

Gumihulladékból gyártott pirolízisolajok hasznosítása speciális olajtermékek gyártására

KORÁNYI Tamás,^{a,b} NÉMETH Miklós,^a OLLÁR Tamás^a és TÖRÖK Ernő^{b,*}

^aHUN-REN Energiatudományi Kutatóközpont, Konkoly Thege M. u. 29-33, 1021 Budapest, Magyarország

^bPalota Környezetvédelmi Kft., Szántófield u. 4/A, 1151 Budapest, Magyarország

1. Bevezetés

Magyarországon évente 30-35.000 tonna gumiabroncs-hulladék keletkezik, ami a természetbe kikerülve súlyos környezeti károkat okozhat. A gumiabroncsok természetes és szintetikus gumi keverékéből, koromból és egyéb anyagokból (pl. vulkanizálásra használt kénből) állnak.¹ Az elhasznált gumiabroncsok környezetkímélő újrahasznosítására számos megoldás létezik – például gumibitumenek gyártása^{2,3} – de ezek termékei iránt a kereslet csekély, ezért világszerte terjed a gumihulladék pirolízise. A pirolízis oxigénmentes környezetben magas hőmérsékleten (általában 400-1000 °C-on) lejátszódó termikus folyamat, amellyel gumihulladékból pirolízisgáz, pirolízisolaj, és szilárd termék (kocsz, korom) nyerhető ki.¹ A gumipirolyízis-olaj sötétbarna/fekete színű folyadék, amelynek gazdaságos felhasználása megoldatlan. Valójában egyetlen olajipari felhasználási igényt sem elégít ki, még a kőolajjal szemben támasztott követelményeket sem. Ezért az olajat leggyakrabban energetikai célra elégetik. Az olaj többféle C₅-C₂₀ szénatomszámú szénhidrogén: paraffinok, olefinok, diolefinok, (poli)aromás szénhidrogének és monoterpének elegye. Szénhidrogének heteroatomot (oxigén, nitrogén, kén) tartalmazó származékai is megtalálhatók az olajban. Fizikai tulajdonságai az ipari tüzelőolajhoz hasonlóak, de kémiai összetétele a kőolajtól és származékaitól jelentősen eltér, kén-, aromás- és olefintartalma miatt kémiai jellegű átalakításra szorul.¹ A gumipirolyízis során keletkező pirolízisolaj hasznosításának legcélszerűbb módja, hogy frakcionált desztillációval kinyerjük belőle a legértékesebb termékek előállítására alkalmas benzin- és gázolajfrakciókat, amelyeket azután katalitikus hidrogénezéssel finomítunk.

A Palota Környezetvédelmi Kft., mint hulladékkezeléssel foglalkozó vállalkozás, megalakulása óta foglalkozik környezetvédelmi innovációs tevékenységgel, és a pirolízisolajok hasznosítására pályázatot nyújtott be. A pályázatot a Magyar Állam a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatalon keresztül támogatta. (Hiv. száma: KFI_16-1-2017-0359). A munkába az Energiatudományi Kutatóközpont 2021-től kapcsolódott be.

2. A pirolízisolajok értéknövelésére használt katalizátorok

A gumipirolyízis olajok minőségének javítása céljából az olefinok és aromások telítésére (hidrogénezésre) és a kén-tartalom csökkentésére (hidrodeszulfurálásra (HDS)) van szükség katalizátorok jelenlétében. Katalitikus hidrogénező kéntelenítésre kobalttal vagy nikkellel promoteált, szulfidált molibdén- vagy volfrámtartalmú katalizátorokat használnak az iparban.⁴ A évtizedek óta sikeresen bevált és széles körben alkalmazott technológiában a Co-Mo katalizátorokat elsősorban kéntelenítésre, a Ni-Mo katalizátorokat nagyobb hidrogénező aktivitásuk miatt nitrogéneltávolításra, aromástelítésre és mély kéntelenítésre, míg a Ni-W kombinációt általában hidrokraakolásra használják.⁵ A γ -Al₂O₃ a leggyakrabban alkalmazott katalizátorhordozó nagy fajlagos felülete, pórusmérete, mechanikai stabilitása és alacsony ára miatt az ipari HDS-katalizátorokban.⁴

