

بررسی فرایند پیرولیز مخلوط پلی اتیلن ترفتالات و چوب صنوبر در حضور کاتالیست زئولیت برای تبدیل آن به سوخت مایع

یوسف کرامتیان، مرتضی قلی‌زاده*

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

چکیده: در این پژوهش، تأثیر کاتالیست زئولیت بر فرایند مخلوط پیرولیز پلی اتیلن ترفتالات و چوب صنوبر بررسی شد. بدین منظور، در یک راکتور با اندازه آزمایشگاهی، ۱۵ گرم از نمونه بارگذاری شد و پیرولیز نمونه‌ها در دمای 500°C و در فشار اتمسفریک انجام پذیرفت. نتیجه‌ها نشان داد که کاتالیست زئولیت می‌تواند مشخصه‌های فراورده‌های تولیدی را تغییر دهد. در مورد فراورده‌های گازی، کاتالیست باعث کاهش میزان کربن مونوکسید و کربن دی‌اکسید شد نتیجه‌های آنالیز فراورده مایع نشان داد که آروماتیک‌های سبک مانند بنزن و زایلین و ترکیب‌های خطی سبک مانند آلکان‌ها شامل اکتان، هگزادکان و هپتان و... در مایع موجود بود. با افزودن کاتالیست زئولیت به محیط واکنش، مقدارهای ترکیب‌های ذکر شده به‌طور چشمگیری تغییر کرد. به عنوان مثال مقدار آلکان‌ها کاهش پیدا کرد. نتیجه‌های آنالیزها نشان‌دهنده این بود که تقریباً کاتالیست تأثیری بر روی تشکیل موم نداشت. آنالیز چوب صنوبر، پلی اتیلن ترفتالات و نمونه‌های چار تولید شده در پیرولیز گرمایی و کاتالیستی نشان داد که دو نمونه چار ویژگی‌های مشابهی 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: آلودگی، پیرولیز، زئولیت، پلی اتیلن ترفتالات، صنوبر

KEYWORDS: Contamination, Pyrolysis, Zeolite, Polyethylene Terephthalate, Poplar Wood

مقدمه

که به شیوه بیولوژیکی تولید شده‌اند، به کار می‌رود. از آن جا که زیست توده نوعی منبع انرژی پراکنده و حجیم می‌باشد، با افزایش فعالیت صنعتی در کشورها منابع انرژی متمرکز که آسان‌تر به دست می‌آیند، جایگزین آن شده است. به طوری که اکنون سهم زیست توده در کشورهای صنعتی که ۵۴٪ جمعیت جهان را تشکیل می‌دهند،

همزمان با رشد جمعیت جهان، تقاضا برای انرژی به شکل تصاعدی افزایش پیدا کرده است. با کاهش منابع سوخت‌های فسیلی و افزایش اهمیت و توجه افراد بشر نسبت به تخریب محیط‌زیست، رویکرد استفاده از منابع انرژی تجدیدپذیر رو به فزونی گذاشته است. زیست توده^۱ در حقیقت عنوانی است که برای توصیف کلیه موادی

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

* عهده‌دار مکاتبات

(۱) Biomass

جدول ۱ - آنالیز تقریبی از انواع پلاستیک‌ها

انواع پلاستیک	مقدار رطوبت (درصد جرمی)	کربن ثابت (درصد جرمی)	جز فرار (درصد جرمی)	مقدار خاکستر (درصد جرمی)
پلی اتیلن ترفتالات (PET)	۰/۴۶	۷/۷۷	۹۱/۷۵	۰/۰۲
پلی اتیلن با دانسیته بالا (HDPE)	۰/۶۱	۱۳/۱۷	۸۶/۸۳	۰/۰۰
پلی وینیل کلرید (PVC)	۰/۸۰	۶/۳۰	۹۳/۷۰	۰/۰۰
پلی اتیلن با دانسیته پایین (LDPE)	۰/۷۴	۵/۱۹	۹۴/۸۲	۰/۰۰
پلی پروپیلن (PP)	۰/۱۵	۱/۲۲	۹۵/۰۸	۳/۵۵
پلی استایرن (PS)	۰/۱۸	۰/۱۶	۹۷/۸۵	۱/۹۹
پلی اتیلن (PE)	۰/۳۰	۰/۲۰	۹۹/۵۰	۰/۰۰
پلی آمید (PA)	۰/۰۰	۰/۶۹	۹۹/۷۸	۰/۰۰
پلی بوتیلن ترفتالات (PBT)	۰/۱۶	۲/۸۸	۹۷/۱۲	۰/۰۰

سلولز^۳، همی سلولز^۴ و لیگنین^۵ تشکیل شده است. به طور ساده سلولز اسکلتی را تشکیل می‌دهد که مواد دیگری آن را در بر گرفته است. این مواد همی سلولزها و لیگنین هستند که به ترتیب به عنوان ماتریس و پوسته غلاف مانند، عمل می‌کنند. در کل چوب به دو گونه نرم و سخت دسته‌بندی می‌شوند [۳،۴].

فرایند پیرولیز عبارت است از تبدیل مواد با جرم مولکولی بالا و یا پلیمرها به مونومرهای اولیه و یا مواد با جرم مولکولی پایین و با حالت فیزیکی مایع و یا گاز که این فرایند در غیاب اکسیژن انجام می‌شود. این فرایند به سمت حذف و جانشینی اکسیژن بعلاوه افزایش فراورده‌های هیدروکربنی پیش می‌رود [۵].

با توجه به زیر واحدها، پلاستیک‌های زباله را می‌توان به پلی اتیلن^۶ (PE)، پلی پروپیلن^۷ (PP)، پلی استایرن^۸ (PS)، پلی وینیل کلرید^۹ (PVC) و پلی اتیلن ترفتالات (PET) تقسیم کرد. شبیه به ضایعات زیست توده شهری، تولید زباله‌های پلاستیکی در نتیجه‌ی افزایش شهرنشینی افزایش می‌یابد و پیش‌بینی می‌شود تا سال ۲۰۲۵ میلادی به ۰/۲۵ میلیارد تن برسد [۵]. ترکیب پلاستیک‌ها بستگی به انواع آن‌ها دارد. جدول ۱ نتیجه‌های آنالیزهای تقریبی گرفته شده از انواع پلاستیک‌ها را نشان می‌دهد. از جدول ۱ می‌توان دریافت که همه انواع پلاستیک‌ها مشخصه‌های بالایی از مواد فرار دارند. این بدان معناست که انواع پلاستیک‌ها پتانسیل تولید مایع با بازده بالا طی فرایند پیرولیز را دارا هستند. در بین انواع پلاستیک‌ها، مقدار ماده فرار بیش از ۹۹/۵ درصد وزنی برای پلی اتیلن با دانسیته

بالا بوده و به استفاده از زیست توده به ویژه به صورت چوب و ضایعات چوبی برای تولید انرژی و زیست روغن^۱ تمایل دارند [۱]. پلی اتیلن ترفتالات^۲ پلیمری است که در اغلب کشورها برای تولید الیاف پلی استر (۷۰ درصد)، رزین بطری (۲۲ درصد)، فیلم (۶ درصد) و رزین‌های پلی استر مهندسی (۲ درصد) به کار رفته، ولی در ایران این پلیمر بیش‌تر برای ساخت انواع بطری‌های آشامیدنی استفاده می‌شود. با توجه به مقاومت بالای این بطری‌ها در برابر شکستگی، دما و نفوذ گازها، دارا بودن وزن کم و ارزان بودن قیمت نسبت به سایر مواد بسته‌بندی همچون شیشه و فلز، تولید بطری‌های پلاستیکی از این رزین کاربرد گسترده‌ای پیدا کرده است که در نتیجه موجب ورود بطری‌های PET مصرفی به جریان زباله‌های شهری می‌شود. بالا بودن حجم این زباله‌های تولید شده نسبت به وزن که فضای زیادی را در هنگام حمل و نقل و دفن به خود اختصاص می‌دهند و همچنین، تجزیه بسیار طولانی آنها در طبیعت (حدود ۳۰۰ سال)، باعث شده تا مسئله بازیافت این بطری‌ها، به‌خصوص در سال‌های اخیر توجه همگان را به خود جلب نماید [۲]. چوب از سلول‌های طولی تشکیل شده است که اغلب آن‌ها در جهت طول ساقه کشیده شده‌اند. این سلول‌ها از طریق منافذی که به آن‌ها حفره گفته می‌شود، به هم مرتبط می‌شوند. سلول‌ها که برحسب عمل و نقش‌شان اشکال متنوعی دارند، استحکام مکانیکی درخت را تأمین کرده و نیاز به انتقال مایع‌ها و ذخیره‌سازی مواد غذایی را برای درخت میسر می‌سازند. سلول‌های چوب عمدتاً از

(۱) Bio Oil

(۳) Cellulose

(۵) Lignin

(۷) Polypropylene

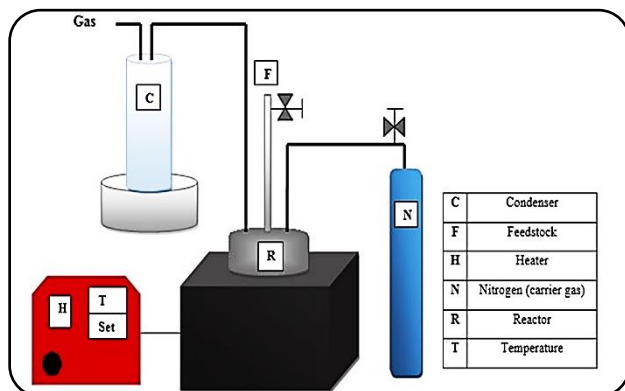
(۹) Polyvinyl chloride

(۲) Polyethylene Terephthalate (PET)

(۴) Hemicellulose

(۶) Polyethylene

(۸) Polystyrene



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

سامانه استفاده شده در فرایند پیرولیز

برای انجام آزمایش سامانه‌ای به شکل تقریبی ۱ طراحی و ساخته شده. اندازه راکتور نیمه پیوسته و بستر ثابت استفاده شده عبارت است از: ارتفاع ۱۹ سانتی‌متر و قطر ۱۲ سانتی‌متر و از جنس فولاد ضد زنگ می‌باشد. راکتور شامل ۲ عدد شیر سوزنی استیل ۳۱۶ و یک عدد شیر تویی ۳۱۶ می‌باشد. برای ورودی گاز لوله ۱/۴ اینچی و برای ورودی آن دو لوله ۱/۴ و ۱/۲ اینچی تعبیه شده است. پیرولیز کاتالیستی و گرمایی در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس و تحت فشار اتمسفریک انجام شد. پس از رسیدن دمای راکتور توسط هیتر به دمای مورد نظر، ۷/۵ گرم از نمونه پلی‌اتیلن ترفتالات و ۷/۵ گرم از نمونه چوب صنوبر به داخل راکتور منتقل شد. مدت زمان واکنش ۲۰ دقیقه در نظر گرفته شد و در حین این عمل محیط راکتور توسط گاز نیتروژن عاری از اکسیژن شد. بخارهای به‌دست آمده از فرایند پیرولیز با عبور از یک کندانسور که در آن از مخلوط کلروفرم-متانول به عنوان حلال استفاده شد، خنک شده و به دو قسمت، فراورده گاز و مایع (تار) تقسیم شد. ماده‌ی باقی‌مانده در داخل راکتور چار نامیده می‌شود که جامد می‌باشد. بقیه پارامترها نظیر سرعت گرم کردن و شدت جریان گاز بی‌اثر ثابت در نظر گرفته شده است. مایع به‌دست آمده دارای حلال به مدت ۵ ساعت در داخل آن با دمای ۴۵ درجه سلسیوس قرار داده شد، حلال و قسمت سبک تبخیر شده و مایع باقی‌مانده تار نامیده می‌شود. برای کنترل دما از یک ترموکوپل از نوع K استفاده شد. فشار راکتور همواره توسط فشار سنج به طور مداوم کنترل شد. همچنین برای تنظیم میزان گاز نیتروژن ورودی از یک فلومتر که پس از سیلندر نصب شده بود، استفاده شد. در پایان نمونه‌های گاز،

بالا^۱ (HDPE)، پلی‌اتیلن با دانسیته پایین^۲ (LDPE)، پلی‌استایرن (PS) و پلی‌آمید مشاهده شده است [۵].

