

## بررسی اثر کاتالیست بیوجار در فرایند پیرولیز چوب صنوبر برای تولید سوخت

فائزه خدائی، مرتضی قلی زاده\*\*

دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز، تبریز

**چکیده:** در این پژوهش پیرولیز چوب صنوبر در مجاورت کاتالیست بیوجار تولیدی از فرایند گازسازی چوب صنوبر، بررسی شد. بدین منظور، در یک راکتور با اندازه آزمایشگاهی، ۳۰ گرم از نمونه بارگذاری شد و پیرولیز در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس و در فشار یک اتمسفر انجام پذیرفت. نتیجه‌ها نشان داد که کاتالیست بیوجار تأثیر محسوسی بر میزان سوخت زیستی به دست آمده از پیرولیز نداشته است. در حالی که میزان فراورده گازی کاهش (۵/۷۸ درصد) و بیوجار افزایش یافته (۵/۱۹ درصد)؛ همچنین مشخصه‌های فراورده‌های تولیدی را تغییر داده است. در مورد فراورده‌های گازی، کاتالیست مجموع میزان CO و CO<sub>2</sub> را افزایش (۸/۶۸ درصد) و نیز مجموع گازهای هیدروکربنی بیش‌تر از دو کربن را کاهش داد (۱۶/۱۰ درصد). ولی تأثیر محسوسی بر میزان CH<sub>4</sub> نداشته است. بیوجار میزان آروماتیک‌ها را افزایش و ترکیب‌های خطی را در سوخت زیستی کاهش داده است که نشان از تمایل کاتالیست بیوجار برای فرایند تبدیل ترکیب‌های خطی به آروماتیک‌ها مانند اسیدهای کربوکسیلیک بوده است. همچنین بیوجار تمایل زیادی برای اکسیژن‌زدایی از سوخت زیستی را داشت که منجر به بهبود ویژگی‌های سوختی سوخت زیستی شد. چار تولیدی دارای آروماتیک کمتری بوده است. آنالیز DTG نشان داد که چار به دست آمده از فرایند پیرولیز کاتالیستی شبکه مولکولی سبک‌تر و منظم‌تری داشته است. همچنین آنالیز XRD کاتالیست نشان داد که لایه‌ای از مواد کربنی (کک) که به دلیل فرایند بسپارش ترکیب‌های آروماتیکی موجود در بخارهای تولید شده در فرایند پیرولیز است، بر روی کاتالیست نشسته بوده است. در کل حضور بیوجار تغییری در میزان سوخت زیستی نداشته اما کیفیت سوخت آن مانند میزان آروماتیک‌ها را افزایش داد.

**واژگان کلیدی:** چوب صنوبر، پیرولیز، کاتالیست، بیوجار

**KEYWORDS:** Poplar Wood, Pyrolysis, Catalyst, Biochar

### مقدمه

صنعتی موجب افزایش روز افزون دورریزهای کشاورزی می‌شود [۱]. دفع و تخلیه نامناسب این دورریزها در محیط باعث ایجاد عوارض نامطلوبی برای محیط زیست می‌شود. استفاده مناسب و کاربردی از این دورریزها موجب کاهش فشار بر محیط زیست خواهد شد.

با توجه به نیاز روزافزون به منابع انرژی و کاهش منابع سوخت، ضرورت حفظ محیط زیست، کاهش آلودگی هوا و ... استفاده از انرژی‌ها و سوخت‌های نو می‌تواند جایگاه ویژه‌ای داشته باشد. از طرفی فعالیت‌های انسانی در زمینه‌های گوناگون کشاورزی و

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

\* عهده‌دار مکاتبات

"pyr" به معنی آتش و "lysis" به معنی جداسازی گرفته شده است. در فرایند پیرولیز مولکول‌های بزرگ و پیچیده هیدروکربن مربوط به زیست‌توده، در دمای بالا و بدون حضور اکسیژن شکسته شده و به فراورده‌های گازی، مایع و چار با مولکول‌های ساده‌تر و کوچک‌تر تبدیل می‌گردند. این فرایند مشتمل بر تغییر همزمان ترکیب شیمیایی و فاز فیزیکی بوده و فرایندی برگشت‌ناپذیر است. پیرولیز زیست‌توده معمولاً در بازه دمایی پایین‌تری (۳۰۰-۷۰۰°C) نسبت به سایر فرایندها انجام می‌پذیرد [۵]. پیرولیز می‌تواند در فشار اتمسفر انجام شود. از این‌رو، تبدیل زیست‌توده به سوخت مایع طی فرایند پیرولیز بسیار مورد توجه قرار گرفته است. پیرولیز زیست‌توده براساس نرخ گرمادهی در طول فرایند به دو دسته سریع و آهسته طبقه‌بندی می‌شود. در حال حاضر مسیر پیرولیز سریع به دلیل سرعت بالای واکنش و بازده نسبتاً بالای سوخت زیستی<sup>۵</sup> ترجیح داده شده است [۵]. براساس هدف فرایند پیرولیز (فراورده مایع، جامد یا گاز) می‌توان شرایط فرایند را تغییر داد؛ بدین ترتیب برای تبدیل زیست‌توده به فراورده‌های مایع، دمای متوسط (۵۰۰-۳۵۰ درجه سلسیوس) و زمان ماند کم در نظر گرفته می‌شود، در حالی که زمان ماند کم و دمای پایین بطور بیش‌تر زیست‌توده را به زغال (بیوجار) تبدیل می‌کند.

فراورده‌های فرایند پیرولیز تحت تأثیر عامل‌های گوناگونی نظیر نوع زیست‌توده، اندازه ذره‌های زیست‌توده، نرخ گرما دهی، دمای فرایند، نوع راکتور استفاده شده، نوع گاز حامل و در اثر استفاده از کاتالیست نوع کاتالیست، می‌باشد [۵]. شرکت‌های تجاری گوناگونی برای افزایش سرعت فرایند پیرولیز و بهبود ویژگی‌ها سوختی سوخت زیستی از انواع کاتالیست‌ها استفاده کرده‌اند. کاتالیست‌های استفاده شده برای پیرولیز زیست‌توده بیش‌تر شامل اسیدهای جامد نظیر زئولیت، سیلیکا-آلومینا، سیلیکالیت، کاتالیست‌های کراکینگ<sup>۶</sup>، اکسید آلومینیوم<sup>۷</sup> و اکسیدهای فلزی مانند اکسیدهای روی و زیرکونیوم<sup>۸</sup> و کرومیت<sup>۹</sup> مس بودند. افزون بر این، مواد آلی دیگری شامل کلریدهای فلزی، فسفات‌ها، سولفات‌ها و فلزهای آلیکالی نیز در پیرولیز کاتالیستی مورد استفاده قرار گرفتند [۶].

در سال ۲۰۱۰ میلادی ریزجلبک با استفاده از کاتالیست زئولیت<sup>۱۰</sup> در راکتور بستر ثابت توسط پن و همکاران<sup>۱۱</sup> پیرولیز شد.

برای بشریت، چوب به عنوان اصلی‌ترین منبع ایجاد آتش و گرما در هزاران سال پیش بوده است. بیش از ۳ میلیارد نفر در بسیاری از قسمت‌های در حال توسعه جهان، برای تأمین انرژی مورد استفاده همچنان وابسته به منابع زیست‌توده<sup>۱</sup> به‌خصوص چوب هستند [۱]. تخمین زده شده که مصرف انرژی در سراسر جهان در سال‌های اخیر تا بیش از ۵۱۵ اگزاژول (۱۰<sup>۱۸</sup> × ۱/۰۵۵ ژول) بر سال خواهد رسید، که ۸۰٪ آن از سوخت‌های فسیلی تأمین می‌شود. این افزایش مصرف به دلیل رشد جمعیت و افزایش تقاضای انرژی در برخی از کشورهای در حال توسعه نظیر برزیل، روسیه، هند و چین می‌باشد [۲]. براساس تعریف آژانس بین‌المللی انرژی، زیست‌توده به هر ماده آلی قابل تجزیه و مشتق شده از گیاهان و حیوانات اطلاق می‌شود که تجدیدپذیر باشد و شامل موادی نظیر چوب، ضایعات کشاورزی، زباله‌های آلی شهری و ... است [۱]. زیست‌توده قابلیت تولید برق، گرما، سوخت‌های مایع، سوخت‌های گازی و انواع کاربردهای مفید شیمیایی را داراست و سهم بزرگی در میان دیگر انواع منابع انرژی‌های نو دارد. پس از زغال‌سنگ، نفت و گاز طبیعی، زیست‌توده چهارمین منبع بزرگ انرژی در دنیا است و در حال حاضر بیش از ۱۱/۵ درصد از انرژی اولیه جهان توسط منابع زیست‌توده تأمین می‌شود [۳]. چوب به عنوان یکی از اصلی‌ترین منابع زیست‌توده، به دلیل فراوانی، گستردگی و تنوع گونه‌ای که در سطح جهان دارد می‌تواند جزء منابع اصلی تولید انرژی از زیست‌توده به حساب آید که در مقایسه با منابع انرژی‌های فسیلی که محدود و گران هستند می‌تواند برتری‌های بیشتری داشته باشد. اصلی‌ترین این برتری‌ها در دسترس بودن و ارزان بودن چوب در سطح جهان است که امکان استفاده را برای کشورهای گوناگون فراهم می‌کند. زیست‌توده را می‌توان به‌عنوان مخلوط ناهمگنی از پلیمرها با کسر جزئی از مواد خنثی تعریف کرد. بخش آلی شامل پلیمرهایی است که از سه بخش اصلی سلولز، همی‌سلولز و لیگنین تشکیل شده است.