Az oxidformájú NiMo/Al₂O₃ katalizátorokat általában Ni- és Mo-tartalmú vizes sóoldatok γ -Al₂O₃-ra történő impregnálásával, szárításával, majd kalcinálásával állítják elő. A kalcinálás során az (NH₄)₆Mo₇O₂₄ kiindulási összetételű sóoldatból nagymértékben diszpergált MoO_x (x = 2-3) szpeciezek képződnek, melyek tetraédes és oktaédes konfigurációban kötődnek az alumínium-oxid hordozó felületéhez. A tetraédes szerkezetek erős Mo-O-Al kötésekkel kötődnek a felülethez.⁶ Az oktaédes szerkezetek viszont csak gyenge *van der Waals*-erőkkel kötődnek a hordozóhoz. Kalcinálás után az oxidkatalizátorokat aktiválni kell, ami H₂/H₂S gázáramban⁷ vagy szerves kénvegyületet tartalmazó folyadékfázisban⁸ hidrogén jelenlétében történő szulfidálást jelent 300-400 °C hőmérsékleten.

A szulfidált NiMo/Al₂O₃ katalizátorokat általában 350 °C-on vagy magasabb hőmérsékleten használják pirolízisolajok stabilizálására,⁹ de alacsonyabb hőmérsékleten is aktívak lehetnek. Magas hőmérsékleten az olaj instabilitása kontrollálatlan polimerizációt okozhat. Kadarwati és mtsi.¹⁰ 150-300 °C-on kezelték bioolajokat ilyen katalizátorokon és a kisebb hőmérsékleten kevesebb kocsz képződött. Kocsz a

* Tel.: +36 30 942 2756; e-mail: torok.erno@palotakft.hu.

γ -aluminahordozó felületi savas centrumain képződik. Az olajban lévő savas vegyületek és a víztartalom szintén károsítják a hordozót. Ha kicsi az olaj kéntartalma, akkor a szulfidált aktív fázis visszaoxidálódhat, ami szintén dezaktiválódást okoz.⁹

3. A kifejlesztett mikroreaktor rendszer és a vizsgálati módszerek rövid ismertetése (Kísérleti rész)

A kísérleti berendezést a Palota Környezetvédelmi Kft. kezdetben két változatban tervezte meg és építette fel, amely egyetlen reaktorból és az ahhoz csatlakozó járulékos részekből – desztilláló rendszer, alapanyag adagoló rendszer, gázadagoló rendszer, előmelegítő rendszer, szeparátor, szabályozástechnikai elemek – állt. A 15 hossz/átmérő arányú csőreaktorban a konverzió különböző nyomáson és hőmérsékleten, valamint különböző terebességek mellett vizsgálható. A reaktor hőmérsékletét 200-400 °C között, a nyomást 25-50 bar között, a terebességet pedig 1-4 közötti arányokban tudjuk változtatni. Ugyancsak változtatható a reakcióban alkalmazott hidrogéngáz feleslege is. A rendszer 10 cm³-es és 100 cm³-es változatban készült el (1. ábra). A 10 cm³-es rendszert kereskedelmi forgalomban kapható katalizátorok tesztelésére használtuk, a 100 cm³-es rendszert pedig a hidrogénezés feltételeinek vizsgálatára (hőmérséklet, nyomás, terebesség). A vizsgálatok célja az első munkaszakaszban még nem az ipari megoldás kidolgozása volt, hanem magának a kutatási irány helyességének az igazolása. Azaz legfeljebb a hidrogénezés fizikai- és kémiai paramétereinek a vizsgálatáig, egy laboratóriumi szintű know-howig lehetett eljutni. A cél a pirolízisolvajokból spontán kémiai átalakulásra (öregedésre) kevésbé hajlamos benzin-gázolaj frakció előállítására. Ez a pirolízisolvajok hasznosításának nemzetközi viszonylatban is új iránya, mivel a végső cél, a végtermékek gyártása is ehhez a célhoz igazodik. Az eddigi innovációs munkák a témában főleg olefinnek, limonénnek és egyéb vegyületek kinyerésére irányultak pirolízisolvaj bázison. Az új irány lehetővé teszi, hogy a speciális szénhidrogén keverékek gyártását pirolízisolvaj bázisra helyezzük. (Vegyipari, gyógyszeripari oldószerek, autógyártás és agrárium olajipari mosószerei és korrózióvédelme és adalékai, növényvédőszer, szúnyogirtás, stb.)