به منظور افزایش میزان شکست مولکولی در طی فرایند پیرولیز تولید فراورده‌های مایع و گازی بیش‌تر از کاتالیست استفاده می‌شود که در حال حاضر به صورت گسترده‌ای رو به افزایش است [۶]. بیش‌تر فناوری‌های تجاری موجود در دنیا از کاتالیست‌ها در فناوری پیرولیز بهره می‌گیرند تا بهره تولید فراورده‌ها را بالا ببرند و کیفیت فراورده‌های نهایی را بهبود ببخشند [۷]. یافته‌ها نشان می‌دهد که توزیع فراورده‌ها می‌تواند تحت تاثیر پارامترهای متفاوت فرایندی مانند ترکیب درصد مواد ورودی، مقدار و اندازه‌ی کاتالیست، حالت تماس کاتالیست و پلیمر، نوع راکتور و شرایط فرایند مانند دما، فشار و زمان ماند باشد. کاتالیست با شکستن هیدروکربن‌های سنگین به هیدروکربن‌های سبک به افزایش سرعت واکنش‌های پیرولیز کمک می‌کند. اگر در حین پیرولیز از کاتالیست استفاده شود، به این روش پیرولیز کاتالیستی گفته می‌شود [۸]. میاندا^۳ و همکاران در سال ۲۰۱۷ میلادی اثر کاتالیست‌های گوناگونی را بر بازده روغن به‌دست آمده از فرایند پیرولیز و ترکیب‌های آن در یک پایلوت با راکتوری به حجم ۲۰ لیتر بررسی کردند، بیشینه بازده روغن به‌دست آمده در فرایند پیرولیز بدون کاتالیستی ۴۰٪، در پیرولیز کاتالیستی با کاتالیست آلومینای فعال شده ۳۲٪، با هیدروکسیدکلسیم فعال شده ۲۶٪، زئولیت طبیعی ۲۲٪ و با زئولیت سنتز شده ۲۰٪ درصد وزنی بود [۹].

در این پژوهش، پیرولیز مخلوط پلی‌اتیلن ترفتالات و چوب صنوبر در یک راکتور نیمه‌پیوسته در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس انجام شد.

بخش تجربی

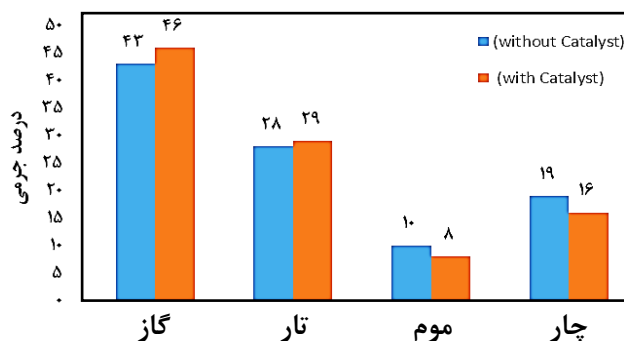
مواد اولیه

ابتدا چوب صنوبر از روش نجاری و پلی‌اتیلن ترفتالات از روش شرکت پتروشیمی شهید تندگویان به عنوان ماده اولیه تهیه شد و به شکل ریز شده در اندازه‌های کوچک به شکل گرانول‌های استوانه‌ای دارای اندازه‌های ۲/۵ میلی‌متر قطر و ۳ میلی‌متر ارتفاع آماده شد. از زئولیت که از روش شرکت پشتیبان سلامت تبریز تهیه شد، به عنوان کاتالیست استفاده شد. از گاز نیتروژن به عنوان گاز خنثی و از استون و مخلوط کلروفرم و متانول به عنوان حلال برای شستشو، در کندانسور استفاده شد.

(۱) High density polyethylene

(۳) Miandad

(۲) Low density polyethylene



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

برای رسیدن به دمای 500°C ، با نرخ گرمایی $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ و در حضور جریان نیتروژن، تحت گرما قرار گرفت [۱۷، ۱۸].

نتیجه‌ها و بحث

بازده فراورده‌ها

میزان تولید فراورده‌ها گوناگون به دست آمده در فرایند پیرولیز گرمایی و کاتالیستی، در شکل ۲ آورده شده است. برای اندازه‌گیری میزان تولید، جریان فراورده خارج شده از راکتور پیرولیز وارد قسمت خنک‌سازی که دارای حلال متانول-کلروفرم (به نسبت ۱ به ۳) شده و پس از کندانس، فراورده مایع و موم جمع‌آوری شد. سپس با گذاشتن فراورده مایع که دارای حلال نیز است، به مدت ۴ الی ۵ ساعت در دمای 45°C درجه سلسیوس در آن، حلال و قسمت سبک مایع تبخیر شد. مایع باقی‌مانده قسمت سنگین می‌باشد که تار نامیده می‌شود. از خروجی راکتور در حین آزمایش، نمونه‌ی گاز جمع‌آوری و توسط دستگاه کروماتوگرافی گازی آنالیز شد.

میزان بازده فراورده‌های تولیدی نشان داد که کاتالیست زئولیت نوع آ چهار میزان موم را به‌طور چشمگیری از $10/2$ به $7/6$ درصد کاهش داده است. همچنین میزان چار را نیز تا حدود کمی (از $18/2$ به $17/4$ درصد) کاهش داده است. از طرفی دیگر میزان گاز از $43/4$ به $46/11$ درصد و میزان تار از $28/2$ به $28/89$ درصد افزایش یافت. این نشان از تمایل کاتالیست استفاده شده به کراکینگ مواد اولیه و تبدیل آن‌ها به فراورده‌های سبک را دارد.

آنالیز عنصری

آنالیز عنصری کاتالیست و چار تولید شده، در جدول ۲ آورده

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

مشخصه‌های فراورده

آنالیز FT-IR^(۱)

از دستگاه Nicolet iS50 برای شناسایی طیف FT-IR هر نمونه استفاده شده است. در ابتدا، نمونه‌ها در دمای 35°C و در یک اجاق خلأ به مدت ۴ ساعت گرمادهی می‌شود. گستره اسکن طیف در بازه $450-250\text{ cm}^{-1}$ بود [۱۰].

آنالیز XRD^(۲)

از دستگاه Ultima IV X-ray برای بررسی و مطالعه ساختار بلوری نمونه‌های چار استفاده شد. این دستگاه به یک گرافیت $\text{K}\alpha$ -radiation source، (monochromatised Cu target مجهز بود) و نرخ اسکن $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ و در بازه دمایی $10-90^{\circ}\text{C}$ انجام می‌شد [۱۱-۱۳].

آنالیز GC-MS^(۳)

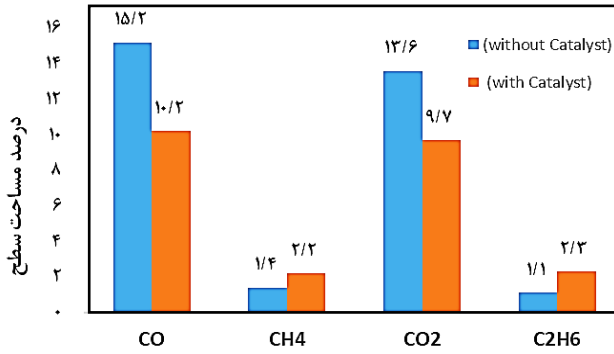
آنالیز فراورده‌های تولیدی با استفاده از دستگاه Shimadzu GC-MS، با یک ستون موئینگی (DB-Wax) و با مشخصه‌های (طول: ۳۰ متر، قطر داخلی: $0/25$ میلی‌متر، ضخامت فیلم: $0/25$ میلی‌متر) انجام گرفت. $0/5$ میکرومتر از نمونه با نسبت انشعاب ۵۰ به ۱، به درگاه تزریق شد. در ابتدا دمای ستون برای ۳ دقیقه در دمای 35°C حفظ شد و سپس دما با نرخ $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ از 35°C تا 250°C افزایش پیدا کرد. ستون برای ۵ دقیقه در دمای 250°C نگه داشته شد. هلیوم با شدت جریان $4\text{ ml}/\text{min}$ 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 [۱۴-۱۶].

آنالیز TG^(۴)

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 ابتدا نمونه‌ها از دمای اتاق تا 105°C گرمادهی شدند و این دما برای حذف رطوبت فیزیکی نمونه به مدت ۲۰ دقیقه حفظ شد. سپس نمونه‌ها

(۱) Fourier-transform infrared spectroscopy
(۳) Gas chromatography-mass spectrometry

(۲) X-ray diffraction
(۴) Thermogravimetric



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

که نشان از تولید بیش‌تر گازهای هیدروکربنی در حضور کاتالیست می‌باشد که به علت شکست مولکولی بیش‌تر پلی اتیلن ترفتالات و چوب صنوبر توسط کاتالیست است.

مابع به‌دست آمده از پیرولیز پلی اتیلن ترفتالات

نتیجه‌های به‌دست آمده از آنالیز GC-MS فرآورده مایع

در جدول ۲ با استفاده از آنالیز GC-MS، میزان مقایسه‌ای ترکیب‌های سبک موجود در تار به‌دست آمده از فرایند پیرولیز گرمایی و کاتالیستی آورده شده است. تار تولیدی شامل دو تا گروه ترکیب‌های آروماتیکی و آلیفاتیکی بود. نتیجه‌های آنالیز نشان داد که آروماتیک‌های سبک مانند بنزن و زایلن و ترکیب‌های خطی سبک مانند آلکان‌ها شامل اکتان، هگزاکان و هپتان و... در تار موجود بود. ترکیب‌های آروماتیک از تخریب گرمایی لیگنین در ساختار چوب صنوبر و آروماتیک موجود در پلی اتیلن ترفتالات شدند. همچنین اسیدها و الکل‌ها عمدتاً از ترکیب‌های کراکینگ سلولز و همی‌سلولز در ساختار چوب و همچنین کراکینگ زنجیره‌های گروه عامل‌دار در پلی اتیلن ترفتالات تولید شدند [۱۹]. مقایسه نتیجه‌ها نشان داد که آروماتیک‌ها شدت بیش‌تری نسبت به دیگر گروه مواد داشتند. این به دلیل میزان بالای لیگنین در ساختار چوب و همچنین میزان بالای آروماتیک در ساختار پلی اتیلن ترفتالات بود. به عنوان مثال مقدار بی فنیل ۱/۴۳۹ درصد بود که بیش‌ترین مقدار آروماتیک را داشت. گروه دوم موادی آلیفاتیکی بود که شامل آلکان‌ها، آلکن‌ها، اسیدها و ... بود. آلکان‌ها دارای بیش‌ترین مقدار در بودند. به عنوان مثال مقدار اکتان در تار بیش‌تر از ۱۰ درصد بود. اسیدهایی مانند بنزوئیک اسید و الکل‌هایی مانند متیل الکل نیز مقدار چشمگیری در تار داشتند. با افزودن کاتالیست زئولیت به محیط واکنش، مقدارهای ترکیب‌های ذکر شده به‌طور

جدول ۲ - آنالیز عنصری کاتالیست و چار به‌دست آمده از فرایند پیرولیز

نوع پیرولیز	درصد وزنی		
	هیدروژن	کربن	نیتروژن
گرمایی	۴/۹	۸۸/۱	---
کاتالیستی	۴/۴	۷۸/۳	---
کاتالیست پس از آزمایش	۲/۴	۱۳/۷	---

شده است. با توجه به این جدول در چار تولیدی از پیرولیز کاتالیستی کربن و هیدروژن نسبت به پیرولیز گرمایی کاهش یافته است. این می‌تواند به دلیل تبدیل به CO₂ و CO باشد. نسبت کربن به هیدروژن ثابت مانده است. مقدارهای درصد وزنی عناصر برای کاتالیست زئولیت بیانگر این است که پس از انجام فرایند درصد وزنی کربن کاهش یافت که می‌تواند به دلیل غیرفعال شدن سایت‌های فعال کاتالیست به دلیل تشکیل کک باشد. همچنین مقدار بالای کربن بر روی کاتالیست (۱۳/۷ درصد وزنی کربن) نشان از تشکیل کک با مقدار بالا بر روی کاتالیست داشت. نکته قابل توجه عدم وجود نیتروژن در چار و کک است که شاید به تار منتقل شده و یا در فرآورده‌های گازی شکل از خوراک آزاد شده‌اند.

