



بررسی مسیر واکنش‌های شیمیایی در فرآیند پیرولیز برخی از ضایعات مختلف شهری

آیلا احمدی¹، مرتضی قلی‌زاده^{2*}، محراب فلاحی سامبران³، لیلا امیرخانی³

1- دانشجوی دکتری، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران

2- دانشیار، مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

3- استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران

*تبریز، صندوق پستی: 5166616471، m.gholizadeh@tabrizu.ac.ir

چکیده

امروزه روش‌های مختلفی برای دفع زباله در نظر گرفته شده است که می‌توان به دفن کردن و سوزاندن آنها بعنوان روش‌های اصلی مدیریت زباله اشاره کرد که هر دو روش آلودگی زیادی برای محیط زیست به همراه دارند. امروزه فرآیند پیرولیز به عنوان یک روش نوین جهت تبدیل ضایعات شهری به سوخت مایع و گازی شکل در تحقیقات مطرح می‌شود. اما ضایعات مختلف مسیرهای مختلفی را در طی این فرآیند طی می‌کنند که منجر به تولید سوختهایی با ترکیبات مختلف می‌گردد. به همین منظور جهت تولید سوخت با مشخصات معین مکانیزم واکنش که وابسته به نوع خوراک می‌باشد مشخص گردد. در این تحقیق، مسیر انجام واکنش پیرولیز پلی اتیلن با دانسیته پائین، کارتن، تایر و چوب صنوبر به عنوان ضایعاتی که نشان دهنده قسمتی عمده از زباله شهری باشد انتخاب شد. پیرولیز آنها بصورت جداگانه و باهم انجام گردید. نتایج نشان داد که نوع خوراک میزان و ترکیب سوخت مایع حاصل را تعیین می‌کند. همچنین در پیرولیز مخلوط زباله ها، مسیر واکنش متفاوتی در مقایسه با مسیر واکنش پیرولیز تک تک خوراک مشاهده شد که نشان از وجود واکنش‌های ثانویه مابین اجزاء محصولات پیرولیز تک تک خوراک داشت.

کلیدواژگان: پیرولیز، ضایعات شهری، سوخت، مسیر واکنش، محیط زیست

Investigating the reaction route in the pyrolysis process of some of municipal wastes

Ayla Ahmadi¹, Mortaza Gholizadeh^{2*}, Mehrab Fallahi-Samberan³, Leila Amirkhani³

1-PhD Candidate, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Ahar Branch, Islamic Azad University, Ahar, Iran

2- Associate Professor, Faculty of Chemical and Petroleum Engineering, University of Tabriz, Tabriz, Iran

3- Assistant Professor, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Ahar Branch, Islamic Azad University, Ahar, Iran

* P.O.B. 5166616471 Tabriz, Iran, m.gholizadeh@tabrizu.ac.ir

Received: 15 Jan. 2024 Accepted: 29 April 2024

Abstract

Nowadays, various methods have been considered for waste disposal, which can be mentioned as burying and burning as the main methods of waste management, both of which cause a lot of pollution to the environment. Recently, the pyrolysis process is proposed as a new method to convert municipal waste into liquid and gaseous fuel in research. But different wastes take different paths during this process, which leads to the production of fuels with different compositions. For this purpose, in order to produce fuel with certain characteristics, the reaction mechanism that depends on the type of feed should be determined. In this research, the path of pyrolysis reaction of low density polyethylene, cardboard, tire and poplar wood was chosen as the waste that represents a major part of urban waste. Their pyrolysis was done separately and together. The results showed that the type of feed determines the amount and composition of the resulting liquid fuel. Also, in the pyrolysis of mixed waste, a different reaction path was observed compared to the reaction path of individual feed pyrolysis, which indicated the existence of secondary reactions between the components of individual feed pyrolysis products.

Keywords: Pyrolysis, Municipal waste, Fuel, Reaction pathway, Environment

1 - مقدمه

زباله شهری از مهمترین مشکلات جامعه امروزی برای طبیعت می باشد. طبق اطلاعات گزارش شده، سالانه به مقدار زیادی زباله شهری (2/01 میلیارد تن در سال) در دنیا تولید می شود [1] که در زیر زمین دفع می گردند و یا سوزانده می شوند [5-2]. از هر دو روش ذکر شده به میزان زیادی آلودگی تولید می شود که نقش عمده ای در آلودگی هوا و یا منابع آبهای زیرزمینی دارند. به همین دلیل، پیرولیز به عنوان یک روش ترموشیمیایی که قادر به تبدیل ضایعات آلی به سوخت مایع باشد توسط دانشمندان مورد مطالعه قرار گرفت [8-6].

طی فرآیند پیرولیز، انواع مختلف زباله به سوخت مایع (روغن پیرولیزی)، جامد (چار) و محصول گاز قالب اشتعال تبدیل می شود که روغن پیرولیزی محصول اصلی این فرآیند به شمار می رود [11-9]. بسته به شرایط فرآیندی واکنش و همچنین نوع زباله، روغن پیرولیزی می تواند با بازده متفاوت و ترکیب متفاوت بدست آید [14-11]. بنابراین، این اصل نشان دهنده این است که نوع خوراک یکی از پارامترهای تعیین کننده در مسیر واکنش است. بعنوان نمونه، روغن پیرولیزی حاصل از پلاستیکهای با فرمولاسیون خطی مانند پلی اتیلن حاوی ترکیبات خطی بوده، درحالیکه روغن پیرولیزی حاصل از پلی استایرن شامل ترکیبات آروماتیک می باشد [17-15].

