

## Экстракционно-хроматографическое определение состава дизельной фракции пиролизата автомобильных шин, гидрированной на различных катализаторах

**С.М. Лещёв<sup>1</sup>, \*М.Ф. Заяц<sup>1</sup>, Д.С. Игнатенко<sup>2</sup>, А.И. Юсевич<sup>3</sup>,  
К.И. Трусов<sup>3</sup>, Е.М. Осипёнок<sup>3</sup>, П.В. Курман<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет,  
Республика Беларусь, 220030, г. Минск, ул. Ленинградская, 14

<sup>2</sup>ООО «БЕЛЭКОТЕХНИКА»,

Республика Беларусь, 222823, г.п.Свислочь, Пуховичский р-н, Минская обл., пер. Промышленный, 9,

<sup>3</sup>Учреждение образования «Белорусский государственный технологический университет»,  
Республика Беларусь, 220050, г. Минск, ул. Свердлова, 13а

<sup>4</sup> Государственное научное учреждение

«Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларусь»,  
Республика Беларусь, 220141, г. Минск, ул. Академика В.Ф. Купревича, 5, корп. 2

\*Адрес для переписки: Михаил Фёдорович Заяц, [mikhail\\_zayats@tut.by](mailto:mikhail_zayats@tut.by)

Поступила в редакцию 13 июля 2025 г., после доработки 22 августа 2025 г.

С применением предварительной экстракционной пробоподготовки и последующего ГХ-МС анализа, а также стандартных физико-химических методов анализа нефтепродуктов определен углеводородный состав дизельной фракции (температурный интервал выкипания 180–315 °C) пиролизата автомобильных шин до и после ее гидрирования на алюмоплатиновом и алюмоникель-молибденовом катализаторах. Пиролиз осуществлялся при температуре 500 °C в атмосфере азота. Гидрирование проводилось в автоклаве с использованием водорода под давлением 6.5-6.8 МПа при температуре 350–360 °C. Методика пробоподготовки включала экстракцию образцов до и после гидроочистки с использованием н-гексана, а также извлечение водорастворимых компонентов с помощью щелочных и кислотных растворов. С применением экстракционно-хроматографического метода установлено, что исходная дизельная фракция содержит небольшие количества водорастворимых компонентов. Обработка фракции олеумом позволила селективно определить содержание насыщенных углеводородов в пиролизате, поскольку алкены и арены разрушаются олеумом. На основании полученных результатов сделан вывод, что данная фракция пиролизата в силу высокого содержания серы и алкенов не может быть использована в качестве компонента моторных топлив. Гидрирование на платиновом катализаторе заметно уменьшает содержание серы и алкенов, однако оно остается достаточно высоким. Использование при гидроочистке алюмоникельмолибденового катализатора позволяет резко снизить содержание указанных компонентов, но при этом значительно возрастает содержание ароматических углеводородов. Полученный при гидрировании на данном катализаторе пиролизат может рассматриваться в качестве потенциальных добавок к товарным нефтепродуктам, поскольку он практически не содержит серы и олефинов.

**Ключевые слова:** резина; пиролиз; пиролизат; дизельная фракция; экстракционная пробоподготовка; ГХ-МС анализ; катализатор; гидрирование; алкены; ароматические углеводороды; сера.

For citation: Analitika i kontrol' [Analytics and Control], 2025, vol. 29, no. 3, pp. 255-263

DOI: 10.15826/analitika.2025.29.3.007

## Extraction-chromatographic determination of the composition of diesel fraction of pyrolyzed automobile tires, hydrogenated on various catalysts

**S.M. Leschev<sup>1</sup>, \* M.F. Zayats<sup>1</sup>, D.S. Ignatenko<sup>2</sup>, A.I. Usevich<sup>3</sup>, K.I. Trusau<sup>3</sup>,  
K.M. Asipionak<sup>3</sup>, P.V. Kurman<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>*Belarusian State University,  
14 Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Belarus*

<sup>2</sup>*Belekotechnika Ltd.,*

*9 Promyshlenny Lane, 222823, Svisloch, Pukhovichi District, Minsk Region, Belarus*

<sup>3</sup>*Belarusian State Technological University,  
13a Sverdlova Str., 220006, Minsk, Belarus*

<sup>4</sup>*Institute of Bioorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus,  
5/2 Academician Kuprevich Str., 220084, Minsk, Belarus*

\*Corresponding author: Mikhail F. Zayats, [mikhail\\_zayats@tut.by](mailto:mikhail_zayats@tut.by)

Submitted 13 July 2025, received in revised form 22 August 2025

The hydrocarbon composition of the diesel fraction (boiling point range of 180–315 °C) of tire pyrolysis was determined before and after its hydrogenation on aluminoplatinum and aluminum-nickel-molybdenum catalysts using preliminary extraction sample preparation and subsequent GC-MS analysis, as well as standard physicochemical methods for analyzing petroleum products. Pyrolysis was carried out at 500 °C in nitrogen atmosphere. Hydrogenation was performed in an autoclave using hydrogen under pressure of 6.5–6.8 bar and temperature of 350–360 °C. The sample preparation technique included extraction of samples before and after hydrotreating using n-hexane, as well as extraction of water-soluble components using alkaline and acidic solutions. Using the extraction-chromatographic method it was found that the original diesel fraction contained small amounts of water-soluble components. Treatment of the fraction with oleum allowed to selectively determine the content of saturated hydrocarbons in the pyrolysis since alkenes and arenes are destroyed by oleum. Based on the results obtained it was concluded that the studied fraction of the pyrolysis could not be used as a component of motor fuels due to the high content of sulfur and alkenes. Hydrogenation on a platinum catalyst noticeably reduces sulfur and alkenes content but it remains quite high. The use of an alumina-nickel-molybdenum catalyst in hydrotreating allows for a sharp reduction in the content of the above components but at the same time the content of aromatic hydrocarbons increases significantly. The pyrolysis obtained during hydrogenation on this catalyst can be considered as a potential additive to commercial petroleum products since it contains virtually no sulfur or olefins.

