

بررسی تاثیرهای گازهای حامل گوناگون در پیرولیز پلی اتیلن ترفتالات در حضور کاتالیست زئولیت ۴A

فرشاد عطایی، مرتضی قلی زاده**

دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز، تبریز

چکیده: در این پژوهش پیرولیز پلی اتیلن ترفتالات در حضور گازهای حامل هلیوم، نیتروژن و آرگون در حضور و عدم حضور کاتالیست زئولیت ۴A بررسی شد. خوراک گرانول گرید بطری بود که ۱۵ گرم از آن در راکتور نیمه پیوسته بارگذاری شد. پیرولیز تحت فشار اتمسفریک و در دمای پایدار ۵۰۰°C انجام یافت. بررسی نتیجه‌ها نشان داد که میزان فراورده‌ها گازی و مایع به دست آمده از فرایند با حضور کاتالیست افزایش یافت که این افزایش در حضور گازهای حامل گوناگون میزان متفاوتی داشت به طوری که بیشترین افزایش مربوط به گاز حامل آرگون (۱۲/۴٪) برای گاز و ۴/۴٪ برای مایع) بود. فراورده موم و چار نیز در حضور کاتالیست کاهش یافت. نتیجه‌های به دست آمده از آنالیز مایع پیرولیز حاکی از وجود ترکیب‌های آروماتیک زیادی است که با حضور کاتالیست و کراکینگ بیش‌تر تبدیل به ترکیب‌های غیر آروماتیک و خطی شدند و در حضور گازهای حامل گوناگون رفتار متفاوتی داشتند. جرم و قطبیت گاز حامل تاثیر بسزائی در میزان و نوع ترکیب‌ها داشت. آرگون منجر به تولید مقدار کم فاز مایع و ترکیب‌های سبک‌تر در داخل آن شد که به دلیل سنگین‌تر بودن آن و سرعت پائین مواد فرار در داخل راکتور در حضور آن بود.

واژگان کلیدی: گاز حامل، پلی اتیلن ترفتالات، پیرولیز، زئولیت

KEYWORDS: Carrier Gas, Polyethylene terephthalate, Pyrolysis, Zeolite

مقدمه

تنوع و کم هزینه بودن آن، مصرف فراورده‌ها پلاستیکی طی چند دهه گذشته افزایش چشمگیری داشت. با مصرف سالیانه تقریباً ۱۰۰ کیلوگرم پلاستیک به ازای هر فرد، مدیریت این جریان زباله عظیم، یکی از مسائل و نگرانی‌های اجتماعی و زیست‌محیطی بزرگ شد. پلاستیک به خاطر دلایل در نظر گرفته شده اعم از تنوع، وزن و هزینه کم تولید نسبت به سایر مواد کلاسیک مانند چوب، بتن و فلز وجودش توجیه و تولید شد. نوآوری‌ها و پیشرفت‌ها به‌طور

انتظار می‌رود که انتشار گاز دی‌اکسیدکربن با افزایش تقاضای جهانی برای انرژی ادامه یافته و از سال ۲۰۱۱ تا سال ۲۰۳۵ میلادی مقدار آن حدود ۲۰٪ افزایش یابد. امروزه ۱۳٪ کل مصرف انرژی جهان را انرژی تجدیدپذیر تامین می‌کند که در آن سهم انرژی زیستی^۱ تقریباً ۱۰٪ است. انرژی زیستی به مقدار انرژی موجود در فراورده‌های جامد، مایع و گاز مشتق شده از توده مواد زیستی (زیست توده^۲)، زباله‌ها و غیره اشاره دارد [۱]. با توجه به

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

(۱) Bioenergy

(۲) Biomass

*عهده‌دار مکاتبات

بسته به شرایط متفاوت از قبیل زمان ماند خوراک داخل راکتور، دما و فشار پیرولیز، نوع خوراک و نوع راکتور می‌تواند متغیر باشد [۹،۸]. فرایند پیرولیز می‌تواند به صورت پیرولیز گرمایی و پیرولیز کاتالستی انجام گیرد. پیرولیز گرمایی معمولاً در دمای بین 500°C تا 800°C انجام می‌شود و منجر به تشکیل همان فراورده‌های اصلی، چار و کسری از مواد فرار می‌شود که ممکن است به روغن هیدروکربن قابل احتراق و گاز غیر قابل تراکم با کالری بالا تفکیک شود. در پیرولیز گرمایی درجه گرما به عنوان کنترل کننده واکنش زنجیره پلیمری یکی از پارامترهای مهم در فرایند پیرولیز است [۱۰]. سه نوع کاتالیست اصلی وجود دارد که در پیرولیز پسماند پلاستیکی مورد استفاده قرار می‌گیرند. این کاتالیست‌ها شامل کاتالیست‌های FCC، زئولیت و سیلیکا-آلومینا است. کاتالیست‌های FCC به عنوان سیلیکا-آلومینا با حلقه‌های اتصال از ماتریس غیرزئولیتی و بلور زئولیتی شناخته می‌شوند. این کاتالیست‌ها به طور گسترده در پالایشگاه‌های نفتی برای کراکینگ روغن سنگین به بنزین و روغن نفتی مورد استفاده قرار می‌گیرند. علاوه بر این، استفاده از این کاتالیست‌ها حتی اگر دارای برخی ناخالصی‌ها باشند، در فرایند پیرولیز موفقیت‌آمیز بوده است. کاتالیست‌های سیلیکا-آلومینا کاتالیست‌های بی‌شکل هستند که دارای سایت‌های اسید لوئیس به عنوان گیرنده‌های الکترونی و سایت‌های اسید برونستد با اتم‌های هیدروژن قابل یونیزاسیون هستند. میزان اسیدیته این کاتالیست‌ها با استفاده از نسبت مولی $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ تعیین می‌شود. اسیدیته این کاتالیست‌ها روی تولید مایع پیرولیز پسماند پلاستیک تأثیر می‌گذارد. هرچه اسیدیته بیش‌تر باشد، تولید روغن مایع کم‌تر خواهد بود. علاوه بر این، دما مثل حالت پیرولیز گرمایی بر عملکرد کاتالیست‌ها تأثیر می‌گذارد [۱۱-۱۳]. کاتالیست‌های زئولیت، غربال بلوری آلومینوسیلیکات هستند که دارای چهارچوب سه بعدی دارای حفره‌ها و کانال‌ها هستند. قابلیت تبادل یونی و منافذ باز ویژگی‌های اصلی این کاتالیست‌ها است. کاتالیست‌های زئولیت دارای نسبت‌های گوناگونی از $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ هستند که واکنش‌پذیری آن‌ها را تعیین می‌کند و همچنین بر فراورده‌های نهایی فرایند پیرولیز اثر می‌گذارد. کاتالیست‌های زئولیت که دارای اسیدیته بالایی هستند، در فرایند کراکینگ فعال‌ترند، از این رو تولید اولفین‌های سبک را افزایش داده و تولید اجزای سنگین شیب نزولی در فراورده طی می‌کند [۱۴]. در فرایند پیرولیز، یک گاز برای حمل فراورده‌ها لازم است. گاز حامل تأثیرهایش را روی فراورده‌های کندانس شده و همچنین

مداوم شرح داده‌اند که تولید پلاستیک از سال ۱۹۵۰ به طور متوسط تقریباً ۱۰٪ در سال در سطح جهانی افزایش یافته است. اروپا و کشورهای حوزه اسکاندیناوی یک منطقه بزرگ تولید شدند و حدود ۲۵٪ از کل تولید پلاستیک در سراسر جهان را تولید کردند [۲]. از سوی دیگر در دو دهه اخیر، رشد اقتصادی و افزایش جمعیت، تقاضا برای فراورده‌های پلاستیکی و مواد شیمیایی را که در تولید آن‌ها از پلاستیک استفاده می‌شود را افزایش بیش‌تری داده است و این افزایش در آمار دقیق ارایه شده بین سال‌های ۲۰۱۳ تا ۲۰۱۵ میلادی (افزایش تولید جهانی پلاستیک از ۲۹۹ میلیون تن به ۳۱۱ میلیون تن) گزارش شده است [۳].

