

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНОГО ВОСКА ИЗ ВТОРИЧНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА В ПРОТОЧНОМ РЕАКТОРЕ

© М. П. Красновских¹, И. Г. Мокрушин^{1,3}, А. А. Кетов²

¹ Пермский государственный национальный исследовательский университет (ПГНИУ),
614990, г. Пермь, ул. Букирева, д. 15

² Пермский национальный исследовательский политехнический университет (ПНИПУ),
614990, г. Пермь, Комсомольский пр, д. 29

³ Российский научный центр «Прикладная химия (ГИПХ)»,
193232, г. Санкт-Петербург, ул. Крыленко, д. 26А
E-mail: krasnovskih@yandex.ru

Поступила в Редакцию 13 января 2025 г.

После доработки 21 марта 2025 г.

Принята к публикации 21 марта 2025 г.

Работа посвящена проблеме утилизации отходов полиэтилена высокого давления и их переработке в синтетические воски методом пиролиза. Показано, что в ходе медленного пиролиза в реакторе проточного типа при 550°C, давлении 1.0 МПа при непрерывном удалении избыточных газообразных продуктов возможно получение воскообразных олигомеров. Методами термического анализа определены температуры плавления и размягчения по Вика, фиксируемого начала потери массы в условиях термогравиметрического анализа, установлены температуры каплепадения и определено содержание масла в синтезированных воскообразных продуктах. Методами протонного ядерного магнитного резонанса и хроматомасс-спектрометрии установлен состав продуктов пиролиза и показано, что образуется материал, сходный по составу с промышленными восками. Рассмотрена возможность модификации битума полученным воскообразным продуктом.

Ключевые слова: медленный пиролиз; вторичный полиэтилен; полиэтиленовый воск; термический анализ; утилизация полимеров; модификатор битумов; отходы; пластик

DOI: 10.31857/S0044461825010095; EDN: LJAGJR

За первую четверть XXI века мировое производство пластика удвоилось, увеличившись с 250 до 500 млн т/год. Как следствие, увеличивается и количество отходов, при этом большая часть отходов не утилизируется, аккумулируется на свалках, и лишь 9% пластиковых отходов подвергаются глобальной переработке [1].

Выделяют четыре вида переработки пластиковых отходов: первичная (использование чистых отходов для получения продуктов того же качества, дорогостоящая и сложная в случае утилизации смешанных пластиков), вторичная (низкозатратная переработка с деконтаминацией и плавкой), третичная (газификация, пиролиз, сольволиз с целью получения новых продуктов и топлива) и четвертичная (сжигание для получения энергии, сопровождающееся выбросами

токсинов) [2]. Первичные и вторичные методы со-пряжены с потерей материала и высокими затратами; термомеханическая деградация снижает качество вторичного полиэтилена, ограничивая количество циклов переработки [3, 4]. Исследование посвящено третичной переработке — термохимической конверсии полиэтиленовых отходов — экономически эффективному и экологически чистому способу производства полимеров с более низкой молекулярной массой с добавленной стоимостью из пластиковых отходов — пиролизных восков [5].

Воски — органические продукты сложного много-компонентного химического состава природного или синтетического происхождения, являющиеся гидро-фобными твердыми или пастообразными веществами при температуре окружающей среды и жидкими при

более высоких температурах [6]. Воски находят применение в производстве свечей, упаковки, покрытия бумаги, в полиролях, электрических изоляторах, для отделки текстиля и кожи и т. д.,¹ используются во множестве производственных процессов и занимают существенную долю в сырьевых расходах компаний, которые их используют. Химический состав природных восков более разнообразен, чем синтетических. Так, в составе растительного воска обнаружены олефины, алканы, спирты, жирные кислоты, сложные эфиры, альдегиды и терпеновые соединения [7], в то же время известно, что синтетические воски, получаемые путем пиролиза полиолефинов, состоят преимущественно из полидисперсных н-парафинов и олефинов, суммарная доля которых составляет до 85% [8]. Таким образом, использование в промышленности синтетических восков предпочтительнее, чем растительных, из-за их большей химической устойчивости и стабильности состава.