ترکیب‌های گوناگون در فاز گاز در پیرولیز گرمایی و کاتالیستی

آنالیز فرآورده گازی تولید شده در همراه سازی پیرولیز گرمایی و کاتالیستی چوب صنوبر و پلی اتیلن ترفتالات با استفاده از کروماتوگرافی گازی انجام شد. نتیجه‌ها در شکل ۳ نشان داده شده است. نتیجه‌های به‌دست آمده از آنالیز گاز تولیدی در پیرولیز نشان داد که گاز به‌دست آمده شامل CO و CO₂ می‌باشد که از ترکیب‌های اکسیژن‌دار موجود در پلی اتیلن ترفتالات و چوب صنوبر تولید شده‌اند. این گازها در پیرولیز گرمایی به مقدار بیش‌تری نسبت به پیرولیز کاتالیستی تولید شده‌اند که نشان می‌دهد کاتالیست زئولیت نوع آ چهار باعث کم‌تر شدن این دو گاز می‌شود. مقدار گاز CO₂ از ۱۵/۲ به ۱۰/۲ درصد و مقدار CO از ۱۳/۶ به ۹/۷ درصد کاهش یافت. معمولاً این گازها از کربونیل زدائی و کربوکسیل زدائی مواد اولیه به‌دست می‌آیند [۱۹]. همان‌گونه که دیده می‌شود. هیدروکربن CH₄ در حالت پیرولیز کاتالیستی به مقدار بیش‌تری نسبت به پیرولیز گرمایی تولید شده است (از ۱/۴ به ۲/۲ درصد افزایش یافته است)، همچنین نتیجه‌ها نشان می‌دهد که کاتالیست زئولیت نوع آ چهار باعث تولید بیش‌تر C₂H₆ شده است. در حالی که در آزمایش بدون کاتالیست، میزان C₂H₆ کم‌تر می‌باشد (۱/۱ درصد عدم حضور کاتالیست و ۲/۳ درصد در حضور کاتالیست)

شدت تولیدی آروماتیک‌ها و ترکیب‌های خطی نشان می‌دهد که ترکیب‌های آلیفاتیک دارای فراوانی زیادی در داخل تار تولیدی از همراه سازی پیرولیز کاتالیستی هستند. در حالی که در صورت عدم استفاده از کاتالیست زئولیت نوع آ چهار میزان آلیفاتیک‌ها (آلکان‌ها) کاهش یافته است که نشان از تمایل کاتالیست زئولیت برای تولید ترکیب‌های خطی مانند آلکان‌ها می‌باشد. مقدار اسیدها و الکل‌ها نیز به‌طور چشمگیری افزایش یافت که نشان از کراکینگ بیش‌تر خوراک دارد که تاثیر آن نیز در کاهش مقدار چار و موم مشاهده شد. به عنوان مثال بنزن کربوکسیلیک اسید و متیل الکل در حضور کاتالیست تولید شدند.

طیف FT-IR نمونه‌های تار تولید شده

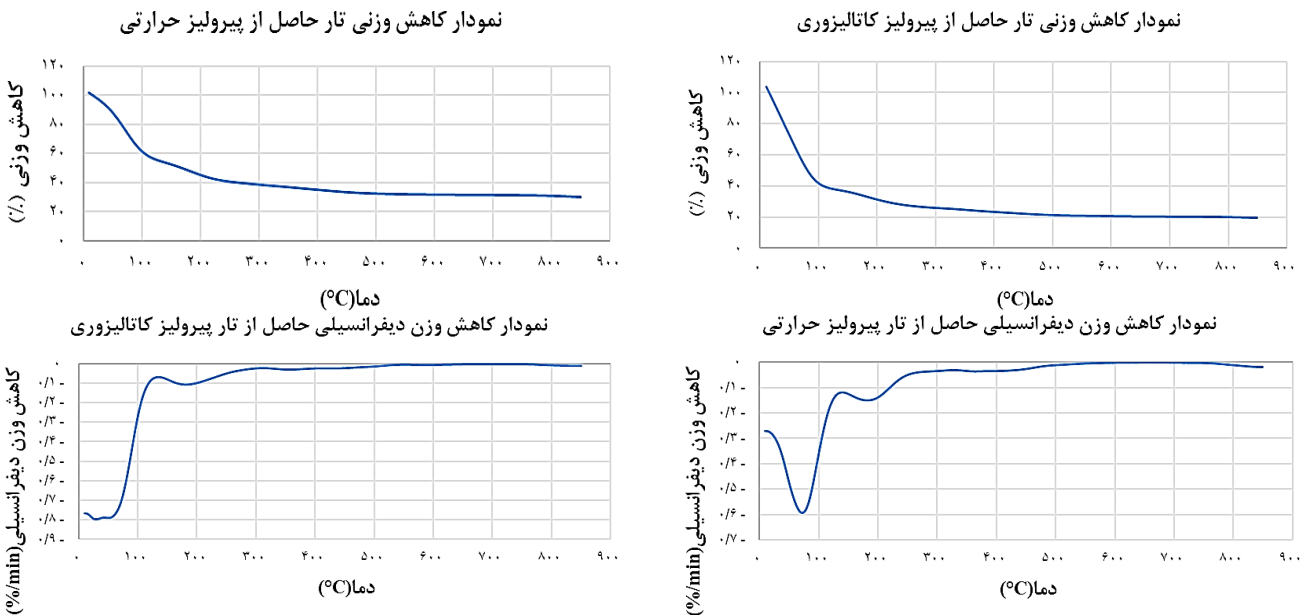
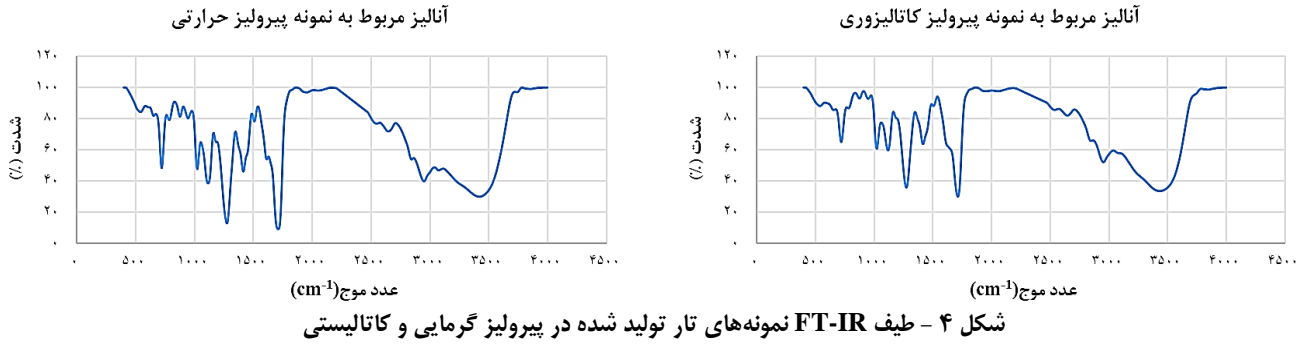
شکل ۴ طیف FT-IR، نمونه‌های تار تولید شده در پیرولیز گرمایی و کاتالیستی را نشان می‌دهد. طیف دو نمونه تار مورد استفاده، نشان از متفاوت بودن تعداد گروه‌های عامل شیمیایی در نمونه‌های تار دارد. پیک گسترده مشاهده شده در 3350 cm^{-1} عمدتاً به گروه عاملی OH- اختصاص دارد [۲۰]. این پیک نشان‌دهنده‌ی الکل‌ها می‌باشد. مقایسه‌ی پیک‌های مربوط به گروه عاملی OH- نشان می‌دهد که میزان الکل‌ها در داخل تار به‌دست آمده از پیرولیز بدون کاتالیست زیاد می‌باشد. یعنی کاتالیست زئولیت تمایل زیادی برای اکسیژن‌زدایی از تار را دارد که می‌تواند نشان‌دهنده‌ی تمایل این کاتالیست در بهبود ویژگی‌های سوختی تار باشد. پیک به‌دست آمده از گروه عاملی C-H در ناحیه بین 2750 cm^{-1} - 3100 cm^{-1} ظاهر شد. این پیوند مربوط به حالت‌های گروه عاملی C-H آروماتیک و حالت متقارن و نامتقارن کشش آلیفاتیک است [۲۱]. پیک‌های نشان داده شده برای نمونه‌های تار گوناگون در بازه 2750 cm^{-1} - 3100 cm^{-1} تقریباً مشابه هستند. حضور این پیک اغلب مربوط به حضور آروماتیک‌ها در تار است [۲۰]. پیوندهای موجود در 1700 cm^{-1} ~ و 1600 cm^{-1} مربوط به کشش C=O گروه کربونیل و کشش C=C حلقه‌های آروماتیک است [۲۱]. برای پیرولیز بدون کاتالیستی شدت آن بیش‌تر است که نشان‌دهنده‌ی آروماتیک‌های سبک و همچنین گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار زیاد است. این با نتیجه‌های GC-MS در تعامل است که نشان‌دهنده آروماتیک سبک کم‌تر و ترکیب‌های اکسیژن دار بیش‌تر در تار به‌دست آمده از پیرولیز بدون کاتالیست بود. پیک‌های موجود در بازه 1380 cm^{-1} - 1450 cm^{-1} ، پیوندهای متیل و متیلن آلیفاتیک یا آروماتیک را نشان می‌دهد [۲۰]، که برای همه نمونه‌های تار شدت مشابهی را ارایه داده است.