فرایندهای تبدیل چوب به انرژی به دو دسته کلی ترموشیمیایی (شامل احتراق، پیرولیز<sup>۲</sup>، گازی کردن<sup>۳</sup>، کربنیزه کردن<sup>۴</sup> و مایع سازی کاتالیستی) و بیوشیمیایی (شامل هضم هوازی، هضم بی‌هوازی و تخمیر الکلی) دسته‌بندی می‌شود [۴]. پیرولیز از دو کلمه یونانی

(۱) Biomass  
(۳) Gasification  
(۵) Bio-oil  
(۷) Alumina  
(۹) Cu<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>5</sub>  
(۱۱) Pan et al

(۲) Pyrolysis  
(۶) Carbonisation  
(۶) FCC  
(۸) ZrO<sub>2</sub>  
(۱۰) HZSM-5

استفاده از کاتالیست، تولید گاز را افزایش داد، در حالی که میزان سوخت زیستی را کاهش داد. افزون بر این، تشکیل سوخت زیستی از روش افزودن کاتالیست افزایش یافت، به ویژه به وسیله کاتالیست نیکل بر روی بیوچار [۱۱]. در سال ۲۰۱۵ پیرولیز تراشه‌های چوب سخت و علف<sup>۵</sup> با استفاده از بیوچار به عنوان یک کاتالیست نامحلول توسط جین و همکاران<sup>۶</sup> بررسی شد. تولید بیوچار و آزمایش‌های پیرولیز در یک راکتور استوانه‌ای بستر ثابت در ۵۰۰ درجه سلسیوس انجام شد. نتیجه‌ها آن‌ها نشان داد که در مقایسه با پیرولیز غیرکاتالیستی، بیوچار به عنوان یک کاتالیست، تأثیر قابل دیدن بر میزان تولید، مقدار رطوبت و pH سوخت زیستی تولیدی داشت. با این حال، تولید کربن در پیرولیز کاتالیستی کم بود. از دست دادن کربن اساساً به دلیل تبدیل آن به مونواکسید کربن و دی‌اکسید کربن در طول پیرولیز کاتالیستی بود [۱۲].

در این مطالعه، نمونه مورد نظر (چوب صنوبر) در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس در غیاب و حضور کاتالیست بیوچار که فرایند گازسازی چوب صنوبر به دست آمده بود انجام شد. نتیجه‌ها نشان داد که میزان بازده فراورده مایع تحت تأثیر کاتالیست قرار نگرفت. اما مقدار بازده گاز کاهش و بازده بیوچار تولیدی افزایش یافت. همچنین در اثر استفاده از کاتالیست بیوچار میزان CO<sub>2</sub> و CO در فراورده گازی نسبت به عدم حضور کاتالیست، در مجموع افزایش یافت، از طرفی میزان اتان افزایش و پروپان کاهش یافت. در سوخت زیستی تولید شده در حضور کاتالیست، میزان آروماتیک‌ها افزایش و میزان ترکیب‌های خطی کاهش یافت؛ همچنین ویژگی‌های سوختی سوخت زیستی بهبود یافت. در بیوچار تولید شده نیز میزان ترکیب‌های آروماتیکی و الکلی بیش تر بود. در مجموع ویژگی‌های فراورده مایع تغییرات زیادی داشت در حالی که مقدار آن تغییر محسوسی نداشت. در ادامه جزئیات نتیجه‌ها آورده شده است.

### بخش تجربی

#### مواد اولیه

نخست چوب از شاخه‌های درخت صنوبر موجود در منطقه تبریز تهیه و سپس به شکل مکعب مستطیل به طول ۴-۳/۵ سانتی‌متر، عرض ۲-۱/۵ سانتی‌متر و ارتفاع ۰/۶-۰/۳ سانتی‌متر تهیه شد. از بیوچار به دست آمده از فرایند گازسازی (در دمای ۸۵۰ درجه

آن‌ها نتیجه گرفتند که کاتالیست، منجر به تولید سوخت زیستی با مقدار اکسیژن کم (۱۹/۵ درصد وزنی-وزنی) و ارزش گرمایی بالا (۳۲/۷ مگاژول بر کیلوگرم) در مقایسه با پیرولیز غیرکاتالیستی شد [۷]. پیرولیز کاتالیستی زیست‌توده با کاتالیست‌های سیلیکونی AI-MCM-41 و MCM-41 در سال ۲۰۰۷ میلادی توسط لیولو و همکاران<sup>۱</sup> در یک راکتور بستر سیال انجام شد و نتیجه‌ها با پیرولیز غیرکاتالیستی مقایسه شد. بازده و ترکیب‌های فراورده‌ها متفاوت بود. کاتالیست AI-MCM-41 غلظت فنولیک‌ها را افزایش داد در حالی که تشکیل اسیدها را کاهش داد. کاتالیست AI-MCM-41 با نسبت بالای (سیلیسیوم به آلومینیوم، Si/Al)، بازده ترکیب‌های آلی در سوخت زیستی را افزایش داد. با این حال، نسبت پایین Si/Al، بازده گاز و کک را افزایش داد [۸]. کاتالیست‌های معدنی نظیر دولومیت، سنگ آهک، اکسید روی و اکسید منیزیم توسط ناکوسماکی و همکاران<sup>۲</sup> برای پیرولیز خاک اره کاج استفاده شد. در مقایسه با پیرولیز غیرکاتالیستی، بازده کربن در پیرولیز کاتالیستی کاهش یافت. کاتالیست اکسید روی نتوانست به طور قابل توجهی بر ترکیب‌های فراورده‌ها در مقایسه با پیرولیز غیر کاتالیستی تأثیر گذارد. با این حال، اکسید منیزیم، دولومیت و سنگ آهک هیدروکربن‌های بیشتری در سوخت زیستی تولید کردند [۹]. در سال ۲۰۱۸ میلادی ژانگ و همکاران<sup>۳</sup> تأثیر کاتالیست اکسیدهای فلزی شامل اکسید آلومینیوم، اکسید سیلیسیوم، اکسید روی، پتاسیم اکسید، منیزیم اکسید، کلسیم اکسید، لانتان اکسید را بر روی پیرولیز چوب صنوبر، سلولز و لیگنین، مطالعه کردند. برای این منظور، آن‌ها از یک راکتور بستر ثابت در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس استفاده کردند. آن‌ها نشان دادند که کاتالیست‌های دارای پایه مانند کلسیم اکسید و منیزیم اکسید تشکیل فراورده‌های گازی را بهبود بخشید. با این حال، استیک‌اسید و سوخت زیستی بیشتری تولید کرد. به عبارت دیگر، اکسیدهای پایه‌ای مانع از تشکیل سوخت زیستی می‌شود. علاوه بر این، کاتالیست‌های پایه‌ای نظیر اکسید کلسیم نتوانستند مانع از تشکیل ترکیب‌های فنول دار شوند. این کاتالیست‌ها همچنین منجر به تشکیل کک بیشتر می‌شوند [۱۰]. در سال ۲۰۱۴ میلادی شن و همکاران<sup>۴</sup> از بیوچار پوسته برنج و نانو ذره‌های نیکل بر پایه‌ی سیلیکا که بر روی بیوچار پوسته‌ی برنج نشانده شده بود، برای فرایند پیرولیز و تولید گاز از زیست‌توده برنج استفاده کردند. دیده شد که

(۱) Iliopoulou et al

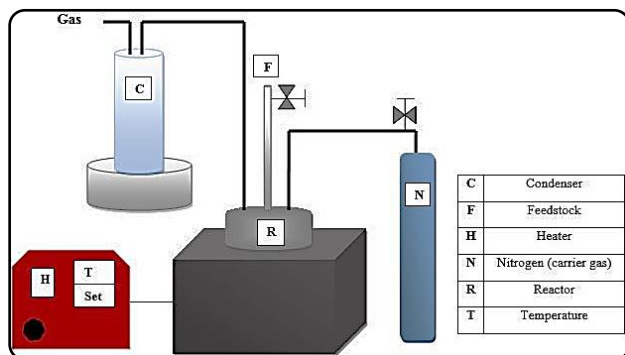
(۳) Zhang et al

(۵) Switch grass

(۲) Nokkosmaki et al

(۴) Shen et al

(۶) Jin et al



شکل ۱ - شمایی از راکتور استفاده شده برای فرایند پیرولیز چوب صنوبر (دما ۵۰۰ درجه سلسیوس و فشار ۱ اتمسفر)

مایع و جامد به دست آمده از حضور و عدم حضور کاتالیست با یکدیگر مقایسه شد تا تأثیر کاتالیست بیوپچار معین شود.

کاتالیست بیوپچار مورد استفاده در این مطالعه حاصل فرایند گازی‌سازی ضایعات چوب صنوبر در دمای ۸۵۰ درجه سلسیوس در راکتور بستر ثابت بود [۱۳]. اندازه کاتالیست استفاده شده عبارتند از طول ۵ تا ۱۰ میلی‌متر، عرض ۳ تا ۷ میلی‌متر و ارتفاع ۸ تا ۱۰ میلی‌متر. شایان یادآوری است که زمان انجام واکنش پیرولیز برای همه آزمایش‌ها یکسان و ۲۰ دقیقه در نظر گرفته شد تا اطمینان لازم برای پایان واکنش به دست آید.

### مشخصه‌های فراورده

آنالیز اف.تی.آی.آر (FT-IR) از دستگاه با مدل Nicolet iS50 سازنده کشور آمریکا برای شناسایی طیف FT-IR هر نمونه استفاده شده است. در نخست، نمونه‌ها در دمای ۳۵ °C و در یک اجاق خلأ به مدت ۴ ساعت گرمادهی می‌شود. گستره اسکن طیف در بازه  $450-250 \text{ cm}^{-1}$  بود [۴].

