

## تعيين بعض العوامل الحركية لعملية التكسير الحراري والحفزي لمزيج البولي إيثيلين والبولي بروبيلين

\* الدكتور إبراهيم راهب

\*\* الدكتور غسان داوود

\*\*\* حسام الركاد

تاريخ الإيداع 19 / 5 / 2015. قُبِلَ للنشر في 29 / 9 / 2015

### □ ملخص □

تم في هذا العمل تعيين العوامل الحركية لعملية التكسير الحراري والحفزي لمزيج من البولي إيثيلين والبولي بروبيلين باستخدام مفاعل مفتوح وبالطريقة السكونية. أُجري تفاعل التكسير عند درجات حرارة مختلفة  $470, 490, 510^{\circ}\text{C}$  وتحت الضغط الجوي، وتم تتبع سير العملية من خلال كمية الناتج (قطعة سائلة + غازية) بتابعية الزمن ومن ثم رسم منحنيات التفكك الحراري. استخدم في هذا العمل نوعان من المحفزات: محفز زيوليتي طبيعي سوري المنشأ Z والمحفز الثاني  $15\text{-SO}_4^{2-}/\text{Z}$  هو المحفز الأول بعد تحميله بأيونات الكبريتات بنسبة  $15\text{wt}\%$  بطريقة النقع. يستغرق تفاعل التكسير الحراري زمناً طويلاً نسبياً ويكون التفاعل من المرتبة الأولى وتزداد سرعة التفاعل بازدياد درجة الحرارة بينما ينخفض زمن التفاعل في التكسير الحفزي بشكل واضح ويكون التفاعل من المرتبة صفر الكاذبة. وتزداد سرعة التفاعل على نحو كبير مقارنة مع التكسير الحراري عند درجة الحرارة نفسها. وكانت قيمة ثابت السرعة عند الدرجة  $470^{\circ}\text{C}$   $k_1=0.0032\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$  للتكسير الحراري لتصبح  $k_0=0.111\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$  للتكسير الحفزي باستخدام المحفز Z و  $k_0=0.206\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$  للتكسير الحفزي باستخدام  $15\text{-SO}_4^{2-}/\text{Z}$  كمحفز عند نفس درجة الحرارة. كما تنخفض طاقة تنشيط التفاعل من القيمة  $208.7\text{kJ/mol}$  للتكسير الحراري إلى  $116.6\text{kJ/mol}$  للتكسير باستخدام المحفز Z و  $87.3\text{kJ/mol}$  باستخدام المحفز الزيوليتي المحمل بشاردة الكبريتات.

الكلمات المفتاحية: بولي إيثيلين، بولي بروبيلين، التكسير الحراري والحفزي، زيوليت، دراسة حركية.

\* أستاذ - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - سورية.

\*\* شركة مصفاة بانياس.

\*\*\* طالب دراسات عليا (دكتوراه) - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - سورية.

## Determination Some Kinetic Parameters for Thermal and Catalytic Cracking of The Mixed of Polyethylene and Polypropylene

Dr. Ibrahim Raheb\*  
Dr. Gassandaood\*\*  
Hussam Alrekad\*\*\*

(Received 19 / 5 / 2015. Accepted 29 / 9 / 2015)

### □ ABSTRACT □

Some kinetic parameters have been determined in this work for thermal and catalytic cracking of the mixed of polyethylene and polypropylene using batch method. The cracking reaction was carried out at different temperature 470,490 and 510°C under atmospheric pressure. The mass of products (liquid and gas fractions) were determined and used to plot the curves of the thermal and catalytic decomposition. We used two types of catalysts: Syrian natural Zeolite and the same after loading with sulfate ions using impregnation method. The thermal cracking has a long time and has first-order reaction. While in the case of catalytic process we note that the reaction finished in the short time and the process is the Zero-order reaction. The rate of the cracking increased very much, the rate constant was  $k_1=0.0032.\text{min}^{-1}$  in the thermal cracking at 470°C and  $k_0=0.111.\text{min}^{-1}$  in the case of catalytic cracking in presence of Z catalyst and  $k_0=0.206.\text{min}^{-1}$  in presence of 15-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Z as catalytic at the same temperature. In the other hand activation energy was 208.7 kJ/mol in the thermal process and decreased to 116.6 kJ/mol at Z catalytic presence and to 87.3 kJ/mol at 15-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Z catalytic presence.

**Keywords:** Polyethylene, Polypropylene, Zeolite, thermal and catalytic cracking, kinetic study.

\* Professor of Chemistry, Faculty of science, Tishreen University- Lattakia- Syria.

\*\* Baniyas Refinery.

\*\*\* Postgraduate Student, Dept. of Chemistry, Faculty of Science, Tishreen University Lattakia, Syria.

