

بررسی فرایند پیرولیز کاتالیستی پلی اتیلن ترفتالات در حضور کاتالیست زئولیتی برای تبدیل آن به سوخت مایع

فرید آتشی، علیقلی نیایی، مرتضی قلی زاده*

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

چکیده: در این پژوهش، تأثیر کاتالیست زئولیت بر فرایند پیرولیز پلی اتیلن ترفتالات بررسی شد. بدین منظور، در یک راکتور با اندازه‌های آزمایشگاهی، ۱۵ گرم از نمونه بارگذاری شد و پیرولیز نمونه‌ها در دمای ۵۰۰ °C و در فشار اتمسفریک انجام شد. میزان گاز تولیدی در حضور کاتالیست ۸ درصد وزنی افزایش یافته است که نشان از افزایش سرعت واکنش کراکینگ دارد. میزان موم تولیدی در حضور کاتالیست ۱۰ درصد وزنی کاهش یافته است. میزان فراورده مایع تولیدی در حضور کاتالیست زئولیت افزایش یافته است (از ۲۳ به ۲۶/۵ درصد وزنی). نتیجه‌های به دست آمده از آنالیز فراورده‌های گازی نشان داد که حضور کاتالیست زئولیت تأثیر بسزایی بر میزان متان و پروپان داشت که نشان از افزایش کراکینگ و تبدیل مولکول‌های سنگین به متان است. آنالیز فراورده مایع نشان داد که کاتالیست زئولیت تمایل به کاهش ترکیب‌های اسیدی را دارد که نشان‌دهنده تمایل آن بر اکسیژن زدایی یا تبدیل اسیدها به ترکیب‌های دیگر است. همچنین زئولیت ترکیب‌های دارای بیش‌تر از یک حلقه بنزن را به ترکیب‌های دارای یک حلقه تبدیل کرده است. بنابراین کاتالیست زئولیت به‌طور هم‌زمان باعث اکسیژن زدایی و شکست مولکولی ترکیب‌های سنگین درون فراورده مایع شد. آنالیز کاتالیست نشان از وجود لایه‌ای کک بر روی کاتالیست بود که دارای ترکیب‌های آروماتیک و اکسیژن‌دار بود.

واژه‌های کلیدی: پلی اتیلن ترفتالات، پیرولیز، سوخت، کاتالیست، زئولیت.

KEYWORDS: Polyethylene terephthalate, Pyrolysis, fuel, Catalyst, Zeolite.

مقدمه

۱۹۵۰ میلادی، ۱/۳ میلیون تن بوده است که در سال ۲۰۰۶ به ۲۴۵ میلیون تن رسیده است. در آمریکای شمالی و اروپای غربی مقدار مصرف پلاستیک‌ها در سال از ۱۰۰ کیلوگرم به ۱۳۰ کیلوگرم تا سال ۲۰۱۰ میلادی رسیده است [۱]. مصرف جهانی پلاستیک در سال ۲۰۰۰ میلادی برابر ۱۷۰ میلیون تن بوده، در حالی که بیش‌ترین میزان مصرف پلاستیک بین کشورهای گوناگون مربوط به آمریکا بوده که برابر ۲۷/۳ میلیون تن می‌باشد و تا سال ۲۰۱۰ به ۳۹ میلیون تن رسیده است [۲].

پلاستیک‌ها یکی از مهم‌ترین نوآوری‌های هزاره هستند و استفاده گوناگون و فراوان از آن‌ها ثابت می‌کند که شهرت آنها درست است. به دلیل این که پلاستیک سبک است، زنگ نمی‌زند و نمی‌پوسد، ارزان است، قابل استفاده دوباره است و غیره، می‌تواند دلیل‌های استفاده زیاد از پلاستیک‌ها باشد [۱]. پژوهش‌های جدید نشان می‌دهد که از سال ۱۹۵۰ میلادی به‌طور متوسط هر ساله تولید پلاستیک حدود ۱۰ درصد افزایش یافته است. تولید کلی جهانی پلاستیک‌ها در سال

*E-mail: m.gholizadeh@tabrizu.ac.ir

* عهده‌دار مکاتبات

گوناگون محیط زیستی و انرژی مانند جذب فلزات سنگین از فاضلاب ها و گازهای سمی است. سومین فرآورده مهم پیرولیز گازهای تولیدی از این فرایند می باشد که با توجه به نوع خوراک شامل گاز متان، اتان، پروپان و بوتان می باشد. ۲۵٪ گاز تولیدی بدون هیچ مشکلی در مشعل ها سوزانده می شود. از سوزاندن این ترکیب های و یا مشتقات آنها نیز تنها دی اکسید کربن و بخار آب تولید می گردد و طبق فرایند سامانه، هیچ گاز هیدروکربنی به صورت مستقیم وارد محیط نمی گردد. روغن مایع به دست آمده از فرایند پیرولیز پلی اتیلن ترفتالات می تواند شامل ۲۳-۴۰ درصد وزنی باشد، در حالی که فرآورده گاز در حدود ۵۲-۷۷ درصد وزنی می باشد. بر اساس این نتایج پلی اتیلن ترفتالات بهترین پلاستیک برای پیرولیز می باشد [۸].

کاتالیست های زیادی برای فرایند پیرولیز پلاستیک استفاده شده اند که مهم ترین آنها عبارتند از: کاتالیست FCC، زئولیت و سیلیکا آلومینا. جدول ۱ مقایسه فرآورده های به دست آمده از پیرولیز کاتالیستی با پیرولیز گرمایی را آورده است.

کاتالیست های زئولیت^۱، کریستال های غربال شده آلومینا-سیلیکات هستند که دارای چارچوب سه بعدی می باشند. توانایی تبادل یونی و روزه های باز، ویژگی اصلی این کاتالیست ها می باشد. نسبت سیلیکا به آلومینا^۲ در کاتالیست های زئولیت متفاوت است که میزان واکنش پذیری و تاثیر آن ها بر فرآورده های پایانی فرایند پیرولیز را تعیین می کند. کاتالیست های زئولیت با اسیدیته بالا فعالیت بیش تری در فرایند کراکینگ^۳ دارند که تولید الفین های سبک^۴ را افزایش و ترکیب های سنگین را کاهش می دهند [۱۷]. به طور کلی کاتالیست های زئولیتی تولید هیدروکربن های فرار را افزایش می دهند و میزان غیر فعال شدن آن ها کم است.

سئو و همکاران^۵ در سال ۲۰۰۳ میلادی پیرولیز کاتالیستی پلی اتیلن سنگین را با کاتالیست HZSM-5 در دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس انجام دادند که دیدند ۳۵ درصد وزنی روغن مایع و ۶۵ درصد وزنی گاز تولید می کند، در حالی که هرناندز و همکاران^۶ در سال ۲۰۰۷ میلادی با استفاده از همان کاتالیست و مواد اولیه در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس آزمایش را انجام دادند و دیدند که باعث کاهش تولید روغن مایع (۴/۴ درصد وزنی) و افزایش تولید گاز (۸۶/۱ درصد وزنی) می شود [۱۸، ۱۹]. به طور کلی کاتالیست های زئولیتی تولید هیدروکربن های فرار را افزایش می دهند. افزون بر این سرعت غیر فعال شدن HZSM-5 پایین است و برای استفاده دوباره خیلی مناسب است [۲۰].