آنالیز ایکس.آر.دی (XRD) از دستگاه با مدل Ultima IV X-ray ساخت کشور ژاپن برای بررسی و مطالعه ساختار بلوری نمونه‌های چار استفاده شد. این دستگاه به یک گرافیت  $\alpha$ -Cu target، منبع تابش  $K\alpha$  و نرخ اسکن  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  و در بازه دمایی  $10-90^\circ\text{C}$  انجام می‌شد [۱۴-۱۶].

آنالیز HPLC<sup>۳</sup> ترکیب‌های کربوهیدرات موجود در نمونه‌های تاز با استفاده از دستگاه با مدل (HPLC LC-20AD/T LPGE KIT) ساخت کشور ژاپن اندازه‌گیری شد. ستون کراماتوگرافی مورد استفاده از نوع SUGAR SH1011 بود، نرخ شدت جریان  $0.600 \text{ mL}/\text{min}$

سلسیوس در یک راکتور بستر ثابت) ضایعات چوب صنوبر به عنوان کاتالیست فرایند پیرولیز، استفاده شد و از گاز نیتروژن به عنوان گاز حامل و از مخلوط کلروفرم و متانول با نسبت ۱ به ۳ به عنوان حلال در کندانسور و برای شستشو استفاده شد.

### سامانه استفاده شده در فرایند پیرولیز

برای انجام پیرولیز، سامانه‌ای به شکل تقریبی ۱ طراحی و ساخته شد. اندازه راکتور نیمه‌پیوسته 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 خوراک، لوله ۱/۲ اینچی نصب شده است. برای انجام پیرولیز گرمایی و کاتالیستی دمای راکتور در ۵۰۰ درجه سلسیوس قرار داده شد. با افزایش دمای گرم کننده، راکتور را در محل خود قرار داده تا به همراه افزایش دمای گرم کننده، دمای آن نیز به دمای مورد نظر برسد. زمانی که دمای راکتور به ۵۰۰ درجه سلسیوس رسید، خوراک (چوب صنوبر) وارد راکتور شد. پیش از ورود خوراک، گاز حامل (گاز نیتروژن) در فشار اتمسفری به راکتور وصل شده بود تا محیط عاری از اکسیژن شود. توسط کیسه پلاستیکی، نمونه گاز تولید شده برای آنالیز جمع شد. پس از انجام آزمایش و سرد شدن راکتور، بیوپچار از داخل راکتور جمع‌آوری و توزین شد. سوخت زیستی تولید شده نیز توسط مخلوط متانول به کلرفرم با درصد حجمی ۱ به ۴، از راکتور استخراج شد. این آزمایش بار دیگر در حضور کاتالیست بیوپچار تکرار شد؛ بدین صورت که پیش از قرارگیری راکتور در گرم کننده، کاتالیست در داخل راکتور قرار گرفت و نسبت آن به ماده اولیه ۱ به ۵ بود. پس از رسیدن گرم کننده به دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس، خوراک وارد راکتور شد. بقیه پارامترها نظیر سرعت گرم کردن و شدت جریان گازی اثر ثابت در نظر گرفته شده است. مایع به دست آمده دارای حلال به مدت ۵ ساعت در داخل آون با دمای ۴۵ درجه سلسیوس قرار داده شد، حلال و قسمت سبک تبخیر شده و مایع باقی‌مانده سوخت زیستی 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. در پایان نمونه‌های گاز،

(۱) Fourier-transform infrared spectroscopy

(۲) X-ray diffraction

(۳) High Performance Liquid Chromatography

جدول ۲ - درصد مساحت سطح ترکیب‌های گوناگون موجود در فاز گازی تولیدی در ۵۰۰ درجه سلسیوس و فشار ۱ اتمسفر با استفاده از آنالیز GC

فرآورده‌ها گازی	پیرولیز گرمایی	پیرولیز کاتالیستی
CO <sub>2</sub>	۰/۷۳	۱۶/۷۶
CH <sub>4</sub>	۰	۰/۰۸
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	۰/۲۴	۴۳/۰۳
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	۸۷/۱۰	۳۱/۹۴
H <sub>2</sub>	۴/۳	۷/۹۲
CO	۷/۶	۰/۲۵

حذف رطوبت فیزیکی نمونه به مدت ۲۰ دقیقه حفظ شد. سپس نمونه‌ها برای رسیدن به دمای ۵۰۰°C، با نرخ گرمایی ۲۰°C/min و در حضور جریان نیتروژن، به آن گرما داده شد. [۴،۲۱،۲۲].

### نتیجه‌ها و بحث

#### بازده فراورده‌ها

میزان بازده فراورده‌ها تولیدی در فرایند پیرولیز گرمایی و کاتالیستی، در جدول ۱ نشان داده شده است. در اثر استفاده از کاتالیست بیوچار میزان تولید فراورده گازی کاهش (از ۵۷/۲۳ درصد وزنی تا ۵۱/۴۵ درصد وزنی) و فراورده بیوچار تولیدی افزایش یافت (۱۹/۴۹ درصد وزنی تا ۲۴/۶۴ درصد وزنی). کاهش فراورده گازی و افزایش بیوچار نشان از بسپارش مولکول‌های فرار تولیدی در فرایند پیرولیز در صورت وجود کاتالیست بیوچار دارد. افزون بر این استفاده از کاتالیست بیوچار تأثیر محسوسی بر فراورده سوخت زیستی تولیدی نداشت (۲۳/۲۸ درصد وزنی در مقایسه با ۲۳/۹۱ درصد وزنی). بنابراین می‌توان نتیجه گیری کرد که کاتالیست بیوچار باعث افزایش سرعت واکنش بسپارش شده است که در نتیجه آن مقدار فراورده جامد از گاز بیشتر بوده است. در حالی که در حضور کاتالیست سرعت واکنش‌های شکست مولکولی کاهش یافته است که در نتیجه آن مقدار فراورده گازی کاهش یافته است.

#### ترکیب‌های گوناگون در فاز گاز در پیرولیز گرمایی و کاتالیستی

نتیجه‌های آنالیز گاز توسط دستگاه کروماتوگراف گازی در جدول ۲ آمده است. اکسیدهای کربن از شکست گروه‌های کربوکسیلیک و یا کراکینگ مولکول‌های سنگین تشکیل می‌شوند. شکست گروه‌های متیل ترکیبات آروماتیک یا آلیفاتیک، منجر به تولید متان می‌شود. ترکیب‌های دیگر مانند اتان و پروپان از شکست

جدول ۱ - میزان تولید فراورده‌ها گاز، سوخت زیستی و چار در پیرولیز گرمایی و کاتالیستی در ۵۰۰ درجه سلسیوس و فشار ۱ اتمسفر

فرآورده‌ها	پیرولیز گرمایی (درصد وزنی-وزنی)	پیرولیز کاتالیستی (درصد وزنی-وزنی)
گاز	۵۷/۲۳	۵۱/۴۵
سوخت زیستی	۲۳/۲۸	۲۳/۹۱
بیوچار	۱۹/۴۹	۲۴/۶۴

و دمای ستون اجاق ۵۰°C، برای آنالیز نمونه‌ها مورد استفاده قرار گرفت [۱۷-۱۹].

آنالیز GC-MS<sup>۱</sup>. آنالیز فراورده‌های تولید شده با استفاده از دستگاه با مدل Shimadzu GC-MS، ساخت کشور ژاپن با یک ستون موئینگی (DB-Wax) و با مشخصه‌های (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. در نخست دمای ستون برای ۳ دقیقه در دمای ۳۵ حفظ شد و سپس دما با نرخ ۱۰°C/min از ۱۰°C تا ۲۵۰°C افزایش پیدا کرد. ستون برای ۵ دقیقه در دمای ۲۵۰°C نگه داشته شد. هلیوم با شدت جریان ۴ mL/min به عنوان گاز حامل استفاده شده است. شناسایی پیک‌ها در طیف MS بر اساس 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 [۱۶-۲۰].

آنالیز UV-Fluorescence Spectroscopy. برای درک تبدیل ساختارهای آروماتیکی در زمان پیرولیز، از دستگاه طیف‌سنج فلورسانس با مدل Shimadzu (RF-6000) ساخت کشور ژاپن استفاده شده است. همه نمونه‌ها تا مقدار ۲۵۰ ppm رقیق شدند. به علاوه، نرخ اسکن و عرض شکاف به ترتیب ۶۰۰ nm و ۱۰ بودند. طیف خروجی ۲۳۰ nm و طیف تحریک<sup>۲</sup> 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 [۱۹].

