

УДК 543.054

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ ДО И ПОСЛЕ ГИДРИРОВАНИЯ НА АЛЮМОПЛАТИНОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

А. И. ЮСЕВИЧ¹⁾, М. Ф. ЗАЯЦ²⁾, С. М. ЛЕЩЁВ²⁾, К. И. ТРУСОВ¹⁾,
Е. М. ОСИПЁНОК¹⁾, Р. А. ЮРЧЕНКО²⁾, В. Р. ЮРЧЕНКО²⁾

¹⁾Белорусский государственный технологический университет,
ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Беларусь

²⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

Аннотация. Методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным и масс-спектрометрическим детектированием, а также применяемыми для этих целей утвержденными химическими методами определены составы жидких продуктов пиролиза полиэтилена высокого давления до и после гидрирования на алюмоплатиновом катализаторе. Установлено, что исходный пиролизат состоит главным образом из смеси алканов и алкенов с содержанием алкенов около 40 мас. %. Насыщенные углеводороды с открытой цепью в продуктах пиролиза полиэтилена имеют преимущественно неразветвленное и слаборазветвленное строение. Олефиновые углеводороды пиролизата представлены в основном линейными альфа-алкенами с примесью бета- и гамма-изомеров, а также монометилзамещенных структур. Общее содержание нормальных алканов и алкенов в пиролизате составляет примерно 65 мас. %. Среднее число атомов углерода в этих структурах равно 13–14. Среди минорных компонентов идентифицированы сильноразветвленные алканы, циклогексан, гомологи циклопентана и циклогексана, алкилциклогексены, диеновые углеводороды, а также незначительные количества спиртов и карбонильных соединений, которые могли образоваться в результате окислительной деструкции полиэтилена. В процессе гидрирования пиролизата содержание алкенов в нем уменьшилось и не превышало 10 мас. %. Основными компонентами гидрированного пиролизата являются алканы линейного строения, характеризующиеся наибольшими цетановыми числами. Это обстоятельство позволяет предположить, что гидрированный пиролизат можно использовать в качестве добавок к дизельным топливам. Таким образом, пиролизат полиэтилена представляет собой ценное углеводородное сырье, а переработка многократно рециркулированного полиэтилена путем пиролиза может быть экономически оправданной.

Образец цитирования:

Юсевич АИ, Заяц МФ, Лещёв СМ, Трусев КИ, Осипёнок ЕМ, Юрченко РА, Юрченко ВР. Определение состава и свойств жидких продуктов пиролиза полиэтилена высокого давления до и после гидрирования на алюмоплатиновом катализаторе. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия*. 2026;1:3–13.
EDN: JBGYGB

For citation:

Usevich AI, Zayats MF, Leschev SM, Trusau KI, Asipionak KM, Yurchenko RA, Yurchenko VR. Determination of the composition and properties of liquid products of high-pressure polyethylene pyrolysis before and after hydrogenation on an alumina-platinum catalyst. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry*. 2026;1:3–13. Russian.
EDN: JBGYGB

Сведения об авторах см. на с. 13.

Information about the authors see p. 13.

Ключевые слова: газовая хроматография; масс-спектрометрия; пиролизат полиэтилена; гидрирование; добавки к нефтепродуктам.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь в рамках государственной программы научных исследований «Энергетические и ядерные процессы и технологии» на 2021–2025 гг. (подпрограмма «Энергетические процессы и технологии», задание 2.5 «Развитие эффективных термических методов утилизации органополимерных и сельскохозяйственных отходов»).

DETERMINATION OF THE COMPOSITION AND PROPERTIES OF LIQUID PRODUCTS OF HIGH-PRESSURE POLYETHYLENE PYROLYSIS BEFORE AND AFTER HYDROGENATION ON AN ALUMINA-PLATINUM CATALYST

A. I. USEVICH^a, M. F. ZAYATS^b, S. M. LESCHEV^b, K. I. TRUSAU^a,
K. M. ASIPIONAK^a, R. A. YURCHENKO^b, V. R. YURCHENKO^b

^aBelarusian State Technological University, 13a Sviardlova Street, Minsk 220006, Belarus

^bBelarusian State University, 4 Niezaliezhnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

Corresponding author: M. F. Zayats (mikhail.zayats1982@gmail.com)

Abstract. The compositions of liquid products of high-pressure polyethylene pyrolysis before and after hydrogenation on an alumina-platinum catalyst were determined using gas chromatography with flame ionisation and mass spectrometric detection, as well as approved chemical methods used for these purposes. It was established that the initial pyrolysate consists mainly of a mixture of alkanes and alkenes with an alkene content of about 40 wt. %. Saturated open-chain hydrocarbons in the polyethylene pyrolysis products have predominantly unbranched and weakly branched structures. Olefinic hydrocarbons of the pyrolysate are represented mainly by linear alpha-alkenes with an admixture of beta- and gamma-isomers, as well as monomethyl-substituted structures. The total content of normal alkanes and alkenes in the pyrolysate is approximately 65 wt. %. The average number of carbon atoms in these structures is 13–14. Minor components identified included highly branched alkanes, cyclohexane, cyclopentane and cyclohexane homologues, alkylcyclohexenes, diene hydrocarbons, and trace amounts of alcohols and carbonyl compounds, which could have formed as a result of the oxidative degradation of polyethylene. During the hydrogenation of the pyrolysed product, the alkene content decreased and did not exceed 10 wt. %. The main components of the hydrogenated pyrolysed product were linear alkanes, characterised by the highest cetane numbers. This suggests that it could be used as a diesel fuel additive. Thus, polyethylene pyrolysed product is a valuable hydrocarbon feedstock, and the recycling of repeatedly recycled polyethylene by pyrolysis may be economically feasible.

Keywords: gas chromatography; mass spectrometry; polyethylene pyrolysate; hydrogenation; additives to petroleum products.