اتیلن ترفتالات (مونومر پلی‌اتیلن ترفتالات) فراورده استریزاسیون^۱ ترفتالیک اسید و اتیلن گلیکول است. پلیمریزاسیون در آن از روش کندانس شدن مونومرها بلافاصله پس از استریزاسیون اتفاق می‌افتد. برای تولید پلی‌اتیلن ترفتالات با وزن مولکولی سنگین مرحله پلیمریزاسیون دوم در حالت جامد و در دمای پایین‌تر اتفاق می‌افتد. این ماده علاوه بر این که زیست تخریب‌پذیر نیست و تجزیه‌اش چند قرن طول می‌کشد، هیچ کشوری مستثنی از حضور این پلاستیک‌ها در زندگی روزانه و انباشت زباله‌اش نیست. علیرغم آگاهی داشتن از ایجاد آلودگی توسط پلی‌اتیلن ترفتالات، به دلیل داشتن وزن سبک و مقاومت خوب در برابر گرما و فشار، برای بسته بندی پلاستیکی فراورده‌های غذایی مخصوصاً بطری نوشیدنی‌ها از پلی‌اتیلن ترفتالات استفاده می‌شود [۴،۵].

روش‌های گوناگونی برای جداسازی و دفع زباله‌های پلاستیکی شهری و صنعتی وجود دارد. فناوری‌های جداسازی پسماند جامد شهری به طور گسترده رشد و توسعه یافته است، اما هنوز هم نمی‌توان طبقه‌بندی این پسماند را به صورت مکانیکی انجام داد. پس تفکیک زباله در مبدا گزینه مناسبی است که پسماندهای احتراقی و غیر احتراقی را جداسازی کرد تا از روش‌های مناسب دفع پسماند متناسب با ماهیت آن استفاده کرد. دفن کردن، بازیافت مکانیکی، بازیافت زیستی، بازیافت گرمایی و بازیافت شیمیایی روش‌های متداول دفع پسماند هستند که هر کدام برتری‌ها و معایبی دارند [۲].

پیرولیز یکی از روش‌های ترموشیمیایی می‌باشد که می‌تواند ضایعات پلی‌اتیلن ترفتالات را به فراورده‌های مفید با آلودگی کم‌تر تبدیل کند. فراورده‌های پیرولیز به طور معمول به صورت تار^۲ (مخلوطی از هیدروکربن‌های معطر با وزن مولکولی بیش‌تر از بنزن)، گاز و چار (زغال باقی‌مانده) طبقه‌بندی می‌شوند. فراورده‌های پیرولیز

(۱) Esterification

(۲) Tar

میزان باقی مانده چار و دوده نشان می‌دهد. گازهای حامل به ۲ دسته بی اثر و واکنشگر تقسیم‌بندی می‌شوند. گازهای بی اثر از قبیل گازهای نیتروژن، هلیوم و آرگون هستند و گازهای هیدروژن، اتیلن و پروپیلن نمونه‌هایی از گازهای واکنشگر هستند. طبق پژوهش‌های انجام شده روی برخی از پلاستیک‌ها یا مواد ورودی دیگر این گازها با توجه به میزان کم یا زیاد بودن وزن مولکولی، ماهیت واکنشگری و میزان تأثیرگذاری یا محافظت روی برش‌های گرمایی در زنجیره پلیمری عملکردهای متفاوتی را از خود نشان می‌دهند [۱۵].

در این پژوهش پیرولیز پلی اتیلن ترفتالات در ۵۰۰ درجه سلسیوس در حضور و عدم حضور کاتالیست زئولیت انجام شد. تأثیر حضور کاتالیست بر میزان و کیفیت فرآورده‌ها بررسی شد. همچنین گازهای حامل نیتروژن، هلیوم و آرگون به عنوان گازهای حامل رایج در فرایند پیرولیز انتخاب شد و تأثیر آن‌ها نیز بر کمیت و کیفیت فرآورده‌ها بررسی شد.

بخش تجربی

مواد اولیه

پلاستیک پلی‌اتیلن ترفتالات به عنوان خوراک اولیه فرایند به صورت گرانول گرید بطری از شرکت پتروشیمی تندگویان خریداری شد. میانگین قطر گرانول‌ها ۲/۵ میلی‌متر و میانگین ارتفاع گرانول‌ها ۳ میلی‌متر بودند. حلال شستشو مخلوط کلروفرم و متانول بود. از سه نوع گاز حامل آرگون، نیتروژن و هلیوم برای بررسی تغییرهای به‌دست آمده از حضور گازهای گوناگون در هر دو حالت پیرولیز گرمایی و کاتالیستی استفاده شد. کاتالیزور مورد استفاده در این فرایند کاتالیست زئولیت ۴A بود که از شرکت پشتیبان سلامت تبریز تهیه شد.

تجهیزات مورد استفاده در آزمایش و بهم‌بندی آن‌ها

در این پژوهش، از راکتور نیمه پیوسته و بستر ثابت استفاده شد که از جنس فولاد ضد زنگ، دارای قطر خارجی ۱۱/۱۰ cm و قطر داخلی ۱۰/۳۰ cm است. همچنین ارتفاع راکتور نیز ۱۷/۸ cm است. این راکتور دارای شیر تویی و شیر سوزنی استیل ۳۱۶ است. مجرای خروجی گاز، لوله ۱/۴ in و مجرای ورودی خوراک لوله ۱/۲ in است. فرایند مورد نظر توسط کوره با آجر نسوز که در قالب فلزی قرار گرفته تا مین گرم می‌شد. به این شکل که ابتدا راکتور از وجود هرگونه ناخالصی عاری شده سپس راکتور داخل کوره در محل مخصوص به خود قرار می‌گرفت. نرخ و میزان گرمادهی را کوره‌ای که راکتور داخلش قرار داده می‌شد برعهده داشت و کنترل آن‌ها را یک ترموکوپل

Aoutonics و سامانه کنترل دمایی برعهده دارد. فرایند مورد نظر با توجه به معلومات موجود در مورد پیرولیز پلی‌اتیلن ترفتالات در دمای ۵۰۰°C انجام شد. فرایند تحت فشار اتمسفریک و نرخ گرما دهی ۶°C/Min است. پس از رسیدن دمای سامانه و پایدار شدن در دمای هدف، لازم بود با زمان دادن به سامانه، از حصول دمای هدف در داخل و بستر راکتور اطمینان به‌دست آید. از آن جا که ماهیت فرایند پیرولیز، انجام فرایند در محیطی عاری از اکسیژن است، پیش از شروع فرایند پیرولیز و درحالت پایدار دمایی، سامانه توسط گاز حامل فرایند از اکسیژن عاری شد. با توجه به این که این پژوهش با سه نوع گاز حامل و در دو حالت گرمایی و کاتالیستی انجام شد، باید اشاره کرد که در فرایند کاتالیستی، زئولیت پس از مرحله تزریق گاز حامل به راکتور اضافه می‌شود و پس از مدت کوتاهی (حدوداً دو دقیقه)، خوراک اصلی فرایند به‌صورت یک جا وارد سامانه می‌شود. نسبت کاتالیست به خوراک در این پژوهش ۱ به ۳ است. در حالت پیرولیز کاتالیستی بقیه پارامترها نسبت به پیرولیز گرمایی تغییری نکردند. فرآورده‌های گازی و مایع پیرولیز همزمان با انجام فرایند در خروجی پدیدار می‌شوند. سامانه راکتور از روش لوله مسی به خروجی گاز و مایع در کندانسور وصل است. کندانسور دارای ارتفاع ۳۲/۵ cm و قطر ۱۰/۹ cm است و پیش‌تر با حلال مخلوط مورد استفاده در فرایند پر شده است. فرآورده مایع پیرولیز به‌صورت مخلوطی از روغن و موم استخراج می‌شود که نیاز به جداسازی از روش صاف کردن محلول دارد. فرآورده گازی نیز از خروجی کندانسور به‌وسیله تله گاز جمع‌آوری شده و برای انجام آنالیزهای مورد نیاز مورد استفاده قرار می‌گیرد. فرآورده‌های مایع به‌دست آمده پس از جداسازی از موم در داخل آون در دمای ۴۵-۴۰°C به‌مدت ۶ ساعت گرمادهی شد تا حلال موجود و قسمت سبک فرآورده تبخیر شده و تار مورد نظر ما به‌دست آید. فرآورده دیگر به‌دست آمده از فرایند که با توجه به نوع خوراک، نسبت کاتالیست و نوع کاتالیست می‌تواند شکل و ویژگی یگانه‌ای هم داشته باشد چار است. چار باقی مانده فرایند پیرولیز در بستر راکتور است که باید به دقت جمع‌آوری شود. سامانه بهم‌بندی تجهیزات مورد استفاده به‌صورت شماتیک در شکل ۱ آورده شده است.