**Keywords:** rubber, pyrolysis, pyrolyzate, diesel fraction, extraction sample preparation, GC-MS analysis, catalyst, hydrogenation, alkenes, aromatic hydrocarbons, sulfur.

## ВВЕДЕНИЕ

Отработанные автомобильные шины представляют серьезную угрозу для экологии нашей планеты и ее жителей, так как они практически не разлагаются и накапливаются на огромных территориях, площадь которых с каждым годом увеличивается. Существует несколько способов переработки шин и других изделий из резины и органических материалов. Одним из самых распространенных и относительно безопасных для окружающей среды методов является пиролиз [1-9]. Продукты пиролиза представляют собой преимущественно смеси алифатических, непредельных и ароматических углеводородов, а также небольшие количества серо-, азот- и кислородсодержащих органических веществ, технического углерода и др. [10].

Также было установлено, что указанные пиролизаты не могут использоваться ни в качестве самостоятельных топлив, ни в качестве добавок к товарным нефтепродуктам. Это делает необходимым их обязательную очистку и химическую переработку. Кроме того, выяснено, что перегонка пиролизатов не позволяет избавиться от содержащиеся в них значительных количеств алканов и серосодержащих веществ [10]. Поэтому наиболее эффективным способом переработки дистиллятов

продуктов пиролиза является их гидрирование или гидроочистка [11].

В литературе имеются данные по составу исходных дистиллятов, однако отсутствуют данные по составу продуктов их гидрирования. Корректное определение состава пиролизных продуктов, особенно жидких, затруднено в связи с их многокомпонентностью [10]. В ряде научных работ показано, что число компонентов в них приближается к нескольким сотням, а иногда – даже к тысячам [3,4]. Поэтому результаты определения состава данных объектов недостаточно достоверны в связи с наложением пиков в процессе хроматографического разделения компонентов и неверной интерпретацией данных даже в условиях масс-детектирования [2, 10], что особенно характерно для сложных смесей углеводородов различных молекулярных масс.

Известно, что для повышения достоверности хроматографического определения состава продуктов пиролиза успешно применяется предварительная экстракционная пробоподготовка [10].

Поэтому цель настоящей статьи – методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием с применением экстракционной пробоподготовки определить состав дизельной фракции пиролизата автомобильных шин до и после гидрирования на двух различных катализаторах и на основании полученных данных выяснить воз-

можность их использования в качестве добавок к моторным топливам или сырья для нефтехимических процессов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Объекты исследования и пробоподготовка

В качестве объектов исследования выступала тяжелая фракция пиролизата автомобильных шин, до и после ее гидрирования на катализаторах.

Использовали два вида катализаторов:

- катализатор гидрирования «платина на оксиде алюминия» ( $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) фирмы Sigma-Aldrich: массовая доля платины 0.5 %, насыпная плотность 996 кг/м<sup>3</sup>;
- промышленный алюмоникельмolibденовый катализатор гидроочистки дизельного топлива HYT 1119 фирмы UOP (США) в оксидной форме: насыпная плотность 682 кг/м<sup>3</sup>. Сульфидирование катализатора (перевод его в активную форму  $\text{NiMoS}_x$ ) осуществлялось *in situ* за счет серосодержащих соединений гидрируемой фракции пиролизата.

Пиролизу подвергали частично девулканизованную резиновую крошку на основе изопренового каучука, полученную механическим измельчением изношенных автомобильных шин. Пиролиз осуществляли в Институте тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси. Процесс проводили в атмосфере азота в проточном реакторе шнекового типа при температуре 500 °C.

Полученный пиролизат перерабатывали на кафедре нефтегазопереработки и нефтехимии БГТУ. Его перегоняли с отбором тяжелой фракции (180 – 315 °C, атмосферное давление), которую в дальнейшем гидрировали с получением двух образцов.

Гидрирование дистиллятных фракций жидких продуктов пиролиза осуществляли в катализаторе автоклаве Parr 4923 (США) вместимостью 250 мл, оснащенном ПИД-регулятором температуры Parr 4843 и пружинным манометром. В автоклав загружали по 50 мл сырья и катализатора и закачивали водород до избыточного давления 6.5–6.8 МПа. Затем нагревали автоклав со скоростью 9 °C/мин до рабочей температуры (табл. 1) и выдерживали при ней в течение 8 ч.

Условия гидрирования и выходы гидрогенизатов

Hydrogenation conditions and yield of hydrogenates

По окончании заданного времени реакции автоклав охлаждали до комнатной температуры, сбрасывали из него остаточное давление и после вскрытия отфильтровывали жидкие продукты гидрирования от катализатора на воронке Бюхнера через бумажный фильтр «синяя лента». От полученного гидрогенизата отгоняли бензиновую фракцию (< 180 °C), образовавшуюся в результате частичной термодеструкции сырья, на лабораторной установке простой перегонки с насадкой Вюрца и холодильником Либиха. В кубе при этом оставалась целевая дизельная фракция.

