

تولید سوخت توسط فرایند شکست حرارتی - کاتالیستی تایرهای فرسوده با استفاده از زئولیت‌های β ، HY و HZSM-5

فرشید جعفری^۱، رضا خوش‌بین^۲، رامین کریم‌زاده^{۳*}

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران، farshid.jafari@modares.ac.ir

۲- استادیار، مهندسی شیمی، گروه مهندسی شیمی و مواد مرکز آموزش عالی فنی و مهندسی بوئین زهرا، قزوین، ایران، r.khoshbin@bzte.ac.ir

۳- استاد، مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران، ramini@modares.ac.ir

* نویسنده مسئول

(تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۱۱/۱۴، دریافت آخرین اصلاحات: ۱۴۰۱/۰۲/۰۱، پذیرش: ۱۴۰۱/۰۲/۲۷)

چکیده: افزایش تایرهای فرسوده و مستعمل، به یک معضل جدی در آلودگی محیط زیست تبدیل شده است. با افزایش وسایل نقلیه و رشد متوسط پیمایش هر خودرو، این آلودگی هر روز بیشتر می‌شود. انرژی گرمایی نهان در لاستیک‌ها، باعث شده است تا عملیات بازیافت آن‌ها برای از بین بردن مشکلات به وجود آمده در محیط زیست به یک رویکرد اقتصادی تبدیل شود و علاوه بر از بین بردن آثار مخرب ایجاد شده در محیط زیست، باعث کارآفرینی و سودآوری و تولید محصولات با ارزش شود. در این پژوهش، هدف بررسی فرآیند پیرولیز دومرحله‌ای گرمایی-کاتالیستی لاستیک‌های فرسوده بر روی کاتالیست‌های زئولیتی ZSM-5، Y و β به منظور تولید سوخت مایع با کیفیت است. خصوصیات کاتالیست‌ها با استفاده از تکنیک‌های طیف‌سنجی پراش پرتو ایکس (XRD)، آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیز جذب-دفع نیتروژن مورد ارزیابی قرار گرفتند. عملکرد کاتالیست‌ها در آزمایش شکست کاتالیستی محصول مایع حاصل از پیرولیز گرمایی تایر، در مجاورت گاز نیتروژن مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که زئولیت Y با بازده استحصال مایع ۷۸/۹۱ درصد وزنی عملکرد بهتری در فرآیند فوق نسبت به دو کاتالیست دیگر داشته است.

واژگان کلیدی: تایرهای فرسوده، پیرولیز دومرحله‌ای، زئولیت، شکست کاتالیستی.

مقدمه

سالیانه ۲۰۰ هزار تن تایر در داخل کشور تولید و مصرف می‌شود که حداقل یک پنجم آن در هر سال از بین می‌رود. سالیانه حدود ۱۳ میلیون تایر فرسوده در ایران وارد محیط زیست می‌شود، این درحالی است که در کشورهای صنعتی، سالانه به ازای هر نفر، یک لاستیک تعویض می‌شود. همچنین، با افزایش سریع تقاضا در کشورهای در حال توسعه، سرعت و میزان تولید تایر فرسوده رو به افزایش است [۱]. داشتن مقدار قابل توجهی انرژی گرمایی در تایرها (بیشتر از ۳۰ مگاژول بر کیلوگرم) بازیافت آن‌ها را برای حل مشکلات زیست محیطی بسیار جذاب کرده است، به طوری که بازیافت لاستیک‌های فرسوده نه تنها آثار مخرب بر محیط زیست ندارد، بلکه منشاء توسعه صنعتی و سودآوری اقتصادی و فرآوری و تولید محصولات دیگری نیز است [۲].

یکی از روش‌های مناسب و کاربردی برای بازیافت لاستیک‌ها، فرآیند پیرولیز است. فرآیند پیرولیز (یا تجزیه حرارتی) یک عملیات ترموشیمیایی است که مواد در غیاب اکسیژن تحت تجزیه گرمایی قرار گرفته تا پیوندهای شیمیایی آن‌ها شکسته

شود. برای انجام عملیات در غیاب اکسیژن، می‌توان از گازهای بی‌اثر (مثل نیتروژن) استفاده کرد و یا فرآیند تحت خلاء انجام شود [۳].

از جمله محصولات پیرولیز تایر می‌توان گازهای قابل احتراق، سوخت مایع^۱ (TPO) و چار^۲ (باقی مانده جامد) را نام برد. در واقع، TPO یک روغن قهوه‌ای تیره متشکل از هیدروکربن‌های با ماهیت متفاوت از جمله آلیفاتیک‌ها و آروماتیک با ارزش گرمایی بالا است، که این مایع را به سوخت (با ارزش گرمایی ۴۵ MJ/kg مگاژول بر کیلوگرم) تبدیل کرده است. محصول جامد به‌دست آمده عمدتاً کربن سیاه افزوده شده به فرمولاسیون تایر است و مقدار و کیفیت آن به شدت به شرایط واکنش بستگی دارد. محصولات گازی با ارزش حرارتی بالا عمدتاً برای احتراق استفاده می‌شوند تا انرژی مورد نیاز فرآیند پیرولیز را تأمین کنند [۴،۵].

پیرولیز کاتالیستی، گونه‌ای از پیرولیز است که در آن در حین فرآیند پیرولیز از کاتالیست استفاده می‌شود. استفاده از کاتالیست باعث رسیدن به کیفیت بالاتری از محصول مایع در دما و زمان اقامت کمتر نسبت به پیرولیز حرارتی می‌شود. زئولیت‌ها از جمله ZSM-5، بتا و Cu/Al₂O₃، کاتالیست‌های FCC، گِل قرمز و... از جمله کاتالیست‌های مورد استفاده در فرآیند پیرولیز تایر می‌باشند [۶]. البته توجه به این نکته الزامی است که در صورت استفاده از کاتالیست مقدار محصولات گازی افزایش و مقدار محصول مایع کاهش می‌یابد. اما کیفیت روغن مایع (TPO) بهبود یافته و سرعت تبدیل بیشتری در دماهای پایین‌تر رخ می‌دهد [۷].