Acknowledgements. This work was carried out with the financial support of the Ministry of Education of the Republic of Belarus within the framework of the state programme of scientific research «Energy and nuclear processes and technologies» for 2021–2025 (subprogramme «Energy processes and technologies», assignment 2.5 «Development of effective thermal methods for the utilization of organopolymer and agricultural waste»).

Введение

Полиэтилен (ПЭ) широко применяется в производстве упаковки, пленок сельскохозяйственного назначения, труб, шлангов, изоляции кабелей и проводов, тепло- и звукоизоляционных материалов, клеев и герметиков, бытовых товаров, что делает его одним из самых массовых полимеров. Ежегодное мировое производство ПЭ превысило 110 млн т в 2022 г. и, по прогнозам¹, достигнет 135 млн т к 2030 г.

Известно, что в процессе использования ПЭ подвергается многократной рециркуляции – повторной переработке отходов с получением новых полимерных изделий. Объем мирового рынка переработанного ПЭ в 2022 г. оценивался в 13,6 млрд долл. США, а к 2031 г. согласно прогнозам² достигнет

¹Global market volume of polyethylene 2015–2030 [Electronic resource] / Statista Res. Dep. URL: <https://www.statista.com/statistics/1245162/polyethylene-market-volume-worldwide/> (date of access: 17.11.2025).

²Global recycled polyethylene market research report [Electronic resource] / InsightAce Anal. URL: <https://www.insightaceanalytic.com/report/recycled-polyethylene-market-/1852> (date of access: 17.11.2025).

34,1 млрд долл. США при среднегодовом темпе роста 10,9 % в прогнозный период. Ключевым фактором увеличения объема мирового рынка переработанного ПЭ является использование вторичного ПЭ в производстве пищевой упаковки, строительных материалов и автомобильных деталей.

При повторной переработке полиолефинов их реологические и физико-механические свойства значительно ухудшаются из-за термоокислительной деструкции и засорения посторонними примесями. Установлено³, что существенное снижение прочности при разрыве, изменение показателя текучести расплава, а также цветовых характеристик ограничивают вторичную переработку ПЭ низкого давления пятью циклами, а вторичную переработку ПЭ высокого давления (ПЭВД) четырьмя циклами.

Многokrратно рециркулированный ПЭ с низкими эксплуатационными характеристиками может быть утилизирован двумя способами – пиролизом или сжиганием. В работе [1] изучались химизм и кинетика пиролиза ПЭ в реакторе с псевдоожиженным слоем. При повышении температуры от 500 до 600 °C выход газофазных продуктов увеличивался с 8,2 до 56,8 мас. %, а выход жидкофазных продуктов снижался с 81,2 до 28,5 мас. %. Подробный анализ газофазных и жидкофазных продуктов выявил их потенциал в качестве прекурсоров для производства различных видов топлива и химикатов. Газофазные продукты включали водород, парафины C₁–C₄, олефины C₂–C₄ и бутadiен-1,3. Основными жидкофазными продуктами были моноолефины, циклоалканы и алкадиены, в меньшем количестве образовывались нормальные парафины и изопарафины, ароматические углеводороды.

В статье [2] приведены результаты исследования пиролиза ПЭ в автоклаве в диапазоне давлений 1–51 бар и интервале начальных температур 330–380 °C. В процессе пиролиза температура в реакторе превышала заданную температуру на 100 °C из-за саморазогрева со скоростью 150 °C/мин. Явление теплового разгона было вызвано полимеризацией концентрированных олефинов в жидкой форме, инициированной углеводородными радикалами. При начальной температуре 340 °C ПЭ полностью превращался в жидкие и газообразные продукты. В условиях высокого давления происходило образование ароматических соединений и изопарафинов, а также большего количества циклоалканов и меньшего количества олефинов в жидком продукте. В статье предложены радикальные механизмы термической деградации ПЭ в условиях атмосферного и высокого давления.

Анализ литературных данных показывает, что продукты пиролиза ПЭ, в принципе, могут найти самостоятельное применение как углеводородное топливо либо использоваться в качестве добавок к товарным нефтепродуктам. Однако пиролизаты могут содержать большое количество непредельных углеводородов, снижающих эксплуатационные свойства топлива. В связи с этим целесообразно выяснить, как изменяются состав и свойства вышеупомянутых пиролизатов в процессе их гидрирования, широко применяемого для переработки нефтяных фракций.

Цель настоящей статьи – определить состав и свойства пиролизата ПЭВД до и после гидрирования с использованием методов классического химического анализа нефтепродуктов и газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием и выяснить возможность использования гидрированного пиролизата в качестве потенциальной добавки к товарным нефтепродуктам.

Экспериментальная часть

Пиролиз расплава ПЭВД марки 15803-020 (ГОСТ 1633777) осуществляли при температуре 400 °C и атмосферном давлении в среде аргона на лабораторной установке простой перегонки. Пары продуктов деструкции непрерывно отгоняли из куба и конденсировали в воздушном холодильнике. Конденсат (жидкие продукты пиролиза) собирали в мерном цилиндре, установленном на технических весах. Выход газообразных продуктов пиролиза составил 12,5 мас. %, выход жидких продуктов – 78,7 мас. %, выход нелетучего остатка – 8,8 мас. %. Жидкие продукты пиролиза подвергали гидрированию на алюмоплатиновом катализаторе фирмы *Sigma-Aldrich* (США) (содержание платины 0,5 мас. %) в качающемся автоклаве Parr-4923 (*Parr Instrument Company*, США) при температуре 100–200 °C и давлении 100–130 бар в течение 6 ч. Выход жидкого гидрогенизата составил 90,8 мас. %.

Анализировали следующие физико-химические свойства исходного пиролизата и полученного гидрогенизата: плотность при 20 °C, показатель преломления, среднюю молекулярную массу, высшую теплоту сгорания, иодное и кислотное числа, анилиновую точку и содержание серы. Для определения этих показателей использовали стандартные и опубликованные в литературе методики.