زباله شهری حاوی ترکیبات آلی مختلف با درصدهای متفاوت می باشد که از پیرولیز آنها به محصولات کاملاً متفاوتی می توان رسید [19 و 18]. این نشان می دهد که شرایط بهینه برای هر نوع زباله می تواند بسیار متفاوت باشد. لذا برای درک بهتر فرآیند پیرولیز، فهمیدن مسیر درست انجام واکنش بسیار ضروری می باشد. مسیر واکنش می تواند تعیین کننده شرایط بهینه واکنش و در صورت داشتن مخلوط زباله ها می تواند پیش بینی کننده میزان و خواص محصولات مورد نظر باشد.

مسیر انجام واکنش پیرولیز زباله شهری زیاد بررسی نشده است. مطالعات موجود بیشتر در زمینه مطالعه مسیر واکنش خوراک تنها مانند زیست توده و یا پلاستیک می باشد. در برخی موارد پیرولیز همراه سازی زیست توده با برخی زباله ها نیز به طور خیلی کلی بررسی شده است. به عنوان نمونه اوجها و همکارانش [20] مکانیزم واکنش پیرولیز زیست توده و پلی پروپیلن را به عنوان نماینده زباله شهری بررسی کردند. طبق مطالعات آنها در مرحله اول کراکینگ و تبدیل جزیی حلقه های آروماتیک به مولکولهای خطی انجام شد. شکافت واکنشهای میانی و انتهایی^۲، نوترکیبی^۳، تولید ترکیبات سیکلی^۴، انتزاع رادیکال هیدروکسیل^۵، شکافت بتا^۶، جدایش از طریق هیدروژن^۷، دکربونیلاسیون^۸ و دی کربوکسیلاسیون^۹ انجام شد. در مرحله دوم، الکاها و ترکیبات حلقوی تشکیل شدند. تاثیر کاتالیزور بر روی مسیر انجام واکنش پیرولیز توسط شو و همکاران^{۱۱} [21] بررسی شد. در این تحقیق سلولز و پلی اتیلن به عنوان نماینده زباله شهری انتخاب شدند و پیرولیز در دمای 500 تا

700 درجه سانتیگراد در حضور کاتالیزور زئولیت آلومینا سیلیکات انجام شد. از پیرولیز پلی اتیلن، مولکولهای با زنجیره طولانی آلیفاتیک تولید شدند که بر روی سطح کاتالیزور نشستند. در مرحله بعدی بر اثر پلیمریزاسیون به کک تبدیل شدند. از تخریب سلولز زنجیره های بلند خطی و فنولها تولید شدند که آنها نیز به کک تبدیل شدند. با افزایش دما زنجیره های طولانی شکسته و به مولکولهای کوچک و یا ترکیبات آروماتیک تبدیل شدند. در مطالعه دیگری که توسط وانگ و همکاران^{۱۱} [22] انجام شد آشکار شد که نوع کاتالیزور در تعیین مسیر واکنش نقش بسزائی دارد. کاتالیزورهای آلومینوم اکسید^{۱۲}، کلسیم اکسید^{۱۳} آلومینو سیلیکات مزوپور^{۱۴}، آلومینوسیلیکات^{۱۵}، انتخاب شد و خوراک چوب بود. نتایج آنها نشان داد که پیرولیز در دو مرحله انجام می شود که شامل واکنشهای اولیه و ثانویه می باشد. در طی واکنشهای اولیه موادی مانند اسیدها و آلدییدها از بین می روند. کاتالیزور اکسید کلسیم تمایل بیشتری به این واکنش نشان داد. در مقابل موادی مانند فنولیکها و کتونها تشکیل شدند. همچنین برخی ترکیبات اکسیژن دار به ترکیبات حلقوی تبدیل شدند. در مرحله بعد بسته به نوع کاتالیزور، فورانها و آروماتیکهای با زنجیره طولانی تشکیل شدند

تا به حال تحقیقات کامل و گسترده ای در زمینه پیش بینی مسیر واکنش در طی فرآیند پیرولیز زباله ها به دلیل پیچیدگی واکنشها صورت نگرفته است. بنابراین، در این تحقیق، پیرولیز پلی اتیلن با دانسیته پائین، کارتن، تایر و چوب صنوبر و همچنین مخلوط آنها به عنوان نماینده ای از زباله که قسمتی از زباله شهری را تشکیل می دهد انجام شد و میزان بازده محصولات اندازه گیری شد. همچنین مسیر انجام واکنش برای هر کدام مشخص گردید. آزمایشات در یک راکتور نیمه پیوسته در دمای 500 درجه سانتیگراد در حضور و بدون حضور کاتالیزور و فشار اتمسفریک انجام شد. همانطور که می دانیم پیرولیز ضایعات شهری در کشورمان در سالهای اخیر مورد توجه قرار گرفته است. اما هنوز به دلیل پیچیدگی و تعدد زیاد واکنشها، همچنان مسیر انجام واکنش ناشناخته می باشد. علی الخصوص هنگامی که تعداد ترکیبات زباله ها در ضایعات شهری زیاد باشد، واکنشهای ثانویه نقش اساسی در بازده و ترکیبات محصولات دارند. در این تحقیق، این برهمکنشها در پیش بینی مسیر واکنشهای پیرولیز در نظر گرفته شده است.

2- بخش تجربی

2-1- مواد اولیه

گرانولهای پلی اتیلن دانسیته سبک از شرکت پتروشیمی امیرکبیر خریداری شد. ضایعات تایر، کارتن و چوب صنوبر از منطقه دفع ضایعات در تبریز تهیه شدند. ذرات خوراک به شکل استوانه و به طور میانگین به قطر 2/5 میلی متر و ارتفاع 3 میلی متر بودند. از گاز نیتروژن به عنوان گاز خنثی و از استون و مخلوط

⁹ Decarboxylation

¹⁰ Y. Xue, et al

¹¹ J. Wang, et al

¹² Al₂O₃

¹³ CaO

¹⁴ Al-MCM-41

¹⁵ HZSM-5

¹ D.K. Ojha, et al

² Mid and End Chain Fission

³ Recombination

⁴ Cyclization

⁵ OH radical Abstraction

⁶ β-scission

⁷ H-abstraction

⁸ Decarbonylation

با نسبت انشعاب 50 به 1، به درگاه تزریق شد. در ابتدا دمای ستون برای 3 دقیقه در دمای 35 °C حفظ شد و سپس دما با نرخ 10 °C/min از 35 °C تا 250 °C افزایش پیدا کرد. ستون برای 5 دقیقه در دمای 250 °C نگه داشته شد. هلیوم با دبی 4 ml/min به عنوان گاز حامل استفاده شده است. شناسایی پیک‌ها در طیف MS براساس مقایسه با طیف استاندارد ترکیبات موجود در مرکز داده GC-MS یا با توجه به نسبت طیف/ زمان ماند برای گونه‌های مشخص تزریق شده، انجام می‌شود [27].

