

بررسی اثر کاتالیست بیوچار در فرایند پیرولیز تایر فرسوده برای تولید سوخت

گلناز شجری، مرتضی قلی زاده**

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

چکیده: در این پژوهش پیرولیز لاستیک‌های فرسوده در مجاورت کاتالیست بیوچار تولیدی از فرایند گازسازی چوب صنوبر بررسی شده است. بدین منظور، در یک راکتور با اندازه‌های آزمایشگاهی، ۲۵ گرم از نمونه بارگذاری شد و پیرولیز نمونه‌ها در دمای 500°C و در فشار اتمسفریک انجام پذیرفت. نتیجه‌ها نشان داد که کاتالیست بیوچار تأثیر محسوسی بر بازده فراورده‌های به دست آمده از پیرولیز نداشته است ولی مشخصه‌های فراورده‌های تولیدی را تغییر داده است. در مورد فراورده‌های گازی میزان C_3H_8 را افزایش و میزان C_2H_6 را کاهش داده است ولی تأثیر محسوسی بر میزان CO ، CO_2 و H_2 نداشته است. کاتالیست بیوچار میزان آروماتیک‌ها را کاهش و ترکیب‌های خطی را در تار افزایش داده است که نشان از تمایل کاتالیست بیوچار برای فرایند تبدیل آروماتیک‌ها به ترکیب‌های خطی مانند آلکان‌ها و آلکن‌ها بوده است. همچنین بیوچار تمایل زیادی برای اکسیژن‌زدایی از تار را داشت. چار تولیدی دارای آروماتیک بیش‌تری بوده است. آنالیز DTG نشان داد که چار به دست آمده از فرایند پیرولیز کاتالیستی شبکه مولکولی سنگین‌تر و منظم‌تری داشته است. همچنین آنالیز XRD کاتالیست نشان داد که لایه‌ای از مواد کربنی (کک) که به علت فرایند پلیمریزاسیون ترکیب‌های آروماتیکی موجود در بخارهای تولید شده در فرایند پیرولیز است، بر روی کاتالیست نشسته بوده است.

واژگان کلیدی: تایر فرسوده، پیرولیز، کاتالیست، بیوچار.

KEYWORDS: Waste Tire, Pyrolysis, Catalyst, Biochar.

مقدمه

محیط‌زیست یکی از بزرگ‌ترین مشکل‌های زیست‌محیطی در سال‌های اخیر است [۱]. این مواد نسبت به تجزیه زیستی مقاوم و تراکم ناپذیرند. در سال‌های گذشته، بیش‌تر مدیریت دفع تایرهای فرسوده به دلیل حجم کم تولید، به دفن این مواد محدود می‌شد. با افزایش تولید تایرهای فرسوده و بروز مشکل‌های فراوان در آن‌ها، علاقه به استفاده از این شیوه در بیش‌تر کشورها به ویژه در کشورهای

با پیشرفت تمدن بشری و توسعه فناوری و افزایش روز افزون جمعیت، دنیا با مشکلی به نام آلودگی هوا و زمین روبرو شده است که زندگی ساکنان کره زمین را تهدید می‌کند. آمارها نشان می‌دهند که در کشورهای اروپایی سالانه به ازای هر شهروند ۴۵۰ کیلوگرم زباله تولید می‌شود. لاستیک یکی از عنصرهای مهم در زندگی کنونی است. گسترش روز افزون استفاده از تایر و دفع آن‌ها از

*Email: m.gholizadeh@tabrizu.ac.ir

**عهده‌دار مکاتبات

پیرولیز تایر را انجام دادند، بخارهای به دست آمده از پیرولیز به راکتور دیگری که دمای آن نیز ۵۰۰ درجه سلسیوس بود هدایت شد. نتیجه‌های به دست آمده نشان داد که بازده روغن در حالت کاتالیستی نسبت به حالت غیرکاتالیستی به طور چشمگیری کاهش یافته و در نتیجه میزان گاز که بیش تر آن متان، پروپان و ایزوبوتان بود افزایش یافت. همچنین آنالیز روغن به دست آمده افزایش میزان بنزن، زایلن و تولوئن را نشان داد. روغن به دست آمده از پیرولیز با کاتالیست زئولیت Y با مساحت سطح بالا، غلظت بالایی از آروماتیک داشت. آن‌ها از همان سامانه راکتور، با استفاده از کاتالیست زئولیت Y و زئولیت ZSM-5 اثر افزایش دمای راکتور دوم را از ۴۳۰ تا ۶۰۰ درجه سلسیوس نیز بررسی کردند. با استفاده از کاتالیست زئولیت Y، با افزایش دما، غلظت بنزن و تولوئن افزایش یافت و غلظت زایلن با افزایش دمای راکتور کاتالیستی به طور چشمگیری کاهش یافت [۵]. در پژوهشی دیگری آن‌ها پیرولیز کاتالیستی لاستیک را در یک راکتور بستر سیال که شدت جریان جرمی خوراک ۰/۲ kg/h بود، انجام دادند. غلظت زایلن و تولوئن روغن به دست آمده در حضور کاتالیست افزایش یافته بود [۵].^۵ همکاران^۵ در سال ۲۰۰۸ میلادی کاتالیست‌های زئولیت HZSM-5 و زئولیت HY را در یک راکتور CSBR بررسی کردند. غلظت هیدروکربن‌های آروماتیکی تک حلقه در روغن به دست آمده در حضور زئولیت HZSM-5 و HY افزایش یافت. افزون بر این استفاده از کاتالیست HZSM-5 در فرایند پیرولیز کاتالیستی تایر غلظت بنزن، تولوئن و زایلن را در روغن به دست آمده افزایش داد. غلظت بنزن، زایلن و تولوئن در حضور HY افزایش جزئی یافت. نتیجه‌ها بیانگر آن بود که با کاتالیست HY هیدروکربن‌های آروماتیکی چند حلقه در مایع به دست آمده به صورت محسوسی افزایش پیدا کرده بود، این افزایش با کاتالیست HZSM-5 کم بود [۸].^۸ شن و همکاران^۹ [۹] از زئولیت HY و HZSM-5 به عنوان کاتالیست در فرایند پیرولیز کاتالیستی دو مرحله‌ای که در دو راکتور انجام می‌گرفت (در راکتور اول پیرولیز و در راکتور دوم تماس ترکیب‌های فرار با کاتالیست) استفاده کردند. در حضور کاتالیست غلظت ترکیب‌های آروماتیکی تک حلقه‌ای افزایش چشمگیری داشت [۹].^۹ ژانگ و همکاران^{۱۰} [۱۰] پیرولیز تایر را در شرایط خلاء برای افزایش غلظت لیمونن در مایع با کاتالیست‌های NaOH و Na₂CO₃ در بازه

توسعه یافته کاهش یافته است و در برخی کشورهای اروپایی اجازه دفن مواد دورریز و جامد ممنوع شده است [۱]. روش‌های متفاوتی برای رهایی از زباله‌های لاستیکی استفاده می‌شود که از مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به بازیافت انرژی از آن‌ها اشاره کرد. فرایندهایی مانند سوزاندن^۱، پیرولیز^۲ و گازسازی^۳ جزء فرایندهایی هستند که در زمینه استحصال انرژی از تایر به کار می‌روند [۲]. به تجزیه گرمایی مواد آلی و ارگانیک در دماهای بالا و در غیاب اکسیژن به مواد با ساختار ساده‌تر، پیرولیز گویند. این فرایند شامل تغییرهای شیمیایی و فیزیکی غیر قابل برگشت می‌باشد. پیرولیز از دو کلمه یونانی "pyr" به معنی آتش و "lysis" به معنی جداسازی گرفته شده است. فرایند پیرولیز از هزاران سال پیش برای تهیه زغال چوب از چوب استفاده می‌شد [۳]. در واقع پیرولیز تجزیه در اثر گرما است. در فرایند پیرولیز مواد آلی فرار لاستیک، به هیدروکربن‌های سبک‌تر گاز و مایع تجزیه می‌شوند که یا به عنوان سوخت مورد استفاده قرار می‌گیرند و یا از مواد شیمیایی با ارزش موجود در آن‌ها نظیر بنزن، تولوئن، زایلن و لیمونن استفاده می‌شود. اجزای غیر فرار لاستیک که بیش‌تر فولاد و دوده غیرفعال هستند، به عنوان جامد در ته ظرف پیرولیز ته نشین می‌شوند و ماده اولیه مناسبی برای ساخت دوده یا کربن فعال محسوب می‌شوند. شرایط فرایند را می‌توان برای به دست آوردن گاز، مایع یا جامد بیش‌تر تغییر داد [۴]. از کاتالیست در فرایند پیرولیز به منظور افزایش شکست مولکولی و افزایش بازده فرآورده‌های مایع و گازی استفاده می‌شود [۵].

