

سپیده به‌نام^۱ و مرتضی قلی‌زاده^{۲*}

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران.

۲. استادیار دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران.

دریافت: فروردین ۱۴۰۱ بازنگری: شهریور ۱۴۰۱ پذیرش: شهریور ۱۴۰۱



10.30495/JACR.2022.1956008.2027



20.1001.1.17359937.1401.16.3.11.7

چکیده

در این پژوهش، تأثیر کاتالیست زئولیت بر فرایند تف‌کافت مخلوط چوب صنوبر و پلی‌اتیلن سبک بررسی شد. بدین منظور، در یک واکنشگاه با ابعاد آزمایشگاهی، ۱۵ گرم از این مخلوط بارگذاری شد و تف‌کافت مخلوط در دمای ۵۰۰ °C، در فشار اتمسفریک و در جو گاز نیتروژن انجام پذیرفت. افزودن کاتالیست زئولیت A4 به مخلوط تف‌کافت موجب افزایش مقدار قطران تولیدی شد. قطران تولیدی دارای دو گروه ترکیب‌های آلیفاتیکی و آروماتیکی بود. کاتالیست، مقدار مواد آروماتیک موجود در قطران را نیز افزایش داد و با اکسیژن‌زدایی موجب بهبود کیفیت قطران شد. با توجه به تصاویرهای SEM مشخص شد که ساختار زغال‌های تولیدشده از فرایند تف‌کافت گرمایی و کاتالیستی، مشابه با ساختار چوب صنوبر بود با این تفاوت که زغال کاتالیستی تخلخل بیشتری داشت. طیف‌های FTIR نشان داد که افزودن کاتالیست موجب اکسیژن‌زدایی اندکی از سطح موم به‌دست آمده از تف‌کافت کاتالیستی می‌شود و مقدار موم تولیدشده را کاهش می‌دهد. این نتیجه‌ها نشان داد که کاتالیست زئولیت A4 تمایل به اکسیژن‌زدایی از سطح فراورده دارد. با توجه به الگوهای XRD و تجزیه عنصری، مشخص شد به مقدار خیلی کمی کک پس از واکنش، بر کاتالیست تشکیل می‌شود.

واژه‌های کلیدی: تف‌کافت، چوب صنوبر، زئولیت، پلی‌اتیلن سبک

مقدمه

تجزیه‌پذیری ضعیف بسپارها، دفع زباله در محل‌های دفع پسماند رو به نامطلوب‌شدن است و باید روشی کارآمدتر برای بازیافت این زباله‌های پلاستیکی اندیشیده شود [۱]. مشکل‌های زیست‌محیطی ناشی از انتشار آلاینده‌های اولیه (گوگرد دی‌اکسید، کربن مونوکسید، نیتروژن اکسیدها و

طی دهه‌های گذشته، افزایش روز افزون جمعیت به همراه نیاز مردم به اتخاذ شرایط بهتر برای زندگی، منجر به افزایش چشمگیر مصرف بسپارها (به‌طور عمده پلاستیک‌ها) شده است. به دلیل فشارهای قانونی، افزایش هزینه‌ها و

خورندگی، ناپایداری، ارزش گرمایی پایین و عدم سازگاری با سوخت فسیلی، استفاده از آن را در موتورهای معمولی و دیگ‌های بخار محدود می‌کند [۸]. این نواقص باید برای استفاده از آن به‌عنوان یک سوخت معمولی برطرف شود. برای بهبود بخشیدن سوخت روغن زیستی، باید هم‌تفکافت زیست‌توده و مواد آلی حاوی هیدروژن بالا انجام شود. بنابراین، پلاستیک‌ها به‌دلیل داشتن هیدروژن بیشتر و مقدار کم آب موجود در روغن به‌دست‌آمده از تفکافت آن‌ها، می‌توانند به‌عنوان واکنشگر مناسب باشند [۴]. در تفکافت، وجود پلاستیک می‌تواند موجب بهبود خاصیت مایع و بازده آن به‌عنوان سوخت شود. از این رو، مخلوطی از پلی‌اتیلن، پلی‌پروپیلن، پلی‌استایرن و اجزای اصلی پلاستیک پسماندهای جامد شهری و یا یکی از آن‌ها در مخلوط با زیست‌توده استفاده می‌شود [۹]. در میان انواع پلاستیک‌ها، پلی‌اتیلن بیش از ۳۰ درصد از کل زباله پلاستیک در جهان را تشکیل می‌دهد. از این رو، استفاده از آن در فرایندهای هم‌تفکافت زیست‌توده، در کاهش آلودگی به‌دست‌آمده از زباله‌های پلاستیکی می‌تواند مفید باشد [۱۰].

همچنین، روغن زیستی با وجود بزرگترین مزیت آن، یعنی دوستدار محیط‌زیست بودن، به‌دلیل محتوای بالای آب (۱۵ تا ۳۰ درصد وزنی) و ترکیب‌های اکسیژن‌دار (۳۵ تا ۶۰ درصد وزنی) مانند اسیدها، کتون‌ها، اترها، آلدهیدها و الکل‌ها با چالش‌های فنی زیادی برای تجاری‌سازی مواجه است. بنابراین، کیفیت روغن زیستی باید با حذف اکسیژن از راه فرایند گرمایی جدید و یا روش‌های جدید پیش‌تصفیه، بهبود یابد. هم‌تفکافت کاتالیستی به‌عنوان روشی جایگزین برای بهبود کیفیت روغن‌های زیستی استفاده می‌شود [۱۱]. تفکافت کاتالیستی یک رویکردی است که طی آن، زیست‌توده را پیش از اینکه بخارها چگالنده شوند، اکسیژن‌زدایی می‌کند [۱۲]. طی سالیان طولانی مواد کاتالیستی متفاوتی مانند کاتالیست‌های همگن، مواد مزوپور

هیدروکربن‌ها) مانند باران‌های اسیدی، کاهش لایه ازن و تغییرهای آب و هوایی جهان به‌طور عمده با احتراق سوخت‌های فسیلی ایجاد شده‌اند [۲]. اگرچه انواع متفاوتی از انرژی طبیعی، مانند نور خورشید، زمین گرمایی، انرژی آب، انرژی باد و زیست‌توده به‌عنوان منبع انرژی تجدیدپذیر در نظر گرفته می‌شوند، ولی بیشتر آن‌ها برای تولید برق استفاده می‌شود. فقط زیست‌توده یک منبع کربن تجدیدپذیر است که می‌تواند برای تولید سوخت‌های زیستی یا مواد اولیه شیمیایی استفاده شود [۳]. بنابراین، زیست‌توده به‌عنوان منبع انرژی تجدیدپذیر عمده جهان، برای کاهش منابع سوخت فسیلی شناخته شده است [۴].

تفکافت یک فرایند تجزیه گرمایی است که در غیاب اکسیژن رخ می‌دهد و در دهه‌های گذشته به‌دلیل پتانسیل تبدیل پسماند آلی مانند لاستیک‌های فرسوده، خاک اره، بامبو، زباله‌های پلاستیکی، سایر مواد زائد کشاورزی به بقایای کربنی، هیدروکربن‌های مایع و گازها به‌طور گسترده مطالعه شده است [۵]. با تفکافت، زیست‌توده لیگنوسلولزی به مواد جامد کربنی و مایع‌ها و گاز تبدیل می‌شوند [۶]. فرآورده به‌دست‌آمده شامل گاز (هیدروژن، کربن مونوکسید، کربن دی‌اکسید، متان و هیدروکربن‌های سبک)، هیدروکربن‌های مایع (قطران^۱ یا روغن زیستی^۲)، مواد کربنی (زغال^۳) و موم^۴ (در صورت استفاده از واکنشگرهای پلی‌فینی^۵ مانند پلی‌اتیلن) است [۷].

روغن به‌دست‌آمده از تفکافت زیست‌توده در مقایسه با نفت‌های معمولی، ویژگی سوختی ناپایداری دارد. مقدار آب زیست‌توده نیز به‌دلیل داشتن اکسیژن و ترکیب‌های اسیدی بسیار بالا است (بیش از ۲۰ درصد) [۴]. روغن زیستی به دست‌آمده از آن به‌دلیل داشتن برخی ویژگی‌های نامطلوب مانند

اسیدی، مواد مزوپور غیراسیدی، کاتالیست‌های FCC^1 ، زئولیت‌ها و اکسیدهای فلزی برای تف کافت کاتالیستی زیست‌توده و پلاستیک به کار گرفته شده‌اند. مشخص شده است که زئولیت‌ها کاتالیست‌های کارآمد و مؤثری در تخریب پلی‌اتیلن هستند [۱۳]. مزایای استفاده از زئولیت‌ها، به قیمت پایین آن‌ها و دانش به‌دست‌آمده طی دهه‌ها استفاده از آن‌ها در صنایع شیمیایی نسبت داده می‌شود [۱۴]. فن و همکارانش^۲، در سال ۲۰۱۷، هم‌تف کافت کاتالیستی لیگنین و پلی‌اتیلن سبک با زئولیت H-ZSM5 و MgO را انجام دادند. ثابت شد که پلی‌اتیلن سبک یک هیدروژن‌دهنده خوب برای بهبود کیفیت روغن زیستی است. آن‌ها مشاهده کردند که هم‌افزایی آشکاری بین لیگنین و پلی‌اتیلن سبک، برای بالا بردن بازده روغن زیستی به‌دست آمد. زئولیت H-ZSM5 نسبت به MgO تولید مواد آروماتیک را بهبود بخشید [۱۵].

همان‌گونه که در بالا اشاره شد برای افزایش کیفیت روغن زیستی و حذف اکسیژن موجود در آن، چوب صنوبر با پلی‌اتیلن سبک (که یک ماده پلی‌الفینی با مقدار هیدروژن بالا است) و در حضور زئولیت A4 (که یک کاتالیست زئولیتی میکروپور و ارزان قیمت است) تف کافت شد. این فرایند در یک واکنشگاه نیم‌پیوسته، در دمای $500^\circ C$ ، فشار اتمسفریک و در جو نیتروژن انجام شد.

بخش تجربی

مواد اولیه

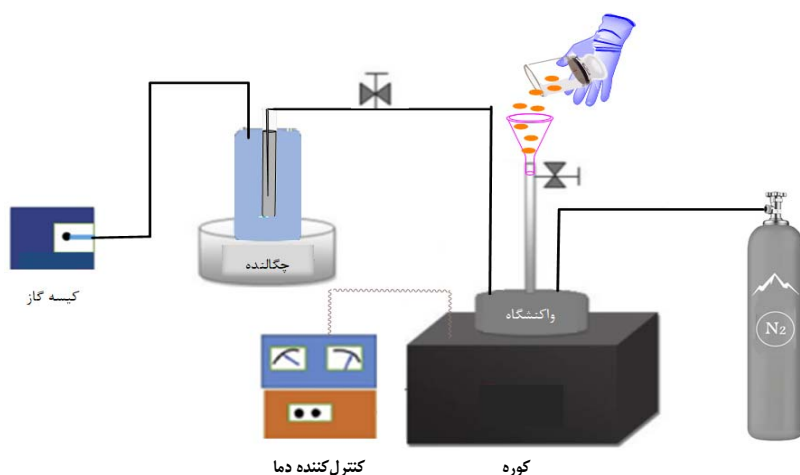
پسماندهای چوب صنوبر که در منطقه تبریز به خوبی یافت می‌شوند، به‌عنوان واکنشگر با ابعاد به طول ۱ cm، عرض ۱ mm و ضخامت ۱ mm تهیه شدند. گرانول‌های پلی‌اتیلن سبک از شرکت پتروشیمی آریا ساسول خریداری شدند. ذره‌های پلی‌اتیلن سبک به شکل قرص، به قطر ۵ mm و ارتفاع ۲ mm و چگالی