2-2-5- طیف سنجی مرئی فرا بنفش و فلورسانس^۴

برای درک تبدیل ساختارهای آروماتیکی در حین پیرولیز، از دستگاه طیف‌سنج فلورسانس Shimadzu (RF-6000) استفاده شده است. تمامی نمونه‌ها تا مقدار 250 ppm رقیق شدند. به علاوه، نرخ اسکن و عرض شکاف به ترتیب 600 nm/min و 10 nm بودند. طیف خروجی 230 nm و طیف تحریک^۵ در محدوده 250-600nm نیز انتخاب شدند. غلظت آروماتیک‌ها با استفاده از اسپکتروفتومتری اشعه فرابنفش (Metash Corp, UV-800S) با عرض شکاف 5 nm مشخص شد [27].

2-2-6- آنالیز گرما وزنی (TG^۶)

این آنالیز برای اندازه‌گیری میزان فراریت ترکیبات موجود در نمونه‌ها استفاده شد. منحنی‌های مربوط به کاهش وزن و مشتق ترموگراویمتری با دستگاه TGA-HCT-1، Henven، انجام شد. در ابتدا نمونه‌ها از دمای اتاق تا 105 °C حرارت‌دهی شدند و این دما برای حذف رطوبت فیزیکی نمونه به مدت 20 دقیقه حفظ شد. سپس نمونه‌ها برای رسیدن به دمای 500 °C، با نرخ حرارتی 20 °C/min و در حضور جریان نیتروژن، تحت حرارت قرار گرفت [27].

2-2-7- آنالیز عنصری^۷

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

3- نتایج و بحث

3-1- بازده محصولات

میزان تولید محصولات مختلف بدست آمده در فرآیند پیرولیز مواد مختلف در جدول 1 آورده شده است.

جدول 1 بازده محصولات ناشی از پیرولیز مواد مختلف

خوراک	گاز	تار	چار
پلی اتیلن با دانسیته کم	57/58	41/57	*0/85
کارتن	31/68	28/11	40/21
تایر	29/51	44/96	25/51

کلروفرم و متانول که از شرکت سیگما-الدريج خریداری شده بودند به عنوان حلال برای شستشو، در کندانسور استفاده شد.

2-2- تجهیزات استفاده شده در فرآیند پیرولیز و آنالیز محصولات آن

2-2-1- راکتور

برای انجام آزمایش سیستمی طراحی و ساخته شد. ابعاد راکتور نیمه پیوسته و بستر ثابت استفاده شده عبارت است از: ارتفاع 19 سانتیمتر و قطر 12 سانتیمتر و از جنس فولاد ضد زنگ می‌باشد. راکتور شامل 2 عدد شیر سوزنی استیل 316 و یک عدد شیر تویی 316 می‌باشد. برای ورودی گاز لوله 1/4 اینچی و برای ورودی آن دو لوله 1/4 و 1/2 اینچی تعبیه شده است. پیرولیز حرارتی در دمای 500 درجه سانتی‌گراد و تحت فشار اتمسفریک انجام شد. پس از رسیدن دمای راکتور توسط هیتر به دمای مورد نظر، 15 گرم از نمونه خوراک به داخل راکتور منتقل گردید. مدت زمان واکنش 20 دقیقه در نظر گرفته شد و در حین این عمل محیط راکتور توسط گاز نیتروژن عاری از اکسیژن گردید. بخارات حاصل از فرآیند پیرولیز با عبور از یک کندانسور که در آن از مخلوط کلروفرم-متانول به عنوان حلال استفاده شد، خنک شده و به دو قسمت، محصول گاز و مایع (تار) تقسیم شد. ماده‌ی مانده در داخل راکتور چار نامیده می‌شود که جامد می‌باشد. بقیه پارامترها نظیر سرعت گرم کردن و دبی گاز بی‌اثر ثابت در نظر گرفته شده است. مایع به دست آمده حاوی حلال به مدت 5 ساعت در داخل آون با دمای 45 درجه سانتی‌گراد قرار داده شد، حلال و قسمت سبک‌تر تخیر شده و مایع باقیمانده تار نامیده می‌شود. برای کنترل دما از یک ترموکوپل از نوع K استفاده گردید. فشار راکتور همواره توسط فشار سنج به طور مداوم کنترل شد. همچنین جهت تنظیم میزان گاز نیتروژن ورودی از یک فلومتر که بعد از سیلندر نصب شده بود، استفاده گردید. در پایان نمونه‌های گاز، مایع و جامد حاصل خوراک مختلف با یکدیگر مقایسه شد تا تأثیر نوع خوراک بر روی مسیر واکنش معین شود. جزئیات بیشتر و شماتیک در مقالات چاپ شده قبلی آورده شده است [15].

2-2-2- طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR^۱)

از دستگاه Nicolet iS50 برای شناسایی طیف FTIR هر نمونه استفاده شده است. در ابتدا، نمونه‌ها در دمای 35 °C و در یک اجاق خلأ به مدت 4 ساعت حرارت‌دهی می‌شود. گستره اسکن طیف در بازه 450-250 cm⁻¹ بود [27].