بیش‌تر فناوری‌های تجاری موجود در دنیا از کاتالیست‌ها در فناوری پیرولیز بهره می‌گیرند تا بهره تولید فرآورده‌ها را بالا ببرند و کیفیت فرآورده‌های نهایی را بهبود ببخشند [۵]. کاتالیست‌های زیادی برای فرایند پیرولیز لاستیک استفاده شده‌اند که مهم‌ترین آن‌ها عبارتند از: کاتالیست FCC، زئولیت‌ها (ZSM-5, HY)، اکسیدهای فلزی (MgO)، کمپلکس‌های فلزی و نمک‌های فلزی (CaCO₃, Na₂CO₃، NaOH) [۶]. فرایند پیرولیز تایر فرسوده در مقایسه با دیگر فرایندهای ترموشیمیایی بیش‌تر مورد توجه پژوهشگران می‌باشد، زیرا که اثرهای زیست محیطی کم‌تری در مقایسه با سایر روش‌های بازیابی دارد [۷]. ویلیامز و بریندل^۴ [۵] از دو نوع کاتالیست زئولیت Y و زئولیت ZSM-5 برای تولید سوخت با آروماتیک بالا استفاده کردند. آن‌ها در یک راکتور بستر سیال در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس

(۱) Incineration

(۳) Gasification

(۵) Olazar et al

(۷) Zhang et al

(۲) Pyrolysis

(۴) Williams and Brindle

(۶) Shen et al

که نسبت بالای بیوچار نسبت به بیواویل، تولید گاز را افزایش و مقدار کک تشکیل شده را کاهش می‌دهد [۱۴]. در این پژوهش از بیوچار تولیدی فرایند تبدیل چوب صنوبر به فراورده‌های گازی، به عنوان کاتالیست فرایند پیرولیز تیرهای فرسوده استفاده شد و اثرهای استفاده از آن بر میزان و ترکیب‌های فراورده‌ها بررسی شد. این کاتالیست دارای سطح تماس ویژه بالایی بوده، قیمت پایین دارد و به راحتی می‌تواند بازیافت و یا در طبیعت به عنوان کود شیمیایی مصرف شود. بیوچار منبع ارزان و پایداری برای کاربرد به عنوان کاتالیست در فرایند پیرولیز می‌باشد.

بخش تجربی

مواد اولیه

ابتدا لاستیک به عنوان ماده اولیه از لاستیک اتومبیل‌های سبک مانند خودروهای سواری تهیه شد و به شکل مکعب ریز شده در اندازه‌های طول ۵ الی ۱۰ میلی‌متر، عرض ۳ الی ۷ میلی‌متر و ارتفاع ۳ الی ۵ میلی‌متر آماده شد. از بیوچار به دست آمده از فرایند گازسازی دورریز درخت صنوبر به عنوان کاتالیست و از گاز نیتروژن به عنوان گاز خنثی و از استون یا مخلوط کلروفرم و متانول به عنوان حلال در کندانسور و برای شستشو استفاده شد.

سامانه استفاده شده در فرایند پیرولیز

سامانه آزمایشگاهی مورد استفاده در این مطالعه در شکل ۱ ارایه شده است. اندازه‌های راکتور نیمه پیوسته و بستر ثابت استفاده شده عبارت است از: ارتفاع ۱۹ سانتیمتر و قطر ۱۲ سانتیمتر و از جنس فولاد ضد زنگ می‌باشد. راکتور شامل ۲ عدد شیر سوزنی استیل ۳۱۶ و یک عدد شیر توپی ۳۱۶ می‌باشد. برای ورودی گاز لوله ۱/۴ اینچی و برای ورودی آن دو لوله ۱/۴ و ۱/۲ اینچی تعبیه شده است. پیرولیز کاتالیستی و گرمایی تأیر در دمای ۵۰۰°C و در فشار اتمسفریک انجام شد. پس از رسیدن دمای راکتور توسط گرم‌کن به دمای مورد نظر، نمونه تأیر به داخل راکتور منتقل شد. در زمان این عمل باید محیط راکتور توسط گاز نیتروژن بدون اکسیژن شود. بخارهای به دست آمده از فرایند پیرولیز با عبور از یک کندانسور که در آن از مخلوط کلروفرم-متانول به عنوان حلال استفاده شد، خنک شده و به دو قسمت، فراورده گاز و مایع (تار) تقسیم شد. ماده مانده در داخل راکتور چار نامیده می‌شود که جامد

دمای ۴۵۰ الی ۶۵۰ درجه سلسیوس انجام دادند، غلظت لیمون در نفتای روغن به دست آمده ۱۲/۳۹ درصد وزنی با NaOH بود و با این حال کاتالیست Na_2CO_3 تأیری بر غلظت لیمون نداشت [۱۰]. میان‌د و همکاران [۱۱] در سال ۲۰۱۷ میلادی اثر کاتالیست‌های گوناگونی را بر بازده روغن به دست آمده از فرایند پیرولیز و ترکیب‌های آن در یک پایلوت با راکتوری به حجم ۲۰ لیتر بررسی کردند، بیشینه بازده روغن به دست آمده در فرایند پیرولیز بدون کاتالیستی ۴۰٪، در پیرولیز کاتالیستی با کاتالیست آلومینای فعال شده ۳۲٪، با هیدروکسید کلسیم فعال شده ۲۶٪، زئولیت طبیعی ۲۲٪ و با زئولیت سنتز شده ۲۰٪ درصد وزنی بود. غلظت ترکیب‌های آروماتیکی در پیرولیز کاتالیستی با استفاده از کاتالیست‌های آلومینای فعال شده، زئولیت طبیعی، هیدروکسید کلسیم فعال شده کاهش و با زئولیت سنتز شده افزایش یافت [۱۱]. شاه و همکاران^۱ [۱۲] اثر کاتالیست‌های MgO و CaCO_3 در فرایند پیرولیز تأیر در سه دمای گوناگون ۳۰۰، ۳۵۰ و ۴۰۰ درجه سلسیوس را بررسی کردند. نتیجه‌ها نشان داد که افزایش دما در حضور کاتالیست باعث افزایش بازده کپکاز به دست آمده است [۱۲]. در سال ۲۰۱۳ میلادی زرو و همکارانش^۲ [۱۳] بیوچار را از دورریزهای ذرت به وسیله پیرولیز در مایکروویو در دمای ۶۵۰ درجه سلسیوس تولید کردند و از آن به عنوان کاتالیست برای فرایند پیرولیز کاتالیستی گلوله‌های خاک اره در دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس استفاده کردند. نتیجه‌های آن‌ها نشان داد که تولید فنل و هیدروکربن‌ها با افزودن کاتالیست متناسب با زیست توده افزایش یافت. فراوانی گروه کربونیل در بیواویل معادله مستقیم با مقدار کاتالیست بیوچار داشت، که نشان‌دهنده حذف ترکیب‌های اکسیژن‌دار با بیوچار می‌باشد [۱۳]. در سال ۲۰۱۴ میلادی رن و همکاران^۳ [۱۴] پیرولیز کاتالیستی گلوله‌های خاک اره خام و فرسوده را با استفاده از بیوچار ضایعات ذرت که از پیرولیز ماکروویو در ۶۵۰ درجه سلسیوس تولید می‌شود را بررسی کردند. یک اجاق مایکروویو ناپیوسته به عنوان یک راکتور استفاده شد و دمای واکنش و زمان به ترتیب ۴۸۰ و ۱۰ دقیقه بود. مطالعه‌های آن‌ها نشان دادند که با استفاده از بیوچار به عنوان یک کاتالیست مقدار گاز تولیدی افزایش یافت و نیز ویژگی‌های بیواویل را بهبود بخشید. به عنوان نمونه، غلظت بالایی از فنل در فراورده‌ها به دست آمد. علاوه بر این، در مطالعه‌ی آن‌ها بیوچار به عنوان یک کاتالیست برای ارتقا بیواویل انتخاب شد. آن‌ها نتیجه گرفتند

(۱) Shen et al

(۳) Ren et al

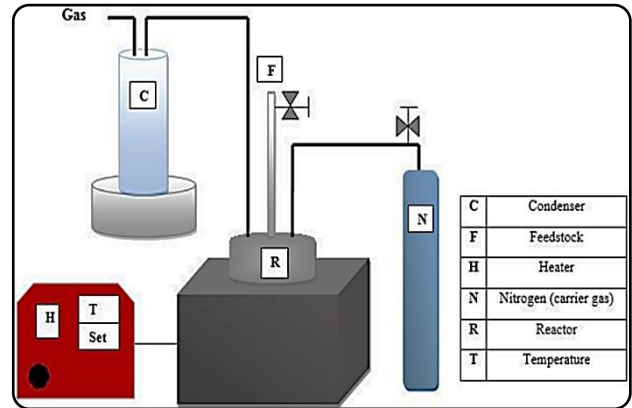
(۲) Zhu et al

آنالیز XRD^۲ از دستگاه Ultima IV X-Ray برای بررسی و مطالعه ساختار بلوری نمونه‌های چار استفاده شد. این دستگاه به یک گرافیت ساختار بلوری monochromatised Cu target مجهز بود (K α -radiation source, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) و نرخ اسکن $1^\circ/\text{min}$ و در بازه دمایی $10-90^\circ\text{C}$ انجام می‌شد [۱۷-۱۹].

آنالیز GC-MS^۳ دستگاه Shimadzu GC-MS، با یک ستون موئینی (DB-Wax) و با مشخصه‌های (طول: ۳۰ متر، قطر داخلی: ۰/۲۵ میلی‌متر، ضخامت فیلم: ۰/۲۵ میلی‌متر) انجام گرفت. 0.5 میکرومتر از نمونه با نسبت انشعاب ۵۰ به ۱، به درگاه تزریق شد. نخست دمای ستون برای ۳ دقیقه در دمای ۳۵ حفظ شد و سپس دما با نرخ $1^\circ/\text{min}$ از 35°C تا 250°C افزایش پیدا کرد. ستون برای ۵ دقیقه در دمای 250°C نگه داشته شد. هلیوم با شدت جریان ۴ ml/min به عنوان گاز حامل استفاده شده است. 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 می‌شود [۱۹-۲۱].