آنالیز TG<sup>۳</sup>. این آنالیز برای اندازه‌گیری میزان فراریت ترکیب‌های موجود در نمونه‌ها استفاده شد. منحنی‌های مربوط به کاهش وزن و مشتق ترموگروایمتری با دستگاه با مدل TGA Henven, HCT-1 ساخت کشور چین انجام شد. در نخست نمونه‌ها از دمای اتاق تا ۱۰۵°C گرمادهی شدند و این دما برای

(۱) Gas chromatography-mass spectrometry

(۳) Thermogravimetric

(۲) excitation

جدول ۳ - شدت ترکیب‌های اصلی سوخت زیستی به‌دست آمده از پیرولیز چوب صنوبر در ۵۰۰ درجه سلسیوس و فشار ۱ اتمسفر با آنالیز GC-MS

ترکیب‌ها	پیرولیز گرمایی (درصد وزنی)	پیرولیز کاتالیستی (درصد وزنی)
فوران، تترا هیدرو-۲ و ۵ دی متواکسی	۳/۴۷	۵/۰۱
استیک اسید، هیدروکسی استر، متیل استر	۶/۶۲	۵/۱۱
گلیکول آلدهید دی متیل استال	۲۲/۵۱	۱۱/۰۴
اکتادکان	۱/۳۰	۰/۵۶
۲-سیکلوپنتان-۱-ان، ۲-هیدروکسی-۳-متیل	۴/۷۸	۵/۲۹
مکونینال <sup>۱</sup>	۲/۵۱	۲/۲۹
کروسول <sup>۲</sup>	۲/۱۹	۳/۴۷
فتول	۲۶/۵۰	۱۱/۵۲
فنول، ۴-اتیل-۲-متواکسی	۱/۴۷	۲/۹۴
فنول، ۳ و ۴-دی متیل	۲/۵۲	۲/۴۵
فنول، ۳-متیل	۱/۷۰	۱/۲۷
پنتانال	۱/۷۲	۳/۱۲
۲-متیل تترا کوزان	۰/۸۹	۰/۸۰
۲-متیل هگزا کوزان	۳/۰۵	۰/۸۵
هگزا دکانویک اسید، متیل استر	۲/۱۲	۱/۱۳
فنول، ۲ و ۶ دی متواکسی	۶/۶۶	۱۵/۹۰
۳ و ۵-دی متواکسی-۴-هیدروکسی تولوئن	۵/۸۶	۱۹/۲۷
۱ و ۳: ۴-دی انیدرو، آلفا و -D-گلکوپیرانوز	۲/۷۵	۵/۱۹
فنول، ۲ و ۶ دی متواکسی-۴-۲-پروپنیل	۱/۲۹	۲/۵۸

از تجزیه لیگنین تولید می‌شود [۲۶، ۲۷]. کاتالیست بیوپچار باعث شکست مولکولی بیشتر لیگنین شده که در نتیجه آن ترکیب‌های حلقوی در سوخت زیستی افزایش یافته است. همچنین باعث کاهش مقدار اسیدهای کربوکسیلیک شده است. ولی ترکیب‌های خطی از سوی دیگر کاهش یافته است که شاید به گاز یا چار و یا آروماتیک تبدیل شده‌اند.

#### طیف FT-IR نمونه‌های سوخت زیستی تولید شده

شکل ۲، طیف FT-IR نمونه‌های سوخت زیستی تولید شده در پیرولیز گرمایی و کاتالیستی را نشان می‌دهد. طیف دو نمونه سوخت زیستی مورد استفاده، نشان‌دهنده متفاوت بودن شدت گروه‌های عامل شیمیایی در نمونه‌های سوخت زیستی می‌باشد. پیک گسترده دیده شده در عدد موج  $3350 \text{ cm}^{-1}$  به‌طور بیش‌تری به گروه عاملی OH- (گروه عاملی الکل‌ها) اختصاص دارد [۲۸]. مقایسه پیک‌های مربوط به گروه عاملی OH- نشان می‌دهد که میزان الکل‌ها در سوخت زیستی به‌دست آمده از پیرولیز گرمایی نسبت به کاتالیستی بیشتر می‌باشد (با توجه به نمودار مساحت زیر سطح

مولکولی ترکیب‌های سنگین تولید می‌شوند.

شکست پیوندهای کربن-هیدروژن یا اکسیژن-هیدروژن، منجر به تولید رادیکال هیدروژن می‌شود که ترکیب آن‌ها می‌تواند مولکول هیدروژن تولید کند. بر طبق جدول ۲، کاتالیست باعث افزایش میزان حذف گروه‌های کربوکسیلیک شده است؛ چرا که میزان CO<sub>2</sub> و CO در مجموع افزایش یافته است. افزایش میزان اتان نشان‌دهنده افزایش کراکینگ ترکیب‌های سنگین در حضور کاتالیست می‌باشد. در حالی که کاهش پروپان می‌تواند به دلیل شکست مولکول‌های آن و تبدیل به اتان و هیدروژن باشد.

#### بررسی مایع به‌دست آمده از پیرولیز گرمایی و کاتالیستی چوب صنوبر

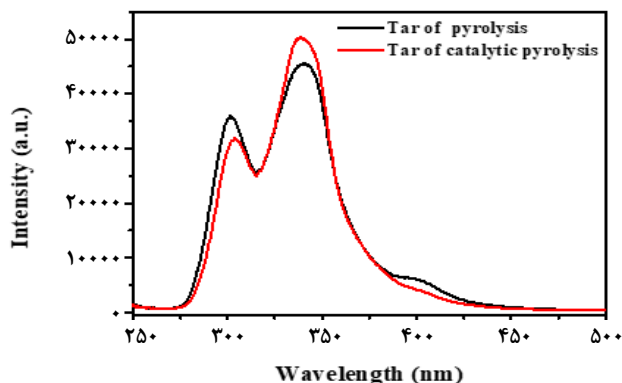
مایع به‌دست آمده از پیرولیز گرمایی و کاتالیستی تک فاز بود. همان‌گونه که در جدول ۱ مشاهده شد، تأثیر کاتالیست بیوپچار بر مقدار سوخت زیستی تولید شده ناچیز بود.

#### نتیجه‌های به‌دست آمده از آنالیز GC-MS سوخت زیستی

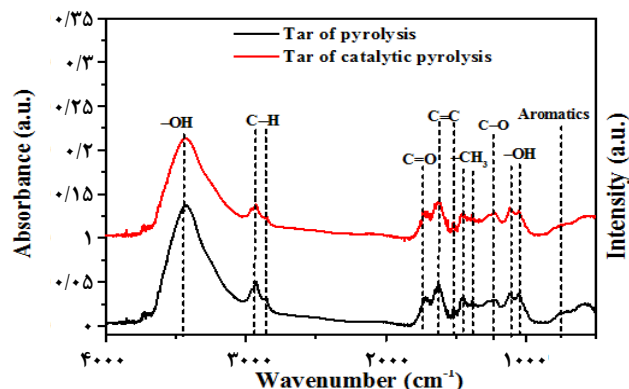
چوب اساساً یک ماده مرکب بوده که از پلیمرهای آلی اکسیژن‌دار تشکیل شده است. ترکیب‌های اصلی با وزن مولکولی بالا، پلیمرهای کربوهیدرات، الیگومرها (۶۵-۷۵ درصد) و لیگنین (۳۵-۱۸ درصد) هستند. ترکیب‌های کمتر با وزن مولکولی پایین‌تر عمدتاً از مشتقات آلی و غیرآلی معدنی هستند (۱۰-۴ درصد) [۲۳، ۲۴]. همان‌گونه که گفته شد چوب صنوبر از سه بخش سلولز، همی سلولز و لیگنین تشکیل یافته است و فرایند پیرولیز بر هر کدام از این بخش‌ها بصورت منفرد تأثیر متفاوتی دارد. بدین ترتیب استفاده از یک نوع کاتالیست برای هر کدام از این اجزا می‌تواند سوخت زیستی‌هایی با ترکیب‌های متفاوت ایجاد کند. سوخت زیستی از مولکول‌هایی با سایزهای گوناگون و مشتق شده که از واکنش‌های شکست به دست آمده‌اند، تشکیل یافته است. ترکیب‌های موجود در سوخت زیستی در پنج گروه کلی طبقه‌بندی می‌شوند: (۱) هیدروکسی آلدهیدها، (۲) هیدروکسی کتون‌ها، (۳) قندها و دهیدرو قندها، (۴) کربوکسیلیک اسیدها و (۵) ترکیب‌های فنولی [۲۵]. براساس نتیجه‌های گزارش شده در جدول ۳ از بین ترکیب‌های موجود در سوخت زیستی، آروماتیک‌ها و اجزای حلقه‌ای بیش‌ترین مقدار را به خود اختصاص داده‌اند و ترکیب‌های خطی نیز کم‌ترین مقدار را در پیرولیز گرمایی و کاتالیستی دارا می‌باشد. آروماتیک‌هایی مانند ترکیب‌های بنزی و فنولی و همچنین موارد حلقه‌ای، به‌طور عمده

(۱) Mequinol

(۲) Creosol



شکل ۳- آنالیز سوخت زیستی تولیدی در ۵۰۰ درجه سلسیوس و فشار ۱ اتمسفر با استفاده از اسپکتروسکوپی فلورسانس پرتو فرابنفش



شکل ۲- طیف FT-IR نمونه‌های سوخت زیستی تولید شده در پیرولیز گرمایی و کاتالیستی در ۵۰۰ درجه سلسیوس و فشار ۱ اتمسفر

طیف گسترده در بازه‌ی عدد موج  $1150-1000\text{ cm}^{-1}$  شاید مربوط به گروه عاملی هیدروکسیل فنولی می‌باشد که بر طبق نمودار شدت آن برای پیرولیز گرمایی بیش از پیرولیز کاتالیستی می‌باشد که منطبق بر داده‌های جدول ۳-۴ بوده، همان‌گونه که گفته شد میزان ترکیب‌های فنولی به‌ویژه فنول در بدون کاتالیست، زیاد بود [۳۰]. پیک مشاهده شده در بازه عدد موج  $800-750\text{ cm}^{-1}$  نیز به آروماتیک‌ها اختصاص دارد [۲۹]. با مقایسه طیف IR نمونه‌های سوخت زیستی در حضور و بدون کاتالیست بیوچار، می‌توان نتیجه گرفت که بیوچار باعث اکسیژن‌زدایی از سوخت زیستی شده است.

