

مجموعه مقالات ششمین کنفرانس انرژی و محیط زیست

دوم دی ۱۳۹۵، تهران، مرکز همایش‌های صدا و سیما

۰۹۱۹۷۵۵۶۴۲۴ - (۰۲۱) ۸۸۶۷۱۶۷۶

مجریان: انجمن علمی مهندسی حرارتی و برودتی ایران

و هم اندیشان انرژی کیمیا

www.Energyconf.ir



بررسی بازیافت ضایعات پلاستیکی توسط فرآیند شکست کاتالیستی

عارف شاهی مقنی*، بهروز روزبهانی، امین احمدپور

گروه مهندسی شیمی، دانشکده نفت آبادان، دانشگاه صنعت نفت، آبادان، ایران

* aref.che.eng@gmail.com

چکیده

شکست کاتالیستی بعنوان بهترین جایگزین برای بازیافت ضایعات پلاستیکی محسوب می‌شود. بر همین اساس تبدیل مخلوط پلیمرها (پلی اتیلن سبک و سنگین، پلی پروپیلن، پلی استایرن، پلی اتیلن تری فتالات و پلی وینیل کلراید) در حضور کاتالیست AIT₁₀₀ و تبدیل به محصولات هیدروکربوری سبک مورد بررسی قرار گرفت. در این کار مخلوط پلاستیک‌ها براساس ترکیب درصد سازمان بازیافت به منظور نزدیک بودن به واقعیت استفاده شده است. هم چنین برای تبدیل مخلوط پلیمرها به محصولات سبک از یک راکتور نیمه پیوسته در فشار اتمسفر بهره گرفتیم. در نهایت شرایط بهینه برای میزان بازده محصولات مایع در ۳۰ درصد وزنی کاتالیست به پلیمر در فشار اتمسفر گزارش میشود.

واژگان کلیدی: شکست کاتالیستی، مخلوط پلیمرها، محصولات سبک، کاتالیست

۱- مقدمه

و پلی پروپیلن با نسبت های مختلف تحت شرایط غیر ایزوترم پرداخت و در نهایت به بررسی تغییرات شدت تبدیل پلیمر به علت واکنش های رادیکال های مخلوط پلیمرها درون راکتور و توزیع هیدروکربن های تولیدی در مخلوط های مختلفی از پلیمرها پرداخت [8].

در این مقاله به بررسی اثر کاتالیست AIT100 در تولید محصولات کراکینگ کاتالیستی مخلوط پلی اتیلن (پلی اتیلن سنگین و سبک)، پلی پروپیلن، پلی استایرن، پلی وینیل کلراید و پلی اتیلن ترفتالات پرداخته میشود.

۲- روش تحقیق و آزمایش

تجزیه کاتالیستی و همدمای برای مخلوط پلیمرها (پلی اتیلن، پلی پروپیلن، پلی استایرن، پلی اتیلن ترفتالات و پلی وینیل کلراید) که در پتروشیمی مارون، بندر امام در ماهشهر و پتروشیمی تندگویان در آبادان تولید می شوند توسط کاتالیست AIT100 ثبت شده در مرکز تحقیقات دانشکده نفت آبادان انجام می گیرد که خواص این کاتالیست جدید و ترکیب درصد مخلوط مواد پلیمری برگرفته از سازمان بازیافت به ترتیب در جدول ۱ و ۲ ارائه شده است.

جدول (۱): مشخصات فیزیکی کاتالیست AIT100

ترکیب درصد وزنی مخلوط مواد پلیمری برگرفته از سازمان بازیافت به شرح زیر است:

Property	Unit	Typical	Min.	Max.
Al ₂ O ₃	Wt%	۴۳/۵	۳۸/۵	۴۸/۲
Cd	Wt%	۰/۰۰۱	-	-
Total SA	M ² /gr	۴۰	۳۸	۴۲
Attrition Index	Wt%	۱/۵	-	۵/۳
ABD	Gr/MI	۰/۴	۰/۳۸	۰/۴۲

پلی اتیلن سنگین=۴۰٪ پلی استایرن=۱۰٪

پلی اتیلن سبک=۳۰٪ پلی وینیل کلراید=۳٪

پلی پروپیلن=۱۵٪ پلی اتیلن ترفتالات=۲٪

آزمایش شکست کاتالیستی در یک راکتور نیمه پیوسته (حجم لیتر) در یک دمای ثابت تحت فشار اتمسفریک خنثی انجام می شود. شرایط آزمایشگاهی به قرار زیر است:

