

DESULFURACE STŘEDNÍHO DESTILÁTU Z PYROLÝZNÍHO OLEJE Z ODPADNÍCH PNEUMATIK

Soukupová Lenka, Kolena Jiří, Št'ávovalá Gabriela, Vráblík Aleš, Bringlerová Nikola

*Výzkumný ústav anorganické chemie a.s., Záluží 1, 436 70 Litvínov,
e-mail: lenka.soukupova@vuanch.cz*

Cílem práce byla charakterizace oleje z pyrolýzy pneumatik destilační frakcionací na užší destilační řezy a posouzení možnosti hydrogenační desulfurace středního destilátu s destilačním rozmezím 218 - 300 °C, který je možno z tohoto oleje získat. Desulfurace byla prováděna ve vsádkovém reaktoru při různých reakčních podmínkách. Dvoustupňovou hydrorafinací (nejprve na CoMo katalyzátoru a poté na NiW katalyzátoru), při teplotě 370 – 390 °C a tlaku vodíku 12 MPa, bylo dosaženo snížení obsahu síry v surovině z více než 1 % hm. na velmi nízkou hodnotu 14 mg.kg⁻¹.

Klíčová slova: desulfurace, pneumatika, pyrolýzní olej, střední destilát, hydrogenační rafinace

Došlo 10. 7. 2015, přijato 7. 9. 2015

1. Úvod

Množství použitých pneumatik, které se stávají odpadem, každoročně stoupá. V České republice je v současnosti přibližně 80 % odpadních pneumatik ukládáno na skládky. Jsou proto intenzivně hledány postupy jejich přepracování na užitečné produkty, a tedy jejich využití jako druhotné suroviny. Nadějným postupem přeměny použitých pneumatik na dále využitelné produkty je pyrolýza, při níž vedle koksu a energeticky využitelného plynu vzniká významný podíl kapalné uhlovodíkové frakce s širokým rozmezím bodů varu, ze které lze izolovat užší destilační řezy, jejichž složení umožňuje využití jak při výrobě motorových paliv, tak v petrochemických výrobcích, především při výrobě některých aromatů.

Výraznou překážkou uvedených postupů využití je však přítomnost nežádoucích, především siřných sloučenin, jejichž obsah v kapalném produktu přesahuje 1 % hm. Pokud by se uvažovalo o použití kapalných frakcí jako motorového paliva nebo jako příměsí do motorových paliv, je nutné obsah síry snížit alespoň na normovanou hodnotu (10 mg.kg⁻¹). Pro petrochemické procesy jsou požadavky na maximální obsah síry ještě přísnější.

Siřné sloučeniny jsou nejen katalytickým jedem pro katalyzátory, používané při zpracování motorových paliv, ale při jejich spalování v motorech dochází ke vzniku oxidů síry. Tato skutečnost nahrává nutnému odstranění síry už v první fázi zpracování.

Cílem práce bylo ověřit možný postup desulfurace frakce vhodného destilačního rozmezí, získané z oleje z pyrolýzy pneumatik (TPO), hydrogenační rafinací ve vsádkovém reaktoru při různých reakčních podmínkách.

2. Souhrn dosavadních poznatků o hydrogenační rafinaci

Desulfurace se nejčastěji provádí cestou hydrogenační rafinace, ale jsou možné i jiné způsoby [1]. Dogan a kol. [2] uvádějí, že snížení obsahu síry lze uskutečnit

pěti stupni: (1) promýváním kyselinou sírovou, (2) přidáním aktivovaného oxidu vápenatého, (3) vakuovou destilací, (4) oxidačním odsířením a (5) praním a sušením. Tímto způsobem se sníží obsah síry z 0,77 % hm. na 0,43 % hm. Další možnou metodou pro odsíření je tzv. ultrazvuková desulfurace, při té je využíváno ozařování suroviny ultrazvukem například o frekvenci 20 kHz, při teplotě 88 °C, po dobu 20 min. Po extrakci takto ozařovaného vzorku v acetonitrilu se dosáhne odstranění až 43,6 % z celkového obsahu síry [3].

Hydrogenační rafinace je katalytický proces, který je nejobvyklejším postupem při zušlechťování ropných frakcí. Působením vodíku při něm probíhá desulfurace siřných sloučenin, denitrogenace dusíkatých sloučenin a deoxygenace, tedy odstraňování kyslíkatých látek. Současně s tím dochází k hydrogenaci alkenů. Reakční podmínky procesu se liší v závislosti na použité surovině. Typické reakční podmínky pro různé typy surovin jsou uvedeny v tab. 1, z níž je zřejmé, že s rostoucím bodem varu suroviny roste i množství přítomných sloučenin, v nichž je vázána síra, navíc většinou v hůře odbouratelných sloučeninách.