زئولیت‌ها مواد اسیدی میکروحفره هستند که به دلیل ویژگی‌هایی از قبیل قطر یکنواخت حفرات در محدوده ابعاد مولکولی، انتخاب پذیری شکلی بالایی دارند [۸]. بدین ترتیب، ابعاد منافذ محدودیت‌هایی را به‌وجود می‌آورد که نفوذ محصولات به زئولیت را کنترل می‌کند و اجازه واکنش در حفرات و همچنین خروج آن‌ها از زئولیت را می‌دهد. بنابراین، محدودیت‌های هر زئولیت برای نفوذ اجزا در مطالعات گوناگون بر اساس انتخاب‌پذیری شکلی آن‌ها شناخته شده است. یعنی اندازه حفرات زئولیت (کوچک، متوسط یا حفرات بزرگ) با محصولاتی که ممکن است به درون ساختار حفرات نفوذ کند، مرتبط است. کارایی زئولیت‌ها به عنوان کاتالیست به‌علت مورفولوژی و خواص ویژه آن از جمله ساختمان بلوری معین، سطح بالا، حفره‌های یکنواخت، پایداری حرارتی بالا و گزینش‌پذیری مناسب است [۹].

از نسبت Si/Al در ساختار زئولیت می‌توان برای تنظیم کردن میزان اسیدیته زئولیت و همچنین قدرت اسیدی آن استفاده کرد. سایت‌های اسیدی کاتالیست از طریق واکنش‌های شکافت β ^۳، نقش مهمی در مکانیسم کراکینگ کاتالیستی دارند. با شروع کراکینگ^۴ با تشکیل یون کربونیوم^۵ به وسیله افزودن یک یون هیدرید به یک الفین روی سایت‌های اسیدی برونستد یا برداشت یک یون هیدرید از پارافین روی سایت‌های اسیدی لوییس، واکنش رخ می‌دهد. علاوه بر شکستن پیوند C-C، مکانیسم کراکینگ شامل واکنش‌های ایزومریزاسیون^۶، انتقال هیدروژن^۷ و تولید آروماتیک^۸ است که توسط سایت‌های اسیدی زئولیت فعال می‌شود [۱۰]. بنابراین با در نظر گرفتن ابعاد مختلف منافذ، ساختارها و اسیدیته زئولیت‌ها، از انواع مختلف زئولیت‌ها برای پیرولیز تایر استفاده شده است که HZSM-5، HY و H β بیشترین موارد مورد مطالعه هستند. یکی از تفاوت‌های این زئولیت‌ها، انتخاب‌پذیری شکلی آن‌ها ناشی از اندازه متفاوت منافذ است. با توجه به این اندازه حفرات، در زئولیت HZSM-5 ترکیباتی با اندازه‌ای برابر C₁₀ مثل نفتالن نفوذ می‌کند، در حالی که منافذ بزرگتر زئولیت HY اجازه نفوذ ترکیبات C₁₂ مثل دی متیل نفتالن را می‌دهد [۱۱].

- 1-Tire Pyrolysis Oil
- 2-Char
- 3- β scission
- 4-Cracking
- 5-Carbonium
- 6-Isomerization
- 7-Hydrogen transfer
- 8-Aromatization

علاوه بر این، انتخاب‌پذیری شکلی، زئولیت HZSM-5 باعث کراکینگ تک مولکولی و به حداقل رساندن واکنش‌های انتقال هیدروژن و واکنش‌های آروماتیک‌سازی می‌شود. جدا از انتخاب‌پذیری شکلی، ظرفیت آروماتیک‌سازی بالاتر زئولیت HY در مقایسه با زئولیت HZSM-5، به تراکم اسیدپته بالاتر آن نسبت داده می‌شود [۱۲].

زئولیت Y که در مقایسه با HZSM-5 حفره‌های بزرگتری دارد، واکنش‌های تشکیل^۱ BTX و PAH^۲ را ترجیح می‌دهد. پس از تشکیل PAH در حفرات، برای خروج با محدودیت مواجه شده و در حفره پاگیر می‌شوند و تحت واکنش‌های تراکم قرار گرفته و باعث تولید رسوبات کک در سایت‌های اسیدی می‌شوند و باعث غیرفعال شدن کاتالیست می‌شوند [۱۳]. به غیر از HY و HZSM-5 زئولیت‌های دیگری همانند H β ^۳، HZSM-22^۴، HMOR^۵ و SAPO^۶ در مقالات مطالعه شده‌اند. H β ساختار منافذ سه بعدی با اندازه حفرات ۶,۷×۶,۶Å دارد که بین زئولیت HZSM-5 و HY قرار می‌گیرد و در نتیجه عملکردی متوسط بین این کاتالیست‌ها نشان می‌دهد [۱۴].

لی^۷ و همکاران زئولیت‌های SAPO-11 و ZSM-22 با اندازه حفرات متوسط و نسبت Si/Al به ترتیب برابر ۴ و ۵۸ را بررسی کردند. این اختلاف در اسیدپته کاتالیست، منجر به افزایش عملکرد گاز و تولید بیشتر ترکیبات آروماتیک در محصول مایع کاتالیست SAPO می‌شود. به نوعی می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش مقدار Al و کاهش نسبت Si/Al اسیدپته کاتالیست افزایش می‌یابد و اسیدپته بالاتر مقدار واکنش‌های کراکینگ ثانویه و تولید بیشتر گاز را افزایش می‌دهد [۱۲]. در مطالعات پیرولیز کاتالیستی انجام شده در راکتورهای بستر ثابت، کاتالیست‌ها معمولاً در حالت "در موقعیت"^۸ استفاده می‌شوند و از نظر فیزیکی با مواد تایر مخلوط می‌شوند. به عبارت دیگر تایر و کاتالیست در حالت ناپیوسته در راکتور قرار گرفته و اختلاط صورت می‌گیرد. از جمله معایب این نحوه‌ی قرارگیری کاتالیست، می‌توان به رسوب کک بیش از حد و مشکلات جداکردن کاتالیست و محصولات جامد در انتهای واکنش اشاره کرد [۱۵].

کاتالیست‌های بسیاری در فرآیند پیرولیز تایر به منظور تقویت کیفیت TPO و محصولات گازی، افزایش مقدار مواد شیمیایی با ارزش حرارتی بالا مثل آروماتیک‌ها و الفین‌های سبک و کاهش ترکیبات گوگردی به کار برده می‌شود. زئولیت‌های اسیدی میکروحفره و کاتالیست‌های پایه‌دار بیشترین موارد در مطالعه پیرولیز کاتالیستی تایرهای فرسوده بودند [۱۶].

