

# بررسی فرایند پیرولیز کاتالیستی پلی اتیلن در حضور کاتالیست بیوچار برای تبدیل آن به سوخت مایع

نگین تنباکوچی، مرتضی قلی زاده\*

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

**چکیده:** در این پژوهش، تأثیر کاتالیست بیوچار بر فرایند پیرولیز پلی اتیلن سبک، سنگین و مخلوط آن بررسی شد. به این منظور، در یک راکتور با اندازه‌های آزمایشگاهی، ۳۰ گرم از نمونه بارگذاری شد و پیرولیز نمونه‌ها در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  و در فشار جو انجام پذیرفت. میزان گاز تولیدی در حضور کاتالیست به جز پلی اتیلن سبک برای پلی اتیلن سنگین و مخلوط به ترتیب ۱۱/۹۶ و ۱۶/۰۸ درصد کاهش یافت که نشان از افزایش کراکینگ بخارهای سنگین دارد. میزان موم تولیدی در حضور کاتالیست به جز پلی اتیلن سبک برای پلی اتیلن سنگین و مخلوط نیز به ترتیب ۵/۹۴ و ۲/۵۹ درصد افزایش یافت. میزان فراورده مایع تولیدی در حضور کاتالیست بیوچار برای هر سه نمونه افزایش یافت (از ۱۲/۳۰ به ۱۶/۶۹، از ۲۸/۲۱ به ۴۶/۱۹ و از ۴/۴۷ به ۱۶/۹۷ در صد وزنی به ترتیب برای پلی اتیلن سبک، سنگین و مخلوط). حضور کاتالیست میزان پروپان برای هر سه نمونه را افزایش داد که این نشان‌دهنده افزایش کراکینگ و تبدیل مولکول‌های سنگین به پروپان است. میزان اتان برای پلی اتیلن سبک کاهش و برای پلی اتیلن سنگین افزایش یافت که نشان از شکست بیش‌تر مولکول‌های سنگین پلی اتیلن و واکنش مولکول‌ها با همدیگر و با اتان به فراورده‌های دیگری مانند پروپان است. آنالیز فراورده‌ی مایع نشان داد که کاتالیست بیوچار تمایل به کاهش ترکیب‌هایی مانند الکل‌ها را دارد که نشان‌دهنده تمایل آن بر اکسیژن زدایی است. همچنین بیوچار باعث شکست مولکول‌های آروماتیک بزرگ‌تر به کوچک‌تر شد. آنالیز کاتالیست نشان از وجود لایه‌ای کک بر روی کاتالیست بود که دارای ترکیب‌های آروماتیک و اکسیژن‌دار بود.

**واژگان کلیدی:** پلی اتیلن، پیرولیز، سوخت، کاتالیست، بیوچار.

**KEYWORDS:** Polyethylene, Pyrolysis, Fuel, Catalyst, Biochar.

## مقدمه

بیش از ۲۵/۲ میلیون تن پسماندهای پلاستیکی را در هر سال تولید می‌کند [۱، ۲]. ۴۳ درصد از کل زباله‌های پلاستیکی در زمین‌های دفن زباله، دفن می‌شوند، ۲ درصد با بازیافت در منابع خام استفاده می‌شود، ۳۵ درصد از پسماندهای پلاستیکی با استفاده از بازیافت مکانیکی و ۱۴ درصد از آن‌ها در بازیابی انرژی استفاده می‌شوند [۳].

مقدار سالیانه تولید جهانی زباله‌های پلاستیکی هر ساله به میزان ۳/۹ درصد در سال افزایش می‌یابد. وجود این مقدار دورریزهای پلاستیکی مدیریت پسماندهای جامد شهری را با یک مشکل جدی رو به رو کرده است. در سال ۲۰۱۳ میلادی، ۲۹۹ میلیون تن دورریزهای پلاستیکی در سطح جهانی تولید شد، و تنها اتحادیه اروپا

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

\*عهده‌دار مکاتبات

جدول ۱ - ویژگی‌های سوخت به دست آمده از پیرولیز پلی اتیلن سبک و سنگین

ویژگی‌های فیزیکی	انواع پلاستیک			ارزش تجاری استاندارد
	پلی اتیلن سبک [۱۳]	پلی اتیلن سنگین [۱۴]	بنزین [۱۳]	
ارزش گرمایی	۳۹/۵	۴۰/۵	۴۲/۵	۴۳/۰
درجه API در ۶۰°F	۴۷/۷۵	۲۷/۴۸	۵۵/۰	۳۸/۰
دانسیته	۰/۷۸	۰/۸۹	۰/۷۸۰	۰/۸۰۷
ویسکوزیته	۵/۵۶	۵/۰۸	۱/۱۷	۱/۹-۴/۱
خاکستر تولیدی	۰/۰۲	۰/۰۰	-	۰/۰۱
عدد اوکتان MON	ن.م	۸۵/۳	۸۱/۰-۸۵/۰	-
عدد اوکتان RON	ن.م	۹۵/۳	۹۱-۹۵	-
نقطه ذوب	ن.م	-۵	-	۶
نقطه اشتعال	۴۱	۴۸	۴۲	ن.م
نقطه آبلین	ن.م	۴۵	۷۱/۰	۷۷/۵
شاخص سوخت دیزل	ن.م	۳۱/۰۵	-	۴۰

از فرایند پیرولیز پلاستیک به نوع پلاستیک و میزان ترکیب‌های آلی فرار موجود در آن و زمان ماندگاری آن بستگی دارد. به طور کلی میزان تشکیل چار در فرایند پیرولیز پلی اتیلن بسیار کم و در بسیاری از حالت‌ها ناچیز می‌باشد) به دست می‌آید [۱۰].

روغن به دست آمده از پیرولیز پلی اتیلن می‌تواند به عنوان یک سوخت جایگزین در تأمین انرژی توسط سوخت دیزل مشارکت نماید و همچنین این سوخت آلودگی کم‌تری نسبت به دیزل متعارف دارد. ویژگی‌های سوخت روغن مایع تولید شده در فرایند پیرولیز پلی اتیلن در جدول ۱، به طور چکیده آمده است. ارزش گرمایی آزمایشگاهی پلی اتیلن سبک و پلی اتیلن سنگین بیش‌تر از ۴۰ مگاژول بر کیلوگرم است و برای مصرف انرژی مورد توجه قرار گرفته است [۱۱]. جدول ۱ به روشنی نشان می‌دهد که ویژگی‌های فیزیکی روغن پیرولیز بسیار نزدیک به ویژگی‌های بنزین تجاری و دیزل است. بنابراین، مایع به دست آمده از پیرولیز پلی اتیلن دارای پتانسیل بسیار بالایی است که به عنوان منبع نوین انرژی استفاده می‌شود [۱۲].

کاتالیست‌های زیادی برای فرایند پیرولیز پلاستیک استفاده شده‌اند که مهم‌ترین آن‌ها عبارتند از، کاتالیست FCC، زئولیت و سیلیکا آلومینا [۲۲-۱۵]. در جدول ۲ مقایسه فرآورده‌های به دست آمده از پیرولیز کاتالیستی با پیرولیز گرمایی را آورده شده است.

بیوچار یک ماده کربنی است که از تجزیه‌ی زیست توده گیاهی مانند باقی‌مانده‌های فرآورده‌های کشاورزی و یا فضولات حیوانی در گرمای زیاد و در شرایط بدون حضور اکسیژن به دست می‌آید. بیوچار سطح ویژه‌ی بالایی دارد [۲۴]. بیوچار ماده‌ای متخلخل است. تخلخل بیوچار

طبق مطالعه‌های انجام شده پسماندهای پلی اتیلن جایگاه اول را با ۷۴/۸ درصد در بین دیگر پلاستیک‌ها دارد [۴، ۵].

پلی اتیلن یکی از ساده‌ترین و ارزان‌ترین پلیمرها است. پلی اتیلن می‌تواند به طیف گسترده‌ای از مشتق‌های اتیلن از جمله پلی اتیلن سبک و سنگین تبدیل شود. دارا بودن ویژگی‌های بسیار باعث شده پلی اتیلن در تهیه طیف گسترده‌ای از فرآورده‌ها استفاده شود. رایج‌ترین مورد استفاده آن در تولید فیلم‌های بسته بندی می‌باشد [۶]. پلی اتیلن سنگین به عنوان یک زنجیره پلیمری طولانی با درجه بالایی از بلورینگی و تعداد شاخه‌ای پایین که منجر به ایجاد ویژگی‌های مکانیکی قوی می‌شود، مشخص می‌شود. با توجه به ویژگی‌های مقاومتی بالا، پلی اتیلن سنگین به طور گسترده در تولید بطری‌های شیر، بطری‌های شوینده، ظروف روغن، اسباب‌بازی و ... مورد استفاده قرار می‌گیرد. حدود ۱۷/۶ درصد وزنی زباله‌های پلاستیکی مربوط به پلی اتیلن سنگین می‌باشد که سومین نوع پلاستیک در میان پسماندهای جامد شهری است [۸]. به عنوان یک راه برای بازیابی انرژی و کاهش زباله، پیرولیز پلی اتیلن سبک امروزه مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است [۹]. از پیرولیز دورریزهای پلی اتیلن سبک و سنگین فرآورده مایع (فرآورده اصلی پیرولیز پلی اتیلن که مقدار آن بسته به نوع پلاستیک پیرولیز شده و شرایط عملیاتی متفاوت ۷۰ تا ۸۰ درصد است)، موم (دومین فرآورده از پیرولیز پلی اتیلن است که بین ۳۰ تا ۵۰ درصد می‌باشد)، گاز (در طی پیرولیز پلی اتیلن حدود ۱۰ تا ۲۰ درصد گاز به دست می‌آید که ترکیب اصلی آن متان می‌باشد که می‌تواند به عنوان سوخت برای گرم کردن راکتور استفاده شود) و چار (مقدار جامد تولیدی

جدول ۲ - مقایسه فراورده‌های به دست آمده از پیرولیز کاتالیستی با پیرولیز گرمایی [۲۳]

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	زباله‌های پلاستیک شهری	۵۰٪	Y-zeolit
۱۶	۳۴	۵۰	۱۴	۲۸	۵۸	۴۵۰	زباله‌های پلاستیک شهری	۵۰٪	Natural Zeolit

ویژگی‌های بیوچار را بهبود بخشید. به‌عنوان نمونه، غلظت بالایی از فنل در فراورده‌ها به دست آمد. افزون بر این، در مطالعه آن‌ها بیوچار به‌عنوان یک کاتالیست برای بهبود بیوچار انتخاب شد. آن‌ها نتیجه گرفتند که نسبت بالای بیوچار نسبت به بیوچار، تولید گاز را افزایش و مقدار کک تشکیل شده را کاهش می‌دهد [۲۶].

در این پژوهش، پیرولیز پلی اتیلن سبک، سنگین و مخلوط آن‌ها با نسبت یکسان در یک راکتور نیمه‌پیوسته در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس انجام شد.

### بخش تجربی

#### مواد اولیه

گرانول‌های پلی اتیلن سبک و سنگین و مخلوط آن‌ها به‌عنوان مواد اولیه از شرکت پتروشیمی تبریز خریداری شد. ذره‌های پلی اتیلن سبک به شکل پولک و به طور میانگین به قطر ۵ میلی‌متر و ارتفاع ۱ میلی‌متر و ذره‌های پلی اتیلن سنگین نیز به شکل استوانه با قطر ۳ میلی‌متر و ارتفاع ۵ میلی‌متر بودند. از گاز نیتروژن به‌عنوان گاز خنثی و از استون و مخلوط کلروفرم و متانول به‌عنوان حلال برای شستشو، در کندانسور استفاده شد.