Z těchto důvodů je pro hydrogenaci nezbytné použít ostřejší podmínky [1,4].

Tab. 1 Typické reakční podmínky hydrogenační rafinace v závislosti na použité surovině [1]

Tab. 1 Typical reaction conditions for hydrotreating depending on the raw material used [1]

Surovina	Primární benzin	Primární petrolej	Primární plynový olej
Teplota [°C]	260 – 300	270 – 310	340 – 380
Tlak [MPa]	3	3	6
Objemová rychlost [h ⁻¹]	7	4	1
Obsah síry v surovině [mg.kg ⁻¹]	< 300	500 – 1000	> 1000
Obsah síry v produktu [mg.kg ⁻¹]	< 1	< 50	< 50

Výsledek desulfurace hydrogenační rafinací TPO je velmi citlivý na reakční podmínky, typ katalyzátoru a časový průběh reakce. Ucar a kol. [5] zaznamenali, že hydrogenační rafinací pyrolýzního oleje z pneumatik (při teplotě 350 °C, tlaku 7 MPa a při použití Ni-Mo katalyzátoru) se obsah sirných látek snížil z 0,77 % hm. na 0,57 % hm. síry. Významnějších výsledků desulfurace hydrogenační rafinací dosáhli Hita a kol. [6], kteří síru z TPO odstranili s 90 % konverzí, přičemž původní surovina obsahovala více než 1 % síry. Reakce byla provedena za přítomnosti katalyzátoru na bázi NiMo/Al₂O₃ při teplotě 340 – 375 °C a tlaku 6,5 MPa po dobu 8 hodin.

3. Experimentální část

3.1. Frakční destilace TPO

Pro separaci a získání užšího destilačního řezu TPO byla pro atmosférickou i vakuovou destilaci použita náplňová destilační kolona o délce 30 cm, vnitřního průměru 2 cm, která byla opatřena vakuovým pláštěm. Za kolonou byl při všech destilacích instalován vymrazovací systém. Počet teoretických pater kolony byl 8 – 10 (dle způsobu testování).

Nejprve byla provedena atmosférická destilace za normálního tlaku, kterou byly odstraněny lehké podíly TPO. Za atmosférického tlaku bylo možné surovinu dělit do bodu varu cca 140 °C, při níž teplota ve vařáku dosáhla 210 °C a po překročení této teploty docházelo k polymeraci a degradaci vsádky. Atmosférickou destilací byly separovány čtyři frakce, které dohromady představovaly 24 % obj. (21,5 % hm.) vsádky.

Poté byla provedena destilace za sníženého tlaku. Nejprve byl tlak v destilační aparatuře snížen na 12 kPa (90 mm Hg), takto se destilovalo do bodu varu 165 °C (což odpovídalo 240 °C v přepočtu na atmosférický tlak) a pět získaných frakcí představovalo dalších 30 % obj. (28,3 % hm.) vsádky.

Nakonec byl tlak snížen na 2,6 kPa a destilace byla za tohoto tlaku prováděna až do teploty na hlavě kolony 175 °C (300 °C v přepočtu na atmosférický tlak). Tím se získaly dvě poslední frakce, které reprezentovaly 11 % obj. (12 % hm.) vsádky a celková výtěžnost z obou destilací tedy činila 66 % obj. (61,8 % hm.) vsádky. Podrobnější charakterizace odběru jednotlivých frakcí je uvedena v tab. 2.

Přepočty teplot bodů varu z vakuové destilace na atmosférický tlak byly provedeny podle vztahů (1 a 2), kde AET je atmosférický teplotní ekvivalent, T je teplota varu v °C a P je naměřený snížený tlak při destilaci v mm Hg.

$$AET = \frac{748,1A}{\frac{1}{T + 273,1} + 0,2861A \cdot 0,00051606} - 273,1 \quad (1)$$

$$A = \frac{5,994295 - 0,972546 \log_{10} P}{2663,129 - 95,76 \log_{10} P} \quad (2)$$