پلاستیک ها نقش بسیار مهمی در پیشرفت های اخیر تکنولوژی داشته اند. استفاده از پلاستیک ها به علت کاربرد وسیعشان اجتناب ناپذیر بوده و عدم استفاده از آنها به نوعی غیرممکن میباشد [1]. افزایش استفاده از آنها در سالهای اخیر موجب شده است تا تولید ضایعات آنها افزایش یافته و به عنوان یکی از معضلات جهت مدیریت آنها مطرح میشود. افزایش استفاده از انواع پلاستیک ها موجب شده است که دور ریز این مواد در محیط زیست نیز بیشتر شود که به عنوان یک معضل زیست محیطی شناخته میشود. برای برطرف ساختن این معضلات روش بازیابی شیمیایی به عنوان یکی از موثرترین روشها پیشنهاد شده است. چراکه در این روش علاوه بر جمع آوری و بازیابی این ضایعات و رفع معضلات زیست محیطی، موادی پر ارزش نظیر بنزین و گازوئیل تولید میشود [2]. اما در روشهای شیمیایی تبدیل پلاستیک ها، روش کراکینگ کاتالیستی به عنوان روش بهینه و موثر جهت تسهیل در شرایط فرایندی و هم چنین تولید محصولات مورد نظر توصیه شده است [1-7].

فرایند کراکینگ حرارتی پلیمرها در دمای بالا ۵۰۰ تا ۹۰۰ درجه سانتی گراد انجام می شود. بسیاری از محققین فرایند کراکینگ حرارتی پلیمرها را مورد بررسی قرار داده اند [2]. اما استفاده از کاتالیست مناسب در این فرایند موجب می شود تا دمای واکنش به حدود ۴۱۰ تا ۴۵۰ درجه سانتی گراد کاهش یافته و همچنین محصولات در هیدروکربوری مورد نظر تولید شود. برخی محققین برای بررسی عملکرد کاتالیست های مختلف بر فرایند تبدیل پلیمرها تحقیقاتی را انجام داده اند. کاتالیست هایی همچون H-ZSM5، Silica/alumina، FCC، CRT و HUSY از جمله کاتالیست های مورد بررسی در این فرایند میباشند [2,4-6]. Kee کراکینگ حرارتی پلیمرهای پلی اتیلن و پلی پروپیلن و Kato اثر دو کاتالیست بر کراکینگ این دو پلیمر را بررسی کرده اند [6-7]. در این مطالعه کاتالیست SA-1 موجب تولید ۸۶٫۶ درصد مایع هیدروکربوری در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد شد. Lopez به بررسی اثر کاتالیست Red Mud و ZSM-5 در کراکینگ کاتالیستی مخلوط پلی اتیلن، پلی پروپیلن، پلی استایرن، پلی اتیلن ترفتالات و پلی وینیل کلراید پرداخت که ماکزیمم تولید مایع را در دمای ۴۲۵ درجه سانتی گراد و در حضور کاتالیست ZSM-5 در حدود ۶۱٫۲ درصد و در حضور کاتالیست Red Mud در حدود ۸۶٫۶ درصد مایعات هیدروکربوری در دمای ۴۴۰ درجه سانتی گراد گزارش کرد [4].

در بررسی صورت گرفته میزان ماکزیمم گاز تولیدی در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد و با استفاده از کاتالیست ZSM-5 در حدود ۴۱٫۳ درصد گزارش شده است.

Ghoshal نیز به بررسی فرایند کراکینگ حرارتی مخلوط پلی اتیلن

مجموعه مقالات ششمین کنفرانس انرژی و محیط زیست

دوم دی ۱۳۹۵، تهران، مرکز همایش‌های صدا و سیما

۰۹۱۹۷۵۵۶۴۲۴ - (۰۲۱) ۸۸۶۷۱۶۷۶

مجریان: انجمن علمی مهندسی حرارتی و برودتی ایران

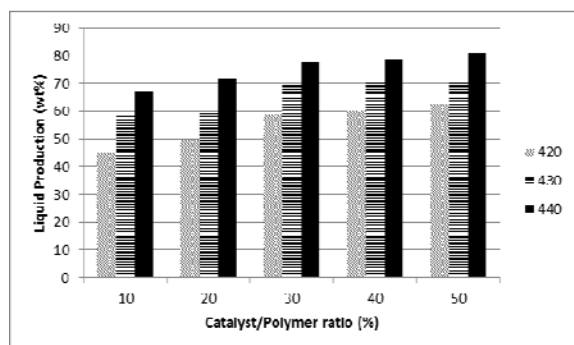
و هم اندیشان انرژی کیمیا

www.Energyconf.ir



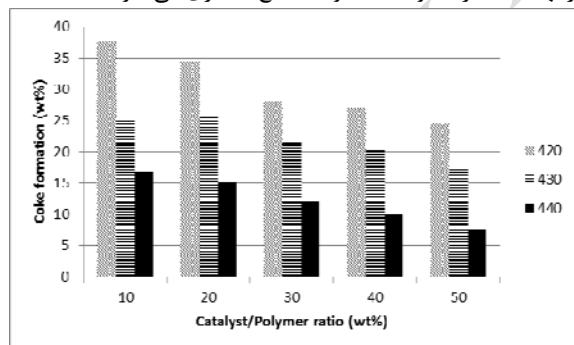
صورت گرفته در گزارش تحقیقات قبلی، تولید محصولات مایع بیشتر به علت تولید محصولات در محدوده کربنی بنزین و گازوئیل و همچنین تولید کمتر کک مطلوب می‌باشد.