#### سامانه استفاده شده در فرایند پیرولیز

برای انجام آزمایش سیستمی به شکل تقریبی ۱ طراحی و ساخته شد. اندازه‌های راکتور نیمه پیوسته و بستر ثابت استفاده شده عبارتند از: ارتفاع ۱۹ سانتی‌متر و قطر ۱۲ سانتی‌متر و از جنس فولاد ضد زنگ می‌باشد. راکتور شامل ۲ عدد شیر سوزنی استیل ۳۱۶ و یک عدد شیر توپی ۳۱۶ می‌باشد. برای ورودی گاز لوله ۱/۴ اینچی و برای ورودی آن دو لوله ۱/۴ و ۱/۲ اینچی تعبیه شده است. پیرولیز کاتالیستی

به ماده‌ای که بیوچار از آن تولید می‌شود و شرایط تجزیه در اثر گرما، از جمله دمایی که در آن تولید می‌شود و مدت زمان تجزیه بستگی دارد. به طور کلی مواد اولیه و شرایط پیرولیز مهم‌ترین فاکتورهای کنترل‌کننده ویژگی‌های فیزیکی، شیمیایی و ساختاری بیوچار تولیدی هستند [۲۴]. در این پژوهش از بیوچار تولیدی از فرایند گازسازی چوب صنوبر استفاده شد و اثرهای استفاده از آن بر میزان و ترکیب‌های فراورده‌ها بررسی شد. این کاتالیست دارای سطح تماس ویژه بالایی بوده، بهای پایین دارد و به سادگی می‌تواند بازیافت و یا در طبیعت به‌عنوان کود شیمیایی مصرف شود. دلیل استفاده از فرایند گازسازی، ایجاد سطح ویژه خیلی بالای بیوچار تولیدی است و به دلیل فراوانی زیاد درخت صنوبر در منطقه از آن برای تولید بیوچار استفاده شد.

در سال ۲۰۱۳ میلادی زو<sup>۱</sup> و همکارانش، بیوچار را از دورریز ذرت به وسیله پیرولیز در مایکروویو در دمای ۶۵۰°C تولید کردند و از آن به‌عنوان کاتالیست برای فرایند پیرولیز کاتالیستی گلوله‌های خاک اره در دمای ۴۵۰°C استفاده کردند. نتیجه‌های آن‌ها نشان داد که تولید فنل و هیدروکربن‌ها با افزودن کاتالیست متناسب با زیست توده افزایش یافت. فراوانی گروه کربونیل در بیوچار با مقدار کاتالیست بیوچار داشت، که نشان‌دهنده حذف ترکیب‌های اکسیژن‌دار با بیوچار می‌باشد [۲۵]. در سال ۲۰۱۴ میلادی، زن<sup>۲</sup> و همکاران، پیرولیز کاتالیستی گلوله‌های خاک اره خام و فرسوده را با استفاده از بیوچار ضایعات ذرت که از پیرولیز ماکروویو در ۶۵۰ درجه سلسیوس تولید می‌شود را بررسی کردند. یک اجاق مایکروویو ناپیوسته به‌عنوان یک راکتور استفاده شد و دمای واکنش و زمان به ترتیب ۴۸۰ درجه سلسیوس و ۱۰ دقیقه بود. مطالعه‌های آن‌ها نشان داد که با استفاده از بیوچار به‌عنوان یک کاتالیست مقدار گاز تولیدی افزایش یافت و نیز

(۱) Zhu

(۲) Ren

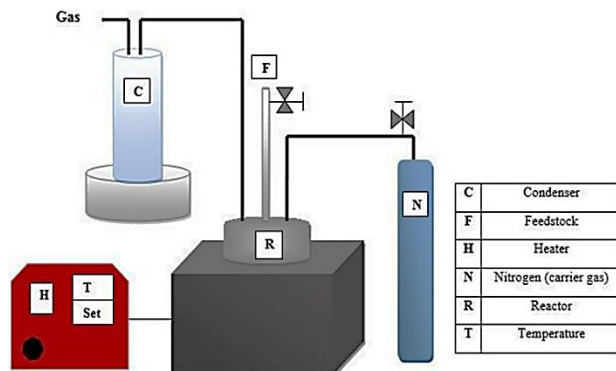
( $K\alpha$ -radiation source,  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) و نرخ اسکن  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  و در بازه دمایی  $90-10^\circ\text{C}$  انجام می‌شد [۲۸-۳۰].

آنالیز GC-MS<sup>۳</sup>. آنالیز فرآورده‌های تولید شده با استفاده از دستگاه Shimadzu GC-MS، با یک ستون موئینگی (DB-Wax) و با ویژگی‌های (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. در ابتدا دمای ستون برای ۳ دقیقه در دمای ۳۵ تا  $250^\circ\text{C}$  افزایش پیدا کرد. ستون برای ۵ دقیقه در دمای  $250^\circ\text{C}$  نگه داشته شد. هلیوم با شدت جریان  $4 \text{ mL}/\text{min}$  به عنوان گاز حامل استفاده شده است. شناسایی پیک‌ها در طیف MS براساس مقایسه با طیف استاندارد ترکیب‌های موجود در مرکز داده GC-MS یا با توجه به نسبت طیف/ زمان ماند برای گونه‌های مشخص تزریق شده، انجام می‌شود [۳۱-۳۳].

آنالیز HPLC<sup>۴</sup>. ترکیب‌های کربوهیدرات موجود در نمونه‌های تار با استفاده از ابزار (HPLC LC-20AD/T LPGE KIT) اندازه‌گیری شد. ستون کراماتوگرافیک مورد استفاده از نوع SUGAR SH1011 بود، نرخ شدت جریان  $0.600 \text{ mL}/\text{min}$  و دمای ستون اجاق  $50^\circ\text{C}$ ، برای آنالیز نمونه‌ها مورد استفاده قرار گرفت [۳۴-۳۶].

آنالیز UV-flourescence spectroscopy. برای درک تبدیل ساختارهای آروماتیکی در حین پیرولیز، از دستگاه طیف‌سنج فلورسانس Shimadzu (RF-6000) استفاده شده است. همه نمونه‌ها تا مقدار  $250 \text{ ppm}$  رقیق شدند. همچنین، نرخ اسکن و عرض شکاف به ترتیب  $600 \text{ nm}/\text{min}$  و  $10 \text{ nm}$  بودند. طیف خروجی  $230 \text{ nm}$  و طیف تحریک<sup>۵</sup> در بازه  $250-600 \text{ nm}$  نیز انتخاب شدند. غلظت آروماتیک‌ها با استفاده از اسپکتروفتومتری پرتو فرابنفش (Metash Corp, UV-800S) با عرض شکاف  $5 \text{ nm}$  مشخص شد [۳۷].

آنالیز TG<sup>۶</sup>. این آنالیز برای اندازه‌گیری میزان فراریت ترکیب‌های موجود در نمونه‌ها استفاده شد. منحنی‌های مربوط به کاهش وزن و مشتق ترموگراویمتری با دستگاه HCT-1 TGA Henven، انجام شد. در ابتدا نمونه‌ها از دمای اتاق تا  $105^\circ\text{C}$  گرمادهی شدند و این دما برای حذف رطوبت فیزیکی نمونه به مدت ۲۰ دقیقه حفظ شد. سپس نمونه‌ها برای رسیدن به دمای  $500^\circ\text{C}$ ، با نرخ گرمایی  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  و در حضور جریان نیتروژن، گرما داده شد [۳۸، ۳۹].



شکل ۱ - شمایی از سامانه‌ی استفاده شده در فرایند پیرولیز

در دمای  $500^\circ\text{C}$  درجه سلسیوس و در فشارجو انجام شد. پس از رسیدن دمای راکتور توسط هیتر به دمای مورد نظر،  $10^\circ\text{C}$  گرم از نمونه پلی‌اتیلن سبک و سنگین و مخلوط آن‌ها به درون 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. بخارهای به دست آمده از فرایند پیرولیز با عبور از یک کندانسور که در آن از مخلوط کلروفورم-متانول به عنوان حلال استفاده شد، خنک شده و به دو قسمت، فرآورده‌ی گاز و مایع (تار) تقسیم شد. ماده‌ی مانده در درون راکتور چار نامیده می‌شود که جامد می‌باشد. بقیه پارامترها مانند سرعت گرم کردن و شدت جریان گاز بی اثر ثابت در نظر گرفته شده است. در پیرولیز کاتالیستی، نخست کاتالیست در درون راکتور ریخته می‌شد و نسبت آن به ماده اولیه ۱ به ۵ بود. مایع به دست آمده دارای حلال به مدت ۵ ساعت در درون آن با دمای  $45^\circ\text{C}$  درجه‌ی سلسیوس قرار داده شد، حلال و قسمت سبک تبخیر شده و مایع باقی‌مانده تار نامیده می‌شود.

### ویژگی‌های فرآورده

آنالیز FT-IR<sup>۱</sup>. از دستگاه Nicolet iS50 برای شناسایی طیف FT-IR هر نمونه استفاده شده است. نخست، نمونه‌ها در دمای  $35^\circ\text{C}$  و در یک اجاق خلا به مدت ۴ ساعت گرمادهی می‌شود. گستره اسکن طیف در بازه  $250-450 \text{ cm}^{-1}$  بود [۲۷].

آنالیز XRD<sup>۲</sup>. از دستگاه Ultima IV X-ray برای بررسی و مطالعه ساختار بلوری نمونه‌های چار استفاده شد. این دستگاه به یک گرافیت monochromatised Cu target مجهز بود

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

(۲) X-ray diffraction  
(۴) High Performance Liquid Chromatography  
(۶) Thermogravimetric

جدول ۳ - میزان فراورده‌ی تولیدی از فرایند پیرولیز پلی اتیلن در حالت با کاتالیست و بدون کاتالیست

فراورده‌ها (درصد وزنی)			گاز	خوراک
مایع		موم		
تار سنگین	تار سبک			
۹/۰۲	۳/۲۸	۳۷/۵۰	۵۰/۲۰	پلی اتیلن سبک بدون کاتالیست
۹/۸۳	۵/۸۶	۲۵/۸۰	۵۸/۷۴	پلی اتیلن سبک با کاتالیست
۳۵/۴۵	۲/۷۶	۲۵/۴۲	۳۴/۴۱	پلی اتیلن سنگین بدون کاتالیست
۲۹/۵۱	۱۶/۶۸	۳۱/۳۶	۲۲/۴۵	پلی اتیلن سنگین با کاتالیست
۲/۵۰	۱/۹۷	۲۷/۸۵	۶۷/۶۷	مخلوط بدون کاتالیست
۱۱/۰۰	۵/۹۷	۳۱/۴۴	۵۱/۵۹	مخلوط با کاتالیست

آنالیز TPO<sup>۱</sup>. دستگاه آنالیز TPO بررسی واکنش چار با استفاده از ابزار (PCA-1200) را انجام می‌دهد. ۲۰ میلی‌گرم نمونه در یک لوله کوآرتز قرار گرفته و سپس به مدت ۱ ساعت در ۱۰۰ درجه سلسیوس خشک شده تا رطوبت جذب شده از بین برود. پیرو آن دمای نمونه از دمای اتاق به ۹۰۰ درجه سلسیوس در جو O<sub>2</sub> / He (۵ ولت، ۳۰ میلی لیتر در دقیقه) افزایش یافته است [۴۰].

