

## بررسی عملکرد کاتالیست زئولیت در فرایند پیرولیز سلولز

مرضیه محمملو، مرتضی قلی زاده\*

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

**چکیده:** از آن جایی که ذخایر نفتی در حال اتمام بوده و یا دارای مقدارهای محدودی می باشند، بنابراین منابع نوین انرژی از جمله زیست توده، بایستی مورد بررسی قرار گیرند. سلولز یکی از اجزای اصلی زیست توده است، بنابراین لازم است که پیرولیز آن به صورت جداگانه مورد بررسی قرار بگیرد، تا میزان تأثیر آن، در شرایط گوناگون بر فرآورده‌ها مشخص شود. شرایط عملیاتی مانند دما، سرعت گرمایش، فشار، زمان ماند، کاتالیست و ... بر فرآورده‌های به دست آمده از پیرولیز سلولز تأثیر شایان توجهی دارند. در اینجا تأثیر کاتالیست زئولیت A4 به عنوان یکی از کاتالیست‌های رایج در پیرولیز سلولز مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور، در یک راکتور با اندازه‌های آزمایشگاهی، ۱۵ گرم از سلولز بارگذاری شد و پیرولیز نمونه‌ها در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس و فشار اتمسفریک انجام پذیرفت. نتیجه‌ها نشان داد که کاتالیست زئولیت A4، باعث افزایش میزان چار از ۹/۸۳٪ به ۱۲/۲۵٪ و کاهش میزان گاز از ۳۷/۰۵٪ به ۳۳/۸۳٪ شد. این در حالی است که میزان تار تغییر چندانی نداشت (۵۳٪). کاهش فرآورده‌های گازی و همچنین افزایش چار، نشان‌دهنده پلیمریزاسیون مولکول‌های فرار تولیدی در فرایند پیرولیز کاتالیستی بود. نتیجه‌های به دست آمده از آنالیز گاز تولیدی در پیرولیز نشان داد که، گاز به دست آمده شامل CO و CO<sub>2</sub> بود که از ترکیب‌های اکسیژن دار موجود در سلولز تولید شدند. بر اساس نتیجه‌ها، فرآورده تار به دست آمده از پیرولیز سلولز، شامل دو گروه آروماتیکی و آلیفاتیکی بود که در صورت عدم استفاده از کاتالیست زئولیت A4، میزان آلکان‌ها کاهش یافت. بر اساس نتیجه‌های آنالیز نمونه‌های چار، اکسیژن زدایی و پلیمریزاسیون در حضور کاتالیست بیش تر رخ داد. بر اساس نتیجه‌های آنالیز کاتالیست نیز مقداری کک بر روی کاتالیست تشکیل شد.

**واژگان کلیدی:** پیرولیز، زیست توده، سلولز، زئولیت، فرآورده

**KEYWORDS:** Pyrolysis, Biomass, Cellulose, Zeolite, The product

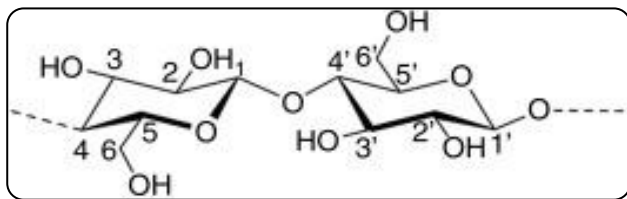
### مقدمه

انرژی در کشورهای در حال توسعه تبدیل شده است [۳]. زیست توده می‌تواند به طور مستقیم مانند سوزاندن و یا غیرمستقیم مانند تبدیل آن به یک سوخت مایع یا گاز و غیره استفاده شود [۴]. برای تبدیل زیست توده به یک فرآورده به عنوان سوخت تجدیدشونده، فرایندهای خاصی وجود دارد که یکی از این فرایندها پیرولیز است [۲].

یکی از موضوع‌های مهم بشر در حال حاضر تأمین انرژی بلند مدت برای توسعه پایدار در جهان است [۱]. به دلیل نگرانی‌های زیست محیطی از سوخت‌های فسیلی، منابع انرژی تجدیدپذیر زیست توده اهمیت ویژه‌ای دارند [۲]. زیست توده منبعی سازگار با محیط زیست است که به سرعت به یک منبع مورد استفاده گسترده

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

\* عهده دار مکاتبات



شکل ۱ - ساختار شیمیایی سلولز [۱۰]

زنجیره‌های سلولزی ورق‌های میکروفیبریل را می‌سازند که در پایه فیبرهای پیچیده قرار دارند. پیرولیز سلولز تولیدکننده ترکیب‌های فرار به روش دو واکنش هم‌زمان اولیه انجام می‌شود: (الف) شکستگی اولیه پیوندهای گلوکوزیدی و (ب) تغییرهای شیمیایی در واحد آنیدروگلوکز<sup>۶</sup> مانند دهیدراته شدن و برش پیوندهای C-C [۱۲].

پیرولیز سلولز، فرایند پیچیده‌ای است، که شامل واکنش‌های چند فازی، مسیرهای شیمیایی پیچیده، واسطه‌های بسیار ناپایدار و اثرهای انتقال گرما و جرم است [۱۳]. طیف بسیار بزرگی از پیچیدگی‌ها در پیرولیز سلولز از مدل‌های تک جنبشی یک مرحله‌ای گرفته تا مدل‌های بسیار پیچیده از جمله واکنش‌های چند بعدی رخ داده در فازهای گاز و مایع یا به علت فعل و انفعال‌های مایع و جامد در نظر گرفته شده است. بیش‌تر واکنش‌ها در فرایند پیرولیز سلولز شامل فرایندهای کم آبی، تکه تکه شدن و دپلیمریزاسیون است. پیش‌درمانی سلولز بر نتیجه‌ها تأثیر می‌گذارد. بنابراین، درک پیرولیز سلولز در توسعه فناوری‌های کارآمد برای تبدیل زیست‌توده با استفاده از فناوری‌های مبتنی بر پیرولیز بسیار مهم است [۱۴].

از پارامترهای مهم در فرایند پیرولیز سلولز انتخاب کاتالیست مناسب می‌باشد. هنگام استفاده از کاتالیست، انرژی فعال‌سازی فرآورده و دمای دلخواه مورد نیاز کاهش یافته و سرعت واکنش افزایش می‌یابد و این مسئله در فرایند پیرولیز که یک فرایند گرماگیر است، بسیار دارای اهمیت است [۱۵]. کاتالیست‌هایی مانند، زئولیت‌ها، اکسید فلزی و اسید کربن دار برای تولید مواد شیمیایی تجدیدپذیر، به ویژه ترکیب‌های کتونی ترجیح داده می‌شوند و انتخاب‌پذیری زیاد ترکیب‌های آروماتیک در روغن پیرولیز را افزایش می‌دهند [۱۶]. از برتری‌های استفاده از کاتالیست در پیرولیز سلولز می‌توان به هزینه عملیاتی کم، در دسترس بودن زیرساخت‌ها و انعطاف‌پذیری مواد اولیه اشاره کرد. از نظر توزیع فرآورده، همگن‌سازی شیمیایی، افزایش عملکرد کسری فرآورده و بهبود

فرایندی است که در آن، با استفاده از گرما و در غیاب اکسیژن، زنجیره مولکول‌های پلیمری بلند شکسته شده و به زنجیره مولکول‌های کوچک‌تر با پیچیدگی کم‌تر تبدیل می‌شوند. سه فرآورده اصلی تولیدی پیرولیز شامل گاز، جامد (چار) و مایع (تار) می‌باشد. پارامترهای مؤثر در روش پیرولیز شامل درجه گرما، نوع راکتور، زمان اقامت، کاتالیست‌های گوناگون و فشار می‌باشد [۵]. پیرولیز به‌طور معمول از نظر میزان گرمایش و دما طبقه‌بندی می‌شود. پیرولیز آهسته برای تهیه زغال استفاده شده است. در مقابل، پیرولیز سریع (سرعت گرم شدن بالاتر) یک مسیر رو به رشد در سنتز مایع‌های مشتق شده از زیست‌توده (روغن‌های زیستی) می‌باشد [۶].

یکی از بزرگ‌ترین برتری‌های پیرولیز این است که، می‌تواند با توجه به نتیجه‌های دلخواه بهینه شود. به عنوان نمونه، برای تولید چار بالا می‌توان از پیرولیز آهسته استفاده کرد، در حالی که برای عملکرد بالاتر روغن زیستی، پیرولیز سریع یک فرایند مناسب است. پیرولیز قادر است فرآورده‌های توزیع شده بیش‌تری داشته باشد. این ماده به عنوان ابزاری بسیار قدرتمند برای کاهش ضایعات و تبدیل مواد زائد به فرآورده‌های دارای ارزش افزوده مانند روغن زیستی، گاز سنتز و بیوجاز استفاده می‌شود [۷]. پیرولیز می‌تواند بیش‌تر زیست‌توده (خشک، مرطوب، نرم، سخت) و ضایعات (لجن پساب یا سایر ضایعات صنعتی) را به فرآورده‌های مفید تبدیل کند. از سوی پیرولیز، مانع انتشار گازهای گلخانه‌ای می‌شود، که به ایجاد جو پاک کمک کرده و باعث کاهش گرم شدن کره زمین نیز می‌شود [۸].

پلیمرهای طبیعی در ساختار مواد زیست‌توده (سلولز<sup>۱</sup>، همی‌سلولزها<sup>۲</sup> و لیگنین<sup>۳</sup>) از جمله مهم‌ترین مواد اولیه و تجدیدپذیر برای اقتصاد کربن و انرژی‌های تجدیدپذیر در آینده می‌باشد. سلولز با فرمول شیمیایی  $(C_6H_{10}O_5)_n$  فراوان‌ترین پلیمر طبیعی در کره زمین است و به عنوان ماده‌ای با ویژگی‌های مناسب در علوم مهندسی استفاده شده است. این پلیمر تجدیدپذیر، زیست تخریب و همچنین غیرسمی است [۹]. سلولز در درجه اول از گلوکز<sup>۴</sup> تشکیل شده است، که شامل شش کربن یا قند هگوز<sup>۵</sup> می‌باشد (شکل ۱).