Tab. 2 Hmotnost a rozmezí bodů varu jednotlivých frakcí

Tab. 2 Weight and boiling range of individual fractions

Frakce	Hmotnost [g]	Rozmezí bodů varu [°C]	Oddělený podíl [% hm.]
Vodný podíl	4,87	49 – 80	0,32
1	76,26	49 – 80	5,04
2	80,76	80 – 109	5,34
3	81,99	109 – 114	5,42
4	81,24	114 – 138	5,37
5	82,23	138 – 156	5,43
6	85,34	156 – 178	5,64
7	86,52	178 – 207	5,72
8	86,83	207 – 218	5,74
9	87,86	218 – 240	5,80
10	91,22	240 – 263	6,03
11	89,21	263 – 299	5,89
Dest. zbytek	554,04	> 299	36,51
Výmraz	1,15	138 – 299	0,08
Σ	1489,52	-	98,41
Vsádka	1513,55	-	100,00
Ztráty	24,03	-	1,59

Pro další potenciální využití při výrobě motorové nafty se jako nejvýznamnější jeví frakce s destilačním rozmezím 218 – 300 °C, tedy frakce 9 – 11. Jejich slitím byla vytvořena surovina pro experimenty hydrodesulfurace.

3.2. Katalyzátory

Použitý katalyzátor pro primární hydrogenační rafinaci byl na bázi Co-Mo/Al₂O₃. Jednalo se o komerčně dostupný katalyzátor ve tvaru trojlístků o průměru 1 mm a délce od 2,5 do 10 mm.

Katalyzátor využívaný k druhému stupni hydrogenece byl rovněž komerčně dostupného typu na bázi Ni-W/Al₂O₃. Použitý katalyzátor měl tvar trojlístků o průměru 2,5 mm a délce od 2,5 do 10 mm.

Katalyzátory byly před použitím pro autoklávové experimenty převedeny do katalyticky aktivní formy částečnou redukcí a sířením směsí vodíku a sulfanu. Tento krok byl realizován v průtočném reaktoru při teplotním gradientu, který byl definován dodavatelem katalyzátoru. Aktivaci se původně oxidická forma aktivních kovů změnila na sulfidickou.

3.3. Provedení hydrorafinace

Pro desulfuraci získaného užšího destilačního řezu z TPO byl použit vsádkový míchaný reaktor - autokláv (Parr Instrument Company, USA) s reakční nádobou (316 Stainless Steel) o objemu 0,5 litru.

Použitý autokláv obsahoval lopatkové míchadlo umožňující promíchávání kapalné a plynné fáze, tlakovou nádobu, snímač teploty uvnitř reaktoru i na jeho

obalu, snímač tlaku a zařízení pro měření průtoku a spotřeby plynu - MFC (Bronkhorst, Germany). MFC rovněž zajišťoval konstantní tlak po celou dobu experimentu. Autokláv byl vybaven košíčkem, díky kterému bylo možné v reakci využít tabletované vzorky katalyzátorů.

Po vložení suroviny a katalyzátoru do autoklávu a jeho pevném zajištění byla provedena tlaková zkouška, následoval proplach suroviny vodíkem (3x) a poté byl zahájen samotný experiment.

Zařízení bylo za stálého míchání nejprve vyhříváno na požadovanou teplotu. Po dosažení požadované teploty experimentu byl do zařízení pod tlakem přiváděn vodík až do finální hodnoty požadovaného tlaku experimentu.

Vzorkování bylo prováděno s použitím vzorkovacího ventilu a tenké kovové kapiláry do připravených a zvážených zkumavek. Nejprve bylo odebráno asi 8 ml vzorku jako proplach, poté byl proveden druhý odběr, který byl analyzován jako reprezentativní. Vzorky byly odebrány každou hodinu, přičemž první (nultý) odběr byl proveden ihned na počátku experimentu po nastolení reakčních podmínek (teploty a tlaku).

3.4. Analytické metody

Vzorky byly analyzovány pomocí plynové chromatografie na přístroji Agilent 7890A s FID detektorem. Byla použita nepolární chromatografická kolona typu HP-PONA o rozměrech 50 m x 200 μ m x 0,5 μ m. Teplotní program byl nastaven na 35 - 250 $^{\circ}$ C při ohřevu 2 $^{\circ}$ C/min, teplota injektoru byla 350 $^{\circ}$ C a teplota detektoru dosahovala 300 $^{\circ}$ C. Jako nosný plyn bylo využito helium o průtoku 0,715 ml/min. Vzorek byl dávkován v množství 0,6 μ l. Identifikace složek byla provedena na přístroji stejné konfigurace, ale vybaveném MS detektorem.

Pro stanovení celkového obsahu síry byl použit přístroj SW-Trace SN Cube. Stanovení je založeno na spálení vzorku při vysoké teplotě a následné detekci vzniklého SO₂ prostřednictvím UV fluorescence.