فراورده مایع نیز به ترتیب به میزان ۲/۵۸ و ۰/۸۱ درصد وزنی افزایش یافته است که نشان دهنده این است که کاتالیست بیوچار کراکینگ را افزایش داده است. در نتیجه فراورده سبک افزایش و فراورده سنگین (موم) کاهش یافته است. در پیرولیز پلی اتیلن سنگین میزان گاز تولیدی از ۳۴/۴۱ به ۲۲/۴۵ درصد وزنی در حضور کاتالیست کاهش یافته در حالی که میزان موم از ۲۵/۴۲ به ۳۱/۳۶ درصد وزنی افزایش یافته است. فاز سبک مایع تولیدی حدود ۱۳/۹۲ درصد وزنی افزایش یافته در حالی که فاز سنگین آن ۵/۹۴ درصد وزنی کاهش یافته است و این بدین دلیل است که هر چه پلی اتیلن سنگین تر و پر چگالی تر شده قدرت کراکینگ کاتالیست کاهش یافته، در حالی که کراکینگ بخارهای تولید شده افزایش یافته است. در پیرولیزی که روی مخلوط پلی اتیلن سبک و سنگین به نسبت مساوی انجام شد، میزان فراورده گاز تولیدی از ۶۷/۶۷ به ۵۱/۵۹ درصد وزنی در حضور کاتالیست کاهش یافته و میزان موم تولیدی نیز از ۲۷/۸۵ به ۳۱/۴۴ درصد وزنی افزایش یافت. همچنین فاز سبک و سنگین مایع تولیدی نیز به ترتیب ۴ و ۸/۵ درصد وزنی در حضور کاتالیست افزایش یافت. با توجه به نتیجه‌های به دست آمده، میزان تغییرهای فراورده‌های به دست آمده از فرایند پیرولیز مخلوط پلی اتیلن سبک و سنگین برخلاف تصور به صورت خطی نبوده و این می‌تواند به دلیل وجود واکنش‌های ثانویه‌ای باشد که بین مولکول‌های پلی اتیلن سبک و سنگین و بخارهای آن‌ها است. در واقع در فرایند پیرولیز کاتالیستی مخلوط، کراکینگ و پلیمریزاسیون افزایش یافته است.

#### آنالیز عنصری

آنالیز عنصری فراورده‌های تولید شده، مواد اولیه و کاتالیست در جدول ۴ آورده شده است. با توجه به این جدول در قسمت مواد اولیه

میزان تولید فراورده‌های گوناگون به دست آمده در فرایند پیرولیز گرمایی و کاتالیستی، در جدول ۳ آورده شده است. برای اندازه‌گیری میزان تولید، جریان فراورده خارج شده از راکتور پیرولیز وارد قسمت خنک‌سازی که دارای حلال متانول-کلروفرم (به نسبت ۱ به ۴) شده و پس از کندانس، فراورده مایع و موم جمع‌آوری شد. سپس با گذاشتن فراورده مایع که دارای حلال نیز است، به مدت ۴ تا ۵ ساعت در دمای ۴۵ درجه سلسیوس در آون، 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.

#### نتیجه‌ها و بحث

##### بازده فراورده‌ها

جدول ۳، میزان تولید فراورده‌های گاز، مایع و موم را در روش پیرولیز گرمایی و کاتالیستی نشان می‌دهد. نتیجه‌ها نشان داد که کاتالیست بیوچار تأثیر زیادی بر بازده فراورده‌های به دست آمده از پیرولیز پلی اتیلن داشته است. بدین صورت که میزان فراورده گاز تولیدی از فرایند پیرولیز پلی اتیلن سبک با استفاده از کاتالیست بیوچار از ۵۰/۲۰ به ۵۸/۷۴ درصد وزنی افزایش یافته، در حالی که میزان موم از ۳۷/۵۰ به ۲۵/۸۰ درصد وزنی کاهش یافته و فاز سبک و سنگین

(۱) Temperature Program Oxidation

جدول ۴ - آنالیز عنصری خوراک، کاتالیست و موم تولیدی

نسبت کربن/هیدروژن	نسبت کربن/اکسیژن	درصد وزنی				نمونه‌ها
		اکسیژن	هیدروژن	کربن	نیتروژن	
۰/۴۳	۲۰/۵	۵/۱	۱۵/۱	۷۸/۸	۰/۹۸	پلی اتیلن سبک
۰/۴۳	۵۴/۰	۲	۱۵/۵	۸۱/۱	۱/۴	پلی اتیلن سنگین
۰/۴۴	۳۳/۶	۳/۲	۱۵/۲	۸۰/۴	۱/۲۱	مخلوط
۰/۴۲	۸/۹	۱۱	۱۴/۴	۷۳/۶	۱/۰	موم پلی اتیلن سبک
۰/۴۲	۱۵/۱	۶/۸	۱۵/۰	۷۷/۳	۰/۹۱	موم پلی اتیلن سنگین
۰/۴۳	۳۲/۶	۳/۳	۱۵/۳	۸۰/۳	۱/۱۲	موم مخلوط
۰/۴۴	۸/۱	۱۲	۱۳/۸	۷۳/۴	۰/۷۹	موم پلی اتیلن سبک با کاتالیست
۰/۴۲	۲۳/۲	۴/۵	۱۵/۲	۷۸/۴	۱/۹	موم پلی اتیلن سنگین با کاتالیست
۰/۴۲	۱۲/۶	۸	۱۴/۹	۷۵/۷	۱/۴	موم مخلوط با کاتالیست
۴/۹	۳/۱	۲۸/۶	۱/۱	۶۷/۸	۲/۳	کاتالیست قبل آزمایش
۳/۹	۳/۶	۲۵/۴	۱/۴	۷۰/۴	۲/۶	کاتالیست پلی اتیلن سبک
۴/۴	۳/۸	۲۴/۹	۱/۳	۷۱/۴	۲/۲	کاتالیست پلی اتیلن سنگین
۲/۸	۲/۸	۳۰/۱	۱/۹	۶۵/۲	۲/۷	کاتالیست مخلوط

کاتالیست، پروپان افزایش و اتان کاهش یافته است. همچنین گاز هیدروژن و کربن دی اکسید نیز کاهش یافته است. که شاید به دلیل واکنش با هم دیگر و با اتان به فرآورده‌های دیگری مانند پروپان تبدیل شده اند. در گاز تولیدی به دست آمده از پیرولیز پلی اتیلن سنگین نیز هیدروکربن‌های پروپان و متان و همچنین هیدروژن افزایش یافته که به دلیل افزایش کراکینگ مولکولی در حضور کاتالیست بیوپار می‌باشد. حضور گازهای کربن دی اکسید و کربن مونوکسید نیز در هر سه نمونه نشان از وجود برخی مواد افزودنی اکسیژن دار در ترکیب مواد اولیه می‌باشد. در حالت کلی نتیجه‌ها نشان می‌دهد که کاتالیست بیوپار باعث تولید بیش تر هیدروکربن‌های سبک شده است.

#### مایع به دست آمده از پیرولیز پلی اتیلن

مایع تولید شده در پیرولیز پلی اتیلن دارای دو فاز سبک و سنگین است. تأثیر کاتالیست بیوپار در فرایند پیرولیز پلی اتیلن بر میزان فرآورده‌ی مایع همان گونه که جدول ۱ نشان می‌دهد، زیاد بوده است.

#### نتیجه‌های به دست آمده از آنالیز GC-MS فرآورده مایع

در شکل ۲، با استفاده از آنالیز GC-MS شدت ترکیب‌های سبک موجود در مایع به دست آمده از فرایند پیرولیز گرمایی و کاتالیستی پلی اتیلن آورده شده است. فاز سبک مایع تولیدی از پیرولیز پلی اتیلن

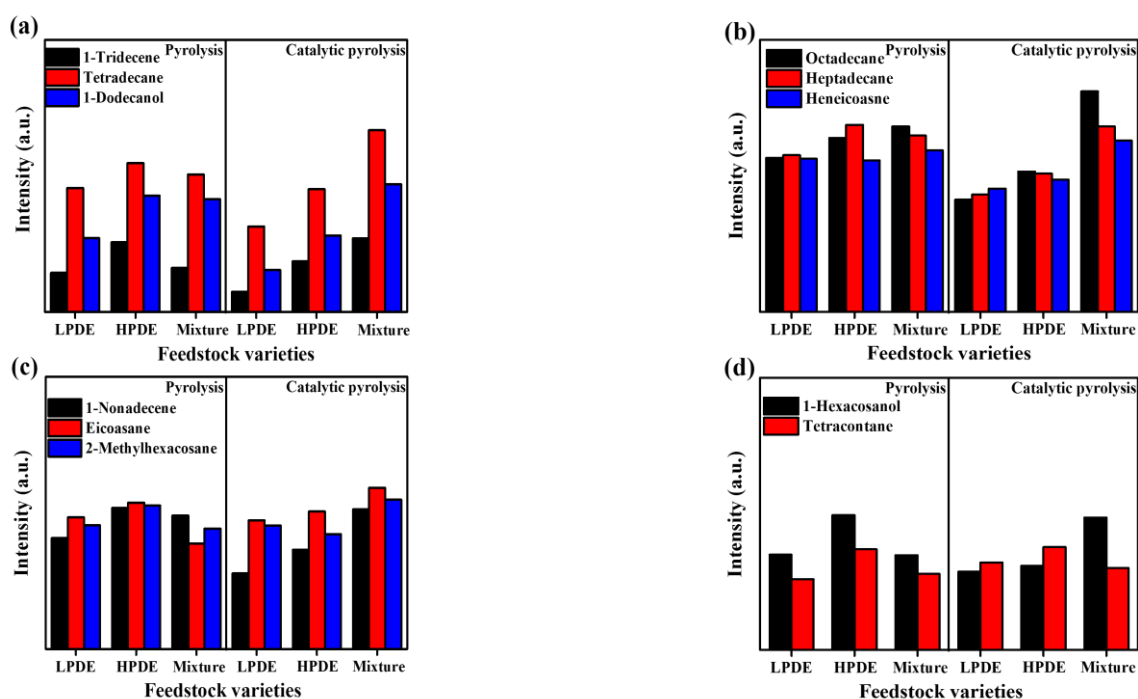
میزان نیتروژن و کربن پلی اتیلن سنگین بیش تر از پلی اتیلن سبک است، در حالی که میزان اکسیژن آن کمتر از پلی اتیلن سبک است. همچنین تغییرهای مخلوط پلی اتیلن نیز در این بخش خطی است. در قسمت موم تولیدی میزان نیتروژن، کربن و هیدروژن تولیدی برای پلی اتیلن سبک در حضور کاتالیست کاهش یافته است در حالی که برای پلی اتیلن سنگین افزایش یافته است. همچنین میزان این ترکیب‌ها برای مخلوط پلی اتیلن در حضور کاتالیست نیز کاهش یافته است که نشان از تغییرهای غیرخطی آن نسبت به پلی اتیلن سبک و سنگین به صورت جداگانه دارد. در صورت استفاده از کاتالیست، میزان نیتروژن و هیدروژن کاتالیست هر سه نمونه نسبت به کاتالیست قبل از آزمایش افزایش یافته است. میزان کربن برای کاتالیست پلی اتیلن سبک و سنگین نسبت به کاتالیست پیش از آزمایش نیز روند افزایشی داشته است، در حالی برای کاتالیست مخلوط روند کاهشی داشته است. این نشان می‌دهد که تغییرهای کاتالیست مخلوط مانند موم تولیدی آن حالت غیر خطی دارد.