جدول ۲ - شدت (درصد جرمی) ترکیب‌های سبک تار به‌دست آمده از فرایند پیرولیز گرمایی و کاتالیستی با آنالیز GC-MS

نوع ترکیب	پیرولیز کاتالیستی	پیرولیز گرمایی	ترکیب‌ها
آلیفاتیک	۳/۷۴۳	۳/۲۰۹	دکان
آلیفاتیک	۲۴/۸۸۹	۳۳/۵۲۵	هگزان
آلیفاتیک	۱۶/۲۸۳	۲۲/۴۵۹	سیکلوپنتان
آلیفاتیک	۸/۰۵۱	۱۶/۹۱۱	سیکلوهگزان
آلیفاتیک	۶/۱۹۸	۳/۷۸۸	هپتان
آلیفاتیک	۱۰/۱۱۴	۱۳/۳۵۲	اکتان
آلیفاتیک	۴/۷۶۱	-	متان
آلیفاتیک	۰/۱۰۶	-	اکتادکان
آلیفاتیک	۰/۲۳۲	۰/۰۷۲	تری‌دکان
آلیفاتیک	۰/۴۶۸	۰/۳۱	اون‌دکان
آلیفاتیک	۳/۰۱۹	۱/۳۲۵	دودکان
آلیفاتیک	۰/۹۴	۰/۳۶۵	تترادکان
آلیفاتیک	۰/۵۶۹	۰/۰۴۹	هگزادکان
آلیفاتیک	۰/۲۷۵	۰/۷۱۶	نونان
آروماتیک	-	۰/۱۷۸	زایلن
آروماتیک	۰/۵۵۸	۰/۳۶۴	بنزن
آروماتیک	۰/۴۶۷	-	۳-متیلیدن
آروماتیک	۰/۳۹۷	-	اتانول
آروماتیک	۰/۲۵۲	-	۱-پروپانول
آروماتیک	۱/۴۳۹	-	بی‌فنیل
آروماتیک	۰/۳۳۷	-	فلوئورون
اسیدی	۴/۷۵	۰/۱۴۲	۱ و ۲ بنزن دی‌کربوکسیلیک اسد
اسیدی	-	۰/۲۲	هپتافلوروبوتیریک آن‌هیدرید
اسیدی	۰/۲۲۸	-	بنزن بوتانوئیک اسید
اسیدی	۳/۲۳۶	-	بنزوئیک اسید
اسیدی	۷/۷۵	-	بنزن کربوکسیلیک اسید
اسیدی	۰/۱۹۷	-	پنتادکانونیک اسید
الکلی	-	۲/۷۰۴	۲-متیل ۱-پیرولین
الکلی	۴/۳۱۵	-	متیل الکل

چشمگیری تغییر کرد. به عنوان مثال مقدار آلکان‌ها کاهش پیدا کرد که می‌تواند به دلیل شکست مولکولی آن به آلکان‌های سبک‌گازی و یا به ترکیب‌های آروماتیک باشد که در آنالیز گاز و یا بررسی مقدار آروماتیک‌ها نشان داده شده است. مقدار کلی آروماتیک‌ها نیز افزایش یافت. به عنوان نمونه، بی‌فنیل در حضور کاتالیست تولید شد. هر چند که آروماتیک‌هایی مانند زایلن نیز حذف شد.

ترکیب‌های خطی نیز از مواد دیگر مانند بوتادین بر اثر واکنش‌های پلیمریزاسیون می‌تواند تولید شود. مقایسه‌ی میزان



نمودار DTG یا همان کاهش وزن دیفرانسیلی تار نیز تأیید کننده وجود مواد گوناگون در ساختار تار بود. در حدود ۱۳۰ درجه سلسیوس پیک با شدت بیش‌تری در تار پیرولیز کاتالیستی وجود داشت که مربوط به تخریب ترکیب‌های سبک بود. در ادامه، تغییرها تقریباً یکسان و بدون پیکی مشاهده شد که مربوط به ترکیب‌های سنگین بود.

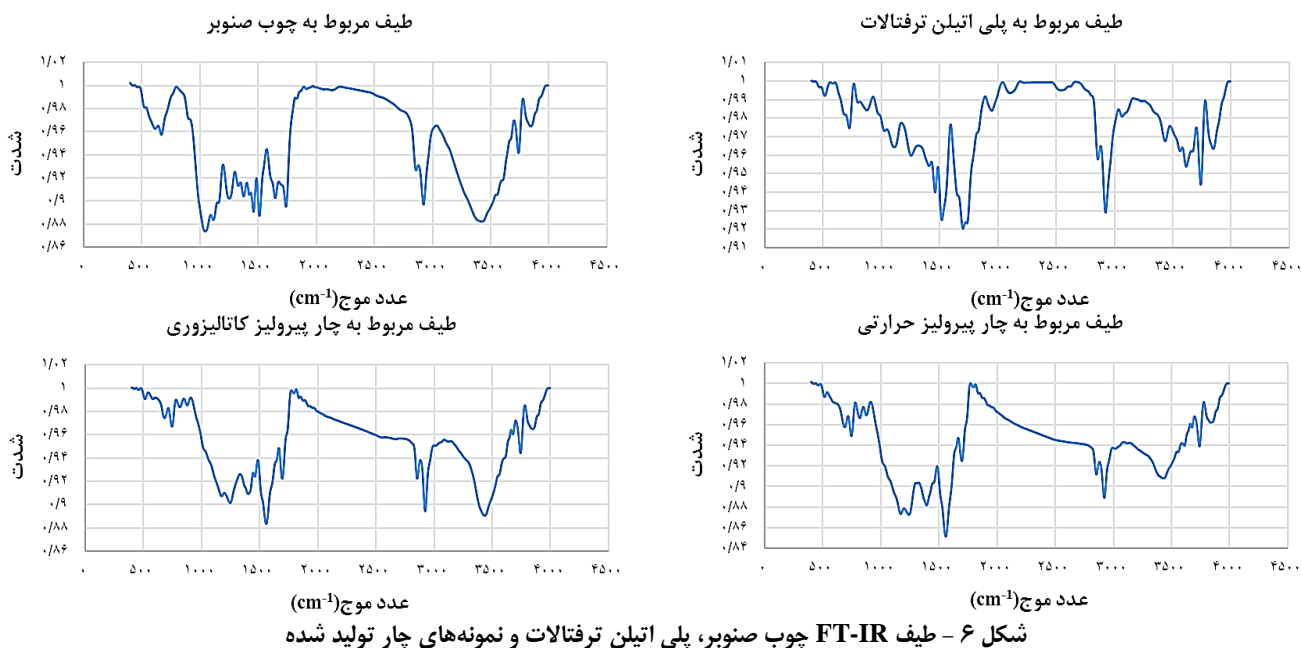
آنالیز چار

طیف FT-IR چوب صنوبر، پلی اتیلن ترفتالات و فراورده چار تولید شده

شکل ۶ طیف FT-IR چوب صنوبر، پلی اتیلن ترفتالات و نمونه‌های چار تولید شده در پیرولیز گرمایی و کاتالیستی را نشان می‌دهد. طیف دو نمونه چار ویژگی‌های مشابهی 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 cm^{-1} عمدتاً به کشش -OH

آنالیز TG و DTG تار

شکل ۵ مقایسه نمودارهای TG یا همان کاهش وزنی برای نمونه‌های تار به‌دست آمده از فرایند پیرولیز مخلوط چوب صنوبر و پلی اتیلن ترفتالات 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 در ساختار هر دو تار بود. همچنین تا حدودی تار مربوط به پیرولیز کاتالیستی سبک‌تر بود که به علت سرعت بالاتر واکنش کراکینگ در حضور زئولیت بود. در ۸۵۰ درجه سلسیوس، مقدار ۳۰ و ۲۰ درصد به ترتیب از تار به‌دست آمده از واکنش بدون کاتالیست و با کاتالیست باقی ماند که باز نشان از سبک‌تر بودن تار به‌دست آمده از پیرولیز کاتالیستی بود. از حدود دمای ۲۵۰ درجه سلسیوس نیز میزان کاهش وزن به شدت برای هر دو نمونه کاهش یافت که نشان‌دهنده شروع تخریب مواد سنگین‌تر در تار بود.



عامل موجود در چارهای تولیدی نشان از میزان اکسیژن بالا در چار تولیدی از پیرولیز بدون کاتالیستی دارد، یعنی کاتالیست زئولیت نوع آ چهار 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 نماد اولیه نشان از تغییرهای گسترده در ساختار مواد اولیه طی فرایند پیرولیز دارد. به عنوان نمونه میزان ترکیب‌های اکسیژن‌دار در ساختار مواد اولیه بیش‌تر می‌باشد. همچنین ترکیب‌های آروماتیک‌دار ساختار مواد اولیه بیش‌تر می‌باشد. این نشان‌دهنده اشباع شدن آروماتیک‌ها و همچنین حذف اکسیژن از مواد اولیه توسط اکسیژن دارد.

آنالیز XRD چوب صنوبر، پلی اتیلن ترفتالات و چار تولید شده

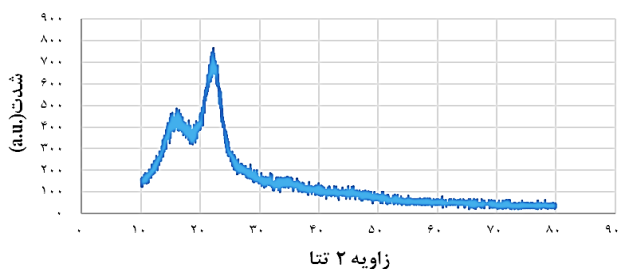
شکل ۷ نشان‌دهنده آنالیز XRD برای پلی اتیلن ترفتالات، چوب صنوبر، چار به‌دست آمده از فرایند پیرولیز گرمایی و چار به‌دست آمده از فرایند پیرولیز کاتالیستی می‌باشد. پیک در رنج ۱۰ تا ۳۰ درجه به ورقه‌های آروماتیکی کربن اشاره دارد [۲۳]. مقایسه‌ی شدت این پیک برای نمونه‌های پلی اتیلن ترفتالات، چوب صنوبر و چار حاکی از آن است که شدت ورقه‌های آروماتیکی برای چار تولیدی از پیرولیز گرمایی و کاتالیستی باهم مشابه می‌باشد. همچنین پیک کوچک در محدوده ۴۰ تا ۵۰ درجه نیز ساختار بی‌شکل را نشان می‌دهد. تقریباً شدت بسیار کمی برای هر دو نمونه

اختصاص دارد [۲۰]. شدت این پیک در چار به‌دست آمده از پیرولیز بدون کاتالیستی بیش‌تر است این گروه عاملی مربوط به الکل‌هاست و شدت زیاد آن نشان‌دهنده‌ی میزان اکسیژن بالا در آن است. بنابراین کاتالیست زئولیت نوع آ چهار تمایل بر اکسیژن‌زدایی از چار تولیدی دارد. پیک به‌دست آمده از گروه عاملی C-H در ناحیه بین $2750-3100 \text{ cm}^{-1}$ ظاهر می‌شود. این پیوند مربوط به گروه‌های عاملی C-H آروماتیک و حالت متقارن و نامتقارن گروه‌های عاملی آلیفاتیک است [۲۱]. 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. پیوندهای موجود در 1600 cm^{-1} مربوط به گروه عاملی C=C حلقه‌های آروماتیک است [۲۱]. شدت این پیک برای چار به‌دست آمده از فرایند کاتالیستی زیاد است. پیک‌های موجود در 1450 cm^{-1} پیوندهای متیل را نشان می‌دهد [۲۰]، که شدت بالاتری برای چار به‌دست آمده از پیرولیز کاتالیستی دارد. گروه متیل می‌تواند بیش‌تر به علت آلکان‌ها و آلکن‌های شاخه‌دار باشد. پیک مشاهده شده در 1250 cm^{-1} شاید مربوط به گروه عاملی هیدروکسیل فنولی است که باز برای چار به‌دست آمده از پیرولیز کاتالیستی شدت بیش‌تری دارد [۲۲]. پیک بازه $750-810 \text{ cm}^{-1}$ نیز به آروماتیک‌ها اختصاص دارد [۲۱]. این پیک تقریباً برای هر دو نمونه چار شدت خیلی کمی دارد. با مقایسه طیف FT-IR دو چار می‌توان نتیجه گرفت گروه‌های

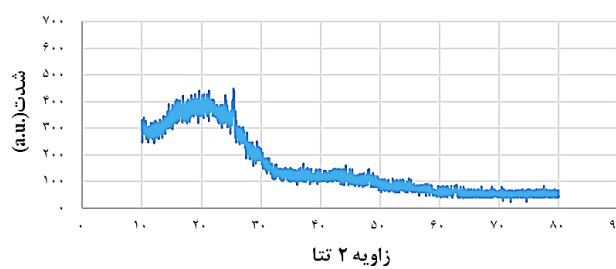
جدول ۳ - مقادیر درصد آنالیز عنصری چوب صنوبر، پلی اتیلن ترفتالات و نمونه‌های چار