Далее образцы фракций до и после гидроочистки подверглись определению таких показателей, как плотность, показатель преломления, средняя молекулярная масса, анилиновая точка, содержание серы, йодное число, кислотное число, теплота сгорания по стандартным и опубликованным в литературе методикам [12–19], а также газохроматографическому анализу с масс-спектральным детектированием (ГХ-МС) для определения компонентного состава.

В ходе пробоподготовки и ГХ-МС анализа использовали также следующие реагенты: н-гексан для газовой хроматографии (Merck, Германия); сульфат аммония марки х.ч. (ГОСТ 3769-78, АО «ЛенРеактив», Россия); серная кислота марки х.ч. (ГОСТ 4204-77, АО «ЭКОС-1», Россия); гидроксид натрия марки ч.д.а. (ГОСТ 4328-77, АО «ЛенРеактив», Россия); олеум улучшенный с содержанием свободного  $\text{SO}_3$  24 % (ГОСТ 2184-2013, АО «ОХК «УРАЛХИМ», Россия); перманганат калия марки х.ч.; хлороформ для газовой хроматографии (Merck, Германия); метилен хлористый, х.ч. (ТУ 2631-019-44493179-98, АО «ЭКОС-1», Россия); н-гексан х.ч. (ТУ 2631-158-44493179-13, АО «ЭКОС-1», Россия).

### Методика экстракционной пробоподготовки тяжелой фракции пиролизного масла до и после гидроочистки

Образцы пиролизатов до и после гидроочистки разбавляли в 500 раз н-гексаном и хроматографировали (3 образца). Далее разбавленные гексаном образцы подвергались экстракционной пробоподготовке. Водорастворимые компоненты,

Таблица 1

Table 1

Показатель	Катализатор	
	$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{NiMoS}_x$
Рабочая температура, °C	350	360
Начальное максимальное давление, МПа	6.5	6.8
Максимальное давление водорода при рабочей температуре, МПа	10.0	12.5
Остаточное давление водорода, МПа	3.2	2.4
Выход гидрогенизата, мас. %	92.6	77.4
Массовая доля дизельной фракции в гидрогенизате, %	84.5	64.7

среди которых могли находиться органические кислоты или основания, извлекали экстракцией 1 моль/л водным раствором гидроксида натрия или серной кислоты соответственно присоотношении объемов фаз 1 : 1 (0.9 мл гексанового раствора и 0.9 мл водного раствора кислоты или щелочи). Экстракцию проводили в хроматографических виалах вместимостью 2 мл встряхиванием в течение 3 мин. Фазы для дальнейших экстракций или ГХ анализа разделяли, используя пипет-дозатор, а последующие экстракции проводили в новых виалах.

Полученный щелочной водный экстракт подкисляли серной кислотой до  $\text{pH} = 2$ , добавляли сульфат аммония до насыщения для высыпивания анализов, в том числе органических кислот и фенолов, а после проводили реэкстракцию дихлорметаном аналогично описанной выше процедуре при соотношении объемов фаз 1 : 1. Дихлорметановый экстракт хроматографировали.

Подобным образом полученный кислотный водный экстракт, подщелачивали добавлением твердого карбоната калия до насыщения ( $\text{pH} > 12$ ) и экстрагировали органические основания и другие перешедшие в водный раствор компоненты дихлорметаном. Дихлорметановый экстракт хроматографировали.

Гексановые рафинаты, очищенные от водорастворимых соединений, обрабатывали олеумом для деструктивного и полного удаления реакционноспособных углеводородов, в первую очередь алканов и ароматических углеводородов. Экстракцию олеумом, содержащим 24 % свободного серного ангидрида, также проводили в хроматографических виалах при соотношении объемов гексановый раствор - олеум 10 : 1 (0.8 мл гексанового раствора и 0.08 мл олеума)

при комнатной температуре в течение 3 мин. Смесь отстаивали в течение 3 ч для полного протекания реакций сульфирования и окисления активных компонентов раствора. Алканы и нафтены при комнатной температуре с олеумом не реагируют. Гексановую фазу отбирали и промывали равным объемом 2 % водного раствора перманганата калия, содержащего 5 % серной кислоты для удаления остаточных количеств продуктов сульфирования и окисления активных компонентов пиролизного масла,  $\text{SO}_2$ , избыточных количеств  $\text{SO}_3$  и хроматографировали.

Общее содержание серы определяли методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии на приборе HORIBA SLFA-20 (Япония) по ГОСТ 32139-2013 [16].

### Условия хроматографирования

Образцы анализировали методом ГХ-МС на хроматографе Agilent 6890N Network GC System (США) с масс-селективным детектором Agilent 5975 Inert MSD (США). Разделение осуществляли на кварцевой капиллярной колонке – HP-5MS (5 % фенилметилсилоксана) длиной 30 м с внутренним диаметром 0.25 мм и толщиной пленки неподвижной фазы 0.25 мкм. В качестве газа-носителя использовали гелий с постоянным потоком 1 мл/мин. Температурный градиент: изотерма 40 °C в течение 3 мин, нагрев до 300 °C со скоростью 10 °C/мин, изотерма 300 °C в течение 10 мин. Температура инжектора – 250 °C, интерфейса – 280 °C, ионного источника – 150 °C, квадрополя – 230 °C. Использовали электронную ионизацию с энергией 70 эВ. Ввод пробы осуществляли автосамплером, объем вводимой пробы – 1 мкл. Идентификацию компонентов осуществляли по компьютерной библиотеке масс-спектров NIST17.