#### ترکیب‌های گوناگون در فاز گاز در پیرولیز گرمایی و کاتالیستی

آنالیز فرآورده‌ی گازی تولید شده در پیرولیز گرمایی و کاتالیستی پلی اتیلن با استفاده از کروماتوگرافی گازی انجام شد که نتیجه‌ها در جدول ۵ آورده شده است. نتیجه‌های به دست آمده از آنالیز گاز تولیدی در پیرولیز پلی اتیلن سبک نشان می‌دهد که در صورت استفاده از

جدول ۵ - آنالیز گازهای تولیدی از فرایند پیرولیز پلی اتیلن سبک، سنگین و مخلوط آن‌ها

انواع گازها						خوراک
مونو اکسید کربن	هیدروژن	پروپان	اتان	متان	کربن دی اکسید	
۰/۰۹	۵۷/۷۵	۷/۰۴	۸/۸۹	۰/۱۶	۳/۷۲	پلی اتیلن سبک بدون کاتالیست
۰/۲۰	۱/۴۰	۴۹/۷۴	۰/۰۰	۰/۱۷	۰/۰۰	پلی اتیلن سبک با کاتالیست
۳/۸۰	۰/۲۱	۳/۶۰	۰/۰۰	۰/۰۰	۰/۳۸	پلی اتیلن سنگین بدون کاتالیست
۷/۶۲	۲/۲۴	۱۸/۲۵	۶/۰۵	۰/۲۳	۰/۰۸	پلی اتیلن سنگین با کاتالیست
۰/۰۰	۱/۰۵	۸/۹۲	۲-۰۵	۰/۲۲	۰/۱۹	مخلوط بدون کاتالیست
-	-	-	۳/۳۴	۰/۰۰	۰/۶۸	مخلوط با کاتالیست

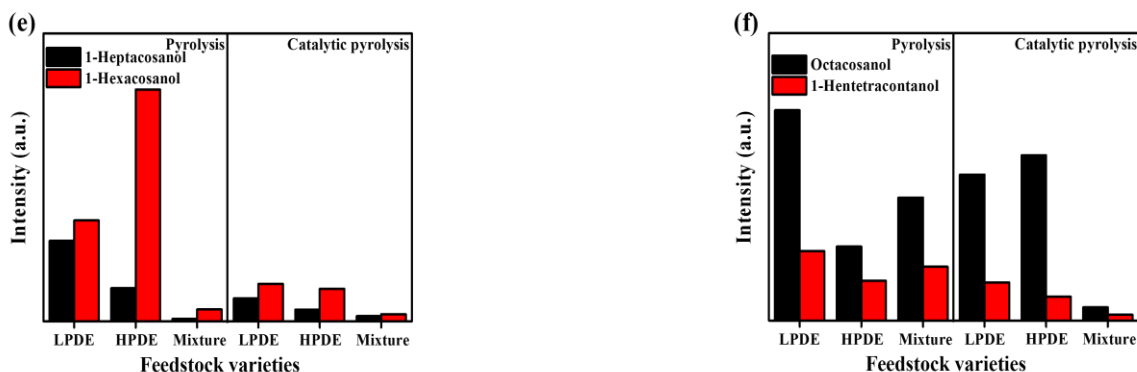


شکل ۲ - شدت ترکیب‌های فاز سبک مایع به دست آمده از فرایند پیرولیز گرمایی و کاتالیستی با آنالیز GC-MS

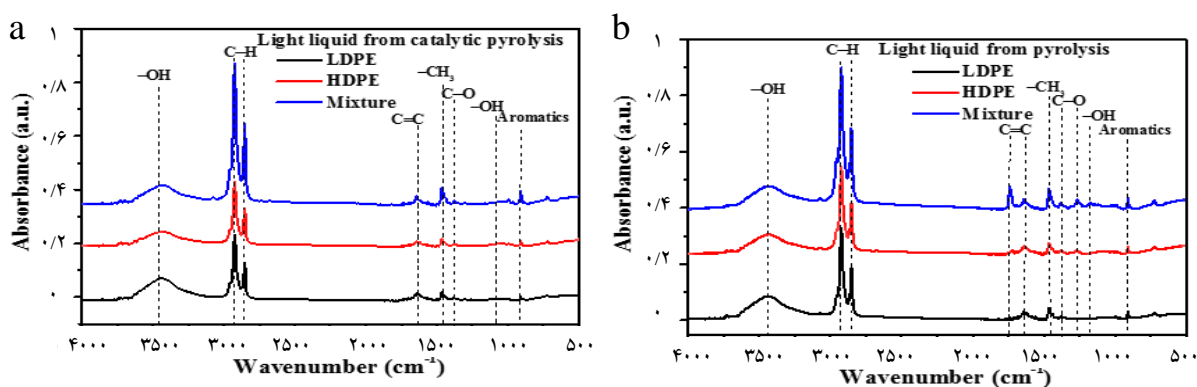
این ترکیب‌ها در پیرولیز کاتالیستی مخلوط برخلاف دو نمونه گفته شده افزایش یافته است که این نشان از وجود برخی واکنش‌های ثانویه میان مولکول‌های پلی اتیلن سبک و سنگین دارد که باعث تغییر غیرخطی نتیجه‌ها می‌شود.

در شکل ۳ با استفاده از آنالیز GC-MS فاز سنگین مایع تولیدی از پیرولیز پلی اتیلن سبک، سنگین و مخلوط آورده شده است که نشان می‌دهد فاز سنگین مایع تولیدی از پیرولیز این سه نمونه شامل ترکیب‌ها آلیفاتیک اکسیژن دار موجود در فاز سنگین مانند هپتاکوسانول، هگزاکوسانول، اکتاکوسانول و هنتتراکوسانول می‌باشد که میزان هیدروکربن هپتاکوسانول در پیرولیز کاتالیستی پلی اتیلن سبک و سنگین روند کاهشی و برای مخلوط پلی اتیلن تغییر

سبک، سنگین و مخلوط عمدتاً شامل ترکیب‌های آروماتیک و آلیفاتیک می‌باشد و در آن ترکیب‌های اکسیژن دار نیز به چشم می‌خورد. آنالیز فاز سبک مایع تولیدی از پیرولیز پلی اتیلن سبک، سنگین و مخلوط نشان می‌دهد که ترکیب‌های آروماتیک مانند تری دکان و ترکیب‌های خطی شامل آلکان‌ها، آلکن‌ها و الکل‌هایی مانند تترا دکان، دودکان، اوکتادکان، هپتادکان هکوسن، نونادکن، ایکوسن، متیل هگزا کوسن، هگزاکوسنل و تتراکونتان در آن‌ها موجود می‌باشد. میزان تمامی این ترکیب‌ها برای پلی اتیلن سبک و سنگین در حضور کاتالیست بیوچار کاهش یافته است زیرا ترکیب‌های موجود ترکیب‌های سنگینی هستند که در حضور کاتالیست شکسته شده و به ترکیب‌های سبک‌تر تبدیل شده‌اند. این در حالی است که مقدار



شکل ۳ - شدت ترکیب‌های سنگین مایع به دست آمده از فرایند پیرولیز گرمایی و کاتالیستی با آنالیز GC-MS



شکل ۴ - طیف FT-IR نمونه‌های فاز سبک مایع تولید شده در پیرولیز گرمایی و کاتالیستی

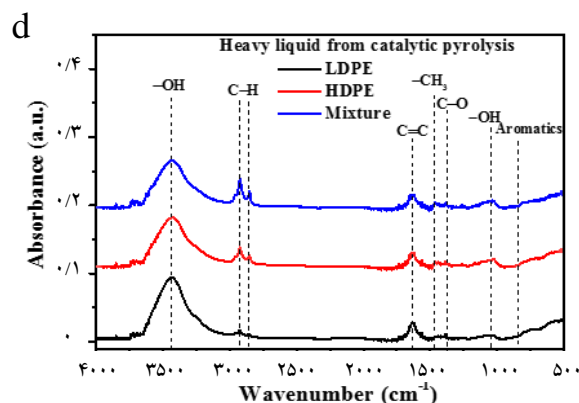
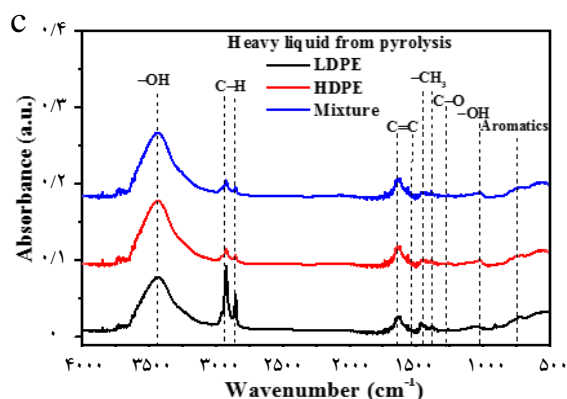
زیادی برای اکسیژن‌زدایی از مایع را دارد که می‌تواند نشان‌دهنده‌ی تمایل این کاتالیست در بهبود ویژگی‌های سوختی مایع باشد. پیک گسترده دیده شده در  $2750-2990\text{ cm}^{-1}$  عمدتاً به گروه عاملی C-H اختصاص دارد [۴۱]. این پیک نشان‌دهنده ترکیب‌های خطی مانند آلکان‌ها می‌باشد که از کراکینگ زنجیره‌های پلی‌اتیلن به دست آمده‌اند. مقایسه‌ی پیک‌های مربوط به گروه عاملی C-H نشان می‌دهد که میزان C-H در فاز سبک مایع به دست آمده از پیرولیز بدون کاتالیست هر سه نمونه زیاد می‌باشد در حالی که میزان آن برای پلی‌اتیلن سبک و سنگین در حضور کاتالیست به دلیل افزایش کراکینگ ترکیب‌های مخلوط برخلاف تصور به دلیل تغییرهای غیر خطی، ترکیب‌های به دست آمده از پیرولیز آن افزایش یافته است. پیک‌های نشان داده شده برای نمونه‌های مایع گوناگون در بازه  $2750-2990\text{ cm}^{-1}$  به تقریب همانند هستند. وجود این پیک‌ها بیش‌تر مربوط به حضور آروماتیک‌ها در مایع است [۴۱]. پیوندهای موجود در  $1525-1545\text{ cm}^{-1}$  مربوط به کشش C=C حلقه‌های آروماتیک است و پیوندهای موجود

محسوسی نداشته است. میزان ترکیب‌های هگزاکوسانول و هنتتراکوسانول نیز در پیرولیز کاتالیستی هر سه نمونه کاهش یافته است. در حالی که میزان اکتاکوسانول برخلاف پلی‌اتیلن سبک و مخلوط برای پلی‌اتیلن سنگین روند افزایشی داشته است که نشان از وجود واکنش‌های متفاوت در صورت اختلاط پلی‌اتیلن سبک و سنگین می‌باشد. در کل مجموع الکل‌ها در حضور کاتالیست بیوپچار کاهش یافته است که این نیز به دلیل تمایل بیوپچار به کراکینگ فرآورده‌های سنگین و همچنین اکسیژن‌زدایی است.

