

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ВЫДЕЛЕНИЯ ДИПЕНТЕНА ИЗ ЖИДКОСТИ, ПОЛУЧЕННОЙ ПОСРЕДСТВОМ ПИРОЛИЗА АВТОПОКРЫШЕК В РАСПЛАВЕ СВИНЦА

А.Н. Николаев, С.Н. Скоморохова, Е.М. Трифанова, Л.Л. Фролова, А.В. Кучин

Артем Николаевич Николаев, Светлана Николаевна Скоморохова, Елена Михайловна Трифанова  
АО «Государственный научный центр РФ – Физико-энергетический институт им. А.И. Лейпунского»,  
пл. Бондаренко, 1, Обнинск, Калужская обл., Российская Федерация, 249033  
E-mail: arnikolaev@ippe.ru.

Лариса Леонидовна Фролова, Александр Васильевич Кучин  
ФИЦ Коми научный центр УрО РАН, Институт химии, ул. Первомайская, 48, Сыктывкар, Российская  
Федерация, 167000

*Работа направлена на экспериментальное обоснование параметров выделения дипентена (dl-лимонена) из пиролизной жидкости, полученной пиролизом в расплаве свинца автопокрышек отечественных и зарубежных марок. Пиролизная жидкость выделена в условиях, способствующих снижению содержания серы и повышению доли дипентена, в прямоконтактном реакторе в расплаве свинца и в диапазоне температур 400-470 °С. Опробован способ выделения дипентена из пиролизной жидкости путем ее дистилляции при нормальном давлении, в вакууме, а также двухступенчатой перегонки (вначале с водяным паром, затем вакуумной дистилляции) с получением фракций, обогащенных дипентеном. Получены результаты, которые демонстрируют, что на этом этапе исследования химически нестабильная фракция полиеновых углеводородов в составе пиролизной жидкости активно полимеризуется во время перегонки. Проведен хроматографический анализ исходных образцов и полученных от перегонки фракций, который показал, что в исходном сырье содержится свыше 100 химических веществ с содержанием дипентена не более 17%. На основании оценки полученных количественных характеристик установлены параметры дистилляции, обеспечивающие максимальный выход дипентена. В предложенных условиях достигнуто обогащение дипентеном на отдельных фракциях в ~4-6 раз по сравнению с исходным его содержанием в пиролизной жидкости. При перегонке в вакууме выделена фракция с выходом 19,6% с содержанием дипентена до 40,8%, выделена узкая фракция с выходом 4,8% с максимальным содержанием дипентена 49,9%. При перегонке с паром и последующей вакуумной разгонкой с суммарным выходом 17% выделены фракции с содержанием дипентена 24-36 %. Для дальнейшего концентрирования дипентена, очевидно, потребуются проведение более сложных операций химического синтеза и фракционирования. Полученные данные могут представлять интерес при разработке нового технологического процесса пиролиза шин в расплаве тяжелых металлов (свинца), повышению его эффективности за счет выделения экономически важных компонентов для получения товарных продуктов.*

**Ключевые слова:** пиролиз, дистилляция, автопокрышки, дипентен

## INVESTIGATION OF DIPENTENE ISOLATION POSSIBILITY FROM TIRES PYROLYSIS OIL IN LEAD MELT

A.N. Nikolaev, S.N. Skomorokhova, E.M. Trifanova, L.L. Frolova A.V. Kutchin

Artem N. Nikolaev, Svetlana N. Skomorokhova, Elena M. Trifanova.  
Joint Stock Company "State Scientific Centre of the Russian Federation – A.I. Leypunsky Institute of Physics and Power Engineering, Bondarenko sq., 1, Obninsk, Kaluga reg., 249033, Russia

Larisa L. Frolova, Alexander V. Kutchin  
Institute of Chemistry of Komi SC of RAS, Pervomayskaya st., 48, Syktyvkar, 167000, Russia

*The work is aimed at experimental substantiation of dipentene (dl-limonene) extraction from pyrolysis liquid obtained by pyrolysis in the lead melt of tires of different brands. Pyrolysis liquid was isolated under conditions that reduce the sulfur content and increase the proportion of dipentene in the direct-contact reactor in the lead melt and in the temperature range of 400-470 °C. A method for extracting dipentene from pyrolytic liquid by distillation at normal pressure, in vacuum, and two-stage distillation (first with water vapor, then vacuum distillation) to obtain fractions enriched with dipentene was tested. The results obtained demonstrate that at this stage of the study the chemically unstable fraction of polyene hydrocarbons in the pyrolysis liquid is actively polymerized during distillation. The chromatographic analysis of the initial samples and distillation fractions was carried out, which showed that the feedstock contains more than 100 chemicals with a dipentene content of not more than 17%. Based on the evaluation of the obtained quantitative characteristics, distillation parameters providing the maximum yield of dipentene were determined. Under the proposed conditions, the enrichment of individual fractions with dipentene by ~4-6 times compared to its initial content in pyrolysis liquid was achieved. During distillation in vacuum, a fraction with a yield of 19.6% with a content of dipentene up to 40.8% was isolated, a narrow fraction with an yield of 4.8% with a maximum content of dipentene of 49.9% was isolated. During distillation with steam and subsequent vacuum distillation with a total yield of 17%, fractions with a dipentene content of 24-36 % were isolated. Further concentration of dipentene will obviously require more complex chemical synthesis and fractionation operations. The data obtained may be of interest in the development of a new process of pyrolysis of tires in the melt of heavy metals (lead), improving its efficiency by identifying economically important components for the production of commercial products.*

**Key words:** pyrolysis, distillation, tires, dipentene

**Для цитирования:**

Николаев А.Н., Скоморохова С.Н., Трифанова Е.М., Фролова Л.Л., Кучин А.В. Исследование возможности выделения дипентена из жидкости, полученной посредством пиролиза автопокрышек в расплаве свинца. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 2. С. 85–93

