

شناسایی ترکیبات حاصل از روغن‌های پیرولیزی چوب بلوط، صنوبر و باگاس در دمای ۵۷۳ درجه کلوین

رامین فارسی^{۱*} و سید احمد میرشکرایی^۲

*۱- نویسنده مسئول، استادیار، علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه آزاد اسلامی واحد بروجرد

پست الکترونیک: ramin.farsi@gmail.com

۲- استاد گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران

تاریخ پذیرش: خرداد ۱۳۹۲

تاریخ دریافت: فروردین ۱۳۹۱

چکیده

در بیشتر کشورها، تبدیل زیست توده به سوخت‌های زیستی که مخلوطی از انواع الکل‌ها و ترکیب‌های فنلی را در خود دارد، مورد توجه و تحقیق قرار گرفته است. این تحقیق به منظور بررسی و شناسایی ترکیب‌های شیمیایی حاصل از پیرولیز چوب بلوط، صنوبر و باگاس در دمای ۵۷۳ درجه کلوین و در راکتور بستر ثابت انجام گردید. شناسایی ترکیبات در مایعات استخراج شده با مشتق‌سازی و استفاده از دستگاه GC/MS و مطالعه طیف‌های جرمی انجام شد. مواد متنوعی در این آزمایش مورد شناسایی قرار گرفتند که بیشترین مواد استحصال شده در چوب بلوط ۱- فنانترون کربوکسیلیک اسید، در چوب صنوبر ۱، ۲- بنزن دی کربوکسیلیک اسید بیس (۲- اتیل هگزیل) استر و در باگاس، لووگلوکوزان بود که به ترتیب ۴۲، ۵۰ و ۲۷ درصد از وزن محصولات واکنش را تشکیل می‌داد.

واژه‌های کلیدی: سوخت‌های زیستی، پیرولیز، راکتور بستر ثابت، چوب بلوط، چوب صنوبر، باگاس، کروماتوگرافی گازی، طیف‌سنج جرمی.

مقدمه

نیشکر است، استفاده از آن نه تنها می‌تواند به کاربرد مفید این ضایعات کمک کند، بلکه آلودگی‌های سوختی ناشی از سوخت‌های فسیلی را نیز با جایگزینی آنها توسط اتانول و زیست روغن^۱ به‌عنوان سوخت‌های زیستی و سوخت پاک به طور قابل ملاحظه‌ای کاهش خواهد داد. پیرولیز (گرما کافت) به فرایندی گفته می‌شود که در آن مواد آلی در جوی فاقد اکسیژن (و یا حضور کنترل

در سطح جهانی چوب و سایر مواد لیگنوسلولزی در مقایسه با سایر منابع زیست توده به منظور تهیه انرژی و مواد شیمیایی، از مناسب‌ترین گزینه‌ها می‌باشند و درختان سرپا و چوب‌های کم مصرف از گزینه‌های مناسب برای این فعالیت بشمار می‌آیند، زیرا در تمام طول سال در دسترس بوده و قابل کاشت و برداشت می‌باشند. باگاس نیز که به طور معمول پسماند کارخانجات تولید شکر از

در روش کروماتوگرافی گازی برای بهبود اندازه گیری های کمی، مشتق سازی این محصولات توصیه می شود. ترکیب واکنشگر ان، او بیس (تری متیل سایلیل) تری فلئوئورواستامید (BSTFA)^۲ با روغن های حاصل و گرمادهی به مدت یک ساعت در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد، موجب سایلیل دار شدن کامل استرول ها، فنول ها و الکل های تریپنی می شود. در نتیجه این واکنش پیک های کروماتوگرافی مواد واضح تر نمایان می شوند و شناسایی مواد از این طریق دقیق تر صورت می پذیرد.

ترکیب دو روش کروماتوگرافی گازی و طیف سنج جرمی (GC/MS) یک روش فوق العاده مؤثر برای تشخیص ترکیبات موجود در مخلوط های پیچیده محسوب می شود. از آنجایی که روغن های پیرولیزی دارای ترکیبات فنولی، اسیدی و الکی (قندی) سبک و سنگین هستند، استفاده از این روش به شرط مشتق سازی بسیار مناسب و مفید است.

با توجه به مطالب فوق، هدف از این تحقیق بررسی کارایی روش پیرولیز در تبدیل مواد لیگنوسلولزی به ترکیب های شیمیایی مهم با ارزش افزوده قابل توجه می باشد.

نظر به اینکه در حال حاضر منبع اصلی تهیه مواد شیمیایی در مقیاس صنعتی و کاربردی منابع فسیلی می باشد و این منابع خواه - ناخواه روزی به اتمام می رسند و یا شرایطی به وجود می آید که دیگر بهره برداری از آنها اقتصادی نخواهد بود؛ بنابراین ضروریست برای تبدیل مواد تجدید شونده لیگنوسلولزی و پسماندهای شهری و زراعی، به ویژه چوب ها و موادی که مصرف چندانی ندارند و باقی ماندن آنها در طبیعت نیز