#### طیف FT-IR فرآورده مایع تولید شده

شکل ۴، طیف FT-IR نمونه‌های فاز سبک مایع تولید شده در پیرولیز گرمایی و کاتالیستی را نشان می‌دهد. پیک به دست آمده از گروه عاملی -OH در ناحیه  $3450\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است. این پیک نشان‌دهنده‌ی الکل‌ها می‌باشد. مقایسه پیک‌های مربوط به گروه عاملی -OH نشان می‌دهد که میزان الکل‌ها در داخل مایع به دست آمده از پیرولیز بدون کاتالیست زیاد می‌باشد. یعنی کاتالیست بیوپچار تمایل





شکل ۵ - طیف FT-IR نمونه‌های فاز سنگین مایع تولید شده در پیرولیز گرمایی و کاتالیستی

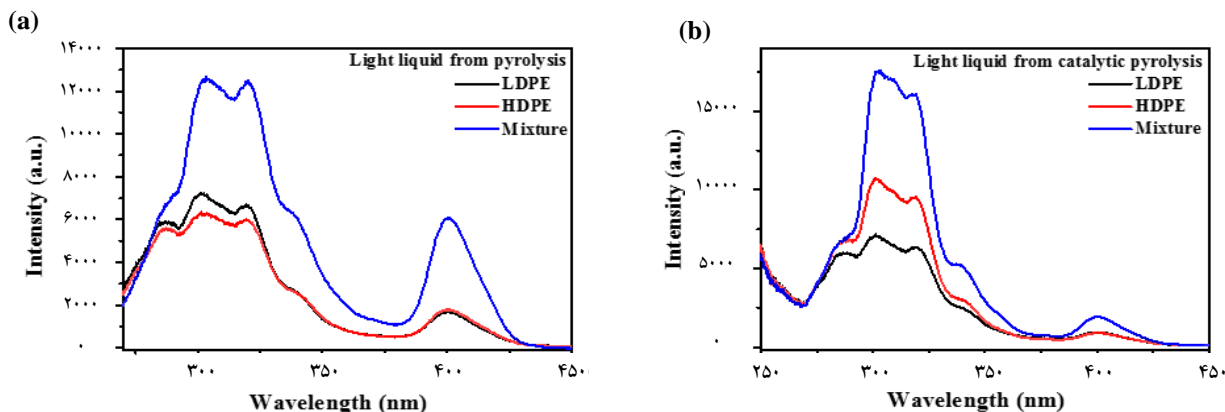
دو نمونه دیگر تغییر محسوسی نداشته است. پیوندهای موجود در  $1700\text{ cm}^{-1}$  و  $1600\text{ cm}^{-1}$  مربوط به کشش  $\text{C}=\text{C}$  حلقه‌های آروماتیک است. برای پیرولیز بدون کاتالیستی شدت آن بیش‌تر است که نشان‌دهنده آروماتیک‌های سبک و همچنین گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار زیاد است. پیوندهای موجود در  $1245\text{ cm}^{-1}$  مربوط به کشش  $\text{C}=\text{O}$  گروه کربونیل است [۴۱]. پیک‌های موجود در بازه  $1300\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$ ، همانند فاز سبک پیوندهای متیل و متیلن آلیفاتیک یا آروماتیک را نشان می‌دهد [۴۱]، که برای همه نمونه‌های فاز سنگین مایع شدت همانندی را ارایه داده است. پیوند گسترده در بازه  $1050\text{ cm}^{-1}$  شاید مربوط به گروه عاملی هیدورکسیل فنولی باشد [۴۱]، که باز شدت آن‌ها در پیرولیز بدون کاتالیستی زیاد است که تأییدکننده تمایل کاتالیست بیوجار بر تبدیل آروماتیک بر ترکیب‌های خطی با اکسیژن کم‌تر می‌باشد. پیک بازه  $750\text{ cm}^{-1}$  نیز به آروماتیک‌ها اختصاص دارد [۴۱].

#### آنالیز مایع تولیدی با استفاده از اسپکتروسکوپی فلورسانس پرتو فرابنفش

شکل ۶، طیف اسپکترومتری فلورسانس پرتو فرابنفش فاز سبک مایع تولید شده از پیرولیز گرمایی و کاتالیستی را نشان می‌دهد. این شکل نشان می‌دهد که ترکیب‌های آروماتیک موجود در فاز سبک مایع هر سه نمونه از پنج گروه شامل گروه‌های دارای طول موج  $270\text{--}300$ ،  $320\text{--}340$ ،  $340\text{--}350$ ، و  $380\text{--}420\text{ nm}$  تشکیل شده است. گروه‌های با طول موج  $270\text{--}350\text{ nm}$  آروماتیک‌های کوچک (با تعداد حلقه‌های زیر ۱۰) و گروه‌های با طول موج  $380\text{--}420\text{ nm}$  آروماتیک‌های خیلی بزرگ با بیش‌تر از ۱۰ حلقه می‌باشد [۴۱]. در حالت بدون کاتالیست، آروماتیک‌های سبک و سنگین فاز سبک مایع به دست آمده از پیرولیز مخلوط

در بازه  $1300\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$  کشش  $\text{C}=\text{O}$  گروه کربونیل است [۴۲]. برای پیرولیز بدون کاتالیستی شدت آن بیش‌تر است که نشان‌دهنده آروماتیک‌های سبک و همچنین گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار زیاد است. این با نتیجه‌های GC-MS در تعامل است. پیک‌های موجود در بازه  $1450\text{ cm}^{-1}$ ، پیوندهای متیل و متیلن آلیفاتیک یا آروماتیک را نشان می‌دهد [۴۱]، که برای همه نمونه‌های فاز سبک مایع شدت همانند را ارایه داده است. پیوند گسترده در بازه  $1250\text{ cm}^{-1}$  شاید مربوط به گروه عاملی هیدورکسیل فنولی باشد [۴۱]، که باز شدت آن‌ها در پیرولیز بدون کاتالیستی زیاد است که تأییدکننده تمایل کاتالیست بیوجار بر تبدیل آروماتیک بر ترکیب‌های خطی با اکسیژن کم‌تر می‌باشد. پیک بازه  $900\text{ cm}^{-1}$  نیز به آروماتیک‌ها اختصاص دارد [۴۱]. با مقایسه طیف FT-IR دو فاز سبک می‌توان نتیجه گرفت که پیوندهای همانندی در اندازه‌های بزرگ دارند که در شدت‌ها متفاوتند.

شکل ۵ طیف FT-IR، نمونه‌های فاز سنگین تولید شده در پیرولیز گرمایی و کاتالیستی را نشان می‌دهد. بر خلاف فاز سبک، پیک گسترده دیده شده در فاز سنگین هر سه نمونه در  $3350\text{ cm}^{-1}$  عمدتاً به گروه عاملی  $\text{OH}$  اختصاص دارد [۴۱]. مقایسه‌ی پیک‌های مربوط به گروه عاملی  $\text{OH}$  نشان می‌دهد که میزان الکل‌ها در داخل فاز سنگین مایع به دست آمده از پیرولیز بدون کاتالیست زیاد می‌باشد. یعنی کاتالیست بیوجار تمایل زیادی برای اکسیژن‌زدایی از مایع را دارد که می‌تواند نشان‌دهنده تمایل این کاتالیست در بهبود ویژگی‌های سوختی مایع باشد. پیک به دست آمده از گروه عاملی  $\text{C-H}$  در ناحیه بین  $2750\text{--}2990\text{ cm}^{-1}$  ظاهر می‌شود که میزان آن برای پلی‌اتیلن سنگین در مقایسه با حالت بدون کاتالیست تغییر زیادی داشته است. در حالی که این میزان برای



شکل ۶ - آنالیز فاز سبک مایع تولیدی با استفاده از اسپکتروسکوپی فلورسانس پرتو فرابنفش

در حالت بدون کاتالیست میزان ترکیب‌های آروماتیک سبک تولید شده در فاز سنگین به ترتیب پلی‌اتیلن سبک < پلی‌اتیلن سنگین > مخلوط است. درحالی که میزان ترکیب‌های آروماتیک سنگین پلی‌اتیلن سبک و سنگین با هم برابر بوده و بیش‌تر از مخلوط پلی‌اتیلن می‌باشد. در حالت با کاتالیست نیز میزان ترکیبات آروماتیک سبک تولید شده در فاز سنگین به این ترتیب می‌باشد که پلی‌اتیلن سنگین < مخلوط پلی‌اتیلن > پلی‌اتیلن سبک. درحالی که ترکیب‌های آروماتیک سنگین هر سه نمونه به‌تقریب یکسان است. به‌طور کلی میزان ترکیب‌های آروماتیک سنگین مخلوط پلی‌اتیلن و پلی‌اتیلن سنگین کاهش و میزان ترکیب‌های آروماتیک سبک نسبت به حالت بدون کاتالیست افزایش چشمگیری داشته است که نشان از افزایش کراکینگ و تبدیل ترکیب‌های سنگین به سبک را دارد (شکل ۷).

#### آنالیز موم (وکس)

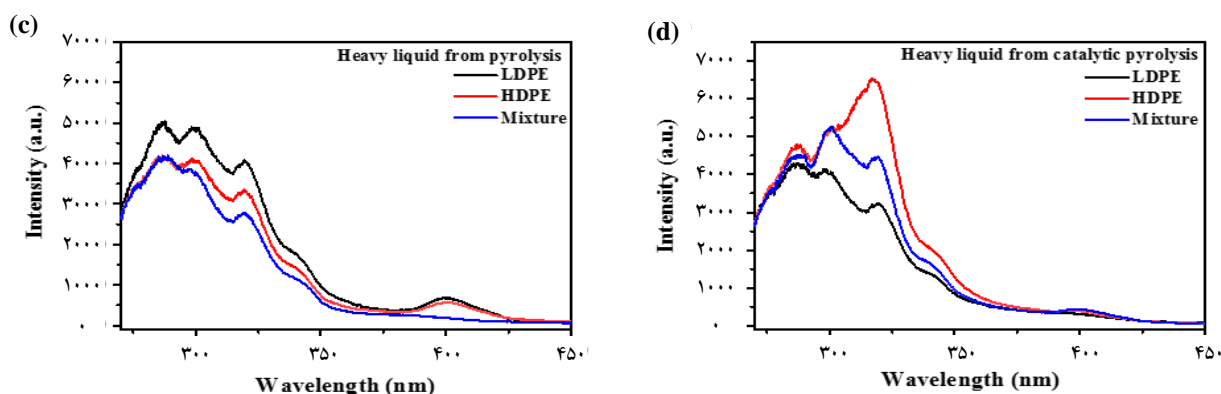
با توجه به نتیجه‌های به‌دست آمده کاتالیست بیوجار تأثیر زیادی بر میزان فراورده موم تولیدی داشت (جدول ۱).