**For citation:**

Nikolaev A.N., Skomorokhova S.N., Trifanova E.M., Frolova L.L., Kutchin A.V. Investigation of dipentene isolation possibility from tires pyrolysis oil in lead melt. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 2. P. 85–93

## ВВЕДЕНИЕ

Проблема переработки отработанных шин имеет большое экологическое и экономическое значение для всех развитых стран мира. Согласно оценкам, суммарное увеличение отработанных шин в ведущих странах составляет более 22 млн. тонн в год [1]. Экологические проблемы, вызванные с отработанными шинами, объясняются, главным образом, тем, что шины не подвержены биологическому разложению, их объемность приводит к значительному увеличению пространства, находящегося под свалками [2].

В последние десятилетия развитые страны уделяют большое внимание эффективному использованию отработавших шин. Так, в странах ЕС процент шин, поступающих на полигоны без переработки, с 1990 по 2010 год сократился с 62% до 4% [3]. Сообщается, что в США примерно 75% обрабо-

танных шин используется повторно [4]. Невосполнимость природного нефтяного сырья диктует необходимость использования вторичных ресурсов с максимальной эффективностью.

Пиролиз в газах, паре, свинце, цинке и других средах, как способ переработки полимерных, органических, углеводородных и других промышленных отходов, в том числе отработанных шин, приобретает все большее значение [5-10]. Эти работы в основном носят пока исследовательский характер, идет сравнение технологических параметров, качества получаемых продуктов. Сравнение себестоимости при использовании различных сред в совокупности техническими и технологическими параметрами – тема будущих работ. Параметры процесса пиролиза могут быть оптимизированы для более эффективного получения жидкостей с высокой плотностью энергии, твердого угля, металлолома и газов [11]. Пиролизная жидкость представляет со-

бой смесь многочисленных углеводородов, соединений азота и серы [12], близких по составу к продуктам крекинга нефти и являющихся ценным химическим и энергетическим сырьем. Как правило, пиролизная жидкость содержит около 1,0% серы и имеет неприятный запах, обусловленный сложной смесью органических соединений с длиной цепи C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>, включающей алифатические и ароматические соединения [13].

Все производимое пиролизное масло из шин может быть использовано непосредственно в качестве топлива из-за его высокой теплотворной способности или в смеси с продуктами нефтепереработки, а также в качестве источника рафинированных химических веществ. С экономической точки зрения [12] именно извлечение ценных химических веществ рассматривается в качестве наиболее привлекательного возможного подхода.

В составе пиролизной жидкости самыми распространенными компонентами являются ароматические углеводороды (53,4-74,8%), такие как бензол, толуол, стирол и этилбензол и полиароматические углеводороды, включая нафталин, дифенил, флуорен, фенантрен и т.д. Основным же по содержанию компонентом является дипентен, который и привлекает наибольшее внимание исследователей [13]. Дипентен представляет собой рацемическую смесь двух энантиомеров *d*- и *l*-лимонена (*dl*-лимонен), (систематическое название 1-метил-4-(1-метилэтинил)-циклогексен) – ненасыщенный монотерпеновый углеводород. Это димер из двух изопреновых звеньев, из которых состоит природный и синтетический полиизопрен, содержащийся в шинах. Дипентен (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>, молекулярная масса 136,24) – бесцветная маслянистая жидкость, с температурой кипения 175-177 °С при 101,3 кПа (760 мм.рт.ст.), плотностью около 842 кг/м<sup>3</sup>, растворяется в спирте и эфире, не растворяется в воде [3]. Цена дипентена (2015 г) колеблется в зависимости от степени чистоты между 1500 и 2500 US\$ за тонну [14, 15].

Дипентен используется в качестве промышленного растворителя, очищающего агента для электрических печатных плат, диспергирующего агента для пигментов или активного ингредиента в различных пестицидных продуктах, в производстве терпеновых смол, для составления парфюмерных композиций [3].

В работах авторов [16-21] приведены результаты исследований процессов пиролиза автомобильных покрышек, анализ основных параметров, опреде-

ляющих количество и состав образующейся пиролизной жидкости: температуры пиролиза, скорости нагрева, давления, размера частиц пробы, состава исходного сырья, расхода инертного газа, а также время пребывания в реакторе и, наконец, использования катализаторов. Как следует из приведенных данных, выход дипентена, а следовательно, и его концентрация в пиролизных маслах, значительно варьируется в зависимости от условий пиролиза, а также типа и марки шины. Более детальное влияние материалов таких как: металл, текстиль, синтетика корда шин, из которых изготовлена автопокрышка, на процесс пиролиза пока не определено и является тематикой будущих исследований.

Данные литературы показывают [3, 4, 18], что выделение высокочистого дипентена из пиролизного масла относится к числу практически сложных задач, при решении которых есть немало серьезных проблем. Хотя фракция, обогащенная дипентеном, может быть получена из пиролизной жидкости путем относительно простой дистилляции, но для получения дипентена с чистотой от 92-95% необходимо использование более сложных процессов разделения. Получение более чистых фракций осложняется присутствием в пиролизном масле таких соединений, как *m*- и *n*-цимолы, индан, 1,2,3-триметилбензол, которые имеют температуру кипения, близкую к дипентену. Кроме того, удаление серосодержащих соединений является очень важным из-за их неприятного запаха, особенно когда дипентен предназначен для использования в качестве душистого вещества или ароматизатора. Кроме того, выброс в атмосферу соединений серы при сгорании нефтепродуктов является предметом экологического контроля во всех развитых странах.