Таблица 2

Сводная таблица физико-химических показателей дизельной фракции пиролизата до и после гидроочистки

Table 2

Summary table of physicochemical parameters of the diesel fraction of pyrolylate before and after hydrotreating

Показатель	До гидроочистки	После гидроочистки	
		$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{NiMoS}_x$
Образец №	1	2	3
Внешний вид			
Плотность, кг/м <sup>3</sup> , при 20 °C	907	896	918
Показатель преломления при 20 °C	1.513	1.501	1.521
Йодное число, г I <sub>2</sub> /100 г	98.8	29.0	0.0
Кислотное число, мг КОН/г	0.99	0.0	0.0
Массовая доля серы, %	0.73	0.38	0.04
Теплота сгорания, кДж/кг	43000	43800	43100
Средняя молекулярная масса	141	142	134
Анилиновая точка, °C*	–	9.6	-6.3

\* Образец 1 полностью смешивается с анилином вплоть до температуры кристаллизации смеси

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 2 представлены результаты определения физико-химических показателей исследованных образцов, а также наглядные фотоснимки для оценки внешнего вида образцов до и после проведения гидроочистки.

Теоретически при протекании только реакции гидрирования плотность и показатель преломления продукта должны уменьшаться, что и наблюдается для алюмоплатинового катализатора. Однако видно, что после гидроочистки на алюмоникельмolibденовом катализаторе оба показателя заметно увеличиваются. Можно предположить, что указанные эффекты в результате гидроочистки на алюмоникельмolibденовом катализаторе обусловлены процессами ароматизации алканов [20], сопровождающимися их деструкцией. Это подтверждается существенным уменьшением средней молекулярной массы дизельной фракции пиролизата и ее относительно небольшим выходом после гидрирования (50 мас. %). Предполагаемый эффект ароматизации подтверждается уменьшением йодного числа практически до нулевых значений. При этом снижение йодного числа может быть также обусловлено и частичным гидрированием алканов. Интересно, что содержание серы при использовании алюмоникельмolibденового катализатора падает до очень низких значений в отличие от алюмоплатинового катализатора.

Кислотное число, характеризующее наличие кислотных соединений, в обоих случаях уменьшилось до нуля, что иллюстрирует пригодность обоих катализаторов для удаления этих компонентов из сырья.

Для получения более полной и детальной картины о составе образцов были проведены дополнительные исследования. Общеизвестным и эффективным методом анализа такого рода объектов является метод ГХ-МС с предварительной экстракционной пробоподготовкой [10].

### Газохроматографический анализ образцов пиролизата

На рис. 1 представлена хроматограмма образца 1, разбавленного в 500 раз *n*-гексаном.

Результаты хроматографического анализа образца 1 приведены в табл. 3. Здесь и в дальнейшем приведены данные преимущественно для соединений, достоверность идентификации которых превышает 80 %, а относительная площадь пика превышает 0.2 %.

С достаточной достоверностью было идентифицировано 54 компонента. Зарегистрированы соединения от C8 до C17, большая часть представляет вещества состава C10. Состав исходного образца представлен в основном ароматическими соединениями и олефинами. Среди индивидуальных веществ можно выделить большое содержание производных бензола и нафталина, а также алканов,

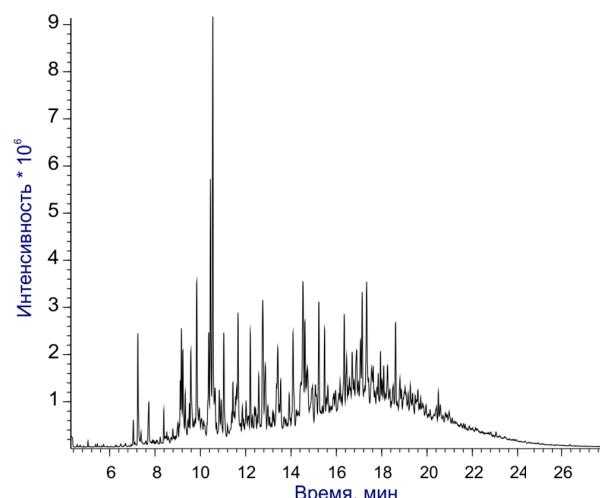


Рис. 1. Хроматограмма гексанового раствора образца 1

Fig. 1. Chromatogram of hexane solution of sample 1

цимолов и лимонена. Образование лимонена вызвано процессом разрушения полимерной цепи изопренового каучука, основного компонента резины, при пиролизе. Содержание алканов в данном пиролизате незначительно, а сами они характеризуются высокой молекулярной массой. Присутствие в пиролизате заметных количеств капролактама обусловлено наличием в резиновых шинах полиамидного корда, также подвергающегося пиролизу с выделением мономера.

С целью выяснения вопроса о наличии полярных органических компонентов в пиролизате была проведена его пробоподготовка согласно выше указанной методике.

После удаления всех углеводородов и неионогенных веществ в процессе пробоподготовки в водных экстрактах были обнаружены вещества как основной (анилин, N-метиланилин и различные производные хинолина), так и кислотной (фенол и его производные) природы, однако суммарное их содержание, оцененное по площадям пиков методом нормировки, не превышало 0.6 % по массе. Содержание капролактама было оценено по исходной хроматограмме и составляло 1.4 %. Таким образом, сумма водорастворимых компонентов в данном пиролизате составила ~2 %.

