

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)

АНАЛІТЫЧНАЯ ХІМІЯ
ANALYTICAL CHEMISTRY

УДК 620.9:662.92; 543.054
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2025-61-4-304-314>

Поступила в редакцию 14.05.2025
Received 14.05.2025

**С. М. Лещёв¹, М. Ф. Заяц¹, Д. С. Игнатенко², А. И. Юсевич³, К. И. Трусав³,
Е. М. Осипёнок³, П. В. Курман⁴**

¹Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

²ООО «БЕЛЭКОТЕХНИКА», Свислочь, Пуховичский р-н, Минская обл., Беларусь

³Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

⁴Институт биоорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

**ЭКСТРАКЦИОННО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА
БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ ПИРОЛИЗАТА АВТОМОБИЛЬНЫХ ШИН,
ГИДРИРОВАННОГО НА РАЗЛИЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

Аннотация. С применением предварительной экстракционной пробоподготовки и последующего ГХ-МС анализа, а также стандартных физико-химических методов анализа нефтепродуктов определен углеводородный состав бензиновой фракции (температурный интервал выкипания 32–180 °С) пиролизата автомобильных шин до и после ее гидрирования на алюмоплатиновом и алюмоникельмолибденовом катализаторах. С применением экстракции установлено, что изученная 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 исходная бензиновая 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 почти не содержит серы и олефинов.

Ключевые слова: пиролизаты, нефти и их фракции, экстракционная пробоподготовка, ГХ-МС анализ, гидрирование, алкены, ароматические углеводороды, сера

Для цитирования. Экстракционно-хроматографическое определение состава бензиновой фракции пиролизата автомобильных шин, гидрированного на различных катализаторах / С. М. Лещёв, М. Ф. Заяц, Д. С. Игнатенко [и др.] // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Сэрыя хімічных навук. – 2025. – Т. 61, № 4. – С. 304–314. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2025-61-4-304-314>

S. M. Leshev¹, M. F. Zayats¹, D. S. Ignatenko², A. I. Usevich³, K. I. Trusau³, K. M. Asipionak³, P. V. Kurman⁴

¹Belarusian State University, Minsk, Belarus

²Belekotechnika Ltd, Svisloch, Pukhovichi region, Minsk area, Belarus

³Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus

⁴Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

**EXTRACTION-CHROMATOGRAPHIC DETERMINATION OF THE COMPOSITION
OF THE GASOLINE FRACTION OF PYROLYZED AUTOMOBILE TIRES,
HYDROGENATED ON VARIOUS CATALYSTS**

Abstract. Using preliminary extraction sample preparation and subsequent GC-MS analysis, as well as standard physicochemical methods for analyzing petroleum products, the hydrocarbon composition of the gasoline fraction (boiling point range of 32–180 °C) of tire pyrolysate was determined before and after its hydrogenation on aluminoplatinum and aluminum-nickel-molybdenum catalysts. Using extraction, it was found that the studied fraction contains small amounts of water-soluble components. Treatment of the fraction with oleum made it possible to selectively determine the content of saturated

hydrocarbons in the pyrolysate, since alkenes and arenes are destroyed by oleum. Based on the results obtained, it was concluded that the original gasoline fraction of the pyrolysate cannot be used as a component of motor fuels due to the high content of sulfur and alkenes. Hydrogenation on a platinum catalyst significantly reduces the content of sulfur and alkenes, 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 pyrolysate 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: pyrolysates, oils and their fractions, extraction sample preparation, GC-MS analysis, hydrogenation, alkenes, aromatic hydrocarbons, sulfur

For citation. Leschev S. M., Zayats M. F., Ignatenko D. S., Usevich A. I., Trusau K. I., Asipionak K. M., Kurman P. V. Extraction-chromatographic determination of the composition of the gasoline fraction of pyrolyzed automobile tires, hydrogenated on various catalysts. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2025, vol. 61, no. 4, pp. 304–314 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2025-61-4-304-314>

Введение. Отработанные автомобильные шины создают известные экологические проблемы в силу больших объемов их образования и трудностей их биологического разложения. Известно, что перспективным способом их переработки является пиролиз [1–9]. Продукты пиролиза представляют собой преимущественно смеси алифатических, непредельных и ароматических углеводородов, а также небольшие количества сера-, азот- и кислородсодержащих органических веществ, технического углерода и др. [10].

Установлено также, что упомянутые пиролизаты не могут служить как индивидуальными топливами, так и добавками к товарным нефтепродуктам. Это требует обязательной очистки и химической переработки вышеуказанных пиролизатов. Определено, что перегонка пиролизатов не позволяет избавиться от присутствующих в них больших количеств алкенов и серы [10], поэтому единственным и наиболее эффективным способом переработки дистиллятов продуктов пиролиза является их гидрирование или гидроочистка [11].

В литературе имеются данные по составу исходных дистиллятов, однако отсутствует информация 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 значений 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].