شده مقداری اکسیژن) در اثر حرارت تجزیه می شوند. پیرولیز مواد لیگنوسلولزی در دماهای بالا سبب می گردد تا ساختار درشت مولکولی این مواد شکسته شده و این مواد را تبدیل به فراورده های شیمیایی با مولکول های کوچک کند. محصولات حاصل این واکنش به سه بخش جامد، مایع و گاز تقسیم می شوند. گازهای حاصل از این عمل، پس از تبدیل شدن به مایع در ستنز شیمیایی یا به عنوان سوخت مصرف می شوند. مواد جامد باقی مانده، با توجه به نوع فرآورش می توانند به عنوان ذغال فعال در صنایع مختلف از قبیل تصفیه نفت، استخراج فلزات، تصفیه آب، صنایع دارویی و بسیاری از کاربردهای دیگر مورد استفاده قرار گیرند. مایعات جمع آوری شده در فرایند شامل مواد شیمیایی متنوعی از قبیل متانول، اسید استیک، استون، تریانتین، فنول ها، قطران چوب، سرینجول، رزورسینول و مواد نظایر آنها می باشد که پس از تبرید از گازهای خروجی جدا و جمع آوری می گردند.

پیرولیز مواد زیست توده به تولید مخلوط بسیار پیچیده ای از ترکیبات مختلف می انجامد که جداسازی آنها فقط با استفاده از فنون جداسازی کارآمد میسر است. یکی از مناسب ترین فنون جداسازی و شناسایی مواد و ترکیبات آلی، روش کروماتوگرافی گازی و اسپکترومتری جرمی (GC/MS)^۱ می باشد. قدرت تفکیک بسیار بالای ستون های مویی در سیستم کروماتوگرافی گازی این روش را به تکنیکی بسیار کارآمد در آنالیز ترکیبات پیچیده ای از قبیل مواد استخراجی و مشتقات روغنی حاصل از پیرولیز تبدیل کرده است. به علاوه اینکه کروماتوگرافی گازی قادر است گروه های مختلف مشتقات روغنی را با استفاده از ستون های کوتاه به صورت کمی تعیین کند.

2-BSTFA : (N,O-bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide)

1-Gas chromatography & Mass spectrophotometry

درجه سانتی‌گراد فراوانترین ترکیب، گالاکتورونیک اسید بوده است که ۷۰ درصد از کل محصول حاصل از پیرولیز را تشکیل می‌دهد.

پس از بحران نفتی دهه ۷۰ میلادی به منظور تأمین انرژی مورد نیاز، در زمینه تجزیه حرارتی چوب و سایر مواد زیست توده و لیگنوسولوزی مطالعات متعددی انجام شده است. Obst (۱۹۸۳) با پیرولیز چوب دو گونه کاج تدا و بلوط و با استفاده از روش کروماتوگرافی گازی و طیف سنجی جرمی توانست بیش از ۵۰ ترکیب فنولی مختلف را در بین سوزنی‌برگان شناسایی کند. او را می‌توان به‌عنوان یکی از پیشگامان پیرولیز و شناسایی ترکیبات چوب توسط روش‌های مدرن اسپکترومتری دانست.

Evans و همکاران (۱۹۸۶) با پیرولیز چوب یک گونه پهن‌برگ، یک گونه سوزنی‌برگ و یک گونه غیرچوبی (باگاس) در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد و با استفاده از روش‌های GC/MBMS، مهمترین ترکیبات فنلی موجود در این گونه‌ها را شناسایی کردند. آنها مهمترین ترکیب فنلی در این گونه‌ها را کانیریل الکل در سوزنی‌برگان، سیناپیل الکل و بعد کانیریل الکل در پهن‌برگان و کوماریل الکل و وینیل فنل در باگاس معرفی می‌کنند. Faix و همکاران (۱۹۸۸) و Gardner و همکاران (۱۹۸۵) بر روی پیرولیز چوب گونه‌های نوئل، راش و بامبو مطالعاتی انجام دادند. نتایج بدست‌آمده نشان می‌دهد که لیگنین بیشترین مقاومت حرارتی را در بین ترکیبات موجود در چوب دارد. البته نمودار کاهش وزن، با روش تجزیه لیگنین و طبیعت گونه چوبی ارتباط دارد. بیشترین نسبت کاهش وزن بین دمای ۳۶۰ تا ۴۰۷ درجه سانتی‌گراد برای لیگنین چوب آسیاب شده نوئل، راش و

خود یکی از آلاینده‌های محیط زیست خواهد بود، راه‌های موثر، پربازده و جدیدی یافت شوند.

تجزیه حرارتی چوب و پوست درختان و مواد زیست توده در ایران بدلیل در دسترس بودن مواد فسیلی ارزان قیمت، تا امروز کمتر مورد توجه محققان بوده است. نیک‌آذر (۱۳۷۲)، تبدیل حرارتی چوب راش را مورد بررسی قرار داده است. در این آزمایش تأثیر عوامل متغیر شامل دمای پیشینه، زمان اقامت در دمای پیشینه، شدت حرارت‌دهی، اندازه ذرات، شستشوی اسیدی چوب، آغشته سازی چوب با کاتیون‌های فلزی سدیم، پتاسیم و کلسیم، فشار اتمسفر و نوع گاز داخل راکتور بر روی میزان محصولات اصلی (ذغال، قطران، روغن‌های سبک و گازها) و همچنین بر روی جرم مولکولی قطران در پیرولیز سریع چوب مورد مطالعه قرار گرفته است. دمای پیشینه، شدت حرارت‌دهی و زمان اقامت، پارامترهای مهم و تعیین‌کننده در رفتار چوب در پیرولیز می‌باشند. هر چند که شستشوی با اسید و اثر کاتالیستی کاتیون‌های مختلف در چوب نیز تأثیر بسزایی بر روی توزیع محصولات خصوصاً گازها و قطران استحصال شده و جرم مولکولی آنها دارد.