آنالیز HPLC^۴ ترکیب‌های کربوهیدرات موجود در نمونه‌های تار با استفاده از ابزار (HPLC LC-20AD/T LPGE KIT) اندازه‌گیری شد. ستون کراماتوگرافیک مورد استفاده از نوع SUGAR SH1011 بود، شدت جریان ۶۰۰ ml/min و دمای ستون اجاق 50°C ، برای آنالیز نمونه‌ها مورد استفاده قرار گرفت [۲۱-۲۳].

آنالیز UV-flourescence spectroscopy برای درک تبدیل ساختارهای آروماتیکی در زمان پیرولیز، از دستگاه طیف‌سنج فلورسانس Shimadzu (RF-6000) استفاده شده است. تمامی نمونه‌ها تا مقدار ۲۵۰ ppm رقیق شدند. به علاوه، نرخ اسکن و عرض شکاف به ترتیب ۶۰۰ nm/min و ۱۰ nm بودند. طیف خروجی ۲۳۰ nm و طیف تحریک^۵ در بازه ۲۵۰-۶۰۰ nm نیز انتخاب شدند. غلظت آروماتیک‌ها با استفاده از اسپکتروفتومتری پرتو فرابنفش (Metash Corp, UV-800S) با عرض شکاف ۵ nm مشخص شد [۲۳]. آنالیز TG^۶ 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.



شکل ۱ - شماتیکی از سامانه استفاده شده در فرایند پیرولیز

می‌باشد. بقیه پارامترها مانند سرعت گرم کردن و شدت جریان گاز بی اثر ثابت در نظر گرفته شده است. در پیرولیز کاتالیستی، کاتالیست از ابتدا در درون راکتور ریخته می‌شد و نسبت آن به ماده اولیه ۱ به ۵ بود. مایع به دست آمده دارای حلال به مدت ۵ ساعت در درون آن با دمای ۴۵ درجه سلسیوس قرار داده شد، حلال و قسمت سبک تبخیر شده و مایع باقی‌مانده تار نامیده می‌شود. برای کنترل دما از یک ترموکوپل از نوع K استفاده شد. فشار راکتور همواره توسط فشار سنج به طور مداوم کنترل شد. همچنین برای تنظیم میزان گاز نیتروژن ورودی از یک فلومتر که پس از سیلندر نصب شده بود استفاده شد.

کاتالیست استفاده شده بیوچار تولیدی از فرایند گازسازی چوب درخت صنوبر بوده و در دمای ۸۵۰ درجه سلسیوس فرآوری شده است [۱۵]. اندازه‌های کاتالیست استفاده شده طول ۵ الی ۱۰ میلی‌متر، عرض ۳ الی ۷ میلی‌متر و ارتفاع ۸ الی ۱۰ میلی‌متر بود. باتوجه به این که داشتن کاتالیست ارزان و قابل تهیه در مقیاس بزرگ از مشکل‌های فرایند پیرولیز تابر است، این کاتالیست ارزان و قابل تهیه در مقیاس‌های بزرگ است و نیازی به بازیافت ندارد.

مشخصه‌های فرآورده

آنالیز FT-IR^۱ از دستگاه Nicolet iS50 برای شناسایی طیف هر نمونه استفاده شده است. نخست، نمونه‌ها در دمای 35°C و در یک اجاق خلا به مدت ۴ ساعت گرمادهی می‌شود. گستره اسکن طیف در بازه $450-250 \text{ cm}^{-1}$ بود [۱۶].

(۱) Fourier-Transform InfraRed spectroscopy
(۳) Gas chromatography-mass spectrometry
(۵) excitation

(۲) X-ray diffraction
(۴) High Performance Liquid Chromatography
(۶) Thermogravimetric

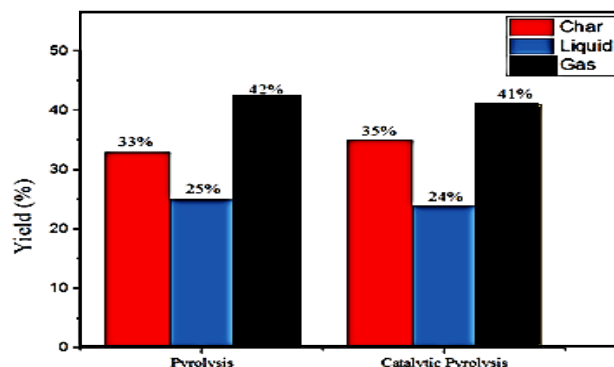
جدول ۱ - اثر کاتالیست‌های گوناگون بر بازده فراورده‌های به دست آمده از پیرولیز تیر [۱۱]

بازده فراورده‌ها (درصد وزنی)			انواع کاتالیست‌ها
چار	گاز	مایع	
۴۰/۰	۲۰/۰	۴۰/۰	No catalyst
۵۳/۴	۲۴/۶	۲۲/۰	Natural Zeolit
۴۲/۶	۳۷/۴	۲۰/۰	Y-zeolit
۳۳/۹	۳۴/۱	۳۲/۰	Al ₂ O ₃
۵۵/۶	۱۸/۴	۲۶/۰	Ca(OH) ₂

همان‌گونه که از مقایسه جدول ۱ و شکل ۲ روشن است، میزان تبدیل دورریزهای تیر به فراورده مایع در بازه میزان تولید در مطالعه‌های سایر گروه‌های پژوهشی می‌باشد. البته بایستی این نیز در نظر گرفت که در با در نظر گرفتن هزینه تولید کاتالیست بیوجار و مقایسه آن با هزینه‌های کاتالیست‌های استفاده شده در مطالعه‌های پیشین می‌توان به این نتیجه رسید که از لحاظ اقتصادی استفاده از بیوجار (تنها با در نظر گرفتن فراورده مایع) قابل توجیه می‌باشد.

ترکیب‌های گوناگون در فاز گاز در پیرولیز گرمایی و کاتالیستی

آنالیز فراورده گازی تولید شده در پیرولیز گرمایی و کاتالیستی تیر با استفاده از کروماتوگرافی گازی انجام شد. درصد مساحت سطح ترکیب‌های گوناگون موجود در فاز گازی با استفاده آنالیز GC در شکل ۳ نشان داده شده است. نتیجه‌های به دست آمده از آنالیز گاز تولیدی در پیرولیز نشان داد که گاز به دست آمده شامل CO و CO₂ می‌باشد که از ترکیب‌های اکسیژن‌دار موجود در تیر تولید شده‌اند. این ترکیب‌های اکسیژن‌دار از روغن‌های نرم‌کننده که برای افزایش انعطاف‌پذیری تیر در زمان تولید تیر به آن اضافه شده‌اند، به دست می‌آیند. همان‌گونه که دیده می‌شود هیدروکربن‌های C₂H₆ و C₃H₈ بیش‌ترین قسمت گاز تولیدی را تشکیل می‌دهند. این ترکیب‌های موجود در گازها به علت تخریب گرمایی لاستیک استایرن بوتادین می‌باشد که بیش‌ترین جزء تشکیل دهنده تیر است [۲۸]. همچنین نتیجه‌ها نشان می‌دهد که کاتالیست بیوجار باعث تولید بیش‌تر C₃H₈ شده است. در حالی که در آزمایش بدون کاتالیست، میزان C₂H₆ بیش‌تر می‌باشد که نشان از تأثیر کاتالیست بر تولید مولکول‌های سنگین‌تر که به علت شکست مولکولی بیش‌تر تیر است. هیدروژن نیز به اندازه تقریبی یکسان در هر دو واکنش تولید شده است که نشان از تأثیر نداشتن کاتالیست بر میزان هیدروژن دارد.



شکل ۲ - میزان تولید فراورده‌های گاز، چار و تار در پیرولیز گرمایی و کاتالیستی

نخست نمونه‌ها از دمای اتاق تا ۱۰۵ °C گرمادهی شدند و این دما برای حذف رطوبت فیزیکی نمونه به مدت ۲۰ دقیقه حفظ شد. سپس نمونه‌ها برای رسیدن به دمای ۵۰۰ °C، با شدت جریان گرمایی ۲۰ °C/min و در حضور جریان نیتروژن، تحت گرما قرار گرفت [۲۴-۲۶].

آنالیز TPO، بررسی واکنش چار با اکسیژن توسط ابزار آنالیز (PCA-1200) را انجام شد. برای این کار ۲۰ میلی‌گرم نمونه در یک لوله کوارتز قرار داده شد و سپس به مدت ۱ ساعت در ۱۰۰ درجه سلسیوس خشک شد تا رطوبت جذب شده از بین برود. پیرو آن دمای نمونه از دمای اتاق به ۹۰۰ درجه سلسیوس در جو O₂ / He (۵ ولت، ۳۰ میلی‌لیتر در دقیقه) افزایش یافت [۲۷].