Egy ipari, kereskedelmi forgalomból beszerzett NiMo/Al₂O₃ típusú és egy saját készítésű CoMo/Al₂O₃ katalizátort használtunk 99 óra ill. 93 óra reakcióidő mellett a kísérleti berendezés kezdeti változatában az alábbi paraméterekkel: terebesség: 1-4 liter h⁻¹_{olaj} liter⁻¹_{cat}, hőmérséklet: 300-400 [°C], nyomás: 20-50 [bar], H₂/folyadék térfogati arány: 300-1000 [Nliter_{hidrogén}/liter_{olaj}].



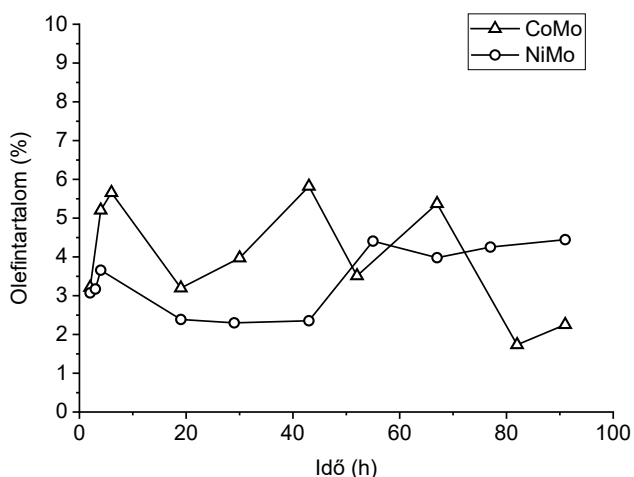
1. Ábra. A mikroreaktor rendszer fényképe.

Az ipari NiMo eredeti és a pirolízisolvaj kezelésére használt katalizátor mintákat megvizsgáltuk röntgen fotoelektron spektroszkópiás (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) analitikai módszerrel, hogy információt kapjunk a minták felületi elemösszetételéről (1. táblázat). Az XPS mérések egy Kratos XSAM 800 típusú készülékben történtek. A gerjesztő sugárzás 120 W teljesítményű, nem monokromatikus Al K-alfa röntgensugárzás volt. A spektrumok 0,1 eV lépésekben lettek felvéve, miközben az analizátor átviteli szintje 40 eV volt. A minták mindenféle rögzítés és kezelés nélkül lettek elhelyezve a megközelítőleg 14 mm átmérőjű mintatartóban. A mérések alatt a nyomás 1x10⁻⁹ mbar alatt volt.