#### طیف FT-IR نمونه های موم تولید شده

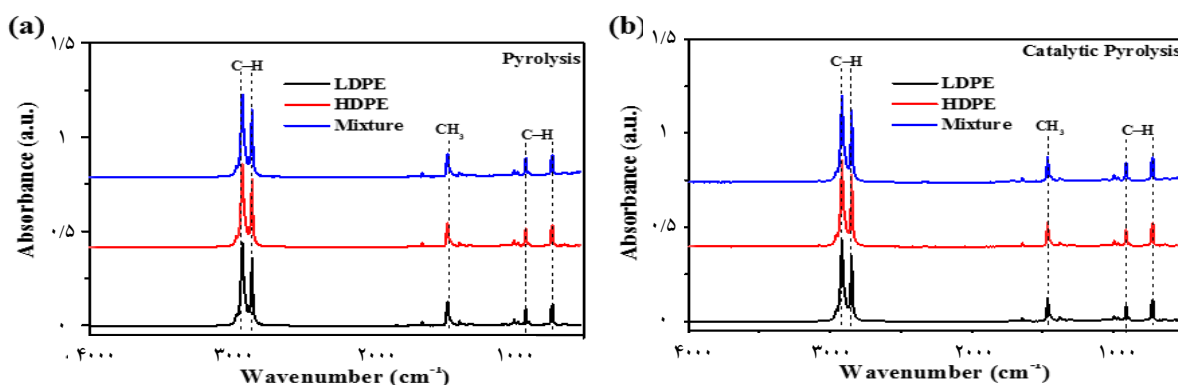
شکل ۸ طیف FT-IR نمونه‌های موم تولید شده در پیرولیز گرمایی و کاتالیستی را نشان می‌دهد. پیک گسترده دیده شده در ناحیه  $2875-2938\text{cm}^{-1}$  عمدتاً به گروه عاملی C-H اختصاص دارد [۴۱]. این پیک نشان‌دهنده ترکیب‌های خطی مانند آلکان‌ها می‌باشد که از کراکینگ زنجیره‌های پلی‌اتیلن به دست آمده‌اند. مقایسه پیک‌های مربوط به گروه عاملی C-H نشان می‌دهد که میزان C-H در موم تولیدی به دست آمده از پیرولیز بدون کاتالیست و با کاتالیست هر سه نمونه یکسان می‌باشد. پیک‌های نشان داده شده در ناحیه  $1490\text{cm}^{-1}$

پلی‌اتیلن بسیار بیش‌تر از پلی‌اتیلن سبک و سنگین است که این نشان‌دهنده تغییرهای غیر خطی در فراورده مایع تولیدی از مخلوط پلی‌اتیلن سبک و سنگین نسبت به دو حالت پیش است. در حالت بدون استفاده از کاتالیست پس از مخلوط پلی‌اتیلن، آروماتیک‌های سبک پلی‌اتیلن سبک بیش‌تر از پلی‌اتیلن سنگین می‌باشد درحالی که آروماتیک‌های سنگین هر دو نمونه تقریباً یکسان است. در حالت با کاتالیست نیز به ترتیب آروماتیک‌های سبک مخلوط پلی‌اتیلن و پلی‌اتیلن سنگین بیش‌تر از پلی‌اتیلن سبک می‌باشد که این باز هم نشان از غیر خطی بودن مایع مخلوط پلی‌اتیلن دارد. همچنین میزان آروماتیک‌های سنگین مخلوط بیش‌تر از پلی‌اتیلن سبک و سنگین است درحالی که این میزان به‌تقریب برای پلی‌اتیلن سبک و سنگین یکسان است. مقایسه دو نمودار نشان می‌دهد که آروماتیک‌های سبک مخلوط پلی‌اتیلن و پلی‌اتیلن سنگین در حالت با کاتالیست افزایش یافته درحالی که میزان این آروماتیک‌ها برای پلی‌اتیلن سبک تغییر محسوسی نکرده است. در حالت با کاتالیست میزان آروماتیک‌های سنگین مخلوط پلی‌اتیلن کاهش زیادی داشته درحالی که میزان آروماتیک‌های سنگین پلی‌اتیلن سبک و سنگین تغییر محسوسی نداشته است. به‌طور کلی کاتالیست بیوجار باعث شکست آروماتیک‌های سنگین و تبدیل آن‌ها به آروماتیک‌های سبک شده است. در واقع میزان آروماتیک‌های سنگین هر سه نمونه به ویژه مخلوط پلی‌اتیلن و پلی‌اتیلن سنگین نسبت به حالت بدون کاتالیست به مقدار بسیار زیادی کاهش یافته و به میزان آروماتیک‌های سبک افزوده شده است. که این نشان از افزایش کراکینگ این ترکیب‌ها در حضور کاتالیست بیوجار را دارد.

در فاز سنگین مایع تولیدی، مانند حالت پیش پنج پیک وجود دارد که بازه‌های طول موج‌ها با حالت پیش به تقریب یکسان است.



شکل ۷ - آنالیز فاز سنگین مایع تولیدی با استفاده از اسپکتروسکوپی فلورسانس پرتو فرابنفش



شکل ۸ - طیف FT-IR نمونه‌های موم تولید شده در پیرولیز گرمایی و کاتالیستی

این ترکیب برای پلی اتیلن سنگین و مخلوط افزایش یافته است. با توجه به این مطالب می‌توان نتیجه گرفت که کاتالیست بیوچار تمایل برای شکست ترکیب‌های سنگین پلی اتیلن را بیش‌تر کرده است. درحالی که در حالت بدون کاتالیست میزان ترکیب  $C_{46}H_{94}$  در موم هر سه نمونه به تقریب یکسان است [۴۳].

### آنالیز کاتالیست

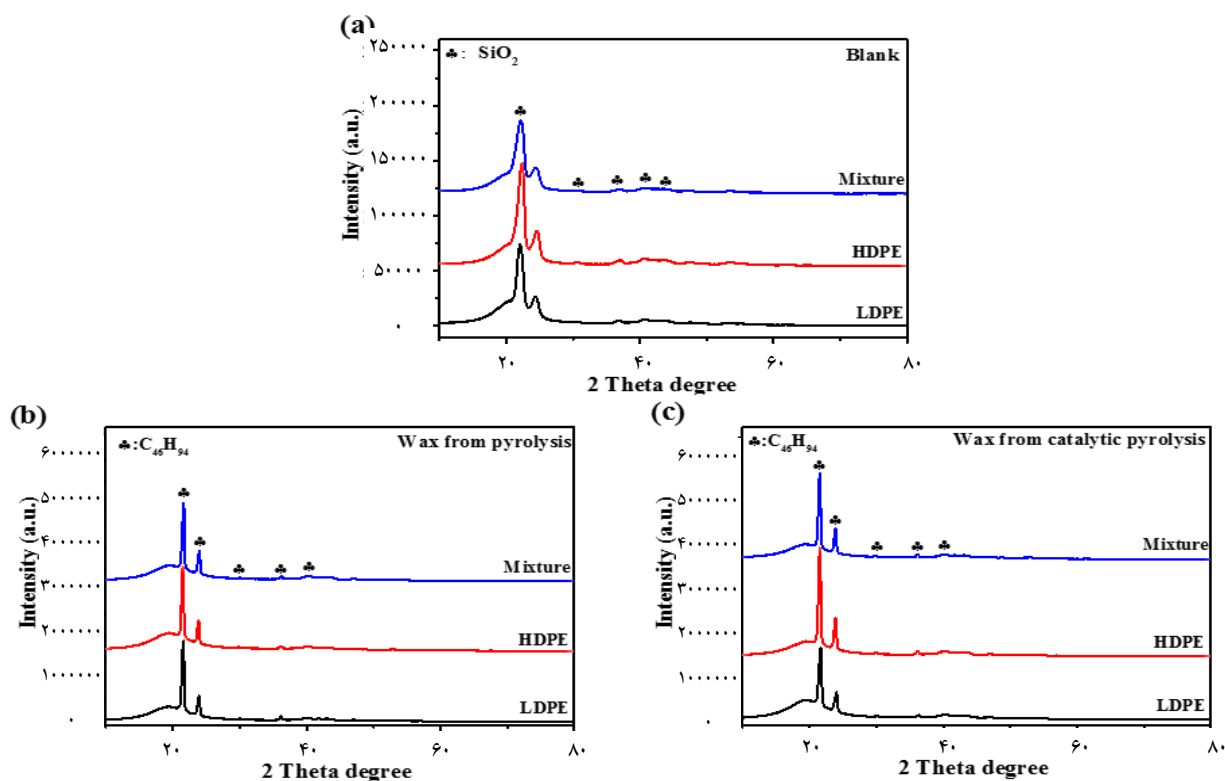
#### آنالیز XRD کاتالیست

آنالیز XRD کاتالیست در شکل ۱۰-ا نشان داده شده است. پیک در بازه ۱۰ تا ۳۰ ساختار منظم آروماتیک‌ها را نشان می‌دهد که میزان آن برای کاتالیست پلی اتیلن سبک و سنگین نسبت به کاتالیست خالص افزایش یافته است در حالی که برای مخلوط پلی اتیلن تغییر محسوسی نداشته است. پیک‌های دیگر نشان‌دهنده ترکیب‌های  $CaCO_3$ ،  $KCl$  و  $SiCl_4$  است که در ساختار بیوچار موجود می‌باشند. مقایسه این پیک‌ها نشان می‌دهد که پلی اتیلن سبک تأثیر محسوسی بر روی این پیک‌ها ندارد که می‌تواند نشان از مقدار اندک کک

مربوط به گروه  $CH_3$  می‌باشد که پیوندهای متیل را نشان می‌دهد. پیک‌های موجود در بازه  $500-835 cm^{-1}$  نشان‌دهنده آلکان‌های سبک‌تر است [۴۱]. در نظر گرفتن کلیه پیک‌ها و شدت آن‌ها می‌توان نتیجه‌گیری کرد که از لحاظ شدت و توزیع گروه‌های عاملی، موم‌های تولیدی از هر سه نمونه در هر دو حالت با هم‌دیگر به تقریب یکسان هستند.

#### آنالیز XRD پلی اتیلن و نمونه‌های موم تولید شده

شکل ۹ نشان‌دهنده آنالیز XRD برای پلی اتیلن و موم به دست آمده از فرایند پیرولیز گرمایی و کاتالیستی پلی اتیلن می‌باشد. مقایسه آنالیز XRD پلی اتیلن و موم تولیدی نشان می‌دهد که میزان  $C_{46}H_{94}$  بعد از انجام پیرولیز افزایش یافته است که نشان از شکست مولکولی ساختار پلی اتیلن دارد. (پیک در بازه ۲۰ تا ۲۵ درجه به ترکیب آلکان  $(C_{46}H_{94})$  اشاره دارد که نشان‌دهنده ترکیب عمده موم است). در حالت بدون کاتالیست تمام موم‌های تولیدی از نظر شدت این ترکیب یکسان هستند. درحالی که در حالت با کاتالیست میزان



شکل ۹ - آنالیز XRD پلی اتیلن و نمونه‌های موم تولید شده

مخلوط پلی اتیلن، پلی اتیلن سنگین و پلی اتیلن سبک است. پیک موجود در  $1450\text{ cm}^{-1}$ ، پیوندهای متیل را نشان می‌دهد [۴۱]، که شدت آن برای کاتالیست بعد از فرایند پیرولیز کمتر شده است. گروه متیل می‌تواند بیش‌تر ناشی از آلکان‌ها و آلکن‌های شاخه‌دار باشد. پیک دیده شده در  $1150\text{ cm}^{-1}$  شاید مربوط به گروه عاملی هیدروکسیل فنولی است که باز برای کاتالیست دو نمونه پلی اتیلن سبک و سنگین پس از استفاده در فرایند پیرولیز شدت بیش‌تری دارد در صورتی که برای کاتالیست مخلوط مثل حالت قبل از استفاده است [۴۱]. پیک موجود در  $810\text{ cm}^{-1}$  نیز به آروماتیک‌ها اختصاص دارد که شدت به‌تقریب یکسانی بعد و قبل از پیرولیز برای نمونه کاتالیست‌ها دیده می‌شود [۴۱].