نتیجه‌ها و بحث

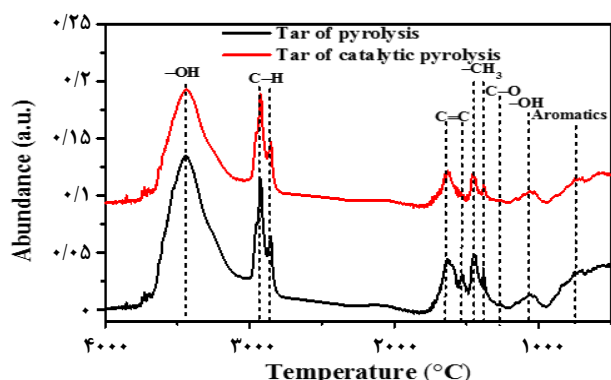
بازده فراورده‌ها

میزان بازده فراورده‌های تولیدی در فرایند پیرولیز گرمایی و کاتالیستی، در شکل ۲ نشان داده شده است. برای اندازه‌گیری میزان تولید، جریان فراورده خارج شده از راکتور پیرولیز وارد بخش خنک‌سازی شد و پس از کندانس، فراورده مایع جمع‌آوری شد. سپس با گذاشتن فراورده مایع که دارای حلال نیز است، به مدت ۴ تا ۵ ساعت در دمای ۴۵ درجه سلسیوس، حلال و بخش سبک مایع تبخیر شد. مایع باقی‌مانده که بخش سنگین می‌باشد تار نامیده می‌شود. پس از آزمایش، مواد جامد باقی‌مانده در راکتور پیرولیز، چار در نظر گرفته شده است. از خروجی راکتور در زمان آزمایش، نمونه گاز جمع‌آوری و توسط دستگاه کروماتوگرافی گازی آنالیز شد. شکل ۲، میزان بازده فراورده‌های گاز، چار و تار را در روش پیرولیز گرمایی و کاتالیستی نشان می‌دهد. نتیجه‌ها نشان داد که کاتالیست بیوجار تأثیر محسوسی بر بازده فراورده‌های به دست آمده از پیرولیز نداشته است.

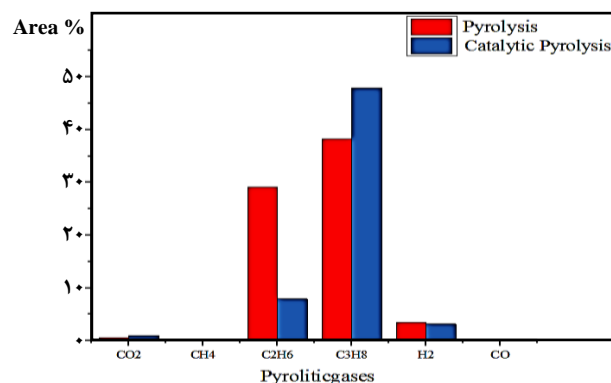
(۱) Temperature Program Oxidation

جدول ۲ - شدت ترکیب‌های سبک تار به دست آمده از فرایند پیرولیز گرمایی و کاتالیستی با آنالیز GC-MS

ترکیب‌ها	پیرولیز گرمایی	پیرولیز کاتالیستی	ترکیب‌ها	پیرولیز گرمایی	پیرولیز کاتالیستی
لیمون	۳۷/۹۶	۱۶/۷۰	۱-هگزادینول	۲/۲۱	۲/۱۶
تترادکان	۵/۱۱	۶/۴۴	۱-نینادکان	۱/۶۱	۲/۲۴
۱-تترادکان	۲/۲۶	۱/۸۳	ایکوزان	۵/۱۲	۶/۷۲
هگزادکان	۹/۱۵	۱۱/۵۰	۱-تتراکوزان	۱/۸۴	۲/۰۷
۳-اکتادکان	۲/۲۷	۲/۸۵	۲-متیل هگزاکوزان	۳/۸۵	۴/۵۲
۹-ایکوزان	۲/۴۰	۳/۴۱	تتراکوزان	۴/۰۸	۴/۷۵
هنی کوزان	۷/۹۴	۱۱/۱۵	تترتری آکوتنان	۳/۶۸	۵/۴۰
۱-هپتادین	۱/۶۰	۳/۴۹	تتراکوتنان	۳/۲۳	۶/۷۹



شکل ۴ - طیف FT-IR نمونه‌های تار تولید شده در پیرولیز گرمایی و کاتالیستی



شکل ۳ - درصد مساحت سطح ترکیب‌های گوناگون موجود در فاز گازی با استفاده آنالیز GC

آروماتیک‌ها و ترکیب‌های خطی نشان می‌دهد که ترکیب‌های آروماتیک دارای فراوانی زیادی در داخل تار تولیدی از پیرولیز بدون کاتالیستی هستند. در حالی که در صورت استفاده از کاتالیست بیوچار میزان آروماتیک‌ها کاهش و ترکیب‌های خطی افزایش یافته است که نشان از تمایل کاتالیست بیوچار برای فرایند تبدیل آروماتیک‌ها به ترکیب‌های خطی مانند آلکان‌ها و آلکن‌ها می‌باشد [۱۵].

طیف FT-IR نمونه‌های تار تولید شده

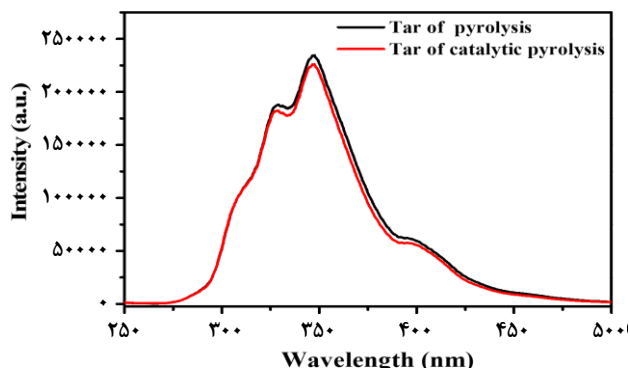
شکل ۴، طیف FT-IR نمونه‌های تار تولید شده در پیرولیز گرمایی و کاتالیستی را نشان می‌دهد. طیف دو نمونه تار مورد استفاده، نشان از متفاوت بودن تعداد گروه‌های عامل شیمیایی در نمونه‌های تار را دارد. پیک گسترده مشاهده شده در 3350 cm^{-1} به‌طور عمده به گروه عاملی OH- اختصاص دارد [۶۰]. این پیک نشان‌دهنده الکل‌ها می‌باشد. مقایسه پیک‌های مربوط به گروه عاملی OH- نشان می‌دهد که میزان الکل‌ها در داخل تار به دست آمده از پیرولیز بدون کاتالیست زیاد می‌باشد. یعنی کاتالیست بیوچار تمایل زیادی برای اکسیژن‌زدایی از تار را دارد که می‌تواند نشان‌دهنده تمایل این کاتالیست در بهبود ویژگی‌های سوختی تار

مایع به دست آمده از پیرولیز تار فرسوده

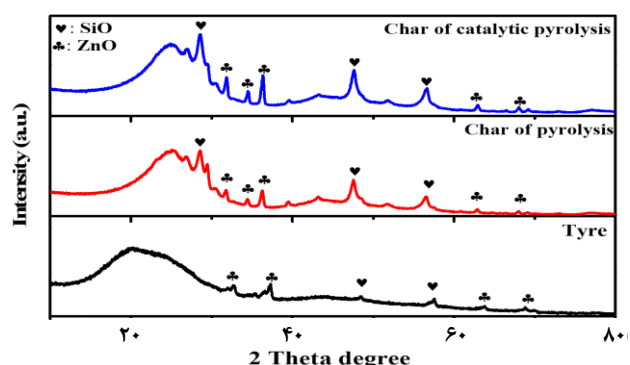
تار تولید شده در پیرولیز تار تک فاز بود. تأثیر کاتالیست بیوچار در فرایند پیرولیز تار بر میزان فرآورده مایع همان‌گونه که شکل ۲ نشان می‌دهد، محسوس نبود.

نتیجه‌های به دست آمده از آنالیز GC-MS تار

در جدول ۲ با استفاده از آنالیز GC-MS، شدت ترکیب‌های سبک موجود در تار به دست آمده از فرایند پیرولیز گرمایی و کاتالیستی آورده شده است. تار تولیدی از پیرولیز تار عمدتاً شامل پارافین‌ها، اولفین‌ها، ترکیب‌های آروماتیک می‌باشد و در آن ترکیب‌های نیتروژن‌دار و گوگرددار نیز به چشم می‌خورد. آنالیز تار تولیدی نشان داد که ترکیب‌های آروماتیک مانند لیمون و ترکیب‌های خطی شامل آلکان‌ها، آلکن‌ها و آلکین‌هایی مانند هنی کوزان، هگزادکان و ایکوزان و... می‌باشد. ترکیب‌های آروماتیک از تخریب گرمایی مواد پلیمری موجود در تار که به‌طور عمده از استایرن بوتادین و ایزوپرن است، تولید می‌شوند [۲۷]. ترکیب‌های خطی نیز از مواد دیگر مانند بوتادین بر اثر واکنش‌های پلیمریزاسیون می‌تواند تولید شود. مقایسه میزان شدت تولیدی



