

بررسی تأثیر کاتالیست زئولیت (A4) در فرایند پیرولیز مخلوط ضایعات تایر و چوب صنوبر

سید میلاد حسینی، مرتضی قلی زاده**

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

چکیده: در این پژوهش، تأثیر کاتالیست زئولیت بر فرایند مخلوط چوب صنوبر و تایر زائد خرد شده بررسی شد. بدین منظور، در یک راکتور با اندازه‌های آزمایشگاهی، ۱۵ گرم از نمونه بارگذاری شد و پیرولیز نمونه‌ها در دمای ۵۰۰ °C و در فشار اتمسفریک انجام پذیرفت. نتیجه‌ها نشان داد که کاتالیست زئولیت می‌تواند مشخصه‌های فرآورده‌های تولیدی را تغییر دهد. در مورد فرآورده‌های گازی، کاتالیست باعث کاهش میزان مونوکسید کربن و دی‌اکسید کربن شد. نتیجه‌های آنالیز فرآورده مایع نشان داد که آروماتیک‌های سبک مانند اتیل بنزن و ترکیب‌های خطی سبک مانند آلکان‌ها شامل اکتان، هگزان و... در مایع موجود بود. با افزودن کاتالیست زئولیت به محیط واکنش، مقدارهای ترکیب‌های ذکر شده به‌طور قابل ملاحظه‌ای تغییر کرد. به عنوان نمونه مقدار آلکان‌ها کاهش پیدا کرد. نتیجه‌های آنالیزها نشان‌دهنده این بود که به تقریب کاتالیست تأثیری بر روی تشکیل موم نداشت. آنالیز چوب صنوبر، تایر زائد و نمونه‌های چار تولید شده در پیرولیز گرمایی و کاتالیستی نشان داد که دو نمونه چار ویژگی‌هایی همانندی دارند، اما تفاوت شدت در مشخصه‌های باندهای گوناگون، نشان از متفاوت بودن تعداد گروه‌های عامل شیمیایی در نمونه‌های چار را دارد. آنالیز کاتالیست‌ها نشان داد که به دلیل افزایش کم مقدار کربن، می‌توان نتیجه‌گیری کرد که میزان خیلی کمی کک بر روی کاتالیست نشسته است.

واژگان کلیدی: پیرولیز، تایر زائد، چوب صنوبر، زئولیت، کک

KEYWORDS: pyrolysis, waste tyre, poplar wood, zeolite, coke

مقدمه

با استفاده از آن‌ها، از مشکل‌های بارزی است که به سادگی نمی‌توان از آن عبور کرد، بنابراین یک نیاز جهانی ضروری برای منابع پاک و تجدیدپذیر انرژی وجود دارد [۱]. مرکز داده زباله اتحادیه اروپا، داده‌های زباله را در سطح اروپا جمع‌آوری می‌کند. طبق داده‌های سال ۲۰۱۰ میلادی برای ۲۹ کشور اروپایی، حدود ۶۰ درصد از زباله‌های تولید شده از مواد زائد معدنی و خاک تشکیل شده است که به‌طور عمده از فعالیت‌های ساخت و ساز و تخریب و استخراج

به دلیل افزایش روزافزون جمعیت و شهرنشینی سریع، تقاضای انرژی و کالاهای نفتی به‌طور مداوم افزایش یافته است. رشد مصرف انرژی پارامتری مرتبط با توسعه هر کشور و سطح زندگی شهروندان آن است. در حال حاضر، تقاضای انرژی به‌طور عمده توسط منابع متداول مانند زغال‌سنگ، نفت و گاز طبیعی تأمین می‌شود. با این حال، ناکافی بودن منابع متداول و خطرهای زیست‌محیطی مانند اثر گلخانه‌ای و گرم شدن کره زمین در ارتباط

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

* عهده‌دار مکاتبات

رساندن ضایعات، استفاده مجدد از زباله، بازیافت آن برای استفاده از ماده، بازیافت برای استفاده از انرژی و در آخر دفن زباله، استفاده شود [۱۱]. قانون مربوط به مدیریت پسماند خواستار جستجوی سازوکارهای اقتصادی و زیست محیطی است که می‌تواند در حل مشکل واجذب زباله کمک کند. واجذب تیره‌های کهنه در محل‌های دفن زباله در اتحادیه اروپا ممنوع می‌باشد [۱۰]. به حداقل رساندن و استفاده مجدد نیز گزینه‌هایی با کاربرد محدود هستند و بازیافت نمی‌تواند مشکل واجذب را به خودی خود کاهش دهد [۱۱]. بنابراین، به نظر می‌رسد بازیابی انرژی از پتانسیل بالایی برای پردازش و ارزش‌گذاری تیره‌های کهنه برخوردار است. فرایندهای گرمایی مانند پیرولیز، گازی‌سازی و احتراق برتری‌های مهمی را از منظر پرنرژی بودن برای رفع این چالش ارائه می‌دهند [۶].

از فرایند پیرولیز زباله، فراورده‌های شیمیایی شامل روغن زیستی، فراورده جامد (چار^۱) و گاز به دست می‌آیند [۱۲]. بازده و ترکیب فراورده به اندازه ذره‌های ماده، دما، سرعت گرمایش و دمای چگالش بخش فرار بستگی دارد. در طی پیرولیز، مولکول‌های بزرگ و پیچیده هیدروکربن زیست‌توده به مولکول‌های به نسبت کوچک‌تر و ساده‌تری از گاز، مایع و چار تجزیه می‌شوند. بسته به میزان گرمایش و زمان اقامت، پیرولیز زیست‌توده را می‌توان به سه دسته اصلی آهسته (معمولی)، سریع و ناگهانی تقسیم کرد که عمدتاً با هدف به بیش‌ترین رساندن بازده روغن زیستی یا چار زیستی انجام می‌شود [۱۳]. روغن زیستی، فراورده جامد (چار) و گاز سه فراورده اصلی به علت پیرولیز می‌باشند. پیرولیز می‌تواند بر اساس محیط مورد استفاده نیز طبقه‌بندی شود، مانند پیرولیز اکسایشی^۲، هیدروپیرولیز، پیرولیز بخار^۳، پیرولیز کاتالستی و پیرولیز خلاء و همچنین می‌توان بسته به سامانه گرمایش به عنوان میکروویو یا پیرولیز پلاسما طبقه‌بندی کرد [۱۴]. گاز سنتز یا گاز غنی از هیدروژن نیز می‌تواند هدف پیرولیز زیست‌توده باشد. پیرولیز زیست‌توده به طور کلی از سازوکار سه مرحله‌ای که شامل آب‌زدایی^۴، واکنش‌های اولیه و ثانویه است، پیروی می‌کند [۱۵]. هیدروژن‌زدایی^۵، دپلمریزاسیون^۶ و قطعه قطعه شدن، واکنش‌های اصلی رقابتی در هنگام تجزیه اولیه زیست‌توده هستند. تعدادی از پارامترها هستند که بر فرایند تجزیه گاز زیست‌توده، بازده و ویژگی‌های فراورده‌ها تأثیر می‌گذارند. این‌ها شامل نوع زیست‌توده،

معادن است [۲]. در مورد زباله‌های فلزی، کاغذی و مقوایی، چوبی، مواد زائد شیمیایی و پزشکی و ضایعات حیوانی و گیاهی، هر کدام ۲ درصد تا ۴ درصد از کل زباله‌ها می‌باشد [۲]. اگرچه مقدارهای زباله مهم هستند، اما مدیریت پسماند نیز نقشی اساسی دارد. بیش‌تر کشورهای که نرخ دفن زباله پایین دارند، میزان بازیافت و سوزاندن آن‌ها زیاد است. مدیریت ضعیف پسماند منجر به تغییرهای آب و هوایی و آلودگی هوا می‌شود و به طور مستقیم بسیاری از زیست‌بوم‌ها و گونه‌ها را تحت تأثیر قرار می‌دهد. محل دفن زباله که آخرین چاره در سلسله مراتب زباله محسوب می‌شود، متان را آزاد می‌کند که گاز گلخانه‌ای بسیار قدرتمندی است که با تغییرهای آب و هوایی مرتبط است [۱]. دفن زباله بسته به روش ساختار آن، ممکن است خاک و آب را نیز آلوده کند. برخی از اکوسامانه‌ها، مانند سامانه‌های دریایی و ساحلی، می‌توانند به شدت تحت تأثیر مدیریت نادرست زباله قرار بگیرند. زباله‌ها همچنین یک ضرر و بار اقتصادی برای جامعه ما محسوب می‌شود [۳]. از جمله این زباله‌ها می‌توان به ضایعات تایر و چوب صنوبر اشاره کرد.

فرایند پیرولیز در حالی که امکان بازیابی انرژی را دارد، توجه نوبنی را برای رفع مشکل واجذب تیره‌های زباله ارائه می‌کند [۵، ۶]. تخمین زده می‌شود سالانه ۱ میلیارد تایر زائد در سطح جهان واجذب می‌شود. در حال حاضر تخمین زده می‌شود ۴ میلیارد تایر زائد در محل دفن زباله‌ها و انبارها در سرتاسر جهان وجود داشته باشند [۷]. در سال ۲۰۱۰ میلادی، اتحادیه اروپا به علاوه ترکیه حدود ۴/۵ میلیون تن لاستیک تولید کرده است که ۲۶/۵ درصد از تولید تایرهای جهان را تشکیل می‌دهد (کل تایرهای تولیدی ۱۷ میلیون تن تخمین زده می‌شود). از این میزان، ارزیابی می‌شود که سالانه بیش از ۳/۲ میلیون تن تایرهای زائد واجذب می‌شود [۸]. به همین دلیل واجذب تایرهای زائد به عنوان یک مشکل زیست محیطی و اقتصادی جدی در حال افزایش تلقی می‌شود [۹]. مقابله مؤثر با تایرهای کهنه، نیاز به بودجه شایان توجهی دارد. جدای از هزینه‌ها، کمبود فضای زمین برای دفن زباله، مسائل زیست محیطی و بهداشتی دلیل‌های دیگری هستند که اهمیت موضوع مقابله با تایرهای زائد را نشان می‌دهند. در مدیریت تایرهای کهنه و به طور کلی هر نوع زباله، یک سلسله مراتبی باید دنبال شود [۱۰]. یعنی برای کاهش اثرهای محیطی باید به ترتیب از روش‌های به حداقل

(۱) Char

(۳) Steam-pyrolysis

(۵) Dehydrogenation

(۲) Oxidative pyrolysis

(۴) Dehydration

(۶) Depolymerisation

مؤثر برخی از ترکیب‌های مولکولی بزرگ را به مولکول‌های کوچک‌تر تجزیه کند [۱۸]. در سال ۲۰۱۹ میلادی، سینگ و همکاران^۲ ترکیبی از سه تایر زائد گوناگون؛ یعنی تایر وسیله نقلیه سبک^۳ (LVT)، تایر وسایل نقلیه متوسط^۴ (MVT) و تایر وسایل نقلیه سنگین^۵ (HVT) را در دمای ۷۵۰°C با نسبت‌های گوناگون به منظور بررسی اثر هم افزایی بر عملکرد فراورده‌ها و ویژگی‌های آن‌ها، پیرولیز کردند. کسر بالاتر تایر وسایل نقلیه سبک در مخلوط، به دلیل وجود لاستیک طبیعی بیش‌تر در آن، باعث کاهش دمای مورد نیاز برای تخریب مخلوط می‌شود. کسر بالاتر تایر وسایل نقلیه سنگین به دلیل وجود لاستیک پلی‌بوتادین بیش‌تر در آن، باعث افزایش دمای تخریب مخلوط می‌شود. تایر وسایل نقلیه متوسط بیش‌ترین تولید چار و کم‌ترین کیفیت مایع تولیدی را داشت در صورتی که تایر وسایل نقلیه سنگین کم‌ترین تولید چار و بیش‌ترین کیفیت مایع تولیدی را دارا بود. سرانجام کسر روغن به دست آمده از همراه‌سازی پیرولیز تایر زائد شباهت شدیدی با هیدروکربن‌های بنزین موجود نشان داد. در این پژوهش، پیرولیز مخلوط تایر زائد خرد شده و چوب صنوبر در یک راکتور نیمه‌پیوسته در دمای ۵۰۰°C در حضور و عدم حضور کاتالیست زئولیت A₄ به منظور بررسی افزایش کیفیت و مقدار روغن زیستی تولیدی انجام شد. کاتالیست مورد استفاده قیمت پایینی دارد، به آسانی قابل تهیه است و از جمله ویژگی‌های آن ایجاد ترکیب‌های بدون اکسیژن به روش گزینش‌پذیری شکلی، مساحت سطحی بالا، اندازه‌های متنوع کانال‌ها و روزه‌ها و نیز ظرفیت جذب بالا می‌باشد. نتیجه‌ها نشان داد که زئولیت به طور چشمگیری می‌تواند ویژگی‌های فراورده‌های پیرولیز را تغییر دهد که در ادامه به بررسی آن پرداخته شده است. نوآوری این مقاله، استفاده از کاتالیست پالایشگاهی ارزان در صنعت تبدیل زباله به انرژی می‌باشد که به صورت محدود در این کاربرد به کار گرفته شده است.