همانگونه که در شکل ۲ نشان داده شده است، میزان تولید مایع با افزایش میزان کاتالیست مصرفی در حال افزایش است. همچنین با توجه به نمودار شکل ۲ میتوان ارزیابی کرد که افزایش دما در شرایط فرایندی با میزان درصد کاتالیست موجب افزایش تولید مایعات هیدروکربوری از واکنش کراکینگ کاتالیستی مخلوط پلیمری می‌شود.



شکل (۲): اثر افزایش کاتالیست بر میزان محصول مایع تولیدی

با افزایش نسبت کاتالیست به پلیمر، سطح تماس این دو در راکتور افزایش یافته و در نتیجه زنجیر پلیمری راحتتر شکسته شده که در نهایت منجر به تولید محصولات مایع بیشتری می‌شود.



شکل (۳): اثر افزایش کاتالیست بر میزان کک تولیدی

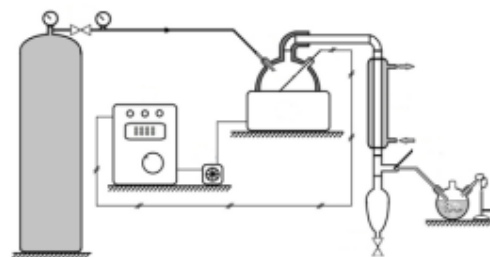
همانگونه که در شکل ۳ نمایان است میزان تولید مایع و کک در واکنش با یکدیگر نسبت معکوس دارند چراکه با افزایش میزان تولید مایع، مواد اولیه پلیمری درون راکتور کاهش یافته در نتیجه تولید محصولات دیگر نیز کاهش می‌یابد.

در این آزمایش ابتدا راکتور موردنظر وزن شده و با ۱۰۰ گرم مخلوط پلیمری با نسبت داده شده در پاراگراف قبل طبق شکل ۱ بر روی یک هیتر ژاکتی قرار گرفت. یک جریان نیتروژن $25 \text{ cm}^3/\text{min}$ در ابتدای کار به مدت ۵ دقیقه برای خارج کردن هوا به منظور جلوگیری از احتراق استفاده شد سپس هیتر را به گونه ای تنظیم می‌کنیم که دمای راکتور با سرعت $20^\circ \text{ C}/\text{min}$ افزایش پیدا کند و در هنگامیکه به دمای موردنظر رسیدیم با استفاده از یک دیمر (تنظیم کننده دما) دمای واکنش را ثابت نگه می‌داریم پس از گذشت زمان برای میعان سازی بخارات حاصل از واکنش از یک کندانسور که بوسیله آب 9° C خنک میشد عبور کرده و در نهایت مایعات بدست آمده بوسیله یک ترازوی دیجیتال به عنوان یک تابعی از زمان اندازه گرفته می‌شود.

دمای راکتور در آزمایش‌های جداگانه در سه دمای ۴۲۰، ۴۳۰ و ۴۴۰ درجه سانتی گراد ثابت شده و محصولات واکنش مورد بررسی قرار می‌گیرند.

پس از رسیدن دمای راکتور به دمای واکنش، محصولات تولید شده از راکتور خارج و در کندانسور خنک شده و ترکیبات $\text{C}_1\text{-C}_4$ به صورت گاز از سیستم خارج و ترکیبات C_4 به بعد به صورت مایع در دکانتور جمع‌آوری می‌شوند.

در این مطالعه به بررسی میزان مایعات هیدروکربوری تولیدی و همچنین تولید کک طی این واکنش و در حضور ۱۰ تا ۵۰ درصد کاتالیست پرداخته می‌شود و اثر کاتالیست در تولید آن‌ها ارزیابی می‌شود.



