

تجزیه کاتالیستی مخلوط ضایعات پلیمری به محصولات میان تقطیری

عارف شاهی مقنی^۱، بهروز روزبهانی^{۲*}، محمدرضا شیشه ساز^۳، شاهرخ حامدیفرد^۴

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشکده نفت آبادان، دانشگاه صنعت نفت، آبادان، ایران

۲. دکتری مهندسی شیمی، دانشکده نفت آبادان، دانشگاه صنعت نفت، آبادان، ایران

۳. دکتری مهندسی شیمی، دانشکده نفت اهواز، دانشگاه صنعت نفت، اهواز، ایران

۴. کارشناسی ارشد مهندسی پلیمر، پالایشگاه نفت آبادان، آبادان، ایران

دریافت: ۹۳/۳/۲۷ پذیرش: ۹۳/۱۱/۱۳

چکیده

شکست کاتالیستی به عنوان بهترین جایگزین برای بازیافت ضایعات پلاستیکی محسوب می شود. بر همین اساس تبدیل مخلوط پلیمرها (پلی اتیلن سبک و سنگین، پلی پروپیلن، پلی استایرن، پلی اتیلن ترفتالات و پلی وینیل کلراید) در حضور کاتالیست AIT ۱۰۰ و تبدیل به محصولات هیدروکربوری سبک مورد بررسی قرار گرفت. در این کار مخلوط پلاستیک ها بر اساس 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 گرفته شده است. در این تحقیق بیش از ۹۵ درصد وزنی مواد ما به محصولات سبک تبدیل شدند که شامل ۱۲ درصد گاز (C₁-C₄) و ۸۳ درصد مایع (C₅-C₁₁₊) و کم تر از ۵ درصد باقیمانده می باشد. هم چنین شرایط بهینه برای این میزان بازده در دمای ۴۴۰ درجه سانتی گراد و ۱۰ درصد وزنی کاتالیست در فشار اتمسفر گزارش می شود.

کلمات کلیدی: کراکینگ کاتالیستی، مخلوط پلیمرها، محصولات سبک، کاتالیست، دما.

مقدمه

رشد سریع تولید و مصرف پلاستیک ها موجب شده تا دفع ضایعات آن ها به یک چالش مهم برای جوامع تبدیل شده باشد. پلاستیک ها بیش از ۱۲ درصد ضایعات جامد شهری را تشکیل می دهند. این در حالی است که در سال ۱۹۶۰ میلادی تنها یک درصد از این ضایعات را شامل می شدند. در سال ۲۰۱۴ میلادی ۴۱ میلیون تن ضایعات پلاستیکی تولید شد که ۱۶/۴ درصد از ضایعات جامد شهری را تشکیل می دهد [۱]. از طرفی روش های بازیابی مجدد، سوزاندن و بازیابی شیمیایی برای استفاده و دفن این ضایعات می تواند مورد استفاده قرار گیرد. از بین روش های مختلف بازیابی پلاستیک ها، تجزیه و تبدیل به سوخت های مایع و

*roozbehani@put.ac.ir

گازی و مواد شیمیایی پرارزش یک روش مفید برای این پلیمرها و مصرف بهینه آنها می باشد [۲،۳]. پیرولیز و تبدیل کاتالیستی از جمله روش‌های شیمیایی بازبایی پلیمرها می‌باشند که از مزایای آنها می‌توان به تبدیل تمام مخلوط‌های بدون جداسازی و تصفیه و همچنین جلوگیری از آلودگی‌های زیست محیطی از جمله آلودگی هوا و آلودگی خاک ناشی از سوزاندن و دفن ضایعات پلاستیکی [۴،۵] اشاره کرد. تجزیه کاتالیستی مزایای زیادی نسبت به تجزیه گرمایی دارد که از جمله آنها می‌توان به دمای پایین واکنش برای رسیدن به محصول یکسان و همچنین تولید محصولات سبک‌تر و همچنین تولید محصولات با کیفیت موردنظر با انتخاب کاتالیست مناسب اشاره کرد [۲]. کاتالیست‌های مورد استفاده اساساً بر مبنای پایه‌ی زئولیت و آلومینا-سیلیکا می‌باشند که مطالعات گسترده‌ای روی انواع کاتالیست‌ها و خواص آنها انجام شده است که می‌توان به کاتالیست‌هایی مانند: ZSM-5 HY, HNZ, SA, MCM-41 و سایر کاتالیست‌ها اشاره کرد که جنبه نوآوری این کاتالیست (AIT-100) میزان تولید کک و گاز کم‌تر در مقایسه با سایر کاتالیست‌هاست.