کوردقی^۹ و همکاران پیرولیز ناپیوسته ۳۰ گرم تکه‌های تایر را در ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد و کراکینگ در خط جریان خروجی راکتور اول بر روی کاتالیست‌های مختلفی همانند، MGO، Al₂O₃ و ZSM-5 مطالعه کردند. افزایش عملکرد محصول مایع در مقایسه با پیرولیز حرارتی یکی از نتایج قابل ذکر این مطالعه است [۱۷].

باکسیونگ^{۱۰} و همکاران پیرولیز کاتالیستی ناپیوسته تایرهای فرسوده را روی زئولیت‌های HZSM-5 و HY در یک واحد آزمایشگاهی ساخته شده از ۲ راکتور بستر ثابت مطالعه کردند. پیرولیز حرارتی در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد و کراکینگ کاتالیستی در محدوده‌ی ۳۵۰ تا ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد با نسبت‌های مختلفی $\frac{\text{کاتالیست}}{\text{تایر}}$ انجام شد. آن‌ها یافتند که استفاده از زئولیت منجر به کاهش بیشتر محصول مایع و تولید بیشتر محصولات گازی می‌شود. همچنین با افزایش نسبت کاتالیست به تایر، عملکرد محصولات مایع به طور گسترده کاهش می‌یابد [۱۸].

1-Benzene Toluene Xylene
2-Polycyclic aromatic hydrocarbon
3-H-Beat
4-H- Zeolite Socony Mobil-22
5-H-Mordenite
6-Silica Alumina phosphate
7-Li
8-In-situ
9-Cordoghli
10-Boxiong

ویلیامز و همکاران، تأثیر کاتالیست‌های HZSM-5 و HY را در کراکینگ آنلین مواد فرار به‌دست آمده در مرحله ی پیرولیز گرمایی در دمای ۴۵۰ تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد در راکتور بستر ثابت بررسی کردند. آن‌ها برای آزمایش‌های بدون کاتالیست به جای استفاده از زئولیت‌ها، از بسترهای سرامیکی خنثی با اندازه کاتالیست استفاده کردند. استفاده از زئولیت HY منجر به عملکرد گاز بیشتری نسبت به HZSM-5 می‌شود. علی‌رغم انتخاب‌پذیری شکلی شدید زئولیت HZSM-5 که ممکن است به‌طور انتخابی باعث تشکیل ترکیبات سبک‌تر شود، زئولیت Y نسبت $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ کمتری دارد و بنابراین اسیدیته آن بالاتر است [۱۹].

الازار^۱ و همکاران پیرولیز کاتالیستی به‌صورت درموقعیت تایرها روی زئولیت‌های HZSM-5، HY و H β را در میکرو راکتور گرمایش سریع در ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد بررسی کردند. در بین کاتالیست‌ها HZSM-5 و H β منجر به عملکرد گازی بالاتری نسبت به HY (به ترتیب ۱۶/۷ و ۱۹/۲ و ۱۲/۱ درصد وزنی) می‌شوند. این تفاوت‌ها به‌دلیل ساختار متفاوت حفرات و ویژگی‌های اسیدی زئولیت است. البته ذکر این نکته لازم است که حضور سایت‌های اسیدی قوی روی زئولیت‌های HZSM-5 و H β دلیلی برای تبدیل بالاتر محصول مایع به گاز است [۲۰].

با توجه به مطالعه مقالات و پژوهش‌های فرآیند شکست حرارتی-کاتالیستی تایرهای فرسوده، موارد زیر را می‌توان به‌عنوان نوآوری این تحقیق نام برد:

- ۱) زئولیت‌های بکار رفته در این تحقیق باتوجه به اسیدیته و ابعاد منافذ آن‌ها در مقایسه با کاتالیست‌هایی که در مقالات و پژوهش‌های گذشته بکار رفته است، کارایی بیشتر (تولید محصول روغن مایع نهایی) دارند و سرعت غیرفعال شدن آن‌ها کمتر است.
- ۲) وقوع واکنش‌های جانبی در کنار واکنش‌های اصلی (پیرولیز تایر) در هنگام استفاده از زئولیت‌های مدنظر کمتر است.
- ۳) انجام فرآیند دو مرحله‌ای باعث افزایش کارایی کاتالیست و کاهش سرعت غیرفعال شدن کاتالیست و افزایش تولید محصول مایع و کاهش تولید محصولات گازی می‌شود.
- ۴) استفاده از راکتور بستر ثابت در مرحله شکست کاتالیستی، امکان بهتری را در بازیابی و احیاء^۲ کاتالیست و کاهش تولید رسوب کک فراهم می‌کند.

مواد و تجهیزات

مواد شیمیایی اولیه مورد استفاده در این پژوهش، در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱- مواد اولیه مورد استفاده در فرآیند

Table 1- materials used in the process

aw	Component	Chemical formula	Manufacture company
1	Ammonium nitrate	NH_4NO_3	Merck
2	Sodium hydroxide	NaOH	Merck
3	Commercial ZSM-5 zeolite (Si/Al=38)	$\text{Na}_n\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\cdot 16\text{H}_2\text{O}(0<n<27)$	Tianjin
4	Commercial Y zeolite (Si/Al=19)	$\text{Na}_7\text{Al}_7\text{Si}_{17}\text{O}_{48}\cdot 32\text{H}_2\text{O}$	Tianjin
5	Commercial β zeolite	$[\text{xNa}\cdot(1-\text{x})\text{TEA}]\text{AlO}_2\cdot\text{ySiO}_2\cdot\text{wH}_2\text{O}$	Tianjin
6	Distillated water	H_2O	Zolal
7	Bentonite	$\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4(\text{SiO}_2)\cdot\text{H}_2\text{O}$	Daejung

1- Olazar
2- Recovery

آماده‌سازی کاتالیست

برای تعویض یونی زئولیت‌ها از محلول آبی یک مولار آمونیوم نیترات استفاده می‌شود. ابتدا محلول آبی یک مولار آمونیوم نیترات را به نسبت ۱ به ۳۰ برای زئولیت ZSM-5 و نسبت ۱ به ۱۰ برای زئولیت Y تهیه کرده و باید تا ۸۰ درجه سانتی‌گراد گرم شود. زئولیت Y و زئولیت ZSM-5 را به محلول‌های متناظرشان اضافه کرده تا به مدت ۳ ساعت روی همزن در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد قرار می‌گیرد. سپس محلول فیلتر شده و با آب مقطر شست‌وشو می‌شود و به منظور خشک کردن در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد در آون قرار می‌گیرد. به منظور حذف کامل سدیم از زئولیت، این فرایند را دو مرتبه‌ی دیگر تکرار کرده و در نهایت نمونه‌ها به مدت ۴ ساعت در دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد تحت جریان $60 \text{ cm}^3/\text{min}$ سانتی‌متر مکعب بر دقیقه هوا کلسینه می‌شوند تا ضمن خروج یون‌های آمونیوم، سایت‌های اسیدی لوئیس و برونستد تشکیل شود. ذکر این نکته لازم است که زئولیت β تهیه شده، به صورت تعویض یونی شده بوده است.

