول‌های با اندازه‌های گوناگون و مشتق شده از واکنش‌های دیپلیمریزاسیون^(۱) و تقسیم^(۲) تشکیل یافته است. ترکیب‌های موجود در تار در پنج گروه کلی طبقه‌بندی می‌شوند: (۱) هیدروکسی‌آلدهیدها^(۳)، (۲) هیدروکسی‌کتون‌ها^(۴)، (۳) شکرها و دهیدروشکرها^(۵)، (۴) کربوکسیلیک اسیدها^(۶) و (۵) ترکیب‌های فنولی^(۷) [۳۱]. تفاوت‌های کیفی و کمی بین ترکیب‌های شیمیایی گوناگون تار که از خوراک‌های چوبی گوناگون به دست آمده است، با استفاده از آنالیز GC-MS نشان داده شد که در ادامه با جزئیات بیش‌تری بحث خواهد شد.

تبدیل ساختارهای آروماتیک در تار با استفاده از اسپکتروسکوپی فلورسانس پرتو فرابنفش^(۱)

شکل ۶ طیف همزمان تارهای تولید شده از پیرولیز نمونه‌های گوناگون چوب را نشان می‌دهد. این شکل برای توصیف ویژگی‌های ساختاری آروماتیک تارهای تولیدی استفاده می‌شود. آنالیز تار به طور روشن دو پیک وسیع متمرکز در ۳۲۰-۲۷۰ nm و ۳۲۰-۳۲۰ nm را در طیف همزمان نشان می‌دهد. پیک در ۳۲۰-۲۷۰ nm برای تار صنوبر شدت بیش‌تری دارد. در مقابل، تار کاج بیش‌ترین شدت را برای پیک دوم نشان می‌دهد (۳۲۰-۳۲۰ nm) که به معنی وجود زیاد سامانه‌های حلقه‌ای آروماتیک (به عنوان نمونه دو یا چند حلقه بنزن متصل) است که از الیگومر^(۲)های مشتق شده از لیگنین تشکیل یافته‌اند [۲۶ و ۲۷]. این موارد با نتیجه‌های به دست آمده از آنالیز GC-MS منطبق است که در بخش بعدی بحث خواهد شد. این نتیجه نشان می‌دهد که می‌توان مقادیر بالای سامانه‌های حلقه‌ای بزرگ را به وسیله کراکینگ سامانه‌های آروماتیکی بسیار بزرگ در زمان پیرولیز چوب کاج تولید کرد (مانند الیگومرهای بزرگ). این مورد بررسی‌های مرتبط با مقدار بالای ترکیب‌های سبک در نمونه چوبی کاج را تأیید می‌کند. در برابر، نمونه تار اقاقیا کوچک‌ترین پیک‌ها در طیف فلورسانس را نشان می‌دهد که می‌تواند به دلیل مقدار کم ترکیب‌های سبک و الیگومرهای مشتق شده از لیگنین آن باشد [۲۷].

(۱) UV-fluorescence spectroscopy

(۲) Oligomer

(۳) Depolymerisation

(۴) Fragmentation

(۵) Hydroxyaldehydes

(۶) Hydroxyketons

(۷) Sugers & Dehydrosugers

(۸) Carboxylic acids

(۹) Phenolic compounds

جدول ۲- میزان تولید برخی ترکیب‌های سبک در نمونه‌های تار براساس آنالیز GC-MS.

| عرق | سرو | کاج | اقاقیا | صنوبر | فراورده‌ها / خوراک |
|------|------|------|--------|-------|-------------------------|
| ۰/۰۳ | ۰/۰۳ | ۰/۰۷ | ۰/۰۴ | ۰/۰۵ | Furan |
| ۰/۱۲ | ۰/۰۷ | ۰/۰۰ | ۰/۰۸ | ۰/۰۸ | Trans-Isoeugenol |
| ۰/۰۷ | ۰/۰۵ | ۰/۱۱ | ۰/۰۴ | ۰/۰۳ | 5-Hydroxymethylfurfural |
| ۰/۱۷ | ۰/۹۵ | ۰/۳۸ | ۰/۸۱ | ۰/۸۳ | 2-Propanoel,1-hydroxy |
| ۱/۵۵ | ۱/۴۲ | ۱/۶۴ | ۱/۴۱ | ۱/۶۹ | Acetaldehyde |
| ۰/۲۵ | ۰/۲۳ | ۰/۲۱ | ۰/۲۳ | ۰/۱۲ | Furfural |
| ۰/۱۱ | ۰/۰۸ | ۰/۱۵ | ۰/۰۷ | ۰/۰۸ | 1,2-Ethanediol |
| ۰/۰۸ | ۰/۰۷ | ۰/۱۰ | ۰/۰۷ | ۰/۰۶ | Phenol,2-methoxy |
| ۰/۱۶ | ۰/۱۳ | ۰/۱۱ | ۰/۱۱ | ۰/۱۵ | 3-Furanmethanol |
| ۳/۷۳ | ۳/۷۰ | ۱/۴۷ | ۳/۹۲ | ۲/۶۰ | Acetic acid |
| ۰/۱۶ | ۰/۱۷ | ۰/۱۸ | ۰/۱۷ | ۰/۱۸ | Propionic acid |

