# التحلل الحراري الحفزى لنفايات بلاستيك بإستخدام زيوليت طبيعي محسن لزيادة كفاءة إنتاج وقود السائل و كربون منشط

راشد ميان داد

## المستخلص

تعتبر النفايات البلاستيكية في المملكة العربية السعودية (م ع س) في زيادة مقلقة نتيجة للنمو الاقتصادي وارتفاع مستوى المعيشة. تمثل النفايالت البلاستيكية ١٧% من النفايات الصلبة. يسبب التخلص الغير مخطط من هذه النفايات مشاكل صحية وبيئية مثل الغازات السامة وناقلات الأمراض. ففي المملكة العربية السعودية لايوجد اعادة تدوير للنفايات البلاستيكية ولا يستفاد منها في توليد الطاقة. لذلك تهدف الدراسة الحالية لتحويل النفايات البلاستيكية الى طاقة ونواتج يستفاد منها عبر التكسير الحراري الحفزي وغير الحفزي. حيث تم التركيز على استخدام الزيولايت كحفاز محتمل في عملية التكسير الحراري نظرا لقلة تكلفته. وقد تم استخدام مفاعل صغير ذو مقاس تجريبي لاجراء التكسير الحراري والحفزي لأنواع مختلفة من البلاستيك. حيث تم الوصول إلى قيمة درجة الحرارة المثلى والزمن المثالي للتكسير. وهما ٤٥٠ درجة مئوية و٧٥ دقيقة على التوالي. وكانت نسبة أكبر زيت ناتج هي ٨٢% من التكسير الحراري كل من البولياستايرين بينما نتج عن التكسير الحراري للبولي ايثايلين شمع بدلا عن الزيت نسبة لتركيبه الكيميائي المتفرع. بصورة عامة نتج عن التكيسر الحراري زيت لكن تتأثر جودته بما تبقى من المواد الصلبة و الكبريت.

وقد تم دراسة تأثير استخدم كل من حفازات الزيولايت الطبيعيى و زيوليت مخلق (H-SDUSY) لتحسين جودة الزيت الناتج وتسريع عملية التكسير. حيث وجد أن كلا الحفازين يسرعان من عملية التكسير ويحسنان من جودة الزيت. عموما أوضح الزيولايت الطبيعي قدرة أقل علي التحفيز نظرا لتركيبة حبيباته المايكرومسامية ومساحة سطح BET أقل وحمضيته الأعلي. وقد وجد أن التنشيط الحمضي والحراري يزيد

من قدرة الزيولايت الطبيعي الحفزية، و ان الزيت الناتج يتكون من مركبات عطرية، برافينية ونفثالينية. كما يتكون الزيت الناتج من عملية التكسير الحراري والحفزي من سلاسل كربونية في المدي $C_5$ الي $C_{35}$. حيث أدى الحفز الى تقليل السلسلة الكربونية من $C_{35}$ الى و $C_{18}$. كما أن الزيت الناتج له قيم HHV تتراوح بين 41.8 MJ/kg و 43.7 MJ/kg على التوالي وهذه القيم مماثلة لقيم الديزل العادي.

وقد تم جمع الرماد (التار) كناتج ثانوي من تحلل البلاستيك وتم تحسينه و تحويله إلى الى C/MnCuAl-LDOs، والتي بدورها استخدمت في ادمصاص صبغة الكونغو الحمراء من محاليل مائية. ووجدت أن مقدرتها الادمصاصية عند اس هيدروجيني 4.5 هي 345mg/g عند زمن اتصال قدره ١٨٠ دقيقة عند درجة حرارة ٣٠. وقد أثبتت الدراسة أن عملية التكسير الحراري الحفزي طريقة واعدة لتحويل النفايات البلاستيكية الى مواد ذات قيمة وطاقة مما يفتح طرق جديدة لادارة النفايات البلاستيكية في المملكة العربية السعودية.

# CATALYTIC PYROLYSIS OF PLASTIC WASTES USING MODIFIED NATURAL ZEOLITE TO ENHANCE PRODUCTION OF LIQUID FUEL AND ACTIVATED CARBON

**Rashid Miandad**

**A thesis submitted for the partial fulfillment of the requirements of the degree of Doctor of Philosophy in [Environmental Sciences]**

**Supervised By**

**Prof. Dr. Mohamed Abu El-Fetouh Barakat**

**Dr. Asad Siraj Abu. Raziza**

**FACULTY OF METEOROLOGY, ENVIRONMENT AND ARID LAND AGRICULTURE**
**KING ABDULAZIZ UNIVERSITY**
**JEDDAH-SAUDI ARABIA**
**Ramdaan 1438 H – June 2017 G**

# ABSTRACT

In the Kingdom of Saudi Arabia (KSA), plastic wastes consumption is increasing at an alarming rate due to rapid economic growth and urbanization and raised living standards. It is the second largest waste (around 17.4%) in the municipal solid wastes of KSA. The unplanned landfill disposal of plastic wastes in KSA is causing several environmental and public health problems such as fire outbreak, and storage for toxic gasses, and disease-causing vectors. In KSA, neither resource recovery of plastic wastes nor wastes to energy facility exist. This study, therefore, aims to convert the plastic wastes into energy (liquid oil) and value-added product (char) through catalytic and non-catalytic (thermal) pyrolysis. A special focus was also given to natural zeolite for its potential catalytic role in the pyrolysis process as being a cheap indigenous resource.

A small pilot-scale pyrolysis reactor was commissioned for performing thermal and catalytic pyrolysis of different types of plastic wastes. Initially, the experiments were performed to find out the optimum temperature and reaction time for pyrolysis process. The obtained results revealed that 450$^{o}$C and 75 min were the optimum temperature and reaction time for the pyrolysis of different plastic wastes. Maximum liquid oil (up to 82%) was produced from thermal pyrolysis of polystyrene (PS), whereas polyethylene (PE) thermal pyrolysis produced wax instead of liquid oil due to its branched structure. Overall the thermal pyrolysis produced maximum liquid oil, however the quality of liquid oil was deteriorated with the presence of solid residues, tar, and sulfur.

Synthetic (zeolite (H-SDUSY)) and natural zeolite catalysts were used to enhance the yield of pyrolysis products and quality of the liquid oil. The use of both catalysts increased the cracking process and improved the quality of the liquid oil. However, the use of natural zeolite showed less catalytic performance due to its microporous structure, low BET surface area, and high acidity. Whereas, the thermal and acid activation of natural zeolite improved the catalytic characteristics of natural zeolite. The liquid oil produced from both thermal and catalytic pyrolysis of different types of plastic wastes consists of aromatics, olefins, paraffin and naphthalene compounds. The produced liquid oil from thermal and catalytic pyrolysis consists of carbon chain ranging from $C_5$ to $C_{35}$. However, the use of catalyst decreased the carbon chain

from $C_{35}$ to $C_{18}$. In addition, the liquid oil has HHV values of 41.8 MJ/kg and 43.7 MJ/kg respectively, which is similar to conventional diesel.

Char was collected as a by-product of pyrolysis and modified into carbon-metal double layered oxide (C/MnCuAl-LDOs). The synthesized C/MnCuAl-LDOs was used for the adsorption of Congo red dye from synthetic wastewater. The results showed that C/MnCuAl-LDOs has an adsorption capacity of 345mg/g of Congo red at pH 4.5 with 180 min of the contact time during 30 $^{o}$C of temperature. This study concluded that catalytic pyrolysis is a promising way to convert the plastic wastes of KSA into energy and valuable char. Therefore, the findings of this study will facilitate the sustainable plastic wastes management in KSA along with production of fuel and energy.