2-2-3- پراش اشعه ایکس (XRD^۲)

از دستگاه Ultima IV X-ray برای بررسی و مطالعه ساختار کریستالی نمونه‌های چار استفاده شد. این دستگاه به یک گرافیت monochromatised Cu target مجهز بود (K α -radiation source, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) و نرخ اسکن 10 °C/min و در بازه دمایی 10-90 °C انجام می‌شد [27].

2-2-4- کروماتوگرافی گازی - طیف سنج جرمی (GC-MS^۳)

آنالیز محصولات تولید شده با استفاده از دستگاه Shimadzu GC-MS، با یک ستون موبینگ (DB-Wax) و با مشخصات (طول: 30 متر، قطر داخلی: 0/25 میلی‌متر، ضخامت فیلم: 0/25 میلی‌متر) انجام گرفت. 0/5 میکرومتر از نمونه

^۵ Excitation

^۶ Thermogravimetric (TG)

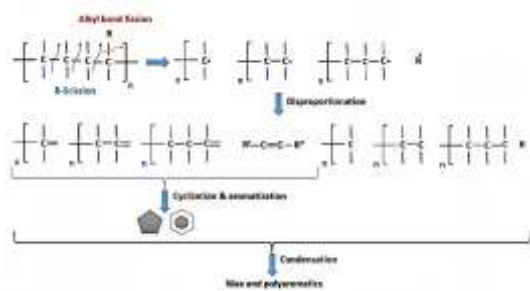
^۷ Elemental Analysis

^۱ Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR)

^۲ X-ray diffraction (XRD)

^۳ Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)

^۴ UV-flourescence spectroscopy



شکل 1 مسیر انجام واکنش پیرولیز پلی اتیلن با دانسیته پائین [9]

واکنشهای مختلفی در طی پیرولیز پلی اتیلن با دانسیته پائین رخ می‌دهد که عمده آنها شکستن شاخه جانبی آلکیل^۱، حذف هیدروژن^۲، تبدیل رادیکالها به مواد دیگر بر اثر واکنشهای اکسیداسیون-احیا^۳، شکست نامنظم زنجیره اصلی پلی اتیلن^۴، تولید ترکیبات سیکلی^۵ و آروماتیک شدن^۶ از مهمترین آنها می‌باشد [27]. در ساختار پلی اتیلن با دانسیته پائین علاوه بر مونومر پلی اتیلن، مواد افزودنی مانند پایدار کننده ها^۷ وجود دارند که در مسیر واکنش و خواص محصولات می‌توانند موثر باشند [15]. بصورت کلی در طی فرآیند پیرولیز این خوراک، زنجیره‌های جانبی و زنجیره اصلی به صورت تصادفی از محل‌های مختلف شکسته شده و در نتیجه محصولات اولیه که شامل رادیکالهای با زنجیره کوتاه و بلند هستند تولید می‌شوند. از شکست مولکولی مواد افزوده شده به پلی اتیلن با دانسیته پائین نیز مقدار زیادی الکل با سایزهای مولکولی بزرگ و کوچک تولید می‌شوند. در مرحله دوم رادیکالهای با زنجیره بلند شروع به شکست مولکولی می‌کنند که این فرآیند باعث تولید آلکانهایی مانند 1- هپتادکان^۸ و اکتادکان^۹ می‌شوند. در این بین، رادیکالهای هیدروژن نیز از زنجیره‌های طولانی تولید می‌شوند که مقداری از آنها به دلیل نداشتن وقت کافی باهم واکنش داده و تبدیل به مولکول هیدروژن می‌شوند. آلکانهای تولید شده نیز بر اثر شکست مولکولی بیشتر تبدیل به محصولات گازی مانند اتان، پروپان و بوتان می‌شوند. رادیکالهای با زنجیره کوتاه نیز تبدیل به آلکنهایی مانند تری دکان^{۱۰} می‌شوند. همچنین آلکانهای با زنجیره طولانی نیز بر اثر شکست مولکولی به آلکنهای کوچکتر و آلکنها تبدیل می‌شوند که در تار موجود می‌باشند. برخی از این ترکیبات در طی واکنش ثانویه تبدیل به ترکیبات سیکلی و آروماتیکها می‌شوند که از پلیمریزاسیون آنها موم تولید می‌شود. در تشکیل موم، الکهای حاصل از مواد افزودنی به پلی اتیلن با دانسیته پائین می‌توانند حضور داشته باشند که منجر حضور عنصر اکسیژن در موم می‌شود که در جای دیگر نشان داده شده است [15].

3-3- مسیر انجام واکنش پیرولیز کارتن و چوب صنوبر

مسیر انجام واکنش مواد لیگنوسلولزی مانند چوب، کاه، کارتن... مثل هم می‌باشد با این تفاوت که مقدار متفاوت سلولز، همی سلولز و لیگنین سرعت و میزان انجام واکنش پیرولیز را تعیین می‌کند. به عنوان نمونه مقدار زیاد سلولز و همی سلولز منجر به تولید مقدار بیشتر مواد فرار می‌شود که شامل اسیدها،

چوب صنوبر	18/07	63/31	
مخلوط	24/59	36/87	
مخلوط (میانگین داده‌ها)	21/29	33/18	45/52

* این مقدار نشان دهنده موم می‌باشد.

در محاسبات بازده، مقدار محصول به مقدار خوراک تقسیم شده است.