بخش تجربی

مواد اولیه

نخست چوب صنوبر به روش تجاری و تایر زائد از لاستیک اتومبیل‌های سبک مانند خودروهای سواری به عنوان ماده اولیه تهیه شد و به شکل ریز شده در اندازه‌ها کوچک به طول ۵ الی ۷ میلی‌متر، عرض و ارتفاع ۲ الی ۴ میلی‌متر آماده شد. از زئولیت A₄

پیش تصفیه زیست‌توده (فیزیکی، شیمیایی و زیستی)، جو واکنش، دما، سرعت گرمایش و زمان اقامت بخار می‌باشد [۱۵]. پیرولیز زیست‌توده یک فرایند بسیار پیچیده است و در دو مرحله انجام می‌شود. در مرحله اول، ماده فرار یا بخار تولید می‌شود و سپس کراکینگ ثانویه در دمای بالاتر شروع می‌شود. پارامترهای غالب دما، زمان واکنش، نوع اتمسفرگازی و فشار هستند [۱۸-۱۶].

یکی از پارامترهای عملیاتی مهم در پیرولیز، کاتالیست‌ها می‌باشند. کاتالیست‌ها سرعت واکنش‌های شیمیایی را تسریع می‌کنند و در پایان فرایند بدون مصرف باقی می‌مانند. واکنش‌های پیرولیز را می‌توان در حضور برخی از کاتالیست‌ها بهتر کرد [۱۹]. پیرولیز کاتالیستی می‌تواند در راکتورهای بستر ثابت یا بستر سیال انجام شود. کاتالیست‌ها از نظر توزیع فراورده‌ها، همگن‌سازی شیمیایی و افزایش کیفیت فراورده‌های تولیدی باعث بهبود فراورده‌های پیرولیزی می‌شوند [۲۰]. در میان کاتالیست‌ها، زئولیت‌ها و اکسیدهای فلزی به طور عمده برای تبدیل زیست‌توده مورد بررسی قرار گرفته و مشخص شده است که با کاهش ترکیب‌های اکسیژن‌دار به روش واکنش‌های اکسیژن زدایی و افزایش کیفیت آروماتیک‌ها در تغییر ترکیب روغن زیستی مؤثر هستند و موجب تولید قسمت آلی همگن‌تر و باثبات‌تر می‌شوند [۱۹]. دو روش برای تجزیه در اثر استفاده از کاتالیست وجود دارد: بستر کاتالیستی و مخلوط کردن کاتالیستی [۲۰]. در روش بستر کاتالیستی بخارات پیرولیزی که از اولین راکتور به دست آمده می‌شوند، از یک راکتور کاتالیستی عبور می‌کنند که به آن بستر کاتالیستی گفته می‌شود و در نتیجه فراورده‌های روغن زیستی، چار و گاز به دست آمده می‌شوند، اما در روش مخلوط کردن کاتالیستی، زیست‌توده و کاتالیست پیش از این که در راکتور پیرولیز قرار گیرند به صورت فیزیکی مخلوط می‌شوند [۲۰]. در سال ۲۰۰۹ میلادی، چینگ کائو و همکاران^۱ مطالعه‌ای در مورد همراه‌سازی پیرولیز زیست‌توده چوب و تایر زباله در حضور کاتالیست و در یک راکتور بستر ثابت انجام دادند و تأثیر ترکیب مخلوط بر عملکرد مایع و ویژگی‌های روغن را مورد بررسی قرار دادند. نتیجه نشان داد که همراه سازی در پیرولیز به نفع جلوگیری از تشکیل هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای تولید شده از تایر است، انتقال هیدروژن در طول فرایند همراه سازی پیرولیز وجود دارد و همچنین استفاده از کاتالیست می‌تواند به طور

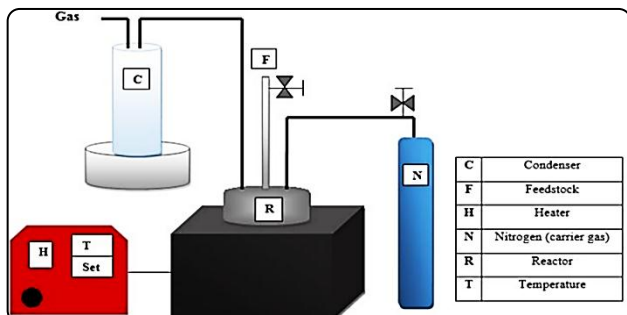
(۱) Qing Cao et al

(۳) Light vehicle tyre

(۵) Heavy vehicle tyre

(۲) R.K.Singh et al

(۴) Medium vehicle tyre



شکل ۱ - شمایی از سامانه و راکتور استفاده شده در فرایند پیرولیز

مشخصه‌های دستگاه‌ها

آنالیز FT-IR^۲: برای این آنالیز از دستگاه Nicolet iS50 برای شناسایی طیف FT-IR هر نمونه استفاده شده است. نخست، نمونه‌ها در دمای ۳۵ °C و در یک اجاق خلأ به مدت ۴ ساعت گرمادهی می‌شود. گستره اسکن طیف در بازه $4000-400\text{ cm}^{-1}$ بود [۲۱].

آنالیز XRD^۳: برای این آنالیز از دستگاه Ultima IV X-ray برای مطالعه ساختار بلوری نمونه‌های چار استفاده شد. این دستگاه به یک گرافیت مس Cu target monochromatised مجهز بود ($K\alpha$ -radiation source, $\lambda = 1.5406\text{ \AA}$) و نرخ اسکن $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ و در بازه دمایی $90-10\text{ }^\circ\text{C}$ انجام می‌شد [۲۲-۲۴].

آنالیز GC-MS^۴: آنالیز فراورده‌های تولید شده طی فرایند پیرولیز با استفاده از دستگاه Shimadzu GC-MS، با یک ستون موئینگی (DB-Wax) و با مشخصه‌های (طول: ۳۰ متر، قطر درونی: 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 $35\text{ }^\circ\text{C}$ حفظ شد و سپس دما با نرخ $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ از $35\text{ }^\circ\text{C}$ تا $250\text{ }^\circ\text{C}$ افزایش پیدا کرد. ستون برای ۵ دقیقه در دمای $250\text{ }^\circ\text{C}$ نگه داشته شد. هلیوم با شدت جریان $4\text{ ml}/\text{min}$ 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 [۲۶،۲۵].

آنالیز TG^۵: این آنالیز برای اندازه‌گیری میزان فراریت ترکیب‌های موجود در نمونه‌ها استفاده شد. منحنی‌های مربوط به کاهش وزن و مشتق ترموگراویمتری با دستگاه HCT-1, TGA Henven انجام شد.

که به روش شرکت پشتیبان سلامت تبریز تهیه شد، به عنوان کاتالیست استفاده شد که به شکل کره با قطر ۲ الی ۳ میلی‌متر بود. از گاز نیتروژن به عنوان گاز خنثی و از استون و مخلوط کلروفرم و متانول به عنوان حلال برای شستشو، در کندانسور استفاده شد. استون و کلروفرم از شرکت مرک آلمان خریداری شد.

سامانه استفاده شده در فرایند پیرولیز

برای انجام این فرایند از یک راکتور فولادی بستر ثابت و نیمه پیوسته به ارتفاع ۱۹ سانتی‌متر و قطر ۱۲ سانتی‌متر استفاده می‌شود که جنس آن فولاد ضد زنگ می‌باشد. راکتور مورد استفاده دارای دو عدد شیر سوزنی استیل ۳۱۶ و نیز یک عدد شیر تویی ۳۱۶ است. برای ورودی راکتور دو لوله $1/4$ اینچی و $1/2$ اینچی استفاده شده و نیز برای ورودی گاز خنثی نیز لوله $1/4$ اینچی استفاده شده است. برای شروع آزمایش دمای راکتور با استفاده از هیتر تا $500\text{ }^\circ\text{C}$ افزایش می‌یابد که این دما همان دمای پیرولیز و انجام آزمایش می‌باشد. پس از عاری سازی محیط از گاز اکسیژن توسط گاز نیتروژن، خوراک که مخلوطی مساوی از چوب صنوبر خرد شده و تایر زائد می‌باشد در دمای $500\text{ }^\circ\text{C}$ ، فشار اتمسفریک و جو نیتروژن به راکتور وارد می‌شود. در صورتی که آزمایش کاتالیستی باشد، زئولیت A₄، به منظور فعال‌سازی، پیش از مواد اولیه به راکتور وارد می‌شود و مقدار مورد استفاده یک چهارم خوراک ورودی می‌باشد. در حین فرایند گازهای تولید شده وارد کندانسور می‌شوند که دارای ترکیب کلروفرم و متانول می‌باشد، و گازهای تراکم‌پذیر به صورت فراورده مایع تولیدی و گازهای سبک‌تر و غیرقابل تراکم به صورت فراورده گاز از کندانسور خارج می‌شوند. باقی‌مانده مواد جامد در درون راکتور، در پایانی فرایند به عنوان فراورده جامد جمع‌آوری می‌شود. سرانجام تار^۱ به‌دست آمده به منظور جداسازی حلال و ترکیب‌های سبک آن، در درون آون قرار می‌گیرد تا فراورده نهایی روغن به‌دست آید [۲۶،۲۵]. در این فرایند پارامترهای شدت جریان گاز نیتروژن و نرخ گرمایش ثابت در نظر گرفته شده است. آنالیزهای گوناگونی نیز بر روی فراورده‌های جامد، تار و نیز گاز تولیدی توسط دستگاه‌های آنالیزور گوناگون انجام می‌شود. شمایی تقریبی سامانه مورد استفاده در شکل ۱ قابل دیدن می‌باشد.

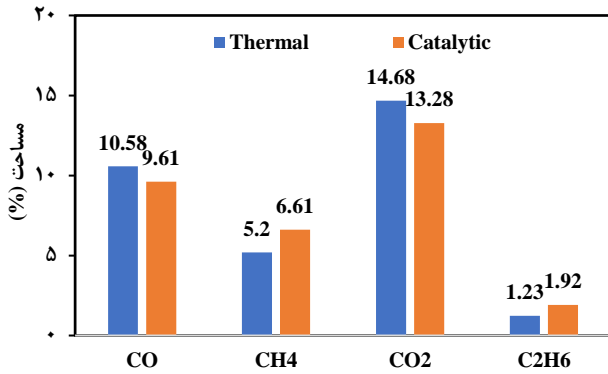
(۱) Tar

(۳) X-ray diffraction

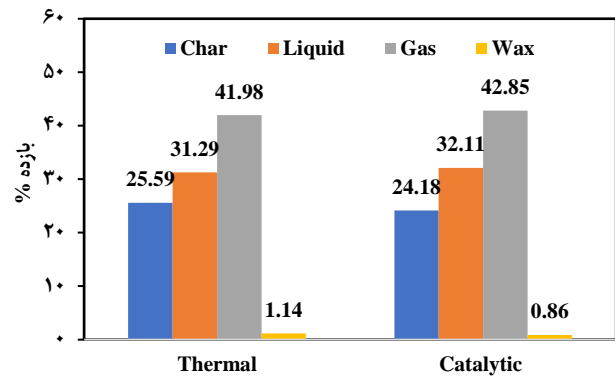
(۵) Thermogravimetric

(۲) Fourier-transform infrared spectroscopy

(۴) Gas chromatography-mass spectrometry



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



شکل ۲ - میزان تولید فرآورده‌های گاز، ذغال و روغن زیستی و موم در پیرولیز گرمایی و کاتالیستی

همچنین میزان موم تولید شده در فرایند با کاتالیست نسبت به فرایند بدون کاتالیست به میزان ۰/۲۸ درصد کم‌تر شده است.

ترکیب‌های گوناگون در فاز گاز در پیرولیز گرمایی و کاتالیستی

آنالیز فرآورده گازی تولید شده طی فرایند همراه‌سازی پیرولیز گرمایی و کاتالیستی چوب صنوبر و تأیر زائد با استفاده از کروماتوگرافی گازی انجام شد. نتیجه‌ها در شکل ۳ نشان داده شده است. نتیجه‌های به‌دست آمده از آنالیز گاز تولیدی در پیرولیز گرمایی و کاتالیستی نشان داد که گاز به‌دست آمده شامل CO و CO₂ می‌باشد که از ترکیب‌های اکسیژن‌دار موجود در چوب صنوبر و تأیر زائد تولید شده‌اند. همان‌گونه که مشاهده می‌شود میزان تولید این گازها در پیرولیز گرمایی بیش‌تر از پیرولیز کاتالیستی می‌باشد که نشان می‌دهد کاتالیست زئولیت A₄ باعث کم‌تر شدن این دو گاز می‌شود. مقدارهای گازهای CO و CO₂ به ترتیب از ۱۴/۶۸ درصد و ۱۰/۵۸ درصد در پیرولیز گرمایی به ۱۳/۲۸ درصد و ۹/۶۱ درصد در پیرولیز کاتالیستی کاهش یافته‌اند. به‌طورمعمول این گازها از کربونیل زدائی و کربوکسیل زدائی مواد اولیه به‌دست آمده می‌شوند [۲۷]. همان‌گونه که دیده می‌شود، هیدروکربن CH₄ در پیرولیز کاتالیستی نسبت به پیرولیز گرمایی به مقدار بیش‌تری تولید شده است و مقدار آن از ۵/۲ به ۶/۶۱ درصد افزایش یافته است. همچنین نتیجه‌ها نشان می‌دهد که کاتالیست زئولیت A₄ باعث تولید بیش‌تر C₂H₆ نیز شده است، به طوری که در غیاب کاتالیست، میزان C₂H₆ به مقدار ۰/۶۹ درصد کم‌تر از مقدار آن در حضور کاتالیست است، که این امر نشان‌دهنده تولید بیش‌تر گازهای هیدروکربنی در حضور کاتالیست می‌باشد. دلیل تولید بیش‌تر گازهای هیدروکربنی در پیرولیز کاتالیستی شکست مولکولی بیش‌تر تأیر زائد و چوب صنوبر توسط کاتالیست است [۲۷].