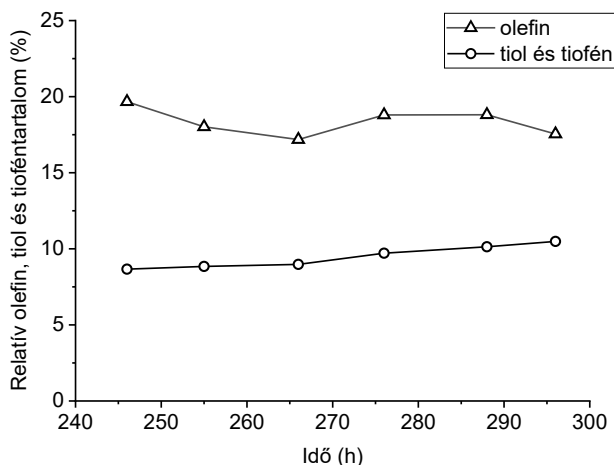
ICP-MS (Ion Coupled Plasma Mass Spectrometry) analitikai módszerrel határoztuk meg a pirolízisolvajok és a katalizátorok fém-, fluor-, klór- és kéntartalmát. Ezzel a módszerrel a mintaoldatot porlasztjuk és az így létrehozott aeroszolt argon-gázáram segítségével az induktív csatolású plazmába juttatjuk. A bevitt oldat elemeiből a plazma 3000-4000 K hőmérsékletén szabad atomok, illetve termikus ionizációval ionok keletkeznek. A keletkezett ionokat a tömegspektrométerben tömeg/töltés arányuk szerint szétválasztjuk és a meghatározandó elem ionjainak mennyiségére jellemző beütésszámot elektronsokszorozó segítségével mérjük. Az ICP-MS méréseket egy Agilent 8800 ICP-MS Triple Quad készüléken végeztük el.

4. Eredmények és értékelésük

A nyers pirolízisolvaj magas gyantatartalma és az előző bekezdésben említett instabilitása miatt első lépésben desztilláltuk a különböző forrásokból származó pirolízisolvajat. A nyers minták összes olefintartalma 10 %, kéntartalmú vegyület (tiolok és tiofénszármazékok) tartalma pedig 3 % körül mozgott, amit GC-MS és ICP-MS módszerrel határoztunk meg. A 2. ábrán a termékegyben maradt olefinnek a pirolízisolvaj eredeti olefintartalmára vonatkoztatott relatív mennyisége látható 2-91 óra reakcióidő alatt a kétféle katalizátoron (kéntartalmú vegyület ekkor nem volt kimutatható). A relatív olefintartalom ingadozása a hosszú reakcióidő alatt vizsgált különböző desztillátumok eredeti olefintartalmának változásával magyarázható.



2. Ábra. A CoMo (Δ) és NiMo (O) katalizátoron kezelt pirolízisolaj relatív olefintartalmának változása a reakcióidő függvényében.



3. Ábra. A 240 óra reakcióidő után dezaktiválódott CoMo katalizátoron elreagált pirolízisolaj relatív olefin (Δ) és relatív tiol- és tioféntartalma (O) a reakcióidő függvényében.

Mindkét aktív katalizátoron 1,5-6% között változott a termékek relatív olefintartalma, a 240 óra reakcióidő után dezaktiválódott CoMo katalizátoron viszont a relatív olefintartalom 17-20 %-ra, a relatív kéntartalom pedig 9-10 %-ra nőtt (3. ábra).

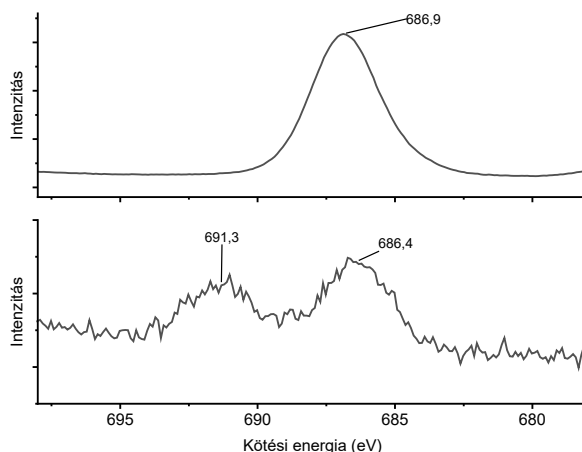
Az eredeti minta XPS-sel mért Mo / Ni atomaránya a használat során alig változott, két használt mintában (H(96h) és H(99h)) viszont nagy meglepetésre jelentős mennyiségű fluorszennyeződést mutattunk ki, ami a H(99h) használt mintán (4. ábra 686,9 eV F 1s sáv) pontosan AlF_3 összetételnek felel meg (1. táblázat). Valószínűleg szerves fluortartalmú szennyező anyagra utal a zajos, kis intenzitású F 1s sáv 691 eV-nál a H(96h) mintán (4. ábra).