برای استفاده از کاتالیست‌ها در فرایند و جلوگیری از افت فشار، همه‌ی نمونه‌های سنتز شده با استفاده از یک صفحه‌ی مشبک به شکل استوانه تبدیل شد. ابتدا پودر کاتالیست‌ها با ۵ درصد جرمی بنتونیت، مخلوط شد و با اضافه کردن مقدار کمی آب به خمیر تبدیل شد. سپس خمیر با فشار کاردک درون سوراخ‌های صفحه‌ی مشبک قرار داده شد. بعد از خشک شدن خمیر، از درون سوراخ‌ها بیرون آورده شد. این قرص‌ها به صورت استوانه‌هایی با قطر ۳ میلی‌متر و طول ۵ میلی‌متر شکل‌دهی شدند. قرص‌ها به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد خشک شدند و سپس فرآیند کلسیناسیون در دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۲ ساعت انجام شد.

آنالیز پراش پرتو ایکس^۱ (XRD)

از آنالیز XRD (پراش اشعه X) برای شناسایی ساختار و بلورینگی کاتالیست‌ها استفاده شد. از روی پیک‌های تفرق می‌توان نوع فازها را تعیین کرد. برای انجام آنالیز پراش پرتو ایکس، از دستگاه Bruker D8 Advance در منبع ولتاژ ۴۰ کیلوولت و جریان الکتریکی ۳۰ آمپر، استفاده شد. این آنالیز در دمای محیط و از فلز مس برای تولید اشعه X با طول موج ۱/۵۴ آنگستروم، استفاده می‌شود.

این آنالیزها، از 2θ برابر 5° تا 80° ، با طول گام 0.04 s^{-1} بر ثانیه انجام شدند. شناسایی نمونه‌ها با مقایسه نتایج حاصل از آنالیز XRD نمونه‌ها با داده‌های استاندارد JCPDS^۲ انجام شده است. میزان بلورینگی نسبی نمونه‌ها نیز بر اساس اساس محاسبه سطح زیر پیک‌های شاخص نمونه و تقسیم آن بر سطح پیک‌های نمونه معیار، به دست آمده است.

آنالیز جذب و دفع نیتروژن

برای اندازه‌گیری مساحت سطح کاتالیست‌های ناهمگن از روش جذب و دفع نیتروژن استفاده شد. در این روش به کمک جذب سطحی و با مطالعه هم‌دمای^۳ جذب و دفع گاز نیتروژن بر روی سطح کاتالیست می‌توان مساحت سطح کاتالیست را تعیین کرد سطح کاتالیست بر حسب m^2/gr گزارش می‌شود. در این مقاله به منظور اندازه‌گیری خواص بافتی نمونه‌ها از دستگاه Micromeritics ساخت آمریکا استفاده شده است.

1-X-ray Diffraction

2-Joint Committee of Powder Diffraction Standards

3-Isotherm

آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی میدانی^۱ (FE-SEM)

در تعیین مشخصات و خواص کاتالیست‌ها، علاوه بر نوع فازها و ساختار بلوری این مواد، شکل، اندازه و توزیع ذرات نیز حائز اهمیت می‌باشند. برای ارزیابی ریزساختارها و مورفولوژی کاتالیست از آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی میدانی (FE-SEM) به کمک دستگاه S4160-HITACHI، ساخت ژاپن استفاده شد.

فرایند شکست حرارتی

به منظور پیرولیز حرارتی تایرهای فرسوده از یک راکتور ناپیوسته از جنس استیل ضدزنگ ۳۰۴ به ارتفاع ۲۰ و قطر ۵/۵ سانتی‌متر درون کوره حرارتی استفاده می‌شود. تایرهای فرسوده بعد از خرد شدن درون راکتور ریخته شده و با استفاده از کنترلر دما، تنظیم درجه حرارت انجام می‌شود. دمای مرحله شکست حرارتی تایرهای فرسوده سه دمای ۲۳۰، ۲۴۵ و ۲۶۰ درجه سانتی‌گراد بوده است. محصولات حاصل از پیرولیز به داخل کندانسور هدایت شده و محصول مایع از زیر کندانسور جمع‌آوری می‌شود. گازهای غیر قابل چگالش نیز بعد از خروج از کندانسور در فلر می‌سوزند.

به‌منظور بررسی دما در پیرولیز حرارتی، فرایند را در ۳ دمای ۲۳۰، ۲۴۵ و ۲۶۰ درجه سانتی‌گراد انجام می‌دهیم. همان‌طوری‌که در جدول ۱ نشان داده شده است، با افزایش دما مقدار محصول مایع از ۷۷/۴۲ درصد وزنی تا ۲۹/۳۴ درصد وزنی در دمای ۲۶۰ درجه سانتی‌گراد کاهش می‌یابد. همچنین عملکرد محصول گازی با افزایش دما از ۶۷/۲۳ درصد وزنی در دمای ۲۳۰ درجه سانتی‌گراد، تا ۲۶/۳۴ درصد وزنی در دمای ۲۶۰ درجه سانتی‌گراد افزایش می‌یابد.

با افزایش دما واکنش‌های کراکینگ ثانویه ترجیح داده می‌شود و باعث شکست بیشتر پیوندهای مولکولی هیدروکربن‌ها و تبدیل آن‌ها به محصولات گازی می‌شود. اگرچه همان‌طور که در جدول زیر مشاهده می‌شود، این افزایش دما تأثیر قابل توجهی بر روی محصول جامد ندارد. این یافته‌ها و تحلیل‌ها با مقالات و پژوهش‌های پیشین مطابقت دارد.