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 نرخ گرمای ۲۰°C/min و در حضور جریان نیتروژن، تحت گرما قرار گرفت [۲۶،۲۵].

نتیجه‌ها و بحث

بازده فرآورده‌ها

بازده فرآورده‌های گوناگون به‌دست آمده در فرایند همراه‌سازی پیرولیز گرمایی و کاتالیستی، در شکل ۲ آورده شده است. برای به‌دست آوردن فرآورده تار (روغن زیستی)، جریان خروجی راکتور پیرولیز وارد کندانسور شد که دارای حلال متانول - کلروفرم (به نسبت ۱ به ۴) بود. پس از کندانس گازهای ورودی، فرآورده مایع و موم جمع‌آوری شد. به منظور جداسازی ترکیب‌های سبک و حلال موجود در تار به‌دست آمده از کندانسور، این ماده به مدت ۴ الی ۵ ساعت در دمای ۴۵°C درون آون قرار گرفت. فرآورده مایع باقی‌مانده قسمت سنگین می‌باشد که تار نامیده می‌شود. برای به‌دست آوردن فرآورده گاز، در حین فرایند پیرولیز نمونه گاز جمع‌آوری شده و سپس توسط دستگاه کروماتوگرافی گازی آنالیز شد. فرآورده جامد نیز پس از اتمام فرایند پیرولیز از درون راکتور جمع‌آوری شد.

بررسی و مقایسه نتیجه‌های به‌دست آمده از همراه‌سازی چوب و تأیر زائد طی فرایند پیرولیز نشان‌دهنده آن است که کاتالیست زئولیت A₄ در راستای کراکینگ مواد اولیه و تبدیل آن‌ها به فرآورده‌های سبک‌تر عمل می‌کند. همان‌گونه که از نتیجه‌ها مشخص است، پس از استفاده از کاتالیست میزان چار تولیدی از ۲۵/۵۹ درصد به ۲۴/۱۸ درصد کاهش یافته و میزان مواد سبک‌تر گاز و تار به ترتیب به میزان ۰/۸۷ درصد و ۰/۸۲ افزایش یافته‌اند.

جدول ۱ - شدت ترکیب‌های سبک آلیفاتیک تار به‌دست آمده از فرایند پیرولیز گرمایی و کاتالیستی با آنالیز GC-MS

ترکیب‌ها	پیرولیز گرمایی	پیرولیز کاتالیستی	ترکیب‌ها	پیرولیز گرمایی	پیرولیز کاتالیستی
پنتان	۰/۷۴۷	۰/۲۵۳	هگزان	۱۹/۴۷۲	۱۵/۶۴۱
۲-متیل پنتان	۶/۱۶۲	۳/۴۷۱	سیکلو هگزان	۱۵/۶۵۴	۸/۱۸۴
۳-متیل پنتان	-	۴/۲۵۹	اکتان	۷/۷۳۴	۵/۵۵۶
سیکلو پنتان	۱/۷۱۹	۱۳/۵۱۱	۴-اتیل اکتان	۰/۲۲۸	-
۲،۳-دی‌متیل پنتان	۰/۶۲۸	۴/۰۸۸	دکان	۳/۷۹۲	۵/۴۷۸
۳-متیل پنتان	-	۰/۴۰۳	دودکان	۱/۳۳۸	۰/۶۹۹
نونان	۰/۵۶۷	۰/۲۱۲	تترادکان	۰/۵۵۵	۰/۵۲۷
هپتان	۱/۵۲۹	-	پنتادکان	۰/۱۱۲	۰/۴۸۳
سیکلو هپتان	۰/۱۳۰	۰/۵۹۳	هگزادکان	۰/۲۸۵	۰/۸۳۴
۳-متیل هپتان	۲/۴۶۲	-	هپتادکان	۰/۰۵۲	۰/۴۰۱
تترا تتراکتان	۲/۰۰۲	-	اکتادکان	۰/۱۴۷	۰/۴۶۵
تری تتراکتان	۰/۹۶۸	-	نونادکان	۰/۲۰۴	۰/۴۰۳
دی کلرومتان	۱/۴۳۴	-	۳-متیل هگزان	۰/۵۰۵	-

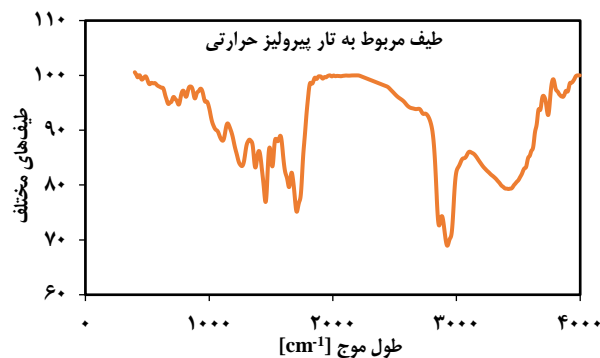
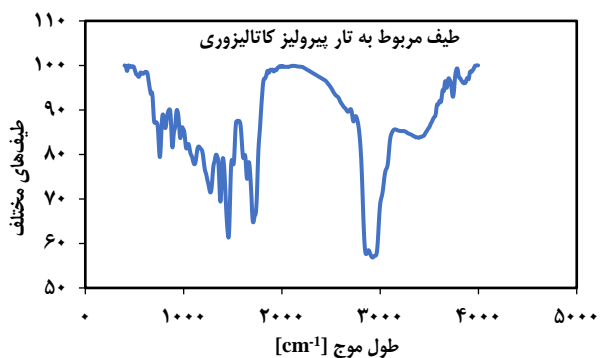
جدول ۲ - شدت ترکیب‌های سبک آروماتیک، اسیدی و الکی تار به‌دست آمده از فرایند پیرولیز گرمایی و کاتالیستی با آنالیز GC-MS

ترکیب‌ها	پیرولیز گرمایی	پیرولیز کاتالیستی	ترکیب‌ها	پیرولیز گرمایی	پیرولیز کاتالیستی
اتیل بنزن	۰/۳۹۰	۰/۲۶۷	دی‌ال لیمونن	۱/۰۴۹	۵/۴۲۳
۱،۳-دی‌متیل بنزن	-	۰/۵۱۹	کاپرولاکتام	-	۰/۸۲۴
۱،۳،۵-تری‌متیل بنزن	۰/۱۳۱	۰/۲۶۶	نفتالین	۰/۱۳۰	۰/۴۸۷
تولوئن	-	۲/۲۴۲	هگزادکانوئیک اسید	۱/۹۱۱	۲/۰۸۲
اولئیک اسید	۱/۵۲۸	۰/۳۸۰	اوکتادکانوئیک اسید	۱/۴۸۷	-
متیل الکل	۱/۶۰۳	۰/۹۲۲	آزولن	۰/۱۵۴	۰/۷۴۵

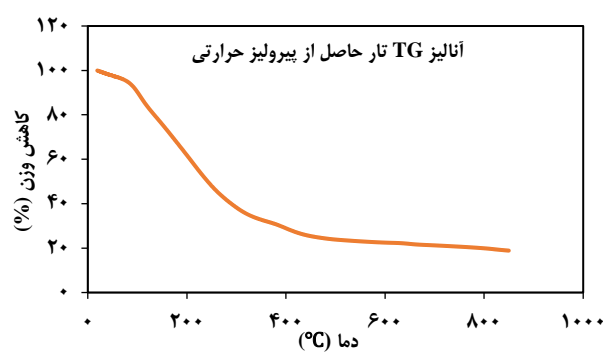
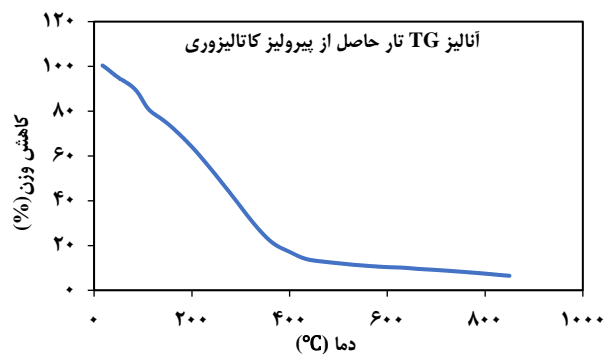
آنالیز تار به‌دست آمده از فرایند هم‌راه‌سازی پیرولیز چوب صنوبر و تایلر زائد نتیجه‌های به‌دست آمده از آنالیز GC-MS فرآورده مایع

در جدول‌های ۱ و ۲ نتیجه‌های به‌دست آمده از آنالیز GC-MS آورده شده است. در این جدول‌ها، ترکیب‌های سبک موجود در تار به‌دست آمده از فرایند هم‌راه‌سازی پیرولیز گرمایی و کاتالیستی به صورت مقایسه‌ای آمده است. تار تولیدی شامل ترکیب‌های آروماتیک، آلیفاتیک، اسیدی و الکی بود. نتیجه‌های آنالیز نشان داد که آروماتیک‌های سبک مانند بنزن و ترکیب‌های خطی سبک مانند آلکان‌ها شامل پنتان، هگزان، هگزادکان و هپتان و... در تار موجود بود. ترکیب‌های آروماتیک از تخریب گرمایی لیگنین در ساختار چوب صنوبر و آروماتیک موجود در تایلر زائد تولید شدند [۲۷]. همچنین اسیدها و الکل‌ها به‌طور عمده از ترکیب‌های کراکینگ سلولز و همی‌سلولز در ساختار چوب و همچنین کراکینگ زنجیره‌های گروه عامل‌دار در تایلر زائد تولید شدند. مقایسه نتیجه‌های به‌دست آمده، نشان داد که آروماتیک‌ها نسبت به دیگر گروه‌ها، شدت بیشتری داشتند.

این به‌دلیل میزان بالای لیگنین در ساختار چوب و همچنین میزان بالای آروماتیک در ساختار تایلر زائد بود. گروه دوم مواد آلیفاتیک شامل آلکان‌ها، آلکن‌ها، اسیدها و... بودند که در میان آن‌ها آلکان‌ها دارای بیش‌ترین مقدار بودند. به‌عنوان نمونه مقدار هگزان در تار بیش‌تر از ۱۵ درصد بود. اسیدهایی مانند هگزادکانوئیک اسید و الکل‌هایی مانند متیل الکل نیز مقدارهای شایان توجهی در تار داشتند. با افزودن کاتالیست زئولیت A₄ به محیط واکنش، مقدارهای ترکیب‌های ذکر شده به‌طور قابل ملاحظه‌ای تغییر کرد. به عنوان نمونه مقدار آلکان‌های سنگین کاهش پیدا کرد که می‌تواند به دلیل شکست مولکولی آن به آلکان‌های سبک گازی و یا به ترکیب‌های آروماتیک باشد که در آنالیز گاز و یا بررسی مقدارهای آروماتیک‌ها در تار نشان داده شده است. مقدار کلی آروماتیک‌ها نیز افزایش یافت. مقایسه میزان شدت تولیدی آروماتیک‌ها و ترکیب‌های خطی نشان می‌دهد که ترکیب‌های آروماتیک دارای فراوانی زیادی در درون تار تولیدی از هم‌راه‌سازی پیرولیز کاتالیستی هستند.



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



شکل ۵ - آنالیز TG تار در پیرولیز گرمایی و کاتالیستی

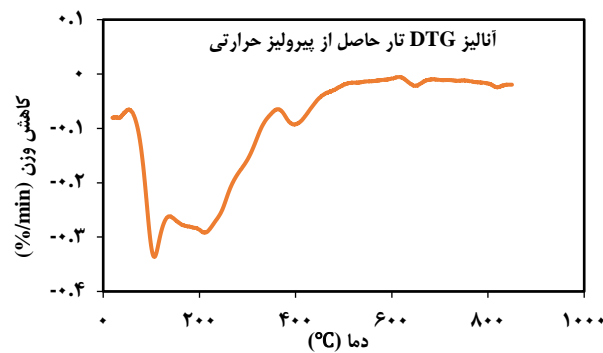
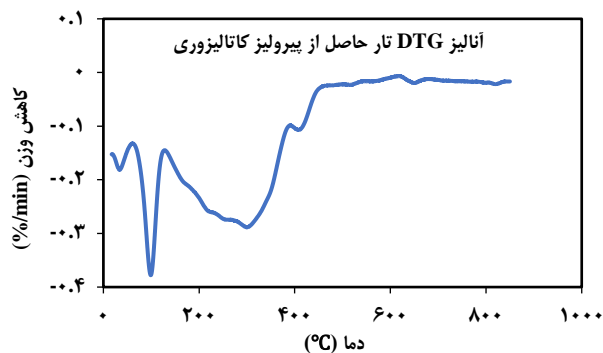
حلقه‌های آروماتیک است. برای پیرولیز کاتالیستی شدت آن بیش‌تر است که نشان‌دهنده آروماتیک‌های زیاد است. این با نتیجه‌های به‌دست آمده از GC-MS در تعامل است که نشان‌دهنده آروماتیک بیش‌تر در تار به‌دست آمده از پیرولیز با کاتالیست بود. پیک‌های موجود در بازه $1380-1450\text{ cm}^{-1}$ ، پیوندهای متیل و متیلن آلیفاتیک یا آروماتیک را نشان می‌دهد، که برای تار به‌دست آمده از فرایند کاتالیستی، کم‌تر بود [۲۹]. پیک‌های موجود در بازه $500-750\text{ cm}^{-1}$ نیز نشان‌دهنده آروماتیک‌ها است که شدت آن برای تار به‌دست آمده از پیرولیز کاتالیستی بیش‌تر بود.