Целью работы является экспериментальная проверка возможности выделения дипентена из пиролизной жидкости (ПЖ), образующейся в процессе жидкометаллического пиролиза автомобильных покрышек.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

*Используемые материалы:* свинец марки С1 (по ГОСТ 3778-98), шины различных марок (табл.1), исходные пиролизные жидкости от переработки шин в расплаве свинца с содержанием дипентена от 8,1 до 17,2 об % (табл.1), товарный продукт с содержанием 94,2% дипентена.

*Пиролиз в реакторе с расплавом свинца.* Исследования проводили с пиролизными жидкостями, произведенными на экспериментальном ре-

акторе жидкометаллического пиролиза, разработанном и созданном в ГНЦ РФ ФЭИ (г. Обнинск) [20]. Основные результаты пиролиза шин в расплаве свинца получены в диапазоне температур 450-470 °С, время пребывания 0,6 сек, в токе аргона, с использованием фрагментов шин размером около 1 см.

**Таблица 1**

**Зависимость концентрации дипентена в пиролизной жидкости от марки автопокрышки**  
**Table 1. The dependence of the dipentene concentration in the pyrolysis oil on tires brand**

№ п/п	Марка шины, сезонность	Концентрация дипентена, %	Плотность, кг/м <sup>3</sup>
1	Dunlop sport maxx (летняя)	8,75	890
2	Nokian Nordman (зимняя)	8,13	940
3	Toyo studles mts (зимняя)	11,8	920
4	VolTYRE (всесезонная)	17,2	830
5	Continental contisportcontact 3 (летняя)	12,5	920
6	ЗИЛ	10,9	950

Пиролиз шин в расплаве свинца не только позволяет сократить продолжительность процесса в 3,5-7 раз при разных температурах по сравнению с пиролизом в аргоне (за счет высокой теплопроводности жидких металлов), но также обеспечивает снижение содержания ряда соединений серы в пиролизной жидкости (за счет низкой растворимости серы в расплаве свинца <0,005%) в исследованном интервале температур. Так, установлено, что содержание тиофена в пиролизной жидкости от пиролиза шин в жидком свинце составляло 0,3%, по сравнению с 3,3% при пиролизе шин в газе. В качестве наиболее значительной характеристики следует выделить содержание дипентена в пиролизной жидкости, которое было увеличено от 5% в пробных экспериментах до 17,4-26,1% после усовершенствования конструкции реактора и оптимизации параметров процесса пиролиза в расплаве свинца [22].

**Установки дистилляции.** Пиролизные жидкости или искусственные смеси, изготовленные на их основе, разделяли путем перегонки на фракции при различных режимах с использованием четырех созданных лабораторных установок: трех приборов для вакуумной разгонки и прибора для пере-

гонки с паром. Прибор для перегонки под вакуумом состоит из регулируемого колбонагревателя, двугорлой круглодонной колбы, капилляра, подключенного к газовой линии (аргон), дефлегматора и термометра, эффективного холодильника с алонжем типа «паук» и приемных колб. Для стабилизации ПЖ перед перегонкой в колбу добавляли 0,05-0,1% гидрохинона.

Установка для перегонки с паром состоит из парообразователя, подключенного через ЛАТР, для регулировки скорости парообразования; перегонной колбы, дефлегматора, эффективного холодильника и приемника, охлаждаемого льдом. Применение головки обратной конденсации при перегонке с паром дает увеличение содержания дипентена примерно на 10%.

**Методы и средства анализа.** Предварительный анализ пиролизной жидкости проводили на хроматографе «Кристалл-5000» с использованием колонки с сорбентом SE-30 на Хроматоне N длиной 3 м, с внутренним диаметром 3 мм. Газ-носитель гелий, расход 80 мл/мин. Температура колонки 70 °С, испарителя 300 °С, детектора 220 °С. Контроль процесса перегонки осуществляли по температуре паров, а состав парогазовой фазы по методике анализа легколетучих соединений методом хромато-масс-спектрометрии на масс-спектрометре низкого разрешения SATURN 4D MS/MS, спектры снимались в диапазоне 38-250 Да. Ввод пробы производился автоматическим дозатором, разделение компонентов на капиллярной колонке типа DB 624, 30 м × 0,32 мм × 1,2 мкм в режиме программирования температур от 40 до 200 °С.

Развернутый анализ образцов пиролизной жидкости и отдельных фракций после ее дистилляции проводили с использованием газового хроматографа GCMS-QP2010 Plus (Shimadzu, Япония), оснащенного масс-селективным детектором с ионизацией электронным ударом. Использовали кварцевую капиллярную колонку HP-5ms (Agilent, США) 60 м × 0,32 мм с толщиной неподвижной фазы 0,25 мкм. Регистрацию хроматограмм проводили в режиме программирования температуры: изотерма 60 °С в течение 1 мин, нагрев до 250 °С со скоростью 5 °С/мин, изотерма 25 мин. Температура испарителя составляла 200 °С. Температура ионного источника – 200 °С; температура интерфейса – 260 °С. В качестве газа-носителя использовали гелий. Поток газа в колонке – 1,5 мл/мин; режим ввода – Split 1:10; объем вводимой пробы – 1 мкл.

Энергия ионизации – 70 эВ. Диапазон сканирования составлял от 2 до 500 m/z. Обсчет хроматограмм проводился в режиме ТИС (полный ионный ток) с использованием стандартного программного обеспечения GCMS solution Version X.X 2.70. Количественную оценку содержания компонентов в пробе проводили методом внутренней нормализации. Идентификацию компонентов проводили с использованием библиотеки спектров NIST08.

Содержание серы в пиролизной жидкости определяли методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии по ГОСТ 51947-2002 «Нефть и нефтепродукты».