بررسی آزمایشگاهی سینتیک واکنش تجزیه کاتالیستی پلیمرها توسط برخی محققین صورت گرفته است [۶]. در بررسی‌های انجام گرفته درجه واکنش یک گزارش شده است. همچنین ثابت سرعت واکنش، انرژی اکتیواسیون و ثابت آرنیوس نیز محاسبه شده است [۷]. عمده پلاستیک‌های مصرفی در جهان عبارتند از: پلی اتیلن سبک و سنگین، پلی پروپیلن، پلی استایرن، پلی وینیل کلراید و پلی اتیلن تری‌فتالات می‌باشند که سهم پلی اتیلن و پلی پروپیلن از همه بیشتر است. براساس آمار منتشر شده در سال ۲۰۱۴ توسط برخی کشورهای صنعتی از جمله آمریکا و ژاپن، میزان تولید و مصرف مخلوط پلیمرها به صورت میانگین به ترتیب ۷۴۶۸۱ و ۳۲۵۴۸ میلیون پوند می‌باشد [۸،۹].

مواد و روش‌ها

۱. مواد

تجزیه کاتالیستی و هم‌دما برای مخلوط پلیمرها (پلی اتیلن، پلی پروپیلن، پلی استایرن، پلی اتیلن تری‌فتالات و پلی وینیل کلراید) که در پتروشیمی مارون، بندر امام در ماهشهر و پتروشیمی تندگوین در آبادان تولید می‌شوند توسط کاتالیست AIT ۱۰۰ ثبت شده در مرکز تحقیقات دانشکده نفت آبادان انجام می‌گیرد 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. کاتالیست به کار گرفته شده کاتالیستی اسیدی بر پایه‌ی زئولیت می‌باشد؛ این نوع کاتالیست مدل اصلاح شده‌ی کاتالیست‌های پایه زئولیتی است که اکتیویته و سلکتیویته‌ی آن با توجه به ساختار ترکیبات تشکیل دهنده‌ی کاتالیست نسبت به سایر موارد مشابه به مراتب بیش‌تر بوده و با توجه به تحقیقات صورت گرفته روی این کاتالیست، برای واکنش تجزیه کاتالیستی بستر ثابت برای ترکیبات سنگین هیدروکربوری و پلیمری عملکرد خوبی را از خود نشان داده است. در این مقاله بیش‌تر سعی شده است اثر دما روی واکنش تجزیه کاتالیستی بررسی شود و پارامترهای سینتیکی مرتبط با واکنش محاسبه گردد.

جدول ۱. مشخصات فیزیکی کاتالیست AIT₁₀₀

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 ¹	Gr/MI	۰/۴	۰/۳۸	۰/۴۲

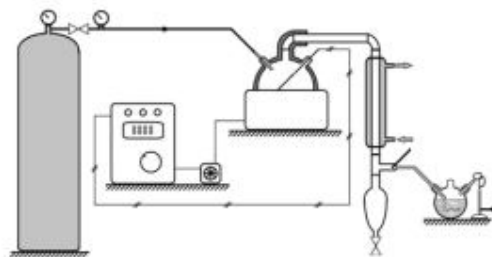
جدول ۲. ترکیب درصد مخلوط مواد پلیمری

پلی اتیلن ترفتالات	پلی وینیل کلراید	پلی استایرن	پلی پروپیلن	پلی اتیلن سبک	پلی اتیلن سنگین	پلیمرها
۲	۳	۱۰	۱۵	۳۰	۴۰	درصد وزنی