آنالیز فرآورده‌ها

پراش پرتو ایکس^۱

در این پژوهش از دستگاه ساخت شرکت ژاپنی ریگا کو^۲ برای بررسی تغییرها و ویژگی‌های کاتالیست و چار تولیدی استفاده شد.

(۱) XRD

(۲) Rigaku

جدول ۱ - تنظیمات XRD

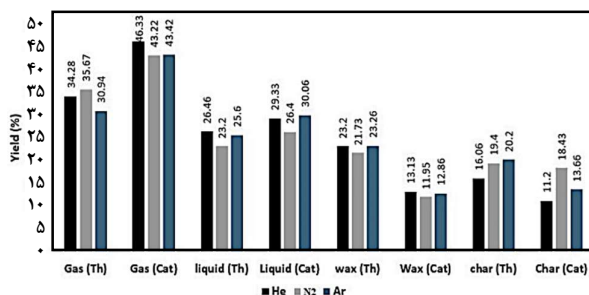
مدل	طول موج	نرخ اسکن	ولتاژ	جریان	منبع پرتو
Ultima IV X-Ray	۱/۵ انگستروم	۱۰ درجه بر دقیقه	۴۰ کیلووات	۱۰۰ میلی آمپر در بازه درجرات ۹۰-۱۰	Cu-Ka

جدول ۲ - تنظیمات طیف‌سنجی UV-Fluorescence

رقت پلیمر	نرخ اسکن	عرض شکاف‌ها	طیف انتشار	طیف تحریک
۲۵۰ (ppm)	۶۰۰ (nm/min)	۱۰	۲۳۰	۲۵۰-۶۰۰ (nm)

جدول ۳ - تنظیمات GC

نوع دتکتور	طول ستون موئین	قطر ستون موئین	گاز حامل	ریت تزریق گاز
FID	۵۰ متر	۳۲۰ میکرومتر	هلیوم	۲۰ میلی لیتر بر دقیقه



شکل ۲ - بازده فراورده‌ها تولیدی پیرولیز گرمایی و کاتالیستی

نتیجه‌ها و بحث

بازده فراورده‌ها

در شکل ۲ بازده فراورده‌ها در شرایط یکسان عملیاتی اما در حضور گازهای حامل متفاوت آورده شده است. همچنین تاثیر کاتالیست نشان داده شده است. فراورده‌های به‌دست آمده شامل دو دسته قابل‌کندانس و غیر قابل‌کندانس بود. برای جمع‌آوری فراورده‌های قابل‌کندانس و جداسازی آن‌ها از حلال متانول-کلروفرم در کندانسور خنک‌کاری استفاده شد و سپس در دمای 45°C - 40°C به مدت ۵ ساعت گرمادهی شد. فراورده باقی‌مانده قسمت سنگین تار است.

در پیرولیز گرمایی همانگونه که نشان داده شده، بیش‌ترین بازده مایع با استفاده از هلیوم به‌دست آمده است (۲۶/۴۶٪)، در حالی که



شکل ۱ - شماتیک سامانه مورد استفاده

تنظیمات دستگاه به صورتی که در جدول ۱ آورده شده تنظیم شدند.

آنالیز عنصری^۱

دستگاه مورد استفاده برای آنالیز عنصری ساخت شرکت Eurovector و مدل EA3000 است. در این پژوهش نمونه در دمای 950°C در لوله احتراق سوزانده شده و از روش TCD آشکارسازی و شناسایی شد تا عناصر سازنده و مقدارهایشان مشخص شود.

طیف‌سنجی تبدیل فروسرخ-فوریه^۲

در این پژوهش از دستگاه ساخت شرکت Thermo Fisher مدل Nicolet iS50 FTIR استفاده شد. گرمادهی مخلوط در دمای 35°C درجه سلسیوس و به مدت ۴ ساعت در آون خلأ انجام شد.

طیف‌سنجی فرابنفش^۳-مرئی-فلوروسانس^۴

در این پژوهش برای فلوروسانس از دستگاه شرکت شیمادزو مدل RF-6000 و برای جذب فرابنفش از دستگاه شرکت متاش ۶ مدل UV-800S استفاده شده است.

طیف‌سنجی جرمی^۵

دستگاه آنالیز مورد استفاده در این پژوهش ساخت شرکت Pfeiffer Vacuum مدل GSD 320 است.

کروماتوگرافی گاز^۶

در این پژوهش از دستگاه PerkinElmer GC-Clarus 500 برای آنالیز فراورده گازی فرایند استفاده شد.

(۱) Elemental Analysis

(۳) Ultraviolet Spectrophotometer

(۵) Shimadzu

(۷) Mass Spectrometry (MS)

(۲) Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR)

(۴) UV-Fluorescence Spectroscopy

(۶) Metash Corp

(۸) Gas Chromatography (GC)

مقدار چشمگیری گاز مونوکسید کربن نیز در فراورده‌ها گازی دیده شد که بیشترین مقدار (۱۰/۳۴٪) در حضور گاز آرگون بود. مونوکسید کربن از کربوکسیل‌زدایی پلی‌اتیلن ترفتالات تولید شده است. هیدروژن نیز در واکنش ریفرمینگ^۱ پلی‌اتیلن ترفتالات به‌دست آمد که بیشترین مقدار مربوط به گاز آرگون (۲۳/۹۷٪) بود. این نشان می‌دهد که با افزایش وزن مولکولی گاز حامل، سرعت واکنش ریفرمینگ افزایش می‌یابد. مقدارهای متفاوتی برای گازهای هیدروکربنی سبک نیز به‌دست آمد که در مجموع، گاز متان بیشترین مقدار (۸/۱۲٪) را در حضور هلیوم و پروپان بیشترین مقدار (۹٪) را در حضور آرگون دارا بود.

حضور کاتالیست، مقدار گازهای مذکور را به‌طور چشم‌گیری تغییر داد، به‌طوری که بیشترین مقدار گاز دی‌اکسید کربن در حضور نیتروژن (۳۵/۶۱٪) و کمترین مقدار در حضور هلیوم (۱۶/۸۱٪) به‌دست آمد. به‌طور کلی حضور کاتالیست مقدار گاز دی‌اکسید کربن را کاهش داد، اما مقدارهای هیدروژن و گازهای کراکینگ و ریفرمینگ بود. نکته جالب دیگر روند تولید هیدروژن و بیش‌تر گازها در حضور کاتالیست در مقایسه با عدم حضور کاتالیست بود. به‌عنوان مثال بیشترین مقدار هیدروژن در حضور کاتالیست (۴۶/۶۲٪) مربوط به گاز هلیوم بود. درحالی که در عدم حضور کاتالیست بیشترین مقدار (۲۳/۹۷٪) مربوط به حضور آرگون بود. در مجموع، وزن مولکولی گاز حامل تاثیر زیادی بر روی ترکیب گاز دارد. همچنین بی‌اثر نبودن گاز حامل نیز می‌تواند تاثیر زیادی بر روی ترکیب گازها داشته باشد.

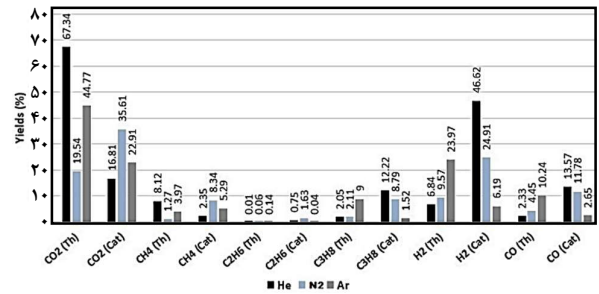
مابع به‌دست آمده از پیرولیز پلی‌اتیلن ترفتالات

مابع تولید شده در پیرولیز پلی‌اتیلن ترفتالات به‌صورت یک فراورده تک فاز بود. همچنین در پیرولیز کاتالیستی میزان فراورده مابع افزایش یافت که در شکل ۲ نشان داده شد.