Измерение величины показателя преломления исследуемых жидкостей проводили на стандартном приборе ИРФ-454БМ при 24 °С.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

##### *Характеристика пиролизных жидкостей.*

Исходные пиролизные жидкости, произведенные методом жидкометаллического пиролиза в расплаве свинца [20], характеризовались величиной плотности 830-950 кг/м<sup>3</sup>, имели темный коричневый цвет с сильным неприятным (сернистым) запахом. Средняя концентрация серы в исходных пиролизных жидкостях составляет 0,3%. По результатам проведенных ГХ-МС анализов, пиролизные жидкости представляют собой химически сложную смесь, содержащую более 100 идентифицированных соединений. Анализ пиролизной жидкости пяти видов шин (табл. 2) показал, что содержание дипентена в них варьируется от 9 до 17%, и это основное вещество в пробах. Мы идентифицировали около 20 основных веществ – это ароматические соединения (толуол, все изомеры ксилола, этилбензол, этилтолуол, изопропилбензол, стирол, *para*-цимол,  $\alpha$ -метилстирол), моноциклические полиены, в основном диены, а также фенольные соединения. Удалось обнаружить три изомера дипентена по расположению двойных связей и метильной группы –  $\alpha$ -терпинолен,  $\gamma$ -терпинен и силвестрен (табл. 2). Химическая сложность многокомпонентного состава пиролизных жидкостей определяет принципиальные трудности выделения дипентена из исследуемых пиролизных жидкостей, включающих, в том числе, десяток соединений, имеющих температуру кипения, очень близкую к дипентену. Кроме того, пиролизная жидкость представляет собой смесь полиеновых углеводородов, которая химически крайне нестабильна.

Таблица 2

#### Результаты хроматографического (ГХ-МС) анализа ПЖ разных шин

Table 2. Results of chromatographic analysis (GC-MS) of different tires pyrolysis oil

	Вещество и вероятность его определения, %	Время удерж.	№1	№2	№3	№4	№5
1	Толуол, 100	6,74	4,67	3,03	3,84	4,03	3,62
2	3-Метилциклогексен, 80	7,62	1,21	2,00	1,59	2,73	1,68
3	1,3-Диметилциклогексен, 83	8,15	1,26	1,27	1,19	0,46	1,20
4	4-Этинилциклогексен, 91	8,46	2,13	2,46	2,07	1,23	1,49
5	Этилбензол, 100	9,36	2,49	1,11	1,62	1,12	1,35
6	<i>m</i> - и <i>n</i> -Ксилолы, 100	9,63	1,99	1,60	1,95	1,64	2,09
7	Стирол, 100	10,45	2,88	1,22	1,71	1,38	1,45
8	<i>o</i> - Ксилол, 100	10,55	0,82	0,73	0,81	0,55	0,79
9	Изопропилбензол, 96	11,87	1,18	0,99	0,95	0,47	0,87
10	Декатриен, 85	12,78	1,18	1,26	1,21	0,78	0,76
11	Силвестрен, 89	13,44	1,18	1,30	1,42	1,39	1,47
12	<i>n</i> -Этилтолуол, 85	13,70	0,77	0,79	1,03	0,76	1,02
13	Фенол, 100	14,28	0,55	0,56	0,65	0,52	0,67
14	$\alpha$ -Метилстирол, 93	14,68	1,16	0,70	0,84	0,64	0,38
15	<i>n</i> -Цимол, 93	17,06	1,37	0,96	1,28	1,57	1,30
16	<b>Дипентен, 100</b>	17,30	8,75	8,13	11,8	17,2	12,2
17	<i>o</i> -Крезол	18,57	0,58	0,40	0,44	0,48	0,48
18	<i>m</i> - и <i>n</i> -Крезолы	19,82	0,55	0,52	0,86	0,84	1,06
19	Смесь ментадиенов, 78	20,97	0,98	0,72	1,06	1,29	0,94
20	Бензойная кислота	25,25	0,83	0,39	0,18	0,24	0,49

Примечание: 1. Шина Dunlop sport maxx, летняя. 2. Nokian Nordman, зимняя. 3. Toyo studles mts, зимняя. 4. VolTYRE, всепогодная. 5. Continental contisportcontact 3, летняя  
 Note: 1. Dunlop sport maxx tires, summer. 2. Nokian Nordman, winter tires. 3. Toyo studles mts, winter tires. 4. VolTYRE, all-season tire. 5. Continental contisportcontact 3, summer tires

*Дистилляция пиролизных жидкостей. Состав и характеристики пиролизных жидкостей от*

переработки шин и выделенных фракций от перегонки приведены в табл. 2-4. Для получения фракций, обогащенных дипентеном, проводили две последовательных дистилляции: выделение широкой фракции с температурами кипения менее 190 °С и из этой части – выделение узких фракций, обогащенных дипентеном. Перегонки проводили при атмосферном давлении, а также с паром и/или под вакуумом, в интервале давлений 1-40 мм ртутного столба и температур 25-70 °С. Условия перегонки и выходы фракций приведены в табл. 2-4. Состав

выделенных фракций, как известно, зависит от условий перегонки. В единственной перегонке, проведенной при атмосферном давлении, потери дипентена в ходе дистилляции составили более 90%. Содержание дипентена в отогнанных фракциях, выход которых не превышал 0,4-1,7%, не было зафиксировано (предел обнаружения дипентена  $\pm 1\%$ ). В кубовом остатке содержание дипентена не превышало 2,6%, тогда как в исходной пиролизной жидкости содержание дипентена составляло 22,7% (табл. 4).