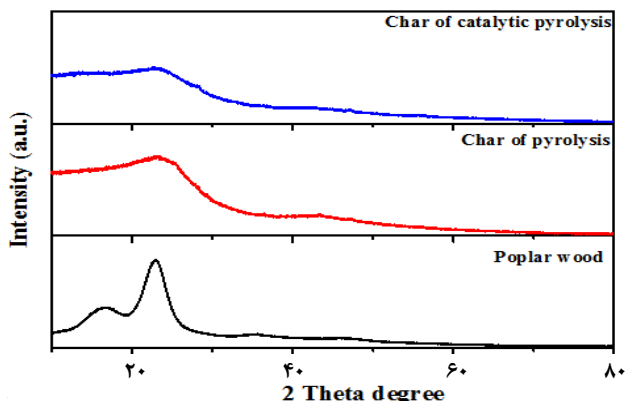
#### آنالیز سوخت زیستی با استفاده از اسپکتروسکوپی فلورسانس پرتو فرابنفش<sup>۱</sup>

شکل ۳ طیف همزمان سوخت زیستی‌های تولید شده از پیرولیز گرمایی و کاتالیستی را نشان می‌دهد. شکل ۳ نشان می‌دهد که ترکیب‌های آروماتیک موجود در سوخت زیستی از سه گروه شامل گروه‌های دارای دو حلقه‌ای ( $320-270\text{ nm}$ ) و گروه‌های آروماتیکی دارای ترکیب‌های بیش از سه حلقه‌ای ( $425-320\text{ nm}$ ) و گروه‌های آروماتیک خیلی بزرگ دارای بیشتر از ۱۰ حلقه‌ای ( $410-390\text{ nm}$ ) متمرکز شده است. همان‌گونه که از نمودار دیده می‌شود در پیک اول ( $320-270\text{ nm}$ ) منحنی مربوط به پیرولیز گرمایی بالاتر از پیرولیز کاتالیستی قرار دارد که بیانگر میزان بالای ترکیب‌های آروماتیکی (با تعداد حلقه‌ی کم نظیر فنول) در سوخت زیستی به‌دست آمده از پیرولیز گرمایی نسبت به پیرولیز کاتالیستی می‌باشد که این موضوع با نتیجه‌های GC-MS سوخت زیستی نیز مطابقت دارد. در برابر در پیک دوم ( $425-320\text{ nm}$ ) منحنی مربوط به پیرولیز کاتالیستی بالاتر

منحنی مربوط به پیرولیز گرمایی بیشتر از پیرولیز کاتالیستی می‌باشد). این بدان معنی است که کاتالیست بیوچار تمایل بیشتری به اکسیژن‌زدایی از سوخت زیستی تولید شده دارد که می‌تواند منجر به بهبود ویژگی‌های سوختی سوخت زیستی شود. پیک به‌دست آمده از گروه آلی C-H در عدد موج بین  $2950-2850\text{ cm}^{-1}$  ظاهر می‌شود که برای پیرولیز گرمایی بیشتر است. این پیوند مربوط به حالت‌های گروه عاملی C-H آروماتیک و حالت متقارن و نامتقارن کشش آلیفاتیک است [۲۹، ۳۰].

پیک مشاهده شده در بازه‌ی عدد موج  $1780-1650\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه‌های عاملی C=O (گروه کربونیل) می‌باشد. این گروه عاملی نشان‌دهنده ترکیب‌های کتونی و آلدیدی بوده و مطابق نمودار طی فرایند پیرولیز گرمایی مقدارهای بالایی نسبت به پیرولیز کاتالیستی تولید می‌شود [۳۰]. پیک‌های نشان داده شده برای نمونه‌های دو سوخت زیستی در بازه‌ی عدد موج  $1630-1500\text{ cm}^{-1}$  برای پیرولیز کاتالیستی نسبت به پیرولیز گرمایی شدیدتر هستند. حضور این پیک اغلب مربوط به حضور آروماتیک‌ها در سوخت زیستی است. پیوندهای موجود در عدد موج  $1600\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه عاملی C=C، نشان‌دهنده حلقه‌های آروماتیک می‌باشد که برای هر دو حالت مشابه بود [۳۰]. طبق نمودار، پیک‌های دیده شده در بازه‌ی عدد موج  $1450-1350\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوندهای متیل و متیلن آلیفاتیک یا آروماتیک می‌باشد که برای هر دو فرایند پیرولیز کاتالیستی و گرمایی همانند می‌باشد [۳۰]. طیف مشاهده شده در عدد موج  $1250\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه عاملی C-O می‌باشد. این گروه عاملی مربوط به اترها و استرها بوده که طی پیرولیز گرمایی و کاتالیستی مقدارهای همانندی دارند [۳۱، ۳۲].

(۱) UV-Fluorescence Spectroscopy



شکل ۴ - آنالیز XRD چوب صنوبر و نمونه‌های چار تولید شده در ۵۰۰ درجه سلسیوس و فشار ۱ اتمسفر

مقدارهای درصد وزنی عنصرها برای کاتالیست بیوچار بیانگر این است که پس از انجام فرایند درصد وزنی کربن کاهش و درصد وزنی اکسیژن افزایش یافت که می‌تواند به دلیل غیرفعال شدن سایت‌های فعال کاتالیست به دلیل تشکیل کک باشد. درصد وزنی نیتروژن و هیدروژن در کاتالیست پیش و پس از فرایند پیرولیز تغییر ناچیزی داشت.

#### آنالیز XRD چوب صنوبر و نمونه‌های چار تولید شده

شکل ۴ نشان‌دهنده آنالیز XRD برای چوب صنوبر، چار به دست آمده از فرایند پیرولیز گرمایی و چار به دست آمده از فرایند پیرولیز کاتالیستی می‌باشد. پیک‌های مشاهده شده در بازه ۱۰ تا ۳۰ درجه مربوط به ورقه‌های منظم کربن می‌باشد [۳۵]. طبق نمودارها شدت ترکیب‌های آروماتیکی در چار به دست آمده از پیرولیز گرمایی بیش‌تر از پیرولیز کاتالیستی می‌باشد که این می‌تواند به دلیل تبدیل لایه‌های آروماتیکی به غیرآروماتیکی در حضور کاتالیست بیوچار باشد.

#### آنالیز FT-IR نمونه‌های چار تولید شده

شکل ۵ طیف FT-IR نمونه‌های چار تولید شده طی پیرولیز گرمایی و کاتالیستی را نشان می‌دهد. طیف دو نمونه چار ویژگی‌های مشابهی را نشان می‌دهند، ولی تفاوت شدت در قسمت‌های گوناگون، نشان از متفاوت بودن شدت گروه‌های عامل شیمیایی در نمونه‌های چار را دارد. پیک گسترده دیده شده در عدد موج  $3400 \text{ cm}^{-1}$  به کشش OH- (گروه عاملی الکل‌ها) اختصاص دارد [۳۴]. شدت این پیک در چار به دست آمده از پیرولیز کاتالیستی بیشتر است. این گروه عاملی مربوط به الکل‌هاست و شدت زیاد آن نشان‌دهنده میزان اکسیژن بالا در آن است. شدت بالای این پیک می‌تواند به دلیل

جدول ۴ - آنالیز عنصری چار و کاتالیست تولیدی در ۵۰۰ درجه سلسیوس و فشار ۱ اتمسفر

نسبت	نسبت C/H	نسبت C/O	درصد وزنی بر پایه ترکیب آلی				نمونه‌ها
			اکسیژن	هیدروژن	کربن	نیتروژن	
۰/۶۴	۱/۱	۵۰/۴۴	۵/۶	۴۳/۲	۰/۷۶	چوب صنوبر	
۱/۴	۷/۲	۱۴/۶	۴/۸	۷۸/۹	۱/۷	عدم حضور کاتالیست	
۱/۵	۴/۲	۲۲/۵	۳/۹	۷۱/۴	۲/۲	در حضور کاتالیست	
۴/۵	۲/۷	۳۱/۷	۱/۲	۶۴/۶	۲/۵	پیش از واکنش	
۱/۷	۲/۴	۳۴/۲	۲/۹	۶۰/۷	۲/۲	پس از واکنش	

از پیرولیز گرمایی قرار دارد که این نیز بیان‌کننده میزان بالای ترکیب‌های آروماتیکی (با تعداد حلقه‌ی بیشتر) در سوخت زیستی به دست آمده از پیرولیز کاتالیستی نسبت به پیرولیز گرمایی می‌باشد که از الیگومرهای مشتق شده از لیگنین به دست آمده‌اند [۳۳، ۳۴]. حضور بیوچار می‌تواند آروماتیکی‌های کوچک را تبدیل به ترکیب‌های دیگر کرده و همچنین در اثر کراکینگ لیگنین می‌تواند آروماتیکی‌های بزرگ را در سوخت زیستی افزایش دهد [۳۴].

#### آنالیز 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 [۳۰]. چار به‌طور عمده از لیگنین به دست می‌آید [۲۶]. کاتالیست بیوچار باعث افزایش میزان چار تولیدی شد (جدول ۱).

#### آنالیز عنصری چار و کاتالیست

بر اساس آنالیز عنصری، درصد عناصر موجود در نمونه‌های چوب صنوبر، چار و کاتالیست در جدول ۴ نمایش داده شده است. بر طبق داده‌های جدول ۴ مشاهده می‌شود، در چوب صنوبر، اکسیژن بالاترین درصد وزنی را داراست که پس از پیرولیز در حضور و بدون کاتالیست کاهش یافت که می‌تواند به دلیل تبدیل این عنصر به CO یا CO<sub>2</sub> باشد. پس از اکسیژن بالاترین درصد وزنی در چوب صنوبر مربوط به کربن می‌باشد که پس از فرایند پیرولیز درصد وزنی آن نسبت به عنصرهای دیگر افزایش یافت. درصد وزنی نیتروژن و هیدروژن در چوب صنوبر و چار به دست آمده از فرایند پیرولیز تغییر ناچیزی داشت. نسبت‌های C/H و C/O در چار به دست آمده از پیرولیز نسبت به چوب صنوبر افزایش یافت که این نیز به دلیل کاهش درصد وزنی اکسیژن طی فرایند پیرولیز می‌باشد؛ این نشان‌دهنده خاصیت اکسیژن‌زدایی کاتالیست از چار تولیدی از پیرولیز می‌باشد.