اولین آثار کمی و شایان توجه مربوط به پیرولیز سلولز بین قرون ۱۹ و ۲۰ منتشر شده است. کسرهای جرمی سلولز در زیست‌توده به تقریب بین ۴۰ تا ۵۰ درصد (به صورت خشک) است [۱۱]. سلولز از نوع بلوری و دارای مناطقی از ساختار بی‌شکل است. گروه‌هایی از

(۱) cellulose

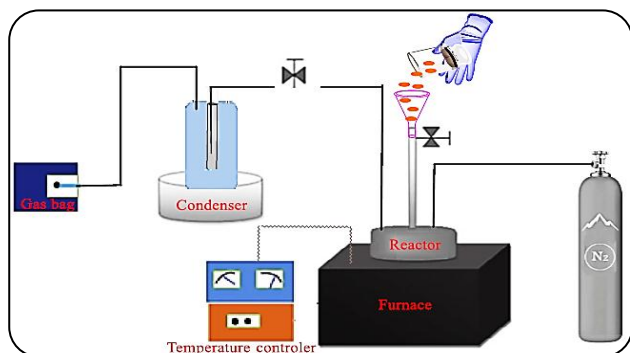
(۳) Lignin

(۵) Hexose

(۲) Hemicellulose

(۴) Glucose

(۶) Anhydro glucose



شکل ۲ - شمایی از سامانه استفاده شده در فرایند پیرولیز

اسید با غلظت مشخص ۵ تا ۴۰ درصد و سدیم کلرید ۰/۳ تا ۰/۹ %w/v در دمای معلوم، زمان و اسیدیته مناسب، لیگنین‌زدایی صورت گرفت. ۱۰ - در ادامه برای حذف همی سلولز مقدار بازیسیته بین ۹ تا ۱۲ تنظیم شد و در دمای محیط و به مدت مشخص عمل حذف همی سلولز انجام گرفت [۲۰، ۱۹].

اندازه‌گیری مقدار سلولز بر اساس روش Kurschner-Hoffer انجام گرفت [۲۱]. بدین ترتیب که نخست معادل ۲ گرم وزن خشک از نمونه مش‌بندی شده عاری از مواد استخراجی، درون بالن ۲۵۰ میلی‌لیتر ریخته شد. سپس مخلوط ۱۰۰ میلی‌لیتر الکل اتیلیک ۹۶ درصد و ۵۰ میلی‌لیتر اسید نیتریک ۶۵ درصد به آن افزوده شد. بالن روی اجاق قرار داده شد و پس از نصب میرد روی آن، آب سرد در میرد جریان یافت، مایع درون بالن، پس از یک ساعت جوش ملایم، توسط صافی کروزه زهکش شد و مواد روی صافی به درون بالن برگردانده شدند. با افزودن اتانول و اسید نیتریک تازه، عملیات بالا، ۲ بار دیگر تکرار شد. پس از تکرار بار سوم، باقی‌مانده بر روی صافی به عنوان سلولز در اتوکلاو (در گرما  $3 \pm 105$  درجه سلسیوس) خشک شد و پس از خنک شدن در دسیکاتور و توزین با ترازوی حساس، درصد آن به روش زیر محاسبه شد:

$$(1) \quad 100 \times \frac{\text{وزن سلولز کامل طور به خشک}}{\text{وزن خشک نمونه آزمایشی}} = \text{درصد سلولز}$$

زئولیت A4 که به روش شرکت پشتیبان سلامت تبریز تهیه شد، به عنوان کاتالیست مورد استفاده قرار گرفت. از استون یا مخلوط متانول و کلروفرم (نسبت ۱ به ۴) به عنوان حلال در کندانسور و برای شستشو استفاده شد. در این پژوهش گاز نیتروژن به عنوان گاز خنثی مورد استفاده قرار گرفت.

#### سامانه استفاده شده در فرایند پیرولیز

برای انجام آزمایش، سامانه‌ای مطابق شکل ۲ استفاده شد.

فرآورده‌های تولید گاز با کیفیت بهتر، کاتالیست‌ها تأثیر زیادی بر پیرولیز دارند. بنابراین، انتخاب کاتالیست مناسب برای پیرولیز مؤثر به منظور تولید فرآورده با کیفیت‌تر با تبدیل بالاتر در یک زمان واکنش کوتاه و دمای پایین بسیار ضروری است [۱۷]. پیرولیز کاتالیستی سلولز هیدروکربن‌های مایع را در بازه نقطه جوش بنزین و نفت سفید تولید می‌کند. با این حال، انواع گوناگون کاتالیست‌ها می‌توانند عملکرد انتخاب فرآورده را تغییر دهند، بنابراین بر ترکیب روغن زیستی و ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آن تأثیر می‌گذارد [۱۸]. در این پژوهش، پیرولیز سلولز در یک راکتور نیمه‌پیوسته در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس انجام شد. نتیجه‌ها نشان داد که زئولیت به‌طور چشمگیری می‌تواند ویژگی‌های فرآورده‌های پیرولیز را تغییر دهد که در ادامه به بررسی آن می‌پردازیم.

### بخش تجربی

#### مواد اولیه

مرحله‌های استخراج سلولز: استخراج و خالص‌سازی سلولز طی مرحله‌های زیر و تحت عملیات پیش‌درمان متنوعی انجام شد:

- ۱ - نخست نمونه ساقه کاه جو، آسیاب شده و مش‌بندی شد.
- ۲ - برای حذف رطوبت اضافی، نمونه به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۴۰ درجه سلسیوس در آون خشک شد.
- ۳ - برای حذف چربی، از حلال با نسبت مشخص در دمای ۶۰ الی ۹۰ درجه به مدت معلوم استفاده شد.
- ۴ - به ازای ۱۰۰ گرم از ماده خشک اولیه، ۱ گرم از آنزیم پروتئاز اضافه شده و pH در بازه ۵-۶ و دما در بازه ۶۰-۵۰ درجه سلسیوس تنظیم شد و پروتئین‌زدایی به مدت ۲ ساعت انجام گرفت.
- ۵ - نمونه پس از خشک شدن (خشک شدن کامل لازم نیست) به حجم ۵۰ میلی‌لیتر (با افزایش آب مقطر) و به مدت زمان معلوم در درون دستگاه فراصوت قرار داده شد.
- ۶ - پس از آن، اسیدیته محلول بین ۲ تا ۱۲ تنظیم شده و نسبت معینی از عامل استخراج‌کننده (DETA, Oxalat) به محلول اضافه شد و سپس در دمای معین و به مدت معلوم استخراج پکتین اتفاق افتاد.
- ۷ - سپس محلول را به حال خود رها کرده تا دمای آن به دمای محیط برسد. در ادامه آنزیم پروتئاز (حدود ۵ میلی‌گرم) به منظور حذف کامل پروتئین‌ها به محلول اضافه شد.
- ۸ - سپس مخلوط به‌دست آمده توسط صافی ۲۰ میکرون جدا شده و زیر صافی که دارای پکتین می‌باشد دور ریخته شد.
- ۹ - روی صافی برای جداسازی سلولز خشک‌شده؛ با افزایش استیک

شد. سپس نمونه‌ها برای رسیدن به دمای  $500^{\circ}\text{C}$ ، با نرخ گرمای  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  و در حضور جریان نیتروژن، تحت گرما قرار گرفت [۲۷].

**آنالیز SEM-EDS.** دستگاه SEM (میکروسکوپ الکترونی روبشی) دانشگاه تبریز مارک MIRA3 FEG-SEM ساخت کمپانی Tescan کشور چک می‌باشد. این دستگاه دارای فیلمان انتشار میدانی (Field Emission) بوده و در دو حالت خلأ بالا و خلأ پایین (مناسب برای نمونه‌های نارسانا) کار می‌کند. وضوح این دستگاه تا  $1\text{ nm}$  بوده و قدرت بزرگ‌نمایی آن تا  $1$  میلیون برابر با اعمال ولتاژ  $30\text{ kv}$  می‌باشد. این دستگاه مجهز به دکتورهای (Secondary Electrons) SE، (Back-Scattered Electrons) BSE (Low Vacuum LVSTD)، (Secondary Electron Tescan Detector) و (Energy - EDX) (dispersive X-Ray Analysis) بوده و قابلیت آنالیز کیفی (نوع عناصر و فازهای تشکیل دهنده ماده) و کمی (مقدار و کمیت عناصر) نمونه‌ها را دارد [۲۸، ۲۹].

#### آنالیز عنصری<sup>۵</sup> (CHNS)

تعیین عناصر مربوط به نمونه‌های چار و زئولیت A4، با استفاده از دستگاه EuroEA3000-Single instrument انجام شد. در این آنالیز نمونه‌ها در لوله احتراق و در دمای  $950^{\circ}\text{C}$  سوزانده شده و با استفاده از آشکارساز TCD شناسایی شدند و سپس مقدارهای عناصر سازنده تعیین شد. شایان ذکر است که گاز هلیوم به عنوان گاز حامل در این سامانه مورد استفاده قرار گرفت [۳۰].

#### نتیجه‌ها و بحث

##### بازده فراورده‌ها

هدف از پیرولیز سلولز به بیش‌تر رساندن بازده فراورده‌ها از جمله روغن زیستی (تار) بوده که بحث در مورد تأثیر کاتالیست زئولیت A4 در این پژوهش دارای اهمیت است. از سویی غلظت و ماهیت گونه‌های غیرآلی نیز تأثیرهای شدیدی بر ویژگی‌ها و بازده فراورده‌ها دارد [۳۲]. برای به‌دست آوردن فراورده تار، جریان خروجی راکتور پیرولیز وارد کندانسور شد که دارای حلال متانول - کلروفرم بود. پس از کندانس گازهای ورودی، فراورده مایع جمع‌آوری شد. به منظور جداسازی ترکیب‌های سبک و حلال موجود در تار به‌دست آمده از کندانسور، این ماده به مدت  $4$  الی  $5$  ساعت در دمای  $45$  درجه سلسیوس

اندازه‌های راکتور نیمه پیوسته و بستر ثابت، دارای ارتفاع  $19$  سانتی‌متر و قطر  $12$  سانتی‌متر و از جنس فولاد ضد زنگ بود. راکتور شامل  $2$  عدد شیر سوزنی استیل  $316$  و یک عدد شیر توپی  $316$  بود. برای ورودی گاز لوله  $1/4$  اینچی و برای ورودی آن دو لوله  $1/4$  و  $1/2$  اینچی تعبیه شده بود. همراه‌سازی پیرولیز در دمای  $500$  درجه سلسیوس و تحت فشار اتمسفریک انجام شد.