Полиэтиленовый воск обычно образуется как побочный и нежелательный продукт при сусpenзионном синтезе полиэтилена на катализаторах Циглера–Натта [9]. В этих условиях целевой полиэтилен имеет молекулярную массу 10–6000 кг·моль^{−1}, в то время как сопутствующие процессу воски — 0.2–1.0 кг·моль^{−1} [10]. Соединения с такой молекулярной массой могут быть получены как полимеризацией низкомолекулярных соединений, так и деструкцией высокомолекулярных полиолефинов до восков, в том числе хемолизом и крекингом [11, 12]. Доля переработки отходов полиэтилена составляет по разным оценкам от 40 до 60%, остальное вывозится на полигоны твердых коммунальных отходов [13, 14].

Перспективным направлением утилизации является деструкция многотоннажных отходов полиэтилена в полезные продукты. Термическая деструкция полиэтилена в бескислородной атмосфере приводит к образованию низкомолекулярных жидких продуктов [15, 16], ранее установлен механизм термической деструкции полимерных молекул, что позволило останавливать процесс на стадии образования олигомеров, пригодных для дальнейшей переработки в воски [17]. Получаемые таким образом пиролизные воски потенциально применимы в области дорожного строительства в качестве добавки в асфальтобетонные композиции как модификатор битумов [18, 19].

Добавка воска в битумы позволяет увеличить значения температуры размягчения, комплексного модуля упругости, коэффициента защиты от образования

колеи и уменьшить значение пенетрации и фазового угла [20, 21]. Использование восковых модификаторов битума позволило разработать технологию приготовления теплой асфальтобетонной смеси, которая широко используется в проектах по строительству дорожных покрытий [22]. Температурный режим теплой асфальтобетонной смеси ниже, чем у горячей, на 20–40°C как на стадии их приготовления, так и на стадиях укладки и уплотнения, что значительно снижает потребление энергоресурсов при производстве, повышает дальность транспортировки и возможность укладки смеси при пониженных температурах [23]. Количество добавляемого воскового модификатора в асфальтобетонные смеси составляет 1.5–5.0% от массы битума.

Примером использования воска при производстве битума может служить технология добавки синтетического парафинового воска Sasobit. При температуре выше 120°C воск полностью растворяется в битуме, а при температуре ниже 100°C образует в битуме кристаллообразную сетчатую структуру [24].

Цель исследования — разработка технологии пиролиза вторичного полиэтилена низкой плотности в проточном реакторе под давлением для получения воскообразного модификатора битумов, а также установление зависимости характеристик получаемых продуктов от скорости процесса.

Экспериментальная часть

В качестве модельного сырья полимеров использовали полиэтилен низкой плотности, прошедший первичную подготовку в ООО «Буматика». Сыре представляют собой гранулы вторичного материала, полученные из бесцветной и цветной пленок после удаления примесей, мойки и экструзионного формования.² Для тестирования воскового продукта пиролиза в качестве добавки использовали битум БНД 40/60, произведенный по ГОСТ 22245–90³ (ООО «Пермская битумная компания»). Для сравнения свойств использовали вазелин медицинский, произведенный по ГОСТ 3582–84⁴ (ООО «Тульская фармацевтическая фабрика»).

На основании ранее полученных экспериментальных данных по медленному пиролизу полиэтилена под давлением в реакторе периодического типа [25] в рамках настоящего исследования разработана и изготовлена установка (рис. 1), позволяющая осуществ-

² <https://bumatika.ru/> сайт фирмы «Буматика».

³ ГОСТ 22245–90. Битумы нефтяные дорожные вязкие.

⁴ ГОСТ 3582–84. Вазелин медицинский.

¹ Leray C. Waxes // Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology. 2000. P. 1–25.

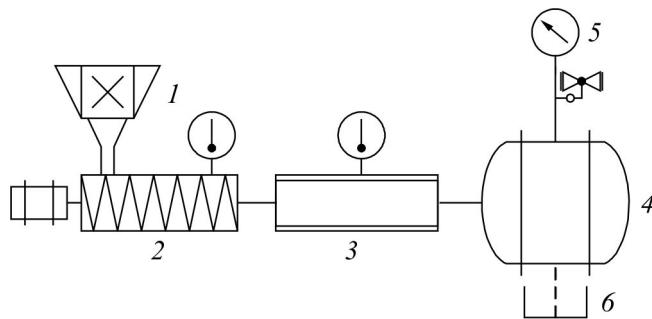


Рис. 1. Принципиальная схема установки непрерывного пиролиза полиэтилена.

1 — приемник, 2 — шнековый экструдер с предварительной пластикацией, 3 — реактор медленного пиролиза, 4 — сборник с внешним охлаждением, 5 — манометр и редуктор, 6 — донный слив сборника.