آنالیز TG نمونه‌های تار تولید شده

شکل ۵ مقایسه نمودارهای TG برای نمونه‌های تار به‌دست آمده از فرایند پیرولیز مخلوط چوب صنوبر و تایر زائد در عدم حضور و حضور کاتالیست زئولیت را نشان می‌دهد. مقایسه نمودارها نشان می‌دهد که تخریب ساختار هر دو نمونه تار از دماهای پایین شروع شد که نشان‌دهنده وجود ترکیب‌های بسیار کوچک و رطوبت در ساختار هر دو تار بود. همچنین تا حدودی تار مربوط به پیرولیز کاتالیستی سبک‌تر بود که به علت سرعت بالاتر واکنش کراکینگ

طیف FT-IR نمونه‌های تار تولید شده

شکل ۴ طیف FT-IR، نمونه‌های تار تولید شده طی فرایند پیرولیز گرمایی و کاتالیستی را نمایش می‌دهد. مقایسه طیف به‌دست آمده از 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 [۲۸]. این پیک نشان‌دهنده الکل‌ها می‌باشد. مقایسه پیک‌های مربوط به گروه عاملی OH- نشان می‌دهد که میزان الکل‌ها در درون تار به‌دست آمده از پیرولیز بدون کاتالیست زیاد می‌باشد، یعنی کاتالیست تمایل به اکسیژن زدایی از تار را دارد که می‌تواند نشان‌دهنده تمایل کاتالیست برای بهبود ویژگی‌های سوخت باشد. پیک به‌دست آمده از گروه عاملی C-H در ناحیه بین $2750-3100\text{ cm}^{-1}$ ظاهر شد. این پیوند مربوط به حالت‌های گروه عاملی C-H آروماتیک و حالت متقارن و نامتقارن کشش آلیفاتیک است که شدت بیش‌تری برای تار به‌دست آمده از فرایند کاتالیستی داشت [۲۹]. حضور این پیک اغلب مربوط به حضور آروماتیک‌ها در تار است [۲۸]. پیوندهای موجود در 1700 cm^{-1} و 1600 cm^{-1} مربوط به کشش C=O گروه کربونیل و کشش C=C



شکل ۶ - آنالیز DTG نمونه‌های تار تولید شده در پیرولیز گرمایی و کاتالیستی

نمونه چار ویژگی‌های همانندی 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 مشاهده شده در $3400-3900\text{ cm}^{-1}$ به‌طور عمده به کشش OH- اختصاص دارد [۲۸]. شدت این پیک در چار به‌دست آمده از پیرولیز بدون کاتالیست بیش‌تر است این گروه عاملی مربوط به الکل‌هاست و شدت زیاد آن نشان‌دهنده میزان اکسیژن بالا در آن است. بنابراین کاتالیست زئولیت A₄ تمایل بر اکسیژن‌زدایی از چار تولیدی دارد. همچنین شدت این پیک در چوب صنوبر بیش‌تر از تایلر می‌باشد که این شدت زیادتر نشانگر میزان بالای اکسیژن و ترکیب‌های الکلی در ساختار چوب (سلولز، همی‌سلولز و لیگنین) می‌باشد. پیک به‌دست آمده از گروه عاملی C-H در ناحیه بین $2750-3100\text{ cm}^{-1}$ ظاهر شد. این پیوند مربوط به گروه‌های عاملی C-H آروماتیک و حالت متقارن و نامتقارن گروه‌های عاملی آلیفاتیک است [۲۹]. این پیک شدت بیش‌تری برای چار به‌دست آمده از فرایند کاتالیستی دارد. حضور این پیک اغلب مربوط به حضور آروماتیک‌ها در چار است که نشان از افزایش سرعت واکنش تشکیل آروماتیک‌ها در حضور کاتالیست دارد. شدت این پیک در چوب صنوبر نسبت به تایلر بیش‌تر بود که به دلیل وجود لیگنین در ساختار چوب می‌باشد. پیوندهای موجود در 1600 cm^{-1} ~ مربوط به گروه عاملی C=C حلقه‌های آروماتیک است. شدت این پیک برای چار به‌دست آمده از فرایند کاتالیستی زیاد بود. پیک مشاهده شده در 1250 cm^{-1} شاید مربوط به گروه عاملی هیدروکسیل فنولی است که برای چار به‌دست آمده از پیرولیز گرمایی شدت بیش‌تری داشت [۳۲]. پیک در 550 cm^{-1} نیز به آروماتیک‌ها اختصاص دارد [۲۹]. این پیک به تقریب برای هر دو نمونه چار شدت خیلی کمی دارد. با مقایسه طیف IR دو چار می‌توان نتیجه گرفت گروه‌های عاملی موجود در چارهای تولیدی

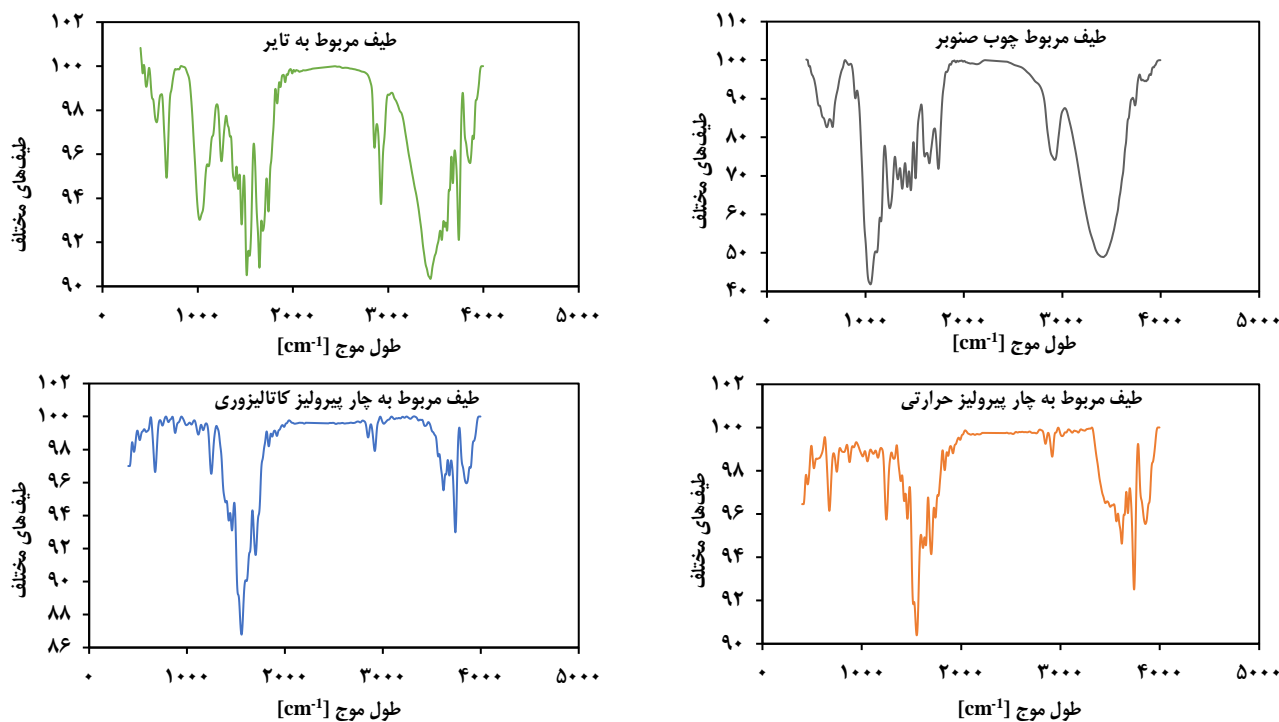
در حضور زئولیت بود. در $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ مقدار ۱۰ و ۲۰ درصد به ترتیب از تار به‌دست آمده واکنش بدون کاتالیست و با کاتالیست باقی ماند. از حدود دمای $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ نیز میزان کاهش وزن به شدت برای هر دو نمونه کاهش یافت که نشان‌دهنده شروع تخریب مواد سنگین‌تر در تار بود. همچنین این کاهش سرعت برای تار به‌دست آمده از پیرولیز گرمایی کم‌تر بود که نشان‌دهنده سنگین‌تر بودن آن بود.

آنالیز DTG نمونه‌های تار تولید شده

شکل ۶ نمودار DTG نمونه‌های تار به‌دست آمده از فرایند همراه‌سازی پیرولیز چوب صنوبر و تایلر زائد در عدم حضور و حضور کاتالیست زئولیت را نشان می‌دهد. نمودار DTG تار نیز تایید کننده وجود مواد گوناگون در ساختار تار بود. به تقریب ۴ پیک در دماهای ۱۰۰، ۲۰۰-۳۰۰، ۴۰۰ و ۶۵۰ درجه سلسیوس مشاهده شدند که نشان‌دهنده وجود ترکیب‌های گوناگون بودند. پیک موجود در $200-300\text{ }^{\circ}\text{C}$ نشان‌دهنده رطوبت و مواد سبک بود. پیک موجود در $200-300\text{ }^{\circ}\text{C}$ نیز نشان‌دهنده ترکیب‌هایی با اندازه متوسط بود. مقایسه شدت آن‌ها نشان می‌دهد که میزان ترکیب‌های سبک و متوسط در درون تار به‌دست آمده از فرایند پیرولیز کاتالیستی بیش‌تر بود که به‌دست آمده از کراکینگ بالا بود. همچنین در ۴۰۰ و ۶۵۰ درجه سلسیوس نیز ترکیب‌های سنگین و سنگین‌تر که به علت لیگنین و ترکیب‌های سنگین به‌دست آمده از تایلر بودند تخریب شدند که میزان ترکیب‌های سنگین‌تر در تار به‌دست آمده از فرایند کاتالیستی به دلیل کراکینگ بالا کم‌تر بود.

آنالیز چار به‌دست آمده از فرایند همراه‌سازی پیرولیز چوب صنوبر و تایلر زائد طیف FT-IR چوب صنوبر، تایلر زائد و فراورده‌های چار تولید شده

شکل ۷، طیف FT-IR چوب صنوبر، تایلر زائد و نمونه‌های چار تولید شده در پیرولیز گرمایی و کاتالیستی را نشان می‌دهد. طیف دو



شکل ۷ - طیف FT-IR چوب صنوبر، تایر و نمونه‌های چار پیرولیز گرمایی و کاتالیستی

درجه نیز ساختار بی‌شکل را نشان می‌دهد که به تقریب شدت کمی برای هر دو نمونه چار داشت. مقایسه نمودارهای چار نشان از وجود شبکه‌های منظم بیش‌تر در چار به‌دست آمده از فرایند کاتالیستی بود. این بدان معناست که کاتالیست باعث ایجاد نظم در لایه‌های آروماتیک شده است. مقایسه نمودارهای چار و مواد اولیه نشان‌دهنده این است که ساختار هر دو نمونه چار تولیدی همانند با ساختار تایر زائد می‌باشد، با این تفاوت که شدت ورقه‌های منظم آروماتیک در چار کم می‌باشد. این می‌تواند به دلیل حضور ترکیب‌ها به علت لیگنین در ساختار چار می‌باشد که نامنظم بودن آن را شدت بخشیده است.