##### مشخصه‌های فراورده

**آنالیز FT-IR<sup>۱</sup>.** از دستگاه Nicolet iS50 برای شناسایی طیف FT-IR هر نمونه استفاده شد. نخست، نمونه‌ها در دمای  $35^{\circ}\text{C}$  و در یک اجاق خلأ به مدت  $4$  ساعت گرمادهی شد. گستره اسکن طیف در بازه  $450-250\text{ cm}^{-1}$  بود [۲۲، ۲۳].

**آنالیز XRD<sup>۲</sup>.** از دستگاه Ultima IV X-ray برای بررسی و مطالعه ساختار بلوری نمونه‌های چار استفاده شد. این دستگاه به یک گرافیت ساختار بلوری  $\text{monochromatised Cu target}$  مجهز بود ( $\text{K}\alpha$ -radiation source,  $\lambda = 1.5406\text{ \AA}$ ) و نرخ اسکن  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  و در بازه دمایی  $90-10^{\circ}\text{C}$  انجام شد [۲۴، ۲۵].

**آنالیز GC-MS<sup>۳</sup>.** آنالیز فراورده‌های تولید شده با استفاده از دستگاه Shimadzu GC-MS، با یک ستون موئینگی (DB-Wax) و با مشخصه‌های (طول:  $30$  متر، قطر درونی:  $0.25$  میلی‌متر، ضخامت فیلم:  $0.25$  میلی‌متر) انجام گرفت.  $0.5$  میکرومتر از نمونه با نسبت انشعاب  $50$  به  $1$ ، به درگاه تزریق شد. نخست دمای ستون برای  $3$  دقیقه در دمای  $35$  حفظ شد و سپس دما با نرخ  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  از  $35^{\circ}\text{C}$  تا  $250^{\circ}\text{C}$  افزایش پیدا کرد. ستون برای  $5$  دقیقه در دمای  $250^{\circ}\text{C}$  نگه داشته شد. هلیوم با شدت جریان  $4\text{ ml}/\text{min}$  به عنوان گاز حامل استفاده شد. شناسایی پیک‌ها در طیف MS براساس مقایسه با طیف استاندارد ترکیب‌های موجود در مرکز داده GC-MS یا با توجه به نسبت طیف/زمان ماند برای گونه‌های مشخص تزریق شده، انجام می‌شود [۲۶-۲۲].

**آنالیز TG<sup>۴</sup>.** این آنالیز برای اندازه‌گیری میزان فراریت ترکیب‌های موجود در نمونه‌ها استفاده شد. منحنی‌های مربوط به کاهش وزن و مشتق ترموگراویمتری با دستگاه TGA Henven, HCT-1 انجام شد. در نخست نمونه‌ها از دمای اتاق تا  $105^{\circ}\text{C}$  گرمادهی شدند و این دما برای حذف رطوبت فیزیکی نمونه به مدت  $20$  دقیقه حفظ

(۱) Fourier-transform infrared spectroscopy

(۳) Gas chromatography-mass spectrometry

(۵) Elemental Analysis

(۲) X-ray diffraction

(۴) Thermogravimetric

(۶) Thermal Conductivity Detector

جدول ۲ - درصد مساحت سطح ترکیب‌های گوناگون موجود در فاز گازی با استفاده از آنالیز GC

پیرولیز کاتالیستی	پیرولیز گرمایی	فراورده‌های گازی
۲۳/۴	۲۸/۷	H <sub>2</sub>
۷/۵	۹/۴	CO
۵۲	۳۵/۴	CO <sub>2</sub>
۱۳/۱	۱۹	CH <sub>4</sub>
۲/۲	۵/۶	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
۱/۷	۱/۹	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>

با نتیجه‌های بازده فراورده‌ها هم‌خوانی داشت یعنی ترکیب‌های هیدروکربنی سبک بر اثر پلیمریزاسیون به چار تبدیل شدند.

#### آنالیز تار به‌دست آمده از فرایند پیرولیز سلولز نتیجه‌های به‌دست آمده از آنالیز GC-MS فراورده مایع

در جدول ۳ با استفاده از آنالیز GC-MS، میزان مقایسه‌ای ترکیب‌های سبک موجود در تار به‌دست آمده از فرایند پیرولیز گرمایی و کاتالیستی آورده شده است. با افزودن کاتالیست زئولیت به محیط واکنش، مقدارهای ترکیب‌های تولیدی به‌طور قابل ملاحظه‌ای تغییر کرد. دو گروه ترکیب‌های آروماتیکی و آلیفاتیکی در تار تولیدی مشاهده شدند [۲۶]. بر اساس نتیجه‌های به‌دست آمده از آنالیز، مواد آلی آروماتیکی مانند بنزن و نفتالین و ترکیب‌های خطی سبک مانند آلکان‌ها شامل هپتان، هگزاکان و ... در تار به‌دست آمده از پیرولیز گرمایی و کاتالیستی متفاوت بود. به عنوان نمونه مقدار آلکان‌های مایع شامل هپتان، تترادکان، اکتادکان و ... در پیرولیز گرمایی کاهش پیدا کرد که می‌تواند به دلیل شکست مولکولی آن‌ها به آلکان‌های سبک گازی و یا به ترکیب‌ها آروماتیکی باشد. بنابراین در صورت عدم استفاده از کاتالیست زئولیت A4 میزان آلیفاتیک‌ها (آلکان‌ها) کم‌تر بود، که نشان از تمایل کاتالیست زئولیت A4 برای تولید ترکیب‌های خطی مانند آلکان‌ها بود. مواد آلی آروماتیکی شامل بنزن و فنل در پیرولیز گرمایی و نفتالین در پیرولیز کاتالیستی تولید شد. کوزان‌ها که در الیاف چوب یافت می‌شوند مانند ایکوزان، پنتاکوزان، نوناکوزان در پیرولیز کاتالیستی افزایش چشمگیری داشت. ترکیب‌های شیمیایی نیز از مواد دیگر مانند پیریدینیوم بر اثر واکنش‌های پلیمریزاسیون تولید شدند که شمار این ترکیب‌ها در پیرولیز کاتالیستی بیش‌تر بود. مقدارهای اسیدها نیز به‌طور قابل ملاحظه‌ای در پیرولیز کاتالیستی افزایش یافت که نشان از کراکینگ بیش‌تر ترکیب‌های اکسیژن‌دار در خوراک داشت [۲۲].

جدول ۱ - میزان تولید فراورده‌های چار، تار و گاز در پیرولیز گرمایی و کاتالیستی

فراورده‌ها	پیرولیز گرمایی (درصد وزنی)	پیرولیز کاتالیستی (درصد وزنی)
چار	۹/۸۳	۱۲/۲۵
تار	۵۳/۱۲	۵۳/۹۲
گاز	۳۷/۰۵	۳۳/۸۳

سلسیوس درون آن قرار گرفت. فراورده مایع باقی‌مانده قسمت سنگین می‌باشد که تار نامیده می‌شود. برای به‌دست آوردن فراورده گاز در حین فرایند، نمونه گاز نیز پس از جمع‌آوری، توسط دستگاه کروماتوگرافی گازی آنالیز شد. فراورده جامد نیز پس از اتمام فرایند پیرولیز از درون راکتور جمع‌آوری شد.

جدول ۱، میزان تولید فراورده‌ها گاز، چار و تار را در روش پیرولیز گرمایی و کاتالیستی نشان می‌دهد. نتیجه‌ها نشان داد که کاتالیست زئولیت A4، میزان چار را از ۹٫۸۳ درصد به ۱۲٫۲۵ درصد افزایش داد. این در حالی است که میزان تار تغییر چندانی نداشت در واقع از ۵۳٫۱۲ به ۵۳٫۹۲ درصد افزایش یافت. از سویی حضور کاتالیست باعث کاهش میزان گاز از ۳۷٫۰۵ به ۳۳٫۸۳ درصد شد. کاهش فراورده‌ها گازی و همچنین افزایش چار نشان‌دهنده‌ی پلیمریزاسیون مولکول‌های فرار تولیدی در فرایند پیرولیز کاتالیستی بود. در واقع هدف از به‌کارگیری زئولیت A4 در این پژوهش افزایش بازده تار بود که با توجه به نتیجه‌ها بالا، استفاده از کاتالیست در افزایش بازده تار که به عنوان فراورده اصلی پیرولیز است، موفقیت‌آمیز نبود.

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

آنالیز فراورده گازی تولید شده در پیرولیز سلولز با استفاده از کروماتوگرافی گازی انجام شد. نتیجه‌ها در جدول ۲ نشان داده شده است. نتیجه‌های به‌دست آمده از آنالیز گاز تولیدی در پیرولیز نشان داد که گازهای تولیدی شامل H<sub>2</sub>، CO، CO<sub>2</sub>، CH<sub>4</sub>، C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> و C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> بود که CO و CO<sub>2</sub> از ترکیب‌های اکسیژن‌دار موجود در سلولز تولید شدند. مقدار این گازها در پیرولیز گرمایی و کاتالیستی متفاوت بود. مقدار گاز H<sub>2</sub> از ۲۸٫۷ به ۲۳٫۴ درصد رسید، که این موضوع حاکی از تأثیر کاتالیست A4 در کاهش میزان هیدروژن بود. مقدار CO<sub>2</sub> از ۳۵٫۴ به ۵۲ درصد افزایش و مقدار CO از ۹٫۴ به ۷٫۵ درصد کاهش یافت. معمولاً این گازها از کربونیل‌زدائی و کربوکسیل‌زدائی مواد اولیه به‌دست آمده می‌شوند [۳۱]. همچنین مشاهده شد که گازهای هیدروکربنی شامل CH<sub>4</sub> (از ۱۹٫۰ به ۱۳٫۱ درصد)، C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (از ۵٫۶ به ۲٫۲ درصد) و C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> (از ۱٫۹ به ۱٫۷ درصد) در حالت پیرولیز کاتالیستی به مقدار کم‌تری نسبت به پیرولیز گرمایی تولید شدند، که این نتیجه‌ها

جدول ۳ - شدت (درصد سطح زیر نمودار) ترکیب‌های سبک‌تار به‌دست آمده از فرایند پیرولیز گرمایی و کاتالیستی با آنالیز GC-MS