چگالنده استفاده شد. سامانه استفاده‌شده در فرایند تف کافت برای انجام این فرایند از یک واکنشگاه فولادی بستر ثابت و نیم‌پیوسته به ارتفاع ۱۹ cm و قطر ۱۲ cm استفاده شد (شکل ۱) که جنس آن فولاد ضد زنگ بود. واکنشگاه مورد استفاده دو عدد شیر سوزنی استیل ۳۱۶ و نیز یک عدد شیر تویی ۳۱۶ داشت. برای ورودی واکنشگاه دو لوله $1/4$ اینچی و $1/2$ اینچی استفاده شد و نیز برای ورودی گاز خنثی نیز یک لوله $1/4$ اینچی استفاده شده بود. برای شروع آزمایش دمای واکنشگاه با استفاده از یک کوره قابل برنامه‌ریزی تا $500^\circ C$ افزایش یافت که این دما همان دمای تف کافت و انجام آزمایش بود. پس از عاری‌سازی محیط از گاز اکسیژن با گاز نیتروژن، خوراک که مخلوطی مساوی از چوب صنوبر خردشده و تایر زائد بود در دمای $500^\circ C$ ، فشار اتمسفریک و جو نیتروژن به واکنشگاه وارد شد و ۲۰ دقیقه زمان برای انجام واکنش در نظر گرفته شد. در صورت انجام فرایند تف کافت کاتالیستی، زئولیت A4، به‌منظور فعال‌سازی، پیش از مواد اولیه به واکنشگاه وارد شد و مقدار مورد استفاده یک چهارم خوراک ورودی بود. در حین فرایند، گازهای تولیدشده وارد چگالنده شدند که حاوی ترکیب کلروفرم و متانول بودند و گازهای تراکم‌پذیر به‌صورت فراورده مایع (قطران) تولیدی و گازهای سبک‌تر و غیرقابل تراکم به صورت فراورده گاز از چگالنده خارج شدند. باقی‌مانده مواد جامد در داخل واکنشگاه، در پایان فرایند به‌عنوان فراورده جامد (زغال) جمع‌آوری شد. در نهایت قطران به‌دست‌آمده برای جداسازی حلال و ترکیب‌های سبک آن، در داخل آن قرار گرفت تا فراورده نهایی روغن به‌دست آید. در این فرایند عامل‌های دبی گاز نیتروژن و سرعت گرمایش ثابت در نظر گرفته شد. روش‌های تجزیه‌ای

1. Fluid catalytic cracking

2. Fan et al.

دستگاه‌های تجزیه‌گر متفاوت انجام شد. متفاوتی نیز بر فراورده‌های جامد، قطران و نیز گاز تولیدی با



شکل ۱ طرحواره سامانه و واکنشگاه به کارگرفته شده در فرایند تفکافت

۳۵ حفظ شد و سپس دما با سرعت $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ از 35°C تا 250°C افزایش پیدا کرد. ستون برای ۵ دقیقه در دمای 250°C نگه داشته شد. هلیوم با دبی $4\text{ ml}/\text{min}$ به عنوان گاز حامل استفاده شد. شناسایی پیکها در طیف MS برپایه 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 شد [۲۰ و ۲۱].

تجزیه وزن‌سنجی گرمایی (TGA^1)

این روش برای اندازه‌گیری مقدار فراربودن ترکیب‌های موجود در نمونه‌ها استفاده شد. نمودارهای مربوط به کاهش وزن و مشتق وزن‌سنجی گرمایی 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 برای رسیدن به دمای 500°C با سرعت گرمایی $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ و در حضور جریان نیتروژن، گرمادهی شدند.

روش‌های شناسایی

طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR)

برای به دست آوردن طیف FTIR هر نمونه، دستگاه Nicolet iS50 به کارگرفته شد. در ابتدا، نمونه‌ها در دمای 35°C و در یک اجاق خلأ به مدت ۴ ساعت گرمادهی شدند. گستره طیف در بازه 250 تا 450 cm^{-1} بود [۱۶].

پراش پرتو ایکس (XRD)

دستگاه Ultima IV X-ray مجهز به منبع پرتو ایکس $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5406\text{ \AA}$) برای بررسی و مطالعه ساختار بلوری نمونه‌های زغال به کارگرفته شد. [۱۷ تا ۱۹].

سوانگاری گازی-طیف‌سنجی جرمی (GC-MS)

تجزیه فراورده مایع با دستگاه Shimadzu GC-MS، با یک ستون موینگی (DB-Wax) به 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

میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM)

برای ریخت‌شناسی واکنشگرها، نمونه زغال‌های تولیدشده و همچنین برای کاتالیست پیش و پس از واکنش، میکروسکوپ الکترونی روبشی MIRA3 FEG-SEM (Tescan) ساخت کشور چک به کار گرفته شد.

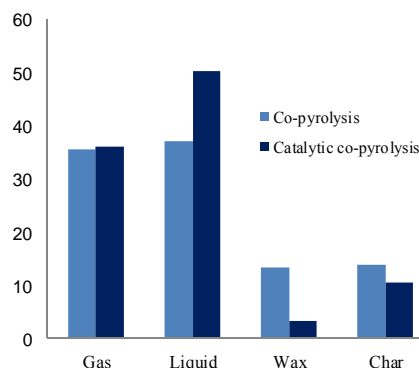
تجزیه عنصری

تعیین عناصر مربوط به نمونه‌ها با روش طیف‌سنجی جذب اتمی و به کارگیری دستگاه EuroEA3000-Single instrument انجام شد.

نتیجه‌ها و بحث

بازده فراورده

مقدار بازده فراورده تولیدشده از تف کافت گرمایی و کاتالیستی در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲ مقدار فراورده‌های گازی، زغال، قطران و موم تولیدشده در تف کافت گرمایی و کاتالیستی

همان‌گونه که مشاهده می‌شود، افزودن کاتالیست زئولیت، بازده زغال و موم را به ترتیب از ۱۳/۸۸ و ۱۳/۳۸ به ۱۰/۴۰ و ۳/۱۹٪ کاهش و در مقابل، بازده قطران و گاز را به ترتیب از ۳۷/۰۶ و ۳۵/۶۸ به ۵۰/۳۴ و ۳۶/۰۷ افزایش داده که این نتیجه به دلیل افزایش کراکینگ و تولید مواد سبک در تف کافت کاتالیستی است. به بیان دیگر، کاتالیست در افزایش

بازده قطران که به‌عنوان فراورده اصلی تف کافت است، مؤثر بوده است. همچنین، کاتالیست موجب شده مقدار خیلی کمی (کمتر از ۱ درصد) به فراورده گازی افزوده شود که به معنی اتلاف خیلی کم مواد آلی به شکل گاز است. ترکیب‌های متفاوت در فاز گاز در تف کافت گرمایی و کاتالیستی

تجزیه فراورده‌های گازی به دست آمده از هم‌تف کافت گرمایی و کاتالیستی چوب صنوبر و LDPE با سوانگاری گازی در شکل ۳ آورده شده است. با توجه به نمودار مشخص می‌شود که مقدار گازهای CO و CO₂ در تف کافت کاتالیستی افزایش یافته است.

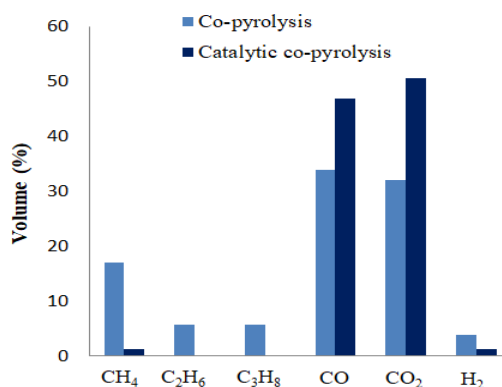
این گازها به دلیل وجود مواد اکسیژن‌دار در چوب صنوبر و پلی اتیلن و واکنش‌های کربونیل‌زدایی و کربوکسیل‌زدایی تولید شده است. در تف کافت گرمایی مقدار گاز CH₄ بیشتر از تف کافت کاتالیستی است. همچنین، گازهای C₂H₆ و C₃H₈ در تف کافت گرمایی تولید شد در حالی که مقدار این گازها در تف کافت کاتالیستی به‌طور تقریبی صفر بود. یعنی در تف کافت گرمایی مقدار هیدروکربن‌های سبک بیشتر تولید شد. درصد تولید گاز H₂ نیز در تف کافت گرمایی بیشتر از تف کافت کاتالیستی بود که به دلیل بسپارش رادیکال‌های فعال هیدروژن، تولید شد.

به‌طور کلی نتیجه‌ها نشان‌دهنده این است که کاتالیست موجب افزایش سرعت اکسیژن‌زدایی شده است، ولی سرعت واکنش بسپارش ترکیب‌های سبک هیدروکربنی بیشتر از سرعت کراکینگ آن‌ها بود. ترکیب‌های CH₄، C₂H₆ و C₃H₈ به احتمال بر اثر بسپارش در حضور کاتالیست، تبدیل به هیدروکربن‌های سبک مایع در داخل آن شده‌اند.

و می‌تواند به مواد شیمیایی مفیدی تبدیل شود، فقط در مایع به‌دست آمده از تف‌کافت کاتالیستی مشاهده شد که در اثر آب‌زدایی قندهای به‌دست‌آمده از تف‌کافت سلولز تولید شده بود. اسیدهای تولید شده در تف‌کافت کاتالیستی کاهش چشمگیری یافته بود. پژوهش‌ها نشان داده است که مراکز اسید لوئیس و برونستد^۱ موجود در کاتالیست‌های زئولیتی واکنش‌های آب‌زدایی را افزایش می‌دهد.

به‌دلیل انجام واکنش‌های کتونی‌شدن حول کاتالیست که گروه‌های کربوکسیل را حذف و اسیدها را به کتون تبدیل می‌کند، بازده اسید کاهش یافته و کتون‌ها تولید شدند که این خود موجب افزایش ارزش گرمایی و پایداری فرآورده‌های مایع می‌شود. همچنین، با افزودن کاتالیست، مقدار مواد با ارزش آروماتیکی نیز افزایش یافت. برای مثال، بیشترین مقدار آروماتیک را دی‌۲-تیل‌هگزیل فتالات (۳/۲۲٪) داشت [۲۳].

مشاهده شد که تولوئن و زایلین با افزودن کاتالیست افزایش و بنزن کاهش یافت؛ این پدیده به‌دلیل افزایش واکنش‌های آلکیل‌دارشدن بنزن بود؛ زیرا ترکیب‌های آروماتیک تک حلقه چندجایگزینی مانند تری‌متیل‌بنزن و دی‌متیل‌بنزن با واکنش‌های تسهیم نامتناسب^۲ تبدیل به تولوئن و زایلین می‌شوند [۲۲]. مقادیر الکل نیز در حضور کاتالیست افزایش یافت که بیانگر کراکنگ بیشتر واکنشگرها بود که تأثیر آن در کاهش مقدار زغال و موم تف‌کافت کاتالیستی مشاهده شد. برای مثال، متانول و اتانول با افزودن کاتالیست تولید شدند.



شکل ۳ درصد حجمی ترکیب‌های متفاوت موجود در فاز گازی (تعیین شده با GC)

نتیجه‌های به‌دست آمده از تجزیه GC-MS فرآورده مایع در جدول ۱ درصد مواد فرار موجود در مایع به‌دست‌آمده از تف‌کافت گرمایی و تف‌کافت کاتالیستی LDPE و چوب صنوبر نشان داده شده است. مواد موجود در مایع‌های تولیدشده شامل مواد آلیفاتیک (هیدروکربن‌های راست زنجیر و حلقوی)، آروماتیک‌ها، الکل‌ها و مقداری مواد اسیدی، مواد گوگردار و نیتروژن‌دار بود. ترکیب‌های خطی سبک مانند آلکان‌ها و آروماتیک‌های سبک مانند بنزن و زایلین در مایع وجود داشت. فرآورده‌های آروماتیک به‌طورعمده از تجزیه لیگنین موجود در چوب به‌دست آمد. الکل‌ها و اسیدها از تجزیه گرمایی سلولز و همی‌سلولز ایجاد شد [۲۲].

مواد آلیفاتیک شامل آلکان‌ها، آلکن‌ها، اسیدها و ... بود که از تجزیه چوب و پلی‌اتیلن به‌دست آمدند. آلکان‌ها مانند پنتان، هگزان و اکتان بیشترین مقدار را در این گروه داشتند. نتیجه‌ها نشان داد که مقادیر آلکان مانند هگزان و دکان در تف‌کافت گرمایی زیاد بود. مقداری الکل و اسید نیز در مایع وجود داشت.