نام نمونه	درصد کربن	درصد گوگرد	درصد نیتروژن	درصد هیدروژن
چوب صنوبر	۴۸/۱۸	۰	۰/۱۶۳	۹/۰۸۹
پلی اتیلن ترفتالات	۷۱/۷۰	۰/۱۵۹	۰/۱۰۳	۴/۴۸۰
چار پیرولیز گرمایی	۹۷/۶۴	۰/۸۱۱	۰/۲۱۷	۳/۷۷۳
چار پیرولیز کاتالیستی	۹۵/۲۰	۰/۱۶۱	۰/۴۱۳	۲/۲۶۶

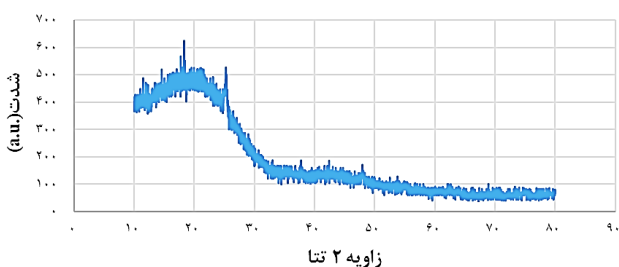
آنالیز مربوط به چوب صنوبر



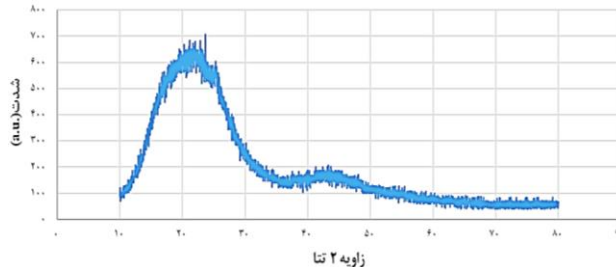
آنالیز مربوط به چار پیرولیز حرارتی



آنالیز مربوط به چار پیرولیز کاتالیزوری



آنالیز مربوط به پلی اتیلن ترفتالات



شکل ۷ - آنالیز XRD چوب صنوبر، پلی اتیلن ترفتالات و نمونه چار تولید شده

اتیلن ترفتالات و ۴۸/۱۸ درصد برای چوب صنوبر). بر اثر پیرولیز مقدار اکسیژن در چار کاهش یافته و مقدار کربن افزایش یافته است. این به دلیل وجود واکنش‌های اکسیژن‌زدایی در حین پیرولیز می‌باشد [۱۹]. لازم به ذکر است وجود کاتالیست باعث افزایش سرعت اکسیژن‌زدایی شد به طوری که مقدار اکسیژن برای چار به دست آمده از پیرولیز گرمایی و کاتالیستی به ترتیب ۲/۴۴ و ۱/۹۶ درصد بود. درصد نیتروژن و گوگرد نیز در خوراک و چار مشابه هم و کم بود که نشان از عدم انتقال آن‌ها به فاز گاز و مایع بود. هیدروژن مقدار کم‌تری در چار علی‌الخصوص چار به دست آمده از فرایند کاتالیستی داشت که می‌تواند به دلیل تبدیل آن به همراه اکسیژن به آب باشد [۲۴].

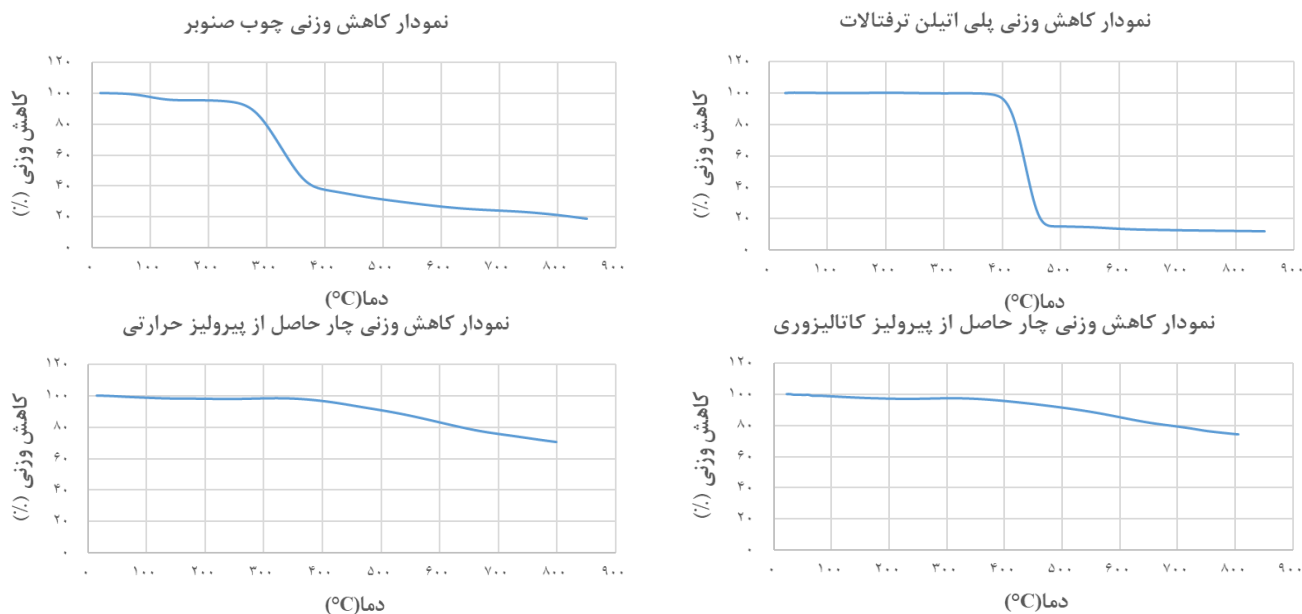
آنالیز TG نمونه‌های چار، چوب صنوبر و پلی اتیلن ترفتالات

مقایسه نمودارهای TG یا همان کاهش وزنی برای PET در شکل ۸ و چوب صنوبر نشان از متفاوت بودن شرایط کاهش وزن برای این دو نمونه می‌باشد. PET در ۴۰۰ درجه سلسیوس دارای شیب تند کاهش وزن بود که نشان از تخریب بیش‌تر مواد آلی در آن داشت. با افزایش

چار داشت. مقایسه نمودارهای چار و مواد اولیه نشان‌دهنده این است که ساختار هر دو نمونه چار تولیدی مشابه با ساختار پلی اتیلن ترفتالات می‌باشد، با این تفاوت که شدت ورقه‌های منظم آروماتیک در چار کم می‌باشد. این به دلیل حضور ترکیب‌های لیگنین در ساختار چار می‌باشد که نامنظم بودن آن را شدت بخشیده است [۲۴]. وجود دو پیک در محدوده ۱۰ تا ۳۰ درجه در ساختار چوب نیز نشان‌دهنده ورقه‌های منظم آروماتیکی سبک در ۱۰ تا ۲۰ درجه و ورقه‌های منظم سنگین در ۲۰ تا ۳۰ درجه می‌باشد [۲۴].

آنالیز عنصری چوب صنوبر، پلی اتیلن ترفتالات و نمونه‌های چار

نتیجه‌های آنالیز عنصری چوب صنوبر، پلی اتیلن ترفتالات و نمونه‌های چار در جدول ۳ آمده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود چوب صنوبر دارای مقدار بیش‌تری اکسیژن (۴۲/۵۷ درصد) در مقایسه با پلی اتیلن ترفتالات (۲۳/۵۶ درصد) می‌باشد که به دلیل وجود لیگنین زیاد در ساختار چوب است. از طرف دیگر، پلی اتیلن ترفتالات دارای مقدار کربن زیادی است (۷۱/۷۰ درصد برای پلی



شکل ۸ - آنالیز TG نمونه‌های چار، چوب صنوبر و پلی اتیلن ترفتالات

سنگین‌تر در چار بود زیرا که مواد سبک‌تر در مواد اولیه در طی فرایند پیرولیز از مواد اولیه حذف و فقط مواد سنگین‌تر در چار باقی مانده بود.

آنالیز DTG نمونه‌های چار، چوب صنوبر و پلی اتیلن ترفتالات

نمودار DTG برای مواد اولیه در شکل ۹ نیز تایید کننده وجود مواد گوناگون در ساختار PET و چوب صنوبر بود. در مورد PET فقط یک پیک در ۴۲۰ درجه سلسیوس مشاهده شد که نشان از یکنواخت بودن ساختار PET بود. در حالی که برای چوب صنوبر در ۱۰۰ و ۳۲۰ درجه سلسیوس ثبت شد که به دلیل تبخیر آب/ترکیب‌های سبک و همچنین تخریب سلولز و همی‌سلولز بود. مقایسه نمودار DTG چارها نیز در شکل ۹ نشان داد که چار به‌دست آمده از فرایند بدون کاتالیستی شامل چهار پیک در دماهای ۱۷۰، ۲۷۰ و ۴۷۰ و ۷۰۰ درجه سلسیوس بود که نشان از آزاد شدن چهار گروه از مواد که دارای سنگینی متفاوتی هستند بود. اما چار به‌دست آمده از فرایند کاتالیستی فقط شامل ۲ پیک در ۲۷۰ و ۶۹۰ درجه سلسیوس بود. این نشان‌دهنده ساختار متفاوت دو نمونه چار بود. مقادیرهای سبک بیش‌تری در چار به‌دست آمده از فرایند کاتالیستی مشاهده شد که به دلیل کراکینگ بالا توسط کاتالیست بود.

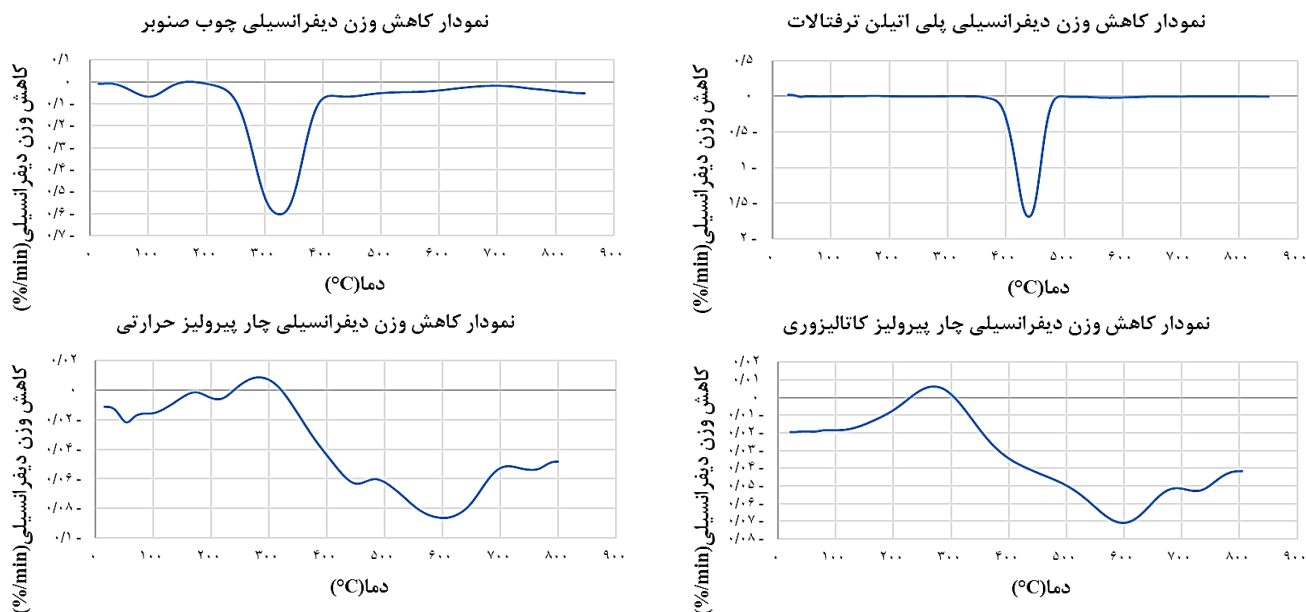
آنالیز موم

آنالیز XRD موم

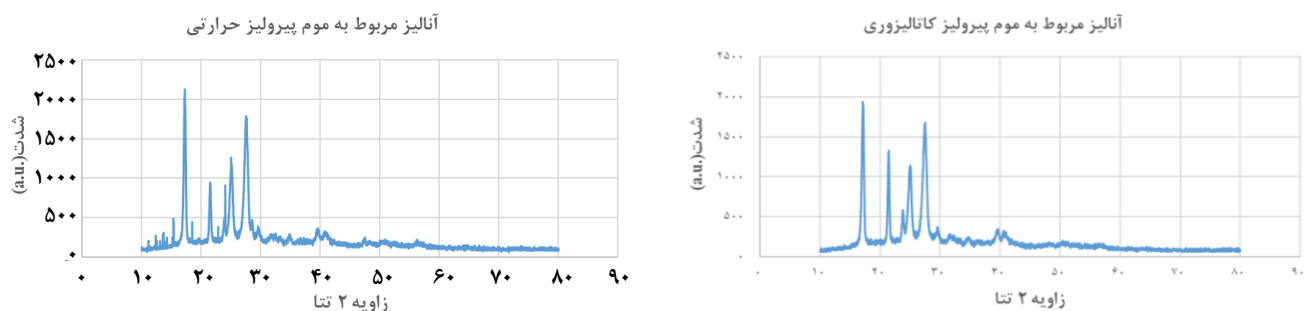
شکل ۱۰ نشان‌دهنده آنالیز XRD موم به‌دست آمده از پیرولیز