Условия хроматографирования пиролизатов. Идентификацию компонентов пиролизата и гидрогенизата осуществляли методом газовой хроматографии с масс-спектрометрией на хроматографе 6890N Network GC System (*Agilent Technologies*, США) с масс-селективным детектором 5975 Inert MSD (*Agilent*

³Переработка отходов полиолефинов в России: особенности и нюансы // Единая цифровая платформа экономики замкнутого цикла. URL: <https://reo.ru/tpost/minn5rikml-pererabotka-othodov-poliolefinov-v-rossi> (дата обращения: 17.11.2025).

Technologies). Разделение компонентов осуществляли на кварцевой капиллярной колонке HP-5MS (*Agilent Technologies*) длиной 30 м с внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной пленки неподвижной фазы 0,25 мкм (5 % фенилметилполисилоксана). В качестве газа-носителя использовали гелий с постоянной скоростью потока 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 составляла 250 °С, температура интерфейса – 280 °С, температура ионного источника – 150 °С, температура квадруполь – 230 °С. Использовалась электронная ионизация с энергией 70 эВ. Ввод пробы осуществлялся автосамплером с делением потока 1 : 30, при этом объем пробы составлял 1 мкл. Идентификация компонентов проводилась по компьютерной библиотеке масс-спектров NIST17.

Количественный состав пиролизата ПЭ до и после гидрирования определяли методом газовой хроматографии на приборе Asicotech M3 (*Asicotech Company Limited*, Китай) с пламенно-ионизационным детектором и кварцевой капиллярной колонкой WM-5MS (*Welch Materials*, Китай) длиной 30 м с внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной пленки неподвижной фазы 0,25 мкм (5 % фенила, 95 % диметилполисилоксана). В качестве газа-носителя использовали гелий. Расход газа-носителя через колонку был равен 2 мл/мин. Объем пробы составлял 1 мкл, сброс пробы при вводе – 50 : 1. Температура испарителя была равна 300 °С, температура детектора – 320 °С. Температуру колонки поднимали от 35 до 320 °С со скоростью 10 °С/мин, затем поддерживали постоянной в течение 20 мин.

Результаты и их обсуждение

Из результатов определения физико-химических показателей исследованных образцов (табл. 1) следует, что исходный пиролизат по плотности при 20 °С, показателю преломления, высшей теплоте сгорания, иодному числу и анилиновой точке соответствует смеси алканов и алкенов. Используя величины средней молекулярной массы и иодного числа, можно оценить содержание алкенов в пиролизате: оно составляет около 40 мас. %, что подтверждается данными хроматографического анализа (см. ниже).

Таблица 1

Свойства жидких продуктов пиролиза ПЭ до и после гидрирования

Table 1

Properties of liquid polyethylene pyrolysis products before and after hydrogenation

Показатели	Значение до гидрирования	Значение после гидрирования	Методика определения
Плотность при 20 °С, кг/м ³	777,2	775,7	ГОСТ 3900-2022
Показатель преломления (n_D^{20})	1,440 0	1,433 7	ГОСТ 18995.2-2022
Средняя молекулярная масса	148,5	156,5	Криоскопический метод
Высшая теплота сгорания, МДж/кг	46,0	46,8	ГОСТ 21261-2021
Иодное число, г I ₂ на 100 г	67,5	15,3	ГОСТ 2070-82
Кислотное число, мг КОН на 1 г	0	0	ГОСТ 5985-2022
Анилиновая точка, °С	66,5	80,2	ГОСТ 12329-2021
Содержание серы, ppm	125	74	ГОСТ 32139-2024

В процессе гидрирования уменьшаются плотность пиролизата при 20 °С, его показатель преломления и наиболее существенно иодное число. Одновременно возрастают высшая теплота сгорания и анилиновая точка. Все эти изменения объясняются насыщением непредельных углеводородов, входящих в состав жидких продуктов пиролиза. Также наблюдается небольшое увеличение средней молекулярной массы пиролизата, что, видимо, обусловлено потерей некоторой части легких углеводородов вместе с избыточным водородом при сбросе давления из реактора. На основе средней молекулярной массы и иодного числа гидрогенизата можно судить, что содержание алкенов в нем не превышает 10 мас. %.

Следует обратить внимание на присутствие серы в жидких продуктах пиролиза ПЭВД, что может быть связано с использованием серосодержащих соединений типа 2,2,6,6-тетраметил-4,4-дигептилтиопиперидина или 2,2,6,6-тетраметил-4-гептилтио-1,2,5,6-тетрагидропиридина для фото- и термостабилизации исходного полиолефина [3]. В результате гидрирования содержание серы в пиролизате снижается на 40 %, но полного обессеривания не происходит, вероятно, из-за частичного отравления металлических центров катализатора образующимся сероводородом.

Приведенные данные полезны с практической точки зрения, но не дают детальной информации об углеводородном составе исследованных образцов. В частности, теоретический и практический интерес представляет установление молекулярно-массового распределения углеводородов различных типов в жидких продуктах пиролиза ПЭ. Для решения этой задачи подходит метод газовой хроматографии.

Рассмотрим результаты хроматографического анализа исходного пиролизата. Основу хроматограммы (рис. 1) составляет последовательность хорошо разрешенных пиков затухающей интенсивности, отражающей распределение углеводородов по числу атомов углерода в диапазоне C_5 – C_{40} . Пики C_5 – C_{25} являются сдвоенными, при большем числе углеродных атомов расщепление пиков исчезает (см. врезки на рис. 1).