Относительное содержание алканов, в том числе содержащих ароматические фрагменты в молекулах, в исходном пиролизате, оцененное на основании его йодного числа и средней молекулярной массы, составило 55 мас. %. Незначительное содержание алканов в пиролизате (~2 %) могло не соответствовать действительности, поскольку это были алканы высокой молекулярной массы. Поэтому с целью корректной оценки наличия и содержания в пиролизате насыщенных углеводородов было проведено деструктивное удаление непредельных и ароматических углеводородов путем обработки гексанового раствора образца олеумом, согласно приведенной в экспериментальной части методике.

Таблица 3

Компонентный состав исходного гексанового раствора тяжелой фракции пиролизного масла до гидроочистки

Table 3

Component composition of the initial hexane solution of the heavy fraction of pyrolysis oil before hydrotreating

№ п/п	Название соединения	Время удержи- вания, мин	Относительная пло- щадь пика, %	Совпадение с библио- текочным спектром, %
1	Этилбензол	7.045	0.48	94
2	п-Ксиол	7.241	2.60	97
3	о-Ксиол	7.730	1.28	95
4	Бензол, (1-метилэтил)-	8.389	0.61	94
5	Бензол, пропил-	9.010	0.40	87
6	DL-Лимонен	9.112	1.02	93
7	Бензол, 1-этил-3-метил-	9.163	2.15	90
8	Бензол, 1-этил-4-метил-	9.232	1.91	94
9	Мезитилен	9.334	0.96	97
10	Анилин	9.448	0.37	93
11	α-Метилстирол	9.581	2.19	97
12	Бензол, 1,2,4- trimetil-	9.841	3.26	87
13	Бензол, 1,2,3- trimetil-	10.367	3.11	87
14	п-Цимол	10.443	5.08	93
15	D-Лимонен	10.551	8.26	99
16	Инден	10.837	0.97	94
17	Бензол, 1-метил-3-пропил-	10.919	0.79	83
18	Бензол, 4-этил-1,2-диметил-	11.033	2.80	94
19	Бензол, 1-метил-4-пропил-	11.198	0.31	93
20	о-Цимол	11.439	0.76	95
21	Бензол, 2-этил-1,3-диметил-	11.553	0.39	91
22	Бензол, 1-метил-4-(1-метилэтил)-	11.661	2.63	97
23	Бензол, 1-метил-4-(1-метилпропил)-	12.016	0.72	90
24	Бензол, 1,2,4,5-тетраметил-	12.200	1.97	95
25	Бензол, 1-этенил-3,5-диметил-	12.390	0.46	93
26	Бензол, 2-этенил-1,4-диметил-	12.574	1.18	93
27	1Н-Инден, 1-метил-	12.751	4.07	96
28	2-Метилинден	12.866	2.16	96
29	Нафталин, 1,2,3,4-тетрагидро-	12.980	0.63	64
30	Нафталин, 1,2,3,4-тетрагидро-1-метил-	13.367	1.00	81
31	Нафталин	13.417	1.73	95
32	1Н-Инден, 2,3-дигидро-1,6-диметил-	13.544	1.22	90
33	Бензол, (1-метил-1-бутенил)-	13.918	0.75	78
34	Бензотиазол	14.089	3.09	95
35	1Н-Инден, 1,1-диметил-	14.235	0.41	86
36	Капролактам	14.444	1.37	86
37	1Н-Инден, 1,3-диметил-	14.527	3.78	96
38	(1-Метилбути-1,3-диенил)бензол	14.616	1.54	91
39	Нафталин, 1-метил-	15.231	2.73	94
40	Нафталин, 2-метил-	15.478	1.83	97
41	1,2,3-Триметилинден	16.347	1.97	91
42	Бифенил	16.454	1.36	78
43	Нафталин, 1-этил-	16.695	1.20	70
44	Нафталин, 1,6-диметил-	16.892	1.41	96
45	Нафталин, 1,4-диметил-	17.069	1.31	96
46	Нафталин, 1,7-диметил-	17.139	2.28	95
47	Хинолин, 2,4-диметил-	17.336	3.08	93
48	1-Пентадецен	17.849	0.52	93
49	Пентадекан	17.951	0.95	93
50	1,1'-Бифенил, 3-метил-	18.090	0.66	86
51	Нафталин, 1,6,7- trimetil-	18.610	1.92	98
52	Нафталин, 1,4,6- trimetil-	18.807	0.60	97
53	4,4'-Диметилбифенил	19.473	0.44	97
54	Гептадекан	20.500	0.51	97

Хроматограмма образца 1, после обработки олеумом, представлена на рис. 2.

С достаточной достоверностью было идентифицировано 19 соединений классов алканов и нафтенов, подавляющее большинство из которых не было обнаружено в исходном пиролизате. Можно заметить, что общее количество компонентов сильно уменьшилось. Компонентный состав данной пробы представлен в табл. 4.

Оценочное содержание насыщенных углеводородов в исходном образце, рассчитанное как отношение суммы площадей пиков насыщенных углеводородов к сумме площадей пиков в необработанном олеумом образце, составило порядка 7 %. Содержание ароматических углеводородов, не имеющих в молекулах изолированных двойных связей рассчитывалось по разности и составило 38 %. При этом общее содержание ароматических углеводородов, в том числе с ненасыщенными углеводородными заместителями, исходя из данных табл. 4, составляет ~86 %.

Указанный подход базируется на предположении, что для сходных по природе классов органических веществ, в данном случае углеводородов, площади пиков на хроматограмме при одинаковой концентрации веществ близки. Иного метода оценки содержания различных классов углеводородов, тем более в мультикомпонентных смесях, просто не имеется.