Цель настоящей статьи – с применением экстракционной пробоподготовки определить состав легкого дистиллята пиролизата автомобильных шин до и после гидрирования на двух различных катализаторах и на основании полученных данных выяснить возможность их использования в качестве добавок к моторным топливам или сырья для нефтехимических процессов.

Экспериментальная часть. В качестве объектов исследования выступала легкая фракция пиролизата автомобильных шин до и после ее гидрирования на катализаторах «платина на оксиде алюминия» ($\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$) и алюмоникельмолибденовом НУТ 1119 UOP в оксидной форме. Сульфидирование последнего катализатора (перевод его в активную форму NiMoS_x) осуществлялось *in situ* за счет серосодержащих соединений гидрируемых фракций.

Пиролиз измельченных шин осуществлялся в Институте тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси. Процесс проводился в атмосфере азота в проточном реакторе шнекового типа при температуре 500 °С.

Полученный пиролизат перерабатывали на кафедре нефтегазопереработки и нефтехимии БГТУ: перегоняли с отбором легкой фракции (н. к. – 180 °С, атмосферное давление), которую в дальнейшем гидрировали с получением двух образцов.

Процесс гидрирования осуществлялся следующим образом: в реактор автоклавного типа помещали образец и катализатор и закачивали водород до избыточного давления 65–68 бар. Затем

нагревали со скоростью 9 °С/мин до рабочей температуры (табл. 1) и выдерживали при ней в течение 8 ч. После окончания процесса реактор охлаждали, сбрасывали остаточное давление и отфильтровывали жидкие продукты гидрирования от катализатора.

Далее образцы фракций до и после гидроочистки подвергались 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 для определения компонентного состава.

Таблица 1. Условия гидрирования и выходы гидрогенизатов

Table 1. Hydrogenation conditions and yields of hydrogenates

Показатель	Катализатор	
	Pt/Al ₂ O ₃	NiMoS _x
Рабочая температура, °С	200	360
Начальное максимальное давление, бар	67	68
Максимальное давление водорода при рабочей температуре, бар	93	100
Остаточное давление водорода, бар	47	27
Выход гидрогенизата, мас. %	88,6	85,6

В ходе пробоподготовки и ГХ-МС анализа использовали также следующие реактивы: *n*-гексан для газовой хроматографии (Merk, Германия); сульфат аммония марки «х. ч.», серная кислота марки «х. ч.», гидроксид натрия марки «ч. д. а.», олеум марки «х. ч.» с содержанием 24 % свободного SO₃; перманганат калия марки «х. ч.», хлороформ для газовой хроматографии (Merk, Германия).

Методика экстракционной пробоподготовки легкой фракции пиролизного масла до и после гидроочистки. Образцы пиролизатов до и после гидроочистки разбавляли в 500 раз *n*-гексаном и хроматографировали (три образца). Далее разбавленные гексаном образцы подвергались экстракционной пробоподготовке. Водорастворимые компоненты, среди которых могли находиться органические кислоты или основания, извлекали 1 моль/л водным раствором гидроксида натрия или серной кислоты соответственно. Полученный щелочной водный экстракт, содержащий органические кислоты, подкисляли серной кислотой до pH < 2, добавляли сульфат аммония до насыщения для высаливания аналитов, а после проводили реэкстракцию дихлорметаном. Дихлорметановый экстракт хроматографировали.

Аналогично полученный кислотный водный экстракт, содержащий органические основания, подщелачивали добавлением твердого карбоната калия до насыщения (pH > 12) и экстрагировали дихлорметаном. Дихлорметановый экстракт хроматографировали.

Гексановые рафинаты, очищенные от водорастворимых соединений, обрабатывали олеумом для деструктивного и полного удаления реакционноспособных углеводородов, в первую очередь алкенов и ароматических углеводородов. Алканы и нафтенy при комнатной температуре с олеумом не реагируют. Полученные образцы промывали подкисленным водным раствором перманганата калия для удаления возможных продуктов окисления органических веществ, SO₂, избыточных количеств SO₃ и хроматографировали.




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 °С в течение 3 мин, нагрев до 300 °С со скоростью 10 °С/мин, изотерма 300 °С в течение 10 мин. Температура инжектора – 250 °С, интерфейса – 280 °С, ионного источника – 150 °С, квадруполя – 230 °С. Использовалась электронная ионизация с энергией 70 эВ. Ввод пробы осуществляли автосамплером, объем вводимой пробы – 1 мкл. Идентификацию компонентов осуществляли по компьютерной библиотеке масс-спектров NIST17.

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 продукта должна уменьшаться. Однако видно, что после гидроочистки плотность пиролизата неожиданным образом увеличивается. С одной стороны, это связано с тем, что при сбросе остаточного давления водорода частично удалялись наиболее летучие компоненты смеси. По-видимому, это было основной причиной увеличения плотности бензиновой фракции после гидрирования на алюмоплатиновом катализаторе. С другой стороны, в процессе гидроочистки на алюмоникельмолибденовом катализаторе одновременно с гидрообессериванием молекул протекали процессы циклизации и ароматизации углеводородов [20].