## مقدمة:

يزداد تراكم النفايات البلاستيكية في البيئة المحيطة على نحو ملحوظ نتيجة النشاط البشري المتزايد الذي يستهلك كميات كبيرة من البلاستيك. لقد ازداد الإنتاج العالمي من البلاستيك من 2 مليون طن سنوياً عام 1950 حتى وصل إلى 245 مليون طن في عام 2006 أي يزداد بمعدل 10% سنوياً [2,1]. يطرح هذا الازدياد مشكلة كبيرة أمام الباحثين في إدارة النفايات الناتجة عن هذا الاستخدام الواسع للبلاستيك، هناك طرائق متعددة تستخدم لهذا الغرض منها عملية الطمر، لكن هذه الطريقة لا تحل المشكلة بيئياً لصعوبة تحلل هذه المواد، بالإضافة إلى طريقة المعالجة الميكانيكية والبيولوجية والحرق للحصول على قيمة حرارية مقبولة لكن عملية الحرق تطرح مشكلة بيئية أخرى نتيجة الغازات الناتجة عن هذه العملية [3,2]. استناداً إلى المشاكل السابقة الناتجة عن إدارة النفايات البلاستيكية اتجهت الأنظار إلى طرائق جديدة أكثر ملائمة من الناحية البيئية والاقتصادية وكانت طريقة التفكك الحفزي هي الطريقة الكيميائية الأنجع في معالجة النفايات البلاستيكية نظراً لإمكانية تحويل هذه المواد إلى نواتج غازية وسائلة يمكن استخدامها كوقود أو كمواد خام لصناعات كيميائية أخرى بالإضافة إلى المردود العالي لهذه الطريقة [4].

لقد نشرت أبحاث كثيرة حول عمليات التكسير الحفزي للنفايات البلاستيكية باستخدام محفزات مختلفة من أهمها: الزيوليتات الصناعية مثل Y, MCM, ZSM-5 ومحفزات أخرى كالسيليكا والألومينا والعناصر المعدنية ومحفزات التكسير التدفقي [5-7] (FCC Fluid Catalyst Cracking). لكن مازالت العمليات التي تستخدم هذه المواد مكلفة وهناك صعوبة في توفير الشروط الصناعية لعمليات التكسير. تستخدم نماذج حركية عدة لمعالجة البيانات التجريبية وتعد النماذج الحركية أداة أساسية للتعرف على العوامل الحركية وآلية التفاعل. تحدث التفاعلات الحفزية لتفكك البوليمرات بآليات معقدة وهناك الكثير من التفاعلات التي تحدث أثناء العملية الحفزية لذلك هناك صعوبة كبيرة في اختيار النموذج الحركي الموافق لها. وقد بينت معظم الدراسات أن التكسير الحراري للبولي أوليفينات هي تفاعلات من المرتبة الأولى بينما تكون تفاعلات التكسير الحفزي مترافقة مع تغير مرتبة التفاعل ويعود ذلك إلى طبيعة التفاعلات التي تحدث على سطح المحفز [8].

وتم في هذا العمل تعيين طاقة تنشيط تفكك النفايات البلاستيكية (بولي إيثيلين + بولي بروبيلين) حرارياً ومن ثم باستخدام محفز زيوليتي طبيعي سوري المنشأ ومحمل بأيونات الكبريتات وذلك عند درجات حرارة مختلفة. استخدم في هذا العمل النموذج الحركي لتفاعل من المرتبة الأولى والمرتبة صفر لمعالجة البيانات التجريبية وتعيين بعض العوامل الحركية الهامة.

## أهمية البحث وأهدافه

تأتي أهمية البحث من كونه يتناول إمكانية استخدام الخامات الزيوليتية الطبيعية السورية في عمليات التكسير الحفزي للنفايات البلاستيكية. وبوصف هذه الخامات متوفرة وذات كلفة منخفضة وتحتاج إلى بعض المعالجات البسيطة لتصبح جاهزة للاستخدام، وبما أن النفايات البلاستيكية قيد الدراسة (البولي إيثيلين والبولي بروبيلين) تعد من ملوثات البيئة فإن البحث يعمل على تحويل هذه النفايات إلى مصدر للقطفات الهيدروكربونية التي يمكن استخدامها كوقود أو في عمليات الاصطناع العضوي للحصول على كيماويات ذات قيمة اقتصادية مرتفعة.

يهدف البحث إلى تعيين بعض العوامل الحركية مثل طاقة التنشيط وثابت السرعة لعملية التفسير الحراري والحفزي للنفايات البلاستيكية عند درجات حرارة مختلفة بغية الوقوف على الأثر الحفزي للخام الزيوليتي الطبيعي وللخام الزيوليتي المسلفن على تفاعل التفسير .