میزان بازده محصولات تولیدی شده از فرآیند پیرولیز مواد مختلف در جدول 1 آورده شده است. در طی فرآیند پیرولیز، واکنشهای مختلفی مانند شکست مولکولی، اکسیژن زدائی، آب زدائی، پلیمریزاسیون، تشکیل آروماتیکها... رخ می‌دهد که دارای سرعتهای متفاوت برای مواد اولیه مختلف بوده و در نتیجه باعث تولید ترکیبات مختلف با میزانهای متفاوت می‌شوند [23]. از پیرولیز پلی اتیلن با دانسیته کم، بیشترین مقدار مواد فرار شامل 57/58 درصد جرمی گاز و 41/57 درصد جرمی تار تولید شد که نشان دهنده شکست آسانتر شاخه ها و زنجیره اصلی مولکولی پلی اتیلن سبک در شرایط واکنش پیرولیز می‌باشد [24]. لازم به ذکر است که از پیرولیز پلی اتیلن با دانسیته پائین چار تولید نشد بلکه موم حاصل گردید. کارتن منجر به تولید بیشترین مقدار چار (40/21 درصد جرمی) شد که می‌تواند به دلیل مقدار بالای لیگنین در کارتن باشد [25]. از پیرولیز تابر نیز مقدار بالای تار تولید شد که نشان از وجود مواد فرار سنگین در محصولات آن دارد که بیشتر می‌تواند به دلیل حضور مواد آروماتیک باشد [26]. از پیرولیز چوب صنوبر، کمترین مقدار تار (18/07) تولید شد در صورتیکه بیشترین قسمت محصول مربوط به محصولات گازی شکل بود (63/31 درصد جرمی). این نشان دهنده این است مقدار مواد سبک در داخل چوب صنوبر کم بوده و یا مواد داخل آن راحتتر شکسته شده اند. مواد گازی شکل به طور عمده از پیرولیز سلولز و همی سلولز موجود در ساختار چوب تولید شدند [14]. با میانگین گیری از بازدههای محصولات مختلف و مقایسه آنها با داده‌های حاصل از پیرولیز مخلوط مواد اولیه مشاهده گردید که بازده‌های واقعی با بازده‌های میانگین قابل ملاحظه ای دارند که این آشکار کننده وجود واکنشهای ثانویه ما بین محصولات در طی فرآیند پیرولیز مخلوط زباله ها بود. این واکنشها منجر به کاهش بازده مواد سنگین (چار و تار) شده، درحالیکه مقدار مواد سبک را افزایش دادند [25-29]. این بدان معناست که مخلوط کردن مواد اولیه باعث افزایش سرعت واکنش شکست مولکولی شده است. لازم به یادآوری می‌باشد که کلیه مسیر انجام واکنشهای ارائه شده در ادامه بر اساس تحقیق و داده‌های مقاله چاپ شده قبلی در گروه تحقیقاتی موجود در این تحقیق می‌باشد.

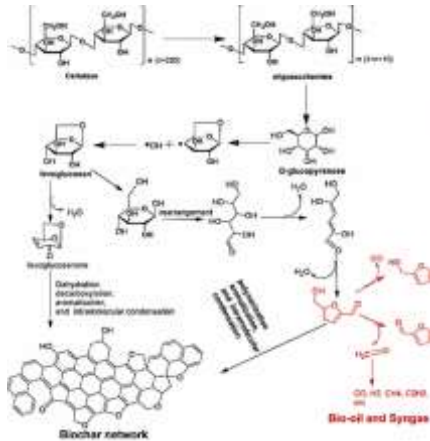
3-2- مسیر انجام واکنش پیرولیز پلی اتیلن با دانسیته پائین

آنالیز عنصری کاتالیزور و چار تولید شده، در مقالات قبلی چاپ شده آورده شده است [27 و 30]. با توجه به نتایج بدست آمده از آنالیز محصولات حاصل از پیرولیز مواد استفاده شده به عنوان خوراک که در جای دیگر گزارش شده است [27]، می‌توان مسیر انجام واکنش پیرولیز پلی اتیلن با دانسیته پائین را بصورتی که در شکل 1 آورده شده است نشان داد.

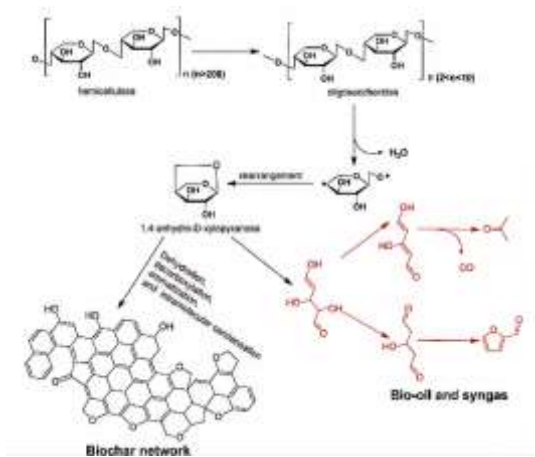
⁶ Aromatization
⁷ Stabilizers
⁸ 1-Heptadecane
⁹ Octadecane
¹⁰ Tridecane

¹ Alkyl bond fission
² Dehydrogenation
³ Disproportionation
⁴ β -scission
⁵ Cyclization

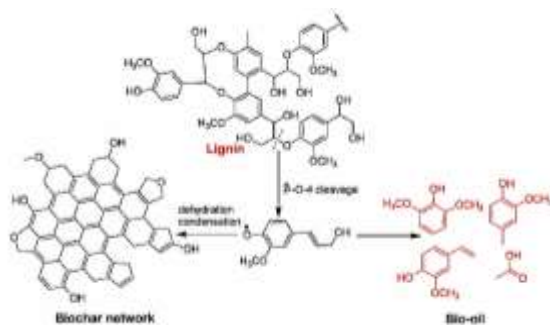
می‌باشند.



شکل 2 مسیر انجام واکنش پیرولیز سلولز [9]



شکل 3 مسیر انجام واکنش پیرولیز همی سلولز [9]



شکل 4 مسیر انجام واکنش پیرولیز لیگنین [9]

آلدئیدها، کتونها، آلکانها، الکنها... هستند می‌شود که به دلیل شکست شاخه‌های جانبی اکسیژن دار و همچنین شاخه اصلی می‌باشد. در صورتیکه از پیرولیز لیگنین، چار و همچنین مواد فرار سنگین مانند زنجیره‌های طولانی آروماتیک تولید می‌شود.