فارسی و همکاران (۱۳۸۶) در مطالعه محصولات حاصل از پیرولیز چوب صنوبر در دمای ۳۰۰ و ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد و در جو نیتروژن، ۸ ترکیب را در دمای ۳۰۰ درجه و ۵ ترکیب را در دمای ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد مورد شناسایی قرار داده‌اند. فراوانترین ترکیبات موجود در روغن‌های پیرولیزی در دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد ۱، ۲- بنزن دی‌کربوکسیلیک اسید بیس (۲- اتیل هگزیل) استر و پنتانوئیک اسید اعلام شد که ۵۰ درصد از کل محصولات را به خود اختصاص داده و در دمای ۳۵۰

پیرولیزی افزوده شده و از مقدار مواد جامد کاسته می‌شود. در این افزایش سهم گازها و بخارها پیرولیزی بیشتر از مایعات و روغن‌های پیرولیزی می‌باشد. Tsai و همکاران (۲۰۰۶) پیرولیز سریع ساقه برنج، باگاس و پوست نارگیل را توسط کوره حرارتی القایی انجام دادند. طبق این تحقیقات با افزایش دما از مقدار مواد جامد به شدت کاسته شده ولی میزان زیست روغن به طور تقریبی ثابت باقی مانده است.

Erlich و همکاران (۲۰۰۶) پیرولیز و گاز سازی باگاس و چوب را مورد مطالعه قرار داده و اعلام کرده‌اند با افزایش دما از حجم مواد جامد کاسته و بر دانسیته آن افزوده می‌شود. اسدالله و همکاران (۲۰۰۷) در تحقیقی بر روی باگاس، آغاز کاهش وزن و تجزیه حرارتی باگاس را از دمای ۲۵۰ درجه گزارش کرده‌اند.

Hosoya و همکاران (۲۰۰۶) با روش سایلبل دار کردن با BSTFA، ترکیبات حاصل از پیرولیز چوب نظیر گلیکول آلدهید را که در شرایط معمول قابل شناسایی نبوده و در هنگام تزریق به داخل دستگاه کروماتوگراف گازیبه ترکیبات دیگر تبدیل می‌شود را مورد شناسایی قرار داده و این روش را به‌عنوان یکی از مناسب‌ترین تکنیک‌ها جهت بررسی ترکیبات حاصل از پیرولیز چوب معرفی کردند.

Abedi و همکاران (۲۰۰۱) با هدف تولید هیدروژن از پسماندهای زراعی به منظور استفاده در حمل و نقل شهری و همچنین تولید کربن فعال، پیرولیز این مواد را انجام دادند. آنها مواد شناسایی شده از پیرولیز این مواد را به صورت جدول ارائه کردند:

بامبو به‌دست آمد. AsaIngemersson و همکاران (۱۹۹۸) نمونه‌های کوچکی از پوست و چوب گونه بید را به صورت جداگانه در دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد پیرولیز کرده و ترکیبات حاصل را توسط دو روش کروماتوگرافی گازی و طیف بینی جرمی (GC/MS) و کروماتوگرافی گازی- طیف بینی تبدیل فوریه زیر قرمز و زایل شونده القایی (GC/FTIR/FID)^۱ بررسی کردند. در پایان ترکیبات مختلف با وزن مولکولی کم شامل اسیدهای آلفاتیک، آلدئیدها، کتون‌ها و غیره و ترکیبات با وزن مولکولی زیاد از قبیل فنل‌ها، متیل فنل‌ها، گوایاکول، سیرینجیل و غیره بدست آمد که با ترکیبات حاصل از چوب دو گونه توس و نراد به‌عنوان شاهد مورد مقایسه قرار گرفت. این تحقیق نتایج آزمایشهای قبل را تأیید کرده و بیان می‌کند که در سوزنی برگان ترکیب سیرینجول یافت نمی‌شود.

Ken-IchiK (۲۰۰۰) پیرولیز چوب گونه سدر ژاپنی را با استفاده از پیوند تری متیل سایلبل (TMS) بررسی کرده و روغن‌های سایلبل دار شده را توسط روش GC/MS مورد بررسی و شناسایی قرار داده است. لیگنین و سیناپیل الکل سایلبل دار شده شناسایی شدند. تری متیل سایلبل در موقعیت OH به مولکول اتصال یافته و پیک‌های حاصل را نمایان تر و آشکارتر می‌کند. Nonier و همکاران (۲۰۰۶) با پیرولیز چوب چهار نوع بلوط در دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد بیش از ۱۰۰ ترکیب شیمیایی را مورد شناسایی و مقایسه قرار دادند. آنها پیشنهاد کردند برای بررسی مواد حاصل محدوده دمایی ۳۰۰ تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد به طور دقیق مورد بررسی قرار بگیرد. Sensoz و همکاران (۲۰۰۶) با تحقیقی بر روی باگاس بیان کردند که با افزایش دما، بر مقدار گازها و روغن‌های

1 - Gas chromatography & furrier transform infrared spectroscopy& free induction decay