Т а б л и ц а 2. Сводная таблица физико-химических показателей легкой фракции пиролизата до и после гидроочистки

Table 2. Summary table of physicochemical parameters of the light fraction of pyrolysate before and after hydrotreating

Показатель	До гидроочистки	После гидроочистки	
		Pt/Al ₂ O ₃	NiMoS _x
Образец	1	2	3
Внешний вид			
Плотность, кг/м ³ , при 20 °С	812	829	835
Йодное число, г I ₂ /100 г	113,7	74,1	4,3
Кислотное число, мг КОН/г	2,48	0	0
Показатель преломления при 20 °С	1,4721	1,4663	1,4696
Содержание серы, мас.%	0,36	0,35	0,02
Теплота сгорания высшая, кДж/кг	44 100	44 400	43 800
Средняя молекулярная масса	98	120	125
Анилиновая точка, °С	–	–6,2	10,4

Помимо этого о процессах ароматизации углеводородов на катализаторе гидроочистки свидетельствует и наличие окраски у образца 3 в отличие от образца 2. Вероятно, окрашенность связана с появлением сопряженных ароматических структур в результате высокотемпературных превращений ненасыщенных продуктов пиролиза.

Изменение показателя преломления фракций при гидрировании существенно и однонаправленно для различных катализаторов. Логично предположить, что уменьшение показателя преломления обусловлено падением концентрации непредельных соединений, для удаления которых и применяют процесс гидроочистки. Несколько большее значение показателя преломления у образца 3 по сравнению с образцом 2, в свою очередь, может быть связано с циклизацией и ароматизацией углеводородов в процессе гидроочистки на никельмолибденовом катализаторе.

Никельмолибденовый катализатор позволяет радикальным образом снизить йодное число и содержание серы в отличие от катализатора «платина на оксиде алюминия», что делает его предпочтительным для гидроочистки данного пиролизата.

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

Представляет интерес влияние гидроочистки пиролизата на различных катализаторах на его анилиновую точку. Так, образец 1 смешивается с анилином вплоть до температуры кристал-

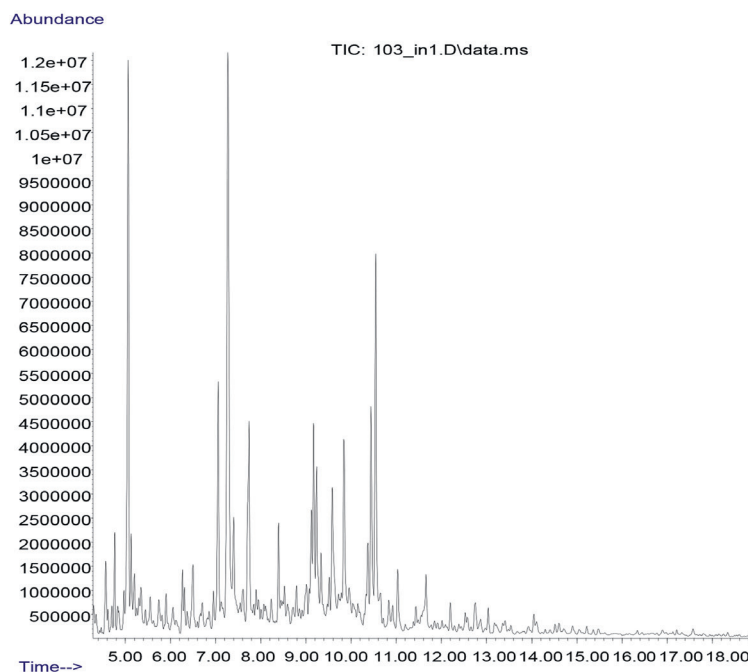


Рис. 1. Хроматограмма гексанового раствора образца 1

Fig. 1. Chromatogram of hexane solution of sample 1

лизации ($-19\text{ }^{\circ}\text{C}$), что, по-видимому, обусловлено высоким суммарным содержанием непредельных и ароматических углеводородов в исходном пиролизате. После гидрирования на алюмоплатиновом катализаторе концентрация непредельных углеводородов в пиролизате несколько снизилась за счет увеличения содержания алканов и циклоалканов, что позволило зафиксировать расслоение смеси образца 2 и анилина при температуре выше точки кристаллизации. Наибольшее значение анилиновой точки оказалось у образца 3, полученного гидроочисткой пиролизата на алюмоникельмолибденовом катализаторе. Как будет показано ниже, этот образец характеризуется самым высоким содержанием насыщенных углеводородов.

Очевидно, что для получения более полной и детальной картины о составе образцов требуются 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 отражены в табл. 3. Здесь и в дальнейшем приведены данные преимущественно для соединений, достоверность идентификации которых превышает 80 %, а относительные площади пиков – 0,2 %.