شکل ۵ - آنالیز تار با استفاده از اسپکتروسکوپی فلورسانس اشعه فرابنفش



شکل ۶ - آنالیز XRD تیر و نمونه‌های چار تولید شده

آنالیز چار

آنالیز XRD تیر و نمونه‌های چار تولید شده

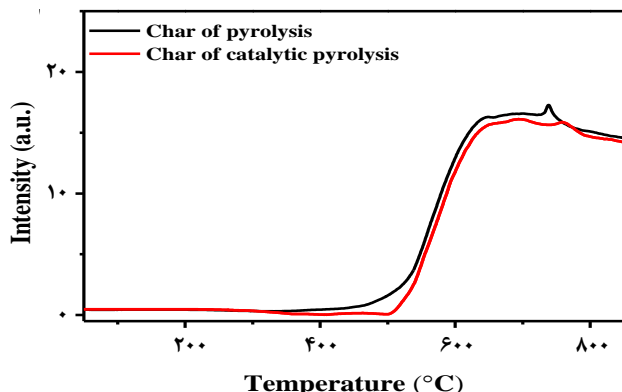
شکل ۶ نشان‌دهنده آنالیز XRD برای تیر، چار به دست آمده از فرایند پیرولیز گرمایی و چار به دست آمده از فرایند پیرولیز کاتالیستی می‌باشد. پیک در بازه ۱۰ تا ۳۰ درجه به ورقه‌های آروماتیک کربن اشاره دارد [۳۱]. مقایسه شدت این پیک برای نمونه‌های تیر و چار بیانگر آن است که چار تولیدی از پیرولیز کاتالیستی شامل ورقه‌های کربن دارای آروماتیک زیاد است که می‌تواند در تعامل با نتیجه‌های آنالیز تار که نشان‌دهنده میزان آروماتیک کم در آن بود باشد، یعنی در پیرولیز کاتالیستی با کاتالیست بیوچار آروماتیک بیش‌تری در چار به دست می‌آید. همچنین اکسید فلزهای روی و سیلیسیم در نمونه‌های جامد دیده شد که بیش‌ترین مقدار آن‌ها در چار تولیدی از پیرولیز کاتالیستی بود که این فلزها می‌توانند ویژگی‌های کاتالیستی داشته و در تبدیل بخارهای تولیدی به دست آمده از پیرولیز به گازهایی مانند C_3H_8 و همچنین آلکان‌های دیگر داشته باشد و در نتیجه در کاهش میزان اکسیژن تار تولیدی نیز دخالت داشته باشند. این فلزها به علت افزودنی‌هایی است که در زمان تولید تیر به آن افزوده می‌شوند [۲۷].

باشد. پیک به دست آمده از گروه عاملی C-H در ناحیه بین $3100-2750\text{ cm}^{-1}$ ظاهر می‌شود. این پیوند مربوط به حالت‌های گروه عاملی C-H آروماتیک و حالت متقارن و نامتقارن کشش آلیفاتیک است [۲۹]. پیک‌های نشان داده شده برای نمونه‌های تار گوناگون در بازه $3100-2750\text{ cm}^{-1}$ به تقریب همانند هستند. حضور این پیک بیش‌تر مربوط به حضور آروماتیک‌ها در تار است [۳۰]. پیوندهای موجود در 1700 cm^{-1} و 1600 cm^{-1} مربوط به کشش C=O گروه کربونیل و کشش C=C حلقه‌های آروماتیک است [۲۹]. برای پیرولیز بدون کاتالیستی شدت آن بیش‌تر است که نشان‌دهنده آروماتیک‌های سبک و همچنین گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار زیاد است. این با نتیجه‌های GC-MS در تعامل است. پیک‌های موجود در بازه $1450-1380\text{ cm}^{-1}$ پیوندهای متیل و متیلن آلیفاتیک یا آروماتیک را نشان می‌دهد [۳۱]، که برای همه نمونه‌های تار شدت همانندی را ارایه داده است. پیوند گسترده در بازه $1250-1000\text{ cm}^{-1}$ شاید مربوط به گروه عاملی هیدورکسیل فنولی باشد [۳۰]، که باز شدت آن‌ها در پیرولیز بدون کاتالیستی زیاد است که تأییدکننده تمایل کاتالیست بیوچار بر تبدیل آروماتیک بر ترکیب‌های خطی با اکسیژن کمتر می‌باشد. پیک بازه $750-810\text{ cm}^{-1}$ نیز به کلیه آروماتیک‌های سبک و سنگین اختصاص دارد [۳۰]. با مقایسه طیف IR دو تار می‌توان نتیجه گرفت که پیوندهای همانندی در اندازه‌های بزرگ دارند که در شدت‌ها متفاوتند.

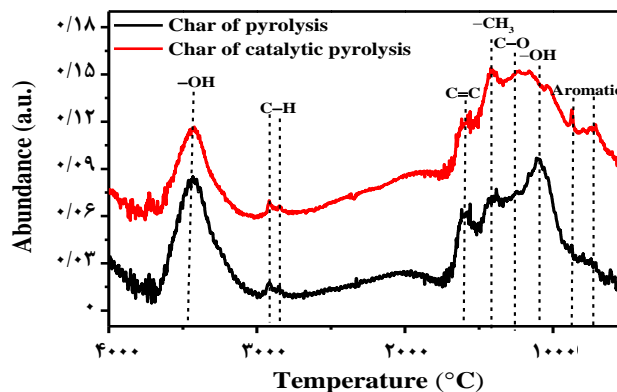
آنالیز تار با استفاده از اسپکتروسکوپی فلورسانس اشعه فرابنفش^۱

شکل ۵ طیف هم‌زمان تارهای تولید شده از پیرولیز گرمایی و کاتالیستی را نشان می‌دهد. شکل ۵ نشان می‌دهد که ترکیب‌های آروماتیک موجود در تار از سه گروه شامل گروه‌های دارای دو حلقه‌ای بنزن ($300-330\text{ nm}$) و گروه‌های آروماتیک دارای ترکیب‌های بیش‌تر از سه حلقه‌ای بنزن ($330-370\text{ nm}$) و گروه‌های آروماتیک خیلی بزرگ دارای بیش‌تر از ۱۰ حلقه‌ای ($390-410\text{ nm}$) تشکیل شده است [۳۱]. در تعامل با نتیجه‌های به دست آمده از GC-MS و FT-IR، نتیجه‌های آنالیز اسپکتروسکوپی فلورسانس پرتو فرابنفش نیز تأییدکننده این است که به مقدار کمی میزان تولید آروماتیک به‌ویژه آروماتیک‌های سبک، با استفاده از کاتالیست بیوچار کاهش یافته است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که به صورت خیلی کمی کاتالیست بیوچار بر میزان تبدیل آروماتیک به فرآورده‌های دیگر را افزایش داده است.

(۱) UV-fluorescence spectroscopy



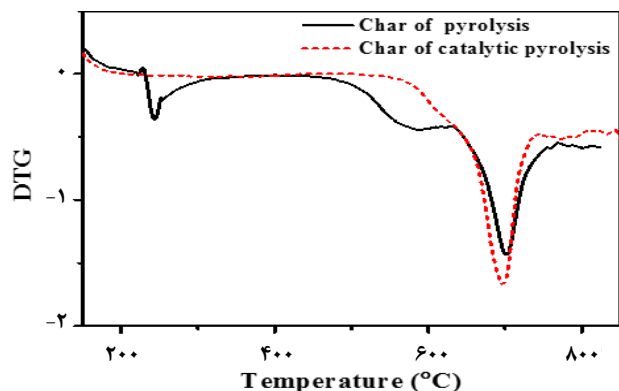
شکل ۸ - آنالیز TPO نمونه‌های چار تولید شده



شکل ۷ - طیف FT-IR نمونه‌های چار تولید شده

طیف FT-IR نمونه‌های چار تولید شده

شکل ۷، طیف FT-IR نمونه‌های چار تولید شده در پیرولیز گرمایی و کاتالیستی را نشان می‌دهد. طیف دو نمونه چار ویژگی‌های همانندی را نشان می‌دهند، ولی تفاوت شدت در مشخصه‌های باندهای گوناگون، نشان از متفاوت بودن تعداد گروه‌های عامل شیمیایی در نمونه‌های چار را دارد. پیک گسترده دیده شده در 3400 cm^{-1} به‌طور عمده به کشش OH- اختصاص دارد [۲۹]. شدت این پیک در چار به دست آمده از پیرولیز بدون کاتالیستی بیشتر است این گروه عاملی مربوط به الکل‌هاست و شدت زیاد آن نشان‌دهنده‌ی میزان اکسیژن بالا در آن است. بنابراین کاتالیست بیوچار تمایل بر اکسیژن‌زدایی از چار تولیدی دارد. پیک به دست آمده از گروه عاملی C-H در بازه $3100\text{--}2750\text{ cm}^{-1}$ ظاهر می‌شود. این پیوند مربوط به گروه‌های عاملی C-H آروماتیک و حالت متقارن و نامتقارن گروه‌های عاملی آلیفاتیک است [۳۰]. پیک‌های نشان داده شده برای نمونه‌های دو چار در بازه $3100\text{--}2750\text{ cm}^{-1}$ به‌تقریب همانند هستند. حضور این پیک بیشتر مربوط به حضور آروماتیک‌ها در چار است. پیوندهای موجود در 1600 cm^{-1} ~ مربوط به گروه عاملی C=C حلقه‌های آروماتیک است [۲۹]. شدت این پیک برای چار به دست آمده از فرایند کاتالیستی زیاد است. پیک‌های موجود در 1450 cm^{-1} ، پیوندهای متیل را نشان می‌دهد [۳۰]، که شدت بالاتری برای چار به دست آمده از پیرولیز کاتالیستی دارد. گروه متیل می‌تواند بیشتر به علت آلکان‌ها و آلکن‌های شاخه‌دار باشد. پیک دیده شده در 1250 cm^{-1} شاید مربوط به گروه عاملی هیدروکسیل فنولی است که باز برای چار به دست آمده از پیرولیز کاتالیستی شدت بیشتری دارد [۲۹]. پیک بازه $810\text{--}750\text{ cm}^{-1}$ نیز به آروماتیک‌ها اختصاص دارد [۳۰]. این پیک به‌تقریب برای هر دو نمونه چار شدت خیلی کمی دارد. با مقایسه طیف IR دو چار می‌توان نتیجه گرفت گروه‌های عامل موجود در چارهای تولیدی نشان از میزان اکسیژن