جدول ۱- ترکیبات شیمیایی حاصل از پیرولیز پسماندهای زراعی

| Acids | Aldehydes | Syringols |
|-------------------------------|-----------------------------------|---|
| formic (methanoic) | methanal (formaldehyde) | syringol (2,6-dimethoxy phenol) |
| acetic (ethanoic) | ethanal (acetaldehyde) | methyl syringol |
| propanoic | 2-methyl-2-butenal | 4-ethyl syringol |
| hydroxyacetic | Phenols | syringaldehyde |
| butanoic | phenol | 4-propenyl syringol |
| pentanoic | 2-methyl phenol o (o-cresol) | 4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenylethanone |
| 4-oxopentanoic | 3-methyl phenol m (m-cresol) | Mixed Oxygenates |
| hexanoic | 4-methyl phenol p (p-cresol) | glyoxal |
| benzoic | 2,3-dimethylphenol (2,3-xyleneol) | Methylglyoxal |
| heptanoic | 2,4-dimethylphenol (2,4-xyleneol) | hydroxyethanal |
| dodecanoic acid | 2,5-dimethylphenol (2,5-xyleneol) | 1,2-dihydroxyethane |
| Sugars | 2,6-dimethylphenol (2,6-xyleneol) | propanal-2-one |
| o-xylose | 2-ethylphenol | 1-hydroxy-2-propanone |
| 1,6-anhydroglucofuranose | 2,3,5-trimethylphenol | 2-hydroxypropanal |
| levoglucosan | Guaiacols | butyrolactone |
| alpha-D-glucose | guaiacol (2-methoxyphenol) | 2,3-pentenedione |
| fructose | 4-methyl guaiacol | 1,2-dihydroxybenzene |
| cellobiosan | 4-ethyl guaiacol | 1,3-dihydroxybenzene (rescorcinol) |
| glucose | 4-propenyl guaiacol | 1,4-dihydroxybenzene |
| mother oligosaccharides | eugenol | 2-hydroxy-3-methyl-2-cyclopentene-1-one |
| Alcohols | isopugenol | methylcyclopentenone |
| methanol | 4-propyl guaiacol | 2-methyl-3-hydroxy-2-pyrone |
| ethanol | Ketones | hydroxyacetaldehyde |
| cyclohexanol | 2-butanone | 4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde |
| Furans | 2-butanone (MEK) | Testosterone |
| furan | cyclopentanone | Methyl Salicate |
| 2-methylfuran | 3-methyl-2-cyclopenten-1-one | Ethylene glycol |
| 2-furanone | 2-ethylcyclopentanone | Acetol |
| furfural (2-furaldehyde) | dimethylcyclopentanone | Acetoin |
| 3-methyl-2(3H) furanone | trimethylcyclopentanone | pyrolytic lignin (water insoluble) |
| 6-methyl furfural | | Various tannins |
| 6-hydroxymethyl-2-furaldehyde | | Various flavonoids |
| 1,6 anhydroglucofuranose | | |

مأخذ: عابدی و همکاران (۲۰۰۱)

مواد و روش‌ها

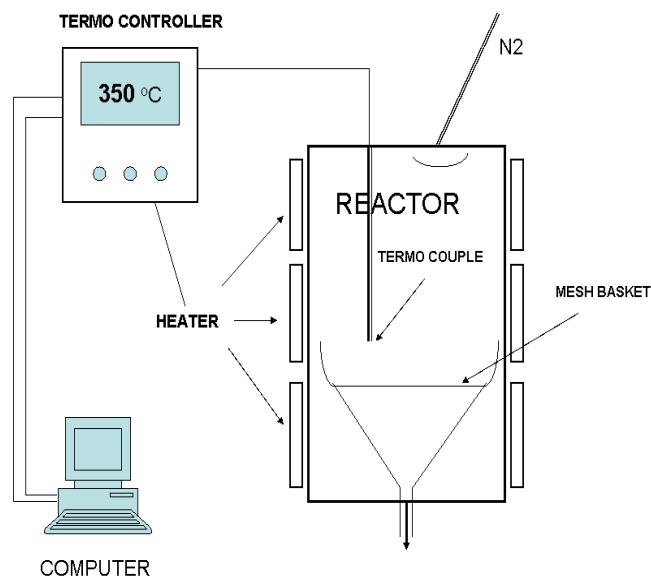
ساخت دستگاه راکتور پیرولیز

با توجه به عدم در اختیار بودن راکتور پیرولیز مورد نیاز جهت انجام این تحقیق، راکتور بستر ثابتی با توانایی کنترل دمای گاز ورودی و دمای فضای داخلی ساخته شد.

شکل ۱ طرح واره محفظه راکتور و اجزای مختلف آن را نشان می‌دهد. در این دستگاه گاز ورودی N_2 قبل از تزریق به داخل دستگاه می‌تواند تا دمای 573 درجه کلوین گرم شده و بعد گاز گرم به داخل دستگاه تزریق گردد. این کار با توجه به تحقیقات صورت گرفته سبب افزایش

همچنین ثبت تغییرات دمایی توسط رایانه انجام می‌شود.