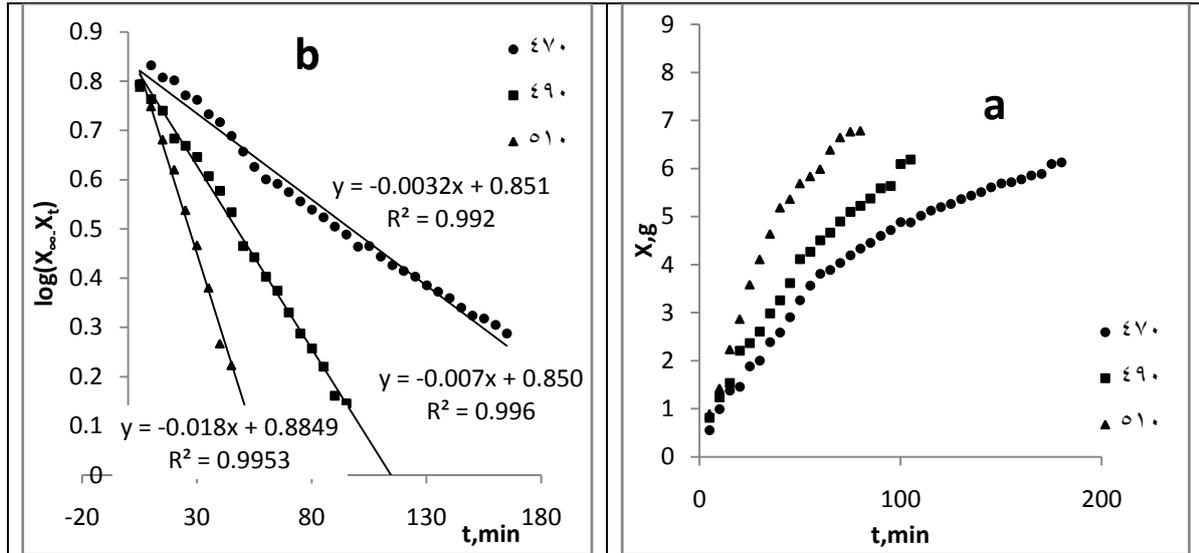
### طرائق البحث ومواده:

استخدم في هذا البحث الخام الزيوليتي الطبيعي السوري من منطقة تل أم أذن كمحفز تم تحضيره و توصيف المحفز المستخدم في أبحاث سابقة [9,10] وتبين أن أفضل تفسير يحصل عند نسبة تحميل لشاردة الكبريتات 15% وزناً ونسبة بوليمير إلى محفز  $P/C=3$  لذلك تم اختيار هذه الشروط لدراسة العوامل الحركية لتفاعل التفسير الحفزي. النفايات البلاستيكية المستخدمة هي عبارة عن عبوات بلاستيكية من البولي إيثيلين PE والبولي بروبيلين PP، قطعت هذه العبوات إلى شرائح صغيرة ذات أبعاد حوالي 2mm وأخذ مزيج من PE و PP بنسبة وزنية 80/20 PE/PP وذلك على كون البولي إيثيلين يشكل النسبة العالية من النفايات البلاستيكية مقارنة مع PP. واستخدمنا لإجراء تفاعل التفسير محطة حفز مؤلفة من مفاعل من الكوارتز وفرن تسخين وجهاز تحكم بدرجة الحرارة بالإضافة إلى وصلات زجاجية ومستقبلات للقطرات الناتجة كما في العمل السابق [9]. كما أجريت جميع التجارب في مفاعل مفتوح تحت الضغط الجوي وتم تتبع سير التفاعل من خلال تعيين تغير كمية المواد الناتجة (قطعة سائلة + غازية) والتي حسبت من خلال كمية الفاقد في المادة الداخلة في التفاعل الذي حدد بإيقاف التفاعل في لحظة معينة (سحب المفاعل من الفرن) وحسب فرق الوزن بين المفاعل ومحتوياته في لحظة الإيقاف مع الوزن في بداية التفاعل. أجريت تفاعلات التفسير عند درجات الحرارة  $510,490,470^{\circ}\text{C}$  ودرست منحنيات تغير كمية المادة الناتجة بتابعية الزمن ومن ثم طبقت بعض النماذج الحركية لتعيين ثابت السرعة وطاقة التنشيط.

### النتائج والمناقشة:

#### أولاً: التفسير الحراري:

من خلال تتبع تغير كمية الناتج (سائل + غاز) مع الزمن تم رسم منحنى تغير كمية الناتج بتابعية الزمن الشكل (1-a) والذي يبين أن نسبة التفسير الحراري للمزيج البلاستيكي (PE+PP) تزداد مع الزمن بالنسبة لكل درجات الحرارة المدروسة من جهة، ومن جهة أخرى فإن سرعة التفكك تزداد بازدياد درجة الحرارة كما يظهر من خلال المنحنيات السابقة ويلاحظ ازدياد المردود بارتفاع درجة الحرارة وفي جميع الحالات تكون الكمية المتبقية بعد عملية التفسير مرتفعة نسبياً [10].



الشكل (1): a. تغير كمية المادة الناتجة بتابعية الزمن للتكسير الحراري.  $T=470,490,510^{\circ}\text{C}$ .  
b. تعيين ثابت سرعة التفاعل وفق معادلة المرتبة الأولى للكاذبة للتكسير الحراري.  $T=470,490,510^{\circ}\text{C}$ .

وتشير العديد من الدراسات إلى أن التكسير الحراري للبولي إيثيلين والبولي بروبيلين يخضع لتفاعلات من المرتبة الأولى الكاذبة عملياً [11] لذلك قمنا بتطبيق النموذج الحركي لتفاعل من المرتبة الأولى الكاذبة والذي يعطى بالعلاقة

$$\text{Log}(X_{\infty} - X_t) = \text{Log}X_{\infty} - \frac{k_1}{2.303} t \quad (1)$$

حيث  $X_{\infty}$  كمية المادة الناتجة عند نهاية التفاعل.

$X_t$  كمية المادة الناتجة عند زمن معين.