Таблица 3. Компонентный состав исходного гексанового раствора бензиновой фракции пиролизного масла до гидроочистки

Table 3. Component composition of the initial hexane solution of the gasoline fraction of pyrolysis oil before hydrotreating

Название соединения	Время удерживания, мин	Относительная площадь пика, %	Достоверность, %
1,3-Циклопентадиен, 5,5-диметил-	4,350	0,35	90
1,3,5-Гексатриен, 3-метил-, (Е)-	4,566	1,45	94
1,3,5-Гексатриен, 2-метил-	4,699	0,42	91
Циклобутан, (1-метилэтилиден)-	4,769	1,33	91
Циклопентан, этилиден-	4,832	0,58	87
1,4-Циклогексадиен, 1-метил-	4,972	0,66	87
Толуол	5,067	10,89	95

Окончание табл. 5

Название соединения	Время удерживания, мин	Относительная площадь пика, %	Достоверность, %
1,3,5-Гексатриен, 3-метил-, (Z)-	5,200	0,76	93
1-Октен	5,555	0,53	87
Циклогексен, 1-этил-	6,126	0,46	80
1,3-Диметил-1-циклогексен	6,265	1,12	94
Циклогексен, 3,5-диметил-	6,309	0,54	90
Циклогексен, 4-этилен-	6,500	1,60	97
Циклопентен, 1,2-диметил-4-метилен-	6,703	0,49	90
Циклопентен, 3-этилен-1-метил-	6,950	0,69	94
Этилбензол	7,058	4,61	94
<i>p</i> -Ксилол	7,273	16,71	97
<i>o</i> -Ксилол	7,742	5,56	95
1,3-Циклогексадиен, 1,3,5,5-тетраметил-	8,231	0,44	93
Бензол, (1-метилэтил)-	8,396	1,71	90
2,4,6-Октатриен, 2,6-диметил-	8,522	0,44	90
1,3,6-Гептатриен, 2,5,6-триметил	8,789	0,52	90
Бензол, пропил-	9,017	0,74	83
<i>DL</i> -Лимонен	9,118	1,87	91
Бензол, 1-этил-3-метил-	9,169	3,48	94
Бензол, 1-этил-4-метил-	9,239	2,86	94
Мезитилен	9,334	1,36	97
α-Метилстирол	9,581	3,20	97
Бензол, 1,2,4-триметил-	9,841	3,40	87
Бензол, 1,2,3-триметил-	10,374	2,29	94
<i>p</i> -Цимол	10,444	4,37	95
<i>D</i> -Лимонен	10,545	6,64	99
Инден	10,830	0,54	94
Бензол, 1-метил-3-пропил-	10,919	0,52	90
Бензол, 4-этил-1,2-диметил-	11,033	1,46	93
<i>p</i> -(1-Пропенил)-толуол	11,661	1,08	96
Бензол, 1,2,4,5-тетраметил-	12,200	0,55	91

С достаточной достоверностью было идентифицировано 37 компонентов. Зарегистрированы соединения от C7 до C10, большая часть представляет вещества состава C8. Состав исходного образца представлен в основном ароматическими соединениями и олефинами. Среди индивидуальных веществ можно выделить большое содержание толуола, ксилолов, цимолов и лимонена. Образование лимонена вызвано процессом разрушения полимерной цепи изопренового каучука (основной компонент резины) при пиролизе. Многокольчатые ароматические углеводороды не детектированы. Насыщенные соединения и водорастворимые вещества в данном образце не идентифицируются в связи с интерференцией пиков.

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

После удаления в процессе пробоподготовки всех углеводов в водных экстрактах были обнаружены вещества как кислотной (фенол и *пара*-крезол), так и основной (4-метилпиридин, анилин и 2,4-диметилхинолин) природы, однако суммарное их содержание, оцененное по площадям пиков методом нормировки, не превышало 0,2 % по массе.

После очистки от водорастворимых компонентов в гексановом растворе пиролизата с высокой достоверностью было определено уже 43 компонента и на хроматограмме были дополнительно идентифицированы 3-метилциклогексен, 1,3-диметилциклогексен, 1-этил-2-метилбензол, камфен и 1-метил-1H-инден.