با افزودن کاتالیست به فرایند هم‌تف‌کافت، تغییراتی در مقادیر ترکیب‌های به‌وجود آمد. مقدار آلکان‌ها کاهش یافت که این می‌تواند به دلیل شکست مولکولی آن‌ها و همچنین، تبدیل به مواد آروماتیکی باشد. فوران که ماده با ارزشی است

1. Lewis and Brønsted

2. Disproportionation reactions

جدول ۱ درصد ترکیبات سبک قطران به دست آمده از فرایند تف کافت گرمایی و کاتالیستی (تعیین شده با GC-MS)

تف کافت		ترکیبها	تف کافت		ترکیبها
کاتالیستی	گرمایی		کاتالیستی	گرمایی	
۰/۰۸	-	۱و۱-دی متوکسی پروپان	-	۲/۲۴	متان
۶/۸۹	۶/۸۳	۲-متیل پنتان	۰/۰۶	-	بوتان
۱۱/۳۸	-	۳-متیل سیکلو پنتان	-	۸/۹۹	۳-متیل پنتان
۰/۰۶	-	۳-پروپیل-۱و۴-پنتادین	۰/۰۶	-	۱-اتیل-۱-متیل سیکلو پنتان
۳/۰۸	۱۷/۳۴	سیکلو هگزان	۸/۴۶	۱۴/۶۹	هگزان
۰/۳۱	-	۳-متیل سیکلو هگزان	۰/۱۰	-	سیکلو هگزانون
۰/۷۸	۱/۶۷	هیپتان	۰/۲۴	-	۴-متیل سیکلو هگزان
-	۰/۰۲	۳و۳-دی متیل هگزان	-	۰/۱۱	۲و۴-دی متیل هگزان
-	۰/۱۰	۲-متیل هیپتان	-	۱/۷۷	۳-متیل هیپتان
۰/۰۷	-	۲و۴-دی متیل هپتن	۰/۶۰	-	۱-هپتن
-	۱/۰۲	۱-اتیل-۳-متیل سیکلو پنتان	-	۰/۲۳	۳-کلرو-۳-متیل پنتان
۰/۹۰	-	۱-اکتن	۲/۹۶	۷/۵۱	اکتان
-	۰/۱۲	۱۱-پروپیل سیکلو پنتان	۰/۹۰	-	۲-اکتن
۰/۰۴	-	۳-اتیل-۱-سیکلو هگزان	۰/۰۹	-	۱-بوتیل-۲-متیل سیکلو پنتان
-	۰/۱۴	۴-هیدروکسی-۱-پیرولین اکسید	۰/۰۹	-	۱و۲-دی متیل سیکلو هگزان
۰/۱۰	-	۳-متیل نونان	۰/۵۰	۰/۴۳	نونان
-	۰/۰۹	۱و۱و۳-تری متوکسی بوتان	۰/۶۳	-	نونن
۰/۰۸	-	۲و۶-دی متیل-۳-اکتن	-	۰/۱۹	۴-اتیل اکتان
۱/۴۰	۳/۷۴	دکان	-	۰/۳۴	۳-متیل نونان
۰/۱۷	-	E-۲-اکتادکان	۰/۰۹	-	سیکلودکان
-	۰/۰۸	سیکلو پنتان	-	۰/۱۶	سیس-۳-دکان
۰/۱۱	-	۲-دکن	۰/۹۰	-	دکن
۰/۸۸	-	۱-اون دکن	۰/۶۴	۰/۸۵	اون دکان
-	۰/۰۷	سیس-۵-اون دکان	۰/۰۴	-	۱-کلرو-۷-هپتادکن
-	۰/۲۴	۳-متیل اون دکان	-	۰/۱۷	۵-اتیل اون دکان
۰/۲۵	۰/۱۹	۱و۱۱-دودکادین	-	۰/۱۱	بی سیکلو هپتان
۰/۱۸	-	۸-دودکن	۰/۷۷	۰/۵۹	۱-دودکن
۰/۱۲	۰/۱۹	۳-دودکن	۰/۷۸	۱/۰۹	دودکان
۰/۲۳	-	۲و۶-اکتادین	۰/۰۴	۰/۱۹	EوZ-۲و۱۳-اکتادکادین
۰/۹۳	۰/۵۳	۱-تری دکن	۰/۲۷	-	۱و۱۲-تری دکادین
۰/۰۷	-	سیکلودودکان	۰/۵۰	۰/۴۰	تری دکان
۰/۰۸	-	۱۳-تترادکن	۰/۸۸	-	تترادکن

ادامه جدول ۱ درصد ترکیبات سبک قطران به دست آمده از فرایند تف کافت گرمایی و کاتالیستی (تعیین شده با GC-MS)

تف کافت		ترکیبها	تف کافت		ترکیبها
کاتالیستی	گرمايي		کاتالیستی	گرمايي	
۰/۰۹	-	۱۱و۱۳-دی متیل-۱۲-تترادکن	۰/۰۲	-	Z-۱۱-تترادکن
-	۰/۱۲	۶-تری دکن	-	۰/۱۰	۱-کلروهپتادکن
۰/۵۷	-	تترادکان	۰/۱۰	۰/۱۱	۳-تترادکن
-	۰/۰۴	۲-متیل هگزادکانال	-	۰/۰۵	۱۰و۱۲-دی متیل اون دکان
-	۰/۴۴	تتراتتراکونتان	-	۰/۰۶	۲-بیوتیل-۱-دکن
-	۰/۱۹	۱و۱۳-تترادکادین	-	۰/۵۷	۲-تترادکادین
-	۰/۶۸	تترادکادین	-	۰/۰۶	ترنس-۴-دکن
۰/۰۷	۰/۰۸	سیکلوتترادکان	-	۰/۰۴	۱۱و۱۳-دی متیل-۱۲-تترادکان
-	۰/۰۴	۱۴-متیل دوتریاکونتانال	۰/۲۰	-	۱-دوتریاکونتانال
-	۰/۱۷	۹-تترادکن	۰/۰۷	۰/۳۵	۱-پنتادکن
۰/۰۷	۰/۳۵	پنتادکن	۰/۵۰	-	پنتادکان
۰/۰۴	۰/۰۵	سیکلودودکان	-	۰/۰۴	سیکلوپنتادکان
-	۰/۱۲	۳و۷-دی متیل-۶-نونان	-	۰/۰۷	۱و۱-اوکسی بیس دودکان
-	۰/۱۵	۱و۱۳-تترادکادین	۰/۵۷	۰/۸۲	هگزادکان
۰/۸۱	-	۱-هگزادکن	-	۰/۱۱	سیکلوتتراکوزان
-	۰/۱۳	بی سیکلوایکوزان	۰/۲۵	-	۳-ایکوزن
۰/۷۸	۰/۲۵	هپتادکن	۰/۷۳	-	E-۱۵-هپتادکنال
-	۰/۲۳	هپتادکان	۳/۵۲	۰/۰۴	۹-تری کوزن
-	۰/۰۳	۱۴-هگزادکنال	-	۰/۱۵	سیس-۹-اکتادکن
۱/۲۶	۰/۵۵	اکتادکن	۲/۶۸	۰/۲۷	سیکلوتتراکوزان
-	۰/۰۵	Z-۱۱-تترادکن	۱/۵۲	۰/۱۰	۱و۱۹-ایکوزادین
۴/۲۳	۰/۲۵	۱-نونادکن	۰/۰۶	-	۲-متیل-۷-نونادکن
۰/۴۴	-	نونادکان	-	۰/۱۶	تتراکوزان
۰/۵۳	۰/۳۱	۳-ایکوزن	-	۰/۱۳	Z-۸-هگزادکن
۰/۱۰	-	۵-ایکوزن	-	۰/۰۹	۱و۱۹-ایکوزادین
-	۰/۱۹	آلفا اکتادین	۰/۰۵	-	اتیل سیکلودوکوزان
-	۰/۱۴	هنی کوزان	-	۰/۰۴	نونادکن
۰/۶۴	-	Z-۵-نونادکن	۰/۱۰	۰/۰۴	۳-اکتادکن
۰/۰۶	-	Z-۲-اکتادکن	۰/۰۲	-	آلفا-اکتادکن
۰/۲۰	۰/۱۰	سیس-۱-کلرو-۹-اکتادکن	-	۰/۲۰	سیکلواکتاکوزان
۰/۴۲	-	اکتاکوزان	-	۰/۴۱	تری کوزان
-	۰/۲۳	۹-تری کوزان	-	۰/۹۷	۹-اکتادکنامید
-	۰/۴۰	۹-تری کوزن	-	۰/۳۰	نونادکن

ادامه جدول ۱ درصد ترکیبات سبک قطران به دست آمده از فرایند تف کافت گرمایی و کاتالیستی (تعیین شده با GC-MS)

ترکیبها	تف کافت		ترکیبها	تف کافت	
	گرمایی	کاتالیستی		گرمایی	کاتالیستی
تریاکوتنان	-	۱٫۰۵	هیپتاکوزان	۰٫۱۹	-
ایکوزان	۰٫۰۶	۰٫۵۳	هنتریاکوتنان	۰٫۱۵	-
۱- (۲-متیل پروپیل) سیکلو هگزین	-	۰٫۰۴	کولستا-۳ و ۵-دین	۰٫۰۵	-
۱-دوکوزن	-	۰٫۵۸	دوکوزان	-	۰٫۴۴
سیکلو هگزادکان	-	۰٫۱۰	۱ و ۳-دی اوکسان	-	۰٫۰۴
سیکلو ایکوزان	-	۰٫۰۷	۱-هنیکوسیل فرمات	-	۰٫۱۴
نوناکوزان	-	۰٫۴۸	۱۳-متیل-Z-۱۷-نوناکوزن	-	۱٫۹۸
تولوئن	۰٫۹۵	۱٫۸۹	۱۳-متیل-Z-۱۴-نوناکوزن	-	۰٫۰۷
اتیل بنزن	۰٫۳۵	۰٫۱۹	متیل بنزن	-	۰٫۰۵
۱-دی متوکسی متیل بنزن	-	۰٫۱۳	۱ و ۳-دی متیل بنزن	۰٫۲۳	-
۲ و ۵-دی متوکسی تتراهیدرو فوران	-	۰٫۲۰	زایلین	۰٫۲۷	۰٫۳۴
دکاهیدرو ۲-متیل نفتالین	۰٫۰۷	-	نفتالون	۰٫۰۷	-
۳-دودسیل ۲ و ۵-فوران دیون	۰٫۰۵	-	۲ و ۶ بیس (۱ و ۱۰-دی متیل اتیل) فنل	۰٫۰۷	-
دی ۲-اتیل هگزیل فتالات	۲٫۸۱	۳٫۲۲	۱-بوتیل اکتیل بنزن	۰٫۰۳	-
ترت هگزادکان تیول	-	۰٫۰۴	۲-او کسای سیکلو-۸ و ۱-سینول	-	۰٫۳۴
اتانول	-	۱٫۲۸	متانول	-	۴٫۰۵
هگزاکوزانول	۰٫۰۳	-	۱-دوتریا کونتانول	-	۰٫۰۴
دودکانول	۰٫۰۴	-	اکتاکوزانول	-	۱٫۶۷
پنتانوتیک اسید	-	۰٫۰۹	اولیل الکل	-	۰٫۲۷
هگزادکانوتیک اسید	۰٫۸۱	۰٫۷۳	هگزادکانوتیک اسید	۰٫۳۰	-
تری کلرو استیک اسید	-	۰٫۰۸	استیک اسید	۰٫۰۴	-
۹-اکتادکانوتیک اسید	۰٫۷۴	۰٫۶۸	اکتادکانوتیک اسید	۰٫۴۴	-

طیف FTIR نمونه های قطران تولید شده

در شکل ۴ طیف FTIR مایع (قطران) به دست آمده از تف کافت گرمایی و کاتالیستی نشان داده شده است. همان گونه که مشاهده می شود، در طیف ترکیب های دارای ارتعاش های کششی O-H مانند فنل ها، الکل ها و کربوکسیلیک اسید، نوار با شدت بسیار زیادی در گستره ۳۲۰۰ تا ۳۴۰۰ cm^{-1} دارند که نشان می دهد این ترکیب ها به مقدار زیاد در قطران وجود داشته اند [۲۵]. کاتالیست

موجب کاهش شدت O-H شده که به خاطر شدت اکسیژن زدایی بالا در حضور کاتالیست است. نشانه هایی از نوارهای 2924 cm^{-1} در طیف قطران گرمایی و 2968 cm^{-1} در طیف قطران کاتالیستی وجود دارد که نشان از کشش آروماتیک C-H و ارتعاش های کششی C-H در N- هتروسیکلیک هایی مانند پیریدین ها، کینولین ها و پیریمیدین ها است [۲۶]. شدت این نوار در طیف نمونه به دست آمده در حضور کاتالیست بیشتر است که به دلیل

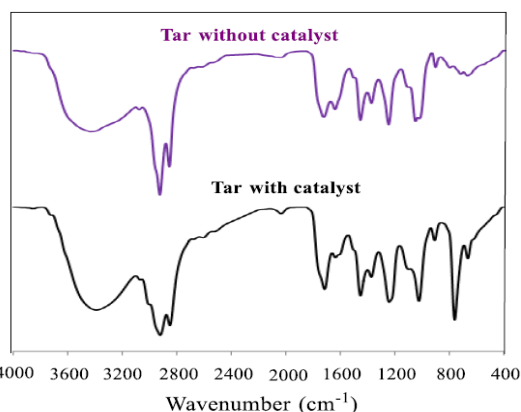
مقدار بالای آروماتیک‌ها در قطران کاتالیستی است.