ضایعات پلی اتیلن ترفتالات که از بسته بندی مواد و بطری های نوشابه به دست می آید دارای مزایایی از جمله بازیافت مکرر و کاربرد مواد بازیافتی برای مصارف گوناگون است. توسعه پلی اتیلن ترفتالات مدیون پیشرفت هایی است که در صنعت بسته بندی در حال رخ دادن است. استفاده از آن در بسته بندی فرآورده های چون شیر، آبمیوه، مالتسبیر آینده ای روشن برای آن رقم زده است. بر این اساس و با افزایش قیمت پلی اتیلن ترفتالات و مصرف بالای پلاستیک های ضایعاتی بخصوص تولید انواع بطری از پلاستیک های بازیافتی می توان به عنوان یک عامل مهم برای صرفه جویی در قیمت مواد اولیه در فرایند تولید مواد پلاستیکی باشد. پلی اتیلن ترفتالات با رشد سالانه ده درصد در سال ۲۰۱۲ میلادی، از جمله پرمصرف ترین مواد پلاستیکی به شمار می رود. مصرف بالای این پلاستیک، یک مسئله ی مهم زیست محیطی است زیرا این ماده زیست تخریب پذیر نبوده و تجزیه ی محیطی آن چند صد سال طول می کشد. پلی اتیلن ترفتالات با ۵/۹ درصد جز یکی از بیش ترین پلاستیک ها در زباله شهری است [۳].

روش های بازیافت متعارف مانند ذخیره کردن و خرد کردن تنها ۲۰-۱۵ درصد کل ضایعات پلاستیکی را می تواند بازیافت کند. دو فرایند اصلی برای تبدیل پسماند های پلاستیکی به انرژی و مواد شیمیایی سوزاندن و پیرولیز می باشد. سوزاندن یک فرایند مخرب است که در آن هیدروکربن ها به فرآورده های احتراق تبدیل می شوند در حالی که پیرولیز آن ها را به سایر هیدروکربن ها تبدیل می کند که ممکن است به عنوان مواد تازه و مونومر مورد استفاده قرار گیرند [۴].

پیرولیز فرایندی است که با استفاده از گرما و در غیاب اکسیژن زنجیره ی مولکول های پلیمری بلند شکسته شده و به زنجیره ی مولکول های کوچک تر با پیچیدگی کمتر تبدیل می شوند. فرآورده های اصلی تولیدی پیرولیز شامل چار (جامد)، گاز و مایع می باشد. فرآورده های حاصل از پیرولیز بستگی به نوع پلاستیک، مواد اولیه، دما، زمان اقامت، نوع راکتور و کاتالیست دارد [۵۶]. روغن مایع که از پیرولیز پلاستیک به دست می آید به عنوان یک منبع جایگزین انرژی استفاده شود [۳]. فرایند پیرولیز می تواند ۷۸-۸۴٪ وزن پلاستیک را به روغن مایع تبدیل کند [۷]. بنابراین روغن مایع تولیدی از پیرولیز را می توان برای مصارف گوناگون مانند سوخت مورد نیاز برای حمل و نقل، تولید انرژی الکتریکی و... استفاده کرد. یکی دیگر از فرآورده های جانبی پیرولیز، چار می باشد. چار دارای توان نهفته برای استفاده در کارهای

(۱) Zeolite catalyst

(۳) Cracking Process

(۵) Seo et al

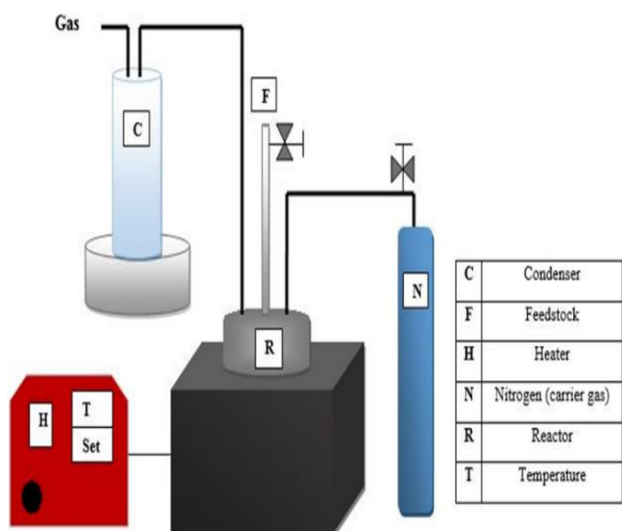
(۲) SiO₂ / Al₂O₃

(۴) Light Olefins

(۶) Hernandez et al

جدول ۱. مقایسه فراوردهای به دست آمده از پیرولیز کاتالیستی با پیرولیز گرمایی [۹-۱۶]

پیرولیز کاتالیستی			پیرولیز گرمایی			دما	خوراک	مقدار کاتالیست	انواع کاتالیستها
چار	گاز	مایع	چار	گاز	مایع				
۳/۲	۴۰/۴	۵۶/۹	۳/۰	۱۷/۷	۷۹/۳	۴۵۰	پلی اتیلن	۱۰٪	ZSM-5
۳/۲	۴۰/۴	۵۶/۹	۳/۰	۱۷/۷	۷۹/۳	۴۴۰	پلی اتیلن	۱۰٪	ZSM-5
۲/۲	۲۱/۶	۷۶/۲	۳/۰	۱۷/۷	۷۹/۳	۴۴۰	پلی اتیلن	۱۰٪	Red Mud
۱/۸	۵۸/۴	۳۹/۸	۰/۸	۳۴/۰	۶۵/۲	۵۰۰	پلی اتیلن	۱۰٪	ZSM-5
۱/۷	۴۱/۳	۵۷/۰	۰/۸	۳۴/۰	۶۵/۲	۵۰۰	پلی اتیلن	۱۰٪	Red Mud
۱۲	۳۶	۵۲	۱۴	۲۸	۵۸	۴۵۰	زباله های پلاستیک شهری	۵۰٪	Y-zeolit
۱۶	۳۴	۵۰	۱۴	۲۸	۵۸	۴۵۰	زباله های پلاستیک شهری	۵۰٪	Natural Zeolit



شکل ۱. شماتیکی از سامانه استفاده شده در فرآیند پیرولیز

در این پژوهش، پیرولیز پلی اتیلن ترفتالات در یک راکتور نیمه پیوسته در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس در حضور و بدون حضور کاتالیست زئولیت (A4) انجام شد.

بخش تجربی

مواد اولیه

گرانول های پلی اتیلن ترفتالات به عنوان مواد اولیه از شرکت پتروشیمی تندگویان خریداری شد. ذرات پلی اتیلن ترفتالات به شکل پولک و به طور میانگین به قطر ۲/۵ میلی متر و ارتفاع ۳ میلی متر بودند. از گاز نیتروژن به عنوان گاز خنثی و از استون و مخلوط کلروفرم و متانول به عنوان حلال برای شستشو، در کندانسور استفاده شد.