3.5. Zpracování vzorků před analýzou

Ukázalo se, že odebrané vzorky obsahovaly i po odlakování vysoký obsah sulfanu (produkt hydrogenační desulfurace), který výrazně zkresloval výsledné hodnoty zbytkového obsahu síry. Proto bylo vzorky nutné před analýzou sulfanu zbavit. Byly vyzkoušeny dvě metody. První možností bylo probublávat vzorky dusíkem, to však nebylo příliš účinné a výsledky nebyly reprodukovatelné. Druhou alternativou bylo protřepávat vzorky roztokem NaOH. Odstranění sulfanu tímto způsobem bylo účinnější, proto bylo aplikováno na většinu vzorků.

Úprava vzorků třepáním louhem byla provedena v dělicí nálevce 0,1 M roztokem hydroxidu sodného v objemovém poměru ke vzorku 1:1. Z organické fáze byl následně odebrán vzorek pro stanovení obsahu síry.

4. Výsledky a diskuse

Destilací dvou vzorků TPO byly získány řezy o bodech varu 218 – 300 $^{\circ}$ C. Ty byly následně analyzovány.

V tab. 3 je uveden obsah identifikovaných sloučenin v obou vzorcích včetně obsahu síry.

Tab. 3 Obsah identifikovaných sloučenin ve vzorcích (b. v. 218 – 300 $^{\circ}$ C) a obsah síry

Tab. 3 Content of identified compounds of samples (BP 218 – 300 $^{\circ}$ C) and content of sulfur

Sloučenina	Vzorek 1 [% hm.]	Vzorek 2 [% hm.]
styren	0,4	0,3
naftalen	4,6	4,0
dimethylinden	1,1	0,7
2-methylnaftalen	10,1	7,3
1-methylnaftalen	4,8	5,1
trimethylinden	0,6	0,4
bifenylyl	4,4	3,9
2-ethylnaftalen	2,4	1,8
1-ethylnaftalen	0,7	0,7
2,6-dimethylnaftalen	3,2	2,1
1,2-dimethylnaftalen	1,1	0,8
1,3+1,7-dimethylnaftalen	4,8	3,6
2-isopropylnaftalen	0,3	0,2
3-methylbifenylyl	1,1	0,5
n-propylnaftalen	1,6	2,3
Obsah síry	1,386	1,180

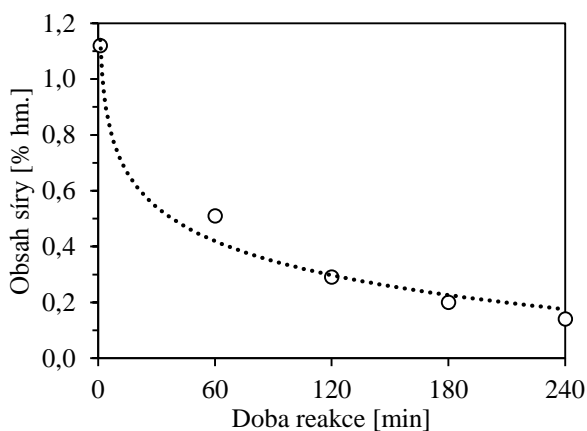
Z tabulky je zřejmé, že hlavními složkami, stanovitelnými pomocí GC, byly naftalen, alkylované naftaleny a bifenyly. Složení obou vzorků se od sebe nijak významně nelišilo, pouze ve vzorku 2 bylo zaznamenáno menší množství 2-methylnaftalenu než ve vzorku 1. Velkou část vzorků ovšem tvořily výševroucí sloučeniny, které kvůli absenci standardních látek nebylo možné přesně identifikovat GC-MS metodou. S nejvyšší pravděpodobností jsou neidentifikované látky hlavně alkylované naftaleny a bifenyly, dále fluoren, fenantren, antracen a jejich alkylované podoby. Přesné komponentní složení frakcí ale nebylo, s ohledem na cíle výzkumu, tou nejpodstatnější informací. Obsah síry v obou vzorcích přesahoval 1 % hm.