بنابراین، کاتالیست موجب افزایش سرعت واکنش اکسیژن‌زدایی شده است.

نمودار TGA نمونه‌های قطران تولیدشده

در شکل ۵ نمودارهای TGA و DTG برای هر دو مایع به‌دست‌آمده از هم‌تف‌کافت چوب صنوبر و پلی‌اتیلن بدون کاتالیست و در حضور کاتالیست آورده شده است. مشخص شد که هر دو قطران از مواد متفاوتی تشکیل شده بود. با مشاهده نتیجه‌های به‌دست‌آمده مشخص شد که ساختار هر دو نمونه قطران از دماهای پایین شروع به تخریب شدن کرده بودند که این خود بیانگر وجود مواد بسیار سبک و رطوبت در قطران بود. در دمای 850°C ، حدود ۲۵٪ از قطران به‌دست‌آمده از تف‌کافت کاتالیستی و ۲۰٪ از قطران به‌دست‌آمده از تف‌کافت گرمایی باقی‌مانده بود که نشان می‌داد قطران به‌دست‌آمده از تف‌کافت کاتالیستی سنگین‌تر بود یا اینکه مقدار رطوبت داخل قطران به‌دست‌آمده از فرایند تف‌کافت گرمایی بیشتر بود چرا که تا 100°C مقدار بیشتری از قطران تف‌کافت گرمایی تخریب و یا تخریب شد. از دمای حدود 300°C مقدار کاهش وزن برای هر دو نمونه مایع کاهش پیدا کرد که بیانگر شروع تخریب مواد سنگین‌تر در داخل هر دو نمونه قطران بود.

نمودارهای DTG مربوط به هر دو نمونه نیز وجود مواد متفاوت در قطران تف‌کافت گرمایی و کاتالیستی را مشخص کرد. در نمودار DTG مربوط به هر دو قطران تف‌کافت گرمایی و کاتالیستی در گستره 100°C و 650°C پیک‌هایی مشاهده شد که شدت پیک موجود در دمای 100°C نسبت به بقیه پیک‌ها بیشتر بود و شدت آن برای قطران تف‌کافت گرمایی بیشتر از تف‌کافت کاتالیستی بود که بیانگر وجود رطوبت و مواد سبک بیشتری در قطران گرمایی بود. پیک موجود در 300°C نیز بیانگر مواد با اندازه متوسط بود که شدت آن برای هر دو قطران به‌طور تقریبی یکسان بود. پیک خیلی کوچک موجود در 650°C نشان‌دهنده

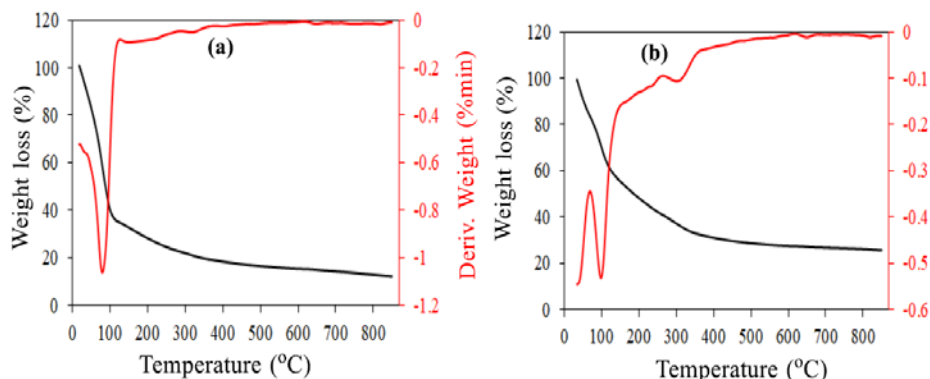


شکل ۴ طیف‌های FTIR نمونه‌های قطران تولیدشده در تف‌کافت گرمایی و کاتالیستی

زئولیت موجب افزایش سرعت واکنش تبدیل ترکیب‌های خطی به آروماتیک‌ها شد. نوارهای 1726 cm^{-1} در طیف قطران گرمایی و 1720 cm^{-1} در طیف قطران کاتالیستی (کمی کشیده‌تر) نشانگر کشش $\text{C}=\text{O}$ آلدهیدهای سیرنشده، 1640 cm^{-1} در طیف هر دو قطران نشانگر کشش $\text{C}=\text{C}$ آروماتیک و نوار 1458 cm^{-1} (قطران کاتالیستی کشیده‌تر) کشش $\text{C}-\text{C}$ آلکین است. پیک موجود در 1250 cm^{-1} بیانگر کشش $\text{C}-\text{O}$ استرها و اترها است [۲۶]. پیک موجود در 1720 cm^{-1} کشش $\text{C}=\text{O}$ دوگانه در ترکیب‌های آلدهید، کتون یا کربوکسیلیک اسید را نشان می‌دهد که شدت آن در طیف قطران کاتالیستی کمتر است که به‌دلیل سرعت بالای واکنش اکسیژن‌زدایی در حضور کاتالیست است. کربوکسیلیک اسیدها فرآورده‌های نامطلوب هستند؛ زیرا موجب خوردگی و تشکیل لجن^۱ (طی بسپارش که کربوکسیلیک اسیدها باهم ترکیب می‌شوند و گونه‌های مولکولی بزرگتری را تشکیل می‌دهند) می‌شوند [۲۵].

از تف کافت گرمایی بود.

ترکیب‌های سنگین‌تر به دست آمده از لیگنین و مواد سنگین پلی اتیلن بود که شدت آن در تف کافت کاتالیستی کمی بیشتر

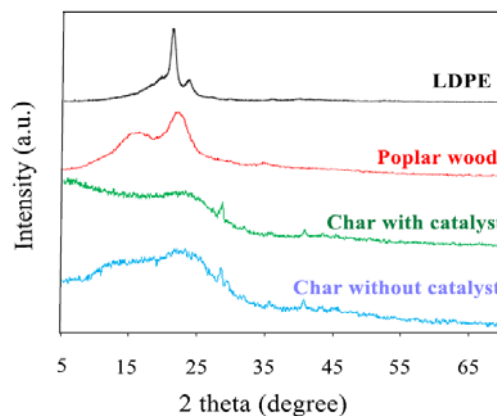


شکل ۵ نمودارهای TGA و DTG قطران در تف کافت گرمایی و کاتالیستی

پراش باریک تیز، تا حدی ساختار بلوری دارد. الگوی XRD پلی اتیلن سبک در 2θ برابر با $21/34^\circ$ و $23/70^\circ$ ساختار بلوری مربوط به سلول واحد اردورومبیک^۱ را نشان می‌دهد [۲۸ و ۲۹]. در الگوی XRD چوب صنوبر پیک‌های موجود در زاویه $16/27^\circ$ و $22/22^\circ$ بیانگر صفحه‌های بلوری آروماتیکی چوب است که به آروماتیکی‌های سبک و سنگین مربوط است [۳۰]. این پیک‌ها در زغال‌های تولیدشده گسترده‌تر و کمتر برجسته شده‌اند [۳۱]. در الگوهای نمونه‌های زغال، پیک زاویه 25° وجود ساختارهای گرافیتی را در ماده مورد مطالعه نشان می‌دهد. پیک واقع در $23/70^\circ$ مربوط به ساختار گرافیت است، که نشانه‌ای برای جمع شدن چند لایه شبه‌گرافن^۲ در کربن‌های به دست آمده است. کاتالیست موجب کاهش شدت پیک بلوری و زغال بیشتر آریخت شده است که نشان از اکسیژن زدایی بالای کاتالیست زئولیت دارد که شبکه‌ای نامنظم ایجاد کرده است [۳۲]. کربن آمورف طی تف کافت لیگنین، سلولز و همی سلولز تولید می‌شود [۲۴]. با مقایسه واکنشگرها و زغال‌های تولیدشده،

الگوهای XRD چوب صنوبر، پلی اتیلن سبک و نمونه‌های زغال تولیدشده

در شکل ۶ الگوهای XRD نمونه‌های پلی اتیلن سبک، چوب صنوبر و زغال‌های به دست آمده از فرایند تف کافت گرمایی و کاتالیستی نشان داده شده است.



شکل ۶ الگوهای XRD چوب صنوبر، پلی اتیلن سبک و نمونه‌های زغال تف کافت گرمایی و کاتالیستی

دیده می‌شود که پلی اتیلن سبک به دلیل وجود پیک‌های

1. Orthorombic

2. Grapheme-like

1120 و 1158 ، مربوط به ارتعاش کششی نامتقارن C-O-C در سلولز، همی سلولز و لیگنین (وجود هر دو زیر واحد سیرینگیل^۲ و گواسیل^۳) است. نوار موجود در 1055 cm^{-1} ناشی از ارتعاش های خمشی الکل های درگیر در پیوند هیدروژنی ضعیف است.

طیف زغال ها بیانگر ویژگی های مشابه آن ها است، ولی به دلیل متفاوت بودن شدت مشخصه نوارهای متفاوت، ویژگی متفاوتی را در زغال ها نشان می دهد. پس از تف کافت، پیک گستره 3200 تا 3500 cm^{-1} به کشش O-H (گروه هیدروکسیل) اختصاص دارد.

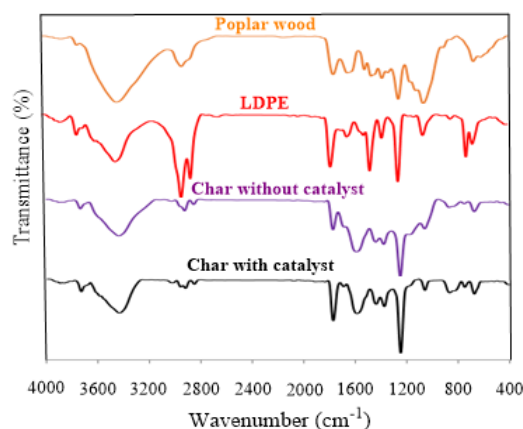
این گروه عاملی مربوط به الکل ها و بیانگر اکسیژن بالا است. از طرفی کاتالیست زئولیت تمایل به اکسیژن زدایی از زغال تولید شده را دارد [۲۳]. از این رو، زئولیت A4 نیز تمایل به اکسیژن زدایی از زغال را دارد. نوار موجود در گستره 3000 تا 3070 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی C-H آروماتیک ها است که شدت آن در هر دو زغال تغییر محسوسی نداشته است. نوار موجود در گستره 2820 تا 2980 cm^{-1} مربوط به گروه های عاملی C-H آلیفاتیک ها است که شدت خیلی کمی برای هر دو نمونه زغال دارد. نوار موجود در 1600 cm^{-1} مربوط به گروه C=C حلقه های آروماتیک است که شدت به تقریب یکسانی دارند [۳۰]. پلی اتیلن سبک در زغال های تولیدی موجب ایجاد نوار 1375 cm^{-1} شد که بیانگر وجود گروه آلکیل است [۳۲]. نوار

مشاهده شده در 1245 cm^{-1} بیانگر گروه عاملی هیدروکسیل فنلی است و شدت آن در زغال کاتالیستی بیشتر است که نشان می دهد کاتالیست موجب بسپارش بیشتر فنل ها شده است. نوارهای 866 و 1438 cm^{-1} در هر دو زغال بیانگر وجود کربنات است (شدت آن ها در زغال تولید شده با کاتالیست بیشتر است). نوارهای موجود در 1000 تا 1200 cm^{-1} بیانگر پلی ساکاریدهای موجود در چوب صنوبر بودند که در طی تف کافت تجزیه شده و شدت پایینی دارند، ولی شدت آن ها در زغال گرمایی اندکی بیشتر است؛ یعنی پلی ساکاریدها در این فرایند به خوبی تجزیه

مشاهده می شود که ساختار هردو زغال متفاوت از واکنشگرها است. یعنی هم تف کافت موجب برهم کنش مولکول های واکنشگرها در حین تولید زغال شده است [۳۱].