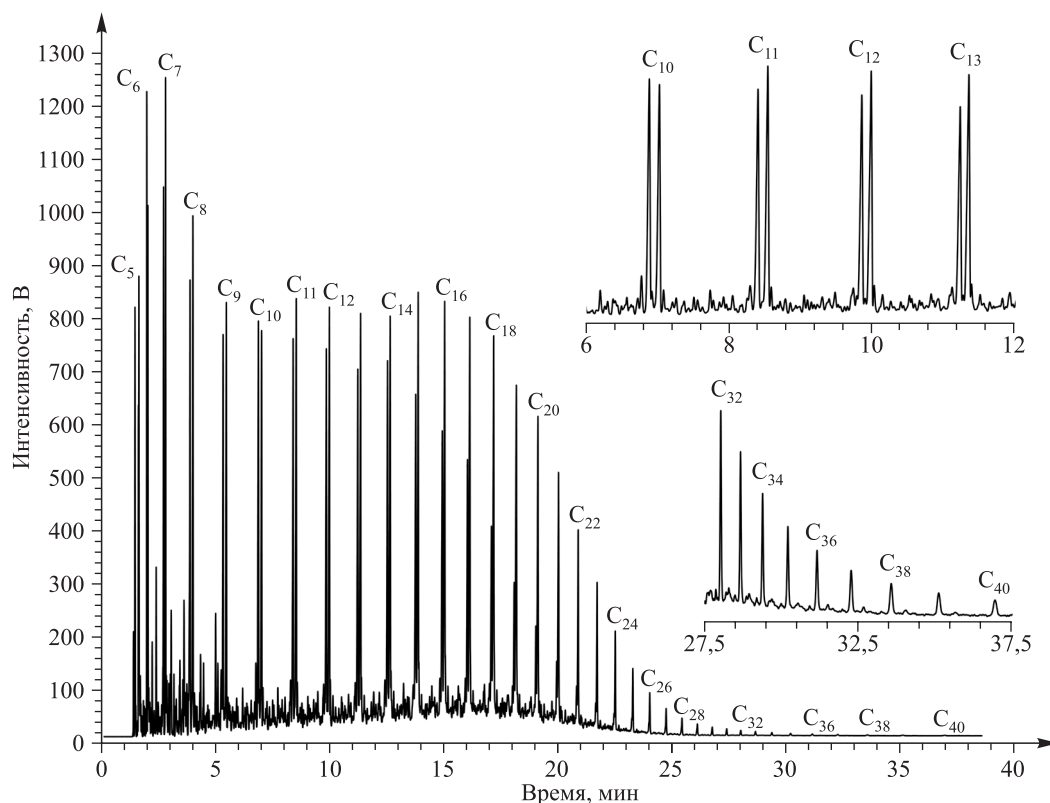


Рис. 1. Хроматограмма пиролизата ПЭ
Fig. 1. Chromatogram of the polyethylene pyrolysate

Согласно данным хромато-масс-спектрометрии молекулярный ион первого углеводорода из каждой элюируемой пары соответствует формуле C_nH_{2n} и может относиться к алкену либо циклоалкану. Молекулярные ионы углеводородов, выходящих вторыми, имеют общую формулу C_nH_{2n+2} и однозначно относятся к алканам.

На рис. 2 представлен масс-спектр алкана C_{10} , идентифицированного в продуктах пиролиза ПЭ. Он иллюстрирует так называемую метиленовую глиссаду, являющуюся результатом фрагментации молекулы нормального строения [4]. На начальном этапе происходит отрыв метильного и этильного радикалов от молекулярного иона. Дальнейшая фрагментация состоит в последовательном отщеплении нейтральных молекул этилена с образованием метильной (m/z 99, 71, 43) и этильной (m/z 113, 85, 57, 29) серий ионов. Экспериментальный спектр в целом удовлетворительно совпадает с масс-спектром нормального декана из библиотеки NIST17, однако имеет более низкий пик $^+[C_3H_7]$ (m/z 43) по сравнению с пиком $^+[C_4H_9]$ (m/z 57), что нетипично для линейных алканов с числом атомов углерода менее 11, но характерно для некоторых разветвленных алканов, например 3-метилнонана. Очевидно, что зарегистрированный масс-спектр декана есть суперпозиция спектров нескольких изомеров с преобладанием спектра нормального углеводорода. К аналогичным выводам можно прийти, анализируя масс-спектры гомологов декана, проявляющихся интенсивными пиками на хроматограмме. Таким образом, насыщенные углеводороды с открытой цепью в продуктах пиролиза ПЭ имеют преимущественно неразветвленное и слаборазветвленное строение.