جدول ۲- تأثیر دما بر پیرولیز حرارتی

Table 2- Effect of temperature on thermal pyrolysis

Temperature (°C)	Y _{liquid} (wt%)	Y _{solid} (wt%)	Y _{gas} (wt%)
230	42.77	33.56	23.76
245	40.29	32.33	27.38
260	34.29	31.45	34.26

فرآیند شکست کاتالیستی

همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده شده است، از یک راکتور بستر ثابت از جنس استیل ضد زنگ (طول ۶۰ و قطر داخلی ۱ سانتی‌متر) و یک ترموکوپل نوع K برای نشان دادن دمای بستر، برای انجام شکست کاتالیستی مایع پیرولیز حرارتی، استفاده شده است. خوراک مایع از طریق پمپ سرنگی به داخل راکتور تزریق می‌شود. در هر سری آزمایش، یک گرم کاتالیست شکل‌دهی شده استفاده می‌شود که به کمک پشم شیشه و یک نگه دارنده درون راکتور قرار می‌گیرد. قبل از شروع تزریق، به کمک کنترلر دمایی، دمای بستر کاتالیستی را به ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد رسانده می‌شود. خوراک با دبی حجمی ۰/۶ سی‌سی بر دقیقه ($WHSV = 34.8h^{-1}$) به کمک گاز حامل نیتروژن وارد راکتور می‌شود. آزمایش به مدت ۲ ساعت انجام شد و محصولات حاصل از شکست به کمک گاز حامل، پس از خروج از راکتور وارد سامانه سرمایشی شدند. در این قسمت محصولات غیرقابل چگالش وارد فلر می‌شود و محصولات سنگین‌تر به صورت مایع در کندانسور جمع می‌شود.

به منظور ارزیابی و مقایسه فعالیت راکتوری انواع کاتالیست‌های مورد نظر، فرایند شکست کاتالیستی در یک راکتور اتمسفریک بستر ثابت از جنس فولاد (با ۱۰ میلی‌متر قطر داخلی) انجام گرفت. در شکل شمایی از دستگاه آزمایشی مورد استفاده در فرایند شکست کاتالیستی به همراه بخار، نشان داده شده است.

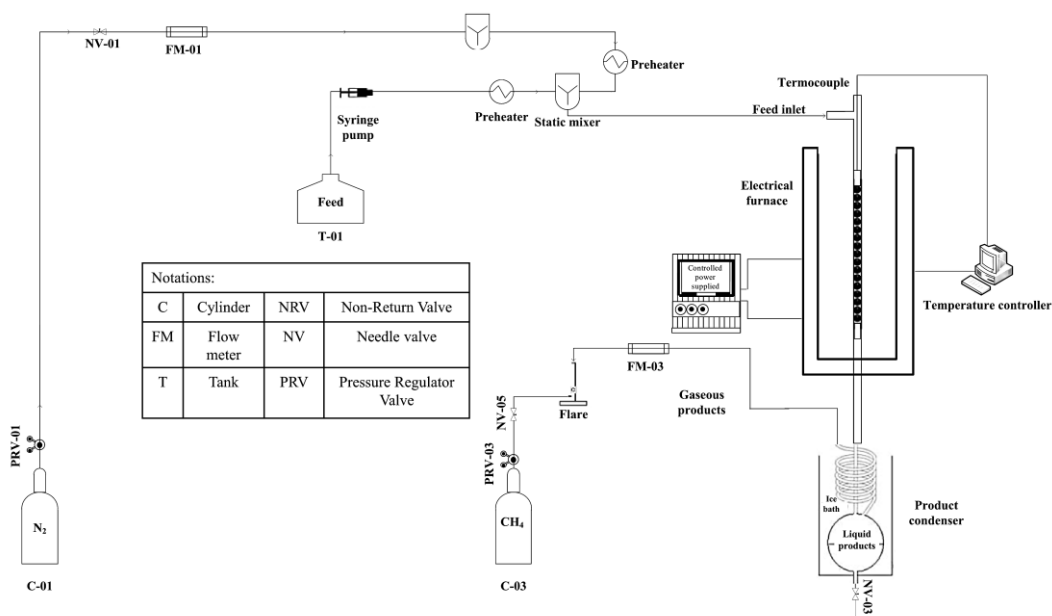


Figure 1- Schematic of the laboratory apparatus used in the catalytic cracking process

شکل ۱- طرح‌واره دستگاه آزمایشگاهی مورد استفاده در فرایند شکست کاتالیستی

آنالیز خوراک

خوراک مورد استفاده در آزمایش شکست کاتالیستی محصول مایع پیرولیز حرارتی تاپرهای فرسوده است. در جدول ۳ مقدار گرانی و دانسیته آن در دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد گزارش شده است. تعیین گرانی به روش لزجت‌سنج سقوط گلوله^۱ Falling ball با استفاده از دستگاه اندازه‌گیری گرانی مدل AMVn کمپانی Anton Paar محصول کشور آلمان انجام شده است.

جدول ۳- مشخصات خوراک مورد استفاده در فرایند شکست کاتالیستی

Table 3- Feed characteristics used in the catalytic cracking process

Raw	Properties	
1	Density at 20 °C (g/cm ³)	0.9414
2	Viscosity at 20 °C (cP)	6.3257

آنالیز محصولات

به منظور محاسبه میزان بازده محصولات پیرولیز کاتالیستی در خط (گاز و مایع) از روابط زیر استفاده می‌شود:

$$Yield_{liquide} (wt\%) = \frac{M_l}{M_f} \times 100 \quad (1)$$

$$Yield_{gas} (wt\%) = 100 - Yield_{liquide} \quad (2)$$

در این روابط M_f میزان خوراک ورودی و M_l محصول مایع تولیدی در بازه‌ی زمانی مورد آزمایش است.

1-Falling-ball viscometer

بحث و نتایج

آنالیز XRD

در شکل ۲ آنالیز پراش اشعه ایکس برای سه زئولیت HZSM-5، HY و H β نشان داده شده است. برای HZSM-5 الگوی پراش کد استاندارد (JCPDS=00-044-0002) است. کاتالیست ZSM-5 استفاده شده دارای پیک‌هایی در $2\theta=7.98^\circ, 8.88^\circ, 23.2^\circ, 23.6^\circ, 23.96^\circ, 24.38^\circ$ است که تطابق بسیار خوب با الگوی استاندارد دارد و نشان‌دهنده کاتالیست استاندارد برای استفاده در فرآیند است.