کربوکسیلیک اسیدها

کاربنول^(۲) از تجزیه سلولز و همی سلولز در زمان پیرولیز نمونه‌های چوب تولید می‌شوند [۳۴ و ۳۱]. مقدار ۱ و ۲- اتانیدیول^(۳) با استفاده از آنالیز GC-MS اندازه‌گیری شد. نتیجه‌ها مقدار ناچیزی از ۱ و ۲- اتانیدیول برای همه نمونه‌های تار مورد استفاده نشان داده است (۱۵٪ درصد وزنی <). بیش‌ترین میزان تولید (۱۵ درصد وزنی) مربوط به تار به دست آمده از چوب کاج است که نشان‌دهنده بالاترین میزان تبدیل سلولز و همی سلولز به الکل است (جدول ۲). شدت تولید سایر الکل‌ها براساس نمونه‌های تار گوناگون نیز بررسی شد. شدت اتیل الکل برای همه نمونه‌ها به تقریب یکسان بود. با این حال، تار اقاقیا بیش‌ترین مقدار سیکلوپروپیل - کاربنول را داشت.

آلدهیدها و کتون‌ها^(۴)

اصلی‌ترین ترکیب‌های تار با شدت بالایی که از پیرولیز به دست می‌آید، وابسته به گونه نمونه چوبی مورد استفاده است [۳۳]. همه پنج خوراک پیرولیز ترکیب‌های گوناگونی از آلدهیدها و کتون‌ها نظیر استالدهید و استون تولید می‌کنند، به عنوان مثال، میزان تولید استالدهید در حدود ۱/۴۱-۱/۶۹ درصد وزنی است (جدول ۲). آلدهیدها و کتون‌ها و مشتق‌های هیدروکسیل آن‌ها از تجزیه سلولز و همی سلولز تشکیل شده‌اند [۳۴]. جدول ۲ میزان تولید استالدهید

از میان کربوکسیلیک اسیدها بیش‌ترین فراوانی مربوط به استیک اسید است [۲۶]. بیش‌تر کربوکسیلیک اسیدها از پیرولیز سلولز و همی سلولز در چوب به وجود می‌آیند [۲۹]. همچنین، گروه‌های استیل استر در همی سلولز، در برابر تجزیه زمان پیرولیز مقاومت نشان می‌دهند و به آرامی به استیک اسید تبدیل می‌شوند [۳۲]. این مورد همچنین در هیدرولیز گروه‌های استیل استر با استفاده از آب انجام می‌شود که به طور گسترده در پیرولیز مولکول‌های پلی‌ساکارید تولید می‌شود [۳۲]. جدول ۲، میزان تولید استیک اسید و پروپانیک اسید در نمونه‌های تار را نشان می‌دهد. بیش‌ترین میزان تولید استیک اسید مربوط به نمونه تار اقاقیا است (۳/۹۲ درصد وزنی). در مقابل تار چوب کاج کم‌ترین میزان تولید استیک اسید را دارد (۱/۴۷ درصد وزنی) (جدول ۲). علت این امر می‌تواند به خاطر تجزیه بالای سلولز و همی سلولز در آزمایش پیرولیز چوب اقاقیا باشد [۳۲ و ۲۹]. مقدار ناچیزی از پروپانیک اسید برای همه نمونه‌های تار اندازه‌گیری شد.

الکل‌ها^(۱)

به طور الکل‌هایی مانند اتیل الکل، اتانیدیول و سیکلوپروپیل -

(۱) Alcohols

(۲) Cyclopropyl-carbinol

(۳) 1,2-ethanediol

(۴) Aldehydes & Ketons

آروماتیک‌ها و اجزای حلقه‌ای^(۸)

آروماتیک‌هایی مانند اجزای متصل بنزنی و فنولی و همچنین موارد حلقه‌ای، به طور عمده از تجزیه لیگنین تولید شده‌اند [۳۸، ۳۵]. تأثیر گونه‌های چوبی گوناگون مورد استفاده در فرایند پیرولیز سریع بر روی میزان تولید فنول، ۲- متوکسی^(۹) و ترنس- ایزوگنول^(۱۰) بررسی شد و نتیجه‌های آن در جدول ۲ آمده است. براساس نتیجه‌ها بیش‌ترین میزان فنول و ۲- متوکسی و کم‌ترین مقدار ترنس- ایزوگنول برای تار چوب کاج به ترتیب با مقدرهای ۰/۱۰ و ۰/۰۰ درصد وزنی ثبت شده است. با این حال، بیش‌ترین مقدار تولید ترنس- ایزوگنول (۰/۱۲ درصد وزنی) برای نمونه تار عرعر بوده است. سایر نمونه‌های تار مقدرهای تولید ناچیزی از این ترکیب‌ها داشتند (۰/۱ < درصد وزنی). نتیجه‌های به دست آمده نشان داد که تار چوب صنوبر شامل بیش‌ترین مقدار از ترکیب‌های آروماتیکی است در حالی که تار چوب کاج کم‌ترین میزان را دارد. این نتیجه بیانگر کم‌ترین میزان تجزیه لیگنین به آروماتیک‌های متصل بنزن در پیرولیز چوب کاج است. در کل، شدت اجزای حلقه‌ای جایگزین بیش‌ترین مقدار برای تار چوب عرعر دارد که نشان از تبدیل بهتر لیگنین به مشتق‌های حلقه‌ای دارد.

