

Roman KRZYWDA<sup>1</sup>, Bogumiła WRZESIŃSKA<sup>2</sup>, Jowita WAWER<sup>3</sup>

e-mail: Roman.Krzywda@pw.edu.pl

<sup>1</sup> Zakład Procesów Rozdzielania, Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska<sup>2</sup> Katedra Inżynierii Procesów Zintegrowanych, Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska<sup>3</sup> Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska

## Ocena możliwości wydzielania limonenu z oleju uzyskanego z pirolizy odpadów gumowych

### Wstęp

W XXI wieku na znaczeniu zyskują technologie związane z recyklingiem odpadów i zmniejszeniem zużycia surowców naturalnych. W tę koncepcję wpisuje się piroliza odpadów gumowych i późniejsze wykorzystanie jej produktów po ich uszlachetnieniu.

Jednym z głównych produktów pirolizy jest olej popirolityczny, stanowiący 40÷60% pierwotnej masy opon. Surowy olej popirolityczny jest ciemnobrązową substancją o bardzo złożonym składzie. W przemyśle paliwowo-energetycznym może być on używany bezpośrednio jako materiał opałowy, a także, w postaci mniej lub bardziej przetworzonej, jako dodatek do paliw [Wrzesińska i in., 2016]. W przemyśle chemicznym może stanowić surowiec do produkcji związków organicznych, w szczególności limonenu, benzenu, toluenu oraz ksylenów [Martinez i in., 2013].

Destylacja frakcyjna olejów popirolitycznych jest utrudniona ze względu na zawartość licznych składników o podobnej lotności, których część jest zazwyczaj niezidentyfikowana. Analiza doświadczalna wymaga posiadania odpowiedniej aparatury, wiąże się ze stosunkowo długim czasem prowadzenia prac, a często również z ograniczoną możliwością operowania parametrami procesowymi. W związku z tym rozwijane są programy umożliwiające numeryczne symulacje procesów, które rozwiązują część trudności występujących w analizie eksperymentalnej.

W ramach niniejszej pracy przeprowadzono zarówno badania doświadczalne destylacyjnej separacji limonenu z oleju popirolitycznego, jak i obliczenia symulacyjne rektyfikacji okresowej przy użyciu programu ChemCad.

### Wydzielanie limonenu

Limonen (dipenten) jest pierwotnym produktem rozkładu poliizoprenu, będącego głównym składnikiem gumy. Właściwości i możliwości zastosowania limonenu opisano w pracy [Wrzesińska i in. 2017].

Separacja limonenu z oleju popirolitycznego jest trudna ze względu na obecność wielu substancji o zbliżonych temperaturach wrzenia, w tym bardzo uciążliwych zapachowo organicznych związków siarki tj. tiofeny i tiole (merkaptany). Zwykle pierwszym etapem separacji jest prosta destylacja i wyodrębnienie frakcji lekkiej/naftowej (o temperaturze wrzenia do ok. 200°C). Następnie frakcja ta jest powtórnie rozdzielana na destylaty wrzące w węższych zakresach temperatur. Czasem destylację prowadzi się pod zmniejszonym ciśnieniem.

### Badania doświadczalne

Badania eksperymentalne separacji limonenu z surowego oleju popirolitycznego metodami destylacyjnymi przeprowadzono stosując jedno- lub dwustopniowe zateżanie mieszaniny węglowodorów – dwóch partii lekkiej frakcji oleju popirolitycznego pochodzącego z przemysłowej instalacji pirolizy opon samochodowych metodą okresową.

Proces frakcjonowania oleju popirolitycznego prowadzono pod ciśnieniem atmosferycznym za pomocą prostej destylacji lub rektyfikacji w aparaturze z kolumnami o różnych zdolnościach rozdzielczych. Destylaty odbierano zarówno w wąskich, jak i szerokich zakresach temperatur.

Szczegóły sposobu prowadzenia badań i metody analitycznej podano w pracy [Wrzesińska i in. 2017].