ترکیب‌ها	پیرولیز گرمایی		پیرولیز کاتالیستی	
	بر حسب درصد مساحت سطح		بر حسب درصد مساحت سطح	
هپتان	۰/۱۵۱	-	۰/۷۴۶	۰/۵۳۴
دکان	-	۰/۷۲۵	۱/۲۵۸	-
دودکان	-	۱۶/۵۳۹	۳/۹	-
تری دکان	-	-	۰/۸۴۵	۱/۶۵۸
تترادکان	۰/۳۰۶	-	۱/۰۵۴	۰/۵۷۳
هگزادکان	۳/۳۷۱	-	-	۱/۳۴۴
نونادکان	۰/۲۴۶	-	۵/۹۴	۱/۶۶۳
اکتادکان	۰/۱۹۹	۱/۲۶۴	۲/۷۷۵	-
بنزن	۲/۸۴۷	-	-	۰/۵۶۱
فل	۱/۹۵۸	۱/۰۸۸	-	۰/۵۵۱
نفتالین	-	۰/۷۹۷	۳/۴۰۱	-
بنزونیتریل	-	۰/۶۶۶	۰/۷۱۰	-
ایکوزان	۰/۸۲۳	-	۳/۶۲۶	۰/۸۰۲
پنتاکوزان	۰/۹۵۲	۲/۸۱۷	۱/۰۵۱	۴/۱۵۲
نوناکوزان	-	۶/۶۱۱	۱/۴۱۲	۰/۵۹۷
هنی کوزان	۲/۳۵۳	۰/۱۵۳	۱/۰۹۴	-
دوکوزن	۰/۰۸۸	۰/۴۹۸	۸/۰۲۲	-
ایکوزن	۰/۳۸۶	۰/۷۵۲	۱/۶۸۱	-
۹-هگزاکوزن	-	۳۰/۶۹۸	۲/۶۵۸	۸/۲۸۸
پنتادکن	۰/۳۹۸	۵/۸۶۱	۱/۶۰۹	۳/۸۴۲
هگزادکن	-	۰/۱۴۲	۰/۷۷	-
نونادکن	۰/۱۵۶	-	-	۱/۳۶۵
اکتا دکن	-	-	۱/۹۵	۱/۴۱۸
سیکلوپروپان	-	۱/۰۳۷	۱/۲۵۱	۰/۴۹۸
سیکلوپنتادکان	-	-	۱/۰۴۴	۰/۵۷
سیکلو هگزان	۰/۷۶۶	-	-	۰/۳۶۵
سیکلودودکان	-	۰/۹۶۸	۰/۹۲۹	-
سیکلوکننازیلوکسان	۰/۲۰۴	-	-	۰/۶۳۸
بوتان آمید	۰/۶۹۶	-	-	۰/۴۶
هگزادکانول	۰/۱۸۳	۰/۸۷	۱/۴۳۶	-
دی هگزا دسیل فسفات	-	۰/۶۷۷	۱/۰۱۸	۲/۳۲۹
۳-اتیل-۵-(۲-اتیل بوتیل)	۱/۸۵۵	۰/۱۵۹	-	۷/۶۸۳
فنیل پیرانو	-	۱/۸۱۱	۲/۶۹۷	۴/۰۷۳
۱-۱-دی متوکسی بوتان	۶/۸۶۹	۰/۲۳۷	-	-
۳،۳،۱،۱-تترا متیل	-	-	۰/۹۱۵	۰/۳۰۲
۶،۶،۲-تری متیل	-	-	۰/۷۵۵	-

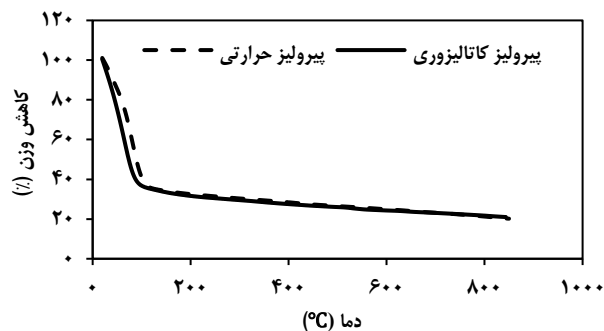
## طیف FT-IR نمونه‌های تار تولید شده

گرمایی و کاتالیستی را نشان می‌دهد. طیف دو نمونه تار مورد استفاده، متفاوت بودن تعداد گروه‌های عامل شیمیایی در نمونه‌های

شکل ۳، طیف FT-IR نمونه‌های تار تولید شده در پیرولیز

جدول ۴ - آنالیز عنصری سلولز، چار به دست آمده از پیرولیز گرمایی و کاتالیستی

نمونه	نیتروژن (%)	کربن (%)	هیدروژن (%)	سولفور (%)
سلولز	۰/۱۳	۲۶/۷۳	۴/۴۴	۰
چار پیرولیز حرارتی	۰/۴۲	۷۱/۸۶	۳/۱۴	۰
چار پیرولیز کاتالیزوری	۰/۵۳	۳۴/۱۷	۳/۰۱	۰



شکل ۴ - آنالیز TGA پیرولیز گرمایی و کاتالیستی نمونه تار

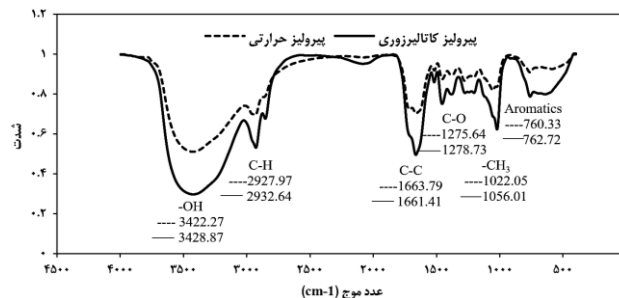
شده است. با مشاهده نتیجه‌های به دست آمده، مشخص شد که ساختار هر دو نمونه تار از دماهای پایین در حدود ۱۰۰ درجه سلسیوس، شروع به تخریب شدن کرد که این خود بیانگر وجود مواد بسیار سبک و رطوبت در تار بود. در دمای ۸۵۰°C حدود ۲۰/۹۹ درصد از تار به دست آمده از پیرولیز کاتالیستی و ۲۰/۱۷ درصد از تار به دست آمده از پیرولیز گرمایی باقی مانده بود که نشان می‌داد تار به دست آمده از پیرولیز کاتالیستی و گرمایی به تقریب دارای سنگینی یکسانی بوده و میزان رطوبت درون تار نیز به تقریب برابر می‌باشد. از سویی، در دمای حدود ۳۰۰°C شاهد کاهش وزن برای هر دو نمونه مایع بودیم، که بیانگر شروع تخریب مواد سنگین‌تر در درون هر دو نمونه تار بود [۲۷].

نمودار DTG مربوط به هر دو نمونه نیز در شکل ۵ آورده شده است. این شکل‌ها نیز وجود مواد گوناگون در تار پیرولیز گرمایی و کاتالیستی را نشان داد. در نمودار DTG مربوط به هر دو تار پیرولیز گرمایی و کاتالیستی در بازه دمایی ۹۰-۱۰۰ درجه سلسیوس، پیک شدیدی مشاهده شد که شدت آن برای تار پیرولیز کاتالیستی بیش‌تر از پیرولیز گرمایی بود. در واقع این موضوع بیانگر وجود رطوبت و مواد سبک بیش‌تری در تار به دست آمده از پیرولیز کاتالیستی بود [۲۷].

#### آنالیز چار

##### آنالیز عنصری چار

نتیجه‌های آنالیز عنصری سلولز و نمونه‌های چار در جدول ۴ آمده است.

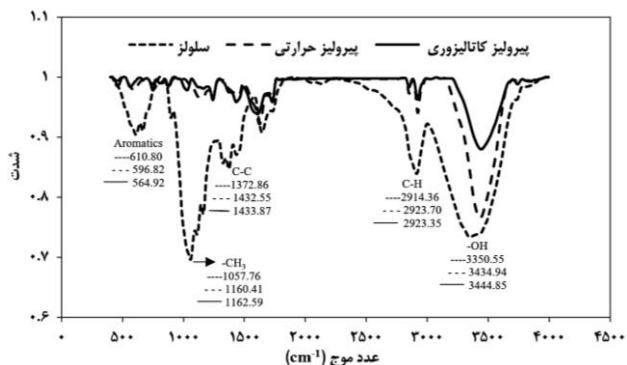


شکل ۳ - طیف FT-IR نمونه‌های تار تولید شده در پیرولیز گرمایی و کاتالیستی سلولز

تار را نشان داد. پیک گسترده مشاهده شده در بازه عدد موج  $3400-3500 \text{ cm}^{-1}$  عمدتاً به گروه عاملی OH- اختصاص دارد [۲۲]. این پیک نشان‌دهنده الکل‌ها می‌باشد. مقایسه پیک‌های مربوط به گروه عاملی OH- نشان می‌دهد که میزان الکل‌ها در درون تار به دست آمده از پیرولیز کاتالیستی زیاد می‌باشد. این به دلیل کراکینگ بیش‌تر ترکیب‌های اکسیژن‌دار در خوراک توسط کاتالیست بود. پیک به دست آمده از گروه عاملی C-H در بازه عدد موج  $2700-3000 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر شد. این پیوند مربوط به حالت‌های گروه عاملی C-H آروماتیک و حالت متقارن و نامتقارن کشش آلیفاتیک است و شدت آن در پیرولیز کاتالیستی بیش‌تر بود، که نشان‌دهنده تمایل کاتالیست به افزایش سرعت واکنش آروماتیک‌سازی دارد [۲۲]. حضور این پیک اغلب مربوط به حضور آروماتیک‌ها در تار است [۲۲]. پیوندهای موجود در بازه عدد موج  $1700-1800 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به کشش C=O گروه کربونیل و کشش C=C حلقه‌های آروماتیک است [۲۳]. شدت این پیک‌ها برای پیرولیز کاتالیستی بیش‌تر بود که نشان‌دهنده آروماتیک‌های سبک و همچنین گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار زیاد است. این موضوع با نتیجه‌های GC-MS در تعامل است که نشان‌دهنده آروماتیک سبک و ترکیب‌های اکسیژن‌دار بیش‌تر در تار به دست آمده از پیرولیز کاتالیستی بود. پیک‌های موجود در بازه عدد موج  $1000-1500 \text{ cm}^{-1}$ ، پیوندهای متیل و متیلن آلیفاتیک یا آروماتیک را نشان می‌دهد [۲۲]، که برای نمونه‌های تار به دست آمده از پیرولیز کاتالیستی شدت بیش‌تری را ارایه داد.