شکل ۹ - آنالیز TG نمونه‌های چار

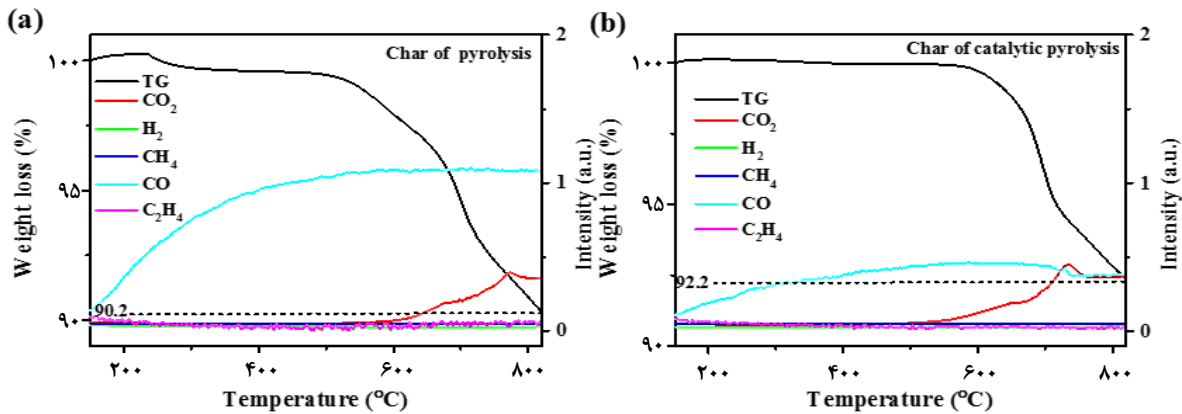
بالا در چار تولیدی از پیرولیز بدون کاتالیستی دارد، یعنی کاتالیست بیوچار تمایل بر حذف اکسیژن دارد و میزان آروماتیک‌ها در چار به دست آمده از پیرولیز کاتالیستی بیشتر است که می‌تواند به علت کک باشد.

آنالیز TPO نمونه‌های چار تولید شده

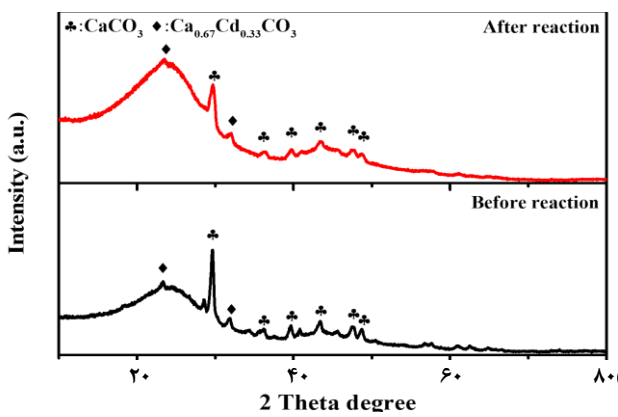
آنالیز TPO در شکل ۸ نشان می‌دهد که اکسایش چار تولیدی از پیرولیز کاتالیستی از 500°C شروع شده است در حالی که اکسایش چار تولیدی از پیرولیز بدون کاتالیستی از دمای 410°C شروع شده است. این اختلاف نشان‌دهنده‌ی این است که چار به دست آمده از پیرولیز کاتالیستی سنگین‌تر می‌باشد. سنگین بودن چار می‌تواند به علت حذف مولکول‌های اکسیژن از چار باشد [۳۲].

آنالیز TG نمونه‌های چار تولید شده

مقایسه نمودارهای TG برای چارها (شکل ۹) نشان می‌دهد که کاهش وزن برای چار به دست آمده از فرایند کاتالیستی کم‌تر از کاهش وزن چار فرایند پیرولیز غیر کاتالیستی می‌باشد (۷/۸)٪.



شکل ۱۰ - آنالیز DTG نمونه‌های چار



شکل ۱۱ - آنالیز XRD کاتالیست

در بازه ۱۰ تا ۳۰ نشان از ورقه‌های منظم کربن است که می‌تواند به علت ترکیب‌های آروماتیکی باشد، مقایسه این پیک برای پیش و پس از فرایند پیرولیز نشان‌دهنده این است که لایه‌ای از مواد کربنی که می‌تواند به علت فرایند پلیمریزاسیون ترکیب‌های آروماتیکی موجود در بخارهای تولید شده در فرایند پیرولیز است، بر روی کاتالیست نشسته است و کک تشکیل شده است. همچنین مقایسه‌ی فلزها نشان می‌دهد که میزان CaCO_3 پس از فرایند پیرولیز کاهش یافته است که می‌تواند به علت تبدیل آن به Ca و CO_2 باشد [۳۲].

آنالیز FT-IR کاتالیست

شکل ۱۲ طیف FT-IR، نمونه‌های کاتالیست پیش از استفاده از فرایند پیرولیز و پس از استفاده در فرایند پیرولیز را نشان می‌دهد. طیف دو نمونه کاتالیست مورد استفاده ویژگی‌های همانند را نشان می‌دهند، اما تفاوت شدت در مشخصه‌های باندهای گوناگون، نشان از متفاوت بودن تعداد گروه‌های عامل شیمیایی در نمونه‌های چار را دارد. پیک گسترده دیده شده در 3350 cm^{-1} به‌طور عمده به کشش

در مقایسه با ۹/۸٪). همچنین شروع کاهش وزن در چار تولیدی غیر کاتالیستی از ۶۰۰ درجه سلسیوس می‌باشد، در حالی که کاهش اصلی برای چار به دست آمده از پیرولیز غیر کاتالیستی از ۵۰۰ درجه سلسیوس می‌باشد. این‌ها نشان‌دهنده سنگین‌تر بودن چار به دست آمده از فرایند کاتالیستی نسبت به چار از فرایند بدون کاتالیستی می‌باشد. بیش‌تر گازهای تولیدی در آنالیز TC، CO و CO_2 می‌باشد. CO از فرایند حذف گروه‌های عاملی کربونیل به دست می‌آید که در چار به دست آمده از فرایند بدون کاتالیستی مقدار آن زیاد و در هر دو کاتالیست، تولید آن از ابتدا آغاز می‌شود. در حالی که CO_2 می‌تواند از فرایند حذف کربوکسیل به دست آید که شدت آن برای هر دو نمونه چار همانند است. تولید CO بیش‌تر نشان از متراکم نبودن و میزان اکسیژن بالا در چار می‌باشد [۱۵].

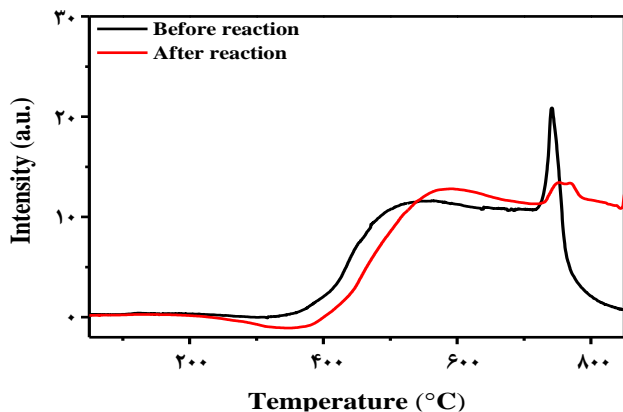
آنالیز DTG نمونه‌های چار تولید شده

نمودار DTG چارها (شکل ۱۰) نشان می‌دهد که چار به دست آمده از فرایند بدون کاتالیستی شامل سه پیک در دماهای ۲۵۰، ۵۵۰ و 700°C می‌باشد که نشان از آزاد شدن سه گروه از مواد که دارای سنگینی متفاوتی هستند می‌باشد. در حالی که چار به دست آمده از فرایند کاتالیستی تا دمای 600°C پایدار بود و تنها در دمای پیکی را که شدت آن از شدت پیک به دست آمده از چار بدون کاتالیستی در همان دما بیشتر است از خود نشان می‌دهد. این رفتار تأییدکننده سنگین‌تر و منظم‌تر بودن شبکه‌ی مولکولی چار به دست آمده از فرایند پیرولیز کاتالیستی است [۳۲].

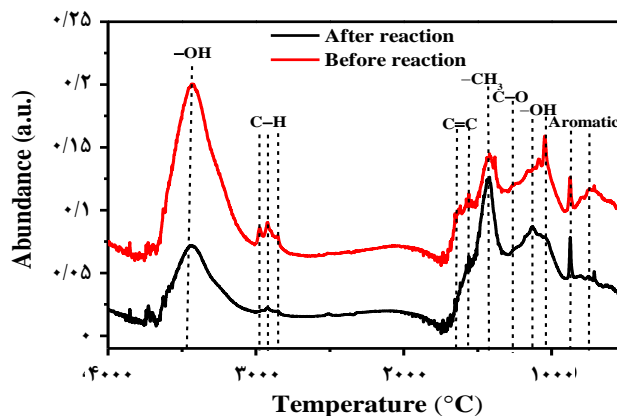
آنالیز کاتالیست

آنالیز XRD کاتالیست

آنالیز XRD کاتالیست در شکل ۱۱ نشان داده شده است. پیک



شکل ۱۳ - آنالیز TPO کاتالیست



شکل ۱۲ - طیف FT-IR نمونه‌های کاتالیست

است در حالی که اکسایش کاتالیست استفاده نشده در پیرولیز از دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس شروع شده است. این اختلاف نشان‌دهنده این است که ترکیب‌های ناپایداری به صورت کک بر روی کاتالیست نشسته است. پیک به دست آمده در بازه ۷۱۰ تا ۷۵۰ درجه سلسیوس نشان از شکست مولکولی کاتالیست پیش از استفاده در فرایند پیرولیز می‌باشد که با افزایش دما به طور کامل تجزیه می‌شود، یعنی در دمای بالاتر از ۷۵۰ درجه سلسیوس کاتالیست استفاده نشده به طور کامل تجزیه می‌شود، در حالی که پیک به دست آمده برای کاتالیست پس از فرایند پیرولیز نشان از وجود لایه‌ای تجزیه ناپذیر در بازه ۷۱۰ تا ۷۵۰ درجه سلسیوس می‌باشد که به دست آمده کک تشکیل شده از رادیکال‌ها به علت شکست مولکولی گرمایی می‌باشد [۱۵].