دما تا ۹۰۰ درجه سلسیوس، مقداری از PET باقی ماند (حدود ۱۷ درصد وزنی) که می‌تواند به‌خاطر حضور مواد غیرآلی مانند فلزها و یا حضور مواد آلی خیلی سنگین باشد. در مقابل، برای چوب صنوبر کاهش وزن از ۱۰۰ درجه سلسیوس شروع شد و تا ۲۷۰ درجه سلسیوس با سرعت تقریباً ثابتی وزن کاهش یافت. این کاهش می‌توانست به دلیل حذف رطوبت و مواد آلی سبک باشد. از ۲۷۰ درجه سلسیوس، سرعت کاهش وزن به‌طور چشمگیری افزایش یافت که به دلیل تخریب سلولز و همی‌سلولز بود [۲۴]. از ۳۷۰ درجه سلسیوس سرعت کاهش وزن کاهش یافت که به دلیل تخریب لیگنین بود [۱۹]. سرانجام در ۸۵۰ درجه سلسیوس حدود ۲۰ درصد وزنی باقی ماند که نشان‌دهنده تشکیل پلیمرهای سنگین در حین گرما داده نمونه چوب صنوبر بود.

مقایسه نمودارهای کاهش وزن برای چار نیز در شکل ۸ آورده شده است. لازم به یادآوری است که نمونه چارها از پیرولیز مخلوط (۵۰ درصد به ۵۰ درصد) PET و چوب صنوبر تولید شده بود. نتیجه‌ها نشان داد که روند کاهش وزن برای چار به‌دست آمده از فرایند کاتالیستی تقریباً مشابه با کاهش وزن چار فرایند پیرولیز غیر کاتالیستی بود به‌طوری که در ۴۰۰ درجه سلسیوس میزان بالایی از کاهش وزن شروع شد. و سرانجام ۱۸ درصد از چار به‌دست آمده از فرایند کاتالیستی و ۱۲ 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



شکل ۹ - آنالیز DTG نمونه‌های چار، چوب صنوبر و پلی اتیلن ترفتالات



شکل ۱۰ - آنالیز XRD مربوط به موم به‌دست آمده از پیرولیز گرمایی و کاتالیستی

باز هم نشان‌دهنده این است که کاتالیست تأثیری زیادی روی موم ندارد و در طول موج‌های گوناگون شدت پیک‌ها تقریباً یکسان هستند. پیک به‌دست آمده از گروه عاملی C-H در ناحیه بین $3100-2950\text{ cm}^{-1}$ ظاهر شد. این پیک مربوط به گروه‌های عاملی C-H آروماتیک و حالت متقارن و نامتقارن گروه‌های عاملی آلیفاتیک بود [۲۱]. پیک موجود در 1700 cm^{-1} ~ مربوط به گروه عاملی C=C حلقه‌های آروماتیک بود [۲۱]. شدت این پیک برای موم به‌دست آمده از فرایند کاتالیستی اندکی زیاد بود که به‌خاطر افزایش سرعت واکنش تبدیل ترکیب‌های آلیفاتیک به آروماتیک‌ها بود [۱۹]. پیک موجود در 1450 cm^{-1} ، پیوندهای متیل را نشان می‌داد [۲۰]، که تقریباً شدت برابری برای انواع موم به‌دست آمده از انواع پیرولیز دارد. گروه متیل می‌تواند بیش‌تر به علت آلکان‌ها و آلکن‌های شاخه‌دار باشد [۱۹]. پیک مشاهده شده در 1250 cm^{-1} شاید مربوط به گروه عاملی هیدروکسیل فنولی است که برای موم

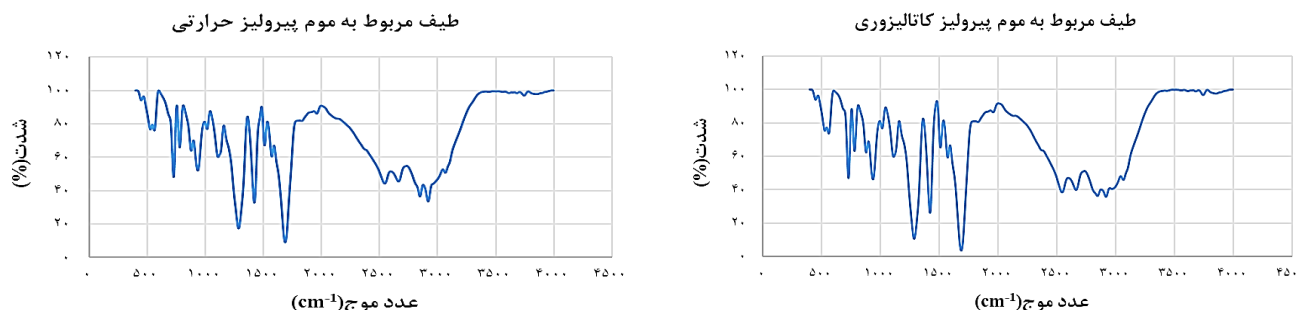
گرمایی و کاتالیستی است. پیک‌های موجود در بازه ۱۰ الی ۳۰ درجه نشان‌دهنده مواد آروماتیکی و کربنی می‌باشد که شدت تقریباً برابری از مواد آروماتیکی در هر دو نوع موم می‌شود. در بازه ۴۰ درجه نیز که مربوط به ساختار نامنظم موم می‌باشد تقریباً شدت مشابهی برای هر دو نمونه موم ثبت شد. این نشان‌دهنده این است تقریباً کاتالیست تأثیری بر روی تشکیل موم ندارد. این به این دلیل است که موم در محدوده گرم شدن مواد اولیه تا دمای واکنش تشکیل شده و سریع بدون آن که تماسی با کاتالیست داشته باشد از راکتور بیرون می‌رود. در واقع موم به علت ذوب پلی اتیلن ترفتالات است که بر اثر گرما تغییر ساختاری داده است اما ساختار آن دچار کراکینگ جزئی شده است.

آنالیز FT-IR موم

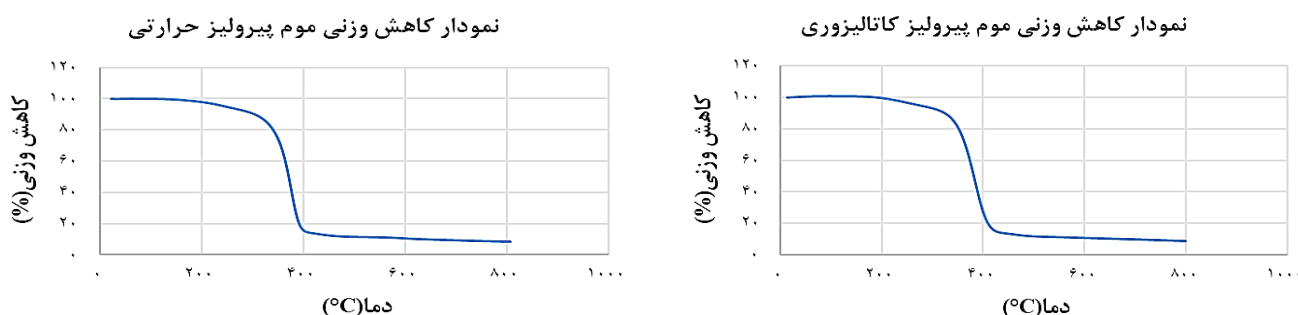
شکل ۱۱ طیف‌های FT-IR دو نوع گوناگون موم به‌دست آمده از پیرولیز گرمایی و کاتالیستی را نشان می‌دهد. بررسی این دو طیف

جدول ۴ - مقدارهای درصد آنالیز عنصری موم به‌دست آمده از پیرولیز گرمایی و کاتالیستی

نام نمونه	درصد کربن	درصد گوگرد	درصد نیتروژن	درصد هیدروژن	درصد اکسیژن
موم پیرولیز گرمایی	۶۵/۸۰	۰/۱۹	۰/۱۴	۶/۶۵	۲۷/۲۲
موم پیرولیز کاتالیستی	۷۵/۱۹	۰/۱۹	۰/۱۲	۷/۶۳	۱۶/۸۷



شکل ۱۱ - طیف‌های FT-IR نمونه‌های گوناگون موم



شکل ۱۲ - آنالیز TG نمونه‌های موم

موم به‌دست آمده از پیرولیز گرمایی). در نتیجه میزان کربن بالایی در موم به‌دست آمده از فرایند پیرولیز کاتالیستی موجود بود. این نشان از افزایش سرعت واکنش اکسیژن‌زدایی در حضور کاتالیست زئولیت بود.

آنالیز TG و DTG موم

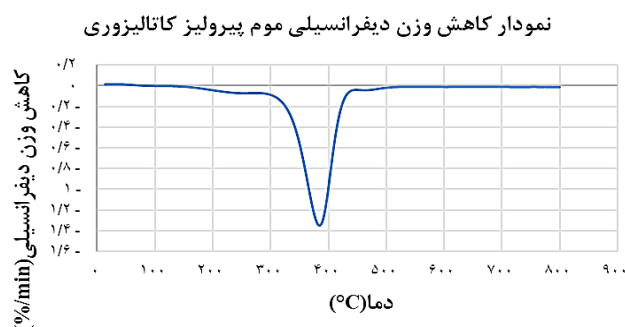
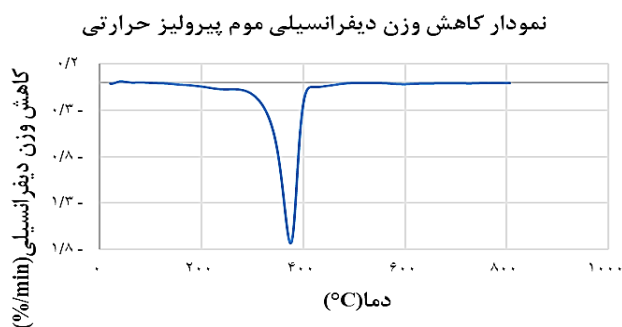
با بررسی کاهش وزن دو نمونه گوناگون موم با توجه به شکل ۱۲ مشاهده می‌شود که دو نوع موم شرایط تقریباً یکسانی را طی کرده‌اند و هر دو نوع موم در ۲۰۰ درجه سلسیوس شروع به کاهش وزن کرده‌اند. این نشان‌دهنده‌ی این است که کاتالیست تاثیر چندانی بر موم تولیدی نداشته است.