Oba získané vzorky byly podrobeny hydrogenační rafinaci při různých podmínkách, které jsou uvedeny v tab. 4. Nejprve byl proveden pokus s prvním vzorkem při teplotě 370 $^{\circ}$ C a tlaku vodíku 6 MPa na katalyzátoru o složení CoMo/Al₂O₃. Druhý vzorek byl hydrorafinován obdobně ovšem při vyšším tlaku vodíku v systému, který dosahoval 12 MPa. Vsádka suroviny byla 235 g a vsádka katalyzátoru 10 g. Obě reakce byly prováděny po dobu čtyř hodin. Jelikož odstraňování zbytků síry prostřednictvím katalyzátoru CoMo bylo nedostatečně účinné, byl proveden následný pokus tzv. sekundární hydrogenace. Pokus spočíval ve smísení vzniklých produktů z předchozích pokusů a následné hydrorafinaci při 390 $^{\circ}$ C, tlaku vodíku 12 MPa a za přítomnosti katalyzátoru NiW/Al₂O₃. Podmínky jsou rovněž uvedeny v tab. 4.

Tab. 4 Reakční podmínky provedených pokusů**Tab. 4** The reaction conditions of experiments

Veličina	Pokus č. 1	Pokus č. 2	Sekund. hydrog.	
Teplota [°C]	370	370	390	
Tlak H ₂ [MPa]	6,0	12,0	12,0	
Tlak _{celk.} [MPa]	7,2	12,9	13,9	
Katalyzátor	CoMo/ Al ₂ O ₃	CoMo/ Al ₂ O ₃	NiW/ Al ₂ O ₃	
Hmotnost katal. [g]	10,006	10,007	10,005	
Surovina	Vzorek	č. 1	č. 2	směs
	Vsádka [g]	234,9	234,5	194,3
	Dest. rozmezí [°C]	218 – 300	218 – 300	-
	Obsah síry [% hm.]	1,386	1,180	0,115
Doba reakce [h]	4	4	4	
Rychlost míchání [ot./min]	500	500	500	

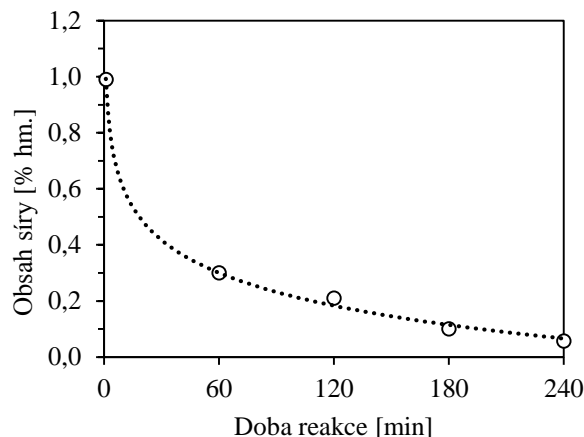
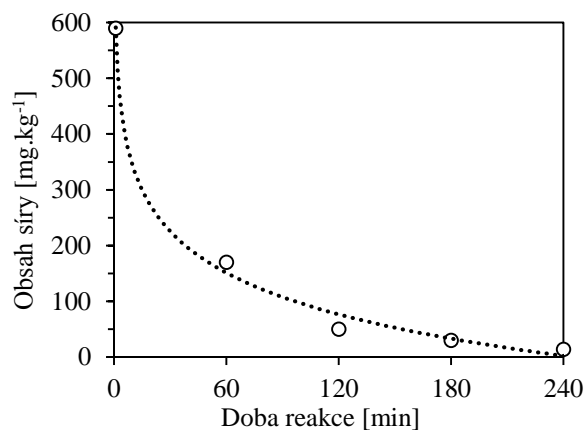
Mimo stanovení obsahu síry v surovině před pokusem, byla dále síra stanovena v tzv. „bodě nula“ (po dosažení podmínek v reaktoru), v průběhu pokusu (po 1, 2, 3 hodinách) a po skončení reakce (po 4 hodinách). Časové závislosti koncentrace síry ve vzorcích jsou znázorněny na obrázcích 1 - 3. Obsahy síry jsou uvedeny po úpravě, tedy třepání vzorků hydroxidem sodným.

**Obr. 1** Pokles obsahu síry v průběhu hydrosulfurace prvního vzorku**Fig. 1** Decrease of the sulfur content with the course of time during hydrotreating - sample No 1.

Z obrázků je zřejmé, že obsah síry v závislosti na době reakce ve všech případech klesá s průběhem blízkým se exponenciální závislosti. Ve vzorku č. 1 bylo po 4 hodinách reakce dosaženo poklesu síry z 1,12 % hm. na 0,14 % hm., což vyjadřuje 87,5 % konverzi.