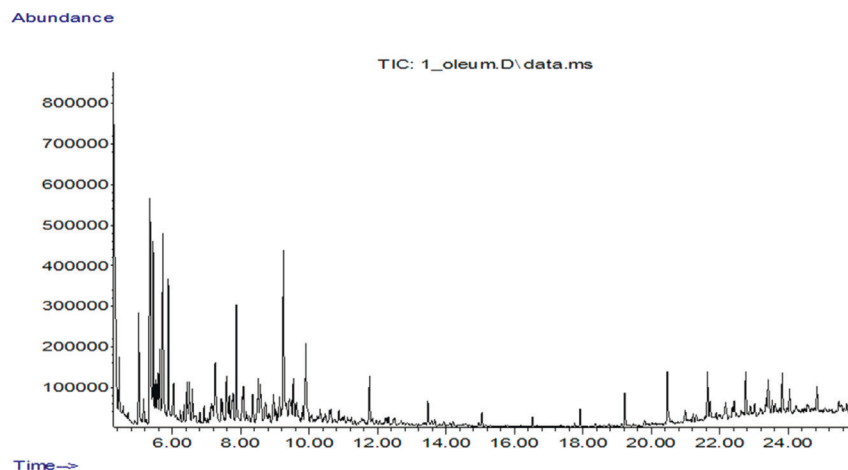


Рис. 2. Хроматограмма образца 1 после обработки олеумом

Fig. 2. Chromatogram of sample 1 after oleum treatment

Относительное содержание алкенов в исходном пиролизате, оцененное на основании его йодного числа и его средней молекулярной массы, составило 45 мас.%. Кажущееся отсутствие в пиролизате насыщенных углеводородов обусловлено наложением пиков многочисленных компонентов пиролизата, 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.

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

С достаточной достоверностью было идентифицировано 26 соединений классов алканов и нафтенов, не обнаруженных в исходном пиролизате. Можно заметить, что общее количество компонентов сильно уменьшилось. Компонентный состав данной пробы представлен в табл. 4.

Т а б л и ц а 4. Компонентный состав гексанового раствора бензиновой фракции исходного пиролизата после обработки олеумом

Table 4. Component composition of the hexane solution of the gasoline fraction of the initial pyrolysate after treatment with oleum

Название соединения	Время удерживания, мин	Относительная площадь пика, %	Достоверность, %
Циклопентан, этил-	4,452	1,23	95
Гептан, 3-метил-	5,168	0,59	91
Циклогексан, 1,3-диметил-, цис-	5,346	9,52	94
Циклопентан, 1-этил-2-метил-, цис-	5,574	1,69	97
Циклогексан, 1,3-диметил-, транс-	5,891	3,71	96
Циклопентан, пропил-	6,436	1,32	87
Циклогексан, этил-	6,500	1,06	90
Циклогексан, 1,1,3-триметил-	6,588	0,81	90
Циклогексан, 1,2,4-триметил-	7,432	0,69	96
Циклогексан, 1-этил-4-метил-	7,755	0,79	91
Нонан	7,875	3,16	97
Циклогексан, 1,2,3-триметил-	8,047	0,69	86
Октан, 2,6-диметил-	8,573	1,67	81
Бицикло[2,2,1]гептан, 1,7,7-триметил-	8,960	1,12	93
Декан	9,905	3,58	97
Ундекан	11,769	1,56	96
Додекан	13,474	0,71	96
Пентадекан	17,919	0,51	96

Окончание табл. 4

Название соединения	Время удерживания, мин	Относительная площадь пика, %	Достоверность, %
Гексадекан	19,232	0,95	96
Гептадекан	20,474	2,05	98
Октадекан	21,647	1,32	97
Гексадекан, 2,6,10,14-тетраметил-	21,717	0,57	90
Нонадекан	22,757	1,35	98
Эйкозан	23,829	1,29	98
Генэйкозан	24,843	0,80	90
Докозан	25,813	0,73	93

Оценочное содержание насыщенных углеводородов в исходном образце, рассчитанное как отношение суммы площадей пиков насыщенных углеводородов к сумме площадей пиков в необработанном олеумом образце, составило 6 %. Содержание ароматических углеводородов, не имеющих в молекулах изолированных двойных связей, рассчитывалось по разности и составило 49 %.

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.

Образец, полученный гидрированием бензиновой фракции пиролизата на катализаторе «платина на оксиде алюминия». Аналогично вышеописанной процедуре были получены следующие результаты по содержанию углеводородов: насыщенные углеводороды – 19 %, алкены – 35 %, ароматические углеводороды – 46 %. Заметный рост содержания алканов подтверждается значимым ростом анилиновой точки.

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

Образец, полученный гидрированием бензиновой фракции пиролизата на алюмоникельмолибденом катализаторе. Содержание углеводородов: насыщенные углеводороды – 26 %, алкены – 2 %, ароматические углеводороды – 72 %. Указанный состав находится в хорошем соответствии с величиной анилиновой точки образца, поскольку наибольшее содержание насыщенных углеводородов обеспечивает наиболее высокую анилиновую точку. 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 алюмоникельмолибденовый 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, нежели насыщение двойных связей с образованием алканов.

Глубину ароматизации можно оценить как отношение количества ушедших из исходной смеси алкенов, за вычетом прогидрированных алкенов, к общему их содержанию. Количество прогидрированных алкенов, в свою очередь, можно оценить как приращение алканов в смеси при гидрировании. Количество ушедших на реакции из исходной смеси алкенов оценивается как разница между исходным количеством алкенов и оставшимся после проведения гидроочистки. Оценку глубины ароматизации можно провести следующим образом:

$$A \sim \frac{(\omega_1 - \omega_2) - (Z - X)}{\omega_1}, \quad (1)$$

где A – глубина ароматизации, %; ω_1 – количество алкенов в исходной смеси (образец 1), %; ω_2 – количество оставшихся после гидроочистки алкенов (образец 2), %; Z – количество алканов в образце 2, %; X – количество алканов в образце 1, %.