سایر ترکیب‌ها

جدول ۲ شدت گویاکل^(۱۱) و استوانیلین^(۱۲) را در نمونه‌های تار براساس نوع چوب نشان می‌دهد. هر دو ترکیب شیمیایی از مشتق‌های لیگنین هستند که از پیرولیز چوب به دست می‌آیند [۲۶]. غلظت گویاکل و استوانیلین به طور قابل ملاحظه‌ای در تار چوب کاج نسبت به سایر نمونه‌ها بیش‌تر است که تشکیل بهتر این ترکیب‌ها از شکست الیگومرهای لیگنین در چوب کاج را تأیید می‌کند [۲۶]. با این حال، کم‌ترین شدت گویاکل برای تار صنوبر اندازه‌گیری شده است. در طرف مقابل، شدت برای تارهای اقاچیا و عرعر استوانیلین کم‌ترین میزان بود که نشان از تجزیه کم‌تر لیگنین به این ترکیب دارد [۳۰].

و ۱- هیدروکسیل^(۱)، ۲- پروپانون^(۲) را برای همه نمونه‌های تار نشان می‌دهد. پیرولیز سریع چوب کاج با تجزیه آن، مقدار زیاد استالدهید و ۱- هیدروکسیل، ۲- پروپانون (۱/۶۴ و ۱/۳۸ درصد وزنی) را تولید می‌کند. کم‌ترین میزان تولید همان ترکیب‌ها برای نمونه تار اقاچیا با مقدرهای ۱/۴۱ و ۰/۸۱ درصد وزنی اندازه‌گیری شده است. آنالیزهای بیش‌تری شامل اندازه‌گیری میزان تولید استالدهید، هیدروکسیل و ۱- هیدروکسی - ۲ - بوتانون^(۳) انجام شده است. همان‌گونه که انتظار می‌رفت، بیش‌ترین و کم‌ترین میزان برای هر دو ترکیب شیمیایی مربوط به نمونه‌های تار کاج و اقاچیا است (جدول ۲).

فوران‌ها^(۴)

فوران‌های موجود در تار به طور عمده ناشی از تجزیه سلولز است. پیرولیز سلولز و همی‌سلولز می‌تواند ترکیب‌های فوران تولید کند [۳۵]. می‌توان نشان داد که همی‌سلولز بیش‌ترین نقش را در تولید فورفورال دارد، در حالی که سلولز بیش‌تر به سایر فراورده‌های فوران مانند ۵- متیل فورفورال^(۵) اختصاص داده شده است [۳۶]. براساس نتیجه‌های کمی (جدول ۲)، تار صنوبر کم‌ترین میزان تولید فورفورال را دارد (۰/۱۲ درصد وزنی) که دلیل آن را می‌توان مقدار کم همی‌سلولز در چوب صنوبر است که باعث تبدیل کم‌تر همی‌سلولز به فورفورال می‌شود [۳۶ و ۳۵]. از سوی دیگر میزان تولید ۳- فوریل متانول^(۶) در بازه ۰/۱۶-۰/۱۱ درصد وزنی قرار گرفته است. همچنین میزان ناچیز تولید فوران (۰/۱ < درصد وزنی) برای همه نمونه‌های تار اندازه‌گیری شده است. آنالیزهای بیش‌تری برای اندازه‌گیری شدت سایر ترکیب‌های فوران مانند ۵- متیل فورفورال و ۲- فوران متانول^(۷) انجام گرفت. بالاترین شدت ۵- متیل فورفورال برای تار کاج اندازه‌گیری شد در حالی که بیش‌ترین میزان ۲- فوران متانول برای نمونه چوبی صنوبر بود که دلیل آن را می‌توان تبدیل بهتر همی‌سلولز در زمان پیرولیز مطرح کرد (جدول ۲).