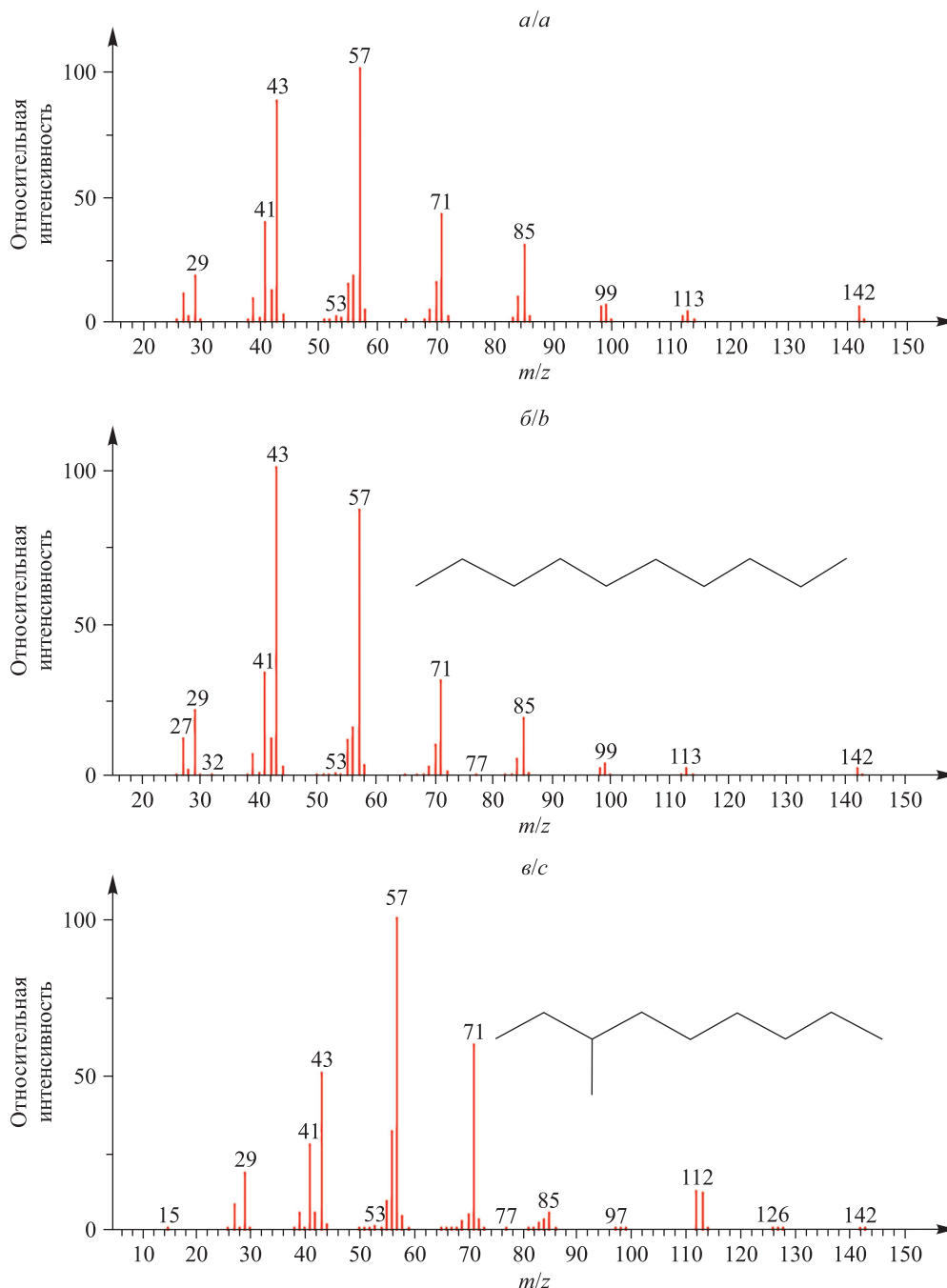


Рис. 2. Масс-спектр алкана C_{10} (а) из пиролизата ПЭ
в сравнении с масс-спектрами *n*-декана (б) и 3-метилнонана (в) из библиотеки NIST17

Fig. 2. Mass spectrum of C_{10} alkane (a) from polyethylene pyrolysate
in comparison with mass spectra of *n*-decane (b) and 3-methylnonane (c) from the NIST17 library

На рис. 3 приведен масс-спектр углеводорода $C_{10}H_{20}$ из хроматограммы пиролизата ПЭ. Он довольно близок к спектру линейного альфа-олефина. Вскрытие метиленовой цепи молекулярного иона происходит путем отщепления метильного и этильного радикалов. Дальнейшая фрагментация с выбросом молекулы этилена приводит к двум сериям алкенильных ионов (m/z 97, 69, 41 и m/z 111, 83, 55, 27). Альтернативным началом фрагментации является отрыв аллильного радикала с образованием алкильного иона, на что указывает повышенная интенсивность пика $^+ [C_2H_5]$ (m/z 29), представляющего собой в этом случае финальный продукт цепочки распада. Характерная особенность спектров альфа-алкенов с четным числом атомов углерода состоит в наличии пика олефинового иона $^+ [M/2]$ (m/z 70), интенсивность которого превышает интенсивность пика соответствующего алкенильного иона (m/z 69). Одно из отличий экспериментально полученного масс-спектра от библиотечного спектра децена-1 заклю-

чается в несколько меньшей интенсивности пика m/z 97. Это обстоятельство указывает на меньшую роль механизма фрагментации с первоначальным отрывом аллильного радикала, что может быть обусловлено изомерией положения кратной связи с миграцией ее вглубь цепи по крайней мере у части молекул алкена. Другим отличием является то, что базовый пик в экспериментальном спектре относится не к бутенильному иону $^+[\text{C}_4\text{H}_7]$ (m/z 55), а к бутиленовому иону $^+[\text{C}_4\text{H}_8]$ (m/z 56), хотя интенсивности обоих пиков близки. Указанная особенность говорит о некотором вкладе изомеров нормального децена, таких как 2-метилнон-3-ен, в суммарный масс-спектр. Обобщая вышесказанное, можно заключить, что олефиновые углеводороды пиролизата, имеющие интенсивные пики на хроматограмме, представлены в основном линейными альфа-алкенами с примесью бета- и гамма-изомеров, а также монометилзамещенных структур.