Из полученных данных следует, что примерно половина алкенов прогидрировалась и превратилась в насыщенные углеводороды, а остальная часть алкенов ароматизировалась. Таким образом, глубина ароматизации алкенов составила ~50 %. Указанное предположение справедливо при допущении, что алканы не ароматизируются и не дегидрируются.

Сравнение показателей товарного бензина и исследованных образцов бензиновой фракции пиролизного масла приведено в табл. 5.

Т а б л и ц а 5. Сравнение показателей образцов с техническими условиями автомобильного бензина повышенного качества АИ-92 Евро-5 [21]

Table 5. Comparison of sample indicators with technical specifications of high-quality motor gasoline AI-92 Euro-5 [21]

Наименование показателей	Значение для образцов			
	АИ-92	1	2	3
Плотность при 15 °С, кг/м ³	720,0–775,0	812	829	835
Объемная доля олефиновых углеводородов, %, не более	18,0	54	42	2,4
Объемная доля ароматических углеводородов, %, не более	35,0	62	55	86

Объемные доли углеводородов в образцах были оценены путем деления массовой доли на плотность образца.

Заключение. Для всех образцов бензиновой фракции пиролизата шинной резины характерна более высокая плотность, чем для товарного автомобильного бензина, что в данном случае обусловлено двумя факторами. Первый связан с высоким содержанием ароматических углеводородов в образцах. Второй фактор обусловлен техническими особенностями проведения гидроочистки для образцов 2 и 3, при которой сбрасывали избыточное давление и таким образом могли потерять легколетучие соединения, которые в автомобильном бензине сохраняются.

Существенного снижения доли олефиновых соединений удалось достигнуть только при проведении гидроочистки на никельмолибденсульфидном катализаторе, но из-за частичной ароматизации содержание аренов в смеси выросло и требованиям к бензину не удовлетворяет. Объемная доля ароматических углеводородов значительно превышает требуемую для всех образцов.

Образец 3, по всей видимости, может быть использован в качестве добавок к товарным бензинам, поскольку почти не содержит серы и олефинов. В то же время известно, что на нефтеперерабатывающих предприятиях специально получают высоко ароматизированные продукты, которые могут использоваться как растворители, разбавители и т. д.

Список использованных источников

1. Nkosi, N. A review and discussion of waste tyre pyrolysis and derived products proceedings / N. Nkosi, E. Muzenda // The World Congress on Engineering WCE 2014, July 2–4, 2014. – London, U.K., 2014. – Vol. 2. – P. 979–985.
2. Kalitko, U. Tire scrap pyrolysis recycling by steaming way: heat-mass balance solutions and developments / U. Kalitko, M. Chun Yao Wu // Pyrolysis: Types, Processes / eds. W. S. Donahue, J. C. Brandt. – Nova Science Publishers, Inc., 2009. – P. 1–37.
3. Quek, A. Liquefaction of waste tires by pyrolysis for oil and chemicals – a review / A. Quek, R. Balasubramanian // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2013. – Vol. 101. – P. 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.02.016>
4. Characteristics of pyrolysis products from waste tyres and spent foundry sand co-pyrolysis progress in rubber / D. Perondi, B. S. Scopel, G. C. Collazzo [et al.] // Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology. – 2016. – Vol. 32, № 4. – P. 213–240. <https://doi.org/10.1177/147776061603200403>
5. Innovation in pyrolysis technology for management of scrap tire: a solution of energy and environment / M. Rofiqul, R. Islam, M. Parveen [et al.] // International Journal of Environmental Science and Development. – 2010. – Vol. 1, № 1. – P. 89–96. <https://doi.org/10.7763/ijesd.2010.v1.18>
6. Fuel properties of pyrolytic tyre oil and its blends with diesel fuel – towards waste management / M. Z. H. Khan, Md. I. Hossain, P. K. Halder [et al.] // International Journal of Environment and Waste Management. – 2016. – Vol. 18, № 4. – P. 335–348. <https://doi.org/10.1504/ijewm.2016.081835>
7. Ilkilic, C. Fuel production from waste vehicle tires by catalytic pyrolysis and its application in a diesel engine / C. Ilkilic, H. Aydin // Fuel Processing Technology. – 2011. – Vol. 92. – P. 1129–1135. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.01.009>
8. Evaluation of the properties of tyre pyrolysis oils obtained in a conical spouted bed reactor / J. Alvarez, G. Lopez, M. Amutio [et al.] // Energy. – 2017. – Vol. 128. – P. 463–474. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.03.163>