۲. مراحل انجام آزمایش

آزمایش کراکینگ کاتالیستی در یک راکتور نیمه پیوسته (حجم ۱ لیتر) در یک دمای ثابت تحت فشار اتمسفریک خنثی انجام می شود. شرایط آزمایشگاهی به قرار زیر است:

در این آزمایش ابتدا راکتور مورد نظر وزن شده و با ۱۰۰ گرم مخلوط پلیمری با نسبت داده شده در جدول ۲ طبق شکل ۱ روی یک هیتر ژاکتی قرار گرفت. جریان نیتروژن 25cm³/min در ابتدای کار به مدت ۵ دقیقه برای خارج کردن هوا به منظور جلوگیری از احتراق استفاده شد. سپس هیتر به گونه ای تنظیم شد که دمای راکتور با سرعت 20°C/min افزایش پیدا کند و در هنگامی که به دمای مورد نظر رسید، با استفاده از یک دیمر (تنظیم کننده دما) دمای واکنش ثابت نگه داشته می شود. پس از گذشت زمان برای میعان سازی بخارات حاصل از واکنش از یک کندانسور که بوسیله آب 9°C خنک می شد عبور کرده و در نهایت مایعات به دست آمده به وسیله یک ترازوی دیجیتال به عنوان تابعی از زمان اندازه گرفته می شود.


شکل ۱. شماتیک دستگاه مورد استفاده برای واکنش

¹Apparent Bulk Density

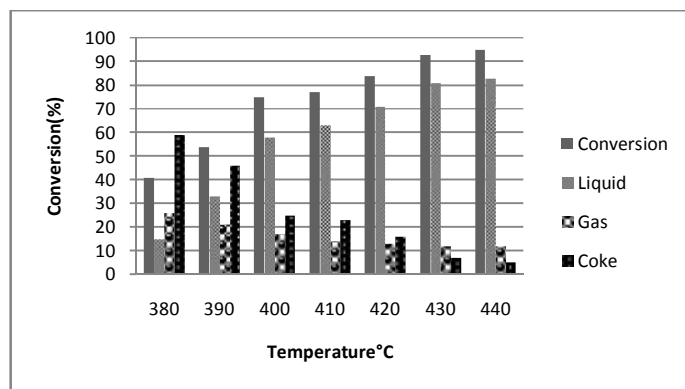
نتایج و بحث

پارامترهای مختلفی مانند دما و مقدار کاتالیست برای رسیدن به حداکثر تبدیل به محصولات میانی مدنظر هستند که ما پارامتر دما را در نسبت بهینه کاتالیست که از قبل به دست آمده بود مورد بررسی قرار دادیم که در ادامه به بحث و ارائه نتایج خواهیم پرداخت.

واکنش تجزیه حرارتی و کاتالیستی پلیمرها عموماً از طریق شکل گیری مکانیزم زنجیره های رادیکالی در دماهای بالا اتفاق می افتد [۱۰].

در این تحقیق از کاتالیست AIT ۱۰۰ ساخته شده در مرکز تحقیقات آبادان برای کراکینگ کاتالیستی مخلوط پلیمرها استفاده شده است. کاتالیست شرایط واکنش و هم چنین کیفیت محصولات را تحت تاثیر قرار می دهد. با استفاده از کاتالیست دمای واکنش کاهش و محصولات C₆-C₁₀ افزایش می یابد. این نتیجه مبین اهمیت تبدیل کاتالیستی چه از لحاظ شرایط عملیاتی و چه از لحاظ کیفیت محصولات در مقایسه با کراکینگ حرارتی می باشد [۲].