влять пиролиз вторичного полиэтилена и полиэтиленовых отходов в потоке. В установке сырье в виде гранул или измельченных полиэтиленовых отходов из приемника 1 поступает в шнековый экструдер с пластикацией 2, затем далее в реактор медленного пиролиза 3, нагретый до 590°C. Продукты пиролиза попадают в сборник с внешним охлаждением 4 до 140°C. Давление в системе 1.0 МПа, контроль осуществляется с помощью манометра и редуктора 5. Из сборника готовый продукт может быть перемещен в приемник через донный слив 6 сборника. Рабочий объем реактора составляет 2.85 л. Приведенные условия позволяют осуществлять пиролиз в непрерывном режиме в поточном реакторе и существенно сократить время разложения полимера по сравнению с пиролизом в периодическом реакторе.

Температуру каплепадения определяли согласно ГОСТ 6793–74.¹ Определение содержание масла в образцах проводили согласно ГОСТ 9090–2000.² Термогравиметрический и калориметрический анализ проводили на приборе для синхронного термического анализа STA 449 F1 (NETZSCH-Gerätebau GmbH). Полученные данные обрабатывали с помощью программного обеспечения NETZSCH Proteus.

ЯМР-спектроскопию проводили на спектрометре Bruker Avance III HD (400 МГц ^1H). Для анализа нефтепродуктов использовали дейтерированый диметилсульфоксид (ДМСО-D6) и дейтерированый ацетон (ацетон-D6), оба производства АО РНЦ «Прикладная химия (ГИПХ)». Условия приготовления раствора, методики и порядок обработки результатов исследований протонного магнитного резонанса

выбраны на основе имеющихся литературных данных [26, 27]. Концентрация пробы составляла 20–30 мас%. Проводилось накопление 1024 сигналов спада магнитной индукции, время релаксации 8 с. Химические сдвиги определяли относительно гексаметилдисилоксана-1Н (Sigma-Aldrich, кат. № 8.14051) — 0.06 м. д. в ДМСО-D6, 0.07 м. д. в ацетоне-D6 или относительно остаточного сигнала растворителя ^1H — 2.50 м. д. в ДМСО-D6, 2.05 м. д. в ацетоне-D6, температура при измерении 40°C.

Гомогенный неопалесцирующий раствор анализировали на газовом хроматографе с масс-спектрометрическим детектором Agilent technologies 7890B. Образец воска с самой высокой температурой плавления массой 0.5 г, который использовался в качестве добавки к битуму, измельчали в фарфоровой ступке и смешивали с 9.5 г кипящего гексана (х.ч., ООО «Экос-1»). Охлажденную до комнатной температуры полученную суспензию центрифугировали 4000 об·мин⁻¹. Отбирали мутный раствор после центрифугирования для фильтрования через тефлоновый микропористый фильтр 0.45 мкм (ООО «Лабтех»). Объем вкола пробы 0.03 мкл, температура испарителя 275°C, температура выхода из колонки 315°C. Идентификация проводилась по базе данных NIST17.

Для модификации битума продуктом пиролиза применяли следующую методику. В стакан с термостатируемым при 150°C битумом вводили добавки в виде продукта пиролиза с самой высокой среди полученных образцов температурой каплепадения в количестве 2.5 или 5%, перемешивали при помощи верхнеприводной лабораторной мешалки со скоростью 150 об·мин⁻¹ в течение 0.5 ч. Для выявления влияния добавки на свойства битума проводили определение температуры размягчения на приборе термомеханического анализа NETZSCH TMA 402 F1 в режиме пенетрации иглой ($S = 1 \text{ мм}^2$), скорость нагре-

¹ ГОСТ 6793–74. Метод определения температуры каплепадения.

² ГОСТ 9090–2000. Парафины нефтяные. Метод определения содержания масла.

ва 1 град·мин⁻¹, сила 0.002 Н. Также для сравнения исследовали битум без добавок и сам воскообразный продукт пиролиза.

Обсуждение результатов

Проведены эксперименты по крекингу вторичного полиэтилена низкой плотности при температуре 590°C, давлении 1.0 МПа и на пяти скоростях подачи сырья 1.5–4.0 кг·ч⁻¹ (массового расхода). Полученные продукты представляют собой воскообразные вещества, характеристики и фракционный состав которых приведены в табл. 1.