### آنالیز TG نمونه‌های چار تولید شده

بر اساس شکل ۶ مقایسه نمودارهای TG برای چارها بیانگر این است که کاهش وزن برای چار به‌دست آمده از فرایند پیرولیز گرمایی کم‌تر از کاهش وزن چار برای فرایند پیرولیز کاتالیستی می‌باشد (۲۰/۸٪ در مقایسه با ۲۵/۲٪). همچنین آغاز کاهش وزن برای فرایند پیرولیز گرمایی از ۴۵۰ درجه سلسیوس می‌باشد در حالی که برای فرایند پیرولیز کاتالیستی از ۴۰۰ درجه سلسیوس می‌باشد. این موردها نشان‌دهنده سنگین‌تر بودن چار به‌دست آمده از پیرولیز گرمایی نسبت به چار به‌دست آمده از پیرولیز کاتالیستی می‌باشد.

گازهای تولیدی در آنالیز TG، به‌طور بیشتر CO و CO<sub>2</sub> می‌باشد. CO از فرایند حذف گروه‌های عاملی کربونیل به دست می‌آید که در چار به‌دست آمده از فرایند بدون کاتالیست مقدار آن بیشتر از فرایند کاتالیستی است و در هر دو فرایند تولید آن از نخست شروع می‌شود. در حالی که CO<sub>2</sub> می‌تواند از فرایند حذف کربوکسیل به دست آید که شدت آن برای فرایند بدون کاتالیستی کمی بیشتر از فرایند پیرولیز کاتالیستی است. تولید CO بیش‌تر نشان از متراکم نبودن و میزان اکسیژن بالا در چار می‌باشد که این با نتیجه‌ها پیشین مانند آنالیز عنصری مطابقت دارد.

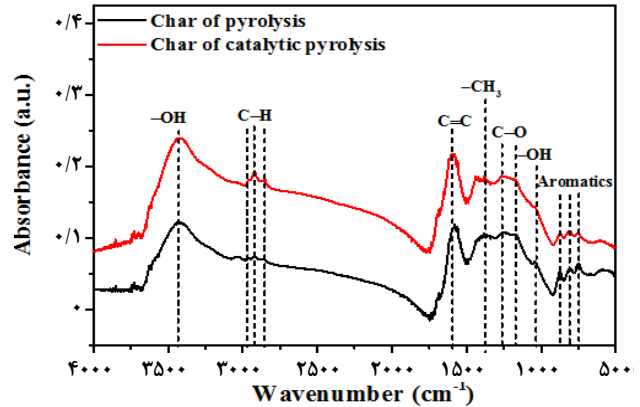
### آنالیز کاتالیست

#### آنالیز XRD کاتالیست

آنالیز XRD کاتالیست در شکل ۷ نشان داده شده است. پیک در بازه‌ی ۱۰ تا ۲۸ نشان از ورقه‌های منظم کربن دارد که می‌تواند به علت ترکیب‌های آروماتیک باشد، مقایسه این پیک برای پیش و پس از فرایند پیرولیز نشان‌دهنده این است که لایه‌ای از مواد کربنی که می‌تواند به علت فرایند بسپارش ترکیب‌های آروماتیک موجود در بخارهای تولید شده در فرایند پیرولیز باشد، بر روی کاتالیست نشسته و کک تشکیل شده است. همچنین مقایسه فلزها نشان می‌دهد که میزان KCl و CaCO<sub>3</sub> پس از فرایند پیرولیز آن افزایش یافته است؛ چرا که برخی ترکیب‌های فرار موجود در کاتالیست با افزایش دما شکسته شده و به این ترتیب درصد وزنی این نمک‌ها افزایش یافت.

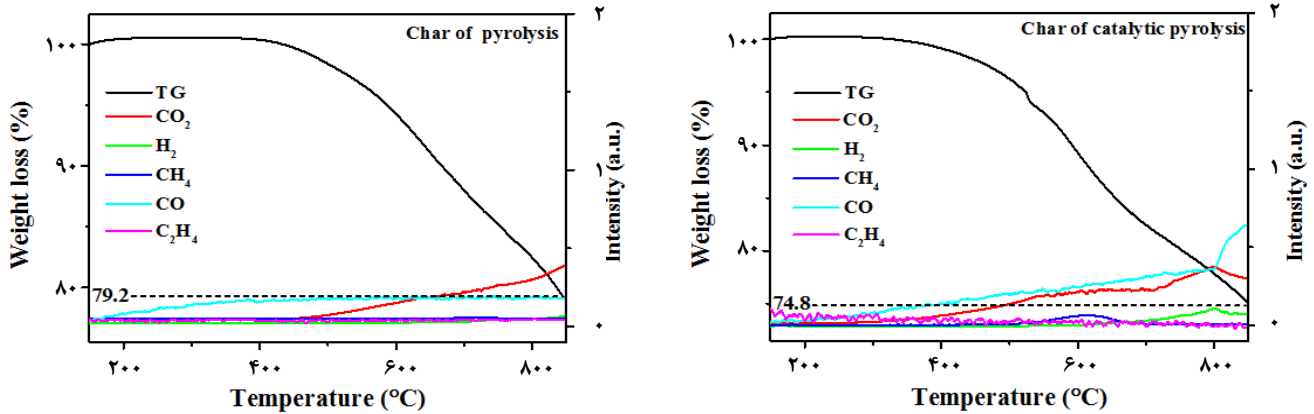
### آنالیز FT-IR کاتالیست بیوجار

شکل ۸ 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 گروه‌های عاملی همانندی را نشان می‌دهند، ولی تفاوت شدت در مشخصه‌های باندهای گوناگون،

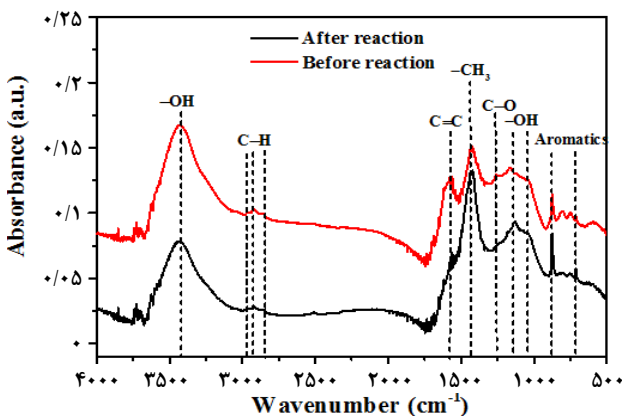


شکل ۵ - طیف FT-IR نمونه‌های چار تولید شده در ۵۰۰ درجه سلسیوس و فشار ۱ اتمسفر

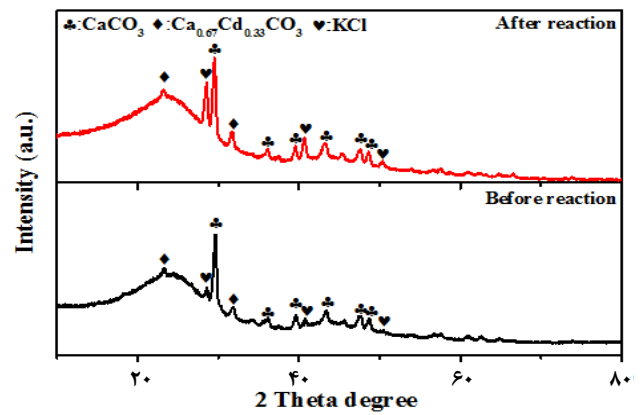
تشکیل کک بر سطح چار باشد که بیش‌تر از ترکیب‌های اکسیژن‌دار تشکیل شده است. پیک به‌دست آمده از گروه عاملی C-H در بازه‌ی عدد موج ۲۹۵۰-۲۸۰۰ cm<sup>-1</sup> ظاهر می‌شود. این پیوند مربوط به گروه‌های عاملی C-H آروماتیک و حالت متقارن و نامتقارن گروه‌های عاملی آلیفاتیک است [۲۹، ۳۰]. پیک‌های نشان داده شده برای چار در بازه‌ی عدد موج ۲۹۵۰-۲۸۰۰ cm<sup>-1</sup> برای فرایند پیرولیز کاتالیستی بیشتر از پیرولیز گرمایی است. حضور این پیک اغلب مربوط به حضور آروماتیک‌ها در چار است. پیوندهای موجود در عدد موج ۱۶۰۰ cm<sup>-1</sup> مربوط به گروه عاملی C=C حلقه‌های آروماتیک است [۲۹]. شدت این پیک برای چار به‌دست آمده از فرایند پیرولیز گرمایی و کاتالیستی مشابه است. پیک‌های موجود در عدد موج ۱۳۷۵ cm<sup>-1</sup>، پیوندهای متیل را نشان می‌دهد [۲۸]، که شدت آن برای هر دو فرایند گرمایی و کاتالیستی مشابه است. گروه متیل می‌تواند بیش‌تر به علت آلکان‌ها و آلکن‌های شاخه‌دار باشد. پیک دیده شده در عدد موج ۱۲۵۰ cm<sup>-1</sup> مربوط به گروه عاملی C-O بوده که نشان‌دهنده حضور اترها و استرها در ساختار چار می‌باشد [۳۱، ۳۲]. این پیک برای هر دو فرایند مشابه می‌باشد. پیک دیده شده در عدد موج ۱۰۰۰ cm<sup>-1</sup> شاید مربوط به گروه عاملی هیدروکسیل فنولی است که شدت آن برای هر دو فرایند مشابه است [۲۹]. پیک دیده شده در بازه‌ی عدد موج ۸۷۵-۷۵۰ cm<sup>-1</sup> نیز مختص آروماتیک‌هاست [۲۹]. شدت این پیک برای هر دو فرایند تقریباً مشابه و پایین می‌باشد. با مقایسه طیف IR دو چار، می‌توان نتیجه گرفت گروه‌های عاملی موجود در چارهای تولیدی نشان از میزان بالای اکسیژن در چار به‌دست آمده از پیرولیز کاتالیستی دارد که می‌تواند به دلیل تشکیل کک بر سطح چار تولیدی باشد.