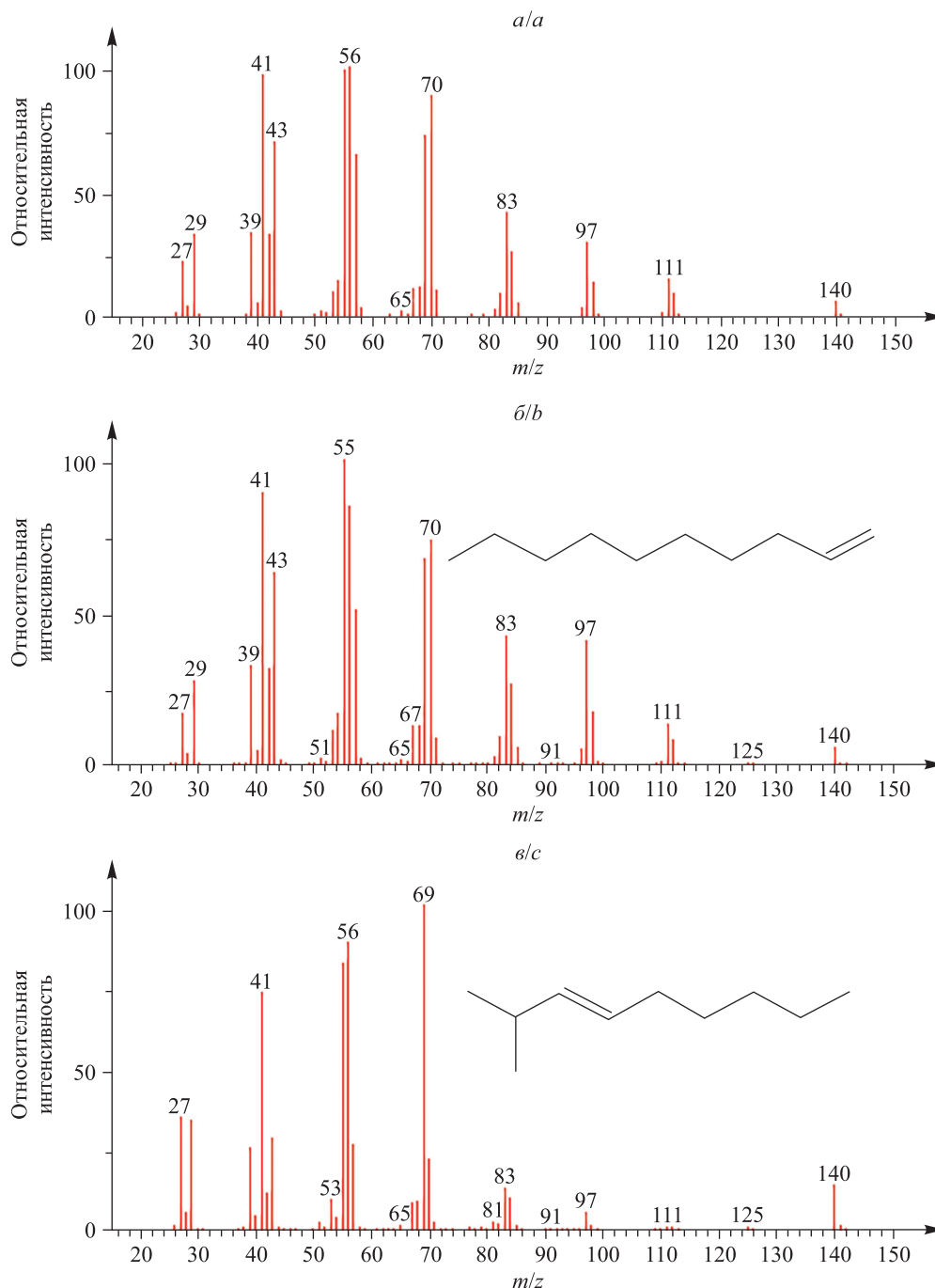


Рис. 3. Масс-спектр алкена C_{10} (а) из пиролизата ПЭ в сравнении с масс-спектрами дец-1-ена (б) и 2-метилнон-3-ена (в) из библиотеки NIST17
Fig. 3. Mass spectrum of C_{10} alkene (a) from polyethylene pyrolysate in comparison with mass spectra of dec-1-ene (b) and 2-methylnon-3-ene (c) from the NIST17 library

Общее содержание нормальных алканов и алкенов в пиролизате, подсчитанное как отношение суммарной площади их пиков к общей площади хроматограммы (табл. 2), составляет 65,3 мас. %. Среднее число атомов углерода в этих структурах равно 13–14, что несколько выше, чем можно было бы ожидать исходя из средней молекулярной массы пиролизата (см. табл. 1). Очевидно, что на среднюю молекулярную массу оказывают влияние минорные компоненты продуктов пиролиза, выходящие в основном до углеводородов C_9 (см. рис. 1). Среди минорных компонентов были идентифицированы сильно разветвленные алканы, циклогексан, гомологи циклопентана и циклогексана, алкилциклогексены, диеновые углеводороды, а также незначительные количества спиртов и карбонильных соединений, которые могли образоваться в результате окислительной деструкции ПЭ.

Таблица 2

**Времена удерживания (t_R), высоты (H)
и площади (A) пиков алканов и алкенов, определенных
при анализе пиролизата ПЭ методом газовой хроматографии
с пламенно-ионизационным детектированием**

Table 2

**Retention times (t_R), heights (H) and areas (A) of peaks of alkanes
and alkenes determined during the analysis of polyethylene pyrolysate
by gas chromatography with flame ionisation detection**

Пик	t_R , мин	H , В	A , В · мин
C_5 -алкен	1,62	623,3	10,41
C_5 -алкан	1,64	865,8	17,13
C_6 -алкен	1,99	1212,8	23,19
C_6 -алкан	2,03	998,6	20,44
C_7 -алкен	2,72	1032,9	23,25
C_7 -алкан	2,81	1238,6	28,21
C_8 -алкен	3,88	855,9	28,99
C_8 -алкан	4,01	976,3	31,80
C_9 -алкен	5,33	749,3	23,81
C_9 -алкан	5,48	809,3	27,16
C_{10} -алкен	6,88	770,7	27,84
C_{10} -алкан	7,02	752,2	27,95
C_{11} -алкен	8,40	733,3	27,88
C_{11} -алкан	8,54	808,1	32,22
C_{12} -алкен	9,86	710,2	27,01
C_{12} -алкан	9,99	788,2	31,52
C_{13} -алкен	11,24	668,1	27,08
C_{13} -алкан	11,36	772,6	31,94
C_{14} -алкен	12,55	680,5	28,57
C_{14} -алкан	12,66	764,0	32,71
C_{15} -алкен	13,78	613,9	27,41
C_{15} -алкан	13,89	805,4	34,67
C_{16} -алкен	14,95	541,8	24,22
C_{16} -алкан	15,05	785,0	35,60
C_{17} -алкен	16,05	484,8	20,19
C_{17} -алкан	16,15	752,3	36,55
C_{18} -алкен	17,10	358,7	14,92