#### آنالیز TGA و DTG نمونه تار

در شکل ۴، نمودار مربوط به آنالیز TGA برای مایع به دست آمده از پیرولیز سلولز بدون کاتالیست و در حضور کاتالیست آورده شده است. نتیجه‌ها نشان داد که هر دو تار از مواد گوناگونی تشکیل



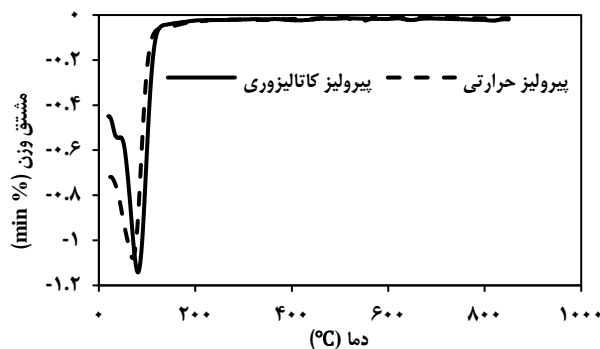
شکل ۷ - طیف FT-IR نمونه‌های سولوز و چاره‌های تولید شده در پیرولیز گرمایی و کاتالیستی سولوز

با توجه به شکل ۶ مقایسه شدت این پیک برای نمونه‌های سولوز و چار حاکی از آن است که شدت ورقه‌های آروماتیکی برای چار تولیدی از پیرولیز گرمایی و کاتالیستی به تقریب باهم همانند و متفاوت از سولوز بود. همچنین پیک کوچک در بازه ۲۰-۳۰ درجه که شدت بسیار کمی برای هر دو نمونه چار داشت نیز ساختار بی‌شکل را نشان داد [۲۵]. مقایسه نمودارهای چار و مواد اولیه نشان داد که، ساختار هر دو نمونه چار تولیدی همانند با ساختار سولوز بوده، با این تفاوت که شدت ورقه‌های منظم آروماتیک در چار کم و در سولوز زیاد بود. کاتالیست تأثیر زیادی بر روی ساختار چار نداشت.

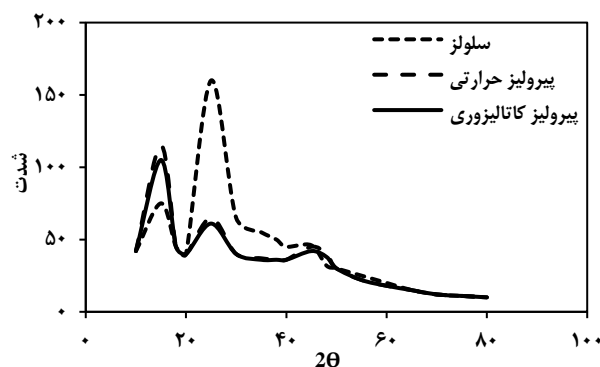
#### طیف FT-IR سولوز و نمونه‌های چار تولید شده

شکل ۷، طیف FT-IR نمونه‌های سولوز، چار تولید شده در پیرولیز گرمایی و کاتالیستی سولوز را نشان می‌دهد. طیف دو نمونه چار ویژگی‌های همانندی را نشان داد، اما تفاوت شدت در مشخصه‌های باندهای گوناگون، نشان از متفاوت بودن تعداد گروه‌های عامل شیمیایی در نمونه‌های چار را داشت. پیک گسترده مشاهده شده در بازه عدد موج  $3300-3850 \text{ cm}^{-1}$  به‌طور عمده به کشش OH- اختصاص دارد [۲۲]. این گروه عاملی مربوط به الکل‌ها می‌باشد. شدت این پیک در پیرولیز گرمایی نسبت به کاتالیستی بیش‌تر بود. شدت زیاد این پیک نشان‌دهنده میزان OH- بالا در این نمونه از چار بوده که به دلیل سرعت پایین اکسیژن‌زدایی از الکل‌ها در پیرولیز گرمایی می‌باشد.

پیک به‌دست آمده از گروه عاملی C-H در بازه عدد موج  $2800-3000 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر شد. این پیوند مربوط به گروه‌های عاملی C-H آروماتیک و حالت متقارن و نامتقارن گروه‌های عاملی آلیفاتیک است [۲۳]. شدت این پیک برای چار به‌دست آمده از فرایند گرمایی و کاتالیستی یکسان و کوچک بود، که در واقع نشان از یکسان بودن سرعت واکنش تشکیل آروماتیک‌ها در حضور



شکل ۵ - آنالیز DTG پیرولیز گرمایی و کاتالیستی نمونه تار



شکل ۶ - آنالیز XRD مربوط به سولوز، نمونه چاره‌های پیرولیز گرمایی و کاتالیستی

با توجه به جدول ۴ مقدار نیتروژن کم و در چار به‌دست آمده از پیرولیز کاتالیستی (۵۳٪) نسبت به سولوز (۱۳٪) و چار به‌دست آمده از پیرولیز گرمایی (۴۲٪) بیش‌تر بود. از طرف دیگر، مشاهده شد که چار پیرولیز گرمایی دارای مقدار کربن زیادی بود (۷۱/۸۶٪). درصد هیدروژن نیز در خوراک و چار به تقریب همانند هم و در بازه ۳ الی ۴ درصد بود. هیدروژن مقدار کم‌تری در چار علی‌الخصوص چار به‌دست آمده از فرایند کاتالیستی داشت که می‌تواند به دلیل تبدیل آن همراه با اکسیژن به آب باشد [۳۰]. در نظر گرفتن میزان کربن کم در چار پیرولیز کاتالیستی نشان‌دهنده وجود بیش‌تر ترکیب‌های اکسیژن‌دار است یعنی کاتالیست باعث پلیمریزاسیون بیش‌تر ترکیب‌های اکسیژن‌دار شده است [۳۰].

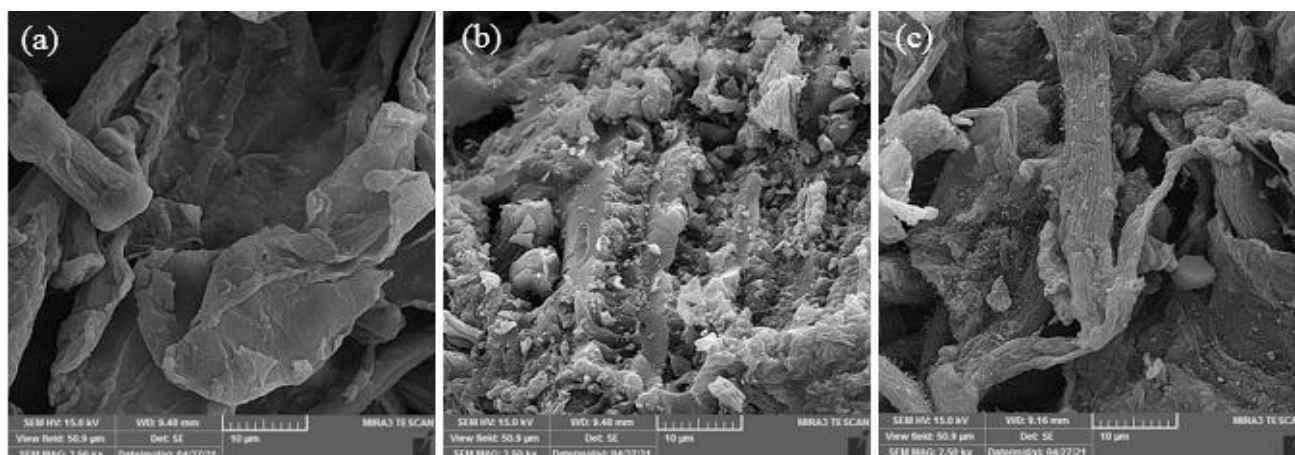
#### آنالیز XRD سولوز و نمونه‌های چار تولید شده

شکل ۶، آنالیز XRD سولوز و چار به‌دست آمده از فرایند پیرولیز گرمایی و چار به‌دست آمده از فرایند پیرولیز کاتالیستی را نشان می‌دهد. پیک موجود در بازه ۲۰-۱۰ درجه نشان‌دهنده ورقه‌های آروماتیکی کربن می‌باشد [۲۴].



جدول ۵ - آنالیز EDS سلولز و چارهای به دست آمده

درصد وزنی	نام عنصر	چار کاتالیستی	درصد وزنی	نام عنصر	چار گرمایی	درصد وزنی	نام عنصر
۸۸/۲۵	C		۸۵/۹۱	C		۴۹/۰۱	C
۹/۱۶	O		۱۱/۳۸	O		۴۹/۷۲	O
۰/۳	Si		۰/۵۱	Na		۱/۲۷	Cl
۰/۸۱	Cl		۰/۳۱	Si		-	-
-	-	۱/۸۹	Cl	-	-		



شکل ۸ - آنالیز SEM برای (a) سلولز، (b) چار تولید شده از فرایند پیرولیز کاتالیستی (c) چار تولید شده از فرایند پیرولیز گرمای

### آنالیز SEM-EDS سلولز و نمونه‌های چار تولید شده

برای بررسی ویژگی‌ها و تغییرهای سطحی چارهای تولید شده از پیرولیز گرمایی و کاتالیستی سلولز و همچنین مقدار عناصر موجود در آن‌ها به ترتیب از آنالیز SEM و EDS استفاده شد.

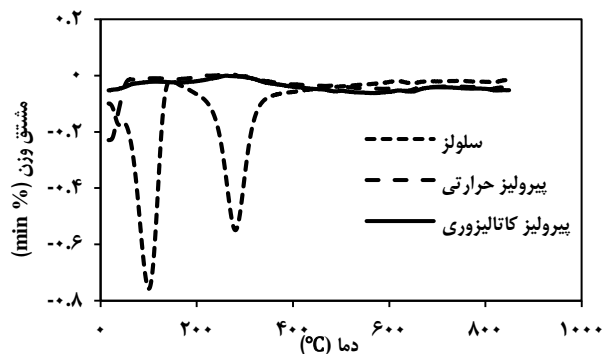
نتیجه‌های به دست آمده در شکل ۸ بیانگر این بود که سلولز دارای ساختار لایه‌ای و نیز دارای C، O و Cl بود. چار به دست آمده از پیرولیز گرمایی به تقریب ساختاری شبیه به سلولز را نشان داد، این در حالی است که بر روی چارهای به دست آمده از پیرولیز کاتالیستی تخلخل‌هایی ایجاد شد که این موضوع می‌تواند به دلیل بالا بودن سرعت کراکینگ، رخ داده باشد و این چار تولید شده در پیرولیز کاتالیستی را برای استفاده آن به عنوان جاذب یا کاتالیزور در پژوهش‌های آینده مناسب سازد [۲۸].