طیف FTIR چوب صنوبر، پلی اتیلن و نمونه های زغال تولید شده

در شکل ۷ طیف FTIR چوب صنوبر، پلی اتیلن و نمونه زغال های تولید شده در تف کافت گرمایی و کاتالیستی نشان داده شده است.



شکل ۷ طیف های FTIR چوب صنوبر، پلی اتیلن سبک و نمونه های زغال تولید شده

در طیف چوب صنوبر، پیک موجود در 3425 cm^{-1} جذب (O-H) گروه هیدروکسیل در ساختار پلی ساکاریدها (سلولز، همی سلولز و لیگنین)، دو نوار موجود در 2887 cm^{-1} و 2923 cm^{-1} کشش C-H مربوط به گروه متیل و متیلن متعلق به ساختار سلولز، همی سلولز و لیگنین، پیک 1794 cm^{-1} ارتعاش کششی C=O استر لیگنین و همی سلولز [۲۳]، 1457 cm^{-1} ارتعاش های چارچوب آروماتیک و 1055 cm^{-1} بیانگر ارتعاش های الکل نوع اول^۱ است [۲۳، ۲۹]. نوارهای موجود در 1247 و 1373 cm^{-1} مربوط به ارتعاش C-O لیگنین و

گرمایی است. این نتیجه می‌تواند به دلیل تبدیل هیدروژن همراه اکسیژن به آب یا سایر ترکیبها باشد.

جدول ۲ شیوه‌های ارتعاشی گروه‌های متفاوت در زغال‌ها [۳۳]

عدد موج (cm ⁻¹)	شیوه‌های ارتعاشی
۳۵۰۰-۳۲۰۰	ارتعاش کششی O-H
۳۰۷۰-۳۰۰۰	ارتعاش کششی C-H آروماتیک
۲۹۸۰-۲۸۲۰	ارتعاش کششی C-H آلیفاتیک
۱۷۷۰	ارتعاش کششی ناشی از استرها (استیل استر چوب)
۱۷۰۰	ارتعاش کششی کربونیلی گروه‌های کربوکسیلیک، آلدهیدها، کتون‌ها (نوار مربوط در دمای بالای تف کافت ناپدید شده است)
۱۶۰۰-۱۵۳۰	ارتعاش کششی C=O، ارتعاش C=C آروماتیک
۱۴۲۸	ارتعاش چارچوب آروماتیک همراه با C-H در تغییر شکل سطحی یا کشش نامتقارن C-O ارتعاش‌های کششی C-O در کربنات‌ها
۱۳۴۵	ارتعاش کششی C-O (مانند استیل استر)، تغییر شکل سطحی OH
۱۲۰۰-۱۰۰۰	کشش ارتعاشی C-O کربوهیدرات‌ها
۸۶۶	C-H آروماتیک تغییر صفحه C-O تغییر صفحه کربنات‌ها

جدول ۳ تجزیه عنصری چوب صنوبر، پلی اتیلن سبک و نمونه زغال‌های تولیدشده

نمونه	کربن (درصد وزنی)	هیدروژن (درصد وزنی)
چوب صنوبر	۴۶٫۵۴	۴٫۹۴
پلی اتیلن سبک	۸۴٫۲۸	۱۵٫۷۱
زغال گرمایی	۷۹٫۳۴	۳٫۱۸
زغال کاتالیستی	۸۵٫۱۲	۳٫۰۶

نشده‌اند ولی در تف کافت کاتالیستی بیشتر تجزیه شده‌اند. نوارهای با شدت کم در بازه ۷۵۰ تا ۸۶۶ cm⁻¹ در هر دو زغال بیانگر گروه C-H آروماتیک است.

با مقایسه طیف‌های FTIR در نمونه زغال‌های تولیدشده، می‌توان نتیجه گرفت که گروه‌های عاملی موجود در زغال گرمایی بیانگر مقدار اکسیژن بالا در زغال گرمایی است. افزایش اندکی در مقدار آروماتیک‌ها در زغال کاتالیستی به دلیل افزایش سرعت واکنش تشکیل آروماتیک‌ها است. با مقایسه طیف‌های زغال‌ها با واکنشگرها، مشاهده می‌شود ساختار واکنشگرها در طی تف کافت تغییر یافته است. برای مثال، مقدار ترکیبات اکسیژن‌دار در واکنشگرها بیشتر است که در طی تف کافت کاهش یافته است. همچنین، ترکیب‌های آروماتیک در ساختار واکنشگرها بالا است. این نتیجه‌ها بیانگر حذف اکسیژن از واکنشگرها و سیرشدن آروماتیک‌ها است. در جدول ۲ گروه‌های متفاوت موجود در زغال‌ها آورده شده است.

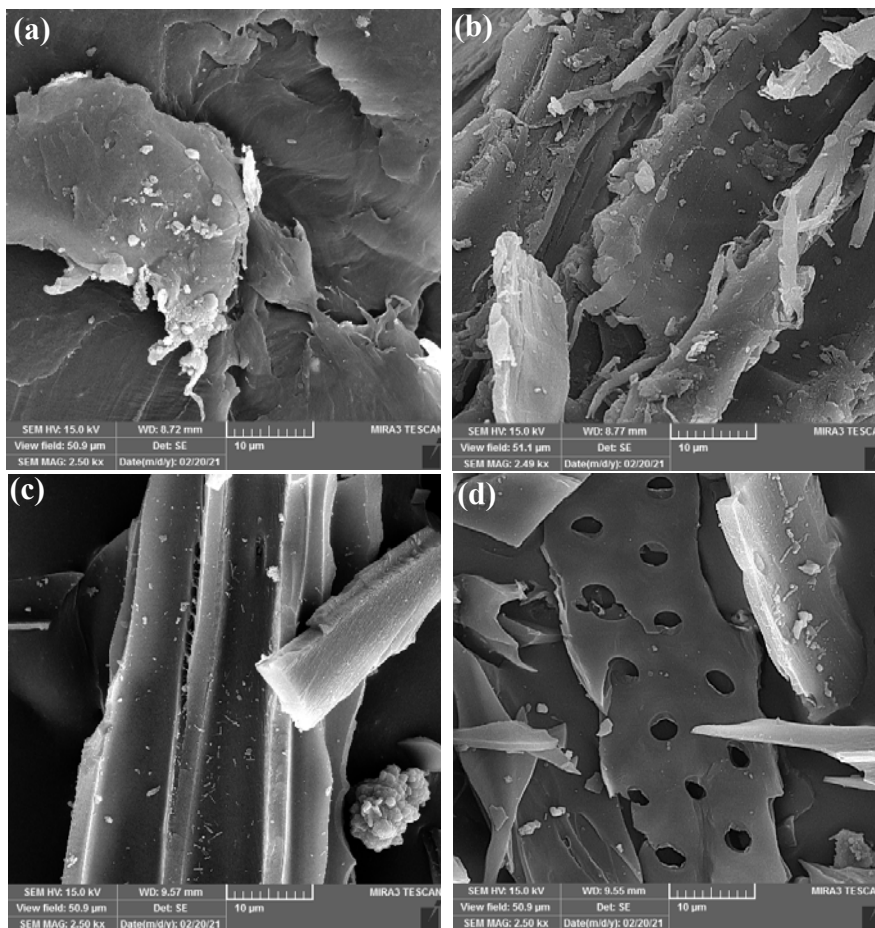
تجزیه عنصری واکنشگرها و نمونه زغال‌های تولیدشده

نتیجه‌های تجزیه عنصری برای واکنشگرها و زغال‌های تولیدشده (گرمایی و کاتالیستی)، در جدول ۳ آورده شده است. در واکنشگرها، فقط چوب صنوبر اکسیژن داشت (۴۲٫۲۵٪) که آن هم به دلیل وجود لیگنین در ساختار آن بود. پلی اتیلن سبک، بیشترین مقدار کربن یعنی ۸۴٫۲۸٪ را دارد. پس از انجام فرایند تف کافت، مقدار اکسیژن موجود در زغال به دلیل وجود واکنش‌های اکسیژن‌زدایی، کاهش و مقدار کربن آن افزایش یافته است. افزودن کاتالیست به محیط واکنش، موجب افزایش سرعت اکسیژن‌زدایی شده است به طوری که مقدار اکسیژن برای زغال تولیدشده از فرایند تف کافت گرمایی و کاتالیستی به ترتیب ۱۴٫۴۸ و ۱۱٫۸۲٪ است. هر دو نمونه زغال، مقدار هیدروژن کمی دارند که مقدار آن در زغال تف کافت کاتالیستی کمتر از زغال

پلی اتیلن ساختاری لایه‌ای داشت و به‌طور عمده دارای C و O بود. زبری سطح چوب صنوبر بیشتر بود و عناصری مانند C، O، N و مقداری S، Si و Al داشت (شکل ۹). درصد بالای اکسیژن در چوب نسبت به پلی اتیلن به دلیل وجود لیگنین در ساختار چوب بود.

تصویرهای SEM و طیف‌های EDS چوب صنوبر، پلی اتیلن و زغال‌های تولیدشده

برای بررسی ویژگی‌های و تغییرهای سطحی زغال‌های تولیدشده از تف‌کافت گرمایی و کاتالیستی پلی اتیلن و چوب صنوبر و همچنین، مقدار عناصر موجود در آن‌ها به ترتیب از SEM و EDS استفاده شد. نتیجه‌ها نشان داد (شکل ۸) که



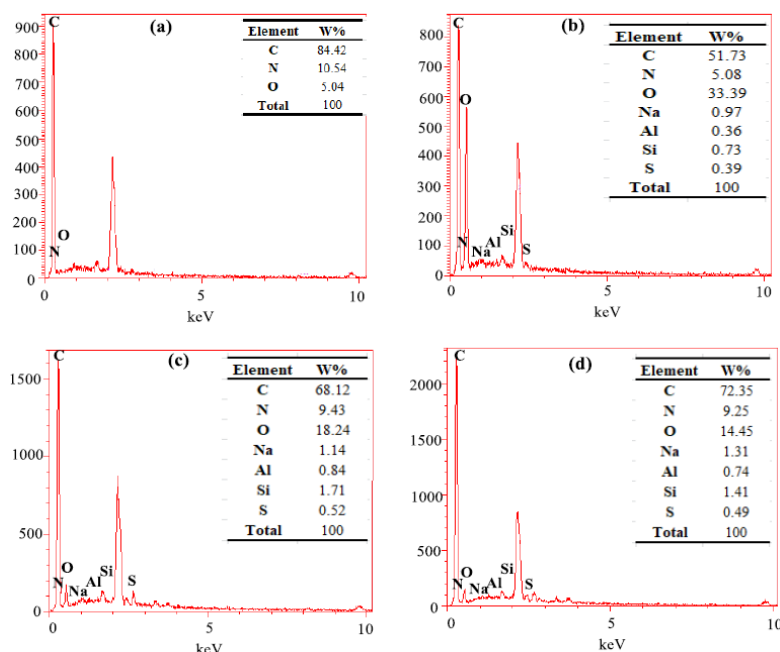
شکل ۸ تصویرهای SEM نمونه‌های LDPE (a)، چوب صنوبر (b)، زغال تولیدشده از فرایند تف‌کافت گرمایی (c) و زغال تولیدشده از فرایند تف‌کافت کاتالیستی (d)

چوب صنوبر را نشان داد در حالی که بر زغال‌های تف‌کافت کاتالیستی تخلخل‌هایی ایجاد شد که این خود می‌تواند به

کربن موجود در پلی اتیلن در مقایسه با چوب صنوبر بالاتر بود. زغال به‌دست آمده از تف‌کافت گرمایی ساختاری شبیه

کاتالیستی بیشتر از زغال گرمایی و مقدار اکسیژن آن به دلیل افزایش سرعت اکسیژن زدایی در تف کافت کاتالیستی، کمتر بود.