Nyers pirolízisolaj-minták ICP-MS vizsgálata 93 mg/kg (<0,01 m%) fluor és 194 mg/kg (0,02 m%) klór tartalmat mutatott ki, amelyek 29-40 mg/kg F és 67-112 mg/kg Cl tartalomra csökkentek a NiMo / Al_2O_3 katalizátoron tör-

tént hidrogénezés után. ICP-MS-mérési eredményeink 6-11 g/kg klórt és 100-120 mg/kg fluort mutattak ki a NiMo / Al_2O_3 használt katalizátorokban. Az ICP-MS mérések azt is kimutatták, hogy a használt katalizátorok molibdéntartalma 6-9 %-ra csökkent a kiindulási 11 % Mo tartalmú katalizátorhoz képest. A molibdéntartalom csökkenése a nyersanyag halogéntartalmának következménye lehet.

1. Táblázat. Az XPS-sel vizsgált eredeti és használt NiMo / Al_2O_3 katalizátor minták felületi elemösszetétele atomszázalékban megadva

	eredeti	H (50h)	H (78h)	H (96h)	H (99h)
Ni 2p	1.5	-	-	1.4	-
O 1s	53.9	8.4	8.3	28.7	4.7
C 1s	20.5	87.2	87.8	47.3	13.7
Mo 3d	3.6	-	-	3.2	-
Al 2p	18.0	-	-	10.1	20.3
P 2p	2.6	-	-	-	-
F 1s	-	-	-	2.8	61.3
S 2s	-	4.4	3.9	6.4	-



4. Ábra. A pirolízisolaj finomítására használt (H99) (fent) és (H96) (lent) katalizátor minták F 1s XPS spektruma.

A pirolízisolajok halogéntartalmának kimutatása nagy jelentőségű, amiből az következik, hogy a pirolízisolajokat katalitikus hidrogénezés/kéntelenítés előtt halogénmentesíteni szükséges, mert a halogének katalizátorméregként működnek és a katalizátorok regenerálása / rekalcinálása során sem távolíthatók el.¹¹ Fluor/klór nem kerülhet a hidrogénező reaktorba. A projekt egyik fontos részfeladata a halogének eltávolítása a pirolízisolajból a kénmentesítési/hidrogénezési lépés előtt.

Halogéntartalmú szennyező anyagok eltávolítása adszorpcióval és/vagy katalitikus hidrogénező halogénmentesítéssel (hidrodehalogénezéssel, HDCl) történhet az irodalom szerint. Illékony klórtartalmú szerves vegyületek eltávo-

lítására Elola és mtsi.¹² egy kétlépéses eljárást javasoltak: előbb a klórtartalmú szennyezést pórusos szilárd anyagon adszorbeálták, majd az adszorbenst hidrogénáramban regenerálták. Adszorbensnek nemesfémmentes katalizátorokat használtak. Műanyag hulladékokból származó pirolízátum klórtartalmának eltávolítására két kutatócsoport is hasonló és a nemesfémeknél olcsóbb adszorbenst javasolt. Jeong és mtsi.¹³ CaO és Na₂CO₃ adszorbenst használtak városi műanyag hulladék pirolízis olaj klórmentesítésére. Jiang és mtsi.¹⁴ egy adszorpció oszlopba CaCO₃/Al₂O₃ vagy Na₂CO₃/Al₂O₃ réteget töltöttek SiC hordozórétegek közé. Az alifás klórtartalmú vegyületeket már 180°C-on sikerült klórmentesíteni, az aromás klórbenzolnál pedig magasabb hőmérsékletre volt szükség. Hidrodehalogénezésre Pd/Al₂O₃ és Ni/SiO₂ katalizátorokat használtak.¹⁵