### Wyniki badań

W tab. 1 zestawiono uzyskane wyniki. Najbardziej skoncentrowane frakcje limonenowe (powyżej 20%<sub>mas.</sub>) otrzymano stosując dwukrotną rektyfikację w zestawie z kolumną Vigreux o wysokości 0,8 m (R-2 + R-2) i jednostopniową rektyfikację z kolumną wypełnioną pierścieniami Raschiga o wysokości 1 m (R-3).

Tab. 1. Wyniki badań doświadczalnych dla różnych wariantów:  
D – destylacja, R-1 – rektyfikacja; kolumna Vigreux 0,4 m,  
R-2 – rektyfikacja; kolumna Vigreux 0,8 m, R-3 – rektyfikacja;  
kolumna z wypełnieniem 1 m

Metoda zateżania	Stężenie limonenu [% mas.]		Zakres temperatur wrzenia destylatu [°C]	Stopień zateżania
	Wsad	Destylat		
D	3,28	7,96	150÷200	2,4
R-1	3,28	11,46	150÷200	3,5
(D; R-1)+ R-1	3,28	13,09	160÷170	4,0
		21,42	170÷180	6,5
		18,67	180÷190	5,7
D	1,83	5,62	150÷200	3,1
R-2 + R-2	1,83	11,70	160÷170	6,4
		23,71	170÷177,5	13,0
D + R-3	1,83	18,21	170÷175	10,0
		16,46	175÷182,7	9,0
R-3	1,83	22,1	170÷175	12,1
		14,68	175÷180	8,0
R-3	1,83	4,40	172÷174	2,4
		10,26	174÷176	5,6
		14,34	176÷178	7,8

Zastosowane metody rozdziału nie pozwoliły na uzyskanie stężonych roztworów limonenu, co było spowodowane dosyć niską zawartością tej substancji w surowym oleju oraz występowaniem całego spektrum związków o zbliżonej temperaturze wrzenia.

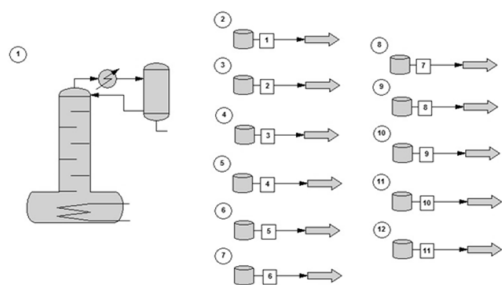
Otrzymane produkty zateżania limonenu miały oleistą konsystencję, żółtą barwę i nieprzyjemny charakterystyczny zapach (związany z zawartością związków siarki), co dyskwalifikuje je z większości typowych zastosowań. Można jedynie rozważać ich dalsze użycie przemysłowe np. jako rozpuszczalników.

### Obliczenia symulacyjne

Do obliczeń symulacyjnych jako surówkę do destylacji frakcyjnej przyjęto frakcję lekką/naftową o wysokiej zawartości limonenu i składzie podanym w pracy [Lopez i in. 2007].

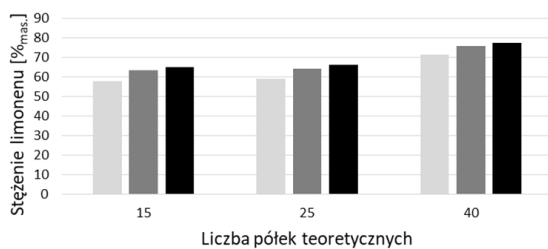
W celu utworzenia schematu układu do rektyfikacji okresowej z biblioteki aparatów programu ChemCad wybrano okresową kolumnę rektyfikacyjną BATC oraz odpowiednią liczbę zbiorników do odbioru poszczególnych frakcji (Rys. 1).

Do obliczeń stałych równowagi fazowej wybrano model PSRK (Predictive Soave-Redlich-Kwong) będący połączeniem metod SRK i UNIFAC, umożliwiający przewidywanie równowag fazowych dla szerszego zakresu ciśnień i temperatur niż w przypadku UNIFAC, bez wprowadzania dodatkowych parametrów.