سامانه استفاده شده در فرآیند پیرولیز

برای انجام آزمایش سامانه‌ی به شکل تقریبی ۱ طراحی و ساخته شد. اندازه های راکتور نیمه پیوسته و بستر ثابت استفاده شده عبارت است از: ارتفاع ۱۹ سانتی متر و قطر ۱۲ سانتی متر و از جنس فولاد ضد زنگ می باشد. راکتور شامل ۲ عدد شیر سوزنی استیل ۳۱۶ و یک عدد شیر تویی ۳۱۶ می باشد. 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 سانتی گراد و تحت فشار اتمسفریک انجام شد. پس از رسیدن دمای راکتور توسط هیتر به دمای مورد نظر، ۱۵ گرم از نمونه پلی اتیلن ترفتالات به داخل راکتور منتقل شد. مدت زمان واکنش ۲۰ دقیقه در نظر گرفته شد و در زمان این عمل محیط راکتور توسط گاز نیتروژن بدون اکسیژن شد. بزخای به دست آمده از فرآیند 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 مانده در داخل راکتور چار نامیده می شود که جامد می باشد. بقیه پارامترها نظیر سرعت گرم کردن و دبی گاز بی اثر ثابت در نظر گرفته شده است. مایع به دست آمده دارای حلال به مدت ۵ ساعت در درون آن با دمای ۴۵ درجه‌ی سلسیوس قرار داده شد، حلال و بخش سبک تبخیر شده و مایع باقیمانده تار نامیده می شود. برای کنترل دما از یک ترموکوپل از نوع K استفاده شد. فشار راکتور همواره توسط فشار سنج به طور پیوسته کنترل شد. همچنین برای تنظیم میزان گاز نیتروژن ورودی از یک فلومتر که پس از سیلندر نصب شده بود، استفاده شد. در پایان نمونه های گاز، مایع و جامد به دست آمده از حضور و بدون حضور کاتالیست با یکدیگر مقایسه شد تا تأثیر کاتالیست زئولیت معین شود.

مشخصات فرآورده**آنالیز FTIR^۱**

از دستگاه Nicolet iS50 برای شناسایی طیف FTIR هر نمونه استفاده شده است. نخست نمونه‌ها در دمای ۳۵ °C و در یک اجاق خلأ به مدت ۴ ساعت گرمادهی می‌شود. گستره اسکن طیف در بازه $450-250\text{ cm}^{-1}$ بود [۲۱].

آنالیز XRD^۲

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

آنالیز GC-MS^۳

آنالیز فرآورده‌های تولید شده با استفاده از دستگاه Shimadzu GC-MS، با یک ستون موپینگ (DB-Wax) و با مشخصات (طول: ۳۰ متر، قطر داخلی: ۰/۲۵ میلی‌متر، ضخامت فیلم: ۰/۲۵ میلی‌متر) انجام گرفت. ۰/۵ میکرومتر از نمونه با نسبت انشعاب ۵۰ به ۱، به درگاه تزریق شد. نخست دمای ستون برای ۳ دقیقه در دمای ۳۵ حفظ شد و سپس دما با نرخ $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ از $35\text{ }^\circ\text{C}$ تا $250\text{ }^\circ\text{C}$ افزایش پیدا کرد. ستون برای ۵ دقیقه در دمای $250\text{ }^\circ\text{C}$ نگه داشته شد. هلیوم با دبی $4\text{ mL}/\text{min}$ 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 [۲۵-۲۷].

آنالیز UV-flourescence spectroscopy

برای درک تبدیل ساختارهای آروماتیکی در زمان پیرولیز، از دستگاه طیف‌سنج فلورسانس Shimadzu (RF-6000) استفاده شده است. همه نمونه‌ها تا مقدار 250 ppm رقیق شدند. همچنین، نرخ اسکن و عرض شکاف به ترتیب $600\text{ nm}/\text{min}$ و 10 nm بودند. طیف خروجی 230 nm و طیف تحریک 4 در محدوده $250-600\text{ nm}$ نیز انتخاب شدند. غلظت آروماتیک‌ها با استفاده از اسپکتروفتومتری پرتو فرابنفش (Metash Corp, UV-800S) با عرض شکاف 5 nm مشخص شد [۲۸].

آنالیز TG^۴

این آنالیز برای اندازه‌گیری میزان فراربت ترکیب‌های موجود در نمونه‌ها استفاده شد. منحنی‌های مربوط به کاهش وزن و مشتق ترموگراویمتری با دستگاه HCT-1 TGA Henven، انجام شد. نخست نمونه‌ها از دمای اتاق تا $105\text{ }^\circ\text{C}$ گرمادهی شدند و این دما برای حذف رطوبت فیزیکی نمونه به مدت ۲۰ دقیقه حفظ شد. سپس نمونه‌ها برای رسیدن به دمای $500\text{ }^\circ\text{C}$ ، با نرخ گرمایی $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ و در حضور جریان نیتروژن، گرما گرما قرار گرفت [۲۹،۳۰].

نتیجه‌ها و بحث**بازده فرآورده‌های**

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

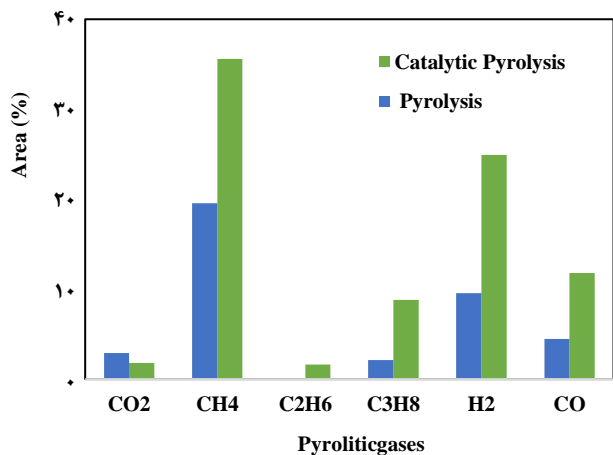
میزان بازده فرآورده‌های تولیدی شده از فرایند پیرولیز گرمایی و کاتالیستی در شکل ۲ نشان داده شده است. همانطور که شکل نشان می‌دهد بر اثر افزودن کاتالیست به محیط واکنش، میزان موم و چار کاهش پیدا کرد. در صورتی که مقادیر فرآورده‌های گازی و تار افزایش پیدا کرد. این نشان از افزایش سرعت واکنش کراکینگ توسط کاتالیست زئولیت می‌باشد که مطابق با نتایج گزارش شده در منابع بود [۳۱]. نکته قابل توجه این است که میزان کاهش مقدار موم (۱۰ درصد وزنی) از میزان کاهش چار (۱/۵ درصد وزنی) بیشتر بود که نشان از دشواری شکست مولکولی ساختار چار بود. همچنین افزایش مقدار فرآورده‌های گازی (۸ درصد وزنی) نیز از مقدار افزایش تار (۶/۵ درصد وزنی) بیشتر بود که نشان دهنده افزایش سرعت تولید هیدروکربن‌های سبک در مقایسه با هیدروکربن‌های سنگین توسط کاتالیست زئولیت بود. از طرفی نتایج نشان می‌دهد که بخش