همچنین با توجه به شکل ۴-۱۲ مشاهده می‌شود که دو نوع موم در ۳۸۰ درجه سلسیوس پیک مشابهی داشته‌اند پس از ساختار یکسان و یکنواختی بایستی برخوردار باشند. همچنین در ۸۰۰ درجه سلسیوس حدود ۱۰ درصد وزنی از موم باقی ماند که می‌توانست به دلیل وجود پلیمرهای آلی سنگین و یا فلزها باشد.

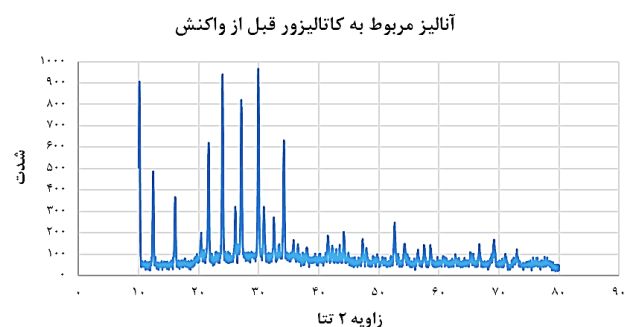
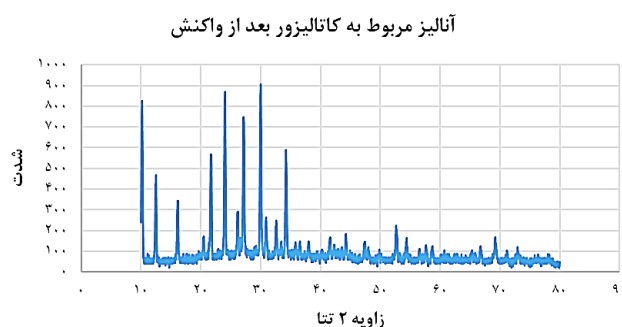
به‌دست آمده از پیرولیز کاتالیستی شدت بیشتری داشت که به دلیل افزایش تبدیل ترکیب‌های خطی به آروماتیک‌ها بود [۲۲] پیک بازه $750-810 \text{ cm}^{-1}$ نیز به آروماتیک‌ها اختصاص دارد [۲۱]، که شدت آن در موم به‌دست آمده از پیرولیز کاتالیستی کمی بیشتر است. پیک موجود در 500 cm^{-1} نیز مربوط به آروماتیک‌ها بود. در کل تفاوت زیادی بین شدت پیک‌ها مشاهده نشد.

آنالیز عنصری موم

آنالیز عنصری موم به‌دست آمده از پیرولیز گرمایی و کاتالیستی در جدول ۴ مشاهده می‌شود. این آنالیز نشان می‌دهد که میزان عناصر گوگرد و نیتروژن در دو نوع موم تقریباً با هم یکسان می‌باشند و کاتالیست تاثیر چندانی بر میزان عناصر نامبرده موم در پیرولیز نداشت. این بدان معناست که زئولیت تاثیری بر روی نیتروژن و گوگرد زدائی ندارد. در طرف دیگر، مقدار اکسیژن در موم به‌دست آمده از پیرولیز کاتالیستی به میزان چشمگیری کم بود (۲۷/۲۲ درصد در مقابل ۱۶/۸۷ درصد برای



شکل ۱۳ - آنالیز DTG نمونه‌های چار، چوب صنوبر و پلی اتیلن ترفتالات



شکل ۱۴ - آنالیز XRD کاتالیست



شکل ۱۵ - طیف FT-IR کاتالیست پیش و پس از واکنش

آنالیز FT-IR کاتالیست

شکل ۱۵ طیف FT-IR، نمونه‌های کاتالیست پیش از استفاده از فرایند پیرولیز و پس از استفاده در فرایند پیرولیز را نشان می‌دهد. طیف دو نمونه کاتالیست مورد استفاده ویژگی‌های مشابهی را نشان می‌دهند، اما تفاوت شدت در مشخصه‌های باندهای گوناگون، نشان از متفاوت بودن میزان گروه‌های عامل شیمیایی در نمونه‌های کاتالیست را دارد. پیک گسترده مشاهده شده در 3350 cm^{-1} عمدتاً به کشش OH- اختصاص دارد [۲۰]. شدت این پیک در کاتالیست پیش از استفاده در فرایند بیشتر است این گروه عاملی مربوط به الکل‌هاست و شدت زیاد آن نشان‌دهنده‌ی میزان اکسیژن بالا در آن است. این تفاوت نشان می‌دهد که تعدادی از ترکیب‌های الکی

آنالیز کاتالیست

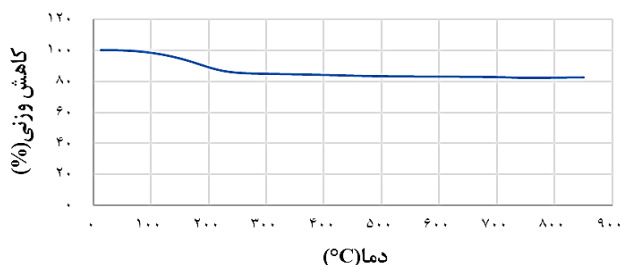
آنالیز XRD کاتالیست

آنالیز XRD کاتالیست در شکل ۱۴ نشان داده شده است. نتیجه مقایسه شدت پیک‌ها نشان‌دهنده این بود که تقریباً کک بر روی کاتالیست پس از انجام آزمایش تشکیل نشده بود که می‌تواند تایید کننده موثر 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 مشابهی 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.

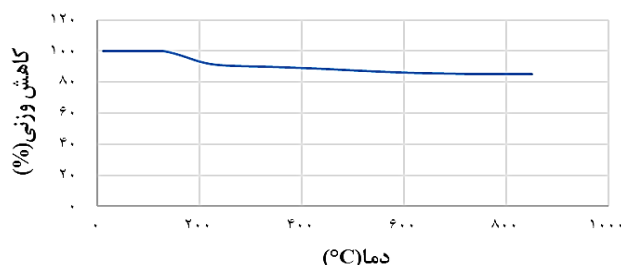
جدول ۵ - آنالیز عنصری کاتالیست پیش و پس از واکنش

نام نمونه	درصد کربن	درصد گوگرد	درصد نیتروژن	درصد هیدروژن	درصد اکسیژن
کاتالیست پیش از واکنش	۰/۶۶۵	۰/۴۷۲	۰/۱۲۸	۱/۳۴۳	۹۷/۳۹۲
کاتالیست پس از واکنش	۳/۸۶۸	۰/۰۴۶	۰/۱۲۳	۱/۰۰۹	۹۴/۹۵۴

نمودار کاهش وزنی کاتالیزور خام



نمودار کاهش وزنی کاتالیزور بعد از واکنش



شکل ۱۶ - آنالیز TG کاتالیست

موجود بود. همچنین درصد گوگرد به میزان ۰/۴۲۶ درصد بر روی سطح کاتالیست پس از انجام پیرولیز کاهش یافت. کاهش اکسیژن و افزایش کربن نشان از وجود جزئی کک بر روی کاتالیست است. اما به دلیل افزایش کم مقدار کربن، می‌توان نتیجه‌گیری کرد که میزان خیلی کمی کک بر روی کاتالیست نشسته است.

آنالیز TG و DTG کاتالیست

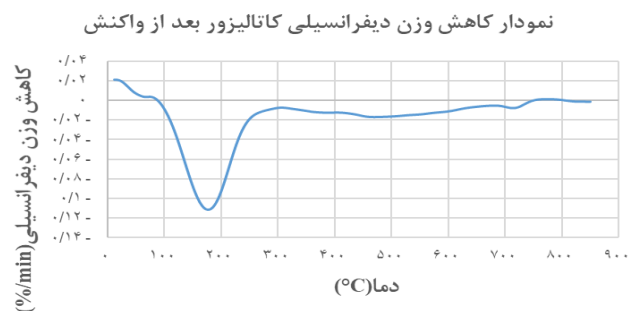
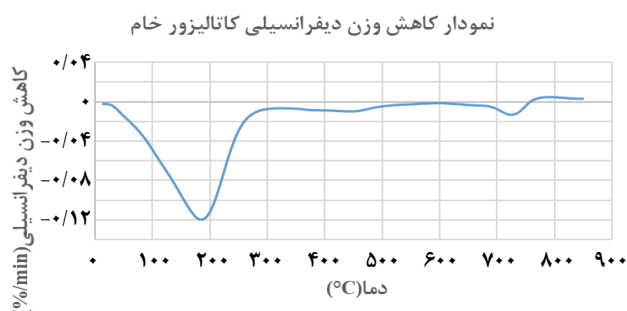
مقایسه نمودارهای TG برای نمونه‌های کاتالیست در شکل ۱۶ نشان می‌دهد که شروع کاهش وزن برای کاتالیست پیش از استفاده در فرایند از ۱۰۰ درجه سلسیوس می‌باشد و پس از ۲۰۰ درجه سلسیوس به صورت ثابت درآمده است. این می‌تواند به علت تبخیر رطوبت موجود در کاتالیست و یا آلودگی احتمالی کاتالیست به مواد آلی سبک باشد که هنگام حمل آن و یا منتقل کردن آن به محیط واکنش به ساختار کاتالیست وارد شده است. از طرفی دیگر، کاهش بیش‌تری برای کاتالیست استفاده شده در فرایند پیرولیز کاتالیستی از ۱۲۰ درجه سلسیوس مشاهده شد. این کاهش وزن نشان‌دهنده‌ی این است که کک بر روی سطح کاتالیست نشسته است. لازم به یادآوری است همچنان کاهش بیش‌تری از ۱۲۰ تا ۲۳۰ صورت گرفت که باز به دلیل رطوبت و مواد آلی سبک بود. سرانجام برای هر دو کاتالیست میزان کاهش حدود ۱۸ درصد بود که نشان از عدم تشکیل و یا تشکیل بسیار کم کک بود.

نمودار DTG در شکل ۱۷ نشان می‌دهد که کاتالیست استفاده شده شامل دو پیک در دماهای ۱۸۰ و ۷۲۰ درجه سلسیوس می‌باشد که نشان از آزاد شدن دو گروه از مواد که دارای سنگینی متفاوتی

موجود در کاتالیست در اثر گرما شکسته شده است. پیک موجود در 1600 cm^{-1} مربوط به خمیدگی گروه عاملی OH- بود [۲۴]. این پیک پس از پیرولیز از کاتالیست کاهش پیدا کرده است. پیک‌های موجود در 1450 cm^{-1} پیوندهای N-H را نشان می‌دهد [۲۰]، که شدت بالاتری برای کاتالیست پس از فرایند پیرولیز دارد. پیک مشاهده شده در 1000 cm^{-1} شاید مربوط به گروه عاملی Al-O/Si-O است که برای نمونه‌ی کاتالیست پیش از استفاده در فرایند پیرولیز شدت بیش‌تری دارد. پیک بازه $550-450 \text{ cm}^{-1}$ نیز به Al-O/Si-O اختصاص دارد [۲۵]. این پیک نمونه‌ی کاتالیست استفاده شده در فرایند پیرولیز شدت بالاتری دارد. نتیجه‌های مقایسه نشان از تغییرهای جزئی در گروه‌های عاملی موجود بر سطح کاتالیست دارد که می‌تواند به دلیل نشستن مقدار کمی کک و یا اکسیژن‌زدایی از سطح کاتالیست در حین گرما دادن باشد.