Окончание табл. 2
Ending of the table 2

Пик	t_R , мин	H , В	A , В · мин
C ₁₈ -алкан	17,20	717,4	35,46
C ₁₉ -алкен	18,10	258,7	10,60
C ₁₉ -алкан	18,19	623,3	30,99
C ₂₀ -алкен	19,05	181,7	7,50
C ₂₀ -алкан	19,14	576,3	25,97
C ₂₁ -алкен	19,96	120,0	4,67
C ₂₁ -алкан	20,04	475,4	20,52
C ₂₂ -алкен	20,84	77,8	2,92
C ₂₂ -алкан	20,91	371,7	14,59
C ₂₃ -алкен	21,67	49,4	1,73
C ₂₃ -алкан	21,74	276,2	9,99
C ₂₄ -алкен	22,48	32,8	1,07
C ₂₄ -алкан	22,53	187,6	6,42
C ₂₅ -алкен	23,25	25,7	0,79
C ₂₅ -алкан	23,30	119,6	4,02
C ₂₆	24,04	77,2	3,27
C ₂₇	24,76	49,3	2,20
C ₂₈	25,46	32,0	1,48
C ₂₉	26,13	21,4	1,03
C ₃₀	26,79	15,6	0,74
C ₃₁	27,42	12,6	0,57
C ₃₂	28,03	9,6	0,48
C ₃₃	28,68	7,6	0,41
C ₃₄	29,40	5,6	0,33
C ₃₅	30,22	4,1	0,27
C ₃₆	31,17	2,9	0,21
C ₃₇	32,28	2,1	0,18
C ₃₈	33,59	1,5	0,16
C ₃₉	35,14	1,1	0,07
C ₄₀	36,98	0,6	0,04
Суммарная площадь пиков C ₅ –C ₄₀	—	—	911,3
Общая площадь хроматограммы	—	—	1395,2

Из фрагментов хроматограммы, представленных на рис. 4, видно, что эффективность разделения алканов и алкенов заметно уменьшается с ростом их молекулярной массы. Эта особенность вызвана, с одной стороны, сближением физико-химических свойств алканов и алкенов по мере увеличения числа атомов углерода, с другой стороны, ухудшением условий хроматографического разделения, которое обусловлено программируемым ростом температуры в процессе анализа методом газовой хроматографии, а также дискриминационными эффектами при испарении компонентов пробы в испарителе и их переходе в хроматографическую колонку. Указанные обстоятельства не позволяют раздельно определять содержание алкана и алкена в парах с числом углеродных атомов выше 26, так как оба углеводорода выходят единым пиком.

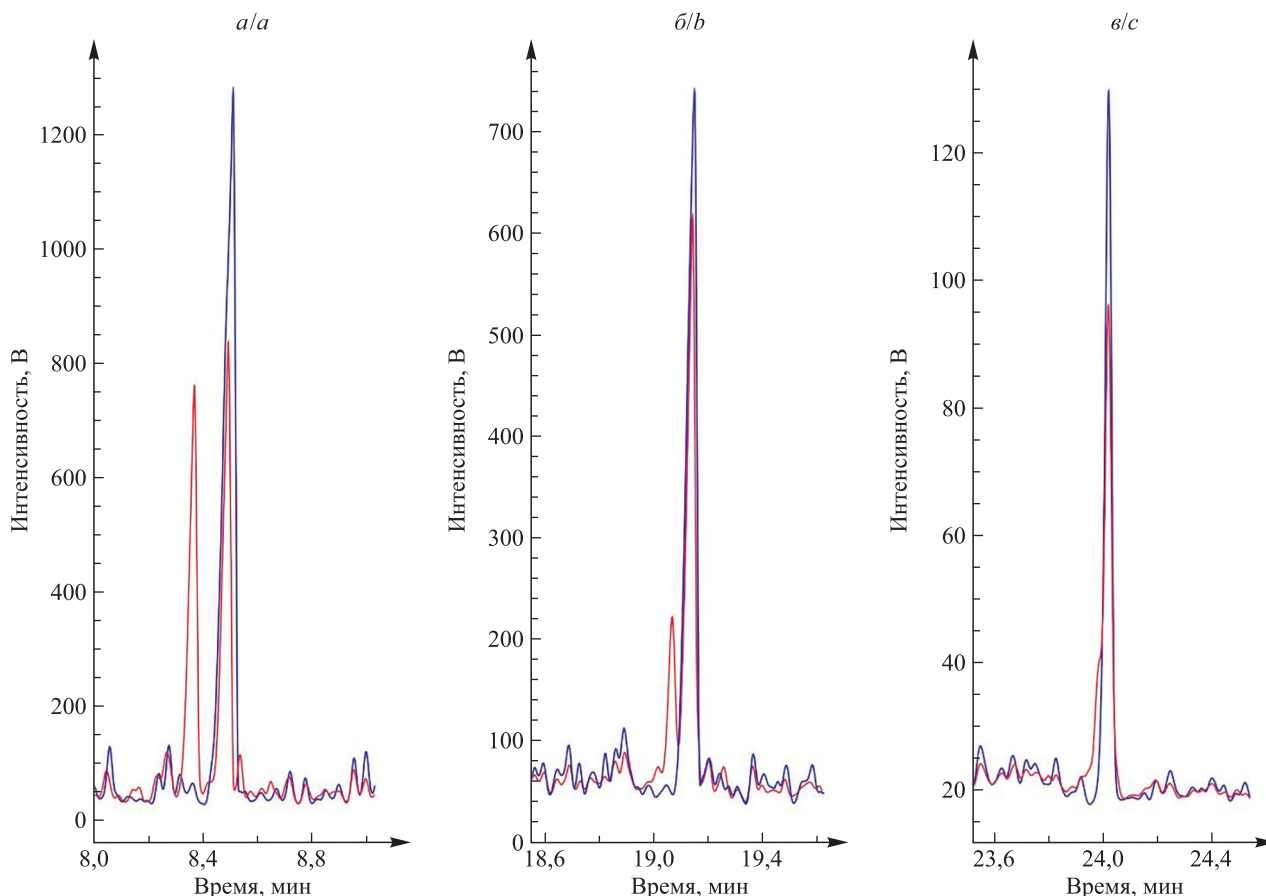


Рис. 4. Наложенные фрагменты хроматограмм исходного (линия красного цвета) и гидрированного (линия синего цвета) пиролизатов ПЭ

Fig. 4. Overlaid fragments of chromatograms of the initial (red line) and hydrogenated (blue line) polyethylene pyrolysates

После гидрирования пиролизата на его хроматограмме практически исчезли пики алкенов, в то время как пики алканов увеличили свою интенсивность (см. рис. 4). В связи с этим обращает на себя внимание довольно большое иодное число гидрогенизата (см. табл. 1). Видимо, поглощение иода гидрогенизатом обеспечивают присутствующие в нем высококипящие алкены, которые не детектировались и на хроматограмме исходного пиролизата. Исходя из этого, можно заключить, что наиболее высокомолекулярные алкены не гидрируются или не полностью гидрируются на примененном алюмоплатиновом катализаторе. Данное явление хорошо согласуется с литературными данными [5], в соответствии с которыми скорость гидрирования замедляется с увеличением длины углеродной цепи и в результате побочного перемещения терминальной двойной связи к центру углеродного каркаса с образованием термодинамически стабильных трансизомеров. Возможны также диффузионные затруднения при миграции больших молекул алкенов к активным центрам катализатора, расположенным на внутренней поверхности пористого носителя.