آنالیز GC-MS فراورده مابع پیرولیز

با استفاده از آنالیز GC-MS توزیع فراوانی ترکیب‌های موجود در فراورده مابع به‌دست‌آمده از پیرولیز گرمایی و کاتالیستی به‌دست آمد که در شکل ۴ نمایش داده شده است.

این آنالیز نشان داد که فراورده مابع دارای ترکیب‌های آروماتیک و ترکیب‌های اسیدی این آروماتیک‌ها بود. بنزوئیک اسید



شکل ۳ - درصد مساحت سطح ترکیب‌های گوناگون گازی به‌دست آمده از آنالیز کروماتوگرافی گازی

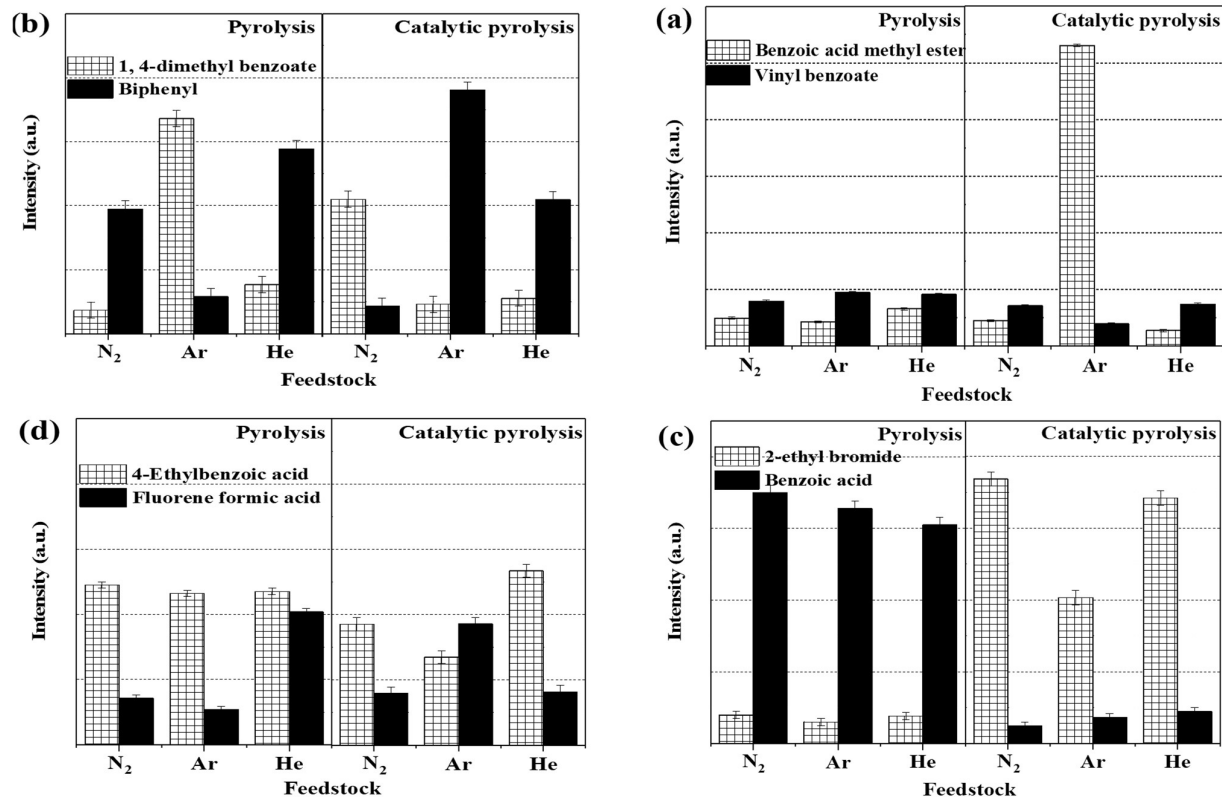
کمترین مقدار فراورده مابع در حضور گاز نیتروژن به‌دست آمده است. از طرف دیگر بیشترین مقدار گاز مربوط به نیتروژن بوده (۳۵/۶۷٪) در حالی که کمترین مقدار (۳۰/۹۴٪) مربوط به گاز آرگون بود. از طرف دیگر کمترین بازده چار (۱۶/۰۶٪) در حضور گاز هلیوم به‌دست آمد اما بیشترین مقدار چار (۲۰/۲۰٪) در حضور گاز آرگون به‌دست آمد. کمترین میزان موم نیز برای گاز نیتروژن (۲۱/۷۳٪) به‌دست آمد در حالی که مقدار موم برای دو گاز دیگر تقریباً یکسان (۲۳/۲٪) بود. این نتیجه‌ها نشان می‌دهد که گاز حامل تاثیر زیادی در بازده فراورده‌ها دارد. همان‌گونه که دیده می‌شود گاز حامل سبک‌تر (هلیوم) باعث تولید چار کم‌تری شد در حالی که میزان فراورده مابع در آن بیش‌تر است. همچنین گاز حامل بی‌اثر هلیوم باعث تولید فراورده مابع بیش‌تری شد. در طرف مقابل گاز نیتروژن باعث تولید مابع کم‌تر اما گاز بیش‌تر شد. این نشان دهنده این است که گاز حامل نیتروژن نمی‌تواند باعث افزایش تخریب مواد فرار شود.

ترکیب‌های گوناگون در فراورده‌ها گازی

برای تعیین ترکیب‌های موجود در فراورده‌ها گازی، کروماتوگرافی گازی روی فراورده‌ها پیرولیز گرمایی و کاتالیستی انجام شد که نتیجه‌ها در شکل ۳ آورده شده است.

در پیرولیز گرمایی، گاز دی‌اکسید کربن تشکیل‌دهنده بیش‌تر گاز بود. در حضور گاز هلیوم، مقدار آن بیش‌ترین مقدار (۶۷/۳۴٪) بود اما در حضور گاز نیتروژن مقدار آن کمترین مقدار (۱۹/۵۴٪) بود. این تغییرها نشان‌دهنده دخالت کامل گازهای حامل در مسیر انجام واکنش پیرولیز می‌باشد. گاز دی‌اکسید کربن از کربوکسیل‌زدایی پلی‌اتیلن ترفتالات به‌دست آمده است. این نتیجه‌ها نشان می‌دهد که گاز حامل بی‌اثر سبک‌تر باعث افزایش سرعت فرایند شکست مولکولی می‌شود که با نتیجه‌ها حاصل از بازدهی فراورده‌ها هم‌خوانی دارد.

(۱) Reforming



شکل ۴ - شدت توزیع ترکیب‌های فرار به دست آمده شده از پیرولیز گرمایی و کاتالیستی

نیتروژن در پیرولیز کاتالیستی نسبت به عدم حضور کاتالیست افزایش شدیدی نشان داد. درحالی که شدت این آروماتیک برای گازهای آرگون و هلیوم در پیرولیز گرمایی بیش‌تر از پیرولیز کاتالیستی بود. ۱-۴دی‌متیل بنزوئات در گاز آرگون بیش‌ترین شدت را در پیرولیز گرمایی داشت. در مقابل شدت ۱-۴دی‌متیل بنزوئات در پیرولیز کاتالیستی با گاز هلیوم افت کم‌تری داشت.