(۱) 1- hydroxyl

(۷) 2-furanmethanol

(۲) 2-Propanone

(۸) Aromatics & Cyclic components

(۳) 1-hydroxy-2-butanone

(۹) 2-methoxy

(۴) Furans

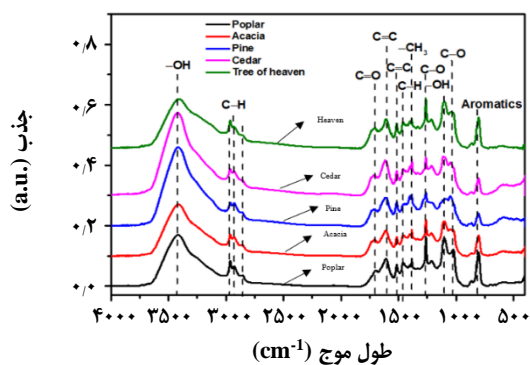
(۱۰) trans-iso Eugenol

(۵) 5-methyl furfural

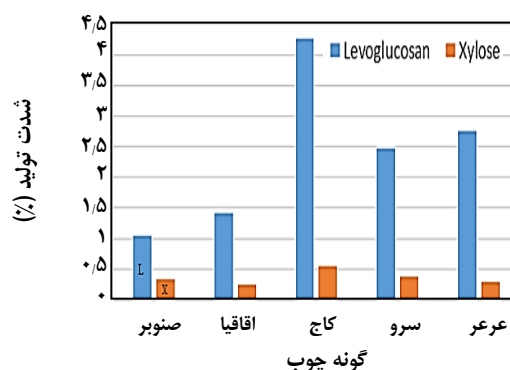
(۱۱) Guaiacol

(۶) 3-furylmthanol

(۱۲) Acetovanillone



شکل ۸ - طیف FT-IR برای نمونه‌های تار تولید شده براساس گونه‌های چوبی گوناگون.



شکل ۷ - میزان تولید ترکیب‌های سبک تار براساس پیرولیز گونه‌های چوبی گوناگون.

مشاهده‌ها بر مبنای آنالیز HPLC

تار شامل شکرها و آنهیدروشکر^(۱)های گوناگونی است که به شکرهای پیرولیز هم معروفند و به طور معمول ۱۰-۵ درصد وزنی تار را تشکیل می‌دهند [۳۷]. تجزیه سلولز و همی سلولز گستره گسترده‌ای از شکرها را تولید می‌کند [۳۸]. حضور شکرها می‌تواند به تشکیل کک در زمان فرایند بهبود کیفیت بیواویل برای تبدیل به سوخت‌ها منجر شود که امکان جداسازی آن‌ها از تار و تبدیل به بیواتانول وجود دارد [۳۷]. به هر حال، فرآیند تشکیل این مواد می‌تواند یک مورد بحرانی برای بررسی باشد. در این بخش، با استفاده از آنالیز HPLC میزان تولید زایلوز^(۲) و لووگلوکوسان^(۳) در زمان پیرولیز نمونه‌های چوبی گوناگون اندازه‌گیری شده و در شکل ۷ نشان داده شده است. نتیجه‌ها نشان دهنده آن است که بیش‌ترین میزان تولید هر دو ترکیب زایلوز و لووگلوکوسان (۵/۰ و ۳/۴ درصد وزنی) مربوط به تار چوب کاج است. با این حال، تار صنوبر کم‌ترین میزان تولید لووگلوکوسان (۱ درصد وزنی) را دارد. میزان تولید زایلوز برای سایر نمونه‌های تار پایین بوده و همیشه مقدارهایی کم‌تر از ۵/۰ درصد وزنی را نشان می‌دهد. نتیجه‌ها بیانگر این موضوع است که بیش‌ترین میزان تبدیل سلولز و همی سلولز به شکرها در چوب کاج انجام می‌شود.

تعیین ویژگی‌های تار با استفاده از اسپکتروسکوپی FT-IR

شکل ۷ طیف FT-IR نمونه‌های تار تولید شده براساس نوع چوب در گستره عدد موج $4000-500 \text{ cm}^{-1}$ را نشان می‌دهد. طیف پنج نمونه تار مورد استفاده ویژگی‌های طیفی همانندی را نشان می‌دهند

ولی تفاوت شدت در مشخصه‌های باندهای گوناگون، نشان از متفاوت بودن تعداد گروه‌های عامل شیمیایی در نمونه‌های تار است. پیک گسترده مشاهده شده در 3350 cm^{-1} عمدتاً به کشش -OH اختصاص دارد [۳۹]. ویژگی‌های اکسیژنی زیاد نشان از تعداد اکسیژن بالا را دارد [۳۹]. براساس داده‌های به دست آمده از شکل ۷ می‌توان نتیجه گرفت که میزان اکسیژن در تار سرو بالاست و به دنبال آن تار کاج مقدار بیش‌تری را دارد. کشش C-H در ناحیه بین $2750-3100 \text{ cm}^{-1}$ وجود دارد. این پیوند مربوط به حالت‌های کشش C-H آروماتیک و حالت متقارن و نامتقارن کشش آلیفاتیک است [۴۰، ۴۱]. پیک‌های نشان داده شده برای نمونه‌های تار گوناگون در بازه $2750-3100 \text{ cm}^{-1}$ به تقریب همانند هستند. این بازه طیفی بیش‌تر مربوط به حضور آروماتیک‌ها در تار است [۴۱]. پیوندهای موجود در 1700 cm^{-1} و 1600 cm^{-1} مربوط به کشش C=O گروه کربونیل و کشش C=C حلقه‌های آروماتیک است [۴۰]. پیک‌های موجود در بازه $1450-1380 \text{ cm}^{-1}$ ، پیوندهای متیلن و متیلن آلیفاتیک یا آروماتیک را نشان می‌دهد [۴۱]، که برای همه نمونه‌های تار شدت همانندی را ارایه داده است. پیوند گسترده در بازه $1250-1000 \text{ cm}^{-1}$ شاید مربوط به کشش هیدورکسیل فنولی باشد [۴۱]، که بیش‌ترین مقدار را برای تارهای صنوبر و عرعر ارایه می‌دهد. پیک بازه $810-750 \text{ cm}^{-1}$ نیز به آروماتیک‌ها اختصاص دارد [۴۰]، که بالاترین شدت برای نمونه تار صنوبر است. با مقایسه طیف IR نمونه‌های تار گوناگون، می‌توان نتیجه گرفت که برای نمونه‌ها پیوندهای همانندی در اندازه‌های بزرگ که در شدت‌ها متفاوتند.