9. Rowhani, A. Scrap Tyre Management Pathways and Their Use as a Fuel – a Review / A. Rowhani, Th. J. Rainey // *Energies*. – 2016. – Vol. 9, № 11. – P. 888–913. <https://doi.org/10.3390/en9110888>
10. Генарова, Т. Н. Анализ жидких продуктов пиролиза резинотехнических отходов / Т. Н. Генарова, С. М. Лещев. – Мн. : ИТМО, 2022. – 243 с.
11. Радченко, Е. Д. Промышленные катализаторы гидрогенизационных процессов нефтепереработки / Е. Д. Радченко, Б. К. Нефедов, Р. Р. Алиев. – М. : Химия, 1987. – 224 с.
12. Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности : ГОСТ 3900-2022. – Взамен ГОСТ 3900-85 : введ. РБ 01.01.2023. – Мн. : Межгос. совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 2023. – 48 с.
13. Продукты химические жидкие. Метод определения показателя преломления : ГОСТ 18995.2-2022. – Взамен ГОСТ 18995.2-73 : введ. РБ 01.01.2023. – М. : Рос. ин-т стандартизации, 2023. – 8 с.
14. Нефтепродукты светлые. Методы определения йодных чисел и содержания непредельных углеводородов : ГОСТ 2070-82. – Взамен ГОСТ 2070-55 : введ. РБ 01.07.1983. – М. : Гос. ком. по стандартам СССР, 1983. – 6 с.
15. Нефтепродукты. Метод определения кислотности и кислотного числа : ГОСТ 5985-2022. – Взамен ГОСТ 5985-79 : введ. РБ 01.01.2023. – М. : Рос. ин-т стандартизации, 2023. – 16 с.
16. Нефтепродукты. Определение содержания серы (ламповый метод) : ГОСТ 32403-2013. – Введ. РБ 01.01.2015. – М. : Стандартиформ, 2014. – 24 с.
17. Нефтепродукты. Метод определения высшей теплоты сгорания и вычисление низшей теплоты сгорания : ГОСТ 21261-2021. – Взамен ГОСТ 21261-91 : введ. РБ 01.01.2023. – М. : Рос. ин-т стандартизации, 2022. – 30 с.
18. Рекомендации по измерению молекулярной массы нефти методом криоскопии в бензоле на установке Крион-1. – URL: cdn.termexlab.ru/files/c9a56e94/50bd/4281/8d68/b35f5373ac09.pdf. (дата обращения: 07.05.2024).
19. Нефтепродукты и углеводородные растворители. Метод определения анилиновой точки и ароматических углеводородов : ГОСТ 12329-2021. – Взамен ГОСТ 12329-77 : введ. РБ 01.01.2023. – М. : Рос. ин-т стандартизации, 2022. – 17 с.
20. Ouedraogo, A. S. Recent progress of metals supported catalysts for hydrodeoxygenation of biomass derived pyrolysis oil / A. S. Ouedraogo, P. R. Bhoi // *Journal of Cleaner Production*. – 2020. – Vol. 253. – Art. 119957. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.119957>
21. Бензин неэтилированный АИ-92-К5-Евро «BN». – URL: <https://v.belorusneft.by/sitebeloil/ru/center/azs/center/fuelandService/quality/benzin-avtomobilnyj-bn92/>. (дата обращения: 02.05.2025).

References

1. Nkosi N., Muzenda E. A review and discussion of waste tire pyrolysis and derived products proceedings. *The World Congress on Engineering WCE 2014, July 2–4, 2014, vol. 2*. London, U.K., 2014, pp. 979–985.
2. Kalitko U., Chun Yao Wu M. Tire scrap pyrolysis recycling by steaming way: heat-mass balance solutions and developments. Donahue W. S., Brandt J. C. (eds.). *Pyrolysis: Types, Processes*. Nova Science Publishers, Inc., 2009, pp. 1–37.
3. Quek A., Balasubramanian R. Liquefaction of waste tires by pyrolysis for oil and chemicals – a review. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, vol. 101, pp. 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.02.016>
4. Perondi D., Scopel B. S., Collazzo G. C., Silva J. P., Botomé M. L., Dettmer A., Godinho M., Vilela A. C. F. Characteristics of pyrolysis products from waste tires and spent foundry sand co-pyrolysis progress in rubber. *Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology*, 2016, vol. 32, no. 4, pp. 213–240. <https://doi.org/10.1177/147776061603200403>
5. 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. *International Journal of Environmental Science and Development*, 2010, vol. 1, no. 1, pp. 89–96. <https://doi.org/10.7763/ijesd.2010.v1.18>
6. Khan M. Z. H., Hossain Md. I., Halder P. K., Hasan Md. R., Mamun Md. R. A. Fuel properties of pyrolytic tire oil and its blends with diesel fuel – towards waste management. *International Journal of Environment and Waste Management*, 2016, vol. 18, no. 4, pp. 335–348. <https://doi.org/10.1504/ijewm.2016.081835>
7. Ilkilic, C., Aydın H. Fuel production from waste vehicle tires by catalytic pyrolysis and its application in a diesel engine. *Fuel Processing Technology*, 2011, vol. 92, pp. 1129–1135. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.01.009>
8. Alvarez J., Lopez G., Amutio M., Mkhize N. M., Danon B., van der 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. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.03.163>
9. Rowhani A., Rainey Th. J. Scrap Tire Management Pathways and Their Use as a Fuel – a Review. *Energies*, 2016, vol. 9, no. 11, pp. 888–913. <https://doi.org/10.3390/en9110888>
10. Genarova T. N., Leshchev S. M. *Analysis of liquid products of pyrolysis of rubber waste*. Minsk, ITMO, 2022. 243 p. (in Russian).
11. Radchenko E. D., Nefedov B. K., Aliev R. R. *Industrial catalysts for hydrogenation processes in oil refining*. Moscow, Khimiya Publ., 1987. 224 p. (in Russian).
12. State Standard 3900-2022. *Oil and oil products. Methods for determining density*. Minsk, Interstate Council for Standardization, Metrology and Certification, 2023. 48 p. (in Russian).
13. State Standard 18995.2-2022. *Liquid chemical products. Method for determination of refractive index*. Moscow, Russian Institute of Standardization, 2023. 8 p. (in Russian).
14. 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, 1983. 6 p. (in Russian).