بازدهی گاز و میعان‌ها پیرولیزی می‌شود و از تشکیل مواد جامد جلوگیری می‌نماید. کنترل دمای گاز داخل دستگاه و



شکل ۱- محفظه راکتور

تهیه نمونه

نمونه باگاس مورد استفاده در این بررسی از کارخانه کاغذ سازی پارس، هفت تپه، تهیه و مغزگیری شد. نمونه چوب صنوبر از باغ‌های شهر بروجرد تهیه شد و نمونه چوب بلوط مورد استفاده از جنگل‌های بلوط زاگرس در منطقه خرم‌آباد قطع گردید. نمونه‌های چوبی تهیه شده، پس از پوست‌کنی، توسط دستگاه کفرند، به پوشال تبدیل شدند. پوشال تهیه شده پس از خشک‌شدن در هوای آزاد، توسط آسیاب آزمایشگاهی در دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرج به آرد تبدیل شد و سایر مراحل آماده‌سازی نمونه‌ها در مجتمع آزمایشگاهی واحد علوم و تحقیقات انجام گردید.

اندازه‌گیری ترکیبات شیمیایی

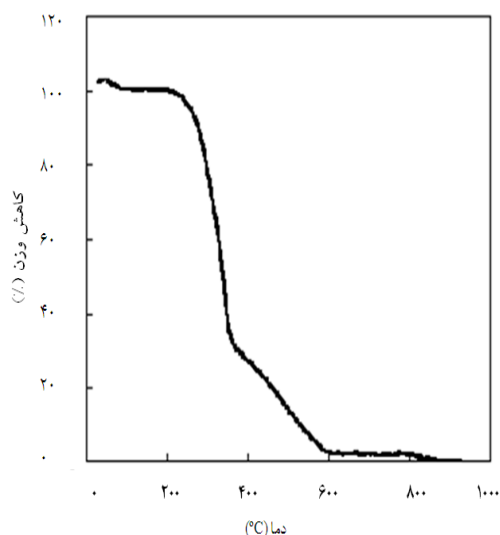
برای اندازه‌گیری ترکیبات شیمیایی موجود در نمونه‌ها از استاندارد TAPPI T 257 cm-85 استفاده گردید. اندازه‌گیری ترکیبات شیمیایی، بر اساس استانداردهای تاپی بشرح زیر انجام شد:

- تعیین مواد استخراجی طبق استاندارد TAPPI T 204 cm-97
- تعیین سلولز به روش اسید نیتریک
- اندازه‌گیری لیگنین بر اساس استاندارد TAPPI T 222 om-98
- اندازه‌گیری خاکستر طبق استاندارد TAPPI T 211 om-97

تعیین دمای پیرولیز

با توجه به مطالعات انجام شده بر روی صنوبر و تحقیق Asadullah و همکاران (۲۰۰۷) بر روی باگاس که آغاز کاهش وزن و تجزیه حرارتی باگاس را از دمای ۲۵۰

درجه سانتی‌گراد گزارش داده‌اند، دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد برای انجام پیرولیز مواد لیگنوسلولزی در این تحقیق در نظر گرفته شد (شکل ۲).



شکل ۲- منحنی TGA باگاس در جو نیتروژن

زمان پیرولیز

مدت زمان مناسب پیرولیز، با استفاده از چندین آزمایش تعیین شد. بدین منظور، چندین بار نمونه‌هایی را در داخل راکتور قرار داده و وزن قبل و بعد از پیرولیز مورد بررسی قرار گرفت. پس از جمع‌آوری و تجزیه و تحلیل داده‌ها، زمان ثابت ۲۰ دقیقه برای پیرولیز نمونه‌ها در نظر گرفته شد.

سرد کردن (تبرید) بخارهای پیرولیزی

به‌منظور سرد کردن بخارهای حاصل از پیرولیز، گازهای حاصل از داخل لوله‌ای مسی به طول ۷ متر که در داخل مخلوط آب و یخ و نمک قرار داشت عبور داده شد. و در انتها توسط یک جمع‌کننده، جمع‌آوری شد. روغن‌هایی نیز که در داخل لوله به مایع تبدیل شده بودند، در انتها توسط شستشو با حلال استحصال گردیدند.

جو آزمایش

جو انتخاب شده برای پیرولیز گاز نیتروژن می‌باشد. طبق تحقیقات نیک‌آذر (۱۳۷۲)، جو آزمایش می‌تواند در کیفیت و کمیت محصولات نهایی تأثیر زیادی داشته باشد.

مشتق‌سازی

با توجه به آنکه روغن‌های استحصال شده شامل مولکول‌های سبک و سنگین بودند، برای آنکه در هنگام جداسازی و شناسایی و همچنین محاسبات کمی با

آب گرم قرار داده شدند تا جداسازی و شناسایی آنها دقیقتر انجام شود. سپس توسط دستگاه GC/MS عملیات جداسازی و شناسایی را انجام دادیم.

مشکلی روبرو نشویم توسط ترکیب واکنشگر N، O بیس (تری متیل سایلیل) تری فلئورواستامید (BSTFA) عمل سایلیل دار کردن، روغن‌ها به مدت ۲ ساعت در داخل شیشه پنی سیلین در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد در محفظه

جدول ۲- مشخصات دستگاه جداسازی و آنالیز

| | |
|---|------------|
| مدل: HP-6890؛ ستون: HP-SMS (30 m × 0.25 μm) | |
| گاز حامل: He؛ جریان: 1 mL×min ⁻¹ | دستگاه: GC |
| برنامه‌دهی: 250 °C 6 °C × min ⁻¹ (3 min) 60 °C | |
| دمای تزریق: 250 °C | |
| مدل: HP-S973؛ EI=70 ev | دستگاه: MS |

نتایج

آنالیز شیمیایی ترکیبات

مقدار ترکیبات شیمیایی چوب بلوط، صنوبر و باگاس در جدول ۳ آمده است.