Ezek szerint a katalizátorok dezaktiválódását, nagymértékű aktivitáscsökkenését, az olefin- és kéntartalom megnövekedését (3. ábra) halogén (fluor) tartalmú szennyeződésként okozta a pirolízis olajban. Ez arra utal, hogy az eredeti használt gumi hulladékba halogén tartalmú szennyeződésként kerülhetett műanyag hulladék (pl. teflon vagy PVC) formájában, aminek következtében a hidrogénező/deszulfuráló főreaktor elé egy halogénmentesítő reaktort kell beépíteni a reaktorrendszerbe.

5. Összefoglalás és továbbfejlesztési célkitűzések

Gumihulladék pirolízis olajok vizsgálatára kifejlesztett mikroreaktor rendszerrel a Palota Környezetvédelmi Kft. kísérletekkel igazolta, hogy speciális olajtermékek gyártása pirolízis olaj bázison megvalósítható és ipari méretben is megoldható. Ez a pirolízis olajok hasznosításának nemzetközi viszonylatban is új iránya. Ugyanakkor az első kísérletek felszínre hoztak számos megoldásra váró problémát is, amelyek megoldásába az Energiatudományi Kutatóközpont is bekapcsolódott. Már az előkísérleteknél is 95-98 %-os kén- és olefintartalom csökkentést értünk el, de fontos lesz további kísérletek végzése a halogénmentesítés optimalizálására, az üledékképződési problémák kezelésére, és ezekkel összefüggésben további technológiai és szabályozástechnikai fejlesztésekre is. Fejlesztési céljaink egy összetettebb, többreaktoros rendszer kifejlesztésére irányulnak.

Köszönetnyilvánítás

Projektünk megvalósítását a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal (Hiv. száma: KFI_16-1-2017-0359) támogatta.

Hivatkozások

1. Arya, S., Sharma, A., Rawat, M., Agrawal, A.: *Materials Today: Proceedings* **2020**, 28, 2481–2484, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.04.797>
2. Bartha, L., Deák Gy., Bíró, Sz., Geiger, A. HU Patent 226481, **2005**, <https://patents.google.com/patent/HU226481B1/en>
3. Geiger, A., Holló, A., Szalmásné Pécsvári, G., Pavol, F., Gergó, P., Bartha, L.: *Magyar Kémikusok Lapja*, **2013**, 68, 258–261, https://www.mkl.mke.org.hu/images/Dokumentumtar/2013/2013_09.pdf
4. Topsøe, H., Clausen, B.S., Massoth, F.E. *Hydrotreating catalysis*, Springer: Berlin Heidelberg, **1996**. https://doi.org/10.1007/978-3-642-61040-0_1
5. Tanimu, A., Alhooshani, K.: *Energy Fuels* **2019**, 33, 2810–2838, <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00354>
6. Scheffer, B., Arnoldy, P., Moulijn, J.A.: *J. Catal.* **1988**, 112, 516–527, [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(88\)90167-4](https://doi.org/10.1016/0021-9517(88)90167-4)
7. Hensen, E.J.M., Kooyman, P.J., van der Meer, Y., van der Kraan, A.M., de Beer, V.H.J., van Veen, J.A.R., van Santen, R.A.: *J. Catal.* **2001**, 199, 224–235, <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.3158>
8. van Haandel, L., Bremmer, G.M., Hensen, E.J.M., Weber, Th.: *J. Catal.* **2016**, 342, 27–39, <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.07.009>
9. Han, Y., Gholizadeh, M., Tran, C.-C., Kaliaguine, S., Li, C.-Z., Olarte, M., Garcia-Perez M.: *Fuel Processing Technology* **2019**, 195, 106140, <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106140>
10. Kadarwati, S., Hu, X., Gunawan, R., Westerhof, R., Gholizadeh, M., Hasan, M.D.M.: *Fuel Processing Technology* **2017**, 155, 261–268, <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.08.021>
11. Hao, Q., Yang, Z., Wu, B., Zhu, J., Li, Z., Liu, J., Ma, L.: *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2022**, 168, 105789, <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2022.105789>
12. A. Elola, A., E. Díaz, E., S. Ordóñez, S., E. Díaz, E.: *Environ. Sci. Technol.* **2009**, 43, 1999–2004, <https://doi.org/10.1021/es803226v>
13. Jeong, Y.S., Park, K.B., Kim, J.S.: *Energy* **2022**, 238, 121814, <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.121814>
14. Jiang, G., Sanchez Monsalve, D.A., Clough, P., Jiang, Y., Leeke, G.A.: *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2021**, 9, 1576–1589, <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c06461>
15. Keane, M.A.: *ChemCatChem* **2011**, 3, 800–821, <https://doi.org/10.1002/cctc.201000432>