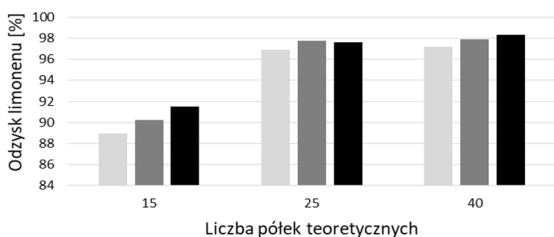
Rys. 1. Schemat układu do symulacji destylacji okresowej

W obliczeniach zmiennymi parametrami procesowymi były: liczba pólk teoretycznych (15, 25 i 40) oraz ciśnienie robocze w kolumnie (2, 1 i  $0,5 \cdot 10^5$  Pa abs.).



Rys. 2. Wpływ parametrów procesowych na zawartość limonenu w destylacie

Zarówno zwiększanie liczby pólk, jak i obniżenie ciśnienia procesowego korzystnie wpływają na stopień zateżenia i czystość frakcji (rys. 2). Najwyższe stężenie limonenu uzyskano w przypadku zateżenia w kolumnie z 40 pólkami teoretycznymi i ciśnieniu procesowym  $0,5 \cdot 10^5$  Pa.



Rys. 3. Wpływ parametrów procesowych na odzysk limonenu w destylacie

Na rys. 3 pokazano procent całkowitej masy limonenu w destylacie w stosunku do jego zawartości w surówce. Znaczący wpływ ciśnienia procesowego na stopień odzysku limonenu ma miejsce przy liczbie pólk równej 15. Natomiast przy wariantach z większą liczbą pólk wpływ liczby pólk i ciśnienia jest znikomy.

Dla 2 wybranych przypadków przeprowadzono również symulacje procesu powtórnej rektyfikacji. Do obliczeń wybrano:

- wariant 1: 15 pólk i ciśnienie atmosferyczne,
- wariant 2: 40 pólk i ciśnienie  $0,5 \cdot 10^5$  Pa.

Dla powyższych przypadków w wyniku rektyfikacji pierwszego stopnia otrzymano z surówki o zawartości limonenu 19% mas. frakcje limonenowe zawierające dla wariantu pierwszego 63,27% mas., a dla wariantu drugiego 77,34% mas. limonenu. Frakcje te składały się ze związków o temperaturach wrzenia w zakresie  $161 \div 194^\circ\text{C}$ .

W symulacjach rektyfikacji okresowej drugiego stopnia zastosowano kolumnę o liczbie pólk równej 40 i ciśnienie  $0,5 \cdot 10^5$  Pa. Po powtórnej okresowej rektyfikacji frakcji limonenowych otrzymano zateżone destylaty zawierające odpowiednio 82,49% i 83,66% mas. limonenu.

W tab. 2 przedstawiono przykładowe wyniki obliczeń symulacyjnych dwustopniowej rektyfikacji dla wariantu 1 [Wawer, 2016].

Przedstawione wyniki symulacji pokazały, że zastosowanie powtórnej rektyfikacji frakcji limonenowej umożliwia jej częściowe oczyszczenie i otrzymanie mieszaniny o podwyższonej zawartości limonenu. Główne węglowodory obecne w frakcji poza limonem to: 1-metylo-3-izopropylbenzen, 1,2,3-trimetylobenzen, inden oraz