Температуры каплепадения полученных нами воскообразных продуктов находятся в пределах 8–114°C; выход пиролизного парафина снижается с увеличением длительности и температуры процесса (рис. 2). Полученные в ходе настоящей работы характеристики продуктов пиролиза сопоставимы с ранее описанными данными [28, 29]. Большой разброс температур каплепадения связан как с глубиной пиролиза с образованием низкомолекулярных (в том числе газообразных) продуктов, так и с разветвленностью продуктов [30, 31]. Значения температур плавления полиолефиновых восков сопоставимы со значениями температур плавления коммерческих восков: парафиновых ($T_{пл} = 50$ –70°C), содержащих неразветвленные алканы, и микрокристаллических ($T_{пл} = 60$ –91°C) с высоким содержанием разветвленных изопарафиновых и нафтеновых углеводородов, полученных из более тяжелых фракций нефтяных масел [32]. По сравнению с работой [33], в которой изучалась деполимеризация полиэтилена высокого давления в воск при различной температуре и продолжительности процесса, за счет описываемого способа переработки

нами получены воскообразные продукты с большим выходом (до 94.0% против 63.5%) при сопоставимых температурах плавления (80 до 120°C). Температура начала потери массы закономерно снижается в ряду продуктов, полученных при увеличении длительности процесса пиролиза. Также отмечается снижение доли высокотемпературных фракций с одновременным увеличением долей низко- и среднетемпературных, что согласуется с данными, полученными авторами [34, 35]. Результаты исследования [36] показали, что пиролизный воск имеет менее разветвленные алкильные цепи, чем коммерческие воски, что также подтверждено хроматомасс-спектрометрическим анализом состава полученных продуктов (рис. 2, табл. 2).

В условиях анализа идентифицированы соединения C₁₀–C₄₀ (табл. 2). Более тяжелые углеводороды либо не экстрагировались, либо не испарялись в процессе подготовки и хроматомасс-спектрометрического анализа. Содержание алканов составляет 48.3%, терминальных алканов с одной двойной связью — 32.1%, среди остальных продуктов идентифицированы терминальные диены, алканы с внутренней двойной связью, полиненасыщенные олефины. Следует отметить крайне низкое количество разветвленных углеводородов (менее 1%). Основной вклад (не менее 39%) вносят углеводороды C₁₅–C₂₁.

На ПМР-спектрах (табл. 3) присутствуют сигналы карбонильных, ароматических и алифатических протонов, не наблюдается значительных различий в количестве групп сигналов алканового и алкинового (%Σ 4.2–6.0 м. д.) и ароматических типов (%Σ 6.0–8.2 м. д.), что говорит о принципиально одинаковом процессе крекинга углеводородных цепей. Однако при наиболее быстром пиролизе наблюдается большая изомеризация и окисление продуктов, по

Таблица 1

Характеристики продуктов пиролиза вторичного полиэтилена в зависимости от скорости подачи сырья

Скорость подачи сырья, кг·ч ⁻¹	Выход жидких продуктов, мас%	Температура каплепадения, °C	Содержание масла, мас%	Начало потери массы, °C	Потеря массы в интервале температур, %		
					35–200°C	200–350°C	350–500°C
4	82	110	15	143	7	16	77
3.5	94	88	42	130	13	51	36
2.5	78	54	21	129	16	54	30
1.8	76	49	61	125	22	63	15
1.5	72	48	77	81	30	44	26
Вазелин медицинский	—	43	6	210	3	57	40

Примечание. — пиролизу не подвергался, образец для сравнения свойств.

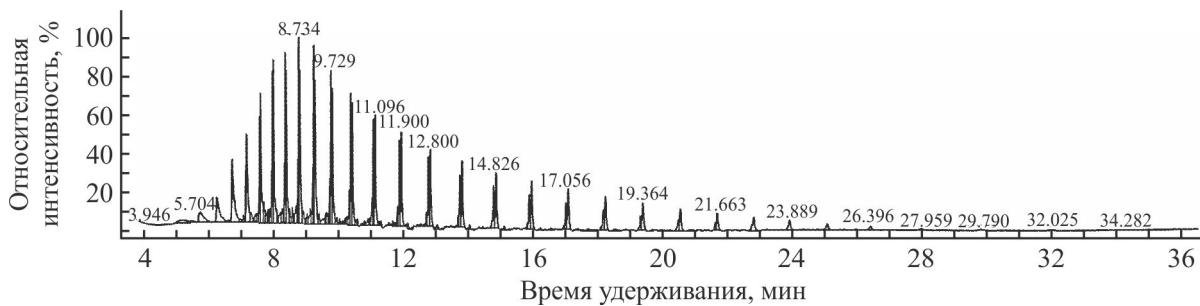


Рис. 2. Хроматограмма экстрагированного гексаном продукта пиролиза полиэтилена.