طبق نتیجه‌های به دست آمده از آنالیز EDS در جدول ۵، ماده اولیه سلولز علاوه بر کربن، اکسیژن، سدیم، دارای مقداری گوگرد و پتاسیم بود. نمونه چار به دست آمده از پیرولیز کاتالیستی دارای عناصر کربن، اکسیژن، سدیم، سیلیسیم، گوگرد، پتاسیم و آهن بود. نتیجه‌ها حاکی از این بود که در چار به دست آمده از پیرولیز گرمایی نمونه‌های کلر وجود داشت که در حضور کاتالیست از بین رفت.

و عدم حضور کاتالیست زئولیت A4 داشت. حضور این پیک اغلب مربوط به حضور آروماتیک‌ها در چار است. پیک‌های موجود در بازه عدد موج  $1300-2000 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه عاملی  $C=C$  حلقه‌های آروماتیک است [۲۳]. همچنین پیک‌های موجود در بازه عدد موج  $1500-1000 \text{ cm}^{-1}$ ، پیوندهای متیل را نشان می‌دهد [۲۲]. پیک موجود در بازه عدد موج  $500-700 \text{ cm}^{-1}$  نیز به آروماتیک‌ها اختصاص دارد [۲۳]. شدت این پیک برای هر دو نمونه همانند بود. از مقایسه طیف FT-IR دو فراورده چار به دست آمده از پیرولیز گرمایی و کاتالیستی می‌توان نتیجه گرفت که، گروه‌های عاملی موجود در چارها نشان از میزان اکسیژن بالا در چار پیرولیز گرمایی دارد، یعنی با حضور کاتالیست زئولیت A4، تمایل به حذف اکسیژن زیاد می‌شود. همچنین مقایسه طیف‌های مربوط به سلولز و چارهای به دست آمده، نشان از تغییرهای گسترده در ساختار ماده اولیه طی فرایند پیرولیز داشت. به عنوان نمونه میزان ترکیب‌های اکسیژن‌دار در ساختار ماده اولیه سلولز بیش‌تر بود. همچنین ترکیب‌های آروماتیک‌دار ساختار سلولز نیز در مقایسه با دو نمونه چار تولیدی بیش‌تر بود. که این بیانگر اشباع شدن آروماتیک‌ها و همچنین حذف اکسیژن از سلولز طی فرایند پیرولیز، توسط کاتالیست زئولیت A4 داشت.

جدول ۶ - آنالیز عنصری کاتالیست پیش و پس از واکنش

نمونه	نیتروژن (%)	کربن (%)	هیدروژن (%)
کاتالیزور قبل از واکنش	۰/۰۸	۰	۲/۸۲
کاتالیزور بعد از واکنش	۰/۰۷	۰	۲/۴۸



شکل ۱۰ - آنالیز DTG سلولز، نمونه چارهای پیرولیز گرمایی و کاتالیستی سلولز

در آن‌ها به تقریب همانند بود. در بازه دمایی ۶۰۰-۷۰۰ درجه سلسیوس، پیک کوچک نشان از آزاد شدن گروهی از مواد سنگین بود که شدت این پیک‌ها در هر دو چار به‌دست آمده از فرایند پیرولیز کاتالیستی و گرمایی یکسان بود.

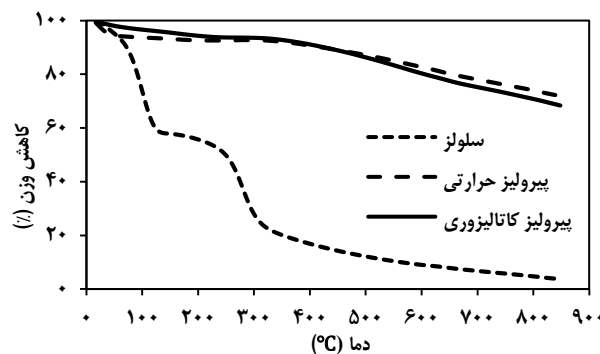
### کاتالیست

#### آنالیز عنصری کاتالیست

آنالیز عنصری کاتالیست پیش و پس از واکنش در جدول ۶ نشان داده شده است. این آنالیز نشان داد که میزان عناصر هیدروژن و نیتروژن در دو نوع کاتالیست به تقریب با هم یکسان بودند. اختلاف اندک مقدار نیتروژن و هیدروژن در کاتالیست پیش و پس از واکنش، نشان‌دهنده این موضوع بود که درصد کمی از کک بر روی کاتالیست در طی فرایند پیرولیز، تشکیل شده است. کاتالیست ژئولیت A4، از عناصر گوناگونی تشکیل شده است که در این نوع آنالیز شناسایی نشد.

#### آنالیز XRD کاتالیست

آنالیز XRD کاتالیست پیش و پس از واکنش در شکل ۱۱، نشان داده شده است. پیک در بازه ۱۰-۲۰ درجه، ساختار منظم که می‌تواند به علت ورقه‌های آروماتیکی باشد را نشان داد. همچنین در بازه ۲۰-۳۰ درجه ساختار نامنظم بر روی کاتالیست را نشان داد [۲۵]. با مقایسه شدت پیک در شکل‌ها این نتیجه به‌دست آمد که



شکل ۹ - آنالیز TGA سلولز، نمونه چارهای پیرولیز گرمایی و کاتالیستی سلولز

مقدار کربن در چار به‌دست آمده از پیرولیز گرمایی بیش‌تر و مقدار اکسیژن آن کم‌تر بود که نشانگر پلیمریزاسیون بیش‌تر ترکیب‌های اکسیژن‌دار در حضور کاتالیست بود [۲۷].

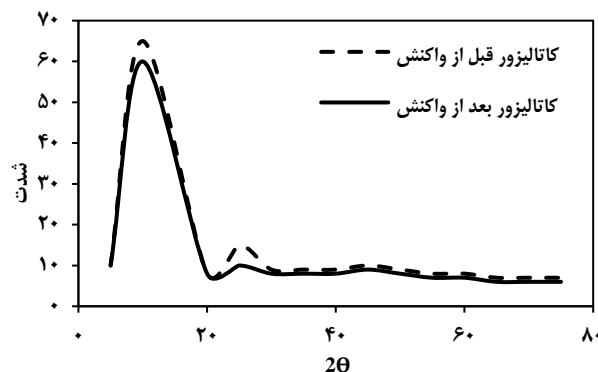
### آنالیز TGA نمونه‌های چار تولید شده

مقایسه نمودار TGA برای سلولز و چارهای به‌دست آمده در شکل ۹، نشان از متفاوت بودن شرایط کاهش وزن برای نمونه سلولز و چار بوده و همچنین برای نمونه‌های چار نتیجه‌های کمی متفاوت اما نزدیک به هم بود. برای سلولز در همان نخست، در دماهای پایین، کاهش وزن شدید بود که می‌تواند به دلیل حذف حضور رطوبت و مواد آلی سبک در آن باشد. در ادامه شیب کاهش وزن سلولز، در بازه دمایی ۱۵۰-۱۰۰، درجه سلسیوس با شیب نسبتاً تندی ادامه داشت. این در حالی است که برای نمونه چارها، در بازه دمایی ۳۰۰-۴۰۰ درجه سلسیوس (در حدود ۳۵۰°C)، کاهش وزن برای هر دو نمونه چار شروع شد. با رسیدن به دمای ۸۵۰ درجه سلسیوس، حدود ۶۴ درصد سلولز، ۷۲ درصد چار به‌دست آمده از پیرولیز گرمایی و به تقریب ۶۸ درصد چار به‌دست آمده از پیرولیز کاتالیستی سلولز، تخریب شد. تخریب چار گرمایی کمی بیش‌تر از چار کاتالیستی اتفاق افتاد و در مقایسه با ماده اولیه سلولز، نمونه‌های چار بیش‌تر دچار تخریب شدند که این نشان از وجود مواد سنگین‌تر در نمونه‌های چار بود. زیرا مواد آلی سنگین کم‌تر در نمونه‌های چار بود [۲۷].

همچنین نمودار DTG برای سلولز در شکل ۱۰، تأییدکننده وجود مواد گوناگون در ساختار سلولز بود. همان‌گونه که از نمودار مشخص است دو پیک در بازه دمایی ۱۰۵-۹۵ و ۳۵۰-۲۵۰ درجه سلسیوس ثبت شده که به دلیل تبخیر آب و ترکیب‌های سبک می‌باشد. مقایسه نمودار DTG چارها نیز نشان داد که شدت پیک‌ها

جدول ۷ - آنالیز EDS کاتالیست پیش و پس از واکنش

نام عنصر	کاتالیست پیش از واکنش	کاتالیست پس از واکنش
C	-	۲۲/۳
O	۵۱/۱۷	۴۱/۹۶
Na	۱۳/۲۱	۷/۲۴
Mg	۱/۱۵	۰/۲۵
Al	۱۶/۲۸	۷/۳۷
Si	۱۸/۱۸	۱۱/۴۵
S	-	۲/۸۴
Cl	-	۴/۹۹
K	-	۱/۶۹



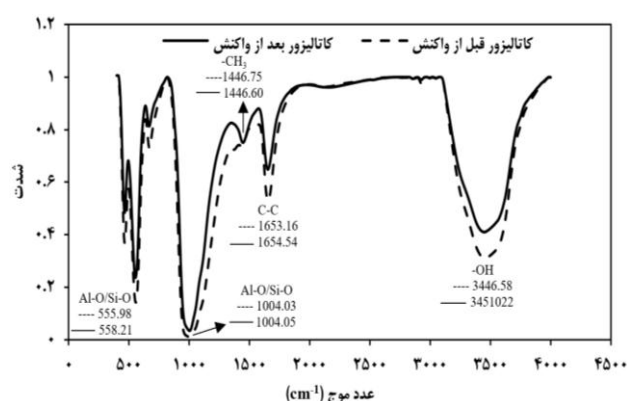
شکل ۱۱ - XRD مربوط به کاتالیست پیش و پس از واکنش

لایه‌ای از مواد کربنی که می‌تواند به علت فرایند پلیمریزاسیون ترکیب‌های آروماتیکی موجود در بخارات تولید شده در فرایند پیرولیز باشد، بر روی کاتالیست نشسته و تشکیل کک داده است.