جدول ۳- ترکیبات شیمیایی بلوط (مقادیر بر حسب درصد می‌باشند)

| ترکیب | سلولز | لیگنین کلاسون | مواد استخراجی | خاکستر |
|-------|-------|---------------|---------------|--------|
| بلوط | ۵۴/۶ | ۲۰/۴ | ۳/۵۳ | ۲/۱۳ |
| صنوبر | ۴۳/۵ | ۲۱/۴ | ۳/۷ | ۱/۱ |
| باگاس | ۵۴/۶ | ۲۰/۴ | ۳/۵۳ | ۲/۱۳ |

پارامترهای آزمایش و وزن محصولات حاصل از پیرولیز در جدول ۴ نشان داده شده است.

جدول ۴- پارامترهای آزمایش و وزن محصولات بدست آمده

| گونه | دما (°K) | زمان | وزن اولیه | وزن ذغال | وزن روغن |
|-------|----------|------|-----------|----------|----------|
| بلوط | ۵۷۳ | ۲۰ | ۵ | ۱/۶۶ | ۱/۸ |
| صنوبر | ۵۷۳ | ۲۰ | ۵ | ۲/۰۴ | ۰/۷۸ |
| باگاس | ۵۷۳ | ۲۰ | 5 | ۱/۷۸ | ۲/۱۱ |

آنالیز منحنی‌های GC/MS

باگاس

همان‌طور که در جدول ۵ مشاهده می‌گردد، در روغن پیرولیزی باگاس در دمای ۵۷۳ درجه کلون ۱۸ ترکیب شناسایی شدند که از تجزیه همی سلولزها، سلولز و لیگنین حاصل گردیده‌اند. بیشترین ترکیبات در این دما مربوط به

لووگلوکوزان و پرگنینولون می‌باشد که در حدود ۵۰ درصد از کل محصولات را به خود اختصاص داده است. این نشان‌دهنده آن است که در مواد لیگنوسلولزی با کاهش جرم ویژه شرایط تجزیه سلولز و لیگنین در دماهای پایین‌تر فراهم می‌گردد.

جدول ۵- ترکیبات شناسایی شده حاصل از پیرولیز باگاس در دمای ۵۷۳ درجه کلون

| نام احتمالی ترکیب | درصد فراوانی | فرمول مولکولی |
|---|--------------|--|
| اتان دی اویک اسید | ۰/۱۷ | C ₈ H ₁₈ O ₄ |
| ایزوکسازول | ۰/۷۸ | یافت نشد |
| ۱ متیل فنانترون | ۰/۹۱ | یافت نشد |
| آرابینو فورانوز | ۳/۳۰ | یافت نشد |
| ۴ - تیور / سیکلو پنتا دی انیل (دی متیل آمینو) بنزیل آیل | ۱/۶۵ | یافت نشد |
| بوتان دی ال | ۰/۸۸ | C ₄ H ₁₀ O ₂ |
| ۲-متیل - ۱،۳ بوتان دی ال | ۱/۲۶ | C ₅ H ₁₂ O ₂ |
| ۴ متیل بنزوئیک اسید | ۰/۳۲ | یافت نشد |
| لووگلوکوزان | ۲۷/۷۵ | C ₆ H ₁₀ O ₅ |
| گالاکتورونیک اسید | ۱/۵۲ | یافت نشد |
| آلفا-D- گالاکتو فورانوزید | ۱/۱۳ | یافت نشد |
| هگزرا دکانوئیک اسید | ۰/۶۴ | C ₁₉ H ₄₀ O ₂ |
| اکتا دکانوئیک اسید | ۰/۴۰ | C ₁₈ H ₃₆ O ₂ |
| پرگنینولون | ۲۶/۹۷ | C ₂₁ H ₄₄ O ₂ |
| ۶ کلرو ، ۲- متوکسی (۳ هیدروکسی پروپیل) آمینوآکریلین | ۲۵/۲۴ | یافت نشد |

بلوط

همان‌طور که در جدول ۶ مشاهده می‌گردد، از پیرولیز بلوط در دمای ۵۷۳ درجه کلون ۴ ترکیب اسیدی شناسایی شدند که از تجزیه پلی‌ساکاریدهای چوب

حاصل گردیده‌اند و از تجزیه لیگنین هیچ اثری مشاهده نمی‌گردد. البته بیشترین ترکیبات در این دما مربوط به ۱- فنانترون کربوکسیلیک اسید است که ۴۲/۶۴ درصد از کل محصولات را به خود اختصاص داده است.

جدول ۶- ترکیبات شناسایی شده حاصل از پیرولیز چوب بلوط در دمای ۵۷۳ درجه کلون

| فرمول مولکولی | درصد فراوانی | نام احتمالی ترکیب |
|-------------------|--------------|-----------------------------|
| $C_{20}H_{40}O_5$ | ۱۰/۹۵ | بنزن استیک اسید |
| $C_{16}H_{30}O_4$ | ۳۳/۰۶ | بنزوئیک اسید |
| | ۴۲/۶۴ | ۱- فنان ترن کربوکسیلیک اسید |
| $C_{24}H_{38}O_4$ | ۱۳/۳۵ | بنزن دی کربوکسیلیک اسید |

صنوبر

حاصل گردیده‌اند. بیشترین ترکیبات در این دما مربوط به ۱، ۲- بنزن دی کربوکسیلیک اسید بیس (۲- اتیل هگزیل) استر و پنتانوئیک اسید می‌باشد که ۵۰ درصد از کل محصولات را به خود اختصاص داده است.