شکل ۶ - آنالیز TG نمونه‌های چار تولید شده در ۵۰۰ درجه سلسیوس و فشار ۱ اتمسفر



شکل ۸ - آنالیز FT-IR کاتالیست بیوجار به کار رفته در فرایند پیرولیز در ۵۰۰ درجه سلسیوس و فشار ۱ اتمسفر

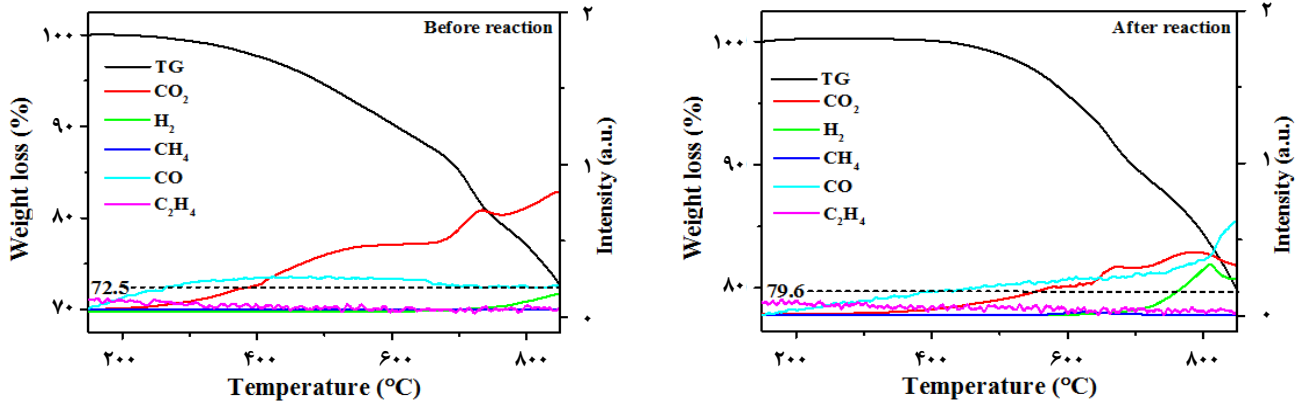


شکل ۷ - آنالیز XRD کاتالیست به کار رفته در فرایند پیرولیز در ۵۰۰ درجه سلسیوس و فشار ۱ اتمسفر

رادیکال‌های هیدروژن تولیدی اشباع شده‌اند. پیک‌های موجود در عدد موج  $1400 \text{ cm}^{-1}$ ، 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 شاخه داری باشد که بر روی سایت‌های فعال کاتالیست می‌نشینند. پیک مشاهده شده در عدد موج  $1250 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه عاملی C-O می‌باشد که نشان‌دهنده حضور اترها و استرها در کاتالیست می‌باشد و پیش و پس از استفاده از کاتالیست مشابه می‌باشد [۳۱، ۳۲]. پیک دیده شده در عدد موج  $1150 \text{ cm}^{-1}$  شاید مربوط به گروه هیدروکسیل فنولی است که برای نمونه‌ی کاتالیست پیش از استفاده در فرایند پیرولیز شدت بیشتری دارد [۲۹].

پیک دیده شده در بازه‌ی عدد موج  $700-875 \text{ cm}^{-1}$  نیز به آروماتیک‌ها اختصاص دارد [۲۹]. بر طبق نمودار شدت این پیک برای کاتالیست پیش از فرایند پیرولیز بالاتر از بعد فرایند می‌باشد که نشان می‌دهد مقداری از ترکیب‌های به‌دست آمده از پیرولیز بر روی

نشان از متفاوت بودن شدت گروه‌های عاملی شیمیایی در نمونه‌های چار را دارد. پیک گسترده مشاهده شده در عدد موج  $3400 \text{ cm}^{-1}$  به‌طور عمده به کشش -OH اختصاص دارد [۲۸]. شدت این پیک در کاتالیست پیش از استفاده در فرایند، بیش‌تر است. این گروه عاملی مربوط به الکل‌هاست و شدت زیاد آن نشان‌دهنده میزان اکسیژن بالا در کاتالیست پیش از پیرولیز می‌باشد. این تفاوت نشان می‌دهد که تعدادی از ترکیب‌های الکی موجود در کاتالیست در اثر گرما شکسته شده است. پیک به‌دست آمده از کشش C-H در بازه‌ی عدد موج  $2850-3000 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر می‌شود. این پیوند مربوط به گروه‌های عاملی C-H آروماتیک و حالت متقارن و نامتقارن گروه‌های عاملی آلیفاتیک است [۲۹]. پیک‌های نشان داده شده در عدد موج  $1600 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه عاملی C=C حلقه‌های آروماتیک است [۲۹]. این پیک برای پس از پیرولیز کاتالیست حذف شده است؛ بدین معنی که حلقه‌های آروماتیک C=C موجود در کاتالیست در اثر فرایند پیرولیز شکسته شده است و یا توسط



شکل ۹ - آنالیز TG کاتالیست بیوچار به کار رفته در فرایند پیرولیز در ۵۰۰ درجه سلسیوس و فشار ۱ اتمسفر

تأثیر محسوسی بر سوخت زیستی نداشت.

همچنین آنالیز فراورده گازی نشان داد که در اثر استفاده از کاتالیست، میزان CO و CO<sub>2</sub> در مجموع افزایش یافته است. همچنین میزان اتان در حضور کاتالیست افزایش یافت؛ درحالی که میزان پروپان کاهش یافت. سوخت زیستی تولید شده در پیرولیز چوب صنوبر تک فاز بود که از بین ترکیب‌های موجود در سوخت زیستی، آروماتیک‌ها و اجزای حلقه‌ای بیش‌ترین مقدار را به خود اختصاص داده‌اند و ترکیب‌های خطی نیز کم‌ترین مقدار را در پیرولیز گرمایی و کاتالیستی دارا می‌باشد. از سویی دیگر کاتالیست بیوچار تمایل بیشتری به اکسیژن زدایی از سوخت زیستی تولید شده دارد که می‌تواند منجر به بهبود ویژگی‌های سوختی سوخت زیستی شود. بیوچار باعث شکست مولکولی بیش‌تر لیگنین شده که در نتیجه آن ترکیب‌های حلقوی در سوخت زیستی افزایش یافت؛ همچنین بیوچار باعث کاهش مقدار اسیدهای کربوکسیلیک اندازه‌گیری شده، شد. در حالی که میزان ترکیب‌های خطی کاهش یافت. طیف FT-IR، نمونه‌های سوخت زیستی تولید شده در پیرولیز گرمایی و کاتالیستی نشان داد که کاتالیست بیوچار منجر به بهبود ویژگی‌های سوختی سوخت زیستی می‌شود. میزان تولید ترکیب‌های کتونی و آلدیدی طی فرایند پیرولیز گرمایی نسبت به پیرولیز کاتالیستی بالاتر می‌باشد. آنالیز سوخت زیستی با استفاده از اسپکتروسکوپی فلورسانس پرتو فرابنفش حاکی از آن بود که حضور بیوچار، آروماتیک‌ها را در سوخت زیستی افزایش داد. آنالیز XRD چوب صنوبر و نمونه‌های چار تولید شده نشان داد که شدت ترکیب‌های آروماتیکی در چار به‌دست آمده از پیرولیز گرمایی بیشتر از پیرولیز کاتالیستی بود. طیف FT-IR نمونه‌های چار تولید شده طی پیرولیز گرمایی و کاتالیستی نشان داد که میزان ترکیب‌های الکلی و آروماتیک‌ها در چار به‌دست آمده از پیرولیز

کاتالیست نشسته است. در مجموع نتیجه‌ها نشان از افزایش آروماتیک‌ها و کاهش گروه‌های الکلی و سیر نشده دارد که این می‌تواند به علت بسپارش برخی از ترکیب‌های موجود در مواد فرار تولیدی در اثر پیرولیز باشد که منجر به تولید کک شده است.

#### آنالیز TG کاتالیست بیوچار

مقایسه نمودارهای TG برای نمونه‌های کاتالیست (شکل ۹) نشان می‌دهد که شروع کاهش وزن برای کاتالیست پیش از استفاده در فرایند از ۴۰۰ درجه سلسیوس می‌باشد، درحالی که کاهش بیش‌تر برای کاتالیست استفاده شده در فرایند پیرولیز کاتالیستی از ۵۰۰ درجه سلسیوس، می‌باشد. این اختلاف نشان‌دهنده سنگین‌تر بودن کاتالیست استفاده شده نسبت به کاتالیست استفاده نشده، می‌باشد که می‌تواند به علت کک تشکیل شده بر روی کاتالیست باشد. بیش‌تر گازهای تولیدی در آنالیز TG، CO و CO<sub>2</sub> می‌باشد. CO از فرایند حذف گروه‌های عاملی کربونیل به دست می‌آید. درحالی که CO<sub>2</sub> می‌تواند از فرایند حذف کربوسیل به دست آید که شدت هر دوی آن‌ها برای کاتالیست پس از استفاده بیشتر است؛ که به علت کک که دارای ترکیب‌های اکسیژن‌دار زیادی است، می‌باشد.