Ve druhém pokusu, kde byl hydrosulfurován druhý vzorek, bylo za stejnou dobu docíleno snížení obsahu síry z 0,99 % hm. na 0,06 % hm., tedy 94 % konverze.

V posledním, sekundárně hydrogenovaném, vzorku se za 4 hodiny síra snížila z 590 mg.kg⁻¹ na 14 mg.kg⁻¹, což bylo snížení obsahu síry o 98 %.

**Obr. 2** Pokles obsahu síry v průběhu hydrosulfurace 2. vzorku**Fig. 2** Decrease of the sulfur content with the course of time during hydrotreating - sample No. 2**Obr. 3** Pokles obsahu síry v průběhu sekundární hydrosulfurace**Fig. 3** Decrease of the sulfur content during secondary hydrotreating

Koncový produkt sekundární hydrogenace obsahoval (po vytřepání louhem) 14 mg.kg⁻¹ síry, tedy hodnotu nízkou natolik, aby produkt mohl být považován za odsířený, a tím použitelný jak pro rafinérské, tak petrochemické využití.

5. Závěr

Frakce z kapalného produktu z pyrolýzy pneumatik, s body varu mezi 218 – 300 °C, byla dvoustupňovou hydrosulfurací odsířena na dostatečně nízkou úroveň (koncový obsah síry 14 mg.kg⁻¹), aby byla použitelná jako přísada do motorové nafty nebo jako surovina pro petrochemickou výrobu. Odstraňování zbytkových obsahů síry na CoMo katalyzátoru se ukázalo jako nedostatečně účinné, proto byl zvolen dvoustupňový způsob hydrosulfurace s NiW katalyzátorem za vyšší teploty ve 2. stupni, což vedlo k žádoucí hloubce odsíření.

Bylo tedy zjištěno, že střední destilát, který lze získat z kapalného podílu pyrolýzy použitých pneumatik, je

možné s běžnými katalyzátory a za technologicky reálných podmínek odsířit natolik, že jej lze využít jako alternativní surovinu pro výrobu motorové nafty nebo pro izolaci cenných aromátů v petrochemickém průmyslu.

Poděkování

Tato práce vznikla na infrastruktuře podpořené z prostředků projektu UniCRE, který je financován z prostředků Evropského fondu pro regionální rozvoj EU a státního rozpočtu ČR.

Literatura

1. Blažek J., Rábl V.: Základy zpracování a využití ropy, 2. vyd. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2006, 114 – 120.
2. Dogan O., Celik M. B., Odalyan B.: The effect of tire derived fuel/diesel fuel blends utilization on diesel engine performance and emissions. *Fuel* 95, 2012, 340.
3. Chen T.-C., Shen Y.-H., Lee W.-J., Lin C.-C., Wan M.-W.: The study of ultrasound-assisted oxidative desulfurization process applied to the utilization of pyrolysis oil from waste tires. *Journal of Cleaner Production* 18, 2010, 1850.
4. Benallal B., Roy C., Pakdel H., Chabot S., Poirier M. A.: Characterization of pyrolytic light naphtha from vacuum pyrolysis of used tyres Comparison with petroleum naphtha. *Fuel* 74 (11), 1995, 1589.
5. Ucar S., Karagoz S., Yanik J., Yuksel M., Saglam, M.: Upgrading scrap tire derived oils using activated carbon supported metal catalysts. *Energy Sources* 29, 2007, 425.
6. Hita I., Gutiérrez A., Olazar M., Bilbao J., Arandes J. M., Castaño P.: Upgrading model compounds and Scrap Tires Pyrolysis Oil (STPO) on hydrotreating NiMo catalysts with tailored supports. *Fuel* 145, 2015, 158.

Summary

*Soukupová Lenka, Kolena Jiří, Štávová Gabriela, Vráblík Aleš, Bringlerová Nikola
Research Institute of Inorganic Chemistry, Inc.*

Desulphurization of Middle Distillate from Waste Tires Pyrolysis Oil

It was the aim of this study to characterize the oil from waste tires pyrolysis by distillation into narrower distillation fractions and to evaluate the possibility to desulphurize the middle distillate fraction boiling between 218 and 300 °C, which can be obtained from the pyrolysis oil. Desulfurization was carried out in a batch reactor at different reaction conditions. Two-stage hydrotreatment (the first one with CoMo catalyst the second one with NiW catalyst) at the temperature ranging between 370 – 390 °C and the hydrogen pressure of 12 MPa was performed. Reduction of sulphur content from more than 1 mass % (in the raw oil) to a very low value of 14 mg.kg⁻¹ was achieved by this process.