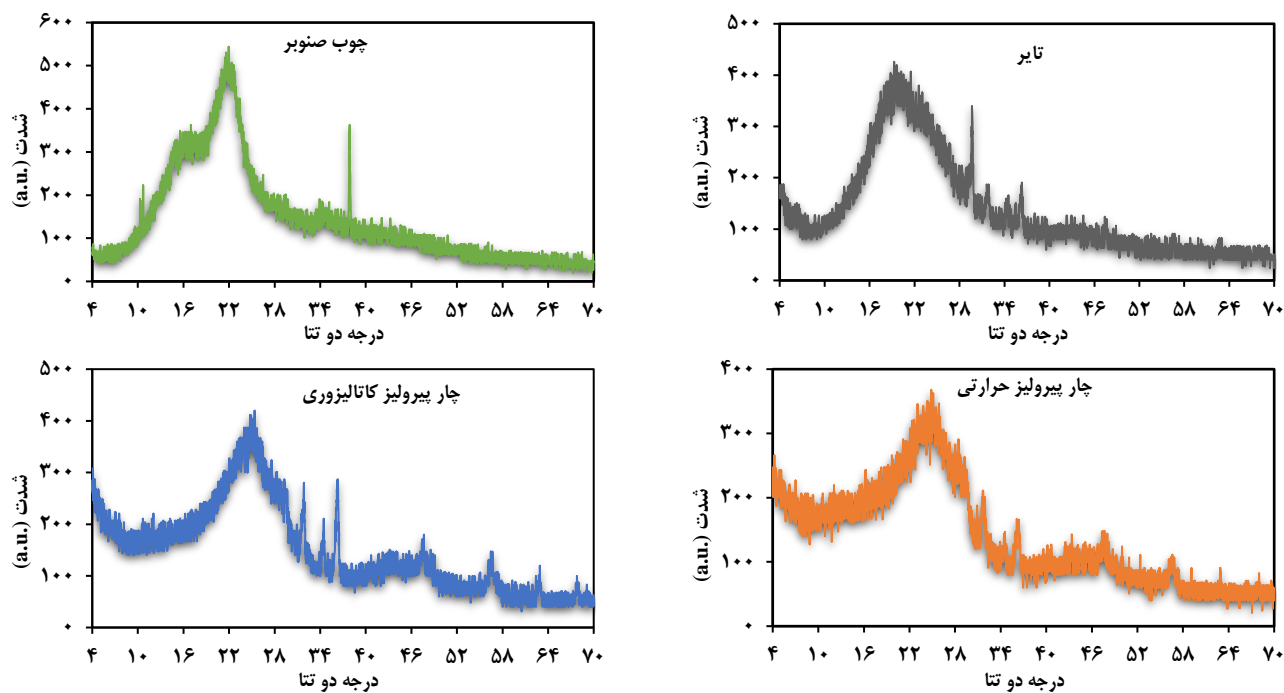
آنالیز TG چوب صنوبر، تایر و نمونه‌های چار تولید شده

مقایسه نمودارهای TG برای تایر زائد (شکل ۹) و چوب صنوبر نشان از متفاوت بودن شرایط کاهش وزن برای این دو نمونه می‌باشد. برای تایر زائد شیب کاهش وزن از حدود ۲۰۰ درجه‌ی سلسیوس شروع شده و تا حدود ۴۵۰ °C دارای شیب کاهش وزن به نسبت تندی بود که نشان از تخریب مواد آلی در آن داشت. با افزایش دما تا ۹۰۰ °C حدود ۴۰ درصد وزنی از تایر زائد باقی ماند که می‌تواند بخاطر حضور مواد غیرآلی مانند فلزها و یا حضور مواد آلی خیلی سنگین باشد. در مقابل، برای چوب صنوبر کاهش وزن از ۱۰۰ °C شروع شد و تا ۲۷۰ °C با سرعت به تقریب ثابتی وزن کاهش یافت. این کاهش

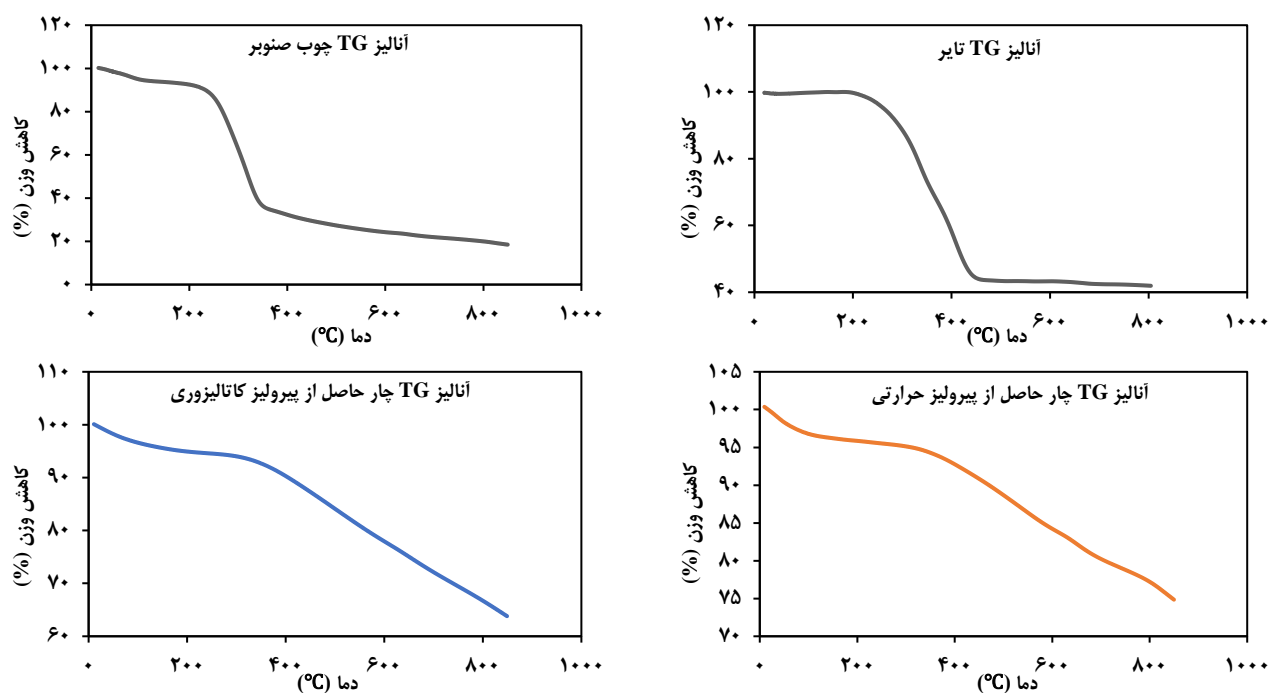
نشان از میزان اکسیژن بالا در چار تولیدی از پیرولیز بدون کاتالیستی دارد، یعنی کاتالیست زئولیت A₄ تمایل بر حذف اکسیژن دارد و میزان آروماتیک‌ها در چار به‌دست آمده از پیرولیز کاتالیستی بیش‌تر است که می‌تواند به علت افزایش سرعت واکنش تشکیل آروماتیک باشد. همچنین مقایسه پیک‌های مربوط به چارها با مواد اولیه نشان از تغییرها گسترده در ساختار مواد اولیه طی فرایند پیرولیز دارد. به عنوان نمونه میزان ترکیب‌ها اکسیژن دار در ساختار مواد اولیه بیش‌تر می‌باشد. همچنین ترکیب‌ها آروماتیک دار ساختار مواد اولیه بیش‌تر می‌باشد. این نشان‌دهنده اشباع شدن آروماتیک‌ها و همچنین حذف اکسیژن از مواد اولیه توسط اکسیژن دارد.

آنالیز XRD تایر، چوب صنوبر و نمونه‌های چار تولید شده

شکل ۸ نشان‌دهنده آنالیز XRD برای تایر زائد، چوب صنوبر، چار به‌دست آمده از فرایند همراه‌سازی پیرولیز گرمایی و چار به‌دست آمده از فرایند همراه‌سازی پیرولیز کاتالیستی می‌باشد. پیک در رنج ۱۰ تا ۳۰ درجه به ورقه‌های آروماتیکی کربن اشاره دارد [۳۰]. مقایسه شدت این پیک برای نمونه‌های پلی تایر زائد، چوب صنوبر و چار به‌دست آمده از پیرولیز گرمایی و کاتالیستی حاکی از آن است که شدت ورقه‌های آروماتیکی برای چار تولیدی از پیرولیز گرمایی و کاتالیستی باهم همانند می‌باشد. همچنین پیک کوچک در محدوده ۴۰ تا ۵۰



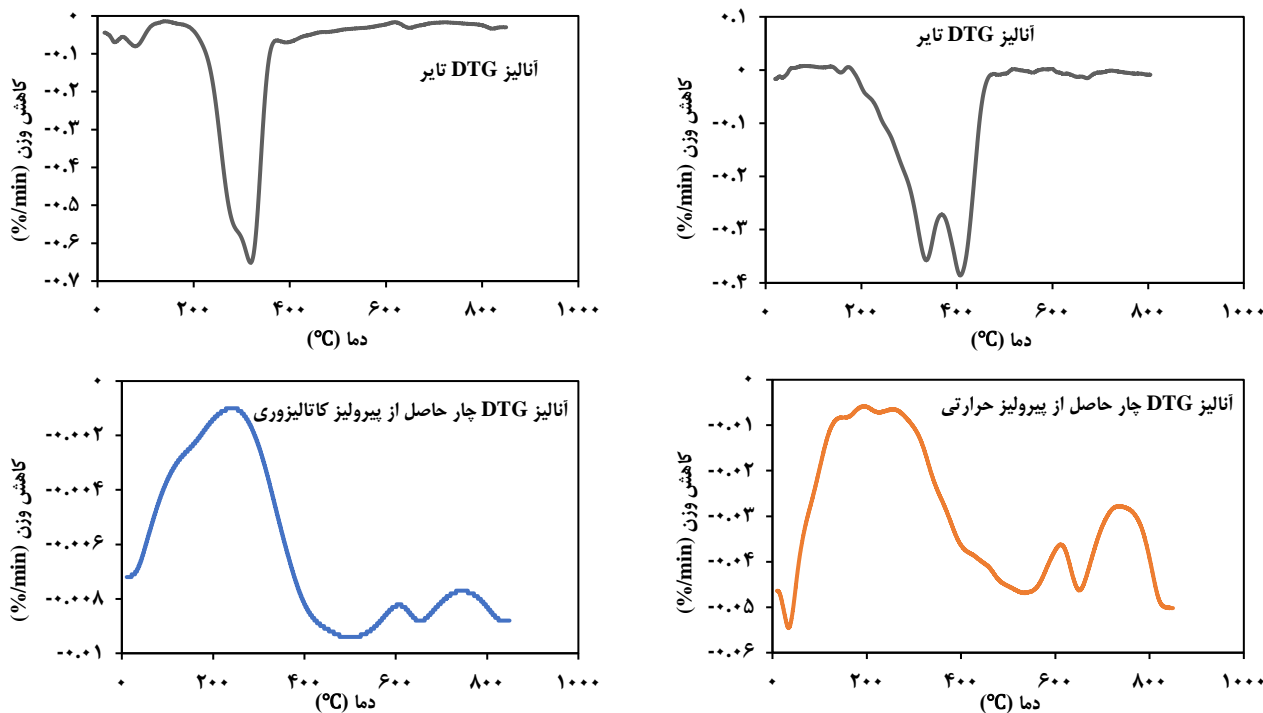
شکل ۸ - آنالیز XRD چوب صنوبر، تایر و نمونه‌های چار تولید شده



شکل ۹ - آنالیز TG نمونه‌های چار، چوب صنوبر و تایر

وزن کاهش یافت که به دلیل تخریب لیگنین بود. سرانجام در 850°C حدود ۲۰ درصد وزنی باقی ماند که نشان‌دهنده تشکیل پلیمرهای سنگین در حین گرما دادن نمونه چوب صنوبر بود.

می‌توانست به دلیل حذف رطوبت و مواد آلی سبک باشد. از 270°C ، سرعت کاهش وزن به‌طور چشمگیری افزایش یافت که به دلیل تخریب سلولز و همی سلولز بود [۳۱]. از 370°C درجه سرعت کاهش



شکل ۱۰ - آنالیز DTG نمونه‌های چار، چوب صنوبر و تاریر زائد

سلولز بود. مقایسه نمودار DTG چارها نیز در ۱۰ نشان داد که چار به‌دست آمده از فرایند بدون کاتالیست و با کاتالیست، هر دو شامل دو پیک در دماهای 520°C و 650°C بود که نشان از آزاد شدن دو گروه از مواد که دارای سنگینی متفاوتی هستند بود. این نشان‌دهنده ساختار به نسبت همانند دو نمونه چار بود. مقدارهای سنگین بیش‌تری در چار به‌دست آمده از فرایند گرمایی مشاهده شد که کم بودن شدت آن‌ها به دلیل کراکینگ ترکیب‌های سنگین توسط کاتالیست بود. دلیل آن مربوط به ویژگی گزینش انتخابی کاتالیست زئولیت می‌باشد، به این معنا که آروماتیک‌های به‌دست آمده از بخارات پیرولیز می‌توانند از درون سازوکار زئولیت وارد شوند، تشکیل شوند و پخش شوند. زئولیت‌ها با اندازه سازوکار متوسط و بزرگ باعث نفوذ سریع‌تر ماده واکنش‌دهنده در مقایسه با زئولیت‌های با اندازه سازوکار کوچک‌تر می‌شوند، بنابراین آروماتیک‌های بیش‌تری را در قسمت مایع فراورده پیرولیز تولید می‌کنند.