всей видимости за счет протекания неравновесных конкурирующих процессов, что выражается в повышении доли вторичных и третичных протонов ($\% \Sigma I 2.0\text{--}4.2$ м. д.), а также сигналов протонов альдегидных и карбоксильных групп ($\% \Sigma I 8.2\text{--}12.0$ м. д.). Присутствие в продукте пиролиза в основном алифатических соединений подтверждает возможность использовать полученный воскообразный продукт в качестве заменителя товарного парафина.

По степени очистки парафины делят на гачи, вазелины, петролатумы, температура плавления которых находится в диапазоне $60\text{--}80^\circ\text{C}$, а содержание масел составляет до 30 мас%, а также церезины, $T_{\text{пл}} = 65\text{--}80^\circ\text{C}$, содержание масел до 10 мас% [37, 38]. Содержание масла является показателем степени многокомпонентности и оказывает существенное влияние на такие свойства, как прочность, твердость, гибкость, стойкость к истиранию, коэффициент трения и коэффициент расширения [39]. Основное применение таких восков при производстве промышленных продуктов обусловливается водонепроницаемыми и водоотталкивающими свойствами. Часть полученных нами продуктов пиролиза содержит в своем составе более 30% масла (табл. 1), поскольку увеличение времени пиролиза приводит к углублению деструкции полимера. Для очистки таких продуктов от масел возможно применение фракционной перегонки либо отмыка растворителями на основе ацетона, бензола, толуола и дихлорэтана. Для получения компонентов восков узкого фракционного состава используется либо вакуумная дистилляция жидких и твердых парафинов, либо комбинация вакуумной дистилляции и процессов депарафинизации и обезмасливания масляных фракций и промышленных парафинов. Фракционирование восков также может проводиться из их растворов в гексане методом центрифugирования [40].

Результаты термомеханического определения температур размягчения исходного битума, воскообразного продукта пиролиза, а также модифицированных этим продуктом битумов представлены на рис. 3.

Таблица 2
Основные соединения, идентифицированные в гексановом экстракте продукта пиролиза полиэтилена

Вещество	Относительное содержание, мол%
1-Децен	1.27
Декан	1.09
1-Ундецен	1.91
Ундекан	3.35
1-Додецен	3.69
Додекан	5.29
1-Тридецен	6.33
Тридекан	5.81
1-Тетрадецен	5.82
Тетрадекан	5.67
1-Пентадецен	5.43
Пентадекан	4.96
1-Гексадецен	4.53
Гексадекан	4.02
Гептадецен	3.61
Гептадекан	3.16
1-Октадецен	2.98
Октадекан	2.55
1-Нонадецен	2.09
Нонадекан	1.75
1-Эйкозен	1.54
Эйкозан	1.26
1-Геникозен	0.94
Хенейкозан	0.94
1-Докозен	0.51
Докозан	0.35
1-Трикозен	0.22
Трикозан	0.13
1-Тетракозен	0.08
Тетракозан	0.04
1-Пентакозен	0.03

Таблица 3

Содержание протонов различных групп в продуктах пиролиза вторичного полиэтилена низкой плотности по результатам исследования методом ПМР-спектроскопии

Скорость подачи сырья, кг·ч ⁻¹	Относительная интегральная интенсивность сигналов протонного магнитного резонанса, %				
	кислоты, альдегиды, фенолы % Σ 8.2–12.0 м. д.	ароматические соединения % Σ 6.0–8.2 м. д.	алкены, алкины, спиртовые группы % Σ 4.2–6.0 м. д.	разветвленные алканы % Σ 2.0–4.2 м. д.	линейные алканы % Σ 0–2.0 м. д.
4.	0.05	0.81	5.24	3.01	90.89
3.5	0.03	0.41	5.63	1.16	92.77
2.5	0.01	0.42	5.31	0.93	93.33
1.8	0.03	0.82	5.41	1.12	92.62
1.5	0.02	0.32	5.32	1.09	93.25
Вазелин медицинский	0	0.03	0.58	0.05	99.34