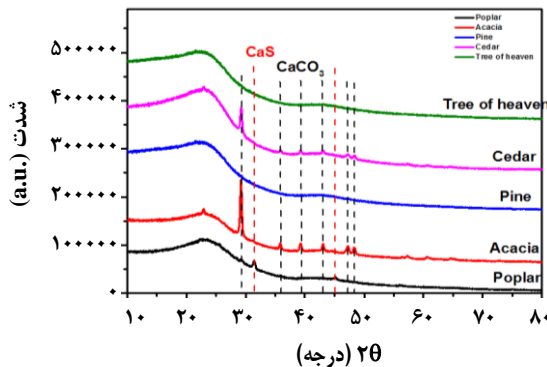
(۱) Anhydrosugers

(۲) Xylose

(۳) Levogluconan

جدول ۳- آنالیز عنصری نمونه‌های چار (برمبنای بدون رطوبت).

| نمونه‌ها | N% | C% | H% |
|----------|------|-------|------|
| صنوبر | - | ۷۹٫۷۴ | ۸٫۳۹ |
| اقاقیا | - | ۷۲٫۹۳ | ۵٫۰۴ |
| کاج | ۰٫۵۷ | ۸۰٫۶۶ | ۵٫۴۱ |
| سرو | - | ۸۱٫۵۵ | ۴٫۹۰ |
| عرعر | ۰٫۵۷ | ۷۶٫۶۴ | ۸٫۶۶ |



چار

فرایند پیرولیز چوب را به یک فرم بسیار پایدار از کربن در فاز جامد (چار یا بیوچار) تبدیل می‌کند که به عنوان افزودنی یا ماده مغذی برای بهبود باروری خاک استفاده می‌شود [۴۱]. چار به طور عمده از لیگنین به دست می‌آید [۳۴]. میزان چار تولیدی برای نمونه چوب کاج کم‌ترین مقدار بود (۲۰ درصد وزنی). با این حال، نمونه چوبی صنوبر بیش‌ترین میزان چار را تولید می‌کند (۲۶ درصد وزنی) (شکل ۱). در زیر، ویژگی‌های چار تولیدی گزارش شده است.

آنالیز عنصری CHN

درصد عناصر موجود در نمونه‌های چار برمبنای خشک در جدول ۲ نمایش داده شده است. بیش‌ترین میزان کربن برای نمونه سرو اندازه‌گیری شده است (۸۱/۵۵ درصد وزنی) در حالی که کم‌ترین میزان ثبت شده با مقدار ۷۲/۹۹ درصد وزنی برای نمونه افاقیا است. میزان بالای کربن نشان از خلوص بالای آن دارد [۴۲]. نتیجه‌گیری محتمل به دست آمده از داده‌ها می‌تواند مربوط به تبدیل کم‌تر کربن لیگنین نمونه چوبی سرو باشد.

آنالیز XRD^(۱)

شکل ۹، دیگرام‌های XRD مربوط به آنالیز نمونه‌های چار را نشان می‌دهد. دو پیک وسیع برای مقدارهای ۲۲، ۲۰ و ۲۹ درجه شناسایی شده است. پیک‌های به دست آمده وجود ساختارهای کریستالی با تزار لایه بهبود یافته را نشان می‌دهد [۴۳-۴۵]. پیک ۲۲ درجه مربوط به وجود کلسیت است [۴۳ و ۴۴]، که در تمام نمونه‌های چار دیده می‌شود و بیش‌ترین و کم‌ترین شدت آن برای چارهای سرو و افاقیا است. با این حال، پیک متمرکز در ۲۹ درجه وجود احتمالی کلسیم سولفید را نشان می‌دهد [۴۳، ۴۴]، که براساس مقدارهای به دست آمده برای سرو و افاقیا، بیش‌ترین شدت برای افاقیا ثبت شده است.

شکل ۹ - الگوی XRD نمونه‌های چار تولید شده از پیرولیز گونه‌های چوبی گوناگون.

انتشار گاز و پیرولیز چوب

با توجه به تولید چشمگیر CO₂، می‌بایست جانب‌های زیست‌محیطی پیرولیز چوب به عنوان فرآیندی برای تولید انرژی ارزیابی شود. پیرولیز چوب می‌تواند دو تأثیر عمده روی انتشار گازهای گلخانه‌ای داشته باشد: ۱. انتشارهای خالص از فرآیند تولید و استفاده از سوخت برمبنای چوب برای تولید الکتریسیته و گرما در مقایسه با سوخت‌های فسیلی. ۲. انتشارهای ناشی از تغییرهای کاربری زمین در مناطق اصلی عرضه، به عنوان نمونه کشورهای گرمسیری، به ویژه برزیل و آسیای جنوب شرقی.