برای زئولیت Y الگوی پراش استاندارد به کد (JCPDS=01-077-1551) است. کاتالیست حاصل با توجه به آنالیز XRD در $2\theta=6.3^\circ, 10.3^\circ, 12.2^\circ, 16^\circ, 19.1^\circ, 20.7^\circ, 23.3^\circ, 24.1^\circ$ دارای پیک است که نشان از تطابق خوب با الگوی استاندارد است.

زئولیت β نیز دارای الگوی پراش استاندارد به کد (JCPDS=48-0074) است. کاتالیست استفاده شده با توجه به آنالیز XRD در $2\theta=7.5^\circ, 22.4^\circ$ پیک مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده تطابق با الگوی استاندارد است. پس به‌طور کلی با توجه به آنالیز XRD از سه زئولیت فوق تطابق بسیار بالا با الگوی استاندارد برای هر سه مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده خالص بودن و عاری از هرگونه ناخالصی در کاتالیست‌ها است.

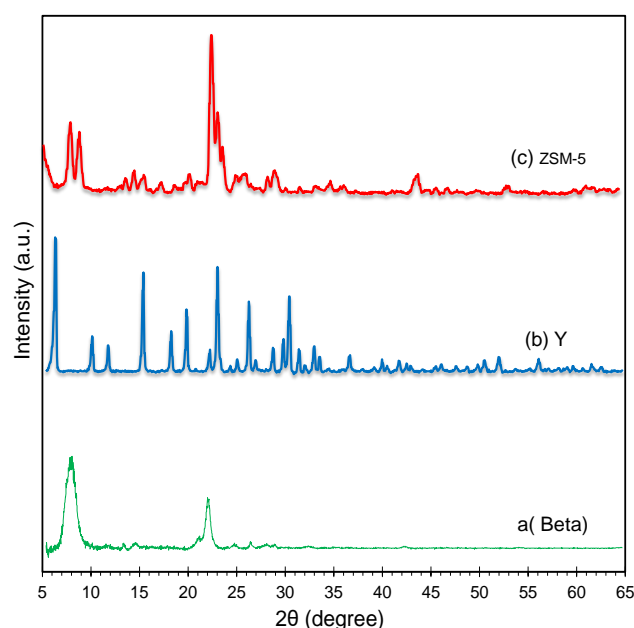


Figure 2- XRD analysis a) Zeolite H β b) Zeolite HY c) Zeolite HZSM-5
 شکل ۲- آنالیز XRD الف) زئولیت H β ب) زئولیت HY ج) زئولیت HZSM-5

آنالیز جذب دفع نیتروژن

با توجه به هم‌دماهای جذب و دفع نیتروژن کاتالیست‌های HZSM-5، Y و β خواص بافتی این کاتالیست‌ها در جدول ۴ آورده شده است. با توجه به این جدول، بیشترین مساحت سطح BET را زئولیت Y دارد. S_{mic} که نشان‌دهنده مساحت میکروحفره‌ها زئولیت است، در زئولیت Y بیشترین مقدار را دارد. به‌عبارت دیگر، عمده‌ی حفرات موجود در ساختار زئولیت Y از جنس میکروحفره‌ها است. در زئولیت ZSM-5 نیز این امر مشهود است. در زئولیت β برتری مطلق در بین میکروحفره‌ها و مزوحفرات مشاهده نمی‌شود. پس به بیانی دیگر، زئولیت β دارای ساختار سلسله مراتبی است.

جدول ۴- خواص بافتی سه زئولیت به دست آمده از آنالیز جذب-دفع نیتروژن

Table 4- Tissue properties of three zeolites obtained from nitrogen adsorption-desorption analysis

Sample	$S_{BET} (m^2 / gr)$	$S_{EXT}^a (m^2 / gr)$	$S_{mic}^b (m^2 / gr)$	$V_t^c (cm^3 / gr)$	$V_{mic}^d (cm^3 / gr)$	$V_{meso}^e (cm^3 / gr)$
Y	812.7	9	803.4	0.36	0.34	0.04
ZSM-5	379.2	15.3	374.8	0.19	0.16	0.02
Beta	709	252.4	456.5	0.95	0.21	0.73
^a t-plot external surface area.		^b t-plot micropore surface area.			^c Volume absorbed at P/P0=0.99.	
^d t-plot micropore volume		^e Mesopore volume (Vtotal-Vmicro)				

آنالیز FE-SEM

آنالیز SEM از سه زئولیت ZSM-5، Y و β در شکل ۳ نشان داده شده است. شکل ۳ الف) که به زئولیت β مربوط است، اشکال بیضوی یا کروی با اندازه تقریباً یکنواخت و برخی از اشکال نامنظم را نشان می‌دهد. این شکل وضعیت مورفولوژی زئولیت β را به خوبی نمایش می‌دهد و ابعاد میکرومتری ذرات نمایان است. در شکل ۳ ب) که تصویر SEM زئولیت Y را نشان داده است، مورفولوژی هشت ضلعی ذرات زئولیت نمایان است که به آن زئولیت FAU گفته می‌شود. همانطور که در شکل مشاهده می‌شود این زئولیت دارای سطح صاف است. با توجه به شکل ۳ ج) که تصویر SEM زئولیت ZSM-5 را نشان می‌دهد، ساختار شش وجهی و میکرومتری ذرات به خوبی تشکیل شده است.