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

(۲) X-ray diffraction
(۴) excitation

جدول ۲. آنالیز عنصری کاتالیست و چار به دست آمده از فرایند پیرولیز

نسبت کربن به هیدروژن	درصد وزنی			نوع پیرولیز
	هیدروژن	کربن	نیتروژن	
۱/۵	۴/۹	۸۸/۱	---	گرمایی
۱/۵	۴/۴	۷۸/۳	---	کاتالیستی
۱/۴۸	۲/۴	۱۳/۷	---	کاتالیست بعد از آزمایش



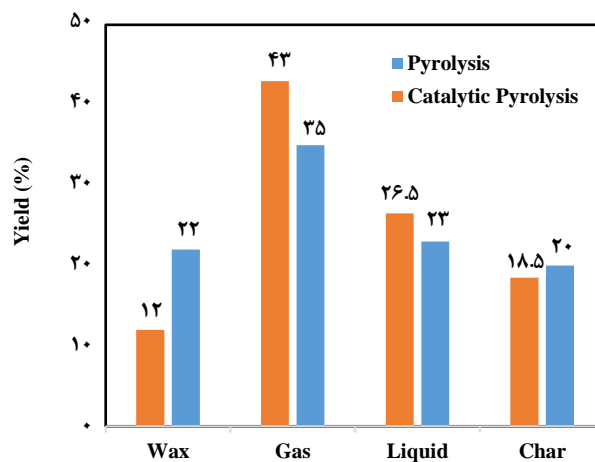
شکل ۳. درصد مساحت سطح ترکیب های گوناگون موجود در فاز گازی با استفاده آنالیز GC

نتیجه‌ها در شکل ۳ نشان داده شده است. نتیجه های آنالیز گاز تولیدی در پیرولیز نشان داد که گاز به دست آمده شامل CO₂ و CO می باشد که از گروه عاملی C=O موجود در پلی اتیلن ترفتالات توسط واکنش وینیل زدائی و کربوکسیل زدایی تولید شده اند [۳۲]. همچنین هیدروکربن ها شامل متان، اتان، پروپان نیز در فرآورده های گازی دیده شد که ناشی از فرایند کراکینگ زنجیره های طولانی ماده اولیه بودند [۳۲].

گاز هیدروژن نیز از پلیمری زاسیون رادیکالهای فعال هیدروژن تولید شده است [۳۲]. همان گونه که نتایج نشان می دهد حضور کاتالیست زئولیت در مجموع باعث افزایش سرعت واکنش های گفته شده است. بررسی دقیق تر نتایج نشان می دهد که میزان گاز سنتز (CO₂ و H₂) در حضور کاتالیست به تقریب دو برابر حالت بدون کاتالیست می باشد که این نشان دهنده این است که کاتالیست زئولیت افزون بر افزایش میزان شکست مولکولی، میزان تولید گاز سنتز را افزایش داده است (میزان CO₂ و H₂ به ترتیب ۴ و ۹ درصد برای حالت بدون کاتالیست و ۱۱ و ۲۵ درصد برای حالت با کاتالیست بود).

مایع حاصل از پیرولیز پلی اتیلن ترفتالات

مایع تولید شده در پیرولیز پلی اتیلن ترفتالات تک فازی بود. کاتالیست زئولیت در فرایند پیرولیز پلی اتیلن ترفتالات بر میزان



شکل ۲. میزان تولید فرآورده های گاز، چار و تار و موم در پیرولیز گرمایی و کاتالیستی

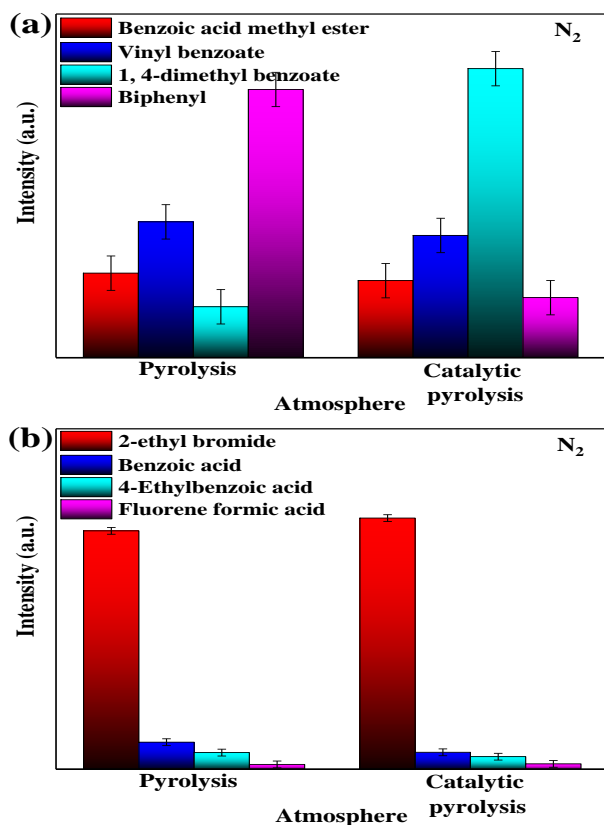
عمده فرآورده های گازی باشد (۳۵ درصد برای پیرولیز گرمایی و ۴۳ درصد برای پیرولیز کاتالیستی). این نشان دهنده این است که سامانه واکنش استفاده شده برای تولید گاز مناسب می باشد. هم چنین بایستی این را نیز در نظر گرفت فرآورده مایع تار تنها شامل مولکول های سنگین می باشد و مولکول های سبک با فرآورده های گازی از سامانه خارج شده اند که لازم است در پژوهش های بعدی اندازه گیری شوند در این صورت احتمالاً میزان فرآورده های کم تر شده و مقدار فرآورده های مایع افزایش خواهد یافت.

آنالیز عنصری

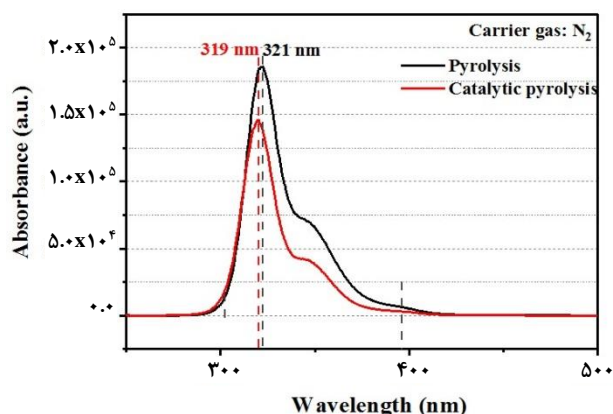
آنالیز عنصری کاتالیست و چار تولید شده، در جدول ۲ آورده شده است. با توجه به این جدول در چار تولیدی از پیرولیز کاتالیستی کربن و هیدروژن نسبت به پیرولیز گرمایی کاهش یافته است. این می تواند به دلیل تبدیل به CO₂ و CO باشد. نسبت کربن به هیدروژن ثابت مانده است. مقادیر درصد وزنی عناصر برای کاتالیست زئولیت بیانگر این است که پس از انجام فرایند درصد وزنی کربن کاهش یافت که می تواند بدلیل غیرفعال شدن سایت های فعال کاتالیست بدلیل تشکیل کک باشد. هم چنین مقدار بالای کربن بر روی کاتالیست (۱۳/۷ درصد وزنی کربن) نشان از تشکیل کک با مقدار بالا بر روی کاتالیست داشت. نکته شایان توجه نبود نیتروژن در چار و کک است که احتمالاً به تار منتقل شده و یا در فرآورده های گازی شکل از خوراک آزاد شده اند.