$k_1$  ثابت سرعة التفاعل

يبين الشكل (1-ب) النتائج التجريبية وفق العلاقة (1) ونلاحظ من قيم  $R^2$  القريبة من الواحد أن هذه المنحنيات

تتطابق على نحو جيد مع معادلة الدرجة الأولى الخطية ومن ثمّ ؛ يمكن تعيين ثوابت سرعة التفاعل عند درجات

الحرارة المختلفة من ميل الخط المستقيم وفق العلاقة (1) و المبينة في الجدول (1)، ويظهر من هذا الجدول ازدياد قيمة

ثابت السرعة بازدياد درجة الحرارة.

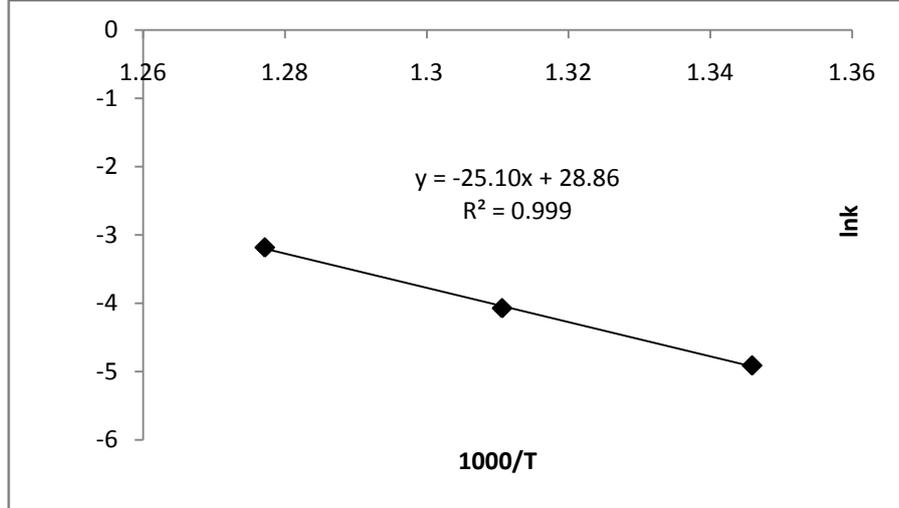
الجدول (1) قيم ثوابت السرعة للتكسير الحراري عند درجات حرارة مختلفة

$T,^{\circ}\text{C}$	$k_1$
470	0.00737
490	0.017273
510	0.041454

من معطيات الجدول (1) وباستخدام علاقة أرينوس (2):

$$\ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (2)$$

تم تعيين طاقة تنشيط تفاعل التكسير الحراري بيانياً من خلال رسم تغيرات  $\ln k_1$  بتابعية  $1/T$



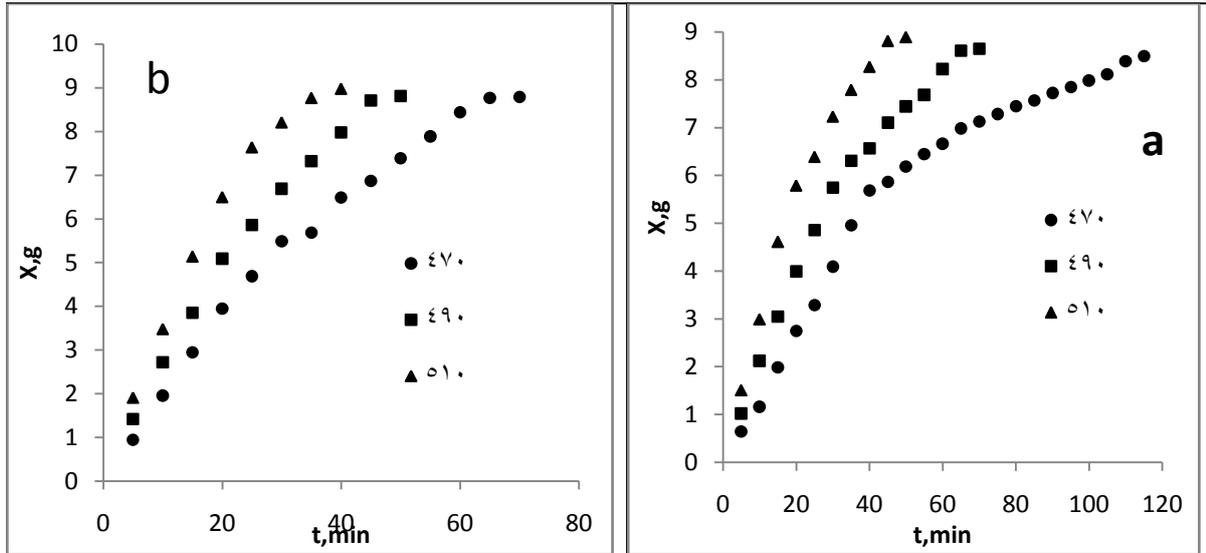
الشكل (2) علاقة أرينوس في الإحداثيات الخطية لحالة التكسير الحراري

من ميل المنحني حسب طاقة التنشيط لتفاعل التكسير الحراري والتي بلغت 208.7kJ/mol  
ثانياً: التكسير الحفزي:

أجري التكسير الحفزي للمزيج (PE+PP) كما في حالة التكسير الحراري باستخدام المحفز الزيوليتي الطبيعي Z والمحفز الزيوليتي الطبيعي المحمل بأيونات الكبريتات بنسبة  $(15-SO_4^{2-}/Z)$  15% عند نفس درجات الحرارة. ويبين الشكل (3) تغيرات كمية المادة الناتجة بتابعية الزمن عند درجات الحرارة المختلفة: وجدنا في العمل السابق [9] أن مردود العملية الحفزية يزداد بشكل واضح مقارنة مع التكسير الحراري وكانت نسبة التحول إلى قطفة سائلة وغازية في حالة التكسير الحراري 84.3%wt عند الدرجة 500°C أما في حالة التكسير الحفزي فقد وصلت إلى 98%wt للمحفز Z و 99.8%wt للمحفز  $15-SO_4^{2-}/Z$  وبمقارنة أزمنة نصف التفاعل يمكن تحديد بعض العوامل الحركية لتفاعل التكسير الحفزي (مرتبة التفاعل وثابت السرعة وطاقة التنشيط) باستخدام العلاقة الحركية لتفاعل من المرتبة n واستناداً إلى أزمنة نصف التفاعل بالنسبة للمادة الناتجة (القطفة سائل + غاز) والتي تعطى بالعلاقة:

$$\log t_{1/2} = \log \frac{2^{n-1}}{(1-n)k_n} + (1-n)\log X \quad (3)$$

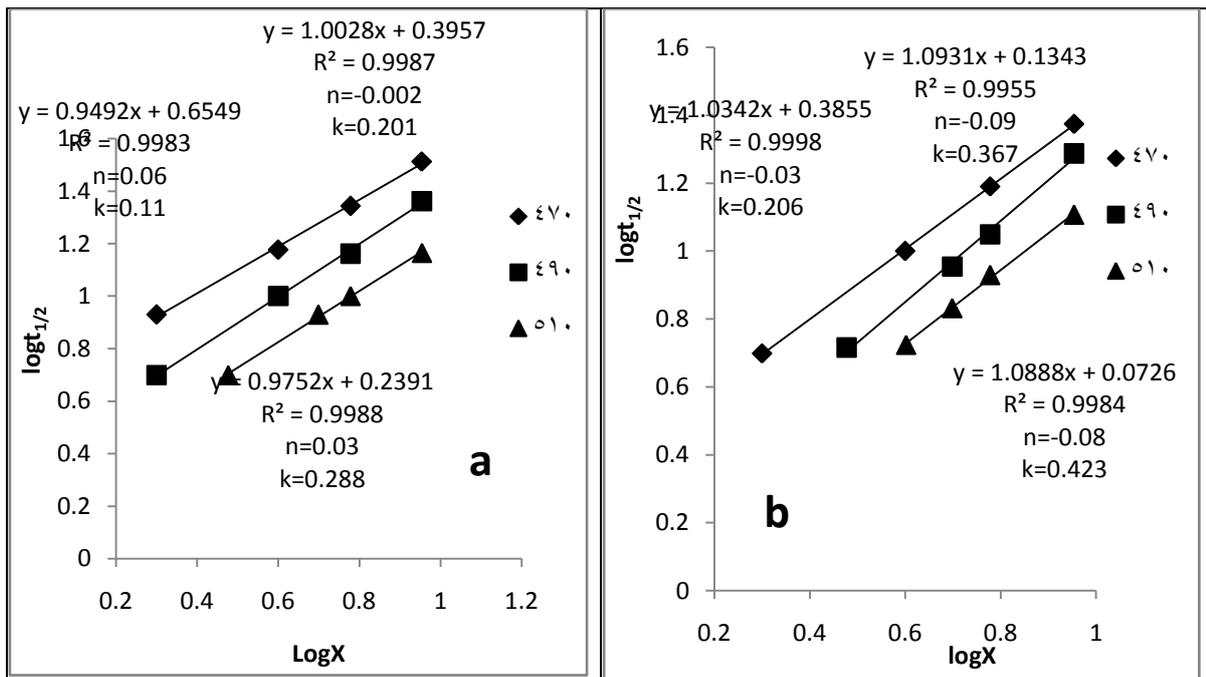
حيث  $t_{1/2}$  زمن نصف التفاعل، X كمية المادة الناتجة عن التفاعل، n مرتبة التفاعل،  $k_n$  ثابت السرعة



الشكل (3) تغيرات كمية المادة الناتجة بتابعية الزمن للتفاعل الحفزي

a. عند استخدام  $ZP/C=3, T=470, 490, 510^{\circ}C$ .

b. عند استخدام  $15-SO_4^{2-}/ZP/C=3, T=470, 490, 510^{\circ}C$ .