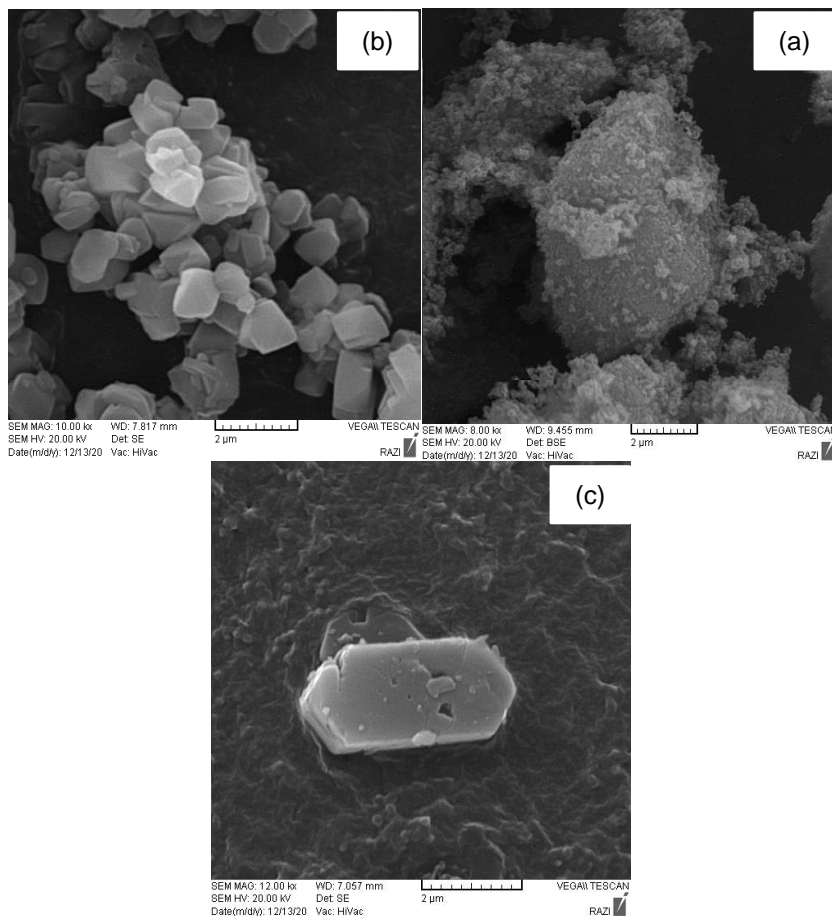


Figure 3- FE-SEM analysis a) zeolite H β b) zeolite HY c) zeolite HZSM-5
 شکل ۳- آنالیز FE-SEM الف) زئولیت H β ب) زئولیت HY ج) زئولیت HZSM-5

شکست کاتالیستی

با توجه به نمودار شکل ۴ عملکرد محصول مایع در فرآیند شکست کاتالیستی، بر روی زئولیت‌های HY و H β به ترتیب با ۷۸/۹۱ و ۷۷/۸۱ درصد وزنی بیشتر از زئولیت HZSM-5 با ۷۱/۹۸ درصد وزنی است. این تفاوت‌ها به دلیل ساختار متفاوت حفرات و ویژگی‌های اسیدیته زئولیت است.

از سوی دیگر، مقدار محصول گاز تولید شده با زئولیت HZSM-5، ۲۸/۰۲ درصد وزنی است و از ۲ کاتالیست دیگر بیشتر است. حضور سایت‌های اسیدی قوی در زئولیت HZSM-5 باعث تبدیل بیشتر محصول مایع به گاز می‌شود که این نتایج با مرجع [۲۰] همخوانی دارد.

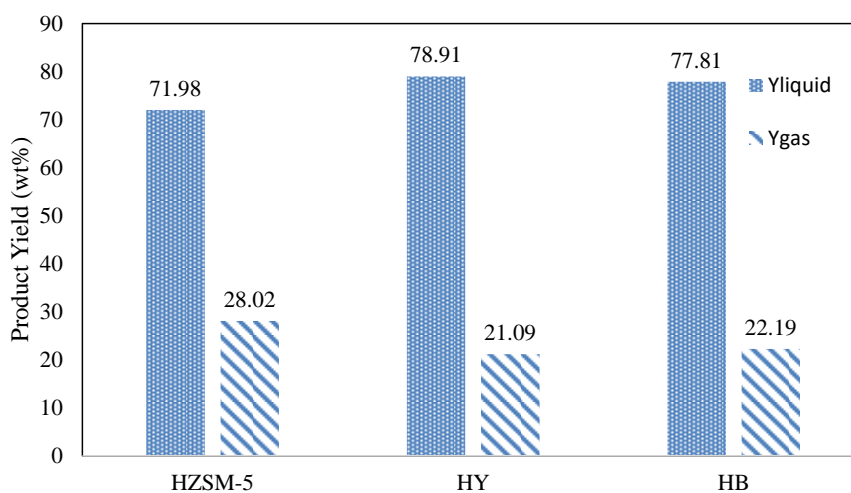


Figure 4- Percentage by weight of products on different catalysts

شکل ۴- درصد وزنی محصولات بر روی کاتالیست‌های مختلف

آزمون ارزیابی کک

به منظور بررسی فعالیت کاتالیستی و غیرفعال شدن کاتالیست، مقدار کربن جامد تشکیل شده بر روی زئولیت‌ها اندازه‌گیری شد. بعد از فرآیند، کاتالیست را وزن کرده و به مدت ۴ ساعت در ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد و جریان هوا قرار داده شد تا کربن آن بسوزد و مجدد کاتالیست را وزن کرده تا از این اختلاف مقدار کک نشسته شده بر کاتالیست محاسبه شود. در جدول ۵ این مقادیر گزارش شده است.

جدول ۵ - مقدار کک بر روی کاتالیست

Table 5- Amount of coke on the catalyst

Zeolite type	HZSM-5	HY	H β
Deposited Coke (g)	0.3426	0.4298	0.3276

نتایج

شکست حرارتی-کاتالیستی تایرهای فرسوده با ۳ زئولیت مختلف در یک راکتور بستر ثابت انجام شد. مهم‌ترین نتایج حاصل از این مقاله به طور خلاصه در زیر بیان شده است:

۱. نتایج حاصل از شکست حرارتی تایر فرسوده نشان می‌دهد که با افزایش دما میزان تولید محصول‌های گازی غیرقابل چگالش افزایش می‌یابد.

۲. نتایج آنالیز XRD برای ۳ زئولیت HZSM-5، HY و H β نشان داد که هر ۳ زئولیت مطابق با الگوی استاندارد بوده و هیچ گونه ناخالصی در آنها وجود ندارد.
۳. آنالیز BET زئولیت‌های HZSM-5، HY و H β نشان می‌دهد که زئولیت HY بیشترین مساحت سطح BET را دارد که فعالیت کاتالیستی بالای آن را نشان می‌دهد. به‌دست آمدن بیش‌ترین درصد وزنی مایع در فرایند نشان‌دهنده این موضوع است.
۴. از نتایج آنالیز BET مشخص شد که حجم میکروحفره‌ها در زئولیت HY بیشتر است و باعث تولید مقدار کک بیشتری در فرایند کاتالیستی می‌شود.