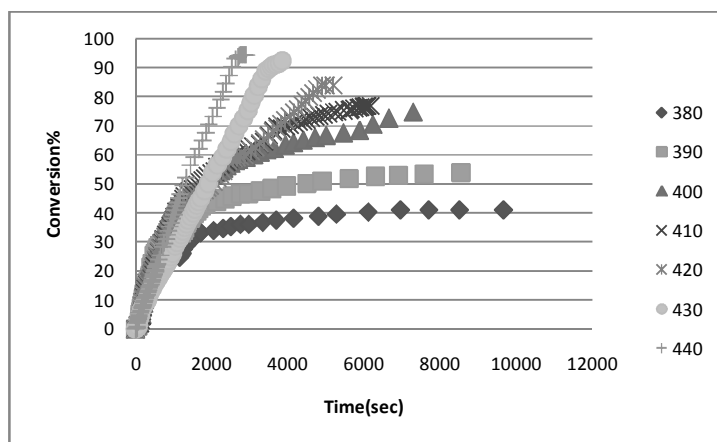
محققان بسیاری در زمینه تجزیه پلیمرها در شرایط مختلف واکنش مانند فشار، دما، نسبت جرمی کاتالیست به پلیمر، نوع کاتالیست و زمان واکنش و بررسی این تغییرات روی بازدهی محصول کار کرده اند [۱۱-۱۳]. جنبه ی نوآوری این کار استفاده از کاتالیست جدید (AIT ۱۰۰) بود. تخریب کاتالیستی برای ۱۰۰ گرم مخلوط پلیمر مطابق ترکیب درصد گفته شده و ۱۰ گرم کاتالیست در دماهای مختلف بود که در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲. اثر دما روی تجزیه کاتالیستی مخلوط پلیمرها

با توجه به شکل ۲ می توان نتیجه گرفت که با افزایش دما درصد تبدیل پلیمرها افزایش پیدا می کند و همچنین از طرف دیگر کک تولید شده نیز با افزایش دما کاهش می یابد. همان طور که از شکل مشخص است با افزایش دما از ۳۸۰ تا ۴۴۰ درجه سانتی گراد میزان تبدیل از ۴۱ به حدود ۹۵٪ افزایش یافت که حداکثر میزان تبدیل را در دمای ۴۴۰ درجه سانتی گراد شاهد بودیم.

شکل ۳ میزان تبدیل مواد پلیمری برحسب زمان طی شده از واکنش را در دمای مورد نظر نشان می دهد.



شکل ۳. میزان تبدیل بر حسب زمان

با توجه به شکل ۳ مشاهده می‌کنیم که افزایش دما منجر به افزایش بیش‌تر تبدیل می‌شود که همزمان با افزایش دما علاوه بر افزایش محصول، زمان واکنش کاهش می‌یابد که خود زمان نیز به عنوان یکی از پارامترهای مهم عملیاتی در تبدیل کاتالیستی محسوب می‌شود؛ همچنین با توجه به شکل در می‌یابیم در دمای زیر ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد باز هم از تولید کک کاسته نمی‌شود؛ با این حال زمانی که دما به ۴۱۰ درجه سانتی‌گراد و بالاتر می‌رسد زمان انجام واکنش بسیار سریع‌تر است؛ در نهایت حداکثر تبدیل در زمان ۲۹۰۰ ثانیه و در دمای ۴۴۰ درجه سانتی‌گراد به میزان ۹۵ درصد می‌رسد. میزان سرعت تبدیل مواد اولیه به محصولات را می‌توان بر اساس رابطه سرعت دیفرانسیلی بیان کرد. در این رابطه فرض شده است که ماده اولیه A به B تبدیل شده باشد که در این حالت درجه واکنش و ثابت سرعت آن مجهول باشد [۱۴].

بر اساس رابطه سرعت برای واکنش‌های n ام [۱۴]:

$$r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^n \quad (1)$$

در صورتی که از معادله (۱) لگاریتم گرفته شود به معادله خطی (۲) زیر خواهیم رسید:

$$\ln\left(-\frac{dC_A}{dt}\right) = \ln(k) + n \ln(C_A) \quad (2)$$

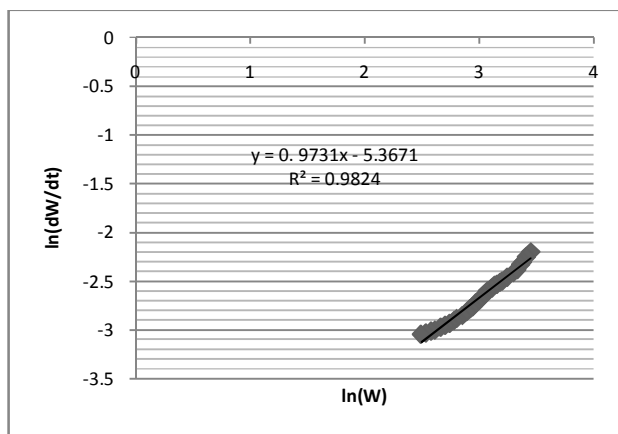
از آنجایی که مشاهدات بر مبنای تغییرات جرمی انجام گرفته، از معادله جرمی برای محاسبات سینتیک واکنش به روش آرنیوس استفاده می‌شود. بنابراین می‌توان معادله خطی (۲) را به صورت جرمی و به صورت زیر نوشت:

$$\ln\left(-\frac{dM_A}{dt}\right) = \ln(k) + n \ln(M_A) \quad (۳)$$

که در این رابطه n و k مجهولات مسئله می‌باشند. از آنجایی که k تابعی از دما و انرژی فعال سازی می‌باشد و از آنجا که نقطه بهینه واکنش در دمای ثابت ۴۴۰ درجه سانتی گراد و با انرژی اکتیواسیون صورت گرفته است، می‌توان با استفاده از معادله خطی (۳) و با رسم نمودار $\ln\left(-\frac{dM_A}{dt}\right)$ بر حسب $\ln(M_A)$ به بررسی پارامترهای سینتیکی واکنش پرداخت. همچنین برای محاسبه انرژی فعالساز و واکنش از رابطه سرعت دیفرانسیلی (۴) استفاده می‌شود. در این رابطه k ثابت سرعت واکنش، k_0 فاکتور فرکانس و E انرژی فعالساز می‌باشد.

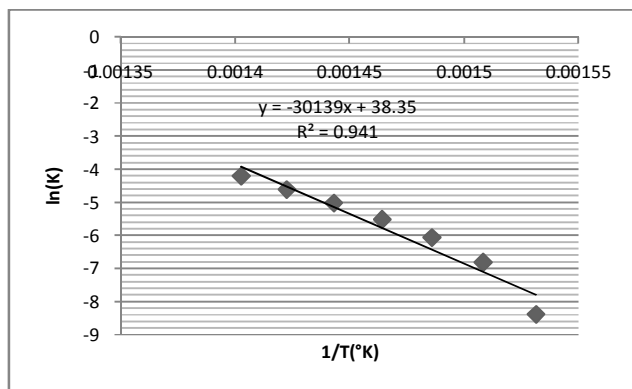
$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad (۴)$$

همان‌گونه که در شکل ۴ مشخص است، یک نمودار خطی حاصل شده است که شیب آن بیانگر درجه واکنش و عرض از مبدا آن ثابت سرعت واکنش می‌باشد.



شکل ۴. نمودار $\ln(dM_A/dt)$ بر حسب $\ln(M_A)$ در دمای ۴۴۰ درجه سانتی گراد

همان‌گونه که در مطالعات گذشته درجه واکنش کراکینگ پلیمرها در حدود یک گزارش شده بود، در این بررسی درجه واکنش برای تبدیل مخلوط مورد نظر همراه با کاتالیست AIT ۱۰۰، ۰/۹۷۳۱ محاسبه شد. ثابت واکنش نیز برای واکنش مورد نظر به میزان $(\frac{1}{min}) \times 10^{-4} \times 4/66$ به دست آمد. اما برای محاسبه انرژی فعالساز و همچنین ثابت آرنیوس با استفاده از رابطه (۴) نیاز به آزمایش با شرایط یکسان و در دمای متفاوتی می‌باشد. بدین صورت میزان ۱۰۰ گرم از مخلوط پلیمر مورد نظر همراه با ۱۰ گرم کاتالیست در دماهای مختلف کراک شده و به گاز و مایعات هیدروکربوری تبدیل شدند. شکل ۵ نشان دهنده نمودار خطی $(\frac{1}{T})$ بر حسب $(\ln K)$ می‌باشد که شیب آن مقدار $(-\frac{E}{R})$ و عرض از مبدا آن بیان کننده ثابت آرنیوس K_0 می‌باشد.