الشكل (4) تغيرات  $\log t_{1/2}$  بتابعية  $\log X$

a. المحفز Z

b. المحفز  $15-SO_4^{2-}/Z$

من العلاقة (3) نستطيع تحديد كل من مرتبة التفاعل وثابت السرعة برسم تغيرات  $\log t_{1/2}$  بتابعية  $\log X$  حيث ينتج خط مستقيم ميله  $(1-n)$  و تقاطعه  $\log \frac{2^{n-1}}{(1-n)k_n}$  من الشكل (3) حددنا  $X$  و  $t_{1/2}$  بيانياً عند درجات الحرارة المختلفة وبتطبيق العلاقة 3 حصلنا على الشكل (4):

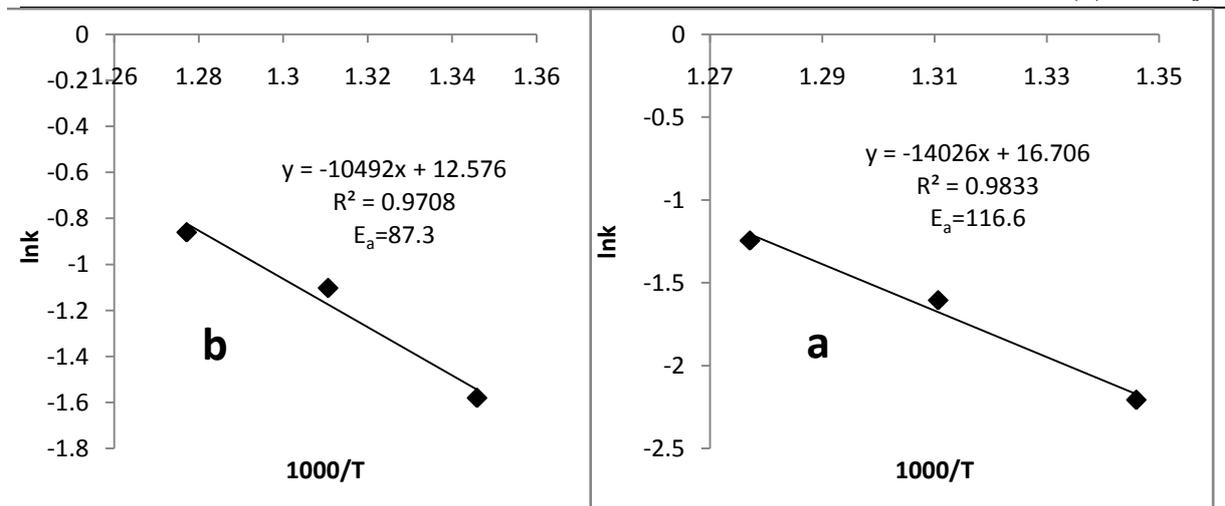
يمكن من الشكل (4) تعيين مرتبة التفاعل  $n$  من العلاقة  $n=1-m$  حيث  $m$  ميل الخط المستقيم ونلاحظ أن مرتبة التفاعل الحفزي بشكل عام باستخدام كلا المحفزين قريبة جداً من الصفر وبالتالي يمكن اعتبار أن تفاعل التكسير الحفزي في هذه الحالة من المرتبة صفر. أما قيمة ثابت السرعة الكاذب عند درجات الحرارة المختلفة تحسب من تقاطع الخطوط المستقيمة في الشكل (4) حسب العلاقة (3) وهي مبينة في الجدول (2).

الجدول (2) العوامل الحركية لتفاعل تكسير مزيج البلاستيك (PE+PP) حرارياً وحفزياً

T, °C	Thermal n=1		Catalytic cracking n=0			
	$k_1, g.min^{-1}$	$E_a, kJ/mol$	Z		15-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /Z	
			$k_0, g.min^{-1}$	$E_a, kJ/mol$	$k_0, g.min^{-1}$	$E_a, kJ/mol$
470	0.00737	208.7	0.11	116.6	0.206	87.3
490	0.0173		0.201		0.367	
510	0.0414		0.283		0.423	

بعد تعيين ثوابت السرعة حسب طاقة تنشيط كل من التفاعلين الحفزيين من علاقة أرينيوس (2) بيانياً المبينة

في الشكل (5).



الشكل (5) تعيين ثوابت السرعة وفق علاقة أرينيوس

a. التكسير الحفزي باستخدام Z

b. التكسير الحفزي باستخدام 15-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Z

نجد من خلال النتائج التي حصلنا عليها أن عملية التكسير الحراري لمزيج البلاستيك المدروس تخضع لتفاعل من المرتبة الأولى وهذا ما تؤكد معظم الأبحاث المنشورة في هذا المجال، ويمكن أن تختلف مرتبة التفاعل بحسب شروط العمل، وتبين الدراسات أنه عندما يكون تفاعل التكسير الحراري من المرتبة الأولى هذا يعني أن انقسام السلسلة البوليميرية يكون على عشوائي في مختلف أجزاء السلسلة كما أن سرعة التفاعل تكون بطيئة وتزداد مع ارتفاع درجة الحرارة بشكل واضح [11] وقد بلغت قيمة طاقة تنشيط تفاعل تكسير مزيج البوليميرات المدروس 208.7 kJ/mol في حين تبين الدراسات أن هذه القيمة تختلف بحسب شروط العملية من درجة حرارة وسرعة تسخين ونوع البوليمير حيث

توصل جين وزملاؤه إلى قيم لطاقة تنشيط أنواع البولي إيثيلين تتراوح بين [11] 196-337kJ/mol. في حين توصل ساتبندرا وزملاؤه إلى قيم لطاقة التنشيط تبلغ 350kJ/mol لتفكك البولي ستيرين [12].