Таблица 3

Результаты перегонки с паром и вакуумной разгонки ПЖ шин Nokian Nordman  
Table 3. Results of steam distillation and the vacuum distillation of pyrolysis oil of Nokian Nordman tires

	Выход фракции, г/% от исходного	$n_D^{24}$	$\rho^{24}$	Содержание компонентов по ГХ-МС, %													
				Толуол	1,3-Диметил-циклогексен	4-Винилциклогексен	Этилбензол	<i>m</i> - + <i>n</i> -Ксилолы	Стирол	<i>o</i> -Ксилол	Изопропилбензол	<i>n</i> -Этилтолуол	$\alpha$ -метилстирол	<i>n</i> -Цимол	Дипентен	Менгадиены	
Исходная ПЖ, 159 г		-	0,886	1,8	-	1,0	1,3	1,6	1,2	0,7	0,6	1,4	0,7	2,4	14,6	1,2	
I перегонка с паром	41,4/ 26,0	-	-	2,9	1,6	2,6	4,7	5,1	4,2	1,9	1,8	3,3	2,3	4,7	20,2	3,3	
Вакуумная перегонка	II-1 38-40°C	3,87/ 2,4	1,4534	0,824	11,3	5,8	9,6	11,7	10,9	7,3	3,2	1,9	1,7	0,7	1,2	7,5	-
	II-2 42-56°C	9,12/ 5,7	1,4652	0,834	1,3	2,0	3,7	7,5	8,1	7,0	3,2	3,2	3,2	1,9	2,2	12,3	-
	II-3 90-100 °С	14,44/ 9,1	1,4717	0,844	-	-	-	-	0,3	0,4	0,3	0,5	3,2	2,6	6,6	37,0	2,7
	II-4 остаток	9,87/ 6,2													3,2	20,6	8,6

Полученный результат наглядно подтвердил химическую нестойкость дипентена при продолжительном воздействии повышенных температур (4 ч при  $t \geq 200$  °С), и показал неэффективность извлечения дипентена из пиролизной жидкости в режиме простой перегонки.

Известно, что перегонку с паром часто применяют для выделения веществ, чувствительных к нагреванию, поэтому для следующего эксперимента была взята смесь пиролизных жидкостей 5 разных шин (33,2 г с содержанием дипентена 14,6%) и осуществлена быстрая перегонка с паром с отбором проб через каждые 5 мин. Полученные 9 фракций были проанализированы ГХ-МС. Первые две фракции состоят в основном из ароматических

углеводородов, содержание которых достигает минимума к 6-7 фракциям, в то же время увеличивается содержание дипентена и достигает максимума в 6-8 фракциях (36-40%), общий выход которых составил 5,7%. Кроме того, от фракции к фракции увеличивается содержание *n*-цимола.

В табл. 3 приведены результаты двухстадийного процесса выделения дипентена – перегонка с паром с последующей вакуумной разгонкой. Выход суммы летучих с паром веществ составил 26% от массы исходной ПЖ, при этом несколько увеличилось содержание дипентена до 20,2 против 14,6% в исходной ПЖ. Далее вакуумной перегонкой при 30-40 мм.рт.ст. была получена фракция (90-100 °С), обогащенная дипентеном до

37%, выход которой составил 9,1%. Замечена следующая закономерность: соотношение содержания дипентена и *n*-цимола в исходном образце и во всех фракциях от двух перегонки остается почти одинаковым – примерно 5-6:1. В этом эксперименте выход летучих продуктов на две стадии составил 17,2%, а теоретически возможный выход дипентена 29,1%, т.е. его потери составляют почти 70% (без учета содержания дипентена в кубовом остатке).

Последующие перегонки проводили под вакуумом. Оценка потери дипентена в ходе перегонки в различных условиях, представленная в табл. 4, отражает снижение потерь дипентена в процессе перегонки со снижением давления и, следовательно, температуры перегонки. С целью проверки возможности повышения содержания дипентена в

полученном дистилляте была использована вакуумная установка, которая позволяет провести дистилляцию при более низком давлении,  $\leq 20$  мм рт. ст., что существенно снижает температуру кипения дипентена (до 40-75 °С).

Шесть перегонки пиролизных жидкостей различного состава были сделаны при 20-42 мм. рт. ст. Дистиллятные фракции, соответствующие различным температурам, последовательно собраны и проанализированы методами ГЖХ и ГХ-МС. Например, при перегонке пиролизной жидкости от переработки шин ЗИЛ выход фракции 50-70 °С составил 18,8% с содержанием дипентена 27,6%. При вакуумной перегонке (30-40 мм. рт. ст.) ПЖ шины Nokian Nordman общий выход летучих продуктов составил 17%, а выход фракций, обогащенных дипентеном до 40-42%, – 6,3% от массы исходной ПЖ.

Таблица 4

Результаты перегонки пиролизной жидкости различного состава  
Table 4. The results of the pyrolysis oil distillation of different composition

№	Характеристика исходной пиролизной жидкости		Условия дистилляции и характеристика отдельных фракций дистиллята				
	Навеска, мл/г	Содержание дипентена, г/%	Р дистилляции, мм.рт.ст., τ	Т фракции, °С	Выход фракции, г/%	Содержание дипентена г/%	Потери дипентена, %
1	500/460	104,4/22,7	760	35-45 65-80 100-120 >120 куб, ост-к	1,8/0,4 2,0/0,4 8,0/1,7 0 345/75,2	- - - - 9,0/2,6	≥91,0 100**
2	300/250	106/42,4*	40-42	50-70 куб, ост-к	56,0/22,4 твердый	29,4/52,6	72,2
3	300/250	106/42,4*	40-42	70-75 куб, ост-к	54,3/21,7 43,5/17,4	36,8/67,7 1,5/3,4	63,8 65,3**
4	220/200	83/41,5*	1-5 2,3 час	25-30 30-35 35-40 45 куб, ост-к	1,8/0,9 26,8/13,6 18,8/10,5 6,2/3,2 137,6/71,8	0,1/6,4 1,3/4,8 1,9/9,9 1,2/19,8 67,0/48,7	13,8 94,6**
5	335/298	26,2/8,8	1-5 3,5 час	32-42 >42 куб, ост-к	14,3/4,8 3,3/1,1 234/78,5	7,1/49,9 0,8/24,0 9,8/4,2	32,5 69,8**
6	210/200	21,8/10,9	1-5 1,5 час	25-40 куб, ост-к	39,1/19,6 142,8 /71,4	15,9/40,8 3,9/2,8	9,2 27,1**
7	130/123	13,4/10,9	20-25 2,5 час	50-70 куб, ост-к	23,1/18,8 91,6/74,5	6,4/27,6 1,1/1,2	44,0 52,5**