آنالیز موم‌های تولید شده

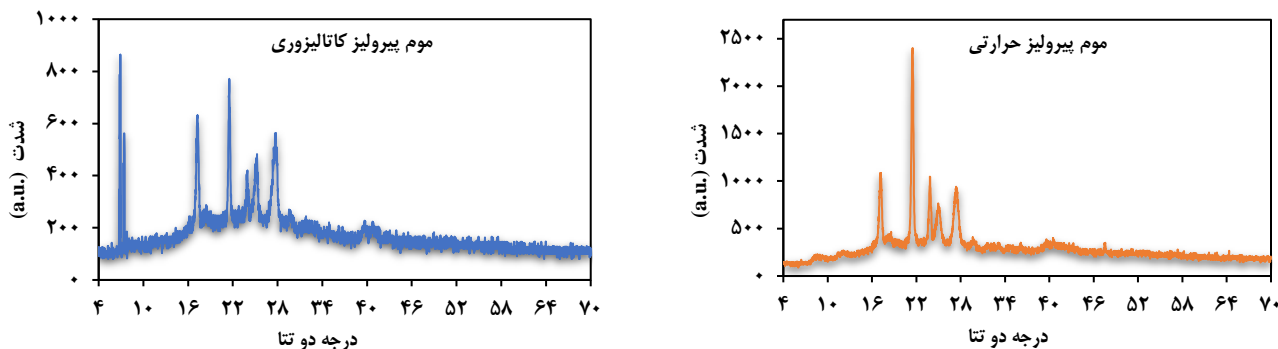
آنالیز XRD موم‌های تولید شده

شکل ۱۱ نشان‌دهنده آنالیز XRD موم به‌دست آمده از پیرولیز گرمایی و کاتالیستی است. پیک‌های موجود در بازه ۱۰ الی 30° درجه

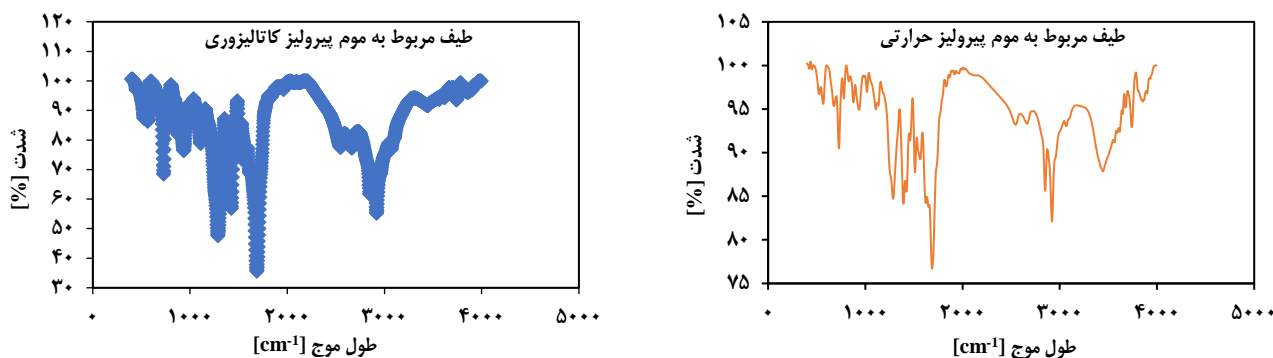
مقایسه نمودارهای کاهش وزن برای چار نیز در شکل ۹ آورده شده است. نتیجه‌ها نشان داد که روند کاهش وزن برای چار به‌دست آمده از فرایند کاتالیستی به تقریب همانند با کاهش وزن چار فرایند پیرولیز غیر کاتالیستی بود به‌طوری که در 400°C میزان عمده کاهش وزن شروع شد، و سرانجام ۳۰ درصد از چار به‌دست آمده از فرایند کاتالیستی و ۲۴ درصد از چار فرایند بدون کاتالیست تخریب شد. این نشان‌دهنده این بود که کاتالیست تا حدودی توانسته بود ساختار پلیمری را در چار تخریب و سبک‌تر کند. در مقایسه با مواد اولیه، مقدار خیلی کم‌تری از چار تخریب شد که به دلیل مواد سنگین‌تر در چار بود زیرا که مواد سبک‌تر در مواد اولیه در طی فرایند پیرولیز از مواد اولیه حذف و تنها مواد سنگین‌تر در چار باقی‌مانده بود.

آنالیز DTG چوب صنوبر، تاریر و نمونه‌های چار تولید شده

نمودار DTG برای مواد اولیه (شکل ۱۰) نیز تایید‌کننده وجود مواد گوناگون در ساختار تاریر و چوب صنوبر بود. در مورد تاریر زائد در دماهای 170° ، 330° و 410° درجه سلسیوس پیک‌هایی مشاهده شد که نشان از تخریب مواد با سنگینی متفاوت بود. در حالی که برای چوب صنوبر در 100° و 320° درجه سلسیوس ثبت شد که به دلیل تبخیر آب، ترکیب‌های سبک و همچنین تخریب سلولز و همی



شکل ۱۱ - آنالیز XRD مربوط به موم به‌دست آمده از پیرولیز گرمایی و کاتالیستی



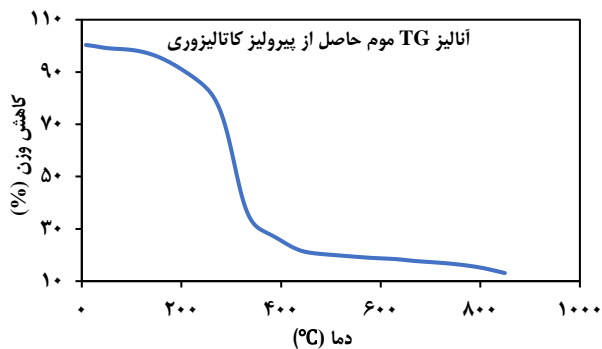
شکل ۱۲ - طیف‌های FT-IR نمونه‌های گوناگون موم و مقایسه آن‌ها

عاملی آلیفاتیکی بود که شدت آن برای پیرولیز کاتالیستی بیشتر بود [۲۹]. پیک موجود در 1700 cm^{-1} مربوط به گروه عاملی $C=C$ حلقه‌های آروماتیک بود [۲۹]. شدت این پیک برای موم به‌دست آمده از فرایند کاتالیستی بیشتر بود که به خاطر افزایش سرعت واکنش تبدیل ترکیب‌های آلیفاتیکی به آروماتیک‌ها بود [۲۷]. پیک موجود در 1400 cm^{-1} ، پیوندهای متیل را نشان می‌داد [۲۸]، که شدت آن برای موم به‌دست آمده از پیرولیز کاتالیستی بیشتر بود. گروه متیل می‌تواند بیشتر به علت آلکان‌ها و آلکن‌های شاخه‌دار باشد [۲۷]. پیک مشاهده شده در 1250 cm^{-1} شاید مربوط به گروه عاملی هیدروکسیل فنولی است که برای موم به‌دست آمده از پیرولیز کاتالیستی شدت بیشتری داشت که به دلیل افزایش تبدیل ترکیب‌های خطی به آروماتیک‌ها بود [۳۲]. پیک بازه $750-810 \text{ cm}^{-1}$ نیز به آروماتیک‌ها اختصاص دارد، که شدت آن در موم به‌دست آمده از پیرولیز کاتالیستی کمی بیشتر است. پیک موجود در $500-600 \text{ cm}^{-1}$ نیز مربوط به آروماتیک‌ها بود. با در نظر گرفتن این نتیجه‌ها می‌توان به این نتیجه رسید که زئولیت باعث کاهش شدت اکسیژن و آروماتیک در موم شده است.

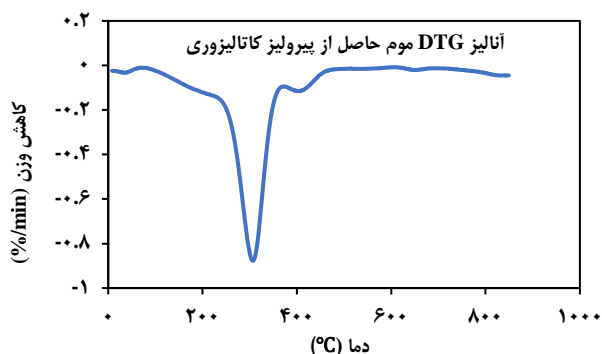
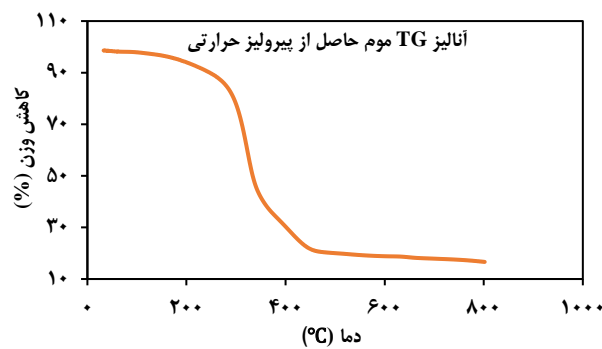
نشان‌دهنده مواد آروماتیکی و کربنی می‌باشد که شدت آن برای موم به‌دست آمده از پیرولیز گرمایی بیشتر بود. در بازه 40 درجه نیز که مربوط به ساختار نامنظم موم می‌باشد که شدت بیشتری برای موم به‌دست آمده از پیرولیز گرمایی ثبت شد. این نشان‌دهنده این است که کاتالیست ساختار نامنظم موم را کم کرده و از طرف دیگر ساختار منظم آروماتیکی نیز توسط کاتالیست کم شده که شاید به دلیل تبدیل آروماتیک‌ها به ترکیب‌های دیگر باشد.

طیف FT-IR موم‌های تولید شده

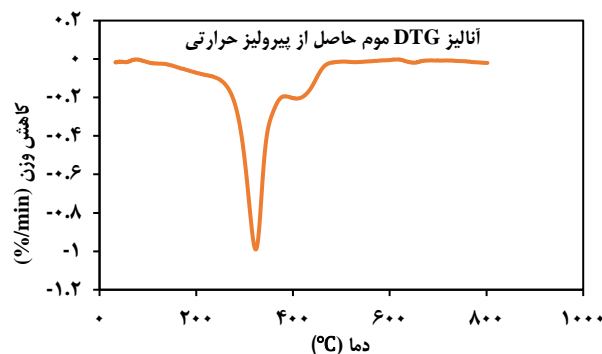
شکل ۱۲ نشان‌دهنده طیف‌های FT-IR دو نوع گوناگون موم تولید شده طی فرایند پیرولیز گرمایی و کاتالیستی می‌باشد. پیک مشاهده شده در 3400 cm^{-1} نشان‌دهنده گروه عاملی $-OH$ می‌باشد که برای موم به‌دست آمده از فرایند پیرولیز کاتالیستی شدت آن کم بود، اما برای موم به‌دست آمده از فرایند پیرولیز بدون کاتالیست مقدار آن کمی بیشتر بود که نشان از اکسیژن زدایی توسط زئولیت بود. پیک ظاهر شده در ناحیه بین $2750-3100 \text{ cm}^{-1}$ به‌دست آمده از گروه عاملی $C-H$ بود. این پیک مربوط به گروه‌های عاملی $C-H$ آروماتیک و گروه‌های



شکل ۱۳ - آنالیز TG نمونه‌های موم



شکل ۱۴ - آنالیز DTG نمونه‌های موم



نشان داده شده است. نتیجه مقایسه شدت پیک‌ها نشان‌دهنده این بود که به تقریب کک به مقدار خیلی کم بر روی کاتالیست پس از انجام آزمایش تشکیل شده بود که می‌تواند تأیید کننده مؤثر بودن کاتالیست باشد. لازم به یادآوری است که در بازه ۱۰ تا ۳۰ درجه ساختار منظم و در بازه ۴۰ تا ۵۰ درجه ساختار نامنظم بر روی کاتالیست نشان داده می‌شود. هر دو ساختار شدت همانندی برای کاتالیست پیش و پس از استفاده داشتند. همچنین در مجموع شدت پیک‌ها هم کم بود که به دلیل عدم وجود ساختار کربنی پیش و پس از آزمایش بود.

آنالیز FT-IR کاتالیست

شکل ۱۶، طیف FT-IR طیف نمونه کاتالیست مورد استفاده پس از آزمایش را نشان می‌دهد. پیک گسترده مشاهده شده در 3500 cm^{-1} به‌طور عمده به کشش OH- اختصاص دارد [۲۸]. این گروه عاملی مربوط به الکل‌هاست و شدت زیاد آن نشان‌دهنده میزان اکسیژن بالا در آن است. پیک‌های موجود در 1600 cm^{-1} و 1450 cm^{-1} به ترتیب مربوط به خمیدگی گروه عاملی OH- و گروه متیل بود [۳۱]. همچنین پیک‌های مشاهده شده در 500 cm^{-1} و 1000 cm^{-1} به ترتیب مربوط به آروماتیک‌ها و گروه‌های

آنالیز TG موم‌های تولید شده

با بررسی کاهش وزن دو نمونه گوناگون موم با توجه به شکل ۱۳ مشاهده می‌شود که دو نوع موم شرایط به تقریب یکسانی را طی کرده‌اند و هر دو نوع موم در 200°C شروع به کاهش وزن کرده‌اند، اما میزان موم به‌دست آمده از پیرولیز کاتالیستی کاهش بیشتری داشته است که شاید به دلیل کراکینگ و وجود ترکیب‌های سبک‌تر، که به علت افزایش سرعت کراکینگ است، می‌باشد.

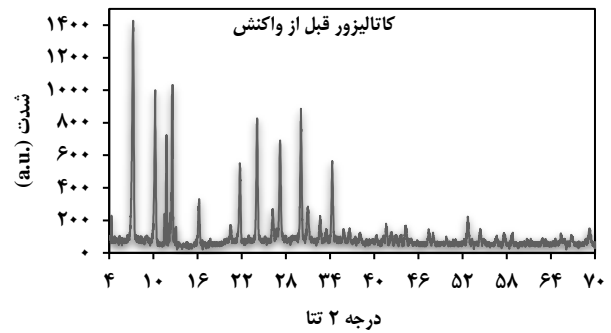
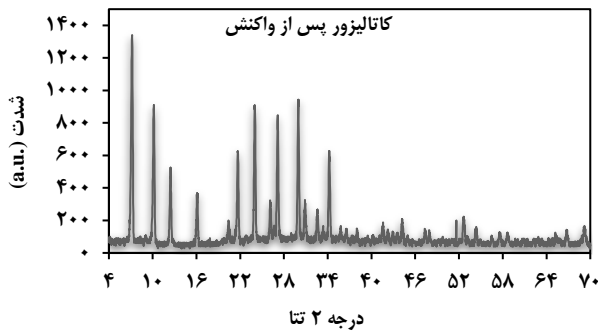
آنالیز DTG موم‌های تولید شده

با توجه به شکل ۱۴ مشاهده می‌شود که دو نوع موم در 330°C پیک همانندی داشته‌اند پس از ساختار به نسبت یکسان و یکنواختی بایستی برخوردار باشند، اما شدت کاهش برای موم به‌دست آمده از پیرولیز بدون کاتالیست اندکی بیشتر تر بود. در 400°C نیز پیک‌های کوچکی با شدت به نسبت یکسان برای هر دو نمونه موم مشاهده شد.