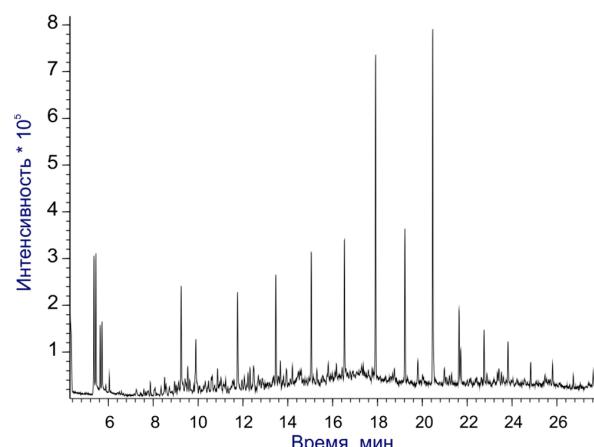


Рис. 2. Хроматограмма образца 1 после обработки олеумом

Fig. 2. Chromatogram of sample 1 after oleum treatment

**Образец, полученный гидрированием тяжёлой фракции пиролизата на катализаторе «платина на оксиде алюминия»**

Аналогично вышеописанной процедуре были получены следующие результаты по содержанию углеводородов: насыщенные углеводороды – 24 %, алкены, в том числе с ароматическими заместителями, – 16 %, ароматические углеводороды, не имеющих в молекулах изолированных двойных связей – 60 %. Более чем трехкратное увеличение содержания насыщенных углеводородов в дизельной фракции пиролизата после гидрирования

Таблица 4

Компонентный состав гексанового раствора тяжелой фракции исходного пиролизата после обработки олеумом

Table 4

Component composition of the hexane solution of the heavy fraction of the initial pyrolylate after treatment with oleum

№ п/п	Название соединения	Время удерживания, мин	Относительная площадь пика, %	Совпадение с библиотечным спектром, %
1	Бицикло[4.1.0]гептан, 3,7,7-триметил-	8.960	0.65	94
2	Декан	9.911	2.90	95
3	Ундекан	11.769	3.93	96
4	Адамантан, 1,3-диметил-	12.320	0.83	91
5	Додекан	13.474	3.74	94
6	Ундекан, 2,6-диметил-	13.677	1.04	96
7	Тридекан	15.053	4.34	97
8	Тетрадекан	16.537	4.72	96
9	Пентадекан	17.925	10.34	98
10	Гексадекан	19.232	4.98	98
11	Гептадекан	20.474	12.63	98
12	Октадекан	21.647	2.65	98
13	Гексадекан, 2,6,10,14-тетраметил-	21.723	1.40	91
14	Нонадекан	22.763	1.72	97
15	Эйкозан	23.829	1.48	93
16	Генэйкозан	24.843	0.91	96
17	Докозан	25.813	0.75	86
18	Тетракозан	26.739	0.46	83
19	Гептакозан	27.627	0.53	91

позволило определить анилиновую точку образца в области положительных температур (табл. 2). Одновременно более чем в полтора раза возросло содержание аренов, что может быть объяснено как частичной циклизацией и ароматизацией алифатических алканов, так и возможным превращением части ароматических алканов и алкилзамещенных ароматических углеводородов в производные нафталина. Любопытно, что заметная часть алканов на данном катализаторе не гидрируется. Вместе с тем, результаты хроматографического анализа показали, что гидрируется основная часть лимонена, содержание которого максимально среди ненасыщенных углеводородов исходного образца.

Установлено также, что в процессе гидрирования практически полностью разрушаются водорастворимые компоненты пиролизата.

### **Образец, полученный гидрированием тяжелой фракции пиролизата на алюмоникельмolibденовом катализаторе**

Образец 3 содержит в своем составе алканы, которых в сравнении с образцом 1 идентифицируется больше, но меньше, чем в образце 2. Поэтому, в отличие от образца 1, у смеси образца 3 с анилином существует гетерогенная область при температурах выше температуры кристаллизации, но анилиновая точка у образца 3 оказалась ниже, чем у образца 2 (табл. 2). Помимо алканов дизельная фракция пиролизата после гидроочистки на алюмоникельмolibденовом катализаторе содержит алкилбензолы, индан, гидрированные индены, и некоторые полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) (нафталин, замещенные нафталины, аценафтен, флуорен). Лимонен в процессе гидроочистки ароматизировался до цимола, гетероциклические соединения (бензотиазол, капролактам, хинолин) практически полностью разрушились, как и анилин. В указанном образце содержание углеводородов составило: насыщенные углеводороды – 14 %, алканы – менее 1 %, ароматические углеводороды – 86 %. Аналогично предыдущему образцу при гидрировании также полностью разрушаются водорастворимые компоненты.

Обращает на себя внимание парадоксальное, на первый взгляд, существенное возрастание в образце содержания ароматических углеводородов, несмотря на проведение процесса под давлением водорода. Обусловлено это тем, что алюмоникельмolibденовый катализатор, взятый изначально в оксидной форме, без предварительного сульфидирования, обладает недостаточно высокой гидрирующей активностью, и при высокой температуре процесса гидроочистки в большей степени протекают реакции циклизации линейных полиенов с образованием ароматических систем, чем насыщение двойных связей с образованием алканов. Фактически на данном катализаторе наблюдаются выраженные процессы деструкции и дегидроциклизации углеводородов, что подтверждается заметным падением средней молекулярной массы образца и появлением в нем дополнительных количеств производных нафталина.