به صورت کلی مسیر انجام واکنش پیرولیز مواد لیگنوسلولزی در شکل 2 [27] نشان داده شده است. همانگونه که در شکل نشان داده شده است مسیر انجام واکنش پیرولیز مواد لیگنوسلولز شامل سه مرحله می‌باشد که بصورت جداگانه بررسی می‌توانند بشوند. البته لازم به یادآوری است که واکنشهای ثانویه زیادی بین مواد فرار و غیر فرار حاصل از سلولز، همی سلولز و لیگنین می‌تواند رخ دهد که پیش بینی آنها تا حدودی مشکل می‌باشد.

در پیرولیز سلولز، همانگونه که در شکل 2 نشان داده شده است دو مسیر واکنش می‌تواند اتفاق بیفتد. در دمای پائین و نرخ حرارت دهی پائین، واکنش تشکیل چار مهمترین واکنش می‌باشد. در حالیکه در دمای بالا و نرخ حرارت دهی بالا، تبدیل سلولز به مواد فرار و همچنین تشکیل لوگلوکوزان¹، اولین مرحله از واکنشها می‌باشد. از تخریب سلولز، الیگوساکاریدز و به دنبال آن دی گلوکوپیرانوز² از شکست پیوند گلوکوزیدی تولید می‌شود. سپس از تغییرات درون مولکولی این ماده، لوگلوکوزان تشکیل می‌شود. سپس در اثر واکنشهای مانند حذف آب³، حذف گروه کربونیل⁴، آروماتیکی شدن⁵ و کندانس شدن داخلی⁶ لوگلوکوزان، چار تشکیل می‌شود [31 و 32].

در شکل 3، مسیر پیرولیز همی سلولز آورده شده است. ابتدا، شکست مولکولی ساختار الیگوساکاریدها و سپس شکست پیوند گلوکوزیدی در زایلن و بعد تغییرات داخل مولکولی رخ می‌دهد. در نتیجه 1 و 4-انیدرو-دی-زایلورپرانوز⁷ تولید می‌شود. سپس در اثر واکنشهایی مانند حذف آب، حذف گروه کربونیل، آروماتیکی شدن و کندانس شدن داخلی، چار تشکیل می‌شود.

در شکل 4، مسیر انجام واکنش در طی پیرولیز لیگنین آورده شده است. بیشترین قسمت چار تولیدی در پیرولیز مواد لیگنوسلولزی از لیگنین تولید می‌شود. دلیل این موضوع، تمایل بیش از حد ترکیبات اکسیژن دار داخل لیگنین به پلیمریزاسیون و واکنش تشکیل چار می‌باشد. البته بایستی یادآوری نمود که پیش بینی دقیق مسیر واکنش پیرولیز لیگنین بسیار پیچیده می‌باشد زیرا ترکیبات با فرمولاسیون و خواص بسیار متفاوتی در ساختار لیگنین موجود می‌باشد. واکنش رادیکالی آزاد⁸ اصلی ترین نوع واکنش دی پیرولیز لیگنین می‌باشد. از شکست پیوند بتا-او-4⁹ در لیگنین، رادیکالهای آزاد تولید می‌شوند. در مرحله بعد، رادیکالهای آزاد، پروتونهای پیوندهای کربن-هیدروژن و اکسیژن-هیدروژن را می‌گیرند و در نتیجه ترکیباتی مانند وانیلین و 2-متوکسی-4-متیل فنل¹⁰ تولید می‌شوند. در مرحله بعد، رادیکالها مابین ترکیبات مختلف جابجا می‌شوند که در این بین، بر اثر برخورد آنها ترکیبات دیگری نیز تولید می‌شوند.

هائطور که قبلا نیز ذکر گردید بسته به مقدار سلولز، همی سلولز و لیگنین در مواد لیگنوسلولزی، میزان و سرعت واکنشهای ذکر شده بالا می‌تواند بسیار متفاوت باشد. اما مسیر کلی یکسان می‌باشد. واکنشهای ثانویه که مابین محصولات حاصل از این ترکیبات ایجاد می‌شود نیز در خواص و ترکیب محصول نهایی تاثیر دارد. عوامل دیگری همچون شرایط فرآیندی واکنش پیرولیز، میزان مواد معدنی موجود در ساختار مواد لیگنوسلولزی... در مسیر واکنش موثر