\* Содержание дипентена в исходной смеси увеличено искусственным путем с использованием добавки товарного продукта с концентрацией 94,2% дипентена

\*\* Потери дипентена без учета содержания его в кубовом остатке

\* The dipentene contents in the starting mixture is increased artificially with the use of additives of the commercial product with a dipentene concentration 94.2%

\*\* The dipentene loss without regard to its content in the distillation residue

Следует заметить, что потери дипентена во всех проведенных при 20–42 мм.рт.ст. перегонках различных пиролизных жидкостей составили  $\geq 44\text{--}72\%$  (табл. 4). Наименьшие потери дипентена (9,2%) достигнуты при перегонке пиролизной жидкости (ЗИЛ) в вакууме при 1–5 мм. рт. ст. (температура 25–40 °С). Выделена фракция с 4-х кратным обогащением по сравнению с исходной пиролизной жидкостью по дипентену (40,8%) с выходом около 20%. Максимальное содержание дипентена 49,9% достигнуто в узкой фракции (с выходом 4,8%) в процессе вакуумной дистилляции пиролизной жидкости от переработки шин Dunlop sport maxx, с исходным содержанием дипентена 8,8% (табл. 4). Хотя концентрация дипентена в некоторых фракциях была повышенной, неприятный запах оставался сильным.

### ВЫВОДЫ

С использованием четырех лабораторных установок проведены экспериментальные исследования по дистилляции пиролизной жидкости от переработки отработанных шин различных марок, произведенной в прямоточном реакторе в расплаве свинца, которые показали, что существует принципиальная возможность извлечения дипентена из продуктов пиролиза шин методом отгонки. Показано, что в условиях вакуумной дистилляции существенно снижаются потери дипентена, характеризующегося химической нестабильностью при повышенных температурах. Так в условиях вакуумной дистилляции при 1–5 мм рт. ст. потери дипентена не превышали 9,2% от его содержания в исходной пиролизной жидкости.

На основании оценки полученных количественных характеристик установлены параметры дистилляции, обеспечивающие максимальный выход дипентена. В предложенных условиях достигнуто обогащение дипентеном отдельных фракций в ~4–6 раз по сравнению с исходным его содержанием в пиролизной жидкости. При перегонке в вакууме выделена фракция с содержанием дипентена 40,8% (выход 20%), получена узкая фракция (выход 4,8%) с максимальным содержанием дипентена 49,9%. При перегонке с паром и последующей вакуумной разгонкой с суммарным выходом 17%

выделены фракции с содержанием дипентена 24–36%. Экспериментально подтверждено, что фракция, обогащенная дипентеном, может быть получена из пиролизной жидкости (масла) путем дистилляции, но для получения дипентенов с более высокой чистотой необходимо использование более сложных процессов химического синтеза и разделения. Получить высокочистые фракции очень сложно из-за других соединений, присутствующих в пиролизном масле (1,2,3-триметилбензол, *m*- и *p*-цимол и индан), которые имеют очень схожие свойства с дипентеном. Кроме того, удаление серосодержащих соединений является очень важным из-за их неприятного запаха, особенно когда дипентен предназначен для использования в качестве душистого вещества или ароматизатора.

Для разработки процесса выделения дипентена необходимо проведение дополнительных исследований и отработка режима вакуумной дистилляции пиролизной жидкости, экспериментальное изучение условий установления фазового равновесия, параметров тепло-, массообмена, влияния температуры теплоносителя и давления на эффективность и полноту его извлечения из смеси углеводородов, присутствующих в пиролизной жидкости.

Полученные данные могут представлять интерес при разработке нового технологического процесса пиролиза шин в расплаве тяжелых металлов (свинца), повышению его эффективности за счет выделения экономически важных компонентов для получения товарных продуктов.

### ВЫРАЖЕНИЕ ПРИЗНАТЕЛЬНОСТИ

*Выражаем признательность коллективам лабораторий ГНЦ РФ ФЭИ за высококвалифицированную помощь при проведении работы, своевременные консультации и доброжелательное отношение. Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования "Химия" Института химии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар.*

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (уникальный идентификатор проекта RFMEFI57916X0136).*

### ЛИТЕРАТУРА

1. **Islam M.R., П K.S, Haniu H., Beg M.R.A.** Fire-tube Heating Pyrolysis of Car Tire Wastes: End Uses of Product Liquids as Fuels and Chemicals. *Internat. Energy J.* 2008. V. 9. N 3. P. 189–198.
2. **Juma M., Koreňová Z., Markoš J., Annus J., Jelemenský E.** Pyrolysis and combustion of scrap tire. Review. *Petroleum & Coal.* 2006. V. 48. N 1. P. 15–26.
3. **Danon B., Van der Gryp P., Schwarz C.E., Gorgens J.F.** A review of dipentene (dl-limonene) production from waste tire pyrolysis. *J. Analyt. Appl. Pyrol.* 2015. V. 112. P. 1–13. DOI: 10.1016/j.jaap.2014.12.025.