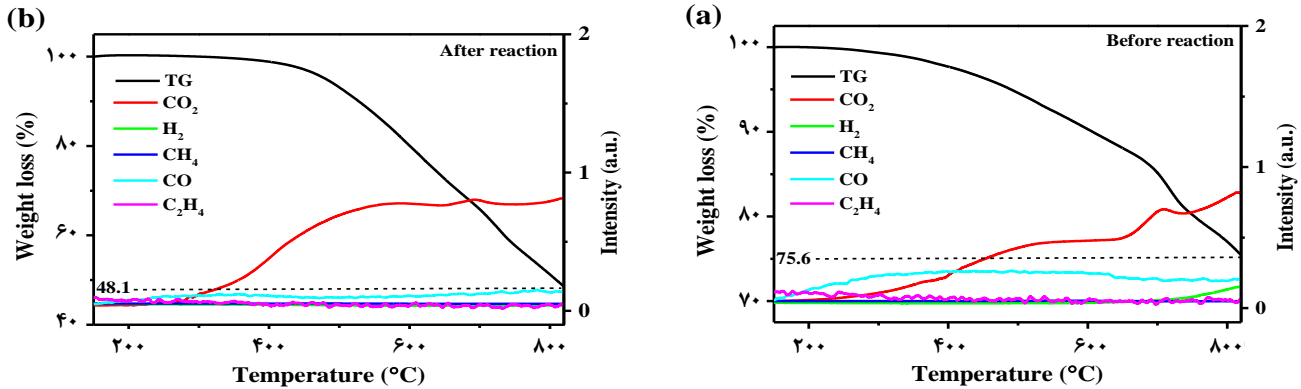
آنالیز TG کاتالیست

مقایسه نمودارهای TG برای نمونه‌های کاتالیست (شکل ۱۴) نشان می‌دهد که شروع کاهش وزن برای کاتالیست پیش از استفاده در فرایند از ۳۱۰°C می‌باشد، در حالی که کاهش اصلی برای کاتالیست استفاده شده در فرایند پیرولیز کاتالیستی از ۵۰۰°C می‌باشد. این اختلاف نشان‌دهنده سنگین‌تر بودن کاتالیست استفاده شده در فرایند نسبت به کاتالیست استفاده نشده می‌باشد که می‌تواند به علت کک تشکیل شده به سطح کاتالیست و یا از سنگین‌تر شدن خود کاتالیست به دست آید (در اثر شکست برخی از ترکیب‌های سبک موجود در کاتالیست). بیش‌تر گازهای تولیدی در آنالیز TC، CO و CO₂ می‌باشد. CO از فرایند حذف گروه‌های عاملی کربونیل به دست می‌آید که در کاتالیست استفاده نشده مقدار آن زیاد است. در حالی که CO₂ می‌تواند از فرایند حذف کربوکسیل به دست آید که شدت آن برای هر دو نمونه کاتالیست همانند است [۳۲].

OH- اختصاص دارد [۳۱]. شدت این پیک در کاتالیست پیش از استفاده در فرایند بیش‌تر است این گروه عاملی مربوط به الکل‌هاست و شدت زیاد آن نشان‌دهنده‌ی میزان اکسیژن بالا در آن است. این تفاوت نشان می‌دهد که تعدادی از ترکیب‌های الکی موجود در کاتالیست در اثر گرما شکسته شده است. پیک به دست آمده از کشش C-H در ناحیه بین ۲۷۵۰-۳۰۰۰ cm⁻¹ ظاهر می‌شود. این پیوند مربوط به گروه‌های عاملی C-H آروماتیک و حالت متقارن و نامتقارن گروه‌های عاملی آلیفاتیک است [۲۸]. پیک‌های نشان داده شده برای نمونه‌های کاتالیست در بازه ۲۷۵۰-۳۱۰۰ cm⁻¹ به تقریب مربوط به حضور آروماتیک‌ها در کاتالیست است [۳۱]، که پس از واکنش مقدار آن‌ها کاهش یافته است. پیوندهای موجود در ۱۶۰۰ cm⁻¹ ~ مربوط به گروه عاملی C=C حلقه‌های آروماتیک است [۲۹]. این پیک برای پس از پیرولیز از کاتالیست حذف شده است. پیک‌های موجود در ۱۴۵۰ cm⁻¹، پیوندهای متیل را نشان می‌دهد [۲۸]، که شدت بالاتری برای کاتالیست پس از فرایند پیرولیز دارد. گروه متیل می‌تواند بیشتر به علت آلکان‌ها و آلکن‌های شاخه‌داری باشد که بر روی کاتالیست نشسته است. پیک دیده شده در ۱۱۵۰ cm⁻¹ شاید مربوط به گروه عاملی هیدروکسیل فنولی است که باز برای نمونه کاتالیست پیش از استفاده در فرایند پیرولیز شدت بیش‌تری دارد [۲۹]. پیک بازه ۷۵۰-۸۱۰ cm⁻¹ نیز به آروماتیک‌ها اختصاص دارد [۲۸]. این پیک نمونه کاتالیست استفاده شده در فرایند پیرولیز شدت بالاتری دارد که نشان می‌دهد مقداری از ترکیب‌های به دست آمده از پیرولیز بر روی کاتالیست نشسته است.

آنالیز TPO کاتالیست

آنالیز TPO در شکل ۱۳ نشان می‌دهد که اکسایش کاتالیست استفاده شده در فرایند پیرولیز از ۲۵۰ درجه سلسیوس آغاز شده



شکل ۱۴ - آنالیز TG کاتالیست

- کاتالیست بیوچار تأثیر محسوسی بر بازده فراورده‌های به دست آمده از پیرولیز نداشته است.

- نتیجه‌های به دست آمده از بررسی گازهای به دست آمده نشان دهنده این است که کاتالیست تأثیر محسوسی بر میزان CO_2 ، CO و H_2 نداشت اما میزان C_3H_8 را افزایش و میزان C_2H_6 را کاهش می‌دهد که نشان از شکست مولکولی بیشتر تیر است.

- تیر تولید شده در پیرولیز تیر تک فاز بود که به‌طور عمده شامل پارافین‌ها، اولفین‌ها، ترکیب‌های آروماتیک می‌باشد.

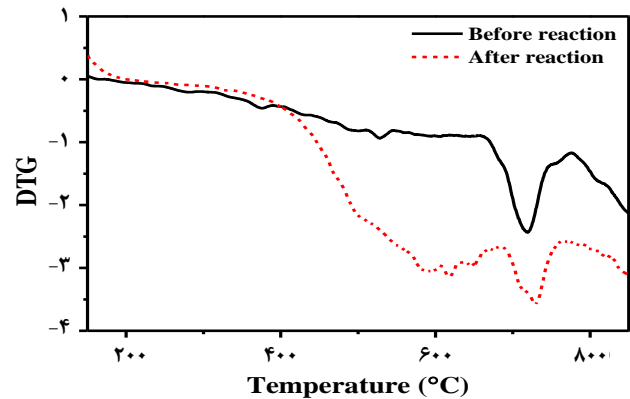
- تیر به دست آمده شامل ترکیب‌های آروماتیکی مانند لیمونن و ترکیب‌های خطی شامل آلکان‌ها، آلکن‌ها و آلکین‌هایی مانند هنی‌کوزان، هگزادکان و ایکوزان و... می‌باشد.

- کاتالیست بیوچار میزان آروماتیک‌های موجود در مایع را کاهش و ترکیب‌های خطی آن را افزایش داد که نشان از تمایل کاتالیست بیوچار در تبدیل آروماتیک‌ها به ترکیب‌های خطی مانند آلکان‌ها و آلکن‌ها می‌باشد.

- طیف FT-IR تارهای به دست آمده نشان داد که میزان الکل‌ها در درون تار به دست آمده از پیرولیز بدون کاتالیست زیاد می‌باشد. یعنی کاتالیست بیوچار تمایل زیادی برای اکسیژن‌زدایی از تار را دارد یعنی این کاتالیست ویژگی‌های سوختی تار را می‌تواند بهبود ببخشد.

- چار تولیدی از پیرولیز کاتالیستی شامل ورقه‌های کربن دارای آروماتیک زیاد بود که می‌تواند در تعامل با نتیجه‌های آنالیز تار که نشان‌دهنده میزان آروماتیک کم در آن بود باشد، یعنی در پیرولیز کاتالیستی با کاتالیست بیوچار آروماتیک بیشتری در چار به دست می‌آید.