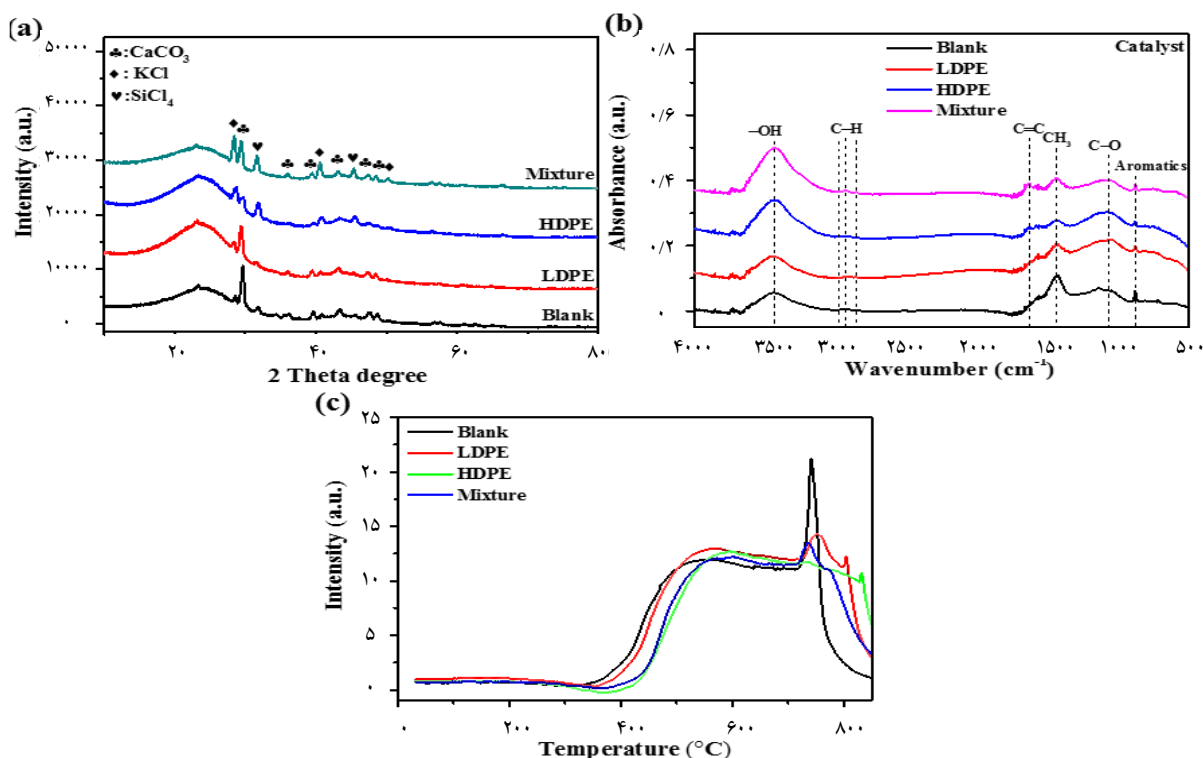
#### آنالیز TPO کاتالیست

آنالیز TPO در شکل c- ۱۰ نشان می‌دهد که اکسایش کاتالیست پیش از استفاده و کاتالیست استفاده شده پلی اتیلن سبک در فرایند پیرولیز زودتر از بقیه نمونه‌ها و از  $300^\circ\text{C}$  شروع شده است در حالی که اکسایش کاتالیست استفاده شده پلی اتیلن سنگین و مخلوط در پیرولیز از دمای  $400^\circ\text{C}$  آغاز شده است. این اختلاف نشان‌دهنده

تشکیل شده بر روی کاتالیست فرایند پیرولیز پلی اتیلن سبک باشد. در صورتی که این پیک‌ها برای پلی اتیلن سنگین و مخلوط متفاوت است به طوری که در کاتالیست پلی اتیلن سنگین مقدار  $\text{CaCO}_2$  و  $\text{KCl}$  کاهش یافته بود در حالی که در مورد کاتالیست مخلوط ترکیب‌های یادشده همچنین  $\text{SiCl}_4$  افزایش یافته است که نشان از تغییرهای غیرخطی ترکیب‌های موجود در سطح کاتالیست پس از پیرولیز مخلوط در مقایسه با پلی اتیلن سبک و سنگین است [۴۱].

#### آنالیز FT-IR کاتالیست

شکل ۱۰-b، طیف FT-IR نمونه‌های کاتالیست پیش از استفاده از فرایند پیرولیز و پس از استفاده در فرایند پیرولیز را نشان می‌دهد. طیف دو نمونه کاتالیست مورد استفاده ویژگی‌های همانندی را نشان می‌دهند، ولی تفاوت شدت در مشخصه‌های باندهای گوناگون، نشان از متفاوت بودن تعداد گروه‌های عامل شیمیایی را دارد. پیک گسترده دیده شده در  $3450\text{ cm}^{-1}$  به‌طور عمده به کشش  $\text{OH}$ - اختصاص دارد که این گروه عاملی مختص الکل‌هاست [۴۱]. شدت این پیک در کاتالیست پیش از استفاده در فرایند کم‌تر است، در حالی که میزان آن بعد از استفاده در فرایند به ترتیب بیش‌ترین برای



شکل ۱۰ - (a) آنالیز XRD، (b) آنالیز FTIR، (c) آنالیز TPO

این است که ترکیب‌های ناپایداری به صورت کک بر روی کاتالیست استفاده شده نشسته است. که این ترکیب‌ها برای پلی اتیلن سبک، سبک‌تر می‌باشد. پیک به دست آمده در بازه‌ی  $710^{\circ}\text{C}$  تا  $750^{\circ}\text{C}$  نشان از شکست مولکولی کاتالیست قبل از استفاده در فرایند پیرولیز می‌باشد که با افزایش دما به طور کامل تجزیه می‌شود، یعنی در دمای بالاتر از  $750^{\circ}\text{C}$  کاتالیست پیش از استفاده به طور کامل تجزیه می‌شود، در حالی که پیک به دست آمده برای کاتالیست بعد از فرایند پیرولیز نشان از وجود لایه‌ای تجزیه ناپذیر در بازه‌ی  $710^{\circ}\text{C}$  تا  $750^{\circ}\text{C}$  می‌باشد که حاصل کک تشکیل شده از رادیکال‌های ناشی از شکست مولکولی گرمایی می‌باشد که مقدار آن برای پلی اتیلن سنگین بیش‌تر است [۴۲].

۱۴/۵ درصد وزنی بود که نشان از وجود کک بر روی کاتالیست استفاده شده است. با مقایسه نمودارهای TG در می‌یابیم که شروع کاهش وزن برای کاتالیست خالص از دمای  $300^{\circ}\text{C}$ ، برای کاتالیست پلی اتیلن سبک و سنگین به دلیل نشستن لایه‌های سنگین روی کاتالیست به ترتیب از  $400^{\circ}\text{C}$  و  $500^{\circ}\text{C}$  آغاز شد، در حالی که کاهش وزن کاتالیست مخلوط از ابتدا آغاز شد که نشان از تغییر غیرخطی آن نسبت به دو نمونه دیگر می‌باشد. عمده گازهای تولیدی در آنالیز TG،  $\text{CO}$  و  $\text{CO}_2$  می‌باشد.  $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2$  می‌تواند از فرایند حذف کربوکسیل به دست آید که شدت آن برای کاتالیست پیش از استفاده بیش‌تر است.  $\text{CO}$  از فرایند حذف گروه‌های عاملی کربونیل به دست می‌آید که در کاتالیست مخلوط مقدار آن زیاد است.  $\text{H}_2$  تولیدی از کاتالیست مخلوط بیش‌تر از بقیه نمونه‌ها بود که نشان از کراکینگ بیش‌تر ترکیب‌ها دارد.

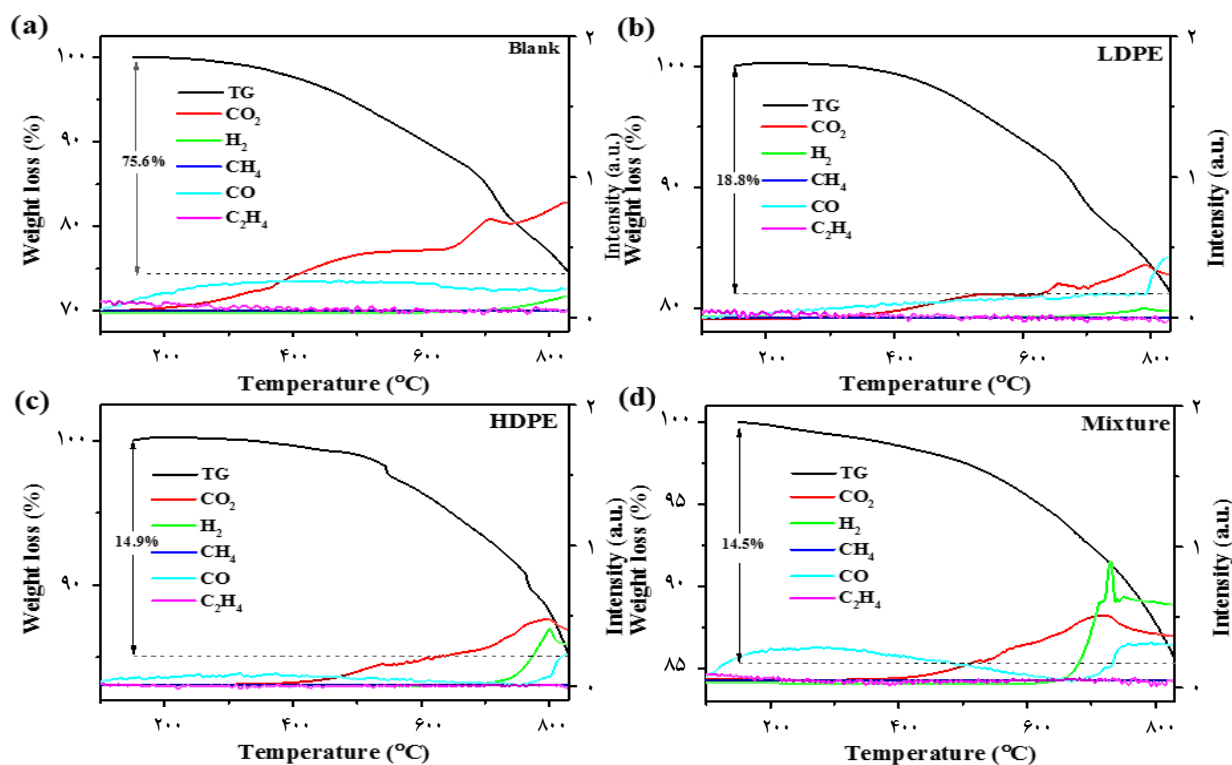
### نتیجه‌گیری

تأثیر کاتالیست بیوچار بر روی فرایند پیرولیز پلی اتیلن سبک، سنگین و مخلوط آن در یک راکتور نیمه پیوسته با  $30$  گرم از نمونه در دمای  $500$  درجه سلسیوس در فشار جو انجام شد. طبق نتیجه‌های