همان طور که در جدول ۷ مشاهده می‌گردد، در روغن پیرولیزی صنوبر در دمای ۵۷۳ درجه کلون ۸ ترکیب شناسایی شدند که از تجزیه همی سلولزها، سلولز و لیگنین

جدول ۷- ترکیبات شناسایی شده حاصل از پیرولیز چوب صنوبر در دمای ۵۷۳ درجه

| فرمول مولکولی | درصد فراوانی | نام احتمالی ترکیب |
|-------------------|--------------|--|
| $C_{24}H_{38}O_4$ | ۵۰/۰۱ | ۱، ۲- بنزن دی کربوکسیلیک اسید بیس (۲- اتیل هگزیل) استر |
| $C_6H_{10}O_5$ | ۵/۱۷ | بنا دی گلوکوپیرانوز (لووگلوکوزان) |
| $C_7H_6O_3$ | ۴/۱۶ | هیدروکسی بنزوئیک اسید |
| $C_{26}H_{52}O_2$ | ۲/۹۷ | هگزاکوزانوئیک اسید |
| $C_{26}H_{52}O_2$ | ۱/۴۳ | هگزاکوزانوئیک اسید |
| $C_{26}H_{52}O_2$ | ۲/۰۴ | هگزاکوزانوئیک اسید |
| - | ۲۰/۴۳ | لیگابالینول دی استات (فنول) |
| $C_8H_6O_4$ | ۲/۳۷ | ۱، ۲- بنزن دی کربوکسیلیک اسید |

بحث

نمودار کاهش وزن، با روش تجزیه لیگنین و طبیعت گونه چوبی ارتباط دارد. همچنین تنها در محصولات حاصل از پیرولیز باگاس شاهد لووگلوکوزان هستیم که ماده اصلی حاصل از پیرولیز سلولز می‌باشد. با توجه به این مسئله می‌توانیم نظر دهیم که دما و زمان انتخاب شده حتی برای واکنش سلولز نیز مناسب نبوده و فقط در باگاس که از جرم ویژه کمتری برخوردار است این تجزیه پیرولیتیکی انجام شده است. از این امر نتیجه‌گیری می‌شود که استفاده

با توجه به اطلاعات این تحقیق چنین نتیجه‌گیری می‌شود که برای تجزیه لیگنین نیاز به دماهای بالاتر از ۵۷۳ درجه کلون می‌باشد. این نتیجه با تحقیقات انجام شده توسط Faix و همکاران (۱۹۸۸) و Gardner و همکاران (۱۹۸۵) مطابقت دارد. نتایج بدست‌آمده توسط آنها نشان می‌دهد که لیگنین بیشترین مقاومت حرارتی را در بین ترکیبات دیگر موجود در چوب داراست و نیز

- میرشکرای، ا.، ۱۳۸۳. جداسازی و شناسایی ترکیبات چوب و کاغذ (ترجمه) انتشارات پیام نور
- نیک‌آذر، م.، ۱۳۷۲. بررسی امکان تولید بعضی از ترکیبات شیمیایی نادر از جمله سرینجول، زورسینول و گویاکول از منابع لیگنوسلولزی به روش پیرولیز. رساله دکتری دانشگاه امیر کبیر
- Abedi, J., Yeboah, Y. D., Realf, M., Mc Gee, D., Howard, J., and Bota, Kofi B., 2001. An integrated approach to hydrogen production from agricultural residues for use in urban transportation. U.S. department of energy hydrogen program annual review meeting, Baltimore, md, April 17-19 (2001).
- AsaIngemersson, Nilsson, M., Pedersen, J.R. and Olsson, j.O., 1998. Slow Pyrolysis of willow (*Salix*) studied with GC/MS and GC/FTIR/FID. *Chemosphere* 391 103-112
- Asadullah, M., Rahman, M.A., Ali, M.M., Rahman, M.S., Motin, M.A., Sultan, M.B., and Alam, M.R., 2007. Production of bio-oil from fixed bed Pyrolysis of bagasse. Article in press, *Fuel* xxx (2007) xxx-xxx
- Erlich, C., Bjornbom, E., Bolado, D., Giner, M., and Fransson, T.H., 2006. Pyrolysis and gasification of pellets from sugar cane bagasse and wood/ *Fuel* 85 (2006) 1535-1540
- Evans, R. J., Milne, T. A., and Soltys, M. N., 1986. Direct mass - spectrometric studies of the Pyrolysis of carbonaceous fuels. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 9, 207-236
- Faix, O., Meier, D., and Grobe, I., 1987. Studies on isolated lignin's and lignin's in wood materials by Pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry and off-line Pyrolysis-gas chromatography with flame ionization detector. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 11, 403-416.
- Faix, O., Jakab, E., Till, F., and Székely, T., 1988. Study on low mass thermal degradation products of mill wood lignin by thermogravimetry - mass spectrometry. *Wood Science and Technology* 22, 4 (1988), 323-334.
- Gardner, D.J., Schultz, T.P., and McGinnisa, G.D., 1985. The pyrolytic behavior of selected lignin preparation. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 5, 1, 1985, 85-110
- Ken-IchiK, 2000. Pyrolysis- trimethylsilylation analysis of lignin: preferential formation of cinamyl alcohol derivatives. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 56 (2000) 79-87
- Krochta, J.M., Hudson, J.M., and Tillion, S. J., 1988. Kinetics of alkaline thermochemical degradation of polysaccharides to organic acids (119-129) in: Soltes