Utilization of waste tire pyrolysis oils for the production of special oil products

The best solution for environmentally friendly recycling of used tires is the pyrolysis of waste tires. Pyrolysis is a thermal process, what takes place in an oxygen-free environment at high temperature (usually 400-1000 °C), producing pyrolysis gas, pyrolysis oil and solid products (coke, carbon black) from tire waste. Tire pyrolysis oil is a dark brown/black liquid and its economic use is unsolved. The pyrolysis oil is a mixture of various hydrocarbons with carbon atoms of C₅-C₂₀; paraffins, olefins, diolefins, (poly) aromatic hydrocarbons and monoterpenes.

The most appropriate way to utilize the tire pyrolysis oil is to separate the gasoline and diesel fractions by distillation, what are suitable for the production of the most valuable products applying catalytic hydrogenation.

In the industry cobalt or nickel-promoted, sulfided molybdenum or tungsten-containing catalysts are used for catalytic hydrodesulfurization of oils containing sulphur. Oxide-form of NiMo/Al₂O₃ catalysts are usually produced by impregnating γ -Al₂O₃ support by aqueous solutions of Ni and Mo-containing compounds. After impregnation the catalysts are dried and then calcined. After calcination, the oxide form catalysts must be activated by sulfidation in the presence of H₂/H₂S gas mixture stream or in a liquid phase containing an organic sulfur compound at a temperature of 300-400°C. Sulfided NiMo/Al₂O₃ catalysts are generally used at temperatures of 350°C or higher to stabilize the pyrolysis oils. A commercial NiMo/Al₂O₃ catalyst and a self-made CoMo/Al₂O₃ catalyst were used for the hydrogenation/desulfurization of pyrolysis oils.

X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) analytical method detected fluorine on the surface of the used, deactivated catalysts. The halogen content of the pyrolysis oil and the catalysts was determined by quantitative ICP-MS measurements. The great importance of discovering the halogen content of pyrolysis oils must be emphasized and it follows that the pyrolysis oils should be dehalogenated before catalytic hydrogenation/desulfurization.

The Palota Környezetvédelmi Ltd. proved through experiments, with the microreactor system, what was developed for treating waste tire pyrolysis oils for the production of special oil products on the basis of pyrolysis oil is feasible and can be solved on an industrial scale too. This is a new trend in the utilization of tire pyrolysis oils in an international context. At the same time, the first experiments also revealed a number of problems, that needed to be solved. The HUN-REN Centre for Energy Research was also involved to solve some of these problems.

95-98% reduction of sulfur and olefin content was achieved at the preliminary experiments, but it will be important to carry out further experiments to optimize dehalogenation, to deal with sedimentation problems, and in connection with further developments in technology and control. Our development goals are aimed at developing a more complex, multi-reactor system.