آنالیز عنصری کاتالیست

آنالیز عنصری کاتالیست پیش و پس از پیرولیز گرمایی و کاتالیستی در جدول ۵ مشاهده می‌شود. این آنالیز نشان می‌دهد که میزان عناصر هیدروژن و نیتروژن در دو نوع کاتالیست تقریباً با هم یکسان می‌باشند. در طرف دیگر، مقدار اکسیژن در کاتالیست هم پیش و هم پس از پیرولیز کاتالیستی به میزان چشمگیری زیاد بود (۹۷/۳۹۲ درصد و ۹۴/۹۵۴ درصد برای کاتالیست پیش و پس از پیرولیز کاتالیستی)، ولی پس از پیرولیز مقدار کمی (۲/۴۳۸ درصد) اکسیژن‌زدایی از سطح کاتالیست انجام شد و در نتیجه میزان کربن بالایی در کاتالیست پس از واکنش به مقدار ۳/۲۰۳ درصد بیش‌تر



شکل ۱۷ - آنالیز DTG کاتالیست

چشمگیری تغییر کرد. به عنوان مثال مقدار آلکان‌ها کاهش پیدا کرد که می‌تواند به دلیل شکست مولکولی آن به آلکان‌های سبک‌گازی و یا به ترکیب‌های آروماتیکی باشد که در آنالیز گاز و یا بررسی مقادیرهای آروماتیکی‌ها نشان داده شده است. مقدار کلی آروماتیکی‌ها نیز افزایش یافت. طیف FT-IR دو نمونه تار مورد استفاده، نشان از متفاوت بودن تعداد گروه‌های عامل شیمیایی در نمونه‌های تار را دارد. برای پیرولیز بدون کاتالیستی شدت پیک‌های مربوط به حلقه‌های آروماتیکی‌ها بیشتر بود که نشان‌دهنده آروماتیکی‌های سبک و همچنین گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار زیاد بود.

مقایسه نمودارهای XRD چار و مواد اولیه نشان‌دهنده این بود که ساختار هر دو نمونه چار تولیدی مشابه با ساختار پلی اتیلن ترفتالات می‌باشد، با این تفاوت که شدت ورقه‌های منظم آروماتیکی در چار کم بود. طیف FT-IR چوب صنوبر، پلی اتیلن ترفتالات و نمونه‌های چار تولید شده در پیرولیز گرمایی و کاتالیستی نشان داد که دو نمونه چار ویژگی‌های مشابهی دارند، اما تفاوت شدت در مشخصه‌های باندهای گوناگون، نشان از متفاوت بودن تعداد گروه‌های عامل شیمیایی در نمونه‌های چار را دارد. نتیجه‌ها آنالیز عنصری نشان داد که بر اثر پیرولیز مقدار اکسیژن در چار کاهش یافته و مقدار کربن افزایش یافته است. این به دلیل وجود واکنش‌های اکسیژن‌زدایی در حین پیرولیز می‌باشد. لازم به ذکر است وجود کاتالیست باعث افزایش سرعت اکسیژن‌زدایی شد. همچنین نتیجه‌های آنالیز TG نشان داد که روند کاهش وزن برای چار به دست آمده از فرایند کاتالیستی تقریباً مشابه با کاهش وزن چار فرایند پیرولیز غیر کاتالیستی بود.

نتیجه‌های آنالیزها نشان‌دهنده این بود که تقریباً کاتالیست تاثیری بر روی تشکیل موم نداشت.

آنالیز XRD کاتالیست نشان داد که تقریباً کک بر روی کاتالیست پس از انجام آزمایش تشکیل نشده بود که می‌تواند تایید

هستند بود. به‌طور تقریبی شدت پیک در ۱۸۰ درجه برای کاتالیست استفاده شده بیش‌تر بود که نشان از وجود ترکیب‌های آلی سبک بیش‌تر می‌توانست باشد که مربوط به تشکیل کک بود.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، تأثیر کاتالیست زئولیت بر فرایند پیرولیز مخلوط چوب صنوبر و پلی اتیلن ترفتالات بررسی شد. برای این کار، در یک راکتور با اندازه آزمایشگاهی، ۱۵ گرم از نمونه (۷/۵ گرم چوب صنوبر و ۷/۵ گرم پلی اتیلن ترفتالات) بارگذاری شد و پیرولیز نمونه در دمای ۵۰۰°C و در فشار اتمسفریک انجام پذیرفت. نتیجه‌ها نشان داد که کاتالیست زئولیت نوع آچار میزان موم را به‌طور چشمگیری از ۱۰/۲ به ۷/۶ درصد کاهش داده است. همچنین میزان چار را نیز تا حدود کمی (از ۱۸/۲ به ۱۷/۴ درصد) کاهش داده است.

نتیجه‌های به‌دست آمده از آنالیز گاز تولیدی در پیرولیز نشان داد که گاز به‌دست آمده شامل CO و CO₂ می‌باشد که از ترکیب‌های اکسیژن‌دار موجود در پلی اتیلن ترفتالات و چوب صنوبر تولید شده‌اند. این گازها در پیرولیز گرمایی به مقدار بیش‌تری نسبت به پیرولیز کاتالیستی تولید شده‌اند که نشان می‌دهد کاتالیست زئولیت باعث کم‌تر شدن این دو گاز می‌شود.

تار تولیدی شامل دو تا گروه ترکیب‌های آروماتیکی و آلیفاتیکی بود. نتیجه‌های آنالیز نشان داد که آروماتیکی‌های سبک مانند بنزن و زایلن و ترکیب‌های خطی سبک مانند آلکان‌ها شامل اکتان، هگزادکان و هپتان و... در تار موجود بود. همچنین اسیدها و الکل‌ها عمدتاً از ترکیب‌های کراکینگ سلولز و همی سلولز در ساختار چوب و همچنین کراکینگ زنجیره‌های گروه عامل‌دار در پلی اتیلن ترفتالات تولید شدند. مقایسه نتیجه‌ها نشان داد که آروماتیکی‌ها شدت بیش‌تری نسبت به دیگر گروه مواد داشتند. با افزودن کاتالیست زئولیت به محیط واکنش، مقادیرهای ترکیب‌های ذکر شده به‌طور

کم مقدار کربن، می‌توان نتیجه‌گیری کرد که میزان خیلی کمی کک بر روی کاتالیست نشست است.

کننده موثر بودن کاتالیست باشد. نتیجه‌های مقایسه طیف‌های FT-IR نشان از تغییرهای جزئی در گروه‌های عاملی موجود بر سطح کاتالیست داشت که می‌تواند به دلیل نشستن مقدار کمی کک و یا اکسیژن‌زدایی از سطح کاتالیست در حین گرما دادن باشد. نتیجه‌های آنالیز عنصری کاتالیست‌ها نشان داد که به دلیل افزایش

تاریخ دریافت: ۱۶/۰۲/۱۴۰۰؛ تاریخ پذیرش: ۰۱/۰۶/۱۴۰۰

مراجع

- [1] Goyal H., Seal D., Saxena R., [Bio-Fuels from Thermochemical Conversion of Renewable Resources: A Review](#), *Renewable and sustainable energy reviews*, **12(2)**: 504-517 (2008).
- [2] Kim H.T. *et al.*, [Biological Valorization of Poly \(Ethylene Terephthalate\) Monomers for Upcycling Waste PET](#), *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **7(24)**: 19396-19406 (2019).
- [3] Srinivasan V., Adhikari S., Chattanathan S.A., Tu M., Park S., [Catalytic Pyrolysis of Thermally Treated Cellulose Using Different Acidic Zeolites](#), *Bioenerg. Res.*, **7**: 1-12 (2014).
- [4] Zhang B., Zhong Z.-P., Wang X.-B., Ding K., Song Z.-W., [Catalytic Upgrading of Fast Pyrolysis Biomass Vapors over Fresh, Spent and Regenerated ZSM-5 Zeolites](#), *Fuel Processing Technology*, **138**: 430-434 (2015).
- [5] Dhyani V., Bhaskar T., [A Comprehensive Review on the Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass](#), *Renewable Energy*, **129**: 695-716 (2018).
- [6] Williams P.T., Brindle A.J., [Catalytic Pyrolysis of Tyres: Influence of Catalyst Temperature](#), *Fuel*, **81(18)**: 2425-2434 (2002).
- [7] Yu J., Liu S., Cardoso A., Han Y., Bikane K., Sun L., [Catalytic Pyrolysis of Rubbers and Vulcanized Rubbers using Modified Zeolites and Mesoporous Catalysts with Zn and Cu](#), *Energy*, **188**: 116117 (2019).
- [8] Onwudili J.A., Muhammad C., Williams P.T., [Influence of Catalyst Bed Temperature and Properties of Zeolite Catalysts on Pyrolysis-Catalysis of a Simulated Mixed Plastics Sample for the Production of Upgraded Fuels and Chemicals](#), *Journal of the Energy Institute*, **92(5)**: 1337-1347 (2019).
- [9] Miandad R., Barakat M., Rehan M., Aburiazaiza A., Gardy J., Nizami A., [Effect of Advanced Catalysts on Tire Waste Pyrolysis Oil](#), *Process Safety and Environmental Protection*, **116**: 542-552 (2018).
- [10] Basu P., ["Biomass Gasification and Pyrolysis"](#), Elsevier, Kidlington, Oxford, (2010).
- [11] Gašparovič L., Koreňová Z., Jelemenský L., [Kinetic Study of Wood Chips Decomposition by TGA](#), *Chemical papers*, **64**: 174-181 (2010).
- [12] Alcock C.B., ["Thermochemical Processes"](#), University of Norte Dame, Indiana, USA (2000).
- [13] Scott D.S., Piskorz J., Radlein D., [Liquid Products from the Continuous Flash Pyrolysis of Biomass](#), *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, **24(3)**: 581-588 (1985).

- [14] Fagbemi L., Khezami L., Capart R., [Pyrolysis Products from Different Biomasses: Application to the Thermal Cracking of Tar](#), *Applied energy.*, **69(4)**: 293-306 (2001).
- [15] Mohan D., Pittman Jr C.U., Steele P.H., [Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-Oil: a Critical Review](#), *Energy & fuels*; **20(3)**: 848-889 (2006).
- [16] Onay O., Kockar O.M., [Slow, Fast and Flash Pyrolysis of Rapeseed](#), *Renewable Energy*, **28(15)**: 2417-2433 (2003).
- [17] Liang C., Wang Y., Jiang S., Zhang Q., Li X., [The Comprehensive Study on Hydrocarbon Fuel Pyrolysis and Heat Transfer Characteristics](#), *Applied Thermal Engineering*, **117**: 652-658 (2017).
- [18] Liu Z., Zhang F., Yan S., Tian L., Wang H., Liu H., Wang H., Hu J., [Effects of Temperature and Low-Concentration Oxygen on Pine Wood Sawdust Briquettes Pyrolysis: Gas Yields and Biochar Briquettes Physical Properties](#), *Fuel processing technology*; **177**: 228-236 (2018).
- [19] 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).
- [20] 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(2)**: 917-934 (2004).
- [21] Kar Y., [Catalytic Pyrolysis of Car Tire Waste using Expanded Perlite](#), *Waste Management*, **31(8)**: 1772-1782 (2011).
- [22] Islam M.R., Joardder M.U.H., Kader M.A., Sarker M.R., [Valorization of Solid Tire Wastes Available in Bangladesh by Thermal Treatment](#), *Proceedings of the WasteSafe 2011-2nd International Conference on Solid Waste Management in the Developing Countries*, WasteSafe/Khulna University of Engineering & Technology (KUET), Bangladesh, 1-9 (2011).
- [23] Roy C., Labrecque B., de Caumia B., [Recycling of Scrap Tires to Oil and Carbon Black by Vacuum Pyrolysis](#), *Resources, Conservation and Recycling*, **4(3)**: 203-213 (1990).
- [24] Gunawan R., Li X., Lievens C., Gholizadeh M., Chaiwat W., Hu X., Mourant D., Bromly J., Li C.-Z., [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).
- [25] Bakatula E.N., Mosai A.K., Tutu H., [Removal of Uranium from Aqueous Solutions using Ammonium-modified Zeolite](#), *S. Afr. J. Chem.*, **68**: 165-171 (2015).