منابع

1. Martínez, J.D., N. Puy, R. Murillo, T. García, M.V. Navarro, et al., *Waste tyre pyrolysis—A review*. Renewable and sustainable energy reviews, 23, 2013: p. 179-213.
2. Llompart, M., L. Sanchez-Prado, J.P. Lamas, C. Garcia-Jares, E. Roca, et al., *Hazardous organic chemicals in rubber recycled tire playgrounds and pavers*. Chemosphere, 90, 2013.(2): p. 423-431.
3. Jaffar, M.M., M.A. Nahil, and P.T. Williams, *Synthetic natural gas production from the three stage (i) pyrolysis (ii) catalytic steam reforming (iii) catalytic hydrogenation of waste biomass*. Fuel Processing Technology, 208, 2020: p. 106515.
4. Czajczyńska, D., R. Krzyżyńska, H. Jouhara, and N. Spencer, *Use of pyrolytic gas from waste tire as a fuel: A review*. Energy, 134, 2017: p. 1121-1131.
5. Williams, P.T., *Pyrolysis of waste tyres: a review*. Waste management, 33, 2013.(8): p. 1714-1728.
6. Miandad, R., M. Barakat, A.S. Aburiazaiza, M. Rehan, and A. Nizami, *Catalytic pyrolysis of plastic waste: A review*. Process Safety and Environmental Protection, 102, 2016: p. 822-838.
7. Kumaran, K.T. and I. Sharma. *Catalytic pyrolysis of plastic waste: A Review*. in *2020 Advances in Science and Engineering Technology International Conferences (ASET)*. 2020. IEEE.
8. Gläser, R. and J. Weitkamp, *The application of zeolites in catalysis*, in *Basic Principles in Applied Catalysis*. 2004, Springer. p. 159-212.
9. Safari, S., R. Khoshbin, and R. Karimzadeh, *Catalytic upgrading of heavy oil over mesoporous HZSM-5 zeolite in the presence of atmospheric oxygen flow*. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 129, 2020.(2): p. 941-962.
10. Vu, X.H., U. Armbruster, and A. Martin, *Micro/mesoporous zeolitic composites: Recent developments in synthesis and catalytic applications*. Catalysts, 6, 2016.(12): p. 183.
11. Guo ,P., N. Yan, L. Wang, and X. Zou, *Database mining of zeolite structures*. Crystal Growth & Design, 17, 2017.(12): p. 6821-6835.
12. Li, W., C. Huang, D. Li, P. Huo, M. Wang, et al., *Derived oil production by catalytic pyrolysis of scrap tires*. Chinese Journal of Catalysis, 37, 2016.(4): p. 526-532.
13. Olazar, M., R. Aguado, M. Arabiourrutia, G. Lopez, A. Barona, et al., *Catalyst effect on the composition of tire pyrolysis products*. Energy & Fuels, 22, 2008.(5): p. 2909-2916.
14. Abbas-Abadi, M.S., *The effect of process and structural parameters on the stability, thermo-mechanical and thermal degradation of polymers with hydrocarbon skeleton containing PE, PP, PS, PVC, NR, PBR and SBR*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 143, 2021.(4): p. 2867-288.۲
15. Sharuddin, S.D.A., F. Abnisa, W.M.A.W. Daud, and M.K. Aroua, *A review on pyrolysis of plastic wastes*. Energy conversion and management, 115, 2016: p. 308-326.
16. Vichaphund, S., D. Aht-Ong, V. Sricharoenchaikul, and D. Atong, *Effect of CV-ZSM-5, Ni-ZSM-5 and FA-ZSM-5 catalysts for selective aromatic formation from pyrolytic vapors of rubber wastes*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 124, 2017: p. 733-741.
17. Kordoghli, S., B. Khiari, M. Paraschiv, F. Zagrouba, and M. Tazerout, *Production of hydrogen and hydrogen-rich syngas during thermal catalytic supported cracking of waste tyres in a bench-scale fixed bed reactor*. International Journal of Hydrogen Energy, 44, 2019.(22): p. 11289-11302.
18. Boxiong, S., W. Chunfei, L. Cai, G. Binbin ,and W. Rui, *Pyrolysis of waste tyres: The influence of USY catalyst/tyre ratio on products*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 78, 2007.(2): p. 243-249.
19. Williams, P. and A. Brindle, *Fluidised bed pyrolysis and catalytic pyrolysis of scrap tyres*. Environmental technology, 24, 2003.(7): p. 921-929.
20. Olazar, M., M. Arabiourrutia, G. López, R. Aguado, and J. Bilbao, *Effect of acid catalysts on scrap tyre pyrolysis under fast heating conditions*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 82 : (۲) .۲۰۰۸ ,p. 199-204.

English Abstract

Fuel Production through Thermo-Catalytic Cracking of Waste Tires Using HY, β and HZSM-5 zeolites

Farshid Jafari¹, Reza Khoshbin², Ramin Karimzadeh^{3*}

1- Department of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran, farshid.jafari@modares.ac.ir

2- Department of Chemical Engineering, Imam Khomeini International University - Buin Zahra Higher Education Center of Engineering and Technology, r.khoshbin@bzeng.ikiu.ac.ir

3- Department of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran, ramin@modares.ac.ir

*Corresponding authors

(Received: 2022/02/03, Received in revised form: 2022/04/21, Accepted: 2022/05/17)

Abstract

The increase in waste and used tires has become a serious problem in environmental pollution. As vehicles increase and the average mileage of each vehicle increases, this pollution increases every day. Having a significant amount of thermal energy in tires has made their recycling very attractive to solve environmental problems, so that the recycling of waste tires not only has no harmful effects on the environment, but also the source of industrial development and economic profitability and processing and production of other products. In this research, the aim of this study is to investigate the two-stage heat-catalytic pyrolysis process of waste tires on ZSM-5, Y and β zeolite catalysts in order to produce quality of liquid fuel. The properties of the catalysts were evaluated using X-ray diffraction (XRD) spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM) and nitrogen adsorption-desorption analysis. The performance of commercial catalysts in the catalytic cracking of liquid product resulting from thermal pyrolysis of waste tires in the presence of nitrogen gas was investigated. The results showed that zeolite Y with liquid yield of 78.91% by weight had better performance in the above process than the other two catalysts.

Keywords: Waste tires, Two-stage pyrolysis, Zeolite, Catalytic cracking.