ترکیب های گوناگون در فاز گاز در پیرولیز گرمایی و کاتالیستی

آنالیز فرآورده های گازی تولید شده در پیرولیز گرمایی و کاتالیستی پلی اتیلن ترفتالات با استفاده از کروماتوگرافی گازی انجام شد.



شکل ۴. شدت ترکیب های مایع به دست آمده از فرایند پیرولیز گرمایی و کاتالیستی با آنالیز GC-MS



شکل ۵. آنالیز تار با استفاده از اسپکتروسکوپی فلورسانس پرتو فرابنفش

آنالیز چار و کاتالیست

به طور کلی کاتالیست زئولیت باعث کاهش چار تولیدی شده است (شکل ۲). در قسمت های بعدی آنالیز کیفی چارهای تولیدی آورده شده است.

فرآورده مایع همانطور که جدول ۲ نشان می دهد، باعث افزایش تولید مایع شده است.

نتیجه های به دست آمده از آنالیز GC-MS فرآورده مایع

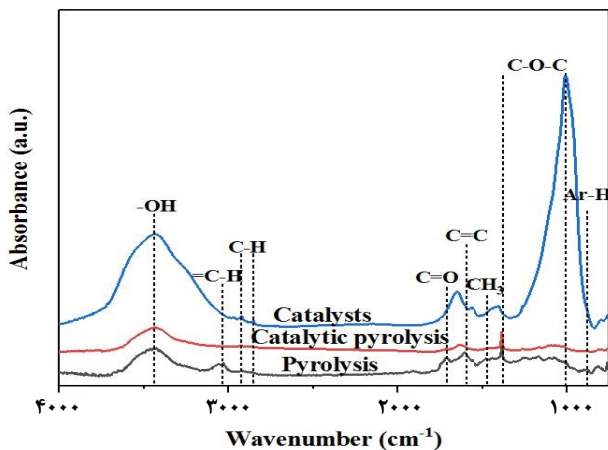
با استفاده از آنالیز GC-MS مقدار مقایسه ای ترکیب های موجود در فرآورده مایع به دست آمده از فرایند پیرولیز گرمایی و کاتالیستی پلی اتیلن ترفتالات اندازه گیری شد. مایع تولیدی به دست آمده از فرایند پیرولیز پلی اتیلن ترفتالات به طور عمده شامل ترکیب های آروماتیکی اسیدهای به دست آمده از آنها بود. مقدار کمی ترکیب های آروماتیک نیز دیده شد. ترکیب های آروماتیک شامل بنزوئیک اسید متیل استر، ونیل بنزوئات، ۱-۴ دی متیل بنزوئات و بی فنیل بود. ترکیب های اسیدی نیز شامل بنزوئیک اسید، ۴-تیل بنزوئیک اسید و فلوئورین فرمیک اسید بود. نتایج نشان داد که با افزودن کاتالیست به فرایند، شدت ترکیب های اسیدی اندکی کاهش یافت. این می تواند به دلیل افزایش شدت اکسیژن زدایی و یا تبدیل اسیدها به ترکیب های دیگر باشد.

همچنین حضور کاتالیست باعث شکست مولکولی ترکیب های سنگین تر مانند بی فنیل شد که بطور چشمگیری شدت آن کاهش یافت. با در نظر گرفتن افزایش مقدار ترکیب هایی مانند ۱-۴ دی متیل بنزوئات، می توان نتیجه گرفت که کاتالیست ترکیب های دارای بیش تر از یک حلقه بنزن را به ترکیب های دارای یک حلقه تبدیل کرده است. بنابراین کاتالیست زئولیت به طور هم زمان باعث اکسیژن زدایی و شکست مولکولی ترکیب های سنگین درون فرآورده مایع شد.

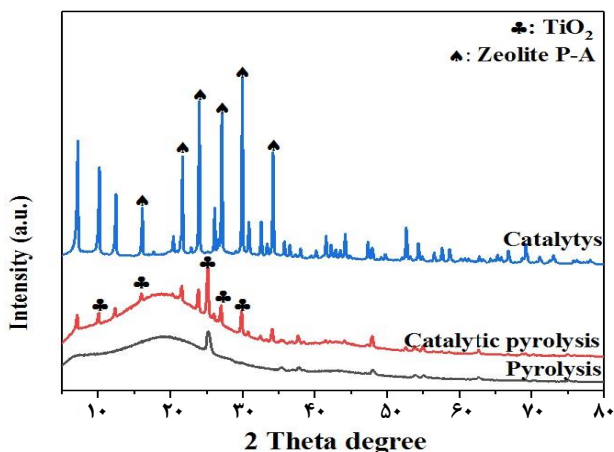
آنالیز مایع تولیدی با استفاده از اسپکتروسکوپی فلورسانس پرتو فرابنفش^۱

شکل ۵ طیف هم زمان تارهای تولید شده از پیرولیز گرمایی و کاتالیستی پلی اتیلن ترفتالات را نشان می دهد. ترکیب های آروماتیک موجود در تار از سه گروه شامل گروه های دارای یک و دو حلقه ای بنزن (۳۰۰-۳۳۰ nm) و گروه های آروماتیکی دارای ترکیب های بیش تر از سه حلقه ای بنزن (۳۵۰-۳۳۰ nm) و گروه های آروماتیک خیلی بزرگ دارای بیش تر از ۱۰ حلقه ای (۳۸۰-۴۰۰ nm) تشکیل شده است [۳۲]. همان گونه که در نمودار دیده می شود هر سه تا پیک دارای شدت بیش تری در حضور کاتالیست زئولیت می باشند. این نشان دهنده افزایش سرعت واکنش کراکینگ در حضور کاتالیست زئولیت می باشد که این نتیجه ها با نتیجه های بازده فرآورده های همچنین نمودار ترکیب گازها همخوانی دارد.