شکل (۱): شماتیک دستگاه مورد استفاده برای واکنش

۳- اثر کاتالیست بر میزان تولید محصولات

همانگونه که در قسمت قبل بیان شد، محصولات این واکنش در ۳ فاز گاز، مایع و جامد تولید می‌شوند که با توجه به آنالیزهای

استفاده از کاتالیست AIT100 و در شرایط فرایندی نسبت ۱۰ تا ۵۰ درصد کاتالیست به پلیمر و در سه دمای ۴۲۰، ۴۳۰ و ۴۴۰ درجه سانتی گراد بررسی و میزان تولید محصولات هیدروکربوری مایع و کک تولیدی و اثر کاتالیست بر آنها مورد ارزیابی قرار گرفت، همانگونه که در مبحث قبل اشاره شد، کاتالیست AIT100 اثر بسیاری در تولید محصولات حاصل از کراکینگ کاتالیستی مخلوط پلیمری پلی اتیلن، پلی پروپیلن، پلی استایرن، پلی وینیل کلراید و پلی اتیلن ترفتالات داشته و با افزایش میزان کاتالیست، میزان تولید مایعات هیدروکربوری افزایش یافته و هم چنین میزان تولید کک در سیستم کاهش می یابد که از پارامترهای مهم فرایند می باشد. هم چنین دمای واکنش به عنوان پارامتری مهم و تاثیرگذار در سیستم بوده و با افزایش دمای واکنش میزان تولید مایعات هیدروکربوری افزایش می یابد. با توجه به آزمایشهای صورت گرفته آنالیز مواد هیدروکربوری تولیدی نیز می تواند در آینده مورد بررسی قرار گیرد.

افزایش تماس بین کاتالیست و پلیمر سبب می شود تا با ایجاد سطوح فعال بیشتر در واکنش، واکنش کراکینگ پلیمر براحتی صورت گرفته و نیز محصول بیشتری تولید نماید. حضور هرچه بیشتر سطوح فعال به شرایط فرایندی و نیز تولید محصولات بیشتر، کمک می کند.

در نهایت با مشاهده شکل ۲، با توجه به هزینه های بالای تولید کاتالیست و با توجه به میزان تولید محصولات مایع در نسبت کاتالیست بالاتر از ۳۰ درصد، قابل مشاهده است که افزایش قابل توجهی از تولید محصولات، با افزایش میزان کاتالیست از ۳۰ درصد به ۴۰ و ۵۰ درصد مشاهده نمی شود. در نتیجه، میزان نسبت کاتالیست به پلیمر مورد نیاز برای تولید بهینه مایعات هیدروکربوری ۳۰ درصد می باشد.

۴- نتیجه گیری

در این مقاله کراکینگ کاتالیستی مخلوط پلیمری پلی اتیلن، پلی پروپیلن، پلی استایرن، پلی وینیل کلراید و پلی اتیلن ترفتالات با

A.C. K. Chowlu, P. K. Reddy, A. K. Ghoshal, [8]
 "Pyrolytic decomposition and model-free kinetics analysis of mixture of polypropylene (PP) and low-density polyethylene (LDPE)", *Thermochimica Acta* (485) 20-25, 2009.

۵- مراجع

- [۱] J. Shah, M. R. Jan, F. Mabood, F. Jabeen, "Catalytic pyrolysis of LDPE leads to valuable resource recovery and reduction of waste problems", *Energy Conversion and Management* (51) 2791-2801, 2010.
- [۲] R. Jan, J. Shah, H. Gulab, "Catalytic degradation of waste high-density polyethylene into fuel products using BaCO₃ as a catalyst", *Fuel processing Technology* (91) 1428-1437, 2010.
- [۳] H. T. Kim, S. Cheon Oh, "Kinetics of thermal degradation of waste polypropylene and high density polyethylene", *Industrial and Engineering Chemistry* 11 (5) 648-656, 2005.
- [4] N. Miskolczi, L. Bartha, G. Y. Deak, B. Jover, D. Kalló, "Kinetic model of the chemical recycling of waste polyethylene into fuels", *Process Safety and Environment Protection* 82 (B3) 223-229, 2004.
- [5] A. Marcilla, J. C. Gari A-Quesada, S. Sa'Nchez, R. Ruiz, "Study of the catalytic behaviour of polyethylene-polypropylene mixtures", *J. Analytical and Applied Pyrolysis* (74) 387-392, 2005.
- [6] A. Lopez, I. De Marco, B. M. Caballero, M. F. Laresgoiti, A. Adeadas, A. Aranzabal, "Catalytic pyrolysis of plastic wastes with two different types of catalysts: ZSM-5 zeolite and Red Mud", *Applied Catalysis B: Environmental* (104) 211-219, 2011.
- [7] G. Luo, T. Suto, S. Yasu, K. Kato, "Catalytic degradation of high density polyethylene and polypropylene into liquid fuel in a powder-particle fluidized bed", *Polymer Degradation and Stability* (70) 97-102, 2000.