#### آنالیز FT-IR کاتالیست

شکل ۱۲، طیف FT-IR نمونه‌های کاتالیست پیش از استفاده از فرایند پیرولیز و پس از استفاده از فرایند پیرولیز را نشان می‌دهد. طیف دو نمونه کاتالیست مورد استفاده ویژگی‌های همانندی را نشان داد، اما تفاوت شدت در مشخصه‌های باندهای گوناگون، نشان از متفاوت بودن میزان گروه‌های عامل شیمیایی در نمونه‌های کاتالیست را داشت.

پیک گسترده مشاهده شده در بازه عدد موج  $3400-3500\text{ cm}^{-1}$  به‌طور عمده به کشش OH- اختصاص دارد [۲۲]. شدت این پیک در کاتالیست پیش از واکنش بیشتر بود. این گروه عاملی مربوط به الکل‌هاست و شدت زیاد آن نشان‌دهنده میزان اکسیژن بالا در آن است. این تفاوت نشان داد که تعدادی از ترکیب‌های الکلی موجود در کاتالیست در اثر گرما شکسته شده و اکسیژن‌زدایی در سطح کاتالیست، طی فرایند پیرولیز اتفاق افتاده است. پیک موجود در بازه عدد موج  $1500-2000\text{ cm}^{-1}$  مربوط به خمیدگی گروه عاملی C-C است [۲۴]. این پیک برای پس از پیرولیز از کاتالیست کاهش پیدا کرد. پیک موجود در بازه عدد موج  $1400-1500\text{ cm}^{-1}$  پیوندهای متیل را نشان می‌دهد، که شدت بالاتری برای کاتالیست پیش از فرایند پیرولیز داشت. پیک مشاهده شده در عدد موج  $1004\text{ cm}^{-1}$  شاید مربوط به گروه عاملی Al-O/Si-O است، که برای هر دو نمونه کاتالیست پیش و پس از واکنش یکسان بود. پیک در بازه عدد موج  $450-700\text{ cm}^{-1}$  نیز به Al-O/Si-O اختصاص دارد [۲۳]. این پیک نیز در نمونه کاتالیست پیش از واکنش، شدت بالاتری داشت. نتیجه‌های مقایسه نشان از تغییرهای



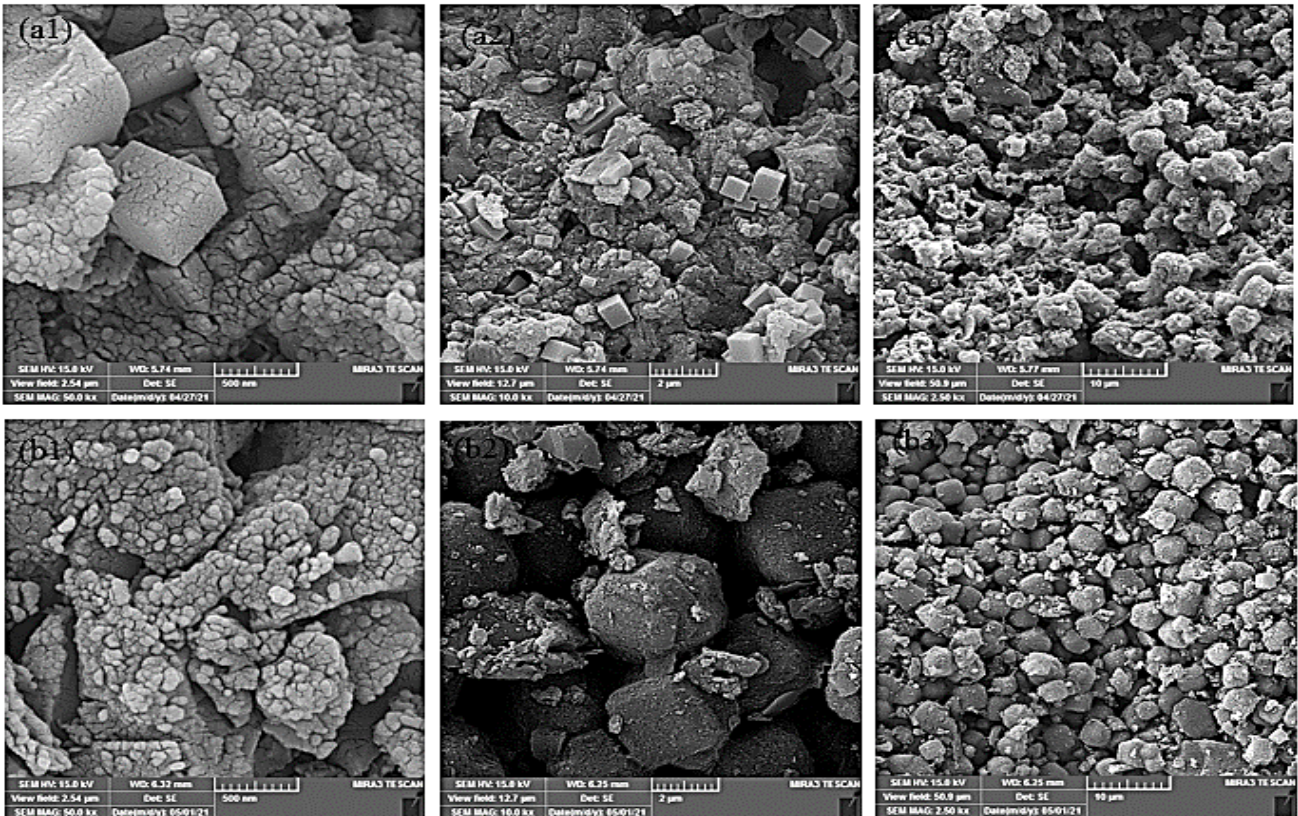
شکل ۱۲ - طیف FT-IR کاتالیست پیش از واکنش

جزئی در گروه‌های عاملی موجود بر سطح کاتالیست دارد که می‌تواند به دلیل نشست مقدار کمی کک و یا اکسیژن‌زدایی از سطح کاتالیست در حین گرما دادن باشد.

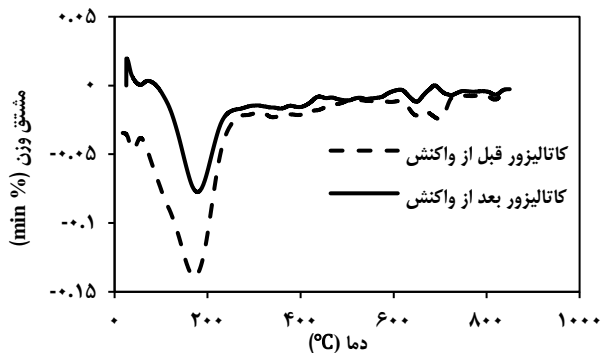
#### آنالیز SEM-EDS کاتالیست پیش و پس از مصرف

تصویرهای SEM برای کاتالیست زئولیت A4 در شکل ۱۳ نشان داده شده است. با توجه به تصویرهای به‌دست آمده می‌توان نتیجه گرفت که مقداری کک بر روی کاتالیست تشکیل شد، زیرا ساختار متخلخل آن پس از واکنش صاف‌تر شده است.

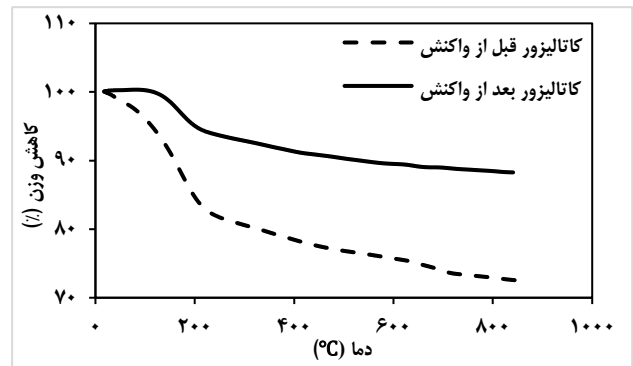
با توجه به نتیجه‌های به‌دست آمده از EDS (جدول ۷) مقدار اکسیژن کاتالیست پس از واکنش کم‌تر شد که این موضوع می‌تواند حاکی از اکسیژن‌زدایی جزئی از سطح کاتالیست و تبخیر رطوبت موجود در کاتالیست باشد. از سویی مقدار کربن کاتالیست پس از واکنش افزایش یافت، که مشاهده شد اندکی کک بر روی کاتالیست تشکیل شده است. مقدارهای هر یک از عناصر سدیم، منیزیم، آلومینیوم و سیلیسیم نیز به ترتیب هر کدام حدوداً ۳، ۰/۵، ۰/۸، ۷



شکل ۱۳ - آنالیز SEM برای (a) کاتالیست پس از واکنش، (b) پیش از واکنش



شکل ۱۵ - آنالیز DTG کاتالیست پیش و پس از واکنش



شکل ۱۴ - آنالیز TGA کاتالیست پیش و پس از واکنش

در کاتالیست و همچنین به دلیل آلوده شدن احتمالی کاتالیست به مواد آلی در حین حمل و نقل و یا انجام واکنش بوده باشد. مقدار کاهش وزن نهایی در دمای ۸۵۰ درجه سلسیوس، برای کاتالیست پیش از واکنش ۸۸/۲۷ و کاتالیست پس از واکنش ۷۲/۵۲ درصد می‌باشد، که نشان از وجود مقداری کک بر روی کاتالیست بود.

شکل ۱۵، نمودار DTG مربوط به کاتالیست پیش و پس از فرایند پیرولیز سلولز را نشان می‌دهد. نمودار هر دو نوع کاتالیست شامل دو پیک در بازه‌های دمایی ۲۰۰-۱۰۰، درجه سلسیوس

درصد پس از واکنش کاهش یافتند که آن هم می‌تواند حاکی از کراکینگ جزئی در فرایند پیرولیز باشد [۲۹].