(۱) UV-fluorescence spectroscopy



شکل ۶. طیف FT-IR کاتالیست و نمونه چار تولید شده در پیرولیز گرمایی و کاتالیستی



شکل ۷. آنالیز XRD کاتالیست و نمونه چار تولید شده

ترکیب های آروماتیکی باشد. مقایسه شدت این پیک برای نمونه چار نشان از آن دارد که چار تولیدی از پیرولیز کاتالیستی شامل ورقه های کربن دارای آروماتیک بیشتر است. این نشان دهنده این است که کاتالیست زئولیت باعث منظم شدن ساختار ورقه های آروماتیکی در ساختار چار شده است. همچنین نمودار کاتالیست استفاده شده نیز در شکل ۳-۴ نشان داده شده است که در ساختار کاتالیست، ساختار منظم وجود ندارد. هم چنین اکسید فلزهای تیتانیوم در چار دیده شد که بیشترین مقدار آن در چار تولیدی از پیرولیز کاتالیستی بود که این فلزات می توانند خواص کاتالیستی داشته باشند و در تبدیل بخارات تولیدی حاصل از پیرولیز به گازهایی مانند C_3H_8 داشته باشد و در نتیجه در کاهش میزان اکسیژن تار تولیدی نیز دخالت داشته باشد. این فلزات از مواد افزودنی به پلی اتیلن ترفتالات ایجاد شده اند.

طیف FT-IR کاتالیست و فرآورده چار تولید شده

شکل ۶ طیف FT-IR چار تولید شده در پیرولیز گرمایی، کاتالیستی و همچنین کاتالیست بعد از انجام آزمایش را نشان می دهد. پیک گسترده به دست آمده از گروه عاملی $-OH$ در ناحیه 3450 cm^{-1} ظاهر شده است. این پیک نشان دهنده الکل ها می باشد. شدت این پیک در چار حاصل از پیرولیز بدون کاتالیست بیشتر است که نشان دهنده تمایل بالای کاتالیست به تبدیل الکل ها می باشد. از سوی دیگر، پیک دیده شده در ناحیه $3100-2750\text{ cm}^{-1}$ نشان دهنده ارتعاش های کششی متقارن و نامتقارن $C-H$ است که به گروه های آروماتیک و آلیفاتیک اختصاص دارد. مقایسه اسکن پیک ها نشان می دهد که در پیرولیز گرمایی میزان $C-H$ بیشتر می باشد ولی در کاتالیستی این پیک دیده نمی شود که نشان دهنده تبدیل آروماتیک ها به ترکیب های خطی و یا سیکلی دیگر می باشد. پیک ناحیه 1700 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی $C=O$ گروه کربونیل است که در پیرولیز گرمایی به صورت گاز کربن مونوکسید و کربن دی اکسید خارج می شوند و شدت آن در پیرولیز کاتالیستی کمتر است. این بدان معناست که کاتالیست زئولیت تمایل بالایی برای دکربونیزاسیون دارد. پیک ناحیه 1600 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات $C=C$ است که نشان دهنده حلقه آروماتیک است. برای پیرولیز بدون کاتالیستی شدت آن بیشتر است که نشان دهنده آروماتیک های سبک و گروه های عاملی اکسیژن دار زیاد است. ناحیه $1400-1500\text{ cm}^{-1}$ نشان دهنده گروه متیل (CH_3) که برای هر دو نمونه چار شدت آن بسیار کم است. پیک 500 cm^{-1} به آروماتیک ها اختصاص دارد که شدت آن برای چار به دست آمده از پیرولیز کاتالیستی بسیار ناچیز بوده، ولی شدت چشمگیری برای چار به دست آمده از پیرولیز گرمایی دارد. نتیجه های کلی نشان از تمایل کاتالیست به تبدیل آروماتیک ها و الکل ها به ترکیب های خطی دارد.

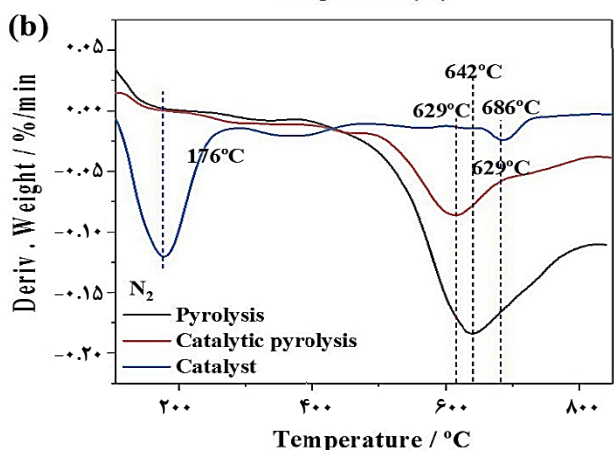
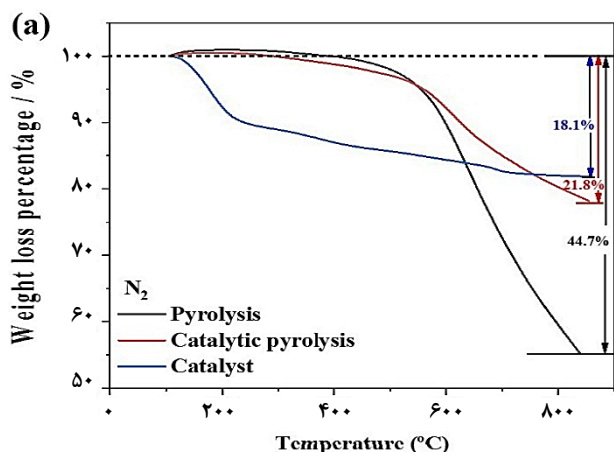
نمودار بالا همچنین نشان دهنده آنالیز FT-IR کاتالیست پس از آزمایش نیز می باشد. پیک های مربوط به الکل ها، ترکیب های کربونیل دار و آروماتیک ها دارای شدت بالایی می باشند که نشان از وجود مواد یاد شده با غلظت بالا در کک تشکیل شده بر روی سطح کاتالیست پس از آزمایش می باشد. این بدان معناست که کک از ترکیب های آروماتیکی و اکسیژن دار تشکیل شده است که ناشی از پلیمریزاسیون و آروماتیزاسیون مواد فرار تولید شده در طی فرآیند پیرولیز است.

آنالیز XRD کاتالیست و چار تولید شده

شکل ۷ نشان دهنده آنالیز XRD برای چار حاصل از فرآیند پیرولیز گرمایی و کاتالیستی پلی اتیلن ترفتالات می باشد. پیک در بازه ۱۰ تا ۳۰ نشان از ورقه های منظم کربن دارد که می تواند ناشی از

جدول ۳. ساختار متخلخل چار

مساحت سطح (m ² /g)	حجم (cm ³ /g)	شعاع متوسط (Å)	
۱۳/۲	۰/۱۷	۲۵۹/۲	کاتالیست پیش از واکنش
۶/۶	۰/۱۲	۳۷۱/۳	کاتالیست پس از واکنش