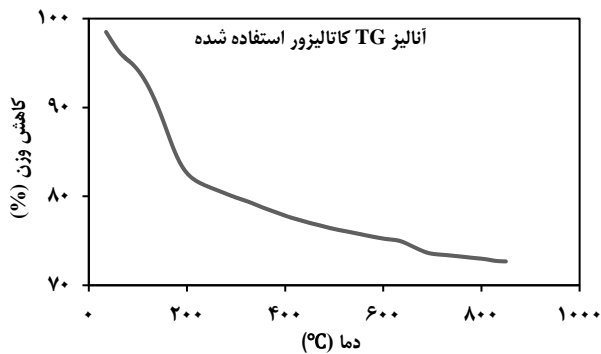
آنالیز کاتالیست

آنالیز XRD کاتالیست

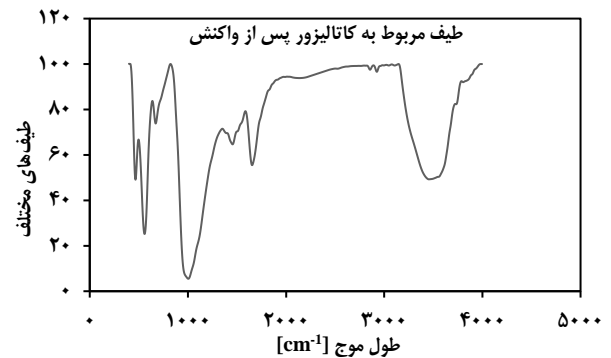
آنالیز XRD کاتالیست پیش و پس از فرایند پیرولیز در شکل ۱۵



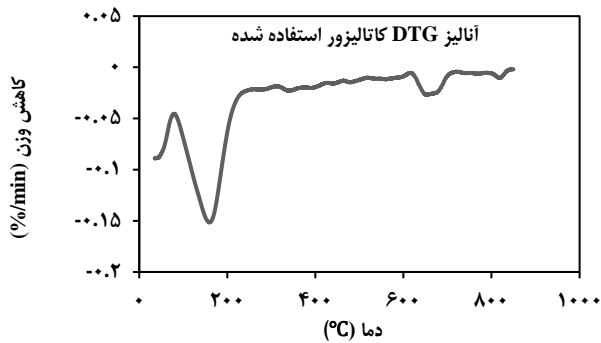
شکل ۱۵ - آنالیز XRD کاتالیست پیش و پس از فرایند پیرولیز



شکل ۱۷ - آنالیز TG کاتالیست استفاده شده



شکل ۱۶ - طیف FT-IR کاتالیست استفاده شده



شکل ۱۸ - آنالیز DTG کاتالیست استفاده شده

گروه‌های عاملی هیدروکسیل فنلی می‌باشد. این پیک‌ها نشان‌دهنده وجود مواد اکسیژن‌دار همچون الکل‌ها، مواد آلیفاتیک مانند آلکان‌ها و آروماتیک‌ها بود.

آنالیز TG کاتالیست پس فرایند پیرولیز

مقایسه نمودارهای TG برای نمونه کاتالیست در شکل ۱۷ نشان می‌دهد که برای کاتالیست استفاده شده طی فرایند پیرولیز، از ۷۰ °C تا ۲۰۰ °C کاهش به نسبت زیادی مشاهده شد. این کاهش وزن نشان‌دهنده وجود کک بر روی سطح کاتالیست، وجود رطوبت و نیز مواد آلی سبک بود. کاهش وزن برای کک و رطوبت حدود ۲۸ درصد بود.

آنالیز DTG کاتالیست پس از فرایند پیرولیز

نمودار DTG در شکل ۱۸ نشان می‌دهد که کاتالیست استفاده شده شامل دو پیک در دماهای ۱۸۰ و ۶۸۰ درجه سلسیوس می‌باشد که این امر نشان‌دهنده آزاد شدن دو گروه از مواد که سنگینی متفاوتی داشتند بود. به‌طور تقریبی شدت پیک در ۱۸۰ °C برای کاتالیست استفاده شده طی فرایند پیرولیز بزرگ بود که می‌توانست نشان از وجود ترکیب‌های آلی سبک بیش‌تر باشد که آن هم مربوط

به تشکیل کک بود. همچنین پیک مشاهده شده در ۶۷۰ °C می‌تواند مربوط به تخریب آروماتیک‌های سنگین مربوط به ترکیب‌های به‌دست آمده از لیگنین باشد

آنالیز BET کاتالیست پیش و پس از فرایند پیرولیز

نتیجه‌های آنالیز BET برای کاتالیست تازه و مورد استفاده قرار گرفته شده در جدول ۳ آورده شده است. همان‌گونه که نتیجه‌ها نشان می‌دهد، مساحت سطح و حجم روزه‌ها تغییر خاصی پس از

جدول ۳ - نتیجه‌های به‌دست آمده از آنالیز BET برای کاتالیست پیش و پس از فرایند پیرولیز

ویژگی‌ها	حجم روزه‌ها (cm ³ /g)	شعاع متوسط روزه (nm)	مساحت سطح (cm ² /g)
کاتالیست پیش از واکنش	۰/۰۷	۲۷/۱۱	۱۱/۲۱۶
کاتالیست پس از واکنش	۰/۰۶	۲۴/۶۹	۱۱/۱۱

واکنش نکرده بود. در حالی که شعاع متوسط روزه بر اثر واکنش از ۲۷/۱۱ به ۲۴/۶۹ نانومتر کاهش یافته بود. این نشان‌دهنده این بود که مقدار خیلی کمی کک بر روی کاتالیست تشکیل شده بود. همچنین میزان کک تشکیل شده بیش‌تر در درون روزه شکل گرفته بود که باعث کاهش شعاع متوسط روزه‌ها شده بود.

اثرهای همراه‌سازی پیرولیز چوب صنوبر و تایلر زائد بر روی کیفیت تایلر بازده فراورده تایلر

به منظور بررسی کردن اثرهای همراه‌سازی مواد اولیه بر روی تایلر تولیدی، فرایند پیرولیز چوب صنوبر و تایلر زائد خرد شده به صورت مجزا انجام شد و میزان بازده تایلر تولید شده در این فرایندها اندازه‌گیری شد. میزان بازده تایلر تولید شده در پیرولیز گرمایی چوب صنوبر به مقدار ۲۳/۲۸ درصد وزنی بود و نیز میزان بازده تایلر تولید شده در پیرولیز گرمایی تایلر زائد ۲۵ درصد وزنی بود. مقایسه این مقدارها با میزان بازده تایلر تولیدی به‌دست آمده از همراه‌سازی این دو ماده طی فرایند پیرولیز که مقدار آن ۳۱/۲۹ درصد وزنی بود، به ترتیب افزایش ۸/۰۱ و ۶/۲۹ درصدی در مقایسه با پیرولیز چوب صنوبر و تایلر زائد مشاهده شد. لذا این نتیجه به‌دست آمد که همراه‌سازی چوب صنوبر و تایلر زائد می‌تواند سبب افزایش بازده تایلر تولیدی شود. دلیل این افزایش می‌تواند تغییرها در سرعت واکنش‌های ثانویه، یا ایجاد شدن و یا حذف شدن تعدادی از واکنش‌های ثانویه طی فرایند پیرولیز باشد که نشان از برهمکنش مواد فرار در حین واکنش همراه‌سازی پیرولیز داشت. به منظور بررسی بیش‌تر این موضوع، ترکیب‌های موجود در نمونه‌های تایلر نیز مقایسه شد.

آنالیز GC-MS تایلر به‌دست آمده از پیرولیز چوب صنوبر، پیرولیز تایلر و همراه‌سازی آن‌ها

نتیجه‌های به‌دست آمده از آنالیز GC-MS فرایند پیرولیز گرمایی چوب صنوبر، پیرولیز گرمایی تایلر زائد و فرایند پیرولیز همراه‌سازی این دو ماده در جدول ۴ نشان داده شده است. بررسی نتیجه‌های به‌دست آمده نشان‌دهنده آن است که ترکیب‌های موجود در تایلر پیرولیز گرمایی چوب صنوبر در ۵ دسته کلی طبقه‌بندی می‌شوند که این ۵ گروه عبارت از هیدروکسی آلدهیدها، قندها و دهیدرو قندها،

کربوکسیلیک اسیدها، هیدروکسی کتون‌ها و ترکیب‌های فنلی می‌باشد. از بین ترکیب‌های موجود در تایلر پیرولیز گرمایی ترکیب‌های خطی کم‌ترین مقدار و ترکیب‌های حلقه‌ای و آروماتیک‌ها بیش‌ترین مقدار را به خود اختصاص دادند. آروماتیک‌هایی مانند ترکیب‌های بنزنی و فنولی و ترکیب‌های حلقه‌ای، به‌طور عمده از تجزیه لیگنین تشکیل می‌شوند. همچنین تایلر تولید شده طی فرایند پیرولیز گرمایی تایلر زائد به‌طور عمده شامل پارافین‌ها، اولفین‌ها و ترکیب‌های آروماتیک‌ها بود و در آن ترکیب‌های گوسودار و نیتروژن‌دار نیز وجود داشت. آنالیز تایلر تولیدی نشان‌دهنده آن بود که ترکیب‌های آروماتیک‌ها مانند لیمونن و ترکیب‌های خطی شامل آلکان‌ها، آلکن‌ها و آلکین‌هایی مانند هگزادکان، هنی‌کوزان و ایکوزان بود. ترکیب‌های آروماتیک‌ها از تخریب گرمایی مواد پلیمری موجود در تایلر که به‌طور عمده از استایرن، بوتادین و ایزوپرن هست، تولید می‌شوند و ترکیب‌های خطی از دیگر مواد مانند بوتادین بر اثر واکنش‌های پلیمریزاسیون می‌تواند تولید شود.

بررسی نتیجه‌های به‌دست آمده نشان‌دهنده آن است که در همراه‌سازی چوب صنوبر و تایلر زائد طی فرایند پیرولیز، آروماتیک‌ها به نسبت مواد دیگر مقدار بیش‌تری داشتند، که دلیل‌های آن، وجود میزان بالای مواد آروماتیک‌ها در ساختار چوب و تایلر زائد و نیز تشکیل آروماتیک‌ها بر اثر واکنش‌های ثانویه می‌تواند باشد. همچنین در بین مواد آلیفاتیک‌ها، آلکان‌ها دارای بیش‌ترین مقدار بودند به طوری که مقدار هگزان و اکتان در تایلر به‌دست آمده از همراه‌سازی مواد در پیرولیز گرمایی به ترتیب مقداری بیش‌تر از ۱۹ و ۷ درصد داشتند. نتیجه‌ای که به‌دست آمده می‌شود این است که همراه‌سازی چوب صنوبر و تایلر زائد باعث سیر شدن ترکیب‌ها نیز شد. با بررسی و مقایسه پیرولیز چوب صنوبر و پیرولیز تایلر زائد با پیرولیز همراه‌سازی این دو ماده، این نتیجه به‌دست آمد که همراه‌سازی در پیرولیز باعث افزایش آروماتیک‌ها و ترکیب‌های خطی سیر شده می‌شود و ترکیب‌های فنلی و ترکیب‌های سیر نشده حذف شدند که این امر نشان از افزایش ارزش ترکیب‌های تایلر از لحاظ سوختی بود.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، تأثیر کاتالیست زئولیت A₄ بر فرایند همراه‌سازی پیرولیز چوب صنوبر و تایلر زائد بررسی شد. نتیجه‌ها بیانگر این بود که کاتالیست زئولیت A₄ باعث کاهش چار و موم و افزایش مواد سبک‌تر تایلر و گاز شده است که این امر نشان‌دهنده این است که کاتالیست در راستای کراکینگ مواد اولیه و تبدیل آن‌ها به

جدول ۴ - شدت ترکیب‌های اصلی تار به‌دست آمده از پیرولیز گرمایی چوب صنوبر، پلی اتیلن ترفتالات و همراه سازی چوب صنوبر و پلی اتیلن ترفتالات در ۵۰۰ درجه سلسیوس و فشار ۱ اتمسفر با آنالیز GC-MS