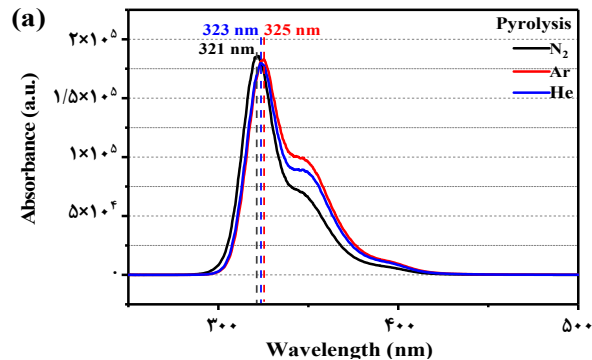
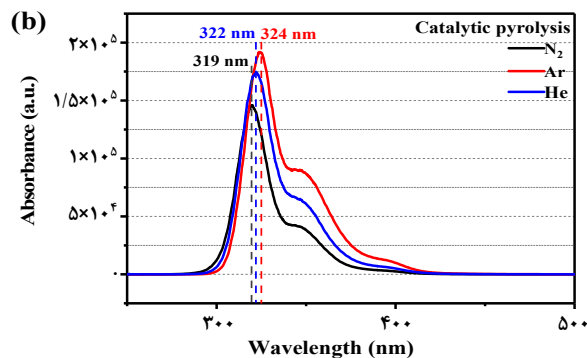
ترکیب بی‌فنیل در حضور گازهای گوناگون شدت‌های متفاوتی را نشان داد. در پیرولیز گرمایی در حضور گاز آرگون پایین‌ترین شدت را داشت و در پیرولیز کاتالیستی با گاز آرگون بیش‌ترین شدت را ثبت کرد. بیش‌ترین افت شدت نیز در حضور کاتالیست و گاز نیتروژن بود. این رفتار غیر خطی و نامتقارن به دلیل عملکرد متفاوت گازهای حامل در عدم حضور و حضور کاتالیست در حمل ترکیب‌های فرار از داخل راکتور به بیرون بود.

۴-اتیل‌بنزوئیک اسید بیش‌ترین شدت را در پیرولیز کاتالیستی با گاز هلیوم نشان داد که شدتی بالاتری نسبت به حالت پیرولیز گرمایی بود اما در گازهای آرگون و نیتروژن شدت ترکیب دچار افت شد که در

بیش‌ترین شدت را در بین سایر ترکیب‌ها بین ترکیب‌های شناسایی شده در پیرولیز داشت. در پیرولیز کاتالیستی میزان بنزوئیک اسید به‌طور چشم‌گیری کاهش یافت که بیش‌ترین افت مربوط به نیتروژن و کم‌ترین افت شدت مربوط به هلیوم بود. درحالی که بیش‌ترین شدت در پیرولیز در حضور گاز نیتروژن و کم‌ترین شدت مربوط به گاز هلیوم بود. دلیل کم‌شدن شدت بنزوئیک اسید در حضور کاتالیست افزایش سرعت واکنش اکسیژن زدایی بود.

در مقابل شدت ۲-اتیل برومید در پیرولیز بسیار کم‌تر از شدت آن در پیرولیز کاتالیستی بود. در پیرولیز گرمایی، میزان شدت ۲-اتیل برومید در گاز نیتروژن بیش‌تر از گازهای بی‌اثر هلیوم و آرگون بود. با وجود افزایش زیاد در شدت ۲-اتیل برومید در پیرولیز کاتالیستی نسبت به گرمایی، همچنان نسبت پیشین در میزان شدت برقرار بود با این تفاوت که میزان شدت در گاز آرگون با وزن مولکولی بالاتر از هلیوم، افت شدت بیش‌تر داشت.

ترکیب‌های آروماتیکی مانند ۱-۴دی‌متیل بنزوئات و بی‌فنیل در تار مشاهده شد. شدت ۱-۴دی‌متیل بنزوئات برای گاز غیر بی‌اثر



شکل ۵ - آنالیز مایع تولیدی با استفاده از اسپکتروسکوپی فلورسانس اشعه فرابنفش

آنالیز انجام گرفته نشان داد که گاز حامل در مقدار آروماتیک‌ها در داخل تار تاثیرگذار است که علی‌الخصوص در شدت آروماتیک‌های سنگین این تاثیر محسوس‌تر بود. در عدم حضور کاتالیست، ترکیب‌های آروماتیکی سبک (در طول موج حدود ۳۲۰ نانومتر) شدت یکسانی داشتند. در حالی که کم‌ترین شدت آروماتیک‌های سنگین (در طول موج ۳۶۰ نانومتر) مربوط به حضور گاز حامل نیتروژن و بیش‌ترین شدت آن‌ها مربوط به آرگون بود. این نشان می‌دهد که گاز حامل سبک هلیوم باعث افزایش کراکینگ مواد اولیه شده است. از طرف دیگر در حضور کاتالیست ترکیب‌های آروماتیک سبک در حضور نیتروژن و آرگون کاهش یافت در حالی که در حضور گاز آرگون تقریباً شدت مشابهی برای آروماتیک‌های سنگین نیز تغییر مشابهی نشان می‌دهند. این نشان‌دهنده این است که حضور کاتالیست باعث تبدیل آروماتیک‌ها به ترکیب‌های آلیفاتیکی شده است.

آنالیز مایع تولیدی با استفاده از اسپکتروسکوپی فلورسانس اشعه فرابنفش

طیف فراورده تار پیرولیز گرمایی و کاتالیستی به صورت یک جا در شکل ۵ نشان داده می‌شود. این شکل نشانگر وجود ترکیب‌های آروماتیک گروه‌های دارای یک حلقه و چند حلقه بنزن در فراورده می‌باشد.

آنالیز چار و کاتالیست آنالیز عنصری

آنالیز عنصری فراورده چار در پیرولیز گرمایی و کاتالیستی و کاتالیست زئولیت در هر ۳ اتمسفر گازی فرایند در جدول ۴ نشان داده می‌شود.

آرگون بیش‌تر از نیتروژن بود. این نشان داد که در حضور گاز بی‌اثر با توجه به وزن مولکولی گاز، شدت ۴-اتیل بنزوئیک اسید تغییر بیش‌تری را نسبت به گاز غیر بی‌اثر نیتروژن داشت. لازم به یادآوری است که حضور کاتالیست باعث کاهش اسیدها به دلیل اکسیژن زدایی بالا شد. ترکیب فلئورین فرمیک اسید در پیرولیز با گاز آرگون شدت کمی داشت که با حضور کاتالیست در فرایند این شدت افزایش زیادی پیدا کرد و بیش‌ترین شدت را ثبت نمود. نیتروژن نیز گاز حامل مناسبی برای افزایش شدت فلئورین فرمیک اسید با حضور کاتالیست بود. درحالی که حضور کاتالیست در پیرولیز با گاز هلیوم اثر کاهشی روی شدت فلئورین فرمیک اسید گذاشت.

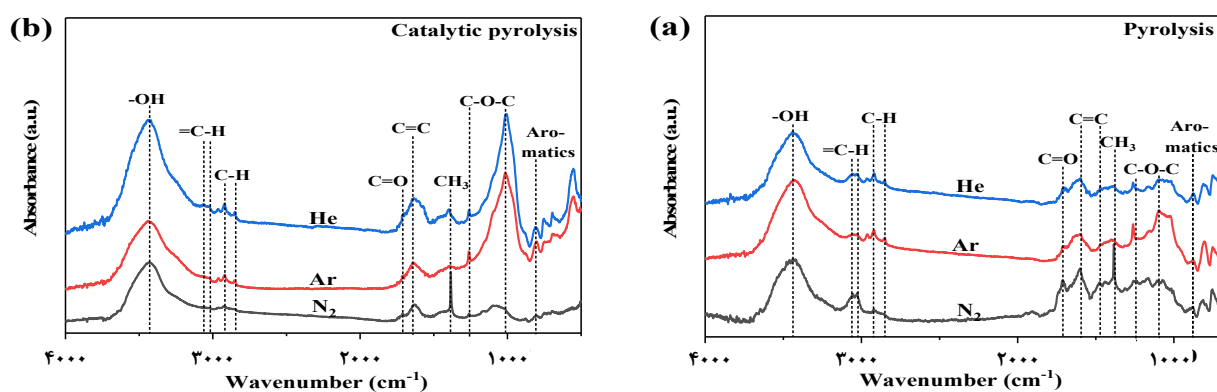
در فراورده مایع پیرولیز گرمایی پلی‌اتیلن ترفتالات، شدت بنزوئیک‌اسید متیل‌استر در حضور گازهای بی‌اثر آرگون و هلیوم بیش‌تر از نیتروژن بود که بیش‌ترین شدت مربوط به آرگون بود. شدت بنزوئیک‌اسید متیل‌استر در حضور گازهای نیتروژن و هلیوم با وجود کاتالیست در فرایند کاهش یافت. نکته خیلی مهم افزایش شدت چشم‌گیر بنزوئیک‌اسید متیل‌استر در حضور گاز آرگون در پیرولیز کاتالیستی بود که بیش‌ترین شدت ثبت شده در بین تمامی ترکیب‌های شناسایی شده در پیرولیز کاتالیستی بود.