شکل ۸. آنالیز TG و DTG کاتالیست و نمونه چار

آنالیز TGA کاتالیست و نمونه چار تولید شده

شکل ۸(a) نشان دهنده نمودار کاهش وزن بر حسب دما برای چار حاصل از فرایند پیرولیز گرمایی و کاتالیستی می‌باشد. همچنین تغییرات وزن برای کاتالیست قبل از استفاده نیز آورده شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود کاتالیست تنها دارای یک پیک کاهش دما می‌باشد که در حدود ۱۷۰ درجه سلسیوس می‌باشد. نمودار ۸(b) مربوط به تبخیر رطوبت موجود می‌باشد. چار حاصل از پیرولیز گرمایی دارای بیشترین کاهش وزن (۴۴/۷ درصد وزنی) می‌باشد که بیشترین مقدار کاهش آن در دمای ۶۴۲ درجه سلسیوس می‌باشد. این کاهش مربوط به شکستن ترکیب های سنگین حاصل از لیگنین می‌باشد [۳۳]. در مورد چار به‌دست‌آمده از پیرولیز کاتالیستی نیز در دما ۶۲۹ درجه سلسیوس پیک مذکور مشاهده شد. اما مقدار آن (۲۱/۸ درصد وزنی) کمتر از چار به‌دست‌آمده از پیرولیز گرمایی بود. این موضوع به این دلیل است که حضور کاتالیست باعث شکسته شدن شاخه‌های سبک از ساختار لیگنینی چار شده و پلیمرهای موجود دوباره به همین طریق پیوندهای شیمیایی و یا نیروهای فیزیکی چسبیده و متراکم شدند [۳۳].

به عبارت دیگر میزان نظم در ورقه های آروماتیکی موجود در ساختار چار در حضور کاتالیست بیش تر شده است که این با نتایج XRD همخوانی دارد. همچنین بازده چار به‌دست‌آمده از پیرولیز کاتالیستی در مقایسه با پیرولیز گرمایی (۱۸.۵) در مقایسه با ۲۰ درصد وزنی) نیز تأثیر کننده این موضوع باشد.

آنالیز BET

نتیجه‌های آنالیز BET در جدول ۲-۴ آورده شده است. نتیجه‌ها نشان داد که در اثر افزودن کاتالیست به محیط واکنش میزان سطح BET برای چار از ۱۳/۲ m²/gr به ۶/۶ m²/gr کاهش پیدا کرد که این نشان دهنده کاهش سطح در نقاط متخلخل چار می‌باشد. مقادیر متوسط شعاع روزه‌ها در حالت بدون حضور و با حضور کاتالیست تأثیر کننده این موضوع است. همان‌گونه که دیده می‌شود مقدار شعاع متوسط روزه‌ها از ۲۵۹/۲ به ۳۷۱/۳ Å افزایش یافت که تأثیر کننده کاهش سطح متوسط چار است. دلیل کاهش می‌تواند خروج مولکول‌های و شکست بیش تر مولکول‌های چار باشد که در اثر خروج آن‌ها روزه‌های بزرگتر ایجاد شده‌اند.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، تأثیر کاتالیست زئولیت بر فرایند پیرولیز پلی‌اتیلن ترفتالات بررسی شد. برای این کار، در یک راکتور با اندازه‌های آزمایشگاهی، ۱۵ گرم از نمونه بارگذاری شد و پیرولیز نمونه در دمای ۵۰۰°C و در فشار اتمسفریک انجام پذیرفت. نتایج نشان داد که کاتالیست زئولیت تأثیر زیادی بر بازده فراورده‌های حاصل از پیرولیز داشته است. بدین طریق که میزان گاز تولیدی در حضور کاتالیست افزایش یافت که این نشان از تجزیه بیشتر هیدروکربن‌ها در طول تماس با بخار است. میزان موم تولیدی در حضور کاتالیست کاهش یافت که نشان‌دهنده

(۱) Brunauer-Emmett-Teller

طیف FT-IR نمونه‌های چار تولید شده طی پیرولیز گرمایی و کاتالیستی نشان داد که میزان ترکیب‌های الکی و آروماتیک‌ها در چار حاصل پیرولیز گرمایی بیشتر از پیرولیز کاتالیستی بود. نتایج کلی نشان از تمایل کاتالیست به تبدیل آروماتیک‌ها و الکل‌ها به ترکیب‌های خطی و یا سیکلی دیگر در پیرولیز کاتالیستی دارد. همچنین مقایسه نمودارهای TG و DTG برای چار نشان داد که کاهش وزن برای چار حاصل از فرایند کاتالیستی کم‌تر از کاهش وزن چار فرایند پیرولیز گرمایی می‌باشد.

آنالیز XRD چار تولید شده نشان از ورقه‌های منظم کربن داشت که ناشی از ترکیب‌های آروماتیکی بود. چار تولیدی از پیرولیز کاتالیستی شامل ورقه‌های کربن دارای آروماتیک بیشتر بود. این نشان دهنده این است که کاتالیست زئولیت باعث منظم شدن ساختار ورقه‌های آروماتیکی در ساختار چار شده است.

آنالیز FT-IR کاتالیست نشان از وجود لایه ای از کک بر روی سطح کاتالیست که از ترکیب‌های آروماتیکی و اکسیژن دار تشکیل شده بود که ناشی از پلیمریزاسیون و آروماتیزاسیون مواد فرار تولید شده در طی فرایند پیرولیز بود را داشت.

افزایش قدرت کراکینگ برای ترکیب‌های سنگین‌تر است. میزان چار تولیدی در حضور کاتالیست کاهش یافت که نشان دهنده دشواری شکست مولکولی در ساختار چار است. میزان مایع تولیدی در حضور کاتالیست افزایش یافت که نشان از شکست بیشتر ترکیب‌های سنگین و تبدیل به ترکیب‌های سبک است.

نتیجه‌های به دست آمده از آنالیز فراورده‌های گازی نشان داد که حضور کاتالیست زئولیت تاثیر بسزایی بر میزان متان و پروپان داشت که نشان از افزایش کراکینگ و تبدیل مولکول‌های سنگین به متان است. حضور گازهای کربن دی اکسید و کربن مونوکسید نیز نشان از وجود برخی مواد افزودنی اکسیژن دار در ترکیب مواد اولیه می‌باشد. در حالت کلی نتایج نشان می‌دهد که کاتالیست زئولیت باعث تولید بیش‌تر هیدروکربن‌های سبک شده است.

آنالیز فراورده مایع نشان داد که کاتالیست زئولیت تمایل به کاهش ترکیب‌های اسیدی دارد. همچنین ترکیب‌های با بیش از یک حلقه بنزن را به ترکیب‌های دارای یک حلقه بنزن تبدیل کرده است. می‌توان نتیجه گرفت که کاتالیست زئولیت باعث اکسیژن زدایی و شکست مولکولی ترکیب‌های سنگین داخل فراورده مایع شد. آنالیز مایه با استفاده از اسپکتروسکوپی فلورانس پرتو فرا بنفش نشان دهنده افزایش سرعت واکنش کراکینگ در حضور کاتالیست زئولیت بود که این نتیجه‌ها با نتیجه‌های بازده فراورده‌های و همچنین نمودار ترکیب گازها همخوانی دارد.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۷/۰۸؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۱۰/۱۵