- اکسید فلزهای روی و سیلیسیم در نمونه‌های جامد دیده شد که بیش‌ترین مقدار آن‌ها در چار تولیدی از پیرولیز کاتالیستی بود که این فلزها می‌توانند ویژگی‌های کاتالیستی داشته و در تبدیل بخارهای تولیدی به دست آمده از پیرولیز به گازهایی مانند C_3H_8



شکل ۱۵ - آنالیز DTG کاتالیست

آنالیز DTG کاتالیست

نمودار DTG چارها (شکل ۱۵) نشان می‌دهد که کاتالیست استفاده شده شامل دو پیک در دماهای 600°C و 700°C می‌باشد که نشان از آزاد شدن دو گروه از مواد که دارای سنگینی متفاوتی هستند می‌باشد. در حالی که کاتالیست پیش از استفاده تا دمای 690°C پایدار بود و فقط در دمای 700°C پیکی را که شدت آن از شدت پیک به دست آمده از کاتالیست استفاده شده در همان دما بیش‌تر است از خود نشان می‌دهد. این رفتار تأییدکننده این است که مقداری از فراورده‌های به دست آمده از پیرولیز به صورت کک بر روی کاتالیست نشست است که در دماهای گوناگون تجزیه شده و به فراورده‌های دیگر تبدیل می‌شود [۳۲].

نتیجه‌گیری

تأثیر کاتالیست بیوچار بر فرایند پیرولیز تیر بررسی شد. بدین منظور، در یک راکتور با اندازه‌های آزمایشگاهی، 25°C گرم از تیر بارگذاری شد و پیرولیز نمونه‌ها در دمای 500°C و در فشار اتمسفریک انجام پذیرفت. نتیجه‌ها نشان داد که:

– آنالیز XRD کاتالیست نشان داد که لایه‌ای از مواد کربنی (کک) که به علت فرایند پلیمریزاسیون ترکیب‌های آروماتیکی موجود در بخارهای تولید شده در فرایند پیرولیز است، بر روی کاتالیست نشسته است.

و همچنین آلکان‌های دیگر داشته باشد و در نتیجه در کاهش میزان اکسیژن تار تولیدی نیز دخالت داشته باشد.
– آنالیز TPO نشان داد که چار به دست آمده از پیرولیز کاتالیستی سنگین‌تر بود. سنگین بودن چار می‌تواند به علت حذف مولکول‌های اکسیژن از چار باشد.
– مقایسه نمودارهای TG و DTG برای چارها نشان داد که کاهش وزن برای چار به دست آمده از فرایند کاتالیستی کم‌تر از کاهش وزن چار فرایند پیرولیز غیر کاتالیستی می‌باشد.

تاریخ دریافت: ۱۵ / ۱۰ / ۱۳۹۸؛ تاریخ پذیرش: ۲۹ / ۰۲ / ۱۳۹۹

مراجع

- [1] Czajczyńska D., Nannou T., Anguilano L., Krzyżyńska R., Ghazal H., Spencer, N., Jouhara H., Potentials of Pyrolysis Processes in the Waste Management Sector, *Energy Procedia*, **123**: 387-394 (2017).
- [2] Hita I., Arabiourrutia M., Olazar M., Bilbao J., Arandes J.M., Castaño P., Opportunities and Barriers for Producing High Quality Fuels from the Pyrolysis of Scrap Tires, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **56**: 745-759 (2016).
- [3] Arafat H.A., Jijakli K., Ahsan A., Environmental Performance and Energy Recovery Potential of Five Processes for Municipal Solid Waste Treatment, *Journal of Cleaner Production*, **105**: 233-240 (2015).
- [4] Al Arni S., Comparison of Slow and Fast Pyrolysis for Converting Biomass into Fuel, *Renewable Energy*, **124**: 197-201 (2018).
- [5] Williams P.T., Brindle A.J., Catalytic Pyrolysis of Tyres: Influence of Catalyst Temperature. *Fuel*, **81(18)**: 2425-2434 (2002).
- [6] Boxiong S., Chunfei W., Binbin G., Rui W., Pyrolysis of Waste Tyres with Zeolite USY and ZSM-5 Catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, **73(1-2)**: 150-157 (2007).
- [7] Roy C., Chaala A., Vacuum Pyrolysis of Automobile Shredder Residues, *Resources, Conservation and Recycling*, **32(1)**: 1-27 (2001).
- [8] Olazar M., San José M.J., Alvarez S., Morales A., Bilbao J., Design of Conical Spouted Beds for the Handling of Low-Density Solids, *Industrial Engineering Chemistry Research*, **43(2)**: 655-661 (2004).
- [9] Shen Y., Yoshikawa K., Tar Conversion and Vapor Upgrading via In Situ Catalysis using Silica-based Nickel Nanoparticles Embedded in Rice Husk Char for Biomass Pyrolysis/Gasification, *Industrial Engineering Chemistry Research*, **53(27)**, 10929-10942 (2014).
- [10] Zhang X., Wang T., Ma L., Chang J., Vacuum Pyrolysis of Waste Tires with Basic Additives, *Waste Management*, **28(11)**, 2301-2310 (2008).
- [11] Miandad R., Barakat M. A., Rehan M., Aburiazaiza A.S., Gardy J., Nizami A.S, Effect of Advanced Catalysts on Tire Waste Pyrolysis Oil, *Process Safety and Environmental Protection*, **116**: 542-552 (2018).

- [12] Shah J., Rasul Jan M., Mabood F., Catalytic Pyrolysis of Waste Tyre Rubber into Hydrocarbons via Base Catalysts, *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, **27(2)**: 103-109 (2008).
- [13] Zhu L., Lei H., Wang L., Catalytic Microwave Pyrolysis of Douglas Fir Pellets with Carbon Catalysts Derived from Corn Stover, *Semantic Scholar*, **1**: 1-8 (2013).
- [14] Ren S., Lei H., Wang L., Bu Q., Chen S., Wu J., Hydrocarbon and Hydrogen-Rich Syngas Production by Biomass Catalytic Pyrolysis and Bio-Oil Upgrading over Biochar Catalysts, *RSC Advances*, **4(21)**: 10731-10737 (2014).
- [15] Gholizadeh M., Gunawan R., Hu X., Kadarwati S., Westerhof R., Chaiwat W., Hasan M.M., Li C.Z., Importance of Hydrogen and Bio-Oil Inlet Temperature During the Hydrotreatment of Bio-Oil, *Fuel Processing Technology*, **150**: 132-40 (2016)
- [16] Prabir B., "Biomass Gasification and Pyrolysis", Elsevier, the Boulevard, Langford Lane, Kidlington, Oxford, OX5 1GB, UK. (2010).
- [17] Alcock C.B., "Thermochemical Processes", First ed., University of Norte Dame, Indiana, USA (2000).
- [18] Gašparovič L., Koreňová Z., Jelemenský L., Kinetic Study of Wood Chips Decomposition by TGA, *Chemical Papers*, **64(2)**: 174-181 (2010).
- [19] Scott D.S., Piskorz J., Radlein D., Liquid Products from the Continuous Flash Pyrolysis of Biomass, *Industrial Engineering Chemistry Process Design and Development*, **24(3)**: 581-8 (1985).
- [20] Fagbemi L., Khezami L., Capart R., Pyrolysis Products from Different Biomasses: Application to the Thermal Cracking of Tar, *Applied Energy*, **69(4)**: 293-306 (2001).
- [21] Mohan D., Pittman Jr.C.U., Steele PH; Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-Oil: A Critical Review, *Energy Fuels*, **20(3)**: 848-889 (2006).
- [22] Onay O., Kockar O.M., Slow, Fast and Flash Pyrolysis of Rapeseed, *Renewable Energy*, **28(15)**: 2417-33 (2003).
- [23] Iglesias M.J., Jimenez A., Laggoun-Défarage F., Suarez-Ruiz I., FT-IR Study of Pure Vitrains and Associated Coals, *Energy Fuels*, **9(3)**: 458-466 (1995).
- [24] Pattiya A., "Fast Pyrolysis, InDirect Thermochemical Liquefaction for Energy Applications", **1**: 3-28. Woodhead Publishing (2018).
- [25] Data Excerpted from Bridgwater. Compiled from Data in Demirbas, (2001).
- [26] Brown R.C., Wang K., "Fast Pyrolysis of Biomass: Advances in Science and Technology", Royal Society of Chemistry; (2017).
- [27] Liang C., Wang Y., Jiang S., Zhang Q., Li X., The Comprehensive Study on Hydrocarbon Fuel Pyrolysis and Heat Transfer Characteristics, *Applied Thermal Engineering*, **117**: 652-658 (2017).
- [28] Kan T., Strezov V., Evans, Fuel Production from Pyrolysis of Natural and Synthetic Rubbers, *Fuel*, **191**: 403-410 (2017).

- [29] Krull E.S., Baldock J, Skjemstad J.O., Smernik R.S., “Characteristic of Biochar: Organo-Chemical Properties, Biochar for Environment Science and Technology”, Earthsan Publication Ltd, **4**: 53-66 (2009).
- [30] Liu Z., Zhang F., Yan S., Tian L., Wang H., Liu H., Wang H., Hu J., Effects of Temperature and Low-Concentration Oxygen on Pine Wood Sawdust Briquettes Pyrolysis: Gas Yields and Biochar Briquettes Physical Properties, *Fuel Processing Technology*, **177**: 228-236 (2018).
- [31] Sturt B., “Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications”, John Wiley and Sons, Ltd., West Sussex, England, (2004).
- [32] Gholizadeh M., Zhang Sh., Hu X., Zhang Ch., Liu Q., Salavati S., Cross-Interaction During Co-Gasification of Wood, Weed, Plastic, Tire and Carton, *Environmental Management*, **250**: 109467 (2019).