شدت وینیل بنزوات در حضور کاتالیست روند کاهشی داشت. بیش‌ترین شدت مربوط به حضور گاز حامل نیتروژن در محیط واکنش بود. میزان شدت وینیل بنزوات در گاز آرگون کم‌ترین بود درحالی که وزن مولکولی آرگون بیش‌تر از هلیوم بود. این روند در پیرولیز گرمایی برعکس بود به این شکل که شدت وینیل بنزوات در حضور گاز آرگون بیش‌ترین بود و در حضور گاز هلیوم شدت کم‌تری ثبت شد.

در حالت کلی می‌توان نتیجه‌گیری کرد که گاز حامل تاثیر زیادی در ترکیب تار داشته و حضور کاتالیست نیز تغییر بیش‌تری در تاثیر گاز حامل داشت.

جدول ۴ - آنالیز عنصری کاتالیست و چار به‌دست آمده از فرایند پیرولیز گرمایی و کاتالیستی

نوع فرایند پیرولیز	گاز حامل	نیترژن	کربن	هیدروژن	سایر عناصر	نرخ کربن به هیدروژن
پیرولیز گرمایی	هلیوم	۰/۳	۸۸/۸	۵/۵	۵/۴	۱/۳
	نیترژن	-	۸۸/۱	۴/۹	۷	۱/۵
	آرگون	-	۸۷/۶	۴/۱	۸/۳	۱/۸
پیرولیز کاتالیستی	هلیوم	-	۶۷/۸	۵/۲	۲۷	۱/۱
	نیترژن	-	۷۸/۳	۴/۴	۱۷/۳	۱/۵
	آرگون	۰/۶	۷۶/۱	۴/۶	۱۹/۳	۱/۴
کاتالیست پس از آزمایش	هلیوم	۰/۳	۱۱/۵	۲/۷	-	۰/۳۵
	نیترژن	-	۱۳/۷	۲/۴	-	۰/۴۸
	آرگون	-	۱۵/۵	۲/۵	-	۰/۵۲



شکل ۶ - طیف FT-IR چار تولیدی از پیرولیز گرمایی و کاتالیستی

بالای آرگون باشد که با سرعت کمتری داخل راکتور حرکت کرده و باعث پلیمریزاسیون دوباره رادیکال‌های تشکیل شده و ساختار متراکم‌تری را ایجاد کرده است. به‌طوری که گاز دارای وزن مولکولی بالا باعث تولید گاز کم اما چار و موم بیش‌تر می‌شود. دلیل این است که گاز سنگین‌تر با سرعت کم‌تر از داخل راکتور عبور کرده و باعث افزایش واکنش‌های ثانویه می‌شود که می‌توان از جمله آن‌ها چسبیدن رادیکال‌های تولیدی و دی‌پلیمریزاسیون را نام برد. گاز غیر بی اثر نیز می‌تواند با گازهای حامل مخلوط شده و سرعت عبور آن‌ها از راکتور را تغییر دهد. در حضور کاتالیست مقدارها بازده‌ها نسبت به عدم حضور کاتالیست کامل تغییر می‌کند. کاتالیست باعث شکست مولکولی موم و چار شده و باعث افزایش بازده گاز و مایع می‌شود.

طیف FT-IR فراورده چار تولید شده

شکل ۶ طیف FT-IR چار تولید شده در پیرولیز گرمایی، کاتالیستی را نشان می‌دهد.

نتیجه‌ها نشان می‌دهد در مورد چار به‌دست آمده از پیرولیز گرمایی کم‌ترین مقدار هیدروژن (۴/۱٪) مربوط به آرگون می‌باشد که این با نتیجه‌های آنالیز گاز که بیش‌ترین گاز هیدروژن مربوط به آرگون بود، همخوانی دارد. کم‌ترین میزان کربن نیز مربوط به آرگون بوده (۸۷/۶٪) که نشان از باقی‌ماندن عناصر دیگر نظیر اکسیژن در چار می‌باشد. این نشان‌دهنده قدرت کم اکسیژن زدایی آرگون است. در پیرولیز کاتالیستی، کم‌ترین مقدار کربن (۶۷/۸٪) برای هلیوم به‌دست آمد که با نتیجه‌های گاز (بیش‌ترین مقدار دی‌اکسیدکربن) همخوانی دارد. نیترژن نیز کم‌ترین مقدار اکسیژن‌زدایی را داشت. آنالیز کاتالیست پس از آزمایش نیز وجود هیدروکربن را بر روی آن نشان داد که به علت نشستن کک بر روی کاتالیست بود. مقدارهای گوناگون کربن و هیدروژن در کک به‌دست آمده از گازهای گوناگون نشان از ساختار متفاوت آن‌ها می‌باشد که در ادامه بررسی خواهد شد. بیش‌ترین مقدار کربن مربوط به کاتالیست در حضور آرگون بود (۵/۵٪) که نشان از تشکیل کک با ساختار فشرده می‌باشد. این می‌تواند به علت جرم مولکولی

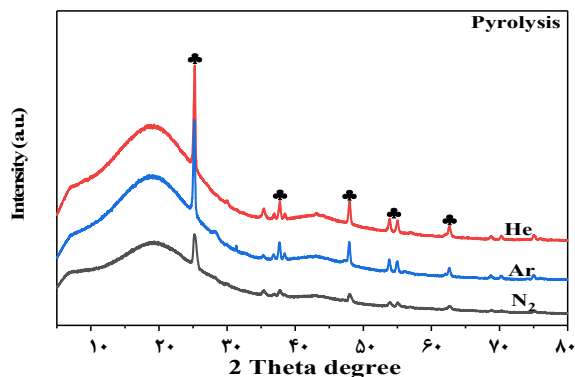
و این تاثیر در هر سه گاز حامل فرایند پیرولیزی و کاتالیستی قابل مشاهده است. در طول موج 1000 cm^{-1} پیک گسترده‌ای در طیف مشاهده شد. این پیک مربوط به ترکیب‌های C-O-C بود. شدت این پیک در حضور کاتالیست افزایش یافت که می‌تواند به دلیل پلیمریزاسیون ترکیب‌های اکسیژن‌دار در حضور کاتالیست باشد. همچنین شدت‌های بسیار متفاوتی برای گازهای حامل گوناگون ثبت شد. بیش‌ترین مقدار مربوط به آرگون هم در حالت عدم حضور و هم در حضور کاتالیست بود که می‌تواند به دلیل سرعت پایین حرکت مولکول‌ها در حضور آرگون با جرم مولکولی بالا باشد. ترکیب‌های آروماتیک آخرین گروه از ترکیب‌های شناسایی شده در طیف FT-IR در ناحیه 500 cm^{-1} بودند. میزان ارتعاش‌های ترکیب‌های آروماتیک مربوط به پیرولیز گرمایی در حضور گاز نیتروژن به صورت چندین پیک با شدت کم بود و با حضور کاتالیست در فرایند از میزان این ارتعاش‌ها کاسته شد که نتیجه تبدیل ترکیب‌های آروماتیک به ترکیب‌های خطی در اثر واکنش‌های صورت گرفته بود. برای گازهای حامل بی اثر هلیوم و آرگون، میزان ارتعاش‌ها با حضور کاتالیست افزایش پیدا کرد و گستردگی پیک‌ها بیش‌تر شد. این رفتار تاثیرگذاری گاز حامل فرایند روی ترکیب‌های آروماتیک موجود در چار تولیدی را تصدیق کرد. در مجموع شدت گروه‌های عاملی در چار تولیدی بسیار وابسته به نوع گاز حامل و حضور عدم حضور کاتالیست بود.

آنالیز XRD چار تولید شده

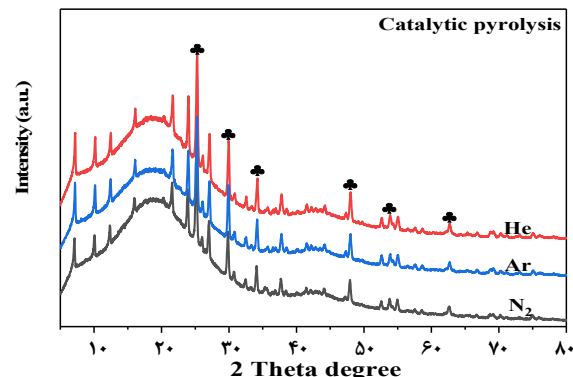
شکل ۷ نشان‌دهنده آنالیز XRD در پیرولیز گرمایی و کاتالیستی برای چار تولید شده است.