#### نتیجه‌گیری

تأثیر افزودن کاتالیست بیوچار بر فراورده‌های فرایند پیرولیز چوب صنوبر، مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور، در یک راکتور با اندازه آزمایشگاهی، ۳۰ گرم از چوب بارگذاری شد و پیرولیز نمونه‌ها در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس و در فشار اتمسفریک انجام پذیرفت. نتیجه‌ها نشان داد که در اثر استفاده از کاتالیست بیوچار میزان تولید فراورده گازی کاهش و فراورده بیوچار تولیدی افزایش یافت، از سویی

دار پس از استفاده، کاهش یافت؛ در حالی که اترها و استرها پیش و پس از استفاده در فرایند مشابه بود. با در نظر گرفتن کلیه نتیجه‌ها، کاتالیست بیوچار توانست با ثابت نگه داشتن مقدار سوخت زیستی تولیدی کیفیت آن را بهبود بخشد. مواد کم ارزش در آن همانند ترکیب‌های سیر شده خطی کاهش اما ترکیب‌های با ارزش مانند آروماتیک‌ها در آن افزایش یافت.

کاتالیستی بیش‌تر از پیرولیز گرمایی بود؛ در حالی که میزان اترها، استرها و پیوندهای مربوط به هیدروکسیل فنولی و متیل در چار به‌دست آمده از دو فرایند مشابه بود. همچنین این طیف حاکی از میزان بالای اکسیژن در چار به‌دست آمده از پیرولیز کاتالیستی بود. نتیجه‌ها آنالیز TG نشان داد که چار به‌دست آمده از پیرولیز گرمایی نسبت به چار به‌دست آمده از پیرولیز کاتالیستی سنگین‌تر بود. مقدارهای درصد وزنی عنصرها برای کاتالیست بیوچار بیانگر این است که پس از انجام فرایند درصد وزنی کربن کاهش و درصد وزنی اکسیژن افزایش یافت. درصد وزنی نیتروژن و هیدروژن در کاتالیست پیش و پس از فرایند پیرولیز تغییر ناچیزی داشت. آنالیز XRD کاتالیست نشان داد که میزان مواد کربنی و فلزات KCl و  $\text{CaCO}_3$  پس از فرایند پیرولیز افزایش یافت. طیف FT-IR کاتالیست پیش و پس از استفاده نشان داد که میزان اکسیژن، ترکیب‌های آروماتیک

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۱/۲۶؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۴/۳۰

## مراجع

- [1] Klass D.L., "Biomass for Renewable Energy, Fuels and Chemicals", Entech. International, Inc., (1998).
- [2] Marin E.C., Mahecha H.S., CARRASCO S.P., *Biocombustibles Autosuficiencia Energetica, DYNA.*, **76(158)**: 101-110 (2009).
- [3] Hu X., Gholizadeh M., *Biomass Pyrolysis: A Review of the Process Development and Challenges from Initial Researches up to the Commercialisation Stage, J. Energy Chem.*, **39**: 109-143 (2019).
- [4] Basu P., "Biomass Gasification and Pyrolysis (Practical Design and Theory)", Elsevier, the Boulevard, Langford Lane, Kidlington, Oxford, OX5 1GB, UK (2010).
- [5] Lehmann J., Joseph S., "Biochar for Environmental Management: Science and Technology", Routledge, (2009).
- [6] Lappas A., Kalogiannis K., Iliopoulou E., Triantafyllidis K., Stefanidis S., *Catalytic Pyrolysis of Biomass for Transportation Fuels, WIREs Energy and Environ.*, **1**: 285-297 (2012).
- [7] Pan P., Hu C., Yang W., Li Y., Dong L., Zhu L., Tong D., Qing R., Fan Y., *The Direct Pyrolysis and Catalytic Pyrolysis of Nannochloropsis sp. Residue for Renewable Bio-Oils, Bioresour. Technol.*, **101**: 4593-4599 (2010).
- [8] Iliopoulou E., Antonakou E., Karakoulia S., Vasalos I., Lappas A., Triantafyllidis K., *Low Pressure Catalytic Co-Conversion of Biogenic Waste (Rapeseed Cake) and Vegetable Oil, Chem. Eng. J.*, **134**: 51-57 (2007).
- [9] Nokkosmaki M., Krause A., Leppamaki E., Kuoppala E., *Chemical Analysis and Reactivity of Biomass Pyrolysis Products. Application to the Development of Carbon-Neutral Biofuels and Chemicals, Energy Fuels*, **2000**: 405-409 (1998).

- [10] Zhang C., Hu X., Guo H., Wei T., Dong D., Hu G., Hu S., Xiang J., Liu Q., Wang Y., Anal J., [Pyrolysis of Poplar, Cellulose and Lignin: Effects of Acidity and Alkalinity of the Metal Oxide Catalysts](#), *Appl. Pyrolysis*, **134**: 590-605 (2018).
- [11] Jin W., Singh K., Zondlo J., [Co-Processing of Pyrolysis Vapors with Bio-Chars for Ex-Situ Upgrading](#), *Renew. Energy*, **83**: 638-645 (2015).
- [12] 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](#), *Ind. Eng. Chem. Res.*, **5**: 10929-10942 (2014).
- [13] Salavati S., Zhang C., Zhang S., Liu Q., Gholizadeh M., Hu X., [Cross-Interaction during Co-Gasification of Wood, Weed, Plastic, Tire and Carbon](#), *J. Environ. Manage.*, **250**: 1-30 (2019).
- [14] Alcock C.B., ["Thermochemical Processes"](#), First Edition, University of Norte Dame, Indiana, USA (2000).
- [15] Gacparovic L., Korenova Z., Jelemensky L., [Kinetic Study of Wood Chips Decomposition by TGA](#), *Chem. pap.*, **64(2)**: 174-81 (2010).
- [16] Scott D.S., Piskorz J., Radlein D., [Liquid Products from the Continuous Flash Pyrolysis of Biomass](#), *Ind. Eng. Chem. Process Des Dev.*, **24(3)**: 581-8 (1985).
- [17] Mohan D., Pittman C.U., Steele P.H., [Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-Oil: A Critical Review](#), *Energy Fuels*, **20(3)**: 848-89 (2006).
- [18] Onay O., Kockar O.M., [Slow, Fast and Flash Pyrolysis of Rapeseed](#), *Renew. Energy*, **28(15)**: 2417-33 (2003).
- [19] Iglesias M.J., Jimenez A., Laggoun-Defarge F., Suarez-Ruiz I., [FT-IR Study of Pure Vitrains and Associated Coals](#), *Energy Fuels*, **9(3)**: 458-66 (1995).
- [20] Fagbemi L., Khezami L., Capart R., [Pyrolysis Products from Different Biomasses: Application to the Thermal Cracking of Tar](#), *Appl. Energy*, **69(4)**: 293-306 (2001).
- [21] Pattiya A., [Fast Pyrolysis, Indirect Thermochemical Liquefaction for Energy Applications](#), *Woodhead Publishing*, **1**: 3-28 (2018).
- [22] Brown R.C., Wang K., [Fast Pyrolysis of Biomass: Advances in Science and Technology](#), *RSC.*, **50**: (2017).
- [23] Rowell R., ["The Chemistry of Solid Wood"](#), American Chemical Society, Washington (1984).
- [24] Elliott D., [Chemicals from Biomass](#), *Encyclopaedia of Energy*, **1**: 163-174 (2004).
- [25] Piskorz J., Scott D., Radlien D., [Composition of Oils Obtained by Fast Pyrolysis of Different Woods. in Pyrolysis Oils from Biomass: Producing Analyzing and Upgrading](#), *ACS.*, **1**: 167-178 (1988).
- [26] Hwang I., Kobayashi J., Kawamoto K., [Characterization of Products Obtained from Pyrolysis and Steam Gasification of Wood Waste](#), *Waste Manage.*, **34**: 402-410 (2014).
- [27] 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. Pyrol.*, **104**: 185-193 (2013).

- [28] Stuart B., "Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications", John Wiley & Sons, UK (2004).
- [29] Inglesias M., Jimenez A., Defarge F., Ruiz I., FT-IR Study of Pure Vitrains and Associated Coals, *Energy Fuels*, **1**: 458-465 (1995).
- [30] Krull E., Baldock J., Skjemstad J., Smernik R., Characteristic of Biochar: Organo-Chemical Properties, *Biochar for Environment Science and Technology, Taylor & Francis Group*, **1**: 53-66 (2009).
- [31] Atashi F., Gholizadeh M., Ataei F., Pyrolysis Analysis of Polyethylene Terephthalate: Effects of Carrier Gases (N<sub>2</sub>, He, and Ar) and Zeolite Catalyst (A4) on Yield, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **97**: 3395-3405 (2022).
- [32] Zhang C., Zhang L., Li Q., Wang Y., Liu Q., Wei T., Dong D., Salavati S., Catalytic Pyrolysis of Poplar Wood over Transition Metal Oxides: Correlation of Catalytic Behaviors with Physicochemical Properties of the Oxides, *Biomass Bioenergy*, **124**: 125-141 (2019).
- [33] Gunawan R., Xiang L., Lievens C., Gholizadeh M., Chaiwat W., Hu X., Mourant D., Brombly J., Li C., Upgrading of Bio-Oil into Advanced Biofuels and Chemicals. Part I. Transformation of GC-Detectable Light Species during the Hydrotreatment of Bio-Oil using Pd/C Catalyst, *Fuel*, **111**: 709-717 (2013).
- [34] Li X., Hayashi J., Li C., 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*, **81**: 1509-1517 (2006).
- [35] 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).