В целом состав гидрированного пиролизата позволяет предположить, что его можно использовать в качестве добавок к дизельному топливу. Так, основными компонентами гидрированного пиролизата являются алканы линейного строения, характеризующиеся наибольшими цетановыми числами [6]. Легкие и тяжелые углеводороды с количеством атомов углерода в молекуле менее 10 и более 22 соответственно могут быть удалены путем фракционной перегонки пиролизата. Фракции, содержащие указанные углеводороды, могут найти самостоятельное применение. В частности, легкая фракция может быть использована как деароматизированный растворитель или разбавитель, тяжелая фракция – как компонент консистентных смазок, защитных и консервационных составов.

Заключение

Таким образом, пиролизат ПЭ представляет собой ценное углеводородное сырье, а переработка многократно рециркулированного ПЭ путем пиролиза, по всей видимости, является экономически оправданной. Однако указанный вопрос требует специального изучения.

Библиографические ссылки

1. Zhao D, Wang X, Miller JB, Huber GW. The chemistry and kinetics of polyethylene pyrolysis: a process to produce fuels and chemicals. *ChemSusChem*. 2020;13(7):1764–1774. DOI: 10.1002/cssc.201903434.
2. Cheng L, Gu J, Wang Y, Zhang J, Yuan H, Chen Y. Polyethylene high-pressure pyrolysis: better product distribution and process mechanism analysis. *Chemical Engineering Journal*. 2020;385:123866. DOI: 10.1016/j.cej.2019.123866.
3. Прокопович ВП, Климовцова ИА, Прокопчук НР. Стабилизация полимеров различных классов пространственно-затрудненными аминами. В: Свірыдаў ВВ, Нечэпурэнка ЮВ, Браніцкі ГА, Івашкевіч АА, Каба ГЯ, Капуцкі ФМ і інш., рэдактары. *Выбраныя навуковыя працы Беларускага дзяржаўнага ўніверсітэта. Том 5, Хімія*. Мінск: БДУ; 2001. с. 487–498.
4. Каграманов НД. Алгоритмы фрагментаций n-алканов и n-перфторалканов. *Fluorine Notes* [Интернет]. 2020 [проецировано 17 ноября 2025 г.];1. Доступно по: http://notes.fluorine1.ru/public/2020/1_2020/article_2.html.
5. Álvaro VFD, Johnstone RAW. High surface area Pd, Pt and Ni ion-exchanged Zr, Ti and Sn(IV) phosphates and their application to selective heterogeneous catalytic hydrogenation of alkenes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2008;280(1–2):131–141. DOI: 10.1016/j.molcata.2007.10.031.
6. Lois E, Keating EL, Gupta AK. Fuels. In: Meyers RA, editor. *Encyclopedia of physical science and technology. Volume 6*. 3rd edition. San Diego: Academic Press; 2003. p. 275–314. DOI: 10.1016/B0-12-227410-5/00268-4.

Получена 21.11.2025 / принята 04.12.2025.
Received 21.11.2025 / accepted 04.12.2025.

Авторы:

Андрей Иосифович Юсевич – кандидат химических наук, доцент; доцент кафедры нефтегазопереработки и нефтехимии факультета технологии органических веществ.

Михаил Федорович Заяц – доктор химических наук, доцент; заведующий кафедрой аналитической химии химического факультета.

Сергей Михайлович Лежнев – доктор химических наук, профессор; профессор кафедры аналитической химии химического факультета.

Кирилл Игоревич Трусов – ассистент кафедры нефтегазопереработки и нефтехимии факультета технологии органических веществ.

Екатерина Михайловна Осипёнок – ассистент кафедры нефтегазопереработки и нефтехимии факультета технологии органических веществ.

Руслан Александрович Юрченко – старший преподаватель кафедры аналитической химии химического факультета.

Владислав Русланович Юрченко – ассистент кафедры аналитической химии химического факультета.

Authors:

Andrew I. Usevich, PhD (chemistry), docent; associate professor at the department of oil and gas processing and petrochemistry, faculty of organic substances technology.

usevich@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0001-5592-4882>

Mikhail F. Zayats, doctor of science (chemistry), docent; head of the department of analytical chemistry, faculty of chemistry.

mikhail.zayats1982@gmail.com

<https://orcid.org/0000-0002-8400-6359>

Sergey M. Leshev, doctor of science (chemistry), full professor; professor at the department of analytical chemistry, faculty of chemistry.

leshev.sergey54@gmail.com

<https://orcid.org/0000-0001-5378-1718>

Kiryl I. Trusau, assistant at the department of oil and gas processing and petrochemistry, faculty of organic substances technology.

trusov2269@gmail.com

<https://orcid.org/0000-0001-8320-6570>

Katsiaryna M. Asipionak, assistant at the department of oil and gas processing and petrochemistry, faculty of organic substances technology.

ekaterinaosipenok@gmail.com

<https://orcid.org/0000-0002-7418-3538>

Ruslan A. Yurchenko, senior lecturer at the department of analytical chemistry, faculty of chemistry.

yurchenko@aipsin.com

Vladislav R. Yurchenko, assistant at the department of analytical chemistry, faculty of chemistry.

yurchenko_v@bsu.by