دلیل سرعت کراکینگ بالا رخ داده باشد و این زغال را برای به کارگیری به عنوان جاذب یا کاتالیست در کارهای آینده مناسب سازد. مقدار کربن در زغال‌های تولیدشده افزایش و مقدار اکسیژن کاهش یافته بود. مقدار کربن موجود در زغال



شکل ۹ طیف‌های EDS نمونه‌های LDPE (a)، چوب صنوبر (b)، زغال تولیدشده از فرایند تف کافت گرمایی (c) و زغال تولیدشده از فرایند تف کافت کاتالیستی (d)

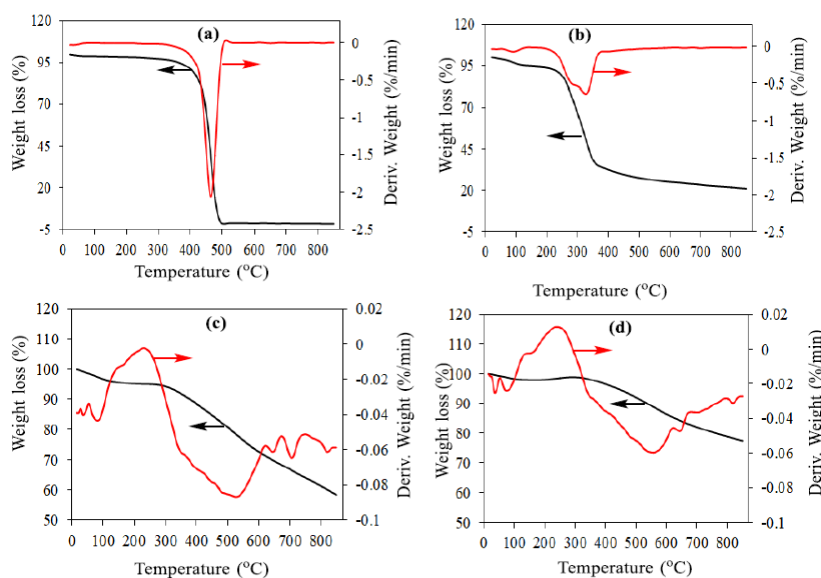
ثابت و ملایمی ادامه یافته است که این کاهش وزن به دلیل حذف رطوبت و تخریب مواد آلی سبک است. از 270°C به بعد شیب کاهش وزن به طور چشمگیری به دلیل تخریب همی سلولز و سلولز افزایش پیدا کرده است. از 370°C سرعت کاهش وزن به دلیل تخریب لیگنین کاهش یافته است. در 850°C حدود ۲۰ درصد وزنی آن باقی مانده که نشان دهنده تشکیل بسپارهای سنگین در طی گرمادهی نمونه چوب صنوبر است. همچنین، در شکل ۱۰ نمودارهای کاهش وزن بر حسب دما برای زغال‌های تف کافت گرمایی و کاتالیستی نشان داده شده است. عمده کاهش وزن در نمونه

نمودارهای TGA و DTG چوب صنوبر، پلی اتیلن سبک و نمونه‌های زغال تولیدشده

در شکل ۱۰ نمودارهای TGA و DTG برای چوب صنوبر و پلی اتیلن نشان داده شده است. همان گونه که مشاهده می شود شرایط کاهش وزن برای این دو نمونه به طور کامل متفاوت است. برای پلی اتیلن سبک، کاهش وزن به تقریب از دمای 350°C شروع شده و تا 500°C با شیب تندی ادامه یافته است که نشانگر تخریب مواد آلی در پلی اتیلن سبک است. کاهش وزن در چوب صنوبر از دمای زیر 100°C شروع شده و تا حدود 270°C با شیب به تقریب

پیک‌هایی در 100°C و 320°C ثبت شده که به دلیل حذف آب و ترکیب‌های سبک و تخریب همی سلولز و سلولز است. با مشاهده نمودار مربوط به زغال‌ها مشخص می‌شود که زغال به دست آمده از تف‌کافت گرمایی و کاتالیستی پیک‌هایی در دماهای 40°C ، 137°C ، 216°C ، 615°C و 663°C دارند که نشان می‌دهد ۶ گروه از مواد با سنگینی‌های متفاوت آزاد شده‌اند. شدت این پیک‌ها در زغال به دست آمده از تف‌کافت کاتالیستی بیشتر است. دلیل نتیجه یادشده می‌تواند این باشد که کاتالیست شاخه‌های سبک از ساختار لیگنی زغال را شکسته و بسپارهای موجود دوباره با نیروهای فیزیکی و یا پیوندهای شیمیایی به هم چسبیده و متراکم شده‌اند.

زغال تف‌کافت گرمایی و کاتالیستی از 300°C شروع و در آخر 42% از زغال تف‌کافت گرمایی و 23% از زغال تف‌کافت کاتالیستی تخریب شده است. تخریب زغال گرمایی بیشتر از زغال کاتالیستی اتفاق افتاد. مقدار مواد تخریب شده در زغال‌های تولیدشده در مقایسه با واکنشگرها خیلی کم است که این به دلیل وجود مواد سنگین‌تر در زغال است، زیرا مواد سبک‌تر طی فرایند تف‌کافت از واکنشگرها حذف می‌شود و فقط مواد سنگین در زغال باقی می‌ماند. نمودار DTG واکنشگرها حاکی از وجود مواد متفاوت در ساختار چوب صنوبر و LDPE است. در نمودار مربوط به پلی‌اتیلن فقط یک پیک در 460°C مشاهده می‌شود که به دلیل ساختار یکنواخت پلی‌اتیلن است. برای چوب صنوبر



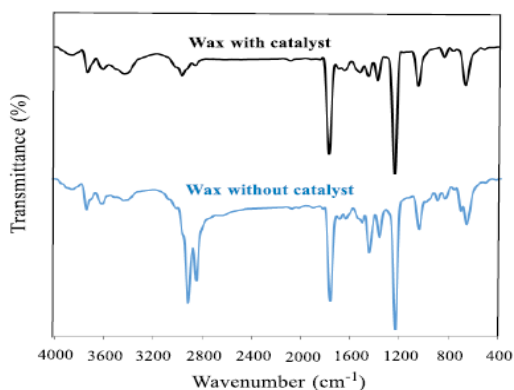
شکل ۱۰ نمودارهای TGA-DTG نمونه‌های LDPE (a)، چوب صنوبر (b)، زغال تولیدشده از فرایند تف‌کافت گرمایی (c) و زغال تولیدشده از فرایند تف‌کافت کاتالیستی (d)

موم، سطوح بلوری کربن را نشان می‌دهد [۳۴]. پیک موجود در $23/5^\circ$ ، به دلیل وجود ساختار حلقه‌ای آروماتیک است. همچنین، یک پیک ضعیف در 43° وجود ساختارهای گرافیت مانند را نشان می‌دهد [۱۰]. می‌توان گفت که

الگوهای XRD موم‌های تولیدشده

در شکل ۱۱ الگوهای XRD موم برای دو حالت تف‌کافت در حضور کاتالیست و بدون کاتالیست نشان داده شده است. پیک موجود در زاویه حدود 21° در هر دو نمونه

آلکان‌ها و یا آلکن‌های شاخه‌دار باشد. پیک موجود در cm^{-1} ۱۲۵۰ مربوط به هیدروکسیل فنلی است که در موم گرمایی شدت بیشتری دارد که نشان‌دهنده سرعت بیشتر اکسیژن‌زدایی در موم کاتالیستی است. نوارهای بین ۶۷۵ تا cm^{-1} ۹۰۰ نیز مربوط به آروماتیک‌ها است [۳۵]. با در نظر گرفتن این طیف‌ها می‌توان نتیجه گرفت که کاتالیست موجب اکسیژن‌زدایی اندکی در موم و افزایش اندک ترکیب‌های سیر شده، شده است. بنابراین، زئولیت تمایل به اکسیژن‌زدایی و سیر کردن ترکیب‌های سیر نشده در موم را دارد.

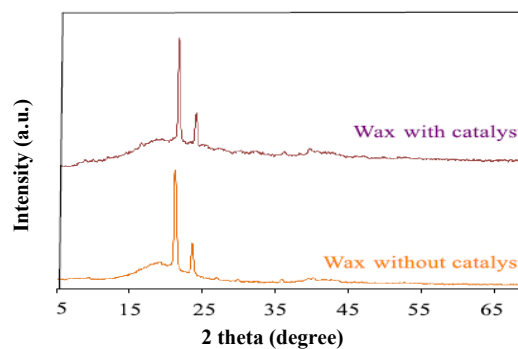


شکل ۱۲ طیف‌های FTIR نمونه‌های متفاوت موم

تجزیه عنصری موم گرمایی و کاتالیستی

نتیجه‌های به‌دست آمده از تجزیه عنصری موم‌های تولید شده در فرایند تف کافت گرمایی و کاتالیستی در جدول ۴ قابل مشاهده است. این نتیجه‌ها نشان می‌دهد که مقدار اکسیژن موجود در موم کاتالیستی به‌طور چشمگیری از مقدار اکسیژن موم گرمایی کمتر است (۱۳/۸۶٪ در موم گرمایی و ۳/۹۷ درصد در موم کاتالیستی). همچنین، مقدار کربن موم کاتالیستی بیشتر از موم گرمایی بود. این نتیجه‌ها نشان می‌دهد که سرعت اکسیژن‌زدایی در حضور کاتالیست زئولیت افزایش یافته است.

کاتالیست تأثیری بر ساختار موم نداشته است، چون موم در مدت گرم شدن واکنشگرها تا دمای واکنش تشکیل و به‌طور سریع و بدون تماس با کاتالیست از واکنشگاه خارج شده بود.



شکل ۱۱ الگوهای XRD موم‌های به‌دست آمده از تف کافت گرمایی و کاتالیستی

طیف FTIR موم‌های تولید شده

طیف‌های FTIR دو نوع موم تف کافت گرمایی و کاتالیستی در شکل ۱۲ نشان داده شده‌اند. در این دو طیف، نوارهای متفاوت به‌طور تقریبی مشابه هستند که نشان می‌دهد کاتالیست زئولیت تأثیری بر موم نداشته است. گروه‌های آروماتیک با نوارهای بین cm^{-1} ۳۰۰۰ تا cm^{-1} ۳۱۰۰ قابل مشاهده‌اند. پیک موجود در cm^{-1} ۲۹۲۰ ~ برای هر دو موم مربوط به ارتعاش کششی C-H است که برای موم بدون کاتالیست شدت بیشتری دارد. این پیک وجود آلکان‌ها را در موم‌های به‌دست آمده از تف کافت پلی اتیلن نشان می‌دهد. نوارهای مربوط به ارتعاش‌های کششی C=C در گستره cm^{-1} ۱۶۷۰ تا cm^{-1} ۱۷۷۰ مربوط به حلقه‌های آروماتیک هستند. همچنین، وجود آلکن‌هایی را نشان می‌دهد که فرآورده‌ای از تخریب گرمایی پلی اتیلن هستند [۲۷]. نوار موجود در cm^{-1} ۱۵۰۰ مربوط به گروه متیل است که شدت آن در موم گرمایی اندکی بیشتر است [۲۷]. این گروه می‌تواند ناشی از

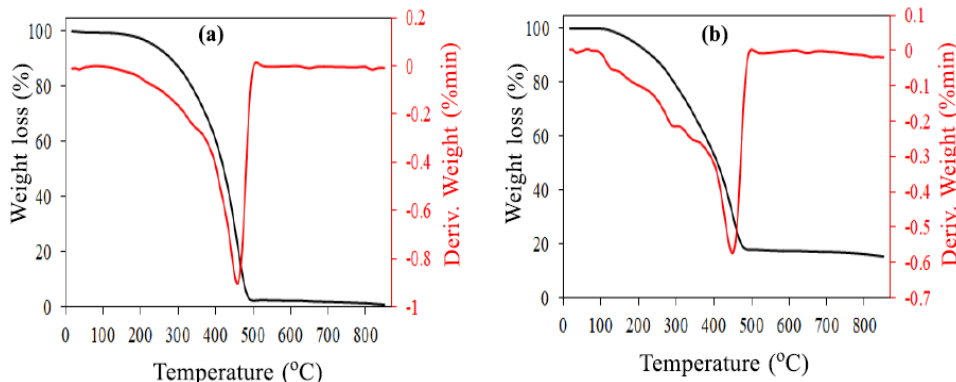
موم به دست آمده از تف کافت گرمایی بیشتر از کاهش وزن موم تف کافت کاتالیستی است و همه آن تخریب شده است، در حالی که حدود ۱۵٪ از موم کاتالیستی مانده است. این نیز می تواند به دلیل بسپارش و تجمع دوباره شاخه های سبک به دست آمده از تخریب مواد آلی موجود در موم کاتالیستی باشد. با مقایسه نمودار DTG مربوط به هر دو موم به دست آمده از تف کافت گرمایی و کاتالیستی که در شکل ۱۳ نشان داده شده است مشخص می شود که هر دو موم پیک در ۴۵۰ °C دارند؛ پس ساختار یکسانی نیز دارند.