مراجع

- [1] PlasticsEurope, E.U.P.C., EuPr E.P.R.O., "The Compelling Facts about Plastics. An Analysis of Plastics Production, Demand and Recovery for 2006 in Europe." (2008)
- [2] Singh R.K, Ruj B., Time and Temperature Depended Fuel Gas Generation from Pyrolysis of Real World Municipal Plastic Waste. *Fuel. Jun 15.*, **174**: 164-71(2016)
- [3] Rehan M., Nizami A.S., Shahzad K., Ouda O.K., Ismail IM., Almeelbi T., Iqbal T., Demirbas A., Pyrolytic Liquid Fuel: a Source of Renewable Electricity Generation in Makkah. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects. 1*; **38(17)**: 2598-603 (2016)
- [4] Howell SG., A ten Year Review of Plastics Recycling. *Journal of Hazardous Materials. 1*; **29(2)**: 143-64(1992)
- [5] de la Puente G., Arandes J.M., Sedran U.A., Recycled Plastics in FCC Feedstocks: Specific Contributions. *Industrial & Engineering Chemistry Research. 3*; **36(11)**: 4530-4 (1997)
- [6] Kaminsky W., Possibilities and Limits of Pyrolysis. In *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia Basel: Hüthig & Wepf Verlag.*, **57(1)**: 145-160 (1992)

- [7] Williams P.T., [Yield and Composition of Gases and Oils/Waxes from the Feedstock Recycling of Waste Plastic](#). *Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels*. **24**: 285-313 (2006)
- [8] FakhrHoseini S.M., Dastanian M., [Predicting Pyrolysis Products of PE, PP, and PET using NRTL Activity Coefficient Model](#). *Journal of Chemistry*. 1; 2013 (2013)
- [9] Shirvani S., Ghashghaee M., Kegnaes S., [Dual Role of Ferric Chloride in Modification of USY Catalyst for Enhanced Olefin Production from Refinery Fuel Oil](#). *Applied Catalysis A: General*, **580**: 131-139 (2019)
- [۱۰] شیروانی، سمیرا، قشقایی، محمد، قمبریان، مهدی، پیرولیز دو مرحله‌ای نفت کوره پالایشگاهی به اولفین‌ها و سوخت، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۳۸(۴): ۲۵۱ تا ۲۴۳ (۱۳۹۸)**
- [11] Ghashghaee M., Shirvani S., Kegnaes S., [Steam Catalytic Cracking of Fuel Oil over a Novel Composite Nanocatalyst: Characterization, Kinetics and Comparative Perspective](#). *J Anal Appl Pyrol*, **138**: 281-293 (2019)
- [12] Ghashghaee M., Shirvani S., Ghambarian M., Kegnaes S., [Synergistic Conversion of Refinery Fuel Oil and Methanol over H-ZSM-5 Catalyst for Enhanced Production of Light Olefins](#). *Energy Fuels*, **33(6)**: 5761–5765 (2019)
- [13] Ghashghaee M., Shirvani S., Ghambarian M., Eidi A., [Two-Stage Thermocatalytic Upgrading of Fuel Oil to Olefins and Fuels over a Nanoporous Hierarchical Acidic Catalyst](#). *Pet Sci Technol*, **37(16)**: 1910–1916 (2019)
- [14] Shirvani S., Ghashghaee M., [Combined Effect of Nanoporous Diluent and Steam on Catalytic Upgrading of Fuel Oil to Olefins and Fuels over USY Catalyst](#). *Petrol. Sci. Technol.*, **36(11)**: 750–755 (2018)
- [15] Ghashghaee M., Shirvani S., [Two-Step Thermal Cracking of an Extra-Heavy Fuel Oil: Experimental Evaluation, Characterization, and Kinetics](#). *Ind. Eng. Chem. Res.*, **57(22)**: 7421–7430 (2018)
- [16] Ghashghaee M., Omidkhan M.R., Shirvani S., [“Catalytic Degradation of Linear Low-Density Polyethylene over USY Catalyst: Effect of Catalyst-to-Polymer Ratio”](#). *13th International Seminar on Polymer Science and Technology (ISPST 2018), Tehran, Iran, 19–22 November* (2018)
- [17] Artetxe M., Lopez G., Amutio M., Elordi G., Bilbao J., Olazar M., [Cracking of High Density Polyethylene Pyrolysis Waxes on HZSM-5 Catalysts of Different Acidity](#). *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 7; **52(31)**: 10637-45 (2013)
- [18] Seo Y.H., Lee K.H., Shin D.H., [Investigation of Catalytic Degradation of High-Density Polyethylene by Hydrocarbon Group Type Analysis](#). *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 1; **70(2)**: 383-98 (2013)
- [19] del Remedio Hernández M., Gómez A., García ÁN., Agulló J., Marcilla A., [Effect of the Temperature in the Nature and Extension of the Primary and Secondary Reactions in the Thermal and HZSM-5 Catalytic Pyrolysis of HDPE](#). *Applied Catalysis A: General.*, **317(2)**: 183-94 (2017)

- [20] Sharuddin S.D., Abnisa F., Daud W.M., Aroua M.K., [A Review on Pyrolysis of Plastic Wastes](#). *Energy Conversion and Management*, **115**: 308-26 (2016)
- [21] Prabir B., "[Biomass Gasification and Pyrolysis](#)", Elsevier, the Boulevard, Langford Lane, Kidlington, Oxford, OX5 1GB, UK. (2010)
- [22] Alcock C.B., "[Thermochemical Processes](#)", 1th Edition, University of Norte Dame, Indiana, USA (2000)
- [23] Gašparovič L., Koreňová Z., Jelemenský L., [Kinetic Study of Wood Chips Decomposition by TGA](#), *Chemical Papers*; **64(2)**: 174-81 (2010)
- [24] Scott DS., Piskorz J., Radlein D., [Liquid Products from the Continuous Flash Pyrolysis of Biomass](#), *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*; **24(3)**: 581-8 (1985)
- [25] 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)
- [26] Mohan D., Pittman Jr C.U., Steele P.H., [Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-Oil: a Critical Review](#), *Energy & fuels*., **20(3)**: 848-89 (2006)
- [27] Onay O., Kockar OM., [Slow, Fast and Flash Pyrolysis of Rapeseed](#), *Renewable Energy*., **28(15)**: 2417-33 (2003)
- [28] Brown RC., Wang K., [Fast Pyrolysis of Biomass: Advances in Science and Technology](#), *Royal Society of Chemistry*., (2017)
- [29] 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**: 652-8 (2017)
- [30] 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**: 228-36 (2018)
- [31] Cit I., Snağ A., Yumak T., Uçar S., Mısırhoğlu Z., Canel M., [Comparative Pyrolysis of Polyolefins \(PP and LDPE\) and PET](#). *Polymer Bulletin*. **64(8)**: 817-834(2010)
- [32] Al-Asadi M, Miskolczi N. [Pyrolysis of Polyethylene Terephthalate Containing Real Waste Plastics Using Ni Loaded Zeolite Catalysts](#). *InIOP Conference Series: Earth and Environmental Science; IOP Publishing: Bristol, UK 22.*, **154**: (2018)
- [33] Dimitrov N, Krehula LK, Siročić AP, Hrnjak-Murgić Z. [Analysis of Recycled PET Bottles Products by Pyrolysis-Gas Chromatography](#). *Polymer Degradation and Stability*. **98(5)**: 972-9 (2013)