شکل ۵. نمودار (lnk) بر حسب (1/T)

بر اساس محاسبات انجام گرفته، انرژی اکتیواسیون برای این واکنش $251/3$ کیلوژول و همچنین ثابت آرنیوس $4/52 \times 10^{16}$ می باشند که از پارامترهای اساسی سینتیک واکنش می باشند.

نتیجه گیری

در ابتدای واکنش به علت این که مولکول های سنگین تر در حال شکستن می باشد کاهش وزن کندتر صورت می پذیرد؛ اما با گذشت زمان واکنش تولید محصولات مایع و گازی سریع تر می شود که این به علت شکستن مولکول های سنگین تر است. همچنین مشاهده شد که با افزایش دما سرعت انجام واکنش و تولید محصول بیش تر شده و در انتها پارامترهای سینتیکی همچون درجه واکنش، ثابت سرعت واکنش، انرژی اکتیواسیون و ثابت آرنیوس برای نقطه ی بهینه ی واکنش در دمای 440 درجه سانتی گراد و در حضور 10 درصد کاتالیست AIT- 100 با تبدیل بیش از 95 درصد مواد اولیه محاسبه شد. محاسبات انجام شده در طراحی راکتور و شبیه سازی فرایند جزء عوامل اساسی و مورد نیاز می باشند.

منابع

1. [Online]. <http://www.epa.gov/wastes/conserves/materials/plastics.htm>
2. Lee, K.H., Shin, D.H.; Characteristics of liquid product from the pyrolysis of waste plastic mixture at low and high temperatures: Influence of lapse time of reaction, J Waste Man; 27, 168-176, 2007.
3. Akpanudoh, N.S., Gobin, K., Manos, G.; Catalytic degradation of plastic waste to liquid fuel over commercial cracking catalysts Effect of polymer to catalyst ratio/acid content, J Mol Catal A Chem; 235, 67-73, 2005.
4. Vasile, C., Pakdel, H., Mihai, B., Onu, P., Darie, H., Ciocalteu, S.; Thermal and catalytic decomposition of mixed plastics. J Anal Appl Pyrol; 57, 287-303, 2001.
5. Buekens, A.G., Huang, H.; Catalytic plastics cracking for recovery of gasoline-range hydrocarbons from municipal plastic wastes, J Con Recy; 23, 163-181, 1998.



6. Encinara, J.M., González, J.F.; Pyrolysis Of Synthetic Polymers And Plastic Wastes: Kinetic study, Fuel; 89, 678-686, 2008.
7. Salvador, C., Cardona, A., Avelino, C.; Kinetic study of the catalytic cracking of polypropylene in a semi batch stirred reactor Catalysis Today; 75, 239-246, 2002.
8. American chemistry council, www.americanchemistry.com
9. www.jpif.gr.jp
10. Marcilla, A., Garcá A-Quesada, J.C., Sa' Nchez, S., Ruiz, R.; Study of the catalytic pyrolysis behaviour of polymeric mixture materials, J Anal ApplPyrol; 74, 387-392, 2005.
11. Akpanudoh, N.S., Gobin, K., Manos, G.; Catalytic degradation of plastic waste to liquid fuel over commercial cracking catalysts Effect of polymer to catalyst ratio/acidity content, J MolCatal A Chem; 235, 67-73, 2005.
12. Luo, G., Suto, T., Yasu, S., Kato, K.; Catalytic degradation of high density polyethylene and polypropylene into liquid fuel in a powder-particle fluidisedbed, PolymDegradStabil; 70, 97-102, 2000.
13. Encinara, J.M., González, J.F.; Pyrolysis of synthetic polymers and plastic wastes: Kinetic study, Fuel; 89, 678-686, 2008.
14. Octave Levenspiel. An introduction to the design of chemical reactors.; Chemical reaction engineering (ISBN: 9780471530169).