⁶ Intramolecular Condensation

⁷ 1,4-anhydro-D-xylopyranose

⁸ Free Radical Reaction

⁹ β -O-4

¹⁰ 2-methoxy-4-methylphenol

¹ Levoglucosan

² Glucosidic

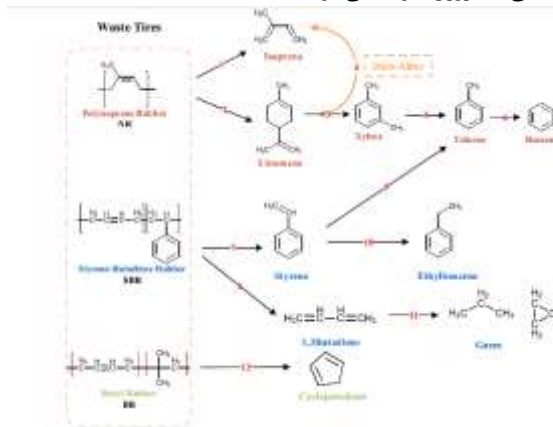
³ Dehydration

⁴ Decarbonylation

⁵ Aromatization

4-3- مسیر واکنش پیرولیز تایلر

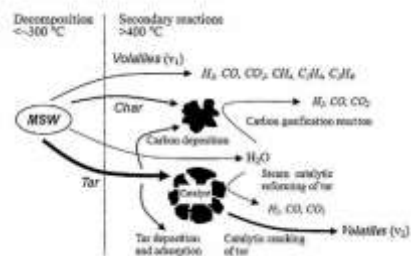
مسیر انجام واکنش پیرولیز تایلر در شکل 5 آورده شده است [9-34]. پیرولیز تایلر در دو مرحله انجام می‌پذیرد. در مرحله اول برش تصادفی پیوندها رخ می‌دهد که بر اثر آن ایزوپرن، بوتان و استایرن تولید می‌شود. بر اثر واکنش حلقوی شدن، ایزوپرن تبدیل به لیمونن¹ می‌شود. در مرحله دوم، برش پیوندهای انتهایی² رخ می‌دهد که منجر به تولید پارافین‌های خطی، آروماتیکها و ترکیبات حلقوی می‌شود. همچنین مقدار قابل ملاحظه‌ای هیدروژن در نتیجه واکنش انتقالی هیدروژن³ تولید می‌شود.



شکل 5 مسیر انجام واکنش پیرولیز تایلر [9]

5-3- مسیر انجام واکنش پیرولیز خوراک مخلوط

مسیر انجام پیرولیز زباله شهری در شکل 6 نشان داده شده است [9]. دو دسته واکنشهای متفاوت در پیرولیز زباله شهری رخ می‌دهد: واکنشهای اولیه و واکنشهای ثانویه. واکنشهای اولیه در دمای 300 تا 700 درجه سانتی‌گراد انجام می‌شود که بیشتر واکنشهای تخریب ساختار و شکستن پیوندهای کووالانسی می‌باشد. در نتیجه این واکنش، محصولات تار، چار، آب و گاز تشکیل می‌شود. بطور کلی واکنشهای اولیه شامل خشک کردن، تخریب و تبدیل به مواد فرار می‌باشد. در طرف مقابل، واکنشهای ثانویه بعد از تشکیل اولیه محصولات رخ می‌دهند و شامل شکست مولکولی تار و واکنشهای شیفت دهی⁴ می‌باشد. واکنشهای ثانویه در دماهای بالای 400 درجه سانتی‌گراد رخ می‌دهد. بسته به دمای راکتور، واکنشهایی ثانویه مانند حذف گروههای عاملی مانند کربونیل، کربوکسیل و یا واکنشهای دیگر همچون کریستالیزاسیون، پلیمریزاسیون و تبدیل به آروماتیک رخ می‌دهد. حاصل واکنشهای ثانویه تشکیل مواد فرار سبک، کک و محصولات گازی شکل می‌باشد.



شکل 6 مسیر انجام واکنش پیرولیز زباله شهری [9]

4- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، پیرولیز پلی اتیلن با دانسیته پائین، کارتن، تایلر و چوب صنوبر به عنوان ضایعاتی که نشان دهنده قسمتی عمده از زباله شهری باشد انجام شد. سپس مسیر انجام واکنشهای آنها بررسی گردید. پیرولیز مخلوط زباله‌های انتخابی نیز انجام شد. نتایج نشان داد که میزان محصولات پیرولیز و مشخصات آنها بسیار متفاوت از هم می‌باشند. پلاستیکهای خطی منجر به تولید تار که شامل ترکیبات خطی بود شد. مواد لیگنوسولوزی بسته به میزان سلولز، همی سلولز و لیگنین موجود در آنها محصولات متفاوتی تولید کردند. لیگنین بیشتر، تار و چار با میزان آروماتیک بالا تولید کرد. از پیرولیز تایلر نیز محصولات با پایه آروماتیک عمدتاً حاصل شد. پیرولیز مخلوط زباله‌های انتخابی نیز روشنگر وجود واکنشهای ثانویه مابین محصولات تولیدی از تک تک زباله‌ها بود.

5- مراجع

- [1] Kumar, A. and A. Agrawal, Recent trends in solid waste management status, challenges, and potential for the future Indian cities—A review. *Current Research in Environmental Sustainability*. 2: p. 100011(2020).
- [2] Owusu PA, Asumadu-Sarkodie S. A review of renewable energy sources, sustainability issues and climate change mitigation. *Cogent Engineering* 3:1-14(2016).
- [3] Samadder SR, Prabhakar R, Khan D, Kishan D, Chauha MS. Analysis of the contaminants released from municipal solid waste landfill site: A case study. *Science of The Total Environment* 580:593-601(2017).
- [4] Horak J, Kubonova L, Bajer S, Dej M, Hopan F, Krpec K, Ochodek T. Composition of ashes from the combustion of solid fuels and municipal waste in households. *Journal of Environmental Management* 248:1-6(2019).
- [5] Hoareau CE, Ahmad N, Nuid M, Rubiyatno, Khoi DN, Kristanti RA. Sustainable technology in developed countries: Waste municipal management. *Industrial and Domestic Waste Management* 1:48-55(2021).
- [6] Singh RK, Ruj B. Time and Temperature Depended Fuel Gas Generation from Pyrolysis of Real World Municipal Plastic Waste. *Fuel*. Jun 15;174:164-71(2016).
- [7] Rehan M, Nizami AS, Shahzad K, Ouda OK, Ismail IM, Almeelbi T, Iqbal T, Demirbas A. Pyrolytic Liquid Fuel: a Source of Renewable Electricity Generation in Makkah. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. 1;38(17):2598-603(2016).
- [8] Howell SG. A ten Year Review of Plastics Recycling. *Journal of hazardous materials*. 1;29(2):143-64(1992)
- [9] Li Q, Faramarzi A, Zhang S, Wang Y, Hu X, Gholizadeh M. Progress in catalytic pyrolysis of municipal solid waste. *Energy Conversion and Management* 226:1-30(2020).
- [10] Labaki M, Jeguirim M. Thermochemical conversion of waste tyres—a review. *Environmental Science and Pollution Research* 24:9962-9992(2017).
- [11] Hasan MM, Rasul MG, Jahirul MI, Mofijur M. Fuelling the future: Unleashing energy and exergy efficiency from municipal green waste pyrolysis. *Fuel* 357:1-15(2024).
- [12] Tiwari M, Dirbeba MJ, Lehmusto J, Yrjas P, Vinu R. Analytical and applied pyrolysis of challenging biomass feedstocks: Effect of pyrolysis conditions on product yield and composition. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 177:1-24(2024).
- [13] Wang J, Ma Y, Li S, Yue C. Catalytic pyrolysis of polystyrene in different reactors: Effects of operating conditions on distribution and composition of products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 177:1-10(2024).
- [14] Williams PT. Yield and Composition of Gases and Oils/Waxes from the Feedstock Recycling of Waste Plastic. *Feedstock Recycling and*