### REFERENCES

1. **Islam M.R., П K.S, Haniu H., Beg M.R.A.** Fire-tube heating pyrolysis of car tire wastes: end uses of product liquids as fuels and chemicals. *Internat. Energy J.* 2008. V. 9. N 3. P. 189–198.
2. **Juma M., Koreňová Z., Markoš J., Annus J., Jelemenský E.** Pyrolysis and combustion of scrap tire. Review. *Petroleum Coal.* 2006. V. 48. N 1. P. 15–26.
3. **Danon B., Van der Gryp P., Schwarz C.E., Gorgens J.F.** A review of dipentene (dl-limonene) production from waste tire pyrolysis. *J. Analyt. Appl. Pyrol.* 2015. V. 112. P. 1–13. DOI: 10.1016/j.jaap.2014.12.025.



4. **Stanciulescu M., Ikura M.** Limonene ethers from tire pyrolysis oil. Part 1: Batch experiments. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2006. V. 75. N 2. P. 217-225. DOI: 10.1016/j.jaap.2005.06.003.
5. **Skomorokhova S.N., Nikolaev A.N.** Conditioning of spent ion-exchange resins followed by solidification in the alkali-slag long-lived matrix with an increased level of filling with resins. *Orient. J. Chem.* 2015. 31(4). P. 2165-2178.
6. **Skomorokhova S.N., Nikolaev A.N.** The immobilization of the ash residue produced as a result of processing radioactive ion-exchange resins in a lead melt. *Asian J. Microbiol., Biotechnol. and Environ. Sci.* 2016. 18(4). P. 1063-1069.
7. **Ulyanov V.V., Alexeyev V.V., Gulevsky V.A., Storozhenko A.N.** Prospects of using liquid metal coolants in fast reactors. *Res. J. Pharmaceut., Biolog. and Chem. Sci.* 2016. V. 7. N 1. P. 1130-1139.
8. **Ульянов В.В., Гулевский В.А., Мартынов П.Н., Фомин А.С., Шелеметьев В.М., Садовничий Р.П., Ниязов С.А.С.** Применение теплоносителей Pb и Pb-Bi в новых технологиях переработки твердых, жидких и газообразных сред. *Изв. вузов. Ядерная энергетика*. 2012. № 4. С. 102-109.
9. **Shipei Xu, Dengguo Lai, Xi Zeng.** Pyrolysis characteristics of waste tire particles in fixed-bed reactor with internals. *Carbon Resour. Convers.* 2018. DOI: 10.1016/j.crcon.2018.10.001.
10. **Riedewalda F., Goodea K., Sextonb A., Sousa-Gallagherc M.J.** Scrap tyre recycling process with molten zinc as direct heat transfer and solids separation fluid: A new reactor concept. *MethodsX*. 2016. V. 3. 2016. P. 399-406.
11. **Williams P.T.** Pyrolysis of waste tyres: a review. *Waste Management*. 2013. V. 33. P. 1714-1728. DOI: 10.1016/j.wasman.2013.05.003.
12. **Hossain S., Rahman A.N.M.** Production of Liquid Fuel from Pyrolysis of Waste Tires. *Intern. J. Sci. Eng. Res.* 2015. V. 6. N 11. P. 1224-1229.
13. **Pakdel H., Pantea D.M., Roy C.** Production of dl-limonene by vacuum pyrolysis of used tires. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2001. V. 57. N 1. P. 91-107. DOI: 10.1016/S0165-2370(00)00136-4.
14. **Quek A., Balasubramanian R.** Liquefaction of waste tires by pyrolysis for oil and chemicals – A review. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2013. V. 101. P. 1-16. DOI: 10.1016/j.jaap.2013.02.016.
15. **Cunliffe A.M., Williams P.T.** Composition of oils derived from the batch pyrolysis of tyres. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 1998. V. 44. P. 131-152. DOI: 10.1016/S0165-2370(97)00085-5.
16. **Laresgoiti M.F., Caballero B.M., De Marco I., Torres A., Cabrero M.A., Chomon M.J.** Characterization of the liquid products obtained in tire pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2004. V. 71. N 2. P. 917-934. DOI: 10.1016/j.jaap.2003.12.003.
17. **Roy C., Chaala. A., Darmstadt H.** The vacuum pyrolysis of used tires: End-uses for oil and carbon black products. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 1999. V. 51. N 1-2. P. 201-221. DOI: 10.1016/S0165-2370(99)00017-0.
18. **Dai X., Yin X., Wu C., Zhang W., Chen Y.** Pyrolysis of waste tires in a circulating fluidized-bed reactor. *Energy*. 2001. V. 26. P. 385-99. DOI: 10.1016/S0360-5442(01)00003-2.
19. **Rofiqul I.M., Haniu H., Rafiqul A.B.M.** Limonene-rich liquids from pyrolysis of heavy automotive tire wastes. *J. Environ. Engin.* 2007. V. 2. N 4. P. 681-695. DOI: 10.1299/jee.2.681.
20. **Ulyanov V.V., Koshelev M.M., Kharchuk S.E., Gulevskii V.A., Timochkin A.V.** Study of the pyrolysis of solid organic polymers by their heating with metal melt. *Petrol. Chem.* 2018. V. 58. N 1. P. 68-75. DOI: 10.1134/S0965544118010140.
21. **Martinez J.D., Puy N., Murillo R., Garcia T., Navarro M.V., Mastral A.M.** Waste tyre pyrolysis – a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013. V. 23. P. 179-213. DOI: 10.1016/j.rser.2013.02.038.