نجد في حالة التكرس الحفزي باستخدام المحفز الزيوليني أولاً اختلافاً في مرتبة التفاعل ليصبح من المرتبة صفراً عوضاً عن الواحد مما يشير إلى اختلاف في آلية التفاعل الذي يحدث وتشير الأبحاث السابقة في هذا المجال إلى أن تفاعل التكرس من المرتبة صفر يدل على تشكل المونومير نتيجة لانقسام السلسلة البوليميرية من الأطراف بشكل أساسي وحدث انقسام نسبي في أجزاء أخرى من السلسلة [11] وهناك صعوبة كبيرة في تحديد آلية التفاعل بشكل دقيق وذلك نتيجة للتعقيدات والتداخلات الكبيرة في مثل هذا النوع من العمليات. نلاحظ أيضاً أنه في حالة التكرس الحفزي تزداد سرعة التفاعل بشكل كبير مقارنة مع التكرس الحراري كما يظهر من قيم ثوابت السرعة في الجدول (2) ومن نقصان زمن التفاعل لنفس الكمية من البوليمير كما يبين الشكلان (1) و (3) وحيث إن التكرس الحراري يستغرق زمناً طويلاً ولا يصل إلى النهاية و يكون المرود في أحسن حالاته حوالي 85%. في حين ؛ نجد في حالة التكرس الحفزي باستخدام كلا المحفزين أن زمن التفاعل يكون أقل ويصل المرود إلى 100% تقريباً بالإضافة إلى التناقص الواضح في قيمة طاقة التنشيط من 208.7kJ/mol في حالة التكرس الحراري إلى 116.6kJ/mol في حال استخدام المحفز Z و 87.3kJ/mol في حال استخدام المحفز  $15-SO_4^{2-}/Z$ ، مما يشير إلى تأثير طبيعة المحفز على بعض العوامل الحركية الجدول (2). فنلاحظ أنه عند الدرجة  $470^{\circ}C$  تبلغ قيمة ثابت السرعة لتفاعل التكرس الحراري 0.00737 وترتفع لتصل إلى 0.11 لعملية التكرس الحفزي باستخدام المحفز Z أي بزيادة قدرها 15 مرة تقريباً ثم تصل قيمة ثابت السرعة إلى قيمة عظمى عند استخدام المحفز  $15-SO_4^{2-}/Z$  لتبلغ 0.206 أي بزيادة قدرها 30 مرة مقارنة مع التكرس الحراري، ويكون هذا الاتجاه في تغير سرعة التفاعل متشابهاً عند درجات الحرارة الأخرى، وهذا ما يبين أولاً تأثير المحفز على قيمة ثابت السرعة للعملية كما في حالة المحفز Z ومن جهة أخرى يظهر تأثير أيونات الكبريتات في حالة المحفز  $15-SO_4^{2-}/Z$  وعلى اعتبار أن المراكز الفعالة الحمضية من نوعي براونشتد ولويس هي المسؤولة عن تحفيز تفاعلات تفسير السلاسل البوليميرية [4]، نلاحظ دور أيونات الكبريتات في تعزيز هذه المراكز على سطح المحفز. يبين الجدول (2) أيضاً انخفاض قيمة طاقة التنشيط لعملية تفسير البوليميرات المدروسة باستخدام التكرس الحفزي حيث تتخفف طاقة التنشيط من 208.7kJ/mol للتكرس الحراري لتصل إلى 116.6kJ/mol للتكرس باستخدام Z أي بانخفاض حوالي 45%، بينما تتخفف قيمة التنشيط بوجود المحفز  $15-SO_4^{2-}/Z$  إلى 87.3kJ/mol أي بانخفاض حوالي 60% ويشير ذلك إلى أهمية هذه المحفزات في عمليات تفسير البوليميرات.

الجدول (3) بعض العوامل الحركية لعدد من الأبحاث المنشورة في هذا المجال.

Polymer	Method	Eakj/mol	Reaction order,n	Reference
HDPE	thermal	225.5	1	[13]
HDPE	MCM-41	184.7	1	[13]
HDPE	thermal	239.9	-	[14]
HDPE	Al-Powder	52.84	-	[14]
LLDPE	thermal	252	-	[15]
LLDPE	Al-MCM-48	105.1	-	[15]

من الجدول (3) يلاحظ أن معظم الأبحاث الجارية في هذا المجال تؤكد انخفاض طاقة تنشيط تفاعل التفكك

الحفزي للبوليميرات. وعليه ؛ نجد إمكانية كبيرة لاستخدام الزيوليت السوري الطبيعي المعدل بالكبريتات في عمليات

تحويل النفايات البلاستيكية إلى قطرات هيدروكربونية التي يمكن استخدامها كوقود ويتوافق هذا مع الأبحاث المنشورة في إمكانية استخدام محفزات زيوليتية مختلفة في عمليات تكسير البولييميرات [2].