³ Hydroge-transfer Reaction

⁴ Shifting Reaction

¹ Limonene

² End-scission mechanism

- [34] Li C, Zhang C, Zhang L, Gholizadeh M, Hu X. Catalytic pyrolysis of tire waste: Impacts of biochar catalyst on product evolution. *Waste Management* 116:9-21(2020).
- Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels*. 24:285-313(2006).
- [15] Li C, Zhang C, Gholizadeh M, Hu X. Different reaction behaviours of light or heavy density polyethylene during the pyrolysis with biochar as the catalyst. *Journal of Hazardous Materials* 399:1-15(2020).
- [16] Park KB, Jeong YS, Guzelciftci B, Kim JS. Two-stage pyrolysis of polystyrene: Pyrolysis oil as a source of fuels or benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes. *Applied Energy* 259:1-9(2020).
- [17] Ke L, Wu Q, Zhou N, Li H, Zhang Q, Cui X, Fan L, Liu Y, Cobb K, Ruan R, Wang Y. Polyethylene upcycling to aromatics by pulse pressurized catalytic pyrolysis. *Journal of Hazardous Materials*. 461:1-17(2024).
- [18] Valizadeh S, Valizadeh B, Seo MW, Choi YJ, Lee J, Chen WH, Lin KYA, Park YK. Recent advances in liquid fuel production from plastic waste via pyrolysis: Emphasis on polyolefins and polystyrene. *Environmental Research* 246:1-9(2024).
- [19] Karak, T., R. Bhagat, and P. Bhattacharyya, Municipal solid waste generation, composition, and management: The world scenario. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 43(2): p. 215-215 (2013).
- [20] D.K. Ojha, R. Vinu. Fast co-pyrolysis of cellulose and polypropylene using Py-GC/MS and Py-FT-IR. *RSC Adv*. 5, 66861-70 (2015).
- [21] Y. Xue. *Thermochemical conversion of organic and plastic waste materials through pyrolysis*, Iowa State University (2017).
- [22] J. Wang, Q. Liu, J. Zhou, Z. Yu. Production of High-Value Chemicals by Biomass Pyrolysis with Metal Oxides and Zeolites. *Waste Biomass Valori*. (2020) 1-9.45:1509-1630(2011).
- [23] Nawaz A, Razzak SA. Co-pyrolysis of biomass and different plastic waste to reduce hazardous waste and subsequent production of energy products: A review on advancement, synergies, and future prospects. *Renewable Energy* 224:1-18(2024).
- [24] Zhao D, Wang X, Miller JB, Huber GW. The chemistry and kinetics of polyethylene pyrolysis: A process to produce fuels and chemicals. *ChemSusChem* 13:1764-1774(2020).
- [25] Salavati S, Zhang C, Zhang S, Liu Q, Gholizadeh M, Hu X. Cross-interaction during co-gasification of wood, weed, plastic, tire and carton. *Journal of Environmental Management* 250:1-15(2019).
- [26] Xu S, Lai D, Zeng X, Zhang L, Han Z, Cheng J, Wu R, Masek O, Xu G. Pyrolysis characteristics of waste tire particles in fixed-bed reactor with internals. *Carbon Resources Conversion* 1:228-237(2018).
- [27] Ahmadi A, Gholizadeh M, Fallahi-Samberan M, Amirkhani L. Pyrolysis of municipal waste: Effect of waste type and co-pyrolysis on the formation of products and coke over zeolite catalyst. *Chemical Engineering Research and Design* 1:1-33(2022).
- [28] Han H, Wang R, Bao Z. Effect of secondary flow and secondary reactions on pyrolysis and heat transfer of supercritical hydrocarbon aviation fuel in a U-bend tube. *Energy* 292:1-8(2024).
- [29] Zheng K, Hu S, Li A, Ren Q, Xu K, Xu J, Jiang L, Wang Y, Su S, Xiang J. Catalytic effect of metal salts on deoxygenation and aromatization reaction during pressurized pyrolysis of corncob waste at mild temperatures. *Energy* 291:1-10(2024).
- [30] Luo J, Sun K, Ma R, Sun S, Cui C, Huang H. CO₂ enhanced continuous microwave pyrolysis of low-density polyethylene to produce high-quality products: Energy recovery balance and intrinsic mechanism exploration. *Energy Conversion and Management* 300:1-11(2024).
- [31] Li J, Xu K, Yao X, Liu J. Investigation of biomass slow pyrolysis mechanisms based on the generation trends in pyrolysis products. *Process Safety and Environmental Protection* 183:327-338(2024).
- [32] Shen W, He S, Mu M, Cao B, Wang S, Naqvi SR, Hanelt D, Abomohra A. A comprehensive review on the intricate processes involved in algae pyrolysis mechanism and possible migration of undesirable chemical elements. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 177:1-12(2024).
- [33] Wang K, Shan T, Li B, Zheng Y, Xu H, Wang C, Tian X. Study on pyrolysis characteristics, kinetics and thermodynamics of waste tires catalytic pyrolysis with low-cost catalysts. *Fuel* 356:1-17(2024).