جدول ۴ تجزیه عنصری موم های تولید شده

نمونه	کربن (درصد وزنی)	هیدروژن (درصد وزنی)
موم گرمایی	۷۳٫۰۶	۱۳٫۰۸
موم کاتالیستی	۸۱٫۸۷	۱۴٫۱۶

نمودارهای TGA و DTG موم های تولید شده

نمودار کاهش وزن بر حسب دما برای نمونه های موم تف کافت گرمایی و کاتالیستی در شکل ۱۳ نشان داده شده است. کاهش وزن برای موم به دست آمده از تف کافت گرمایی از ۱۵۰ °C و برای موم به دست آمده از تف کافت کاتالیستی از ۱۲۰ °C شروع شده است. مقدار کاهش وزن در ۸۵۰ °C برای



شکل ۱۳ نمودارهای TGA و DTG برای موم به دست آمده از (a) تف کافت گرمایی (b) تف کافت کاتالیستی

بر پایه الگوی استاندارد ژئولیت A4 (JCPDS¹ No.: 01-)، پیک های ژئولیت در 2θ برابر با 7.31° ، 10.3° ، 12.57° ، 16.27° ، 21.81° ، 24.14° ، 27.27° و 30.09° و 34.34° برای هر دو نمونه ژئولیت، پیش و پس از واکنش، با شدت های به تقریب یکسان به دست آمده است [۳۷].

الگوهای XRD کاتالیست ژئولیت A4

در شکل ۱۴ الگوهای XRD کاتالیست پیش و پس از واکنش نشان داده شده است. بر پایه نتیجه های به دست آمده، شاخص ترین پیک های پراش ژئولیت A4 خالص در گستره 2θ برابر با 5° تا 40° مشاهده می شود. پیک های موجود در گستره 2θ برابر با 20° تا 25° مشخصه سیلیکای آریخت است [۳۶].

A4 است. نوارهای ۵۵۷ و 671 cm^{-1} مربوط به حالت‌های لرزش چارچوب زئولیت A4 بود [۳۹]. این پیک‌ها در کاتالیست پیش و پس از واکنش به‌طور تقریبی شدت مشابهی را نشان می‌دهد.

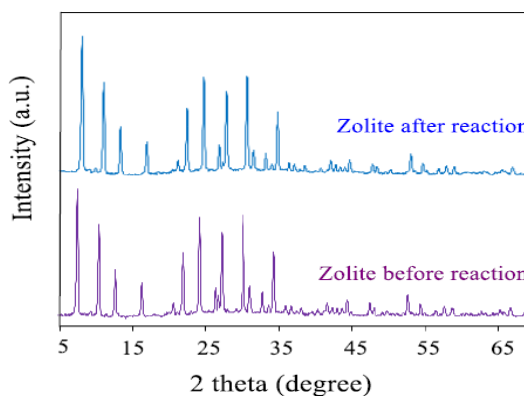
تجزیه عنصری کاتالیست زئولیت A4

نتیجه‌های تجزیه عنصری کاتالیست زئولیت، پیش و پس از واکنش در جدول ۵ آورده شده است. با توجه به این نتیجه‌ها، مشاهده می‌شود که مقدار هیدروژن در کاتالیست پیش و پس از واکنش به‌طور تقریبی یکسان بود. مقدار اکسیژن موجود در دو نمونه کاتالیست به‌تقریب باهم برابر و به‌طور قابل توجهی زیاد است فقط مقدار جزئی اکسیژن‌زدایی از سطح کاتالیست در طی فرایند تف‌کافت رخ داده است (۹۷٫۴۴ درصد در کاتالیست پیش از واکنش و ۹۶٫۷۵ درصد پس از واکنش) و در نتیجه کربن موجود در کاتالیست پس از واکنش به مقدار ۰٫۸۶ درصد افزایش یافته است. کاهش اکسیژن و افزایش خیلی کم در مقدار کربن، تشکیل مقدار خیلی جزئی کک بر کاتالیست را نشان می‌دهد. به دلیل اینکه مقدار این کربن خیلی کم است (۰٫۸۶ درصد)، می‌توان نتیجه گرفت که مقدار خیلی کمی کک بر کاتالیست ایجاد شده بود.

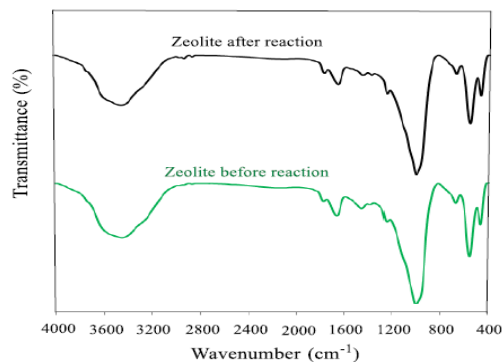
جدول ۵ تجزیه عنصری کاتالیست پیش و پس از واکنش

نمونه	کربن (درصد وزنی)	هیدروژن (درصد وزنی)
کاتالیست پیش از واکنش	۰٫۸۳	۱٫۸۳
کاتالیست پس از واکنش	۱٫۵۹	۱٫۶۶

تصویرهای SEM و طیف‌های EDS کاتالیست زئولیت A4 نشان داده شده است. با توجه به این تصویرها می‌توان نتیجه گرفت که مقداری کک بر کاتالیست تشکیل شده است. با توجه به طیف‌های EDS این کاتالیست (شکل ۱۷)، مقدار اکسیژن کاتالیست پس از واکنش، اندکی کاهش یافته است که می‌تواند به دلیل اکسیژن‌زدایی جزئی، از سطح



شکل ۱۴ الگوهای XRD کاتالیست پیش و پس از فرایند تف‌کافت



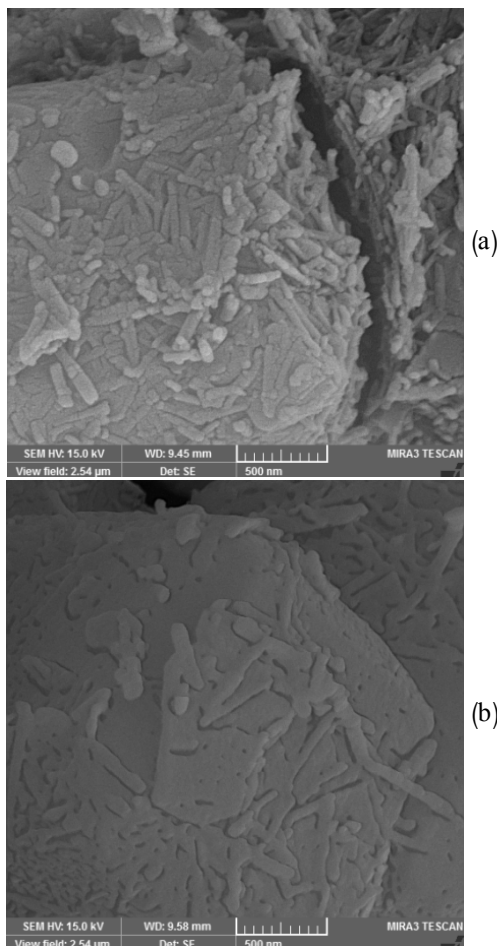
شکل ۱۵ طیف‌های FTIR کاتالیست پیش و پس از واکنش

طیف‌های FTIR کاتالیست

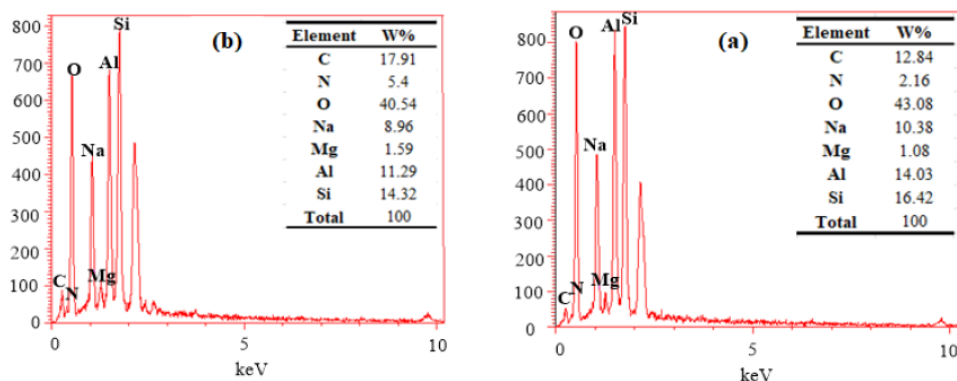
در شکل ۱۵، طیف‌های FTIR برای کاتالیست پیش و پس از واکنش نشان داده شده است. طیف به‌دست‌آمده از نمونه‌های کاتالیست ویژگی‌های یکسانی را نشان می‌دهد. پیک موجود در 3440 cm^{-1} ارتعاش کششی پیوند -OH- هیدروژن را نشان می‌دهد. پیک 1654 cm^{-1} ارتعاش خمشی پیوند -OH- هیدروژن در زئولیت A4 را نشان می‌دهد که نشانگر پیوند زئولیت A4 به آب است [۳۸]. نوارهای ارتعاش در 1000 و 470 cm^{-1} به ترتیب بیانگر کشش واحدهای Si-O یا Al-O و ارتعاش واحدهای Si-O-Al در زئولیت

نمودارهای TGA و DTG کاتالیست پس از فرایند تف کافت در شکل ۱۸ 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 100°C شروع شده و پس از 200°C مقدار کاهش، کم شده است که این می‌تواند به دلیل تبخیر رطوبت موجود در کاتالیست و همچنین به دلیل آلوده شدن احتمالی کاتالیست به مواد آلی در حین حمل و نقل و یا انجام واکنش بوده باشد. همچنین، کاهش اندکی در دمای 610°C مشاهده می‌شود که این کاهش در نمودار مربوط به کاتالیست پس از واکنش، چشمگیرتر است. این کاهش وزن به احتمال به دلیل نشست مقدار اندکی کک بر کاتالیست است. مقدار کاهش وزن نهایی برای کاتالیست پیش و پس از واکنش به ترتیب حدود ۲۲ و ۲۶ درصد است که نشان از وجود مقدار کم کک بر کاتالیست است. همچنین، در نمودارهای DTG موجود در شکل ۱۸ نیز دو پیک در 160°C و 660°C مشاهده می‌شود که بیانگر آزاد شدن دو گروه از مواد با سنگینی متفاوت است. پیک موجود در دمای 660°C که در کاتالیست پس از واکنش شدت بیشتری نسبت به کاتالیست پیش از واکنش دارد، می‌تواند نشانگر وجود مواد سنگین و یا کک بر کاتالیست باشد. در حالی که پیک اول مربوط به رطوبت و آلودگی احتمالی کاتالیست به مواد آلی سبک است.

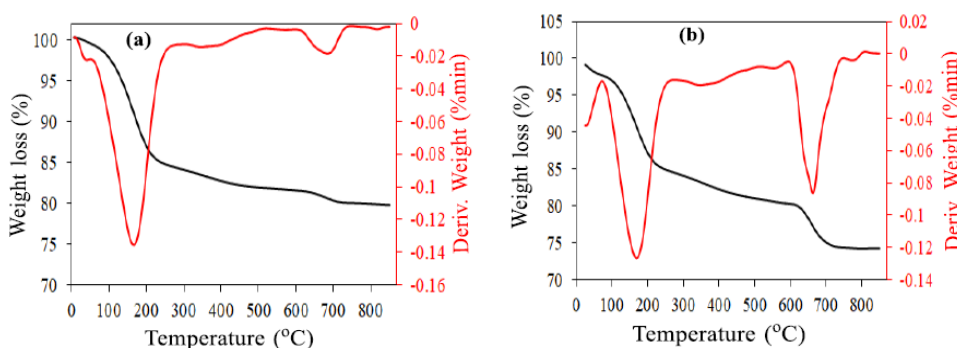
کاتالیست و تبخیر رطوبت موجود در کاتالیست باشد. مقدار کربن کاتالیست نیز پس از واکنش حدود ۵٪ افزایش یافته است که بیانگر تشکیل اندکی کک روی کاتالیست است. هر یک از عناصر سیلیکون، آلومینیم و سدیم موجود در کاتالیست پس از واکنش حدود ۲٪ کاهش یافته است که می‌تواند به دلیل کراکینگ جزئی کاتالیست در فرایند تف کافت باشد.