در آنالیز XRD، پیک اولیه نمودار که در بازه ۱۰ تا ۲۵ نمایان است، حاصل ترکیب‌های آروماتیک به صورت ورقه‌های کربنی هستند که به صورت منظم بر روی هم قرار گرفته‌اند. میزان این ترکیب‌ها برای گازهای حامل بی‌اثر بیش‌تر بود و شدت بیش‌تری را نشان داد. در حضور کاتالیست، ترکیب‌های آروماتیک شناسایی شده بیش‌تر شد و نشان از ایجاد ترکیب‌های آروماتیک منظم بیش‌تر توسط کاتالیست بود. میزان ترکیب‌های آروماتیک در این بازه برای گاز هلیوم بیش‌ترین شدت را داشت. اکسید تیتانیوم در اثر افزودنی‌ها به پلی‌اتیلن ترفتالات به عنوان خوراک فرایند ایجاد شده بود که در آنالیز چار نمایان شد. بیش‌ترین میزان اکسید تیتانیوم در حضور گاز هلیوم و در حضور کاتالیست بود. در پیرولیز گرمایی نیز شدت ثبت شده در حضور گاز هلیوم نسبت به شدت ثبت شده در حضور گازهای

در طیف FT-IR در پیرولیز کاتالیستی و گرمایی چار تولیدی پیک‌های گسترده‌ای قابل مشاهده است که در اثر گروه‌های عاملی الکل‌ها، آروماتیک و غیره هستند به صورتی که پیک‌های مشابه اما با شدت‌های متفاوت ثبت شد. در پیرولیز گرمایی و در ناحیه 3450 cm^{-1} پیک ظاهر شده مربوط به گروه عاملی الکل‌ها بود. این پیک گسترده در هر سه شرایط اتمسفری واکنش از نظر گاز حامل مشاهده شد. طیف مربوط به اتمسفر گاز هلیوم شدت کم‌تری نسبت به آرگون و نیتروژن داشت. نکته قابل توجه در طیف به‌دست آمده از چار تولیدی پیرولیز در حضور کاتالیست این بود که شدت پیک مذکور نسبت به حالت پیرولیز در عدم حضور کاتالیست برای محیط هلیوم افزایش چشم‌گیری داشت. در حالی که در محیط‌های نیتروژن و آرگون تغییر چندانی نداشت که نشان از تاثیر متفاوت گاز حامل گوناگون در حضور کاتالیست داشت. در ادامه چندین پیک گسترده در ناحیه 2800 cm^{-1} تا 3100 cm^{-1} مشاهده می‌شود. این پیک‌ها در اثر ارتعاش‌ها نامتقارن و بعضاً متقارن هیدروکربن‌ها (C-H و =C-H) ایجاد شدند. در عدم حضور کاتالیست، پیک ثبت شده در گاز نیتروژن برای C-H بزرگ‌تر از حالتی بود که پیرولیز به صورت کاتالیستی انجام گرفت. برای گاز هلیوم و آرگون میزان پیک ثبت شده برای سنجش میزان گروه‌های آروماتیک و آلیفاتیک در پیرولیز گرمایی نسبت به پیرولیز کاتالیستی گسترده‌تر بود. ضمناً در حضور گازهای بی‌اثر هلیوم و آرگون در مقایسه هم‌زمان در هر دو حالت پیرولیز کاتالیستی و گرمایی میزان پیک C-H گسترده‌تر از پیک در حضور گاز غیر بی‌اثر نیتروژن بود. یعنی حضور کاتالیست و گاز حامل فرایند روی تشکیل گروه‌های آروماتیک و آلیفاتیک در چار تولیدی نقش غیرقابل انکاری داشتند و دلیل تبدیل گروه‌های آروماتیک به ترکیب‌های حلقوی غیر آروماتیک و خطی بودند. گروه کربونیل (C=O) در ناحیه 1750 cm^{-1} به صورت پیک روی طیف FT-IR نمایان شد. میزان گروه کربوکسیل در پیرولیز گرمایی بیش‌تر از کاتالیستی است که به صورت گازهای دی‌اکسید کربن و مونوکسید کربن خارج می‌شوند. در ناحیه 1700 cm^{-1} ارتعاش‌ها C=C و پیک مربوطه ثبت شد. این ارتعاش‌ها به خاطر وجود حلقه آروماتیک بود. در پیرولیز گرمایی پیک بزرگ‌تری نسبت به پیرولیز کاتالیستی ثبت شد که به معنی زیادتر بودن گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار و آروماتیک‌های سبک بود. این کاهش مقدارهای C=C در هر سه نوع از گازهای حامل حاضر در فرایند در پیرولیز کاتالیستی تکرار شده است. گروه متیل (CH_3) در ناحیه 1400 cm^{-1} باعث ایجاد پیک کوچک شد. در حضور کاتالیست شدت پیک ثبت شده بسیار کم بود

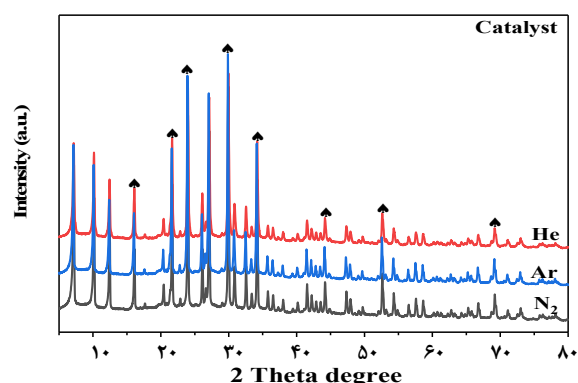


شکل ۷ - آنالیز XRD چار تولید شده در فرایند پیرولیز گرمایی و کاتالیستی



بررسی شد. اضافه بر این تغییرها موثر در ترکیبها و بازده فرآورده‌های پیرولیز در حضور کاتالیست زئولیت (۴A Zeolite) نیز بررسی شد. این پژوهش در یک راکتور نیمه پیوسته در مقیاس آزمایشگاهی انجام گرفت. دمای پیرولیز در هر دو حالت گرمایی و کاتالیستی برابر با 500°C بود و در هر آزمایش ۱۵g گرانول پلی‌اتیلن ترفتالات در راکتور بارگذاری شد.

نتیجه‌های به‌دست آمده از بازده فرآورده‌ها نشان داد که گازهای حامل متفاوت و هم‌منظور کاتالیست زئولیت تاثیر زیادی در میزان بازده فرآورده‌ها داشت. به این شکل که میزان فرآورده‌ها مایع و گاز در حضور کاتالیست افزایش چشم‌گیری داشتند. میزان گاز تولیدی از پیرولیز کاتالیستی در حضور گاز هلیوم بیش‌تر از گاز نیتروژن و آرگون بود در حالی که میزان مایع تولیدی در حضور گاز آرگون و هلیوم بیش‌تر از نیتروژن و هلیوم بود پس بیش‌ترین کراکینگ هیدروکربنی مربوط به پیرولیز در حضور کاتالیست و گاز حامل هلیوم اتفاق افتاد. نتیجه‌های به‌دست آمده از آنالیز کروماتوگرافی گاز نشان داد که بیش‌ترین میزان CO_2 تولید شده در پیرولیز گرمایی در حضور گاز هلیوم و بیش‌ترین میزان CO تولیدی در حضور گاز آرگون اتفاق افتاد که نشان از کربوکسیل زدایی بیش‌تر نسبت به گاز نیتروژن در حضور این دو گاز بی‌اثر داشت. همچنین واکنش ریفرمینگ در پیرولیز پلی‌اتیلن ترفتالات در حضور گاز حامل هلیوم بیش‌ترین هیدروژن را تولید کرد. نتیجه‌های به‌دست آمده از آنالیزهای فرآورده تار پیرولیز نشان داد که در مایع پیرولیز ترکیب‌های آروماتیک به وفور یافت می‌شود. در بین ترکیب‌های شناسایی شده ترکیب‌های دارای بنزوئیک اسید بیش‌ترین میزان را داشتند. حضور کاتالیست در توزیع ترکیب‌ها تاثیرگذار بود به طوری که میزان بنزوئیک اسید در پیرولیز کاتالیستی با افزایش وزن مولکولی گاز بی‌اثر کاهش یافت درحالی‌که در عدم حضور کاتالیست با افزایش وزن مولکولی میزان بنزوئیک اسید



شکل ۸ - آنالیز XRD کاتالیست

آرگون و نیتروژن بیش‌تر بود. همان‌گونه که مشاهده می‌شود گاز حامل نیتروژن در عدم حضور کاتالیست، کم‌ترین شدت را برای ورقه‌های منظم آروماتیکی نشان داد در حالی که در حضور کاتالیست شدت آن به شکل چشمگیر افزایش یافت.