Данный образец, очевидно, представляет собой высокоароматизированный продукт, содержащий ценные компоненты, которые могут быть разделены путем ректификации образца. В частности, из него при этом могут быть получены моноциклические ароматические углеводороды, такие как цимол и другие замещенные бензолы, и бициклические ароматические углеводороды, как производные индена и нафталина.

### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Таким образом, дизельная фракция пиролизата имеет сложный состав и не может быть использована непосредственно как компонент углеводородных топлив, поскольку содержит очень большие количества серы, алканов, а также капролактама и других водорастворимых компонентов. В процессе гидроочистки данного пиролизата получаются продукты, которые могут являться ценным углеводородным сырьем. В частности, при гидрировании дизельной фракции на катализаторе «платина на оксиде алюминия» заметно уменьшается содержание серы и алканов. При этом получается продукт, не содержащий капролактама и водорастворимых соединений, который после ректификации будет потенциально пригоден в качестве добавок к моторным топливам. При гидроочистке на алюмоникельмolibденовом катализаторе получается высокоароматизированный продукт, практически не содержащий серы и олефинов. После ректификации он также может найти практическое применение, например, как источник нафталиновых углеводородов или как добавка к товарным нефтепродуктам.

### **ЛИТЕРАТУРА**

1. Nkosi N., Muzenda E. A review and discussion of waste tyre pyrolysis and derived products // Proceedings of the World Congress on Engineering. London, 2014. V. 2. P. 979-985.
2. Kalitko U., Chun Yao Wu M. Tire scrap pyrolysis recycling by steaming way: heat-mass balance solutions and developments // Pyrolysis : Types, Processes, and Industrial Sources and Products: ed. W. S. Donahue, J. C. Brandt. Nova Science Pub. Inc. 2009. P. 1-37.
3. 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.
4. Characteristics of pyrolysis products from waste tyres and spent foundry sand co-pyrolysis. Perondi D. [et al.] // Prog. Rubber Plast. Technol. 2016. V. 32, № 4. P. 213-240.
5. Innovation in pyrolysis technology for management of scrap tire: a solution of energy and environment. M.R. Islam [et al.] // Int. J. Environ. Sci. Dev. 2010. V. 1, № 1. P. 89-96.
6. Fuel properties of pyrolytic tyre oil and its blends with diesel fuel – towards waste management. M.Z.H. Khan [et al.] // Int. J. Environ. Waste Manag. 2016. V. 18, № 4. P. 335-348.
7. Ilkilic C., Aydin H. Fuel production from waste vehicle tires by catalytic pyrolysis and its application in a diesel engine // Fuel Process. Technol. 2011. V. 92. P. 1129-1135.
8. Evaluation of the properties of tyre pyrolysis oils obtained in a conical spouted bed reactor. J. Alvarez [et al.] // Energy. 2017. V. 128. P. 463-474.
9. Rowhani A., Rainey Th.J. Scrap tyre management pathways and their use as a fuel – a review // Energies. 2016. V. 9. P. 888-913.

10. Генарова Т.Н., Лещев С.М. Анализ жидких продуктов пиролиза резинотехнических отходов. Минск: ИТМО, 2022. 243с.
11. Радченко Е.Д., Нефедов Б.К., Алиев Р.Р. Промышленные катализаторы гидрогенизационных процессов нефтепереработки. М.: Химия, 1987. 224 с.
12. ГОСТ 3900-2022. Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности. Минск, 2023. 48 с.
13. ГОСТ 18995.2-2022. Продукты химические жидкие. Метод определения показателя преломления. М., 2023. 8 с.
14. ГОСТ 2070-82. Нефтепродукты светлые. Методы определения йодных чисел и содержания непредельных углеводородов. М., 1983. 6 с.
15. ГОСТ 5985-2022. Нефтепродукты. Метод определения кислотности и кислотного числа. М., 2023. 16 с.
16. ГОСТ 32139-2013. Нефть и нефтепродукты. Определение содержания серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии. М., 2014. 23 с.
17. ГОСТ 21261-2021. Нефтепродукты. Метод определения высшей теплоты сгорания и вычисление низшей теплоты сгорания. М., 2022. 30 с.
18. Рекомендации по измерению молекулярной массы нефти методом криоскопии в бензоле на установке Крион-1. [Электронный ресурс]: cdn. termexlab.ru/files/c9a56e94/50bd/4281/8d68/b35f5373ac09.pdf (дата обращения 12.07.2025).
19. ГОСТ 12329-2021. Нефтепродукты и углеводородные растворители. Метод определения анилиновой точки и ароматических углеводородов. М., 2022. 17 с.
20. Ouedraogo A.S., Bhoi P.R. Recent progress of metals supported catalysts for hydrodeoxygenation of biomass derived pyrolysis oil // J. Clean Prod. 2020. Vol. 253. P. 1-19.