شکل ۱۶ تصویرهای SEM کاتالیست پیش (a) و پس (b) از واکنش



شکل ۱۷ طیف‌های EDS کاتالیست پیش (a) و پس (b) از واکنش



شکل ۱۸ نمودارهای TGA-DTG برای کاتالیست پیش (a) و پس (b) از واکنش

و مقداری مواد اسیدی، مواد گوگردار و نیتروژن‌دار بودند. ترکیب‌های خطی سبک مانند آلکان‌ها و آروماتیک‌های سبک مانند بنزن و زایلن در مایع وجود داشت. مواد آلیفاتیک شامل آلکان‌ها، آلکن‌ها، اسیدها و ... بودند. آلکان‌هایی مانند پنتان، هگزان و اکتان بیشترین مقدار را داشتند. مقدار آلکان مانند هگزان و دکان در تف کافت گرمایی زیاد بود. مقدار آروماتیک‌ها با افزودن کاتالیست بیشتر و مقدار ترکیب‌های اکسیژن‌دار کمتر شد. با افزودن کاتالیست به فرایند هم‌تف کافت، تغییرهایی در مقدارهای ترکیب‌ها به وجود آمد و مقدار آلکان‌ها کاهش یافت. فوران که ماده بارز است و می‌تواند به مواد شیمیایی مفیدی تبدیل شود، فقط در مایع به دست آمده از تف کافت کاتالیستی مشاهده شد. اسیدهای

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، تأثیر کاتالیست زئولیت A4 بر فرایند هم‌تف کافت چوب صنوبر و پلی‌اتیلن سبک بررسی شد. افزودن کاتالیست زئولیت A4 موجب کاهش مقدار موم از ۱۳/۳۸ درصد به ۳/۱۹ درصد شد. همچنین، مقدار زغال نیز در تف کافت کاتالیستی از ۱۳/۸۸ درصد به ۱۰/۴ درصد کاهش یافت. سوانگاری گازی نشان داد که فرآورده گاز شامل CO و CO₂ بود که از ترکیب‌های اکسیژن‌دار موجود در چوب صنوبر و پلی‌اتیلن سبک تولید شده‌اند. مقدار این گازها در تف کافت کاتالیستی بیشتر بود.

مواد موجود در مایع‌های تولیدشده شامل مواد آلیفاتیک (هیدروکربن‌های راست زنجیر و حلقوی)، آروماتیک‌ها، الکل‌ها

صنوبر، پلی اتیلن سبک و زغال‌های تولیدشده در فرایند تفکافت گرمایی و کاتالیستی، ویژگی‌های هر دو نمونه زغال تولیدشده مشابه بود. نمودارهای TGA نشان داد که روند کاهش وزن برای زغال به‌دست‌آمده از فرایند کاتالیستی به‌تقریب مشابه با کاهش وزن زغال فرایند تفکافت غیرکاتالیستی بود، ولی مقدار مواد سبک بیشتری در زغال تفکافت گرمایی وجود داشت.

نتایج نشان داد که زقولیت A4 موجب اکسین‌زدایی جزئی از سطح موم می‌شود و مقدار موم تولیدشده را کاهش می‌دهد. با مقایسه طیف‌های FTIR نیز تغییرهای جزئی در گروه‌های عاملی موجود بر سطح کاتالیست مشاهده شد. افزون‌برآن، با توجه به طیف‌های EDS و نتایج تجزیه عنصری، مقدار عنصر کربن در کاتالیست پس از واکنش، اندکی افزایش یافته بود. تصویرهای SEM تشکیل جزئی کک بر کاتالیست را نشان دهد. این تفاوت اندک را نمودارهای TGA و DTG نیز تایید کردند.

تولیدشده در تفکافت کاتالیستی کاهش چشمگیری یافته بود. با انجام واکنش‌های کتون‌شدن حول کاتالیست، گروه‌های کربوکسیل حذف و اسیدها به کتون تبدیل شدند که این خود موجب افزایش ارزش گرمایی و پایداری فراورده‌های مایع می‌شود. طیف‌های FTIR، گروه‌های عاملی شیمیایی متفاوتی را در قطران‌های تفکافت گرمایی و کاتالیستی نشان داد. شدت نوارهای مربوط به حلقه‌های آروماتیک‌ها در قطران کاتالیستی بیشتر بود.

مقایسه الگوهای XRD زغال و واکنشگرها (چوب صنوبر و پلی اتیلن سبک) نشان داد که ساختار هر دو فراورده زغال، مشابه با ساختار چوب صنوبر بود؛ فقط شدت پیک صفحات بلوری کم شده بود که نشان از آریخت‌بودن بیشتر زغال کاتالیستی بود. تصویرهای SEM نیز نشان داد که ساختار زغال‌های تولیدشده از فرایند تفکافت گرمایی و کاتالیستی متفاوت بودند و تخلخل بیشتری بر زغال تفکافت کاتالیستی مشخص شد. با توجه به طیف‌های FTIR چوب

مراجع

- [1] Achilias, D.S.; Roupakias, C.; Megalokonomos, P.; Lappas, A.A.; Antonakou, E.V.; J. Hazard. Mater. 149, 536–542, 2007.
- [2] Abnisa, F.; Daud, W.; Energy Convers. Manag. 87, 71–85, 2014.
- [3] Park, Y.K.; Jung, J.; Ryu, S.; Lee, H.W.; Siddiqui, M.Z.; Jae, J.; Watanabe, A.; Kim, Y.M.; Appl. Energy, 250, 1706–1718, 2019.
- [4] Önal, E.; Uzun, B.B.; Pütün, A.E.; Energy Convers. Manag. 78, 704–710, 2014.
- [5] Oyedun, A.O.; Gebreegziabher, T.; Denny, K.S. Ng; Hui, C.W.; Energy 1, 1–9, 2014.
- [6] Ryua, H.W.; Tsang, Y.F.; Lee, H.W.; Jae, J.; Jung, S.C.; Lam, S.S.; Park, E.D.; Park, Y.K.; Chem. Eng. Sci. 373, 375–381, 2019.
- [7] Ephraim, A.; Minh, D.P.; Lebonnois, D.; Peregrina, C.; Sharrock, P.; Nzihou, A.; Fuel 231, 110–117, 2018.
- [8] Lin, X.; Kong, L.; Zhang, D.; Cai, H.; Lei, H.; Renew. Energy 164, 87–95, 2021.
- [9] Paradelo, F.; Pinto, F.; Gulyurtlu, I.; Cabrita, I.; Lapa, N.; Clean Technol. Environ. Policy 11, 115–122, 2009.
- [10] Li, C.; Zhang, C.; Gholizadeh, M.; Hu, X.; J. Hazard. Mater. 339, 1–15, 2020.
- [11] Hassan, H.; Lim, J.K.; Hameed, B.H.; Bioresour. Technol. 221, 645–655, 2016.
- [12] Xue, Y.; Kelkar, A.; Bai, X.; Fuel 166, 227–236, 2016.
- [13] López, A.; de Marcoa, I.; Caballero, B.M.; Laresgoiti, M.F.; Adrados, A.; Aranzabal, A.; Appl. Catal. B: Environ. 104, 211–219, 2011.
- [14] Imran, A.; Bramer, E.A.; Seshan, K.; Brem, G.; Biofuel Res. J. 20, 872–885, 2018.
- [15] Fan, L.; Chen, P.; Zhang, Y.; Liu, S.; Liu, Y.; Wang, Y.; Dai, L.; Ruan, R.; Bioresour. Technol. 225, 199–205, 2017.

- [16] Prabir, B.; "Biomass Gasification and Pyrolysis", Elsevier, the Boulevard, Langford Lane, Kidlington, Oxford, 2010.
- [17] Gašparovič, L.; Koreňová, Z.; Jelemenský, L.; Chemical Papers 64, 174-181, 2010.
- [18] Alcock, C.B.; "Thermochemical Processes.", 1th Edition, University of Norte Dame, USA, 2000.
- [19] Scott, D.S.; Piskorz, J.; Radlein, D.; Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 24, 581-588, 1985.
- [20] Fagbemi, L.; Khezami, L.; Capart, R.; Appl. Energy 69, 293-306, 2001.
- [21] Onay, O.; Kockar, O.M.; Renew. Energy 28, 2417-2433, 2003.
- [22] Zheng, Y.; Tao, L.; Yang, X.; Huang, Y.; Liu, C.; Zheng, Z.; J. Anal. Appl. Pyrolysis, 133, 185-197, 2018.
- [23] Chi, Y.; Xue, J.; Zhuo, J.; Zhang, D.; Liu, M.; Yao, K.; Sci. Total Environ. 633, 1105-1113, 2018.
- [24] Janković, B.; Manić, N.; Dodevski, V.; Popović, J.; Rusmirović, J.D.; Tošić, M.; Fuel 238, 111-128, 2019.
- [25] Lam, S.; Russell, A.D.; Lee, C.; Chase, H.A.; Fuel 92, 327-339, 2012.
- [26] Schnitzer, M.I.; Monreal, C.M.; Facey, G.; Fransham, P.B.; J. Environ. Sci. Health B 42, 71-77, 2007.
- [27] Sophonrat, N.; Yang, W.; Energy Procedia 142, 315-320, 2017.
- [28] Hamouya, M.; Mahir, A.; EL Idrissi, M.C.; Int. J. Eng. Res. Technol. 3, 210-215, 2014.
- [29] Bahoria, B.V.; Parbat, D.K.; Nagarnaik, P.B.; Mater. Today: Proc. 5, 1432-1438, 2018.
- [30] Dong, Y.; Yan, Y.; Wang, K.; Li, J.; Zhang, S.; Xia, C.; Shi, S.Q.; Cai, L.; Eur. J. Wood Wood Prod. 74, 177-184, 2016.
- [31] Kloss, S.; Zehetner, F.; Dellantonio, A.; Hamid, R.; Ottner, F.; Liedtke, V.; Schwanninger, M.; Gerzabek, M.H.; Soja, G.; J. Environ. Qual. 41, 990-1000, 2012.
- [32] Chen, H.; Bahmani, M.; Humar, M.; Cheng, D.; Forests 11, 1-14, 2020.
- [33] Amini, E.; Safdari, M.S.; DeYoung, J.T.; Weise, D.R.; Fletcher, T.H.; Fuel 235, 1475-1491, 2019.
- [34] Sogancioglu, M.; Yel, E.; Ahmetli, G.; J. Clean. Prod. 165, 369-381, 2017.
- [35] Williams, P.T.; Williams, E.A.; J. Anal. Appl. Pyrolysis 51, 107-126, 1991.
- [36] Fraijo, P.H.; Smolentseva, E.; Simakov, A.; José-Yacaman, M.; Acosta, B.; Micropor. Mesopor. Mat. 312, 1-50, 2020.
- [37] Klaimy, S.; Ciotonea, C.; Dhainaut, J.; Royer, S.; Casetta, M.; Duquesne, S.; Tricot, G.; Lamonier, J.F.; ChemCatChem 12, 1109-1116, 2020.
- [38] Wang, P.; Sun, Q.; Zhang, Y.; Cao, J.; Materials 12, 1-12, 2019.
- [39] Yang, L.; Qian, X.; Yuan, P.; Bai, H.; Miki, T.; Men, F.; Li, H.; Nagasaka, T.; J. Clean. Prod. 212, 250-260, 2019.

Investigating the effect of zeolite catalyst in the co-pyrolysis of low density polyethylene and poplar wood

S. Behnam¹, M. Gholizadeh^{2,*}

1. M.Sc. Student of Faculty of Chemical and Petroleum Engineering, University of Tabriz, Tabriz, Iran.
2. Assistant Prof. of Faculty of Chemical and Petroleum Engineering, University of Tabriz, Tabriz, Iran.

Abstract: In this study, the effect of zeolite on the process of mixing poplar wood and low density polyethylene (LDPE) was investigated. For this purpose, in a laboratory-sized reactor, 15 g of this mixture was loaded and pyrolysis of the mixture was performed at 500 °C, atmospheric pressure, and in the atmosphere of nitrogen gas. Addition of A4 zeolite catalyst to the pyrolysis of poplar wood and LDPE increased the amount of tar. The produced tar had two groups of aliphatic and aromatic compounds. The catalyst also increased the amount of aromatic substances in the tar and improved the quality of the tar by deoxygenation. According to the results of SEM analysis, it was found that the structure of the solutions produced by thermal and catalytic pyrolysis was similar to the structure of poplar wood. However, the catalytic products had more porosity. The results of FTIR analysis showed that the addition of catalyst caused a slight deoxygenation of wax surface obtained from catalytic pyrolysis and also reduced the amount of wax produced. These results showed that A4 zeolite catalyst tended to deoxygenate the surface of the products. According to the XRD patterns and elemental analysis of the catalyst, it was determined that a very small amount of coke was formed on the catalyst after the reaction.

Keywords: Pyrolysis, Poplar wood, Zeolite, Low density polyethylene