از مخلوط مواد در راکتورهای صنعتی عمل صحیحی نمی‌باشد؛ زیرا دمای تجزیه پیرولیتیکی زیست توده‌های مختلف با توجه به جرم ویژه، رطوبت و ماهیت مواد متفاوت است. بنابراین جداسازی و تفکیک مواد قبل از پیرولیز اهمیت پیدا می‌کند. همچنین باید هدف از انجام پیرولیز را مشخص کرد، زیرا با توجه به هدف و نیاز به محصولات مختلف، شرایط واکنش نیز فرق می‌کند. وجود گازهای سوختی، مایعات و روغن‌های پیرولیزی و یا ذغال فعال هر یک شرایط خاصی را برای انجام واکنش نیاز خواهد داشت.

بنابراین با توجه به مشاهده آلکان‌های متفاوت و کربوکسیلیک اسیدهای متنوع در محصولات حاصل از واکنش نتیجه‌گیری می‌شود که بیشتر مواد تجزیه شده در این دما، همی سلولزهای چوب بوده‌اند و دما و زمان برای واکنش لیگنین موجود در داخل چوب مناسب نبوده است. مشاهده تعدادی از ترکیبات فنلی در بین محصولات حاصل از واکنش، می‌تواند ناشی از تجزیه حرارتی بسپارهای سبک مولکول لیگنینی باشد که با همی سلولزها در دیواره سلولی پیوند برقرار کرده‌اند.

منابع مورد استفاده

- ثابتی، ح.، ۱۳۸۱. جنگل‌ها، درختان و درختچه های ایران، نشر دانشگاه یزد، ۸۰۶ صفحه
- فارسی، ر.، میرشکرای، ا.، حمصی، ا.ه.، خادمی‌اسلام، ح.ا. و فائزی پور، م.، ۱۳۸۶. جداسازی و شناسایی ترکیبات شیمیایی حاصل از پیرولیز چوب صنوبر با استفاده از روش‌های کروماتوگرافی و اسپکترومتری جرمی؛ مجله علوم کشاورزی ۱۳(۴)، ۱۰۴۳-۱۰۲۹.
- میرشکرای، ا.، ۱۳۸۱. شیمی چوب مبانی و کاربردها (ترجمه) انتشارات آبیژ، ۱۹۵ صفحه

- Elements. *Journal of wood chemistry and technology* 3 (4) 377 – 397
- Senoz, S., Demiral, I., and Gerçel, H.F., 2006. Olive bagasse (*Olea europea L.*) pyrolysis. *Bioresource Technology* 97 (2006) 429–436
- Hosoya, T., and Kawamoto, H., 2006. Oxime-trimethylsilylation method for analysis of wood pyrolysate/ *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 77 (2006) 121–126
- Tsai, W.T., Lee, M.K., and Chang, Y.M., 2006. Fast pyrolysis of rice straw, sugarcane bagasse and coconut shell in an induction-heating reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 76 (2006) 230–237
- Ed j. & Milne T. A. (Eds.). *Pyrolysis oils from biomass producing, analyzing, and upgrading.* ACS Symposium series 353p. Washington, DC, 1988.
- Nonier, M.F., Vivas, N., Gaulejac, N., Absalon, C., Soulié, P., and Fouquet, E., 2006. Pyrolysis–gas chromatography/mass spectrometry of *Quercus sp.* Wood Application to structural elucidation of macromolecules and aromatic profiles of different species. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 75 (2006) 181–193
- Obst, 1983. *Analytical Pyrolysis of Hardwood and Softwood Lignins and Its Use in Lignin Type Determination of Hardwood Vessel*

Identification of compounds derived in pyrolysis oils from Oak, Poplar wood and Bagasse at 573 °K

Farsi, R.^{*1} and Mirshokraee, S.A.²

1*- Corresponding Author, Assistant Professor, Department of Wood and Paper Science and Technology, Brojerd Branch, Islamic Azad University, Brojerd, Iran, Email: ramin.farsi@gmail.com

2- Professor, Chemistry department, Payam Noor University, Tehran, Iran

Received: Mar., 2012

Accepted: June, 2013

Abstract

The conversion of biomass into biofuels which is a blend of alcohols and phenolic compounds has received significant attention in most countries. The purpose of this study was to identify the chemical composition of the pyrolysis oil products from Oak, Poplar woods, and Bagasse produced in a fixed bed reactor at temperature of 573 °K. Identification of compounds in the extracted liquids was accomplished through making derivatives using GC - MS spectroscopy. Main compounds identified in our experiments comprised 1 - Phenanthrene carboxylic acid from oak wood, 1, 2 - benzene di carbocyclic acid base (2 - ethyl hexyl) ester from poplar wood, and Levoglucosan from bagasse at the levels of 42, 50 and 27 wt% of the reaction products, respectively.

Key words: Biofuels, pyrolysis, fixed bed reactor, Oak wood, Poplar wood, Bagasse, gas chromatography, mass spectrometer.