در این پژوهش، میزان انتشار گاز در طول فرایند پیرولیز چوب با استفاده از موازنه جرم ارزیابی شد. شکل ۳ میزان انتشار CO₂ تولید شده در پیرولیز نمونه‌های چوبی گوناگون را نشان می‌دهد. با توجه به داده‌های شکل ۱، می‌توان نتیجه گرفت که برای تولید ۰٫۱۶، ۰٫۱۷، ۰٫۱۸، ۰٫۱۹، ۰٫۲۳ کیلوگرم از تار که به عنوان سوخت موتور به دست آمده از نمونه‌های چوبی صنوبر، سرو، افاقیا، عرعر و کاج در نظر گرفته شده است، ۰٫۱۵، ۰٫۰۹، ۰٫۰۹، ۰٫۰۸ و

(۱) X-Ray Diffraction

تولید را داشت. همچنین، کم‌ترین میزان تولید چار برای نمونه چوبی کاج بود در حالی که در نمونه چوبی صنوبر بیش‌ترین میزان چار تولید شده است. همچنین آنالیز فراورده‌ی گازی نشان داد که چوب کاج بیش‌ترین تبدیل به CO₂ را داشته است. از این رو، پیرولیز چوب به ویژه با استفاده از چوب کاج، می‌تواند تأثیر چشمگیری روی انتشار گازهای گلخانه‌ای و سرانجام گرمایش جهانی داشته باشد. افزون بر این، تار به دست آمده از پیرولیز چوب کاج، شامل سامانه‌های حلقه‌ای آروماتیک بزرگ و فراوان تولید شده از الیگومرهای مشتق شده از لیگنین است. همچنین، میزان بالای شکر در تار تولید شده از پیرولیز چوب کاج نشان از تبدیل بیش‌تر سلولز و همی‌سلولز به شکرها است.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۵/۲۳ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۸/۲۴

۰/۱۱ کیلوگرم CO₂ می‌تواند وارد محیط‌زیست شود. از این رو، می‌توان نتیجه گرفت سوخت پیرولیز می‌تواند تأثیر چشمگیری روی انتشار گازهای گلخانه‌ای و سرانجام گرمایش جهانی داشته باشد.

نتیجه‌گیری

تأثیر نوع چوب بر ترکیب فراورده‌ها با در نظر گرفتن انتشار گازهای گلخانه‌ای بررسی شد. بدین منظور، در یک راکتور آزمایشگاهی، ۶ گرم از چوب بارگذاری شد و پیرولیز نمونه‌ها در دمای ۵۰۰ انجام پذیرفت. نتیجه‌ها، میزان تولید متفاوتی برای فراورده‌های تولید شده از پیرولیز گونه‌های گوناگون چوب را نشان داد. نمونه‌های چوبی کاج و عرعر به ترتیب بیش‌ترین و کم‌ترین میزان تولید فراورده‌های گازی را داشتند. با توجه به مقادیر متفاوت به دست آمده برای تار، چوب کاج بیش‌ترین و چوب صنوبر کم‌ترین میزان

مراجع

- [1] Bridgwater A.V., Meier D., Radlein D., *An Overview of Fast Pyrolysis of Biomass*, *Org Geochem*, **30**: 1479-1493 (1999).
- [2] Garcia-Perez M., Wang X.S., Shen J., Rhodes M.J., Tian F.J., Lee W.J., Wu H., Li C.-Z., *Fast Pyrolysis of Oil Mallee Woody Biomass: Effect of Temperature on the Yield and Quality of Pyrolysis Products*, *Ind. Eng. Chem. Res*, **47**: 1846-1854 (2008).
- [3] Kung C.C., McCarl B.A., Chen C.C., *An Environmental and Economic Evaluation of Pyrolysis for Energy Generation in Taiwan with Endogenous Land Greenhouse Gases Emissions*, *Int. J. Environ. Res. Public Health*, **11**: 2973-2991 (2014).
- [4] Bringezu S., Schutz H., Arnold K., Merten F., Kabasci S., Borelbach P., Michels C., Reinhardt G.A., Rettenmaier N., *Global Implications of Biomass and Biofuel Use in Germany – Recent Trends and Future Scenarios for Domestic and Foreign Agricultural Land Use and Resulting GHG Emissions*, *J. Clean. Prod.*, **17**: 57–68 (2009).
- [5] He M., Mourant D., Gunawan R., Lievens C., Wang X.S., Ling K., Bartle J., Li C.-Z., *Yield and Properties of Bio-Oil from the Pyrolysis of Mallee Leaves in a Fluidised-Bed Reactor*, *Fuel*, **102**: 506–513 (2012).
- [6] Drozddek M., Zawadzki J., Zielenkiewicz T., Klosinska T., *The Influence of Method of Cellulose Isolation From Wood on the Degree and Index of Crystallinity*, *Wood Res*, **60**: 255-262 (2015).
- [7] Wang L., Dibdiakova J., *Characterization of Ashes from Different Wood Parts of Norway Spruce Tree*, *Chem Eng Trans.*, **37**: 37-42 (2014).