22. **Рачков В.И., Мартынов П.Н., Асхадуллин Р.Ш., Григоров В.В., Денисова Н.А., Loginov N.I., Мельников В.П., Михеев А.С., Портяной А.Г., Сердунь Е.Н., Сорокин А.П., Storozhenko A.N., Ульянов В.В., Ягодкин И.В.** Инновационные технологии, развиваемые в ГНЦ РФ-ФЭИ. *Изв. вузов. Ядерная энергетика*. 2014. № 1. С. 16-38.
4. **Stanciulescu M., Ikura M.** Limonene ethers from tire pyrolysis oil. Part 1: Batch experiments. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2006. V. 75. N 2. P. 217-225. DOI: 10.1016/j.jaap.2005.06.003.
5. **Skomorokhova S.N., Nikolaev A.N.** Conditioning of spent ion-exchange resins followed by solidification in the alkali-slag long-lived matrix with an increased level of filling with resins. *Orient. J. Chem.* 2015. 31(4). P. 2165-2178.
6. **Skomorokhova S.N., Nikolaev A.N.** The immobilization of the ash residue produced as a result of processing radioactive ion-exchange resins in a lead melt. *Asian J. Microbiol., Biotechnol. and Environ. Sci.* 2016. 18(4). P. 1063-1069.
7. **Ulyanov V.V., Alexeyev V.V., Gulevsky V.A., Storozhenko A.N.** Prospects of using liquid metal coolants in fast reactors. *Res. J. Pharmaceut., Biolog. and Chem. Sci.* 2016. V. 7. N 1. P. 1130-1139.
8. **Ulyanov V.V., Gulevskiy V.A., Martynov P.N., Fomin A.S., Shelemetyev V.M., Sadovnichiy R.P., Niyazov S.A.S.** The use of Pb and Pb-Bi coolants in new technologies for processing solid, liquid and gaseous media. *Izv. Vuzov. Yadernaya Energetika*. 2012. N 4. С. 102-109 (in Russian).
9. **Shipei Xu, Dengguo Lai, Xi Zeng.** Pyrolysis characteristics of waste tire particles in fixed-bed reactor with internals. *Carbon Resour. Convers.* 2018. DOI: 10.1016/j.crcon.2018.10.001.
10. **Riedewalda F., Goodea K., Sextonb A., Sousa-Gallagherc M.J.** Scrap tyre recycling process with molten zinc as direct heat transfer and solids separation fluid: A new reactor concept. *MethodsX*. 2016. V. 3. P. 399-406.
11. **Williams P.T.** Pyrolysis of waste tyres: a review. *Waste Management*. 2013. V. 33. P. 1714-1728. DOI: 10.1016/j.wasman.2013.05.003.
12. **Hossain S., Rahman A.N.M.** Production of liquid fuel from pyrolysis of waste tires. *Intern. J. Sci. Eng. Res.* 2015. V. 6. N 11. P. 1224-1229.
13. **Pakdel H., Pantea D.M., Roy C.** Production of dl-limonene by vacuum pyrolysis of used tires. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2001. V. 57. N 1. P. 91-107. DOI: 10.1016/S0165-2370(00)00136-4.
14. **Quek A., Balasubramanian R.** Liquefaction of waste tires by pyrolysis for oil and chemicals – A review. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2013. V. 101. P. 1-16. DOI: 10.1016/j.jaap.2013.02.016.
15. **Cunliffe A.M., Williams P.T.** Composition of oils derived from the batch pyrolysis of tyres. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 1998. V. 44. P. 131-152. DOI: 10.1016/S0165-2370(97)00085-5.
16. **Laresgoiti M.F., Caballero B.M., De Marco I., Torres A., Cabrero M.A., Chomon M.J.** Characterization of the liquid products obtained in tire pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2004. V. 71. N 2. P. 917-934. DOI: 10.1016/j.jaap.2003.12.003.
17. **Roy C., Chaala. A., Darmstadt H.** The vacuum pyrolysis of used tires: End-uses for oil and carbon black products. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 1999. V. 51. N 1-2. P. 201-221. DOI: 10.1016/S0165-2370(99)00017-0.
18. **Dai X., Yin X., Wu C., Zhang W., Chen Y.** Pyrolysis of waste tires in a circulating fluidized-bed reactor. *Energy*. 2001. V. 26. P. 385-99. DOI: 10.1016/S0360-5442(01)00003-2.
19. **Rofiqul I.M., Haniu H., Rafiqul A.B.M.** Limonene-rich liquids from pyrolysis of heavy automotive tire wastes. *J. Environ. Engin.* 2007. V. 2. N 4. P. 681-695. DOI: 10.1299/jee.2.681.
20. **Ulyanov V.V., Koshelev M.M., Kharchuk S.E., Gulevskii V.A., Timochkin A.V.** Study of the pyrolysis of solid organic polymers by their heating with metal melt. *Petrol. Chem.* 2018. V. 58. N 1. P. 68-75. DOI: 10.1134/S0965544118010140.
21. **Martinez J.D., Puy N., Murillo R., Garcia T., Navarro M.V., Mastral A.M.** Waste tyre pyrolysis – a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013. V. 23. P. 179-213. DOI: 10.1016/j.rser.2013.02.038.
22. **Rachkov V.I., Martynov P.N., Askhadullin R.Sh., Grigоров V.V., Denisova N.A., Loginov N.I., Melnikov V.P., Mikheyev A.S., Portyanoy A.G., Serdun E.N., Sorokin A.P., Storozhenko A.N., Ulyanov V.V., Yagodkin I.V.** Innovative technologies developed at SSC RF-IPPE. *Izv. Vuzov. Yadernaya energetika*. 2014. N 1. P. 16-38.

Поступила в редакцию (Received) 30.10.2018

Принята к опубликованию (Accepted) 29.12.2018