در شکل ۱۱، آنالیز TG کاتالیست پیش از استفاده و کاتالیست استفاده شده آورده شده است که نشان می‌دهد بعد از افزایش دما تا  $800^{\circ}\text{C}$  کاهش وزن کاتالیست پیش از استفاده  $24/6$  درصد وزنی بود در حالی که کاهش وزن کاتالیست پلی اتیلن سبک  $18/8$  درصد وزنی و کاتالیست‌های پلی اتیلن سنگین و مخلوط هر کدام  $14/9$  و

### آنالیز TG کاتالیست

علمی - پژوهشی



شکل ۱۱ - آنالیز TG کاتالیست

گازهای کربن دی اکسید و کربن مونوکسید نیز در هر سه نمونه نشان از وجود برخی مواد افزودنی اکسیژن دار در ترکیب مواد اولیه می باشد. در حالت کلی نتیجه‌ها نشان می‌دهد که کاتالیست بیوپچار باعث تولید بیش‌تر هیدروکربن‌های سبک شده است. آنالیز فراورده مایع نشان داد که کاتالیست بیوپچار تمایل به کاهش ترکیب‌ها مانند الکل‌ها را دارد که نشان‌دهنده تمایل آن بر اکسیژن زدایی است. همچنین بیوپچار باعث شکست مولکول‌های آروماتیک بزرگ‌تر به کوچک‌تر شد. کاتالیست بیوپچار باعث شکست بیش‌تر زنجیره پلی‌اتیلن شده و مقدار  $C_{46}H_{94}$  بیش‌تری در موم تولید شده مشاهده شد. آنالیز کاتالیست نشان از وجود لایه‌ای کک بر روی کاتالیست بود که بیش‌تر دارای ترکیب‌های آروماتیک و اکسیژن‌دار بود.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۶/۳۱؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۱۰/۲۳

به‌دست آمده کاتالیست بیوپچار، میزان گاز و موم تولیدی برای پلی‌اتیلن سنگین و مخلوط را افزایش داده و میزان گاز و موم تولیدی پلی‌اتیلن سبک را افزایش داده است که نشان‌دهنده افزایش کراکینگ ترکیب‌های سنگین است. میزان مایع تولیدی در حضور کاتالیست بیوپچار برای هر سه نمونه افزایش یافت که نشان‌دهنده شکست بیش‌تر ترکیب‌های سنگین و تبدیل آن به ترکیب‌های سبک است. نتیجه‌های به دست آمده از آنالیز فراورده‌های گازی نشان داد که حضور کاتالیست بیوپچار تأثیر چشمگیری بر میزان اتان و پروپان داشت به طوری که میزان پروپان برای هر سه نمونه را افزایش داد که این نشان‌دهنده افزایش کراکینگ و تبدیل مولکول‌های سنگین به پروپان است. میزان اتان برای پلی‌اتیلن سبک کاهش و برای پلی‌اتیلن سنگین افزایش یافت که نشان از شکست بیش‌تر مولکول‌های سنگین پلی‌اتیلن و واکنش مولکول‌ها با همدیگر و با اتان به فراورده‌های دیگری مانند پروپان است. حضور

## مراجع

- [1] McKay G., Dioxin Characterisation, Formation and Minimisation During Municipal Solid Waste (MSW) Incineration. *Chemical Engineering Journal*, **86(3)**: 343-68 (2002).

- [2] Li Q., Meng A., Jia J., Zhang Y., [Investigation of Heavy Metal Partitioning Influenced by Flue Gas Moisture and Chlorine Content During Waste Incineration](#), *Journal of Environmental Sciences*, **22(5)**: 760-8. (2010).
- [3] Ahmad I., Khan M.I., Ishaq M., Khan H., Gul K., Ahmad W., [Catalytic Efficiency of Some Novel Nanostructured Heterogeneous Solid Catalysts in Pyrolysis of HDPE](#), *Polymer Degradation and Stability*, **98(12)**: 2512-9 (2013).
- [4] Zhou H., Meng A., Long Y., Li Q., Zhang Y., [An Overview of Characteristics of Municipal Solid Waste Fuel in China: Physical, Chemical Composition and Heating Value](#), *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **36**: 107-122 (2014).
- [5] He M., Mourant D., Gunawan R., Lievens C., Wang X.S., Ling K., Bartle J., Li C.Z., [Yield and Properties of Bio-Oil from the Pyrolysis of Mallee Leaves in a Fluidised-Bed Reactor](#), *Fuel*, **102**: 506-513 (2012).
- [6] Drożdżek M., Zawadzki J., Zielenkiewicz T., Kłosińska T., Gawron J., Gołofit T., Borysiak S., [The Influence of Method of Cellulose Isolation from Wood on the Degree and Index of Crystallinity](#), *Wood Research*, **60(2)**: 255-262 (2015).
- [7] Wang L., Dibdiakova J., [Characterization of Ashes from Different Wood Parts of Norway Spruce Tree](#), *Chemical Engineering Transactions*, **37**: 37-42 (2014).
- [8] Serafimova E., Mladenov M., Mihailova I., Pelovski Y., [Study on the Characteristics of Waste Wood Ash](#), *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, **46(1)**: 31-34 (2011).
- [9] Gholizadeh M., Gunawan R., Hu X., Kadarwati S., Westerhof R., Chaitwat W., Hasan M.M., Li C.Z., [Importance of Hydrogen and Bio-Oil Inlet Temperature during the Hydrotreatment of Bio-Oil](#), *Fuel Processing Technology*, **150**: 132-140 (2016).
- [10] Gholizadeh M., Gunawan R., Hu X., Hasan M.M., Kersten S., Westerhof R., Chaitwat W., Li C.Z., [Different Reaction Behaviours of the Light and Heavy Components of Bio-Oil During the Hydrotreatment in a Continuous Pack-Bed Reactor](#), *Fuel Processing Technology*, **146**: 76-84 (2016).
- [11] Gholizadeh M., Gunawan R., Hu X., de Miguel Mercader F., Westerhof R., Chaitwat W., Hasan M.M., Mourant D., Li C.Z., [Effects of Temperature on the Hydrotreatment Behaviour of Pyrolysis Bio-Oil and Coke Formation in a Continuous Hydrotreatment Reactor](#), *Fuel Processing Technology*, **148**: 175-183 (2016).
- [12] Tessini C., Romero R., Escobar M., Gordon A., Flores M., [Development of an Analytical Method for the Main Organic Compounds Derived from Thermochemical Conversion of Biomass](#), *Journal of the Chilean Chemical Society*, **61(1)**: 2837-42 (2016).
- [13] Choi Y.S., Johnston P.A., Brown R.C., Shanks B.H., Lee K.H., [Detailed Characterization of Red Oak-Derived Pyrolysis Oil: Integrated Use of GC, HPLC, IC, GPC and Karl-Fischer](#), *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **110**: 147-154 (2014).
- [14] Mullen C.A., Boateng A.A., [Chemical Composition of Bio-Oils Produced by Fast Pyrolysis of Two Energy Crops](#), *Energy & Fuels*, **22(3)**: 2104-9 (2008).

- [15] Shirvani S., Ghashghaee M., Kegnæs 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).
- [۱۶] شیروانی س.، قشقائی م.، قمبریان م.، پیرولیز دو مرحله‌ای نفت کوره پالایشگاهی به اولفین‌ها و سوخت، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، **۳۸(۴)**: ۲۴۳ تا ۲۵۲ (۱۳۹۸).
- [17] Ghashghaee M., Shirvani S., Kegnæs 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).
- [18] Ghashghaee M., Shirvani S., Ghambarian M., Kegnæs S., [Synergistic Coconversion of Refinery Fuel Oil and Methanol over H-ZSM-5 Catalyst for Enhanced Production of Light Olefins](#), *Energy Fuels*, **33(6)**: 5761–5765 (2019).
- [19] 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).
- [20] 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).
- [21] 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).
- [22] 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).
- [23] Wang Y., Li X., Mourant D., Gunawan R., Zhang S., Li C.Z., [Formation of Aromatic Structures during the Pyrolysis of Bio-Oil](#), *Energy & Fuels*, **26(1)**: 241-7 (2011).
- [24] Garcia-Perez M., Wang X.S., Shen J., Rhodes M.J., Tian F., Lee W.J., Wu H., Li C.Z., [Fast Pyrolysis of Oil Mallee Woody Biomass: Effect of Temperature on the Yield and Quality of Pyrolysis Products](#), *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **47(6)**: 1846-54 (2008).
- [25] Garcia-Perez M., Chala A., Pakdel H., Kretschmer D., Roy C., [Characterization of Bio-Oils in Chemical Families](#), *Biomass and Bioenergy*, **31(4)**: 222-242 (2007).
- [26] Garcia-Perez M., Wang S., Shen J., Rhodes M., Lee W.J., Li C.Z., [Effects of Temperature on the Formation of Lignin-Derived Oligomers During the Fast Pyrolysis of Mallee Woody Biomass](#), *Energy & Fuels*, **22(3)**: 2022-2032 (2008).
- [27] Prabir B., ["Biomass Gasification and Pyrolysis"](#), Elsevier, The Boulevard, Langford Lane, Kidlington, Oxford, OX5 1GB, UK. (2010).
- [28] Alcock C.B., [“Thermochemical Processes”](#), First Edition, University of Norte Dame, Indiana, USA (2000).



- [29] Gašparovič L., Koreňová Z., Jelemenský L., [Kinetic Study of Wood Chips Decomposition by TGA](#), *Chemical Papers*, **64(2)**: 174-81 (2010).
- [30] 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).
- [31] 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).
- [32] Mohan D., Pittman Jr C.U., Steele P.H., [Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-Oil: A Critical Review](#), *Energy & Fuels*, **20(3)**: 848-889 (2006).
- [33] Onay O., Kockar O.M., [Slow, Fast and Flash Pyrolysis of Rapeseed](#), *Renewable Energy*, **28(15)**: 2417-2433 (2003).
- [34] Al Arni S., [Comparison of Slow and Fast Pyrolysis for Converting Biomass into Fuel](#), *Renewable Energy*, **124**: 197-201 (2018).
- [35] Pattiya A., [“Fast Pyrolysis, InDirect Thermochemical Liquefaction for Energy Applications”](#), Woodhead Publishing, **1**: 3-28 (2018).
- [36] Data Excerpted from Bridgwater. Compiled from Data in Demirbas (2001).
- [37] Brown R.C., Wang K., [“Fast Pyrolysis of Biomass: Advances in Science and Technology”](#), Royal Society of Chemistry, (2017).
- [38] 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).
- [39] 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).
- [40] Staurt B., [“Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications”](#), John Wiley and Sons Inc, West Sussex, England (2004).
- [41] Iglesias M.J., Jimenez A., Laggoun-Défarge F., Suarez-Ruiz I., [FTIR Study of Pure Vitraains and Associated Coals](#), *Energy & Fuels*, **9(3)**: 458-66 (1995).
- [42] Krull E.S., Baldock J., Skjemstad J.O., Smernik R.S., [“Characteristic of Biochar: Organo-Chemical Properties, Biochar for Environment Science and Technology”](#), Earthsan Publication Ltd, **4**: 53-66 (2009).