آنالیز XRD کاتالیست باقی‌مانده از فرایند پیرولیز

آنالیز XRD کاتالیست باقی‌مانده از فرایند در شکل ۸ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود در حضور کلیه گازهای حامل حضور شبکه منظم آروماتیکی (10° - 25°) و شبکه نامنظم (25° - 45°) مشاهده شد که نشان از پلیمریزاسیون آهسته و همچنین سریع ترکیب‌های سنگین بر روی کاتالیست دارد که هر دو شبکه تقریباً شدت یکسان داشتند.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش تاثیرهای گازهای حامل هلیوم، نیتروژن و آرگون روی فرآورده‌ها به‌دست آمده از پیرولیز پلی‌اتیلن ترفتالات

که در حضور گاز نیتروژن میزان گروه عاملی الکل در فراورده دچار تغییر نمی‌شود اما در پیرولیز کاتالیستی در حضور گاز هلیوم و آرگون به ترتیب میزان بیش‌تر و کم‌تری برای گروه عاملی الکل در فراورده چار ثبت شد. برای گروه‌های هیدروکربنی شناسایی شده نیز نشان داد که مکانیسم کراکینگ به تغییر گاز حامل فرایند واکنش نشان داد و توزیع متفاوتی از گروه‌های هیدروکربنی با تبدیل گروه‌های آروماتیک به ترکیب‌های غیرحلقوی و خطی در فراورده ثبت شد.

افزایش یافت. همچنین تاثیرهای گاز حامل هم در توزیع ترکیب‌های شناسایی شده قابل مشاهده است که با توجه به ساختار اصلی و پیوندهای جانبی هر یک از ترکیب‌ها رفتار متفاوتی نسبت به گاز حامل نشان دادند که نشان‌دهنده تاثیرهای گاز حامل روی واکنش‌های تخریبی و دی‌پلیمریزاسیون دارد. نتیجه‌های آنالیز فراورده جامد تار پیرولیز (موم) نشان داد که موم شامل ترکیب‌های ارزشمند آروماتیک، هیدروکربن و الکل‌ها است. از بین ترکیب‌های شناسایی شده الکل‌ها میزان کم‌تری داشتند. هیدروکربن‌ها گستره بزرگی از ترکیب‌ها را تشکیل داده بودند که حضور کاتالیست و گازهای حامل متفاوت تاثیر زیادی روی تبدیل ترکیب‌های آروماتیک به گروه‌های غیر آروماتیک و خطی داشتند. نتیجه‌های آنالیز فراورده چار نشان داد که میزان ترکیب‌های الکی موجود در فراورده به مراتب بیش‌تر از فراورده موم بود که در حضور کاتالیست و گاز حامل میزان متفاوتی را ثبت کرد و نشان داد

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۱۲/۱۶؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۳/۲۴

مراجع

- [1] Church J.A., et al., "The Physical Science Basis", Sea Level Change, Cambridge, UK, 1138-1191 (2013).
- [2] Panda A.K., Singh R.K., Mishra D., *Thermolysis of Waste Plastics to Liquid Fuel: A Suitable Method for Plastic Waste Management and Manufacture of Value Added Products—A World Prospective*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **14(1)**: 233-248 (2010).
- [3] EPA, U., *Municipal Solid Waste Generation, Recycling, and Disposal in the United States: Facts and Figures for 2012*, US Environ. Prot. Agency, 1-13 (2014).
- [4] Çepelioğullar Ö., Pütün A.E., *Thermal and Kinetic Behaviors of Biomass and Plastic Wastes in Co-Pyrolysis*, *Energy conversion and management*, **75**: 263-270 (2013).
- [5] Sinha V., Patel M.R., Patel J.V., *PET Waste Management by Chemical Recycling: A Review*, *Journal of Polymers and the Environment*, **18(1)**: 8-25 (2010).
- [6] Mastellone M., *Thermal Treatments of Plastic Wastes by Means of Fluidized Bed Reactors*, Italy: Second University of Naples, (1999).
- [7] Al-Salem S., Lettieri P., Baeyens J., *Recycling and Recovery Routes of Plastic Solid Waste (PSW): A Review*, *Waste management*, **29(10)**: 2625-2643 (2009).
- [8] Qinglan H., et al., *Production of Hydrogen-Rich Gas from Plant Biomass by Catalytic Pyrolysis at Low Temperature*, *International Journal of Hydrogen Energy*, **35(17)**: 8884-8890 (2010).
- [9] Singh R.K., Ruj B., *Time and Temperature Depended Fuel Gas Generation from Pyrolysis of Real World Municipal Plastic Waste*, *Fuel*, **174**: 164-171 (2016).

- [10] Das S., Pandey S., [Pyrolysis and Catalytic Cracking of Municipal Plastic Waste for Recovery of Gasoline Range Hydrocarbons](#), PhD Thesis, (2007).
- [11] Magee J.S., Mitchell M.M., [Fluid Catalytic Cracking: Science and Technology](#), Elsevier (1993).
- [12] Degnan T.F., [Applications of Zeolites in Petroleum Refining](#), *Topics in Catalysis*, **13(4)**: 349-356 (2000).
- [13] Sakata Y., et al., [Thermal Degradation of Polyethylene Mixed with Poly \(Vinyl Chloride\) and Poly \(Ethylene Terephthalate\)](#), *Polymer Degradation and Stability*, **53(1)**: 111-117 (1996).
- [14] Butler E., et al., [A Review of Recent Laboratory Research and Commercial Developments in Fast Pyrolysis and Upgrading](#), *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **15(8)**: 4171-4186 (2011).
- [15] Seifali Abbas-Abadi M., et al., [Estimation of Pyrolysis Product of LDPE Degradation using Different Process Parameters in a Stirred Reactor](#), *Polyolefins Journal*, **2(1)**: 39-47 (2015).
- [16] Kongsupapkul P., Cheenachorn K., Tontisirin S., [Effects of MgO-ZSM-23 Zeolite Catalyst on the Pyrolysis of PET Bottle Waste](#), *Applied Science and Engineering Progress*, **10(3)**: (2017).
- [17] Abbas-Abadi M.S., et al., [Evaluation of Pyrolysis Process Parameters on Polypropylene Degradation Products](#), *Journal of analytical and applied pyrolysis*, **109**: 272-277 (2014).
- [18] Lin Y.H., Yen H.Y., [Fluidised Bed Pyrolysis of Polypropylene over Cracking Catalysts for Producing Hydrocarbons](#), *Polymer degradation and Stability*, **89(1)**: 101-108 (2005).
- [19] Akubo K., Nahil M.A., Williams P.T., [Aromatic Fuel Oils Produced from the Pyrolysis-Catalysis of Polyethylene Plastic with Metal-Impregnated Zeolite Catalysts](#), *Journal of the energy institute*, **92(1)**: 195-202 (2019).
- [20] Jia H., et al., [Catalytic Fast Pyrolysis of Poly \(Ethylene Terephthalate\) \(PET\) with Zeolite and Nickel Chloride](#), *Polymers*, **12(3)**: 705 (2020).
- [21] Ghashghae M., Omidkhan M.R., Samira Shirvani., [Catalytic Degradation of Linear Low-Density Polyethylene Over USY Catalyst: Effect of Catalyst to Polymer Ratio](#), *International Seminar on Polymer Science and Technology*, 511-514 (2020).
- [22] Fivga A., Dimitriou I., [Pyrolysis of Plastic Waste for Production of Heavy Fuel Substitute: A Techno-Economic Assessment](#), *Energy*, **149**: 865-874 (2018).