15. State Standard 5985-2022. *Petroleum products. Method for determination of acidity and acid number*. Moscow, Russian Institute of Standardization, 2023. 16 p. (in Russian).
16. State Standard 32403-2013. *Petroleum products. Determination of sulfur content (lamp method)*. Moscow, Standartinform Publ., 2014. 24 p. (in Russian).
17. State Standard 21261-2021. *Petroleum products. Method for determining the higher calorific value and calculating the lower calorific value*. Moscow, Russian Institute of Standardization, 2022. 30 p. (in Russian).
18. *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 7 May 2024) (in Russian).
19. State Standard 12329-2021. *Petroleum products and hydrocarbon solvents. Method for determination of aniline point and aromatic hydrocarbons*. Moscow, Russian Institute of Standardization, 2022. 17 p. (in Russian).
20. Ouedraogo A. S., Bhoi P. R. Recent progress of metals supported catalysts for hydrodeoxygenation of biomass derived pyrolysis oil. *Journal of Cleaner Production*. 2020, vol. 253, Art. 119957. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.119957>.
21. *Unleaded gasoline AI-92-K5-Euro «BN»*. Available at: <https://v.belorusneft.by/sitebeloil/ru/center/azs/center/fuelandService/quality/benzin-avtomobilnyj-bn92/> (Accessed 2 May 2025) (in Russian).

Информация об авторах

Лещёв Сергей Михайлович – доктор химических наук, профессор. Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: leschev.sergey54@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-5378-1718>

Заяц Михаил Фёдорович – доктор химических наук, доцент, заведующий кафедрой. Белорусский государственный университет (ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: mikhail_zayats@tut.by; <https://orcid.org/0000-0002-8400-6359>

Игнатенко Дарья Сергеевна – ведущий специалист, ООО «Белэкотехника» (пер. Промышленный, 9, 222823, Свислочь, Пуховичский р-н, Минская обл., Республика Беларусь). E-mail: dashaignatenko131213@gmail.com

Юсевич Андрей Иосифович – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: usevich@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0001-5592-4882>

Трусов Кирилл Игоревич – ассистент. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: trusov2269@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0001-8320-6570>

Осипёнок Екатерина Михайловна – ассистент. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: ekaterinaosipenok@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-7418-3538>

Курман Петр Владимирович – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник. Институт биоорганической химии НАН Беларуси (ул. Академика Купревича, 5/2, 220084, Минск, Республика Беларусь). E-mail: peter_kurman@tut.by

Information about the authors

Leschev Sergey M. – Dr. Sc. (Chemistry), Professor. Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: leschev.sergey54@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-5378-1718>

Zayats Mikhail F. – Dr. Sc. (Chemistry), Associate Professor, Head of the Department. Belarusian State University (14, Leningradskaya Str., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: mikhail_zayats@tut.by; <https://orcid.org/0000-0002-8400-6359>

Ignatenko Darya S. – Leading Specialist, Belekotekhnika Ltd. (9, Promyshlenny lane, 222823, Svisloch, Pukhovich region, Minsk area, the Republic of Belarus). E-mail: dashaignatenko131213@gmail.com

Usevich Andrew I. – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Associate Professor Department. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220006 Minsk, Republic of Belarus). E-mail: usevich@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0001-5592-4882>

Trusau Kiryl I. – Assistant. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: trusov2269@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0001-8320-6570>

Asipionak Katsiaryna M. – Assistant. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ekaterinaosipenok@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0002-7418-3538>

Kurman Peter V. – Ph. D. (Chemistry), Leading Researcher. Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (5/2, Akademician Kuprevich Str., 220084, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: peter_kurman@tut.by