## REFERENCES

- Nkosi N., Muzenda E. A review and discussion of waste tyre pyrolysis and derived products. *Proceedings of the World Congress on Engineering, London*, 2014, vol. 2, pp. 979-985.
- Kalitko U., Chun Yao Wu M. Tire scrap pyrolysis recycling by steaming way: heat-mass balance solutions and developments. *Pyrolysis : Types, Processes, and Industrial Sources and Products*: ed. by W. S. Donahue, J. C. Brandt. Nova Science Pub. Inc., 2009, pp. 1-37.
- Quek A., Balasubramanian R. Liquefaction of waste tires by pyrolysis for oil and chemicals – a review. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2013, vol. 101, pp. 1-16. doi: 10.1016/j.jaap.2013.02.016.
- Perondi D., Scopel B., Collazzo G., Silva J., Botomé M., Dettmer A., Godinho M., Vilela A. C. Characteristics of pyrolysis products from waste tires and spent foundry sand co-pyrolysis. *Prog. Rubber Plast. Technology*, 2016, vol. 32, no. 4. pp. 213-240. doi: 10.1177/147776061603200403.
- Islam M.R., Parveen M., Haniu H., Sarker M R I. Innovation in pyrolysis technology for management of scrap tire: a solution of energy and environment. *Int. J. Environ. Sci. Dev.*, 2010, vol. 1, no. 1, pp. 89-96. doi: 10.7763/IJESD.2010.V1.18.
- Khan M.Z.H., Hossain M.I., Halder P.K., Hasan M.R., Al-Mamun M.R. Fuel properties of pyrolytic tire oil and its blends with diesel fuel – towards waste management. *Int. J. Environ. Waste Manag.*, 2016, vol. 18, no. 4, pp. 335-348. doi: 10.1504/IJEWWM.2016.10002722.
- Ilkilic C., Aydin H. Fuel production from waste vehicle tires by catalytic pyrolysis and its application in a diesel engine. *Fuel Process. Technol.*, 2011, vol. 92, no. 5, pp. 1129-1135. doi: 10.1016/j.fuproc.2011.01.009.
- Alvarez J., Lopez G., Amutio M., Mkhize N.M., Danon B., Gryp P., Görgens J.F., Bilbao J., Olazar M. Evaluation of the properties of tire pyrolysis oils obtained in a conical spouted bed reactor. *Energy*, 2017, vol. 128, pp. 463–474. doi: 10.1016/j.energy.2017.03.163.
- Rowhani A. Rainey Th. J. Scrap Tire Management Pathways and Their Use as a Fuel – a Review. *Energies*, 2016, vol. 9, P. 888-913. doi: 10.3390/en9110888.
- Genarova T.N., Leshchev S.M. *Analiz zhidkikh produktov piroliza rezinotekhnicheskikh othodov* [Analysis of liquid products of pyrolysis of rubber waste]. Minsk, ITMO. 2022. 243 p. (in Russian).
- Radchenko E.D., Nefedov B.K., Aliev R.R. *Promyshlennye katalizatory gidrogenizacionnyh processov neftepererabotki* [Industrial catalysts for hydrogenation processes in oil refining]. Moscow, Chemistry Publ., 1987. 224 p. (in Russian).
- GOST 3900-2022. *Neft' i nefteprodukty. Metody opredelenija plotnosti* [State Standard 3900-2022. Oil and oil products. Methods for determining density]. Minsk, Interstate Council for Standardization, Metrology and Certification Publ., 2023. 48 p. (in Russian).
- GOST 18995.2-2022. *Produkty himicheskie zhidkie. Metod opredelenija pokazatela prelomlenija* [State Standard 18995.2-2022. Liquid chemical products. Method for determination of refractive index]. Moscow, Russian Institute of Standardization Publ., 2023. 8 p. (in Russian).
- GOST 2070-82. *Nefteprodukty svetlye. Metody opredelenija jodnyh chisel i soderzhanija nepredel'nyh uglevodorodov* [State Standard 2070-82. Light petroleum products. Methods for determination of iodine numbers and content of unsaturated hydrocarbons]. Moscow, State Committee for Standards of the USSR Publ., 1983. 6 p. (in Russian).
- GOST 5985-2022. *Nefteprodukty. Metod opredelenija kislotnosti i kislotnogo chisla* [State Standard 5985-2022. Petroleum products. Method for determination of acidity and acid number]. Moscow, Russian Institute of Standardization Publ., 2023. 16 p. (in Russian).
- GOST 32139-2013. *Neft' i nefteprodukty. Opredelenie soderzhanija sery metodom jenergodispersiionnoj rentgenofluorescentnoj spektrometrii* [State Standard 32139-2013. Oil and petroleum products. Determination of sulfur content by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry]. Moscow, Standartinform Publ., 2014. 23 p. (in Russian).
- GOST 21261-2021. *Nefteprodukty. Metod opredelenija vysshei teploty sgoranija i vychislenie nizshei teploty sgoranija* [State Standard 21261-2021. Petroleum products. Method for determining the higher calorific value and calculating the lower calorific value]. Moscow, Russian Institute of Standardization Publ., 2022. 30 p. (in Russian).
- Rekomendacii po izmereniju molekuljarnoj massy nefti metodom krioscopijii v benzole na ustanovke Krion-1 [Recommendations for measuring the molecular weight of oil by cryoscopy in benzene using the Krion-1 installation] Available at: cdn. termexlab.ru/files/c9a56e94/50bd/4281/8d68/b35f5373ac09.pdf (accessed 12 July 2024) (in Russian).
- GOST 12329-2021. *Nefteprodukty i uglevodorodnye rastvoriteli. Metod opredelenija anilinovoj tochki i aromaticheskikh uglevodorodov* [State Standard 12329-2021. Petroleum products and hydrocarbon solvents. Method for determination of aniline point and aromatic hydrocarbons]. Moscow, Russian Institute of Standardization Publ., 2022. 17 p. (in Russian).
- Ouedraogo A.S., Bhoi P.R. Recent progress of metals supported catalysts for hydrodeoxygenation of biomass derived pyrolysis oil. *J. Clean. Prod.*, 2020, vol. 253, pp. 1-19. doi: 10.1016/j.jclepro.2020.11995.