- [8] Serafimova Ek., Mladenov M., Mihailova I., Pelovski Y., [Study on the Characteristics of Waste Wood Ash](#), *J. Univ. Chem. Technol. Metallurgy*, **46**: 31-34 (2011).
- [9] Gholizadeh M., Gunawan R., Hu X., Kadarwati S., Westerhof R., Chaitwat W., Hasan M.M., Li C.-Z., [Importance of Hydrogen and Bio-oil Inlet Temperature During the Hydrotreatment of BiO-Oil](#), *Fuel Process. Technol.*, **150**: 132-140 (2016).
- [10] Gholizadeh M., Gunawan R., Hu X., Hassan M.M., Kersten S., Westerhof R., Chaitwat W., Li C.-Z., [Different Reaction Behaviours of the Light and Heavy Components of Bio-oil During the Hydrotreatment in a Continuous Pack-Bed Reactor](#), *Fuel Process. Technol.*, **146**: 76-84 (2016).
- [11] Gholizadeh M., Gunawan R., Hu X., Mercader F.M., Westerhof R., Chaitwat W., Hasan M.M., Mourant D., Li C.-Z., [Effects of Temperature on the Hydrotreatment Behaviour of Pyrolysis Bio-oil and Coke Formation in a Continuous Hydrotreatment Reactor](#), *Fuel Processing Technology*, **148**: 175-183 (2016).
- [12] Tessini C., Romero R., Escobar M., Gordon A., Flores M., [Development of an Analytical Method for the Main Organic Compounds Derived from Thermochemical Conversion of Biomass](#), *J. Chil. Chem. Soc.*, **6**: 2837-2842 (2016).
- [13] Choia Y., Johnston P., Brown R., Shanksa B., Lee K.-H., [Detailed Characterization of Red Oak-derived Pyrolysis Oil: Integrated Use of GC, HPLC, IC, GPC and Karl-Fischer](#), *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **110**: 147-154 (2014).
- [14] Mullen C.A., Boateng A.A., [Chemical Composition of Bio-oils Produced by Fast Pyrolysis of Two Energy Crops](#), *Energy Fuels*, **22**: 2104-2109 (2008).
- [15] Wang Y.Y., Li X., Mourant D., Gunawan R., Zhang S., Li C.-Z., [Formation of Aromatic Structures During the Pyrolysis of Bio-Oil](#), *Energy Fuels*, **26**: 241-247 (2011).
- [16] Garcia-Perez M., Wang X.S., Shen J., Rhodes M.J., Tian F.J., Lee W.J., Wu H., Li C.-Z., [Fast Pyrolysis of Oil Mallee Woody Biomass: Effect of Temperature on the Yield and Quality of Pyrolysis Products](#), *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**: 1846-1854 (2008).
- [17] Garcia-Perez M., Chaala A., Pakdel H., Kretschmer D., Roy C., [Characterization of Bio-Oils in Chemical Families](#), *Biomass Bioenergy*, **31**: 222-242 (2007).
- [18] Garcia-Perez M., Wang S., Shen J., Rhodes M., Lee W.J., Li C.-Z., [Effects of Temperature on the Formation of Lignin-derived Oligomers During the Fast Pyrolysis of Mallee Woody Biomass](#), *Energy Fuels*, **22**: 2022-2032 (2008).
- [19] Zhanga W., Henschela T., Soderlinda U., Tranb K.-Q., Hanc X., [Thermogravimetric and Online Gas Analysis on Various Biomass Fuels](#), *Energy Procedia*, **105**: 162-167 (2017).
- [20] Couhert C., Commandre J.-M., Salvador S., [Failure of the Component Additivity Rule to Predict Gas Yields of Biomass in Flash Pyrolysis at 950°C](#), *Biomass Bioenergy*, **33**: 316-326 (2009).
- [21] Westerhof R.J.M., Brilman D.W.F., Swaaij W.P.M., Kersten S.R.A., [Effect of Temperature Influidised Bed Fast Pyrolysis of Biomass: Oil Quality Assessment in Test Units](#), *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**: 1160-1168 (2010).