تاریخ زائد	پیرولیز چوب صنوبر	فرآیند همراه‌سازی	ترکیب‌ها	پیرولیز تاریخ زائد	پیرولیز چوب صنوبر	فرآیند همراه‌سازی	ترکیب‌ها
-	۶/۶۲	-	استیک اسید، متیل استر	-	-	۰/۷۴۷	پنتان
-	-	۰/۱۳۰	نفتالین	-	-	۶/۱۶۲	۲-متیل پنتان
-	-	۰/۵۰۵	۳-متیل هگزان	-	۱/۷۲	-	پنتانال
-	-	۰/۳۹۰	اتیل بنزن	-	۴/۷۸	۱/۷۱۹	سیکلوپنتان
-	-	۰/۱۳۱	۵، ۳، ۱-تری‌متیل بنزن	-	۲۲/۵۱	-	گلیکول آلدهید دی‌متیل استال
-	-	۱/۵۲۸	اولئیک اسید	-	-	۰/۶۲۸	۳، ۲-دی‌متیل پنتان
-	۲/۱۲	۱/۹۱۱	هگزادکانوئیک اسید	-	۰/۸۹	-	۲-متیل تترا کوزان
-	-	۱/۴۸۷	اوکتادکانوئیک اسید	-	-	۱۹/۴۷۲	هگزان
-	۶/۶۲	-	استیک اسید، متیل استر	-	-	۱۵/۶۵۴	سیکلو هگزان
-	-	۰/۱۳۰	نفتالین	-	-	۷/۷۳۴	اکتان
۳۷/۹۶	-	۱/۰۴۹	دی‌ال لیمونن	-	-	۰/۲۲۸	۴-اتیل اکتان
-	۳/۴۷	-	فوران، تترا هیدرو-۲ و ۵ دی متواکسی	-	-	۰/۵۶۷	نونان
-	-	۱/۶۰۳	متیل الکل	-	-	۱/۵۲۹	هپتان
-	-	۰/۱۵۴	آزولن	-	-	۰/۱۳۰	سیکلو هپتان
۲/۴۰	-	-	۹-ایکوزان	-	-	۲/۴۶۲	۳-متیل هپتان
۷/۹۴	-	-	هپی کوزان	-	-	۲/۰۰۲	تترا تترا کنتان
۱/۶۰	-	-	۱-هپتادیسن	-	-	۰/۹۶۸	تری تترا کنتان
۲/۲۱	-	-	۱-هگزادینول	-	-	۱/۴۳۴	دی کلرومتان
۵/۱۲	-	-	ایکوزان	-	-	۳/۷۹۲	دکان
۱/۸۴	-	-	۱-تتراکوزان	۲/۲۷	-	-	۳-اکتا دکان
۳/۸۵	۳/۰۵	-	هگزاکوزان ۲-متیل	-	-	۱/۳۳۸	دودکان
۴/۰۸	-	-	تتراکوزان	۵/۱۱	-	۰/۵۵۵	تترادکان
۳/۶۸	-	-	آکونتان تترتری	۲/۲۶	-	-	۱-تترا دکان
۳/۲۳	-	-	تتراکونتان	-	-	۰/۱۱۲	پنتادکان
-	۵/۸۶	-	۳ و ۵-دی متواکسی-۴-هیدروکسی تولونن	۹/۱۵	-	۰/۲۸۵	هگزادکان
-	۱/۲۹	-	۲ و ۶-دی متواکسی-۴-(۲-پروپینیل)	-	-	۰/۰۵۲	هپتادکان
-	۲۶/۵	-	فنول	-	۱/۳۰	۰/۱۴۷	اکتادکان
-	۲/۵۲	-	۳ و ۴-دی متیل فنول	-	-	۰/۲۰۴	نونادکان
-	۶/۶۶	-	۲ و ۶-دی متواکسی، فنول	۱/۶۱	-	-	۱-نینا دکان
-	۱/۷	-	۳-متیل، فنول	-	-	۰/۵۰۵	۳-متیل هگزان
-	۱/۴۷	-	۴-اتیل-۲-متواکسی، فنول	-	-	۰/۳۹۰	اتیل بنزن
-	۲/۵۱	-	میکونال	-	-	۰/۱۳۱	۵، ۳، ۱-تری‌متیل بنزن
-	۲/۱۹	-	کروزول	-	-	۱/۵۲۸	اولئیک اسید
-	۲/۷۵	-	۱d-: ۴، ۳ و ۶-دی انیدرو، آلفا و - گلکوپیرانوز	-	۲/۱۲	۱/۹۱۱	هگزادکانوئیک اسید
-	-	-		-	-	۱/۴۸۷	اوکتادکانوئیک اسید

بودن تعداد گروه‌های عامل شیمیایی در نمونه‌های چار را دارد. همچنین نتیجه‌های آنالیز TG نشان داد که روند کاهش وزن برای چار به دست آمده از فرایند کاتالیستی به تقریب همانند با کاهش وزن چار فرایند پیرولیز غیر کاتالیستی بود. نتیجه‌های آنالیزها نشان دهنده این بود که به تقریب کاتالیست تأثیری بر روی تشکیل موم نداشت. آنالیز XRD کاتالیست نشان داد که به تقریب کک بر روی کاتالیست پس از انجام آزمایش تشکیل نشده بود که می‌تواند تأیید کننده مؤثر بودن کاتالیست باشد. نتیجه‌های مقایسه طیف‌های FT-IR نشان از تغییرهای جزئی در گروه‌های عاملی موجود بر سطح کاتالیست داشت که می‌تواند به دلیل نشست مقدار کمی کک و یا اکسیژن زدائی از سطح کاتالیست در حین گرما دادن باشد. نتیجه‌های به دست آمده از آنالیز BET هم نشان داد که مقدار ناچیزی کک بر روی کاتالیست تشکیل شده بود.

فرآورده‌های سبک‌تر عمل کرده است. نتیجه‌های به دست آمده از آنالیز گاز تولیدی در پیرولیز نشان داد که گاز به دست آمده شامل CO₂ و CO می‌باشد که از ترکیب‌های اکسیژن‌دار موجود در خرده تایلر زائد و چوب صنوبر تولید شده‌اند. این گازها در پیرولیز گرمایی به مقدار بیش‌تری نسبت به پیرولیز کاتالیستی تولید شده‌اند که نشان می‌دهد کاتالیست زئولیت A₄ باعث کم‌تر شدن این دو گاز می‌شود. آنالیز تار نشان داد که تار تولیدی شامل دو گروه عمده ترکیب‌های آروماتیکی و آلیفاتیکی بود. مقایسه نتیجه‌ها نشان داد که آروماتیک‌ها شدت بیش‌تری نسبت به دیگر گروه مواد داشتند. با افزودن کاتالیست زئولیت A₄ به محیط واکنش، مقدارهای ترکیب‌های ذکر شده به طور قابل ملاحظه‌ای تغییر کرد. به طوری که مقدارهای ترکیب‌های خطی سیر شده و آروماتیک‌ها افزایش یافت. تمایل زئولیت بر اکسیژن زدایی و واکنش کراکینگ بود. مقایسه نمودارهای XRD چار و مواد اولیه نشان دهنده این بود که ساختار هر دو نمونه چار تولیدی همانند با ساختار تایلر زائد استفاده شده می‌باشد، با این تفاوت که شدت ورقه‌های منظم آروماتیک در چار کم بود. طیف FT-IR چوب صنوبر، تایلر زائد و نمونه‌های چار تولید شده در پیرولیز گرمایی و کاتالیستی نشان داد که دو نمونه چار ویژگی‌های همانندی دارند، اما تفاوت شدت در مشخصه‌های باندهای گوناگون، نشان از متفاوت

تاریخ دریافت: ۱۴/۱۱/۱۳۹۹؛ تاریخ پذیرش: ۲۵/۱۱/۱۴۰۰

مراجع

- [1] Tao K., Vladimir S., Tim E., [Lignocellulosic Biomass Pyrolysis: A Review of Product Properties and Effects of Pyrolysis Parameters](#), *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **57**: 1126–1140 (2016).
- [2] Latif F., Lotfi K., Richard C., [Pyrolysis Products from Different Biomasses: Application to the Thermal Cracking of Tar](#), *Applied Energy*, **69**: 293–306 (2001).
- [3] Xia H., Houghton J.A., Clark J.H., Matharu A.S., [Potential Utilization of Unavoidable Food Supply Chain Wastes—Valorization of Pea Vine Wastes](#), *acs sustainable chemistry & engineering*, **4**: 6002–6009 (2016).
- [4] Francesco C., [The Biorefinery Concept: using Biomass Instead of Oil for Producing Energy and Chemicals](#), *Energy Conversion and Management*, **51**: 1412–1421 (2010).
- [5] Wang Z., Burra K.G., Lei T., Gupta A.K., [Co-Pyrolysis of Waste Plastic and Solid Biomass for Synergistic Production of Biofuels and Chemicals-A Review](#), *Progress in Energy and Combustion Science*, **84**: 1-35 (2021).
- [6] Juan Daniel M., Neus P., Ramon M., Tomas G., Maria Victoria N., Ana Maria M., [Waste Tyre Pyrolysis – A Review](#), *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **23**: 179–213 (2013).

- [7] Qing C., Li'e J., Weiren B., Yongkang L., *Investigations into the Characteristics of Oils Produced from Co-Pyrolysis of Biomass and Tire*, *Fuel Processing Technology*, **90**: 337–342 (2009).
- [8] European Tyre & Rubber Manufacturers' Association, End-of-life tyres management report 2011. Available at <http://www.etrma.org/uploads/Modules/Documentsmanager/brochure-elt-2011-final.pdf> [accessed: 27.04.2012].
- [9] Sharma A., Khatri D., Goyal R., Agrawal A., Mishra V., Hansdah D., *Environmentally Friendly Fuel Obtained from Pyrolysis of Waste Tyres*, *Energy Systems and Nanotechnology*, **1**: 185-204 (2021).
- [10] Xu X., Yu J., He W., Huang J., Xu J., Li G., *Wet Compounding with Pyrolytic Carbon Black from Waste Tyre for Manufacture of New Tyre – A Mini Review*, *Waste Management & Research*, **1**: 1-14 (2021).
- [11] Aguado J., Serrano D., Escola J.M., *Fuels from waste plastics by thermal and catalytic processes: a review*, *Industrial Engineering Chemistry Research*, **47**: 7982-7992 (2008).
- [12] Wampler T.P., "Applied pyrolysis handbook," 2nd ed. CRC; (2007).
- [13] "Pyrolysis and Torrefaction. Biomass Gasification and Pyrolysis." DOI: 10.1016/B978-0-12-374988-8.00003-9
- [14] Faisal A., Wan Mohd Ashri., Wan D., *A Review on Co-Pyrolysis of Biomass: An Optional Technique to Obtain a High-Grade Pyrolysis Oil*," *Energy Conversion and Management*, **87**: 71–85 (2014).
- [15] Tao K., Vladimir S., Tim E., *Lignocellulosic Biomass Pyrolysis: A Review of Product Properties and Effects of Pyrolysis Parameters*," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **57**: 1126–1140 (2016).
- [16] Quek A., Balasubramanian R., *Low-Energy and Chemical-Free Activation of Pyrolytic Tire Char and its Adsorption Characteristics*, *Journal of the Air & Waste Management Association*, **59**: 747–756 (2009).
- [17] Uzoejinwa B.B., He X., Wang S., El-Fatah A., Hu A.Y., Wang Q., *Co-Pyrolysis of Biomass and Waste Plastics as a Thermochemical Conversion Technology for High-Grade Biofuel Production: Recent Progress and Future Directions Elsewhere Worldwide*, *Energy Conversion and Management*, **163**: 468–492 (2018).
- [18] Peigao D., Binbin J., Yuping X., Feng Wang., *Co-Pyrolysis of Microalgae and Waste Rubber Tire in Supercritical Ethanol*, *Chemical Engineering Journal*, **269**: 262–271 (2015).
- [19] Jon A., Maider A., Gartzzen L., Laura S., Javier B., Martin O., *Improving Bio-Oil Properties through the Fast Co-Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass and Waste Tyres*, *Waste Management*, **85**: 385–395 (2019).
- [20] Pütün E., *Catalytic Pyrolysis of Biomass: Effect of Pyrolysis Temperature, Sweeping Gas Flow Rate and MgO Catalyst*, *Energy*, **35**: 2761-2766 (2010).
- [21] Prabir B., "Biomass Gasification and Pyrolysis," Elsevier, the Boulevard, Langford Lane, Kidlington, Oxford, (2010).

- [22] Gašparovič L., Koreňová Z., Jelemenský L., "Kinetic study of wood chips decomposition by TGA," Chemical papers, (2010).
- [23] Alcock C.B., "Thermochemical Processes," 1th Edition, University of Norte Dame, Indiana, USA, (2000).
- [24] Gao X., Yu J., Lu L., Rogers W.A., Coupling Particle Scale Model and SuperDEM-CFD for Multiscale Simulation of Biomass Pyrolysis in a Packed Bed Pyrolyzer, *AICHE Journal*, **67**: 1-12 (2021).
- [25] Fagbemi L., Khezami L., Capart R., Pyrolysis Products from Different Biomasses: Application to the Thermal Cracking of Tar, *Applied energy*, **69**: 293-306 (2001).
- [26] Onay O., Kockar O.M., Slow, Fast and Flash Pyrolysis of Rapeseed, *Renewable energy*, **28**: 2417-2433 (2003).
- [27] Ryu H.W., Lee H.W., Jae J., Park Y.K., Catalytic Pyrolysis of Lignin for the Production of Aromatic Hydrocarbons: Effect of Magnesium Oxide Catalyst, *Energy*, **179**: 669-675 (2019).
- [28] Laresgoiti M.F., Caballero B.M., de Marco I., Torres A., Cabrero M.A., Chomón M.J., "Characterization of the Liquid Products Obtained in Tyre Pyrolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **71**: 917-934 (2004).
- [29] Kar Y., Catalytic Pyrolysis of Car Tire Waste using Expanded Perlite, *Waste Management*, **31**: 1772-1782 (2011).
- [30] Roy C., Labrecque B., de Caumia B., recycling of Scrap Tires to Oil and Carbon Black by Vacuum Pyrolysis, *Resources, Conservation and Recycling*, **4**: 203-213 (1990).
- [31] Gunawan R., Li X., Lievens C., Gholizadeh M., Chaiwat W., Hu X., Mourant D., Bromly J., 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, *Journal of Fuel*, 709-717 (2013).
- [32] Islam M.R. Joardder M.U.H., Kader M.A., Sarker M.R., "Valorization of Solid Tire Wastes Available in Bangladesh by Thermal Treatment," (2011).