Tab. 2. Wyniki obliczeń rektyfikacji dwustopniowej dla wariantu 1

Nazwa związku	Temperatura wrzenia, [ $^\circ\text{C}$ ]	Stężenie związku, [% mas.]		
		Wsad	Po I stopniu	Po II stopniu
1-etylo-3-metylobenzen	161,33	1,40	0,01	0,00
1-etylo-4-metylobenzen	162,01	1,40	0,06	0,00
1,3,5-trimetylobenzen	164,72	1,00	1,01	0,00
1-etylo-2-metylobenzen	165,18	1,40	1,02	0,00
metylostyren	165,50	1,70	0,61	0,00
1,2,4-trimetylobenzen	169,38	1,00	2,58	1,25
1-metylopropylbenzen	173,33	0,40	1,29	0,24
1-metylo-3-izopropylbenzen	175,08	0,40	1,29	1,55
1,2,3-trimetylobenzen	176,12	1,00	3,50	4,05
<b>D-limonen</b>	<b>176,50</b>	<b>19,00</b>	<b>63,27</b>	<b>82,49</b>
1,3-dietylobenzen	181,14	0,40	1,35	0,36
inden	182,62	1,50	5,04	6,45
butylbenzen	183,31	0,50	1,58	0,13
1,2-dietylobenzen	183,46	0,40	1,25	0,09
1-etylo-3,5-dimetylobenzen	183,78	1,00	2,83	0,01
1,4-dietylobenzen	183,79	0,40	1,22	0,02
2-metylo-1-propylobenzen	184,40	0,40	1,09	0,00
2-metylo-1H-inden	184,85	1,20	4,09	3,34
1,4-dimetylo-2-etylobenzen	186,83	1,00	1,99	0,00
1-etylo-2,4-dimetylobenzen	188,44	1,00	1,54	0,00
1-etylo-3,4-dimetylobenzen	189,78	1,00	1,25	0,00
1,3-dimetylo-2-etylobenzen	190,04	1,00	1,16	0,00
1,2-dimetylo-3-etylobenzen	193,96	1,00	0,54	0,00

2-metylo-1H-inden. Podobne wyniki w procesie dwukrotnego zateżenia limonenu z oleju popirolitycznego przy zastosowaniu wysokosprawnej kolumny okresowej otrzymano w pracy [Pakdel i in., 2001].

## Wnioski

W badaniach doświadczalnych stwierdzono, że nie jest możliwe uzyskanie czystego limonenu podczas rozdzielania oleju prostymi metodami destylacyjnymi. Możliwe jest jedynie jego zateżnienie.

Wyniki symulacji przy użyciu programu ChemCad pokazały, że nawet zastosowanie dwukrotnej rektyfikacji oleju o wysokiej początkowej zawartości limonenu umożliwia jedynie otrzymanie mieszaniny o podwyższonej zawartości tego węglowodoru.

Otrzymane wyniki obliczeń symulacyjnych są podobne do wyników badań eksperymentalnych, co pozwala przypuszczać, że program ChemCad może być stosowany przy symulacji procesu destylacji frakcyjnej złożonych mieszanin węglowodorowych, takich jak olej popirolityczny.

## LITERATURA

- Lopez G., Olazar M., Amutio M., Aguado R., Bilbao J., (2009). Influence of tire formulation on the products of continuous pyrolysis in a conical spouted bedreactor. *Energy Fuels*, 23, 5423–5431. DOI: 10.1021/ef900582k
- Martinez J.D., Puy N., Murillo R., Garcia T., Navarro M.V., Mastral A.M., (2013). Waste tyre pyrolysis - A review. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 23, 179-213. DOI: 10.1016/j.rser.2013.02.038
- Pakdel H., Pantea D.M., Roy C., (2001). Production of DL-limonene by vacuum pyrolysis of used tires. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 57, 91-107
- Wawer J., (2016). Symulacja destylacji frakcyjnej oleju popirolitycznego przy pomocy programu ChemCad. *Praca magisterska, WChIP Pol. Warszawskiej*
- Wrzesińska B., Krzywda R., Wąsowski T., Krasiński A., Gradoń L., (2017). Frakcjonowanie oleju z pirolizy odpadów gumowych. *Przem. Chem.*, 96/3, 551-556. DOI: 10.15199/62.2017.3.12
- Wrzesińska B., Krzywda R., Wąsowski T., (2016). Badanie ciekłych produktów pirolizy zużytych opon samochodowych. *Chemik*, 70, 10, 611-615

**Praca została wykonana w ramach projektu UOD-DEM-1-217/001 współfinansowanego przez Unię Europejską z Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego.**