#### آنالیز TGA-DTG کاتالیست پیش و پس از واکنش

در شکل ۱۴، نمودار TGA مربوط به کاتالیست زئولیت پیش و پس از واکنش نشان داده شده است. با توجه به این نمودارها کاهش وزن برای هر دو نمونه در ۱۰۰°C شروع شده و پس از ۲۰۰°C مقدار کاهش، کم شد که این می‌تواند به دلیل تبخیر رطوبت موجود

زیاد بود. نتیجه‌های آنالیز TGA نشان داد که تا به دست آمده از پیرولیز کاتالیستی و گرمایی به تقریب دارای سنگینی یکسانی بوده و میزان رطوبت درون تار نیز به تقریب برابر بود. طیف FT-IR سلولز و نمونه‌های چار تولید شده در پیرولیز گرمایی و کاتالیستی نشان داد که دو نمونه چار ویژگی‌های همانندی داشتند، اما تفاوت شدت در مشخصه‌های باندهای گوناگون، نشان از متفاوت بودن تعداد گروه‌های عامل شیمیایی در نمونه‌های چار را داشت. بر اساس نتیجه‌های آنالیز عنصری نمونه‌های چار، کاتالیست باعث پلیمریزاسیون بیش‌تر ترکیب‌های اکسیژن‌دار شده بود. مقایسه نمودارهای XRD چار و مواد اولیه، نشان‌دهنده این بود که ساختار هر دو نمونه چار تولیدی همانند با ساختار سلولز بود، با این تفاوت که شدت ورقه‌های منظم آروماتیک در چار کم و در سلولز زیاد بود و کاتالیست تأثیر زیادی بر روی ساختار چار نداشت. نتیجه‌های آنالیز TGA، وجود مواد سبک‌تر در نمونه‌های چار را نشان داد. بر اساس نتیجه‌های به دست آمده از تصویرهای SEM-EDS، پلیمریزاسیون ترکیب‌های اکسیژن‌دار در حضور کاتالیست بیش‌تر بود. بر اساس نتیجه‌های آنالیز کاتالیست مقداری کک بر روی کاتالیست تشکیل شد.

می‌باشد که نشان دهنده آزاد شدن گروهی از مواد سنگین بود. شدت پیک در این بازه، در کاتالیست استفاده شده، کم‌تر بود که نشان از وجود ترکیب‌های آلی سبک کم‌تر است. همچنین پیک موجود در بازه دمایی ۶۰۰-۷۰۰ درجه سلسیوس، نشان‌دهنده تخریب گروهی از آروماتیک‌های سنگین می‌باشد. شدت این پیک در کاتالیست پیش از واکنش بیش‌تر بود. نمودار هر دو نوع کاتالیست شامل دو پیک در بازه‌های دمایی ۲۰۰-۱۰۰، درجه سلسیوس می‌باشد که نشان دهنده آزاد شدن گروهی از مواد سنگین بود. شدت پیک در این بازه، در کاتالیست استفاده شده کم‌تر بود، که نشان از وجود ترکیب‌های آلی سبک کم‌تر است. همچنین پیک موجود در بازه دمایی ۶۰۰-۷۰۰ درجه سلسیوس، نشان‌دهنده تخریب گروهی از آروماتیک‌های سنگین می‌باشد. شدت این پیک در کاتالیست پیش از واکنش بیش‌تر بود.

### نتیجه‌گیری

بر اساس نتیجه‌های به دست آمده از آنالیز GC-MS، تار تولیدی شامل دو گروه ترکیب‌های آروماتیکی و آلیفاتیکی بود که در صورت عدم استفاده از کاتالیست زئولیت A4 میزان آلکان‌ها کاهش یافت، که نشان‌دهنده تمایل کاتالیست زئولیت A4 برای تولید ترکیب‌های خطی مانند آلکان‌ها بود. بر اساس نتیجه‌های طیف FT-IR نمونه‌های تار، شدت پیک‌ها برای پیرولیز کاتالیستی بیش‌تر بود که نشان‌دهنده آروماتیک‌های سبک و همچنین گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۸/۲۰؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۱/۱۵

### مراجع

- [1] Brindhadevi K., et al. [Effect of Reaction Temperature on the Conversion of Algal Biomass to Bio-Oil and Biochar through Pyrolysis and Hydrothermal Liquefaction](#), *Fuel*, **285**: 119106 (2021).
- [2] Banks S.W., Nowakowski D.J., Bridgwater A.V., [Fast Pyrolysis Processing of Surfactant Washed Miscanthus](#), *Fuel Processing Technology*, **128**: 94-103 (2014).
- [3] Siwal S.S., et al. [Recovery Processes of Sustainable Energy using Different Biomass and Wastes](#), *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **150**: 111483 (2021).
- [4] Ward J., Rasul M.G., Bhuiya M.M.K., [Energy Recovery from Biomass by Fast Pyrolysis](#), *Procedia Engineering*, **90**: 669-674 (2014).
- [5] Yang H., et al. [A New Insight of Lignin Pyrolysis Mechanism based on Functional Group Evolutions of Solid Char](#), *Fuel*, **288**: 119719 (2021).
- [6] Lin Y.-C., et al. [Kinetics and Mechanism of Cellulose Pyrolysis](#), *The Journal of Physical Chemistry C*, **113(46)**: 20097-20107 (2009).

- [7] Carrier M., et al. [Production of Char from Vacuum Pyrolysis of South-African Sugar Cane Bagasse and its Characterization as Activated Carbon and Biochar](#), *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **96**: 24-32 (2012).
- [8] Baxter N.C., [Lignin Ethanolysis Depolymerization and Product Upgrading with Mesoporous and Palladium Supported Zeolite Catalysts](#), (2020).
- [9] Ko J.K., Lee S.-M., [Advances in Cellulosic Conversion to Fuels: Engineering Yeasts for Cellulosic Bioethanol and Biodiesel Production](#), *Current opinion in biotechnology*, **50**: 72-80 (2018).
- [10] Nestic A.R., Seslija S.I., [The Influence of Nanofillers on Physical–Chemical Properties of Polysaccharide-based Film Intended for Food Packaging](#), *Food packaging*, **2017**: 637-697 (2017).
- [11] Hu B., et al. [Insight into the Formation Mechanism of Levoglucosenone in Phosphoric Acid-Catalyzed Fast Pyrolysis of Cellulose](#), *Journal of Energy Chemistry*, **43**: 78-89 (2020).
- [12] Santos R.B., et al. [Wood based Lignin Reactions Important to the Biorefinery and Pulp and Paper Industries](#), *BioResources*, **8(1)**: 1456-1477 (2013).
- [13] Sharma B., et al. [Inherent Roadmap of Conversion of Plastic Waste into Energy and its Life Cycle Assessment: a Frontrunner Compendium](#), *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **146**: 111070 (2021).
- [14] Demirbas A., Arin G., [An Overview of Biomass Pyrolysis](#), *Energy sources*, **24(5)**: 471-482 (2002).
- [15] Elordi G., et al. [Catalytic Pyrolysis of HDPE in Continuous Mode over Zeolite Catalysts in a Conical Spouted Bed Reactor](#), *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **85(1-2)**: 345-351 (2009).
- [16] Bridgwater A.V., Peacocke G.V.C., [Fast Pyrolysis Processes for Biomass](#), *Renewable and sustainable energy reviews*, **4(1)**: 1-73 (2000).
- [17] Hassan N.S., et al. [Biofuels and Renewable Chemicals Production by Catalytic Pyrolysis of Cellulose: a Review](#), *Environmental Chemistry Letters*, **18(5)**: 1625-1648 (2020)
- [18] Sharifzadeh M., et al. [The Multi-Scale Challenges of Biomass Fast Pyrolysis and Bio-Oil Upgrading: Review of the State of Art and Future Research Directions](#), *Progress in Energy and Combustion Science*, **71**: 1-80 (2019).
- [19] Lee H.-R., et al. [A New Method to Produce Cellulose Nanofibrils from Microalgae and the Measurement of their Mechanical Strength](#), *Carbohydrate polymers*, **180**: 276-285 (2018).
- [20] Zhang H., et al. [Extraction and Comparison of Cellulose Nanocrystals from Lemon \(Citrus Limon\) Seeds using Sulfuric Acid Hydrolysis and Oxidation Methods](#), *Carbohydrate polymers*, **238**: 116180 (2020).
- [21] Nikkhah Dafchahi M., et al. [Exploring the Influence of Initial Liquor pH in the Pre-Hydrolysis Stage on Alpha-Cellulose Production from Poplar](#), *Cellulose*, **25(8)**: 4783-4790 (2018).

- [22] Laresgoiti M.F., et al. [Characterization of the Liquid Products Obtained in Tyre Pyrolysis](#), *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **71(2)**: 917-934 (2004).
- [23] Kar Y., [Catalytic Pyrolysis of Car Tire Waste using Expanded Perlite](#), *Waste Management*, **31(8)**: 1772-1782 (2011).
- [24] Yao W., Weng Y., Catchmark J.M., [Improved Cellulose X-Ray Diffraction Analysis using Fourier Series Modeling](#), *Cellulose*, **27**: 5563-5579 (2020).
- [25] Gong J., et al. [Research on Cellulose Nanocrystals Produced from Cellulose Sources with Various Polymorphs](#), *RSC advances*, **7(53)**: 33486-33493 (2017).
- [26] Li C., et al. [Co-Pyrolysis of Cellulose/Lignin and Sawdust: Influence of Secondary Condensation of the Volatiles on Characteristics of Biochar](#), *Energy*, **226**: 120442 (2021).
- [27] Muhammad I., George M., [Intensification of Co-Pyrolysis of Plastic with Biomass via Pretreatment](#), *Process Safety and Environmental Protection*, **146**: 586-598 (2021).
- [28] Quilez-Molina A.I., et al. [Responsive Bio-Composites from Magnesium Carbonate Filled Polycaprolactone and Curcumin-Functionalized Cellulose Fibers](#), *Advanced Sustainable Systems*, **5(10)**: 2100128 (2021).
- [29] Li J., et al. [Fe/HZSM-5 Catalytic Pyrolysis Cellulose as Hydrogen Donor for the Upgrading of Heavy Crude Oil by One-Pot Process](#), *Fuel*, **298**: 120880 (2021).
- [30] Gunawan R., et al. [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).
- [31] Ryu H.W., et al. [Catalytic Pyrolysis of Lignin for the Production of Aromatic Hydrocarbons: Effect of Magnesium Oxide Catalyst](#), *Energy*, **179**: 669-675 (2019).
- [32] Li S., et al. [Real-Time Evolved Gas Analysis by FT-IR Method: an Experimental Study of Cellulose Pyrolysis](#), *Fuel*, **80(12)**: 1809-1817 (2001).