- [22] Song Y., Zhao Y., Hu X., Zhang L., Sun S., Li C.-Z., [Destruction of Tar During Volatile-Char Interactions at Low Temperature](#), *Fuel Process. Technol.*, **171**: 215-222 (2018).
- [23] Li C.-Z., [Importance of Volatile-char Interactions during the Pyrolysis and Gasification of Low-Rank Fuels – A Review](#), *Fuel*, **112**: 609–623 (2013).
- [24] Moreno A.I., Font R., [Pyrolysis of Furniture Wood Waste: Decomposition and Gases Evolved](#). *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **113**: 464-473 (2015).
- [25] Irman A., Bramer E.A., Seshan K., Brem G., [Catalytic Flash Pyrolysis of Biomass Using Different Types of Zeolite and Online Vapour Fractionation](#), *Energies*, **9**: 1-17 (2016).
- [26] Gunawan R.R., Xiang L., Lievens C., Gholizadeh M., Chaiwat W., Hu X., Mourant D., Brombly J., Li C.-Z., [Upgrading of Bio-Oil into Advanced Biofuels and Chemicals. Part I. Transformation of GC-detectable Light Species During the Hydro Treatment of Bio-Oil Using Pd/C Catalyst](#), *Fuel*, **111**: 709-717 (2013).
- [27] Li X., Hayashi J., Li C.-Z., [Volatilisation and Catalytic Effects of Alkali and Alkaline Earth Metallic Species During the Pyrolysis and Gasification of Victorian Brown Coal. Part VII. Raman Spectroscopic Study on the Changes in Char Structure during the Catalytic Gasification in Air](#). *Fuel*, **85**: 1509-1517 (2006).
- [28] Rowell R.M., "The Chemistry of Solid Wood. American Chemical Society", Washington (1984).
- [29] Elliott D. C., [Chemicals from Biomass](#), *Encycl. Energy*, **1**: 163-174 (2004).
- [30] Mohan D., Pittman C.U., Steele P.H., [Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-Oil: A Critical Review](#). *Energy Fuels*, **20**: 848-889 (2006).
- [31] Piskorz J., Scott D.S., Radlien D., [Composition of Oils Obtained by Fast Pyrolysis of Different Woods. In Pyrolysis Oils from Biomass: Producing Analyzing and Upgrading](#)", American Chemical Society: Washington 167-178 (1988).
- [32] Degroof W.F., Pan W-P., Rahman M.D., Richards G.N., [First Chemical Events in Pyrolysis of Wood](#). *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **13**: 221-231 (1988).
- [33] Hwang I.H., Kobayashi J., Kawamoto K., [Characterization of Products Obtained from Pyrolysis and Steam Gasification of Wood Waste](#), *RDF*, **34**: 402–410 (2014).
- [34] Liu C., Wang H., Karim A., Sun J., Wang Y., [Catalytic Fast Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass](#), *Chemical Society Reviews*, **11**: 1-54 (2014).
- [35] Lyu G., Wu S., Zhang H., [Estimation and Comparison of Bio-Oil Components from Different Pyrolysis Conditions](#), *Front. Energy Res.*, **3**: 1-11 (2015).
- [36] Lva G., Wub S., Yanga G., Chena J., Liua Y., Kong F., [Comparative Study of Pyrolysis Behaviors of Corn Stalk and Its Three Components](#), *J. Anal. Appl. Pyrolysis.*, **104**: 185–193 (2013).
- [37] Yu Y., Chua Y.W., Wu H., [Characterization of Pyrolytic Sugars in Bio-Oil Produced from Biomass Fast Pyrolysis](#), *Energy Fuels*, **30**: 4145–4149 (2016).

- [38] Alen R., Kuoppala E., Oesch P., [Formation of the Main Degradation Compound Groups from Wood and Its Components During Pyrolysis](#), *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **36**: 137- I48 (1996).
- [39] Stuart B.H., "[Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications](#)", John Wiley & Sons, Inc., UK (2004).
- [40] Inglesias M.J., Jimenez A., Defarge F., Ruiz I., [FTIR Study of Pure Vitrains and Associated Coals](#), *Energy Fuels*, **9**: 458-465 (1995).
- [41] Toth A., Hoffer A., Posfai M., Ajtai T., Konya Z., Blazso M., Czegeny Z., Kiss G., Bozoki Z., Gelencse A., [Chemical Characterization of Laboratory-generated Tar Ball Particles](#), *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, **132**: 1-19 (2018).
- [42] Shaabana A., Sea S.M., Mitamb N.M.M., Dimina M.F., [Characterization of Biochar Derived from Rubber Wood Sawdust Through Slow Pyrolysis on Surface Porosities and Functional Groups](#), *Procedia Eng.*, **68**: 365 – 371 (2013).
- [43] Chowdhury Z.Z., Karim M.Z., Ashraf, M.A. Khalid K., [Influence of Carbonization Temperature on Physicochemical Properties of Biochar Derived from Slow Pyrolysis of Durian Wood \(*Durio zibethinus*\) Sawdust](#), *BioResources*, **11**: 3356-3372 (2016).
- [44] Domingues R.R., Trugilho P.F., Silva C.A., Melo I., Melo L.C.A., Magriotis Z.M., Monedero M.A., [Properties of Biochar Derived from Wood and High-nutrient Biomasses with the Aim of Agronomic and Environmental Benefits](#), *Plos One*, (2017).
- [۴۵] باصری، غلامرضا؛ اسمعیل زاده، شیدا؛ حسینی، فاطمه السادات، [ساخت کربن فعال به وسیله ی فعال سازی شیمیایی و فیزیکی چوب‌های مرکبات، زیتون و گز و مقایسه ویژگی‌های آن‌ها](#)، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۳۶(۱)**: ۱۷۷ تا ۱۹۲ (۱۳۹۶).