### الاستنتاجات والتوصيات:

- يكون التكسير الحراري لمزيج البولي إيثيلين والبولي بروبيلين من المرتبة الأولى وتكون سرعة التفاعل منخفضة عند الدرجة  $470^{\circ}\text{C}$  ثم تزداد بشكل ملحوظ عند الدرجة  $510^{\circ}\text{C}$ ، وتبلغ قيمة طاقة التنشيط للتكسير الحراري  $208.7\text{kJ/mol}$  وهي تتوافق مع العديد من الدراسات في هذا المجال.
- تتغير مرتبة التفاعل عند استخدام التكسير الحفزي للبوليميرات المدروسة إلى المرتبة صفر مما يشير إلى تغير في آلية تفاعل التفكك ويلاحظ ازدياد سرعة التفكك على نحو ملحوظ مقارنة مع التكسير الحراري عند نفس درجة الحرارة.
- يعمل المحفز الزوليتي Z على خفض قيمة طاقة التنشيط لتفاعل التكسير إلى  $116.6\text{kJ/mol}$ .
- يؤدي التحميل بأيونات الكبريتات إلى انخفاض واضح في قيمة طاقة التنشيط للتفاعل الحفزي حيث تصل إلى  $87.3\text{kJ/mol}$  مقارنة مع المحفز غير المحمل والتي تبلغ  $116.6\text{kJ/mol}$ .
- نوصي باستخدام بعض النماذج الحركية الأخرى لمعالجة النتائج بما في ذلك تغيير سرعة التسخين ودراسة انعكاس ذلك على العوامل الحركية.
- دراسة تأثير تغيير النسبة P/C على العوامل الحركية.
- دراسة تغيير نسبة التحميل بالكبريتات على العوامل الحركية.

### المراجع:

- [1]. PANDA a.K; SINGH R.K; MISHRN D.K. *thermolysis of plastics to fuel a suitable method for plastic waste management and manufacture of value added products-Aworld prospective*. Renewable and Sustainable Energy Review. 2010,14,233-248.
- [2]. ALMUSTAPHA M.N; ANDRESEN j.M. *Catalytic conversion of high density polyethylene (HDPE) polymer as a means of recovering valuable energy content from the plastic wastes*. Int. Conf. on pert. And sustain. Develop. 2011. IPCBEE. V26, 21-26.
- [3]. SHNT H.T; PUGH R.J; FORSSBERG E. *A review of plastic waste recycling and the flotation of plastic*. Resources Conversion and Recycling, 1999,25,85-109.
- [4]. LIN Y.H; SHARRTT P.N; GARFORTH A.A; DWYER J. *Catalytic conversion of polyolefin to chemicals and fuels over various cracking catalysts*. Energy&fuels 1998,12,767-774.
- [5]. LIN H.Y; HWANG E.Y; KIM J.R; CHOI J.K; KIM Y.A; WOO H.C. *Acid-catalyzed conversion chlorinated plastic waste into valuable hydrocarbons over post-use commercial FCC catalyst*. J. of Analytical and Applied Pyrolysis. 2010,87,154-162.
- [6]. PARK D.W; HWANG E.Y; KIM J.R; CHOI J.K; KIM Y.A; WOO H.C. *Catalytic degradation of polyethylene over solid acid catalyst*. Polymer degradation and stability. 1999,65,193-198.
- [7]. SHAH J; JAN MR; MABOOD F; JABEEN F. *Catalytic pyrolysis of LDPE leads to valuable resource recovery and reduction of waste problems*. Energy Conversion and Management, 2010,51,2791-2801.

[8].MARCILLA A; GOMEZ-STURANA A; VALDES F. *Catalytic cracking of low-density polyethylene over H-Beta and HZSM-5 zeolites: Influence of the external surface.* Kinetic Model Polymer Degradation and Stability, 2007,92,197-204.

[9].RAHEB I; LUTZ W; DAOOD G; REKAD H.*Preparation and Characterization of Sulfated natural Syrian Zeolite Catalyst.*Tishreen University Journal for studies and scientific research. Basic Series. Under publishing.

[10]. RAHEB I; REKAD H. *Catalytic Cracking of Plastic wastes over Sulfated Syrian Natural Zeolite.* R.J.of Aleppo Univ. Basic Science Series,2014. Under publishing

[11]. JIN WOO PARK; SEA CHEON OH; HAE PYONG LEE; HEE TAIK KIM; KYONG OK YOO. *A kinetic analysis of thermal degradation of polymers using a dynamic method.* Polymer Degradation and Stability, 2000,67,535-540.

[12]. STAYENDRA SINGH TOMAR and SINGH S.P. *Catalytic thermolysis of polystyrene over hydrated limonite and its kinetic analysis.* Intern. J. of Current Engineering and Ttechnology. 2013,3(1), 189-195.

[13].Araujo, A.S., et al., *Kinetic evaluation of the pyrolysis of high density polyethylene over H- AlMCM-41 material,* in *Nanoporous Materials Iii.* 2002, Elsevier Science Bv: Amsterdam. p. 473-478.

[14].ELHAM KHAGHANJKAV KANT; MOHAMMED MEHDI FARID. *Thermo pyrolysis of polyethylene: Kinetic study,* Energy Science and Technology, 2011,2,1,1-10.

[15].Jong-Ki Jeon, Hyun Ju Park, Jin-HeongYim, Ji Man Kim, Jinho Jung ,Young-Kwon Park. *Catalytic Cracking of LLDPE over MCM-48.* Solid State Phenomena Vols. 124-126 (2007) pp. 1757-1760.