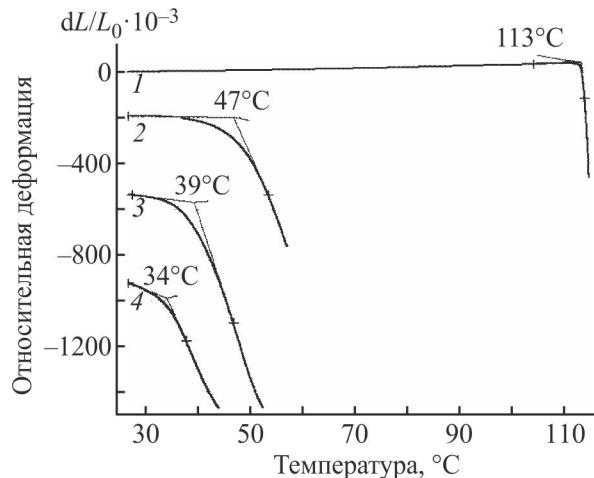


Рис. 3. Кривые термомеханического анализа в режиме пенетрации штока в таблетку: продукта пиролиза полиэтилена (1), битума с 5% добавки продукта пиролиза полиэтилена (2), битума с 2.5% добавки продукта пиролиза полиэтилена (3), исходного битума (4).

Для образцов модифицированного битума с давлением воскообразного продукта пиролиза в количестве 2.5 и 5 мас% наблюдается закономерное увеличение температуры размягчения, как и в случае описанного модификатора Sasobit [41]. Это может быть связано с увеличением структурированности битумного вяжущего при введении воска с высокой температурой плавления.

Выводы

Предложено техническое решение для получения восков из отработанного высокомолекулярного полиэтилена в виде проточного реактора пиролиза

под давлением. Разработанная технология позволяет синтезировать продукты, сходные по природе и структуре с полиэтиленовыми и парафиновыми восками, что подтверждено данными спектроскопии протонного магнитного резонанса и хромато-масс-спектрометрии.

Установлено, что с увеличением продолжительности реакции наблюдается снижение выхода жидкого продукта, а также снижается температура каплепадения, что подтверждает более глубокую деструкцию полимерных молекул. Исследование физико-химических характеристик полученных воскообразных продуктов показало, что в дальнейшем можно применять полученные воски как в качестве самостоятельных продуктов, так и в качестве сырья в нефтехимической промышленности. Одним из наиболее целесообразных представляется использование продуктов пиролиза с температурой плавления 100–120°C в качестве модифицирующих битумных добавок, повышающих температуру размягчения. В перспективе необходимо расширенное исследование влияния вводимого воскообразного продукта пиролиза на потребительские свойства битумных вяжущих, применяемых в строительстве.

Среди ограничений работы необходимо отметить, что исследования проводились на модельном товарном вторичном полиэтилене, не изучено влияние катализитических добавок при пиролизе и пиролизе полиэтилена, загрязненного другими синтетическими и природными полимерами, детально не изучалось влияние температуры и давления в реакторе (условия были выбраны на основании ранее проведенных исследований), не изучались составы газовой фракции, для исследования температур размягчения выбран

только наиболее перспективный с точки зрения авторов продукт пиролиза.

Финансирование работы

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, грант РНФ 25-24-00545, <https://rscf.ru/project/25-24-00545/>

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Красновских Марина Павловна, к.т.н., доцент
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5187-5590>

Мокрушин Иван Геннадьевич, к.х.н., доцент
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4095-8366>

Кемов Александр Анатольевич, д.т.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5472-2194>

Список литературы

[1] Norouzi O., Haddadi S. A., Salaudeen S., Soltanian S., Bartocci P., Arjmand M. Dutta A. Catalytic upgrading of polyethylene plastic waste using GMOF catalyst: Morphology, pyrolysis, and product analysis // Fuel. 2024. V. 369. ID 31742.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.131742>

[2] Radhakrishnan K., Kumar P. S., Rangasamy G., Perumal L. P., Sanaulla S., Nilavendhan S., Manivasagan V., Saranya K. A critical review on pyrolysis method as sustainable conversion of waste plastics into fuels // Fuel. 2023. V. 337. ID 126890.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126890>

[3] Ganesan A., Preetha H., Subathara S., Bhowmik S. Comparative analysis of carbon emission from products of virgin plastics and recycled plastics and their environmental benefits // Int. J. Environ. Sci. Technol. 2023. V. 20. N 6. P. 6713–6722.
<https://doi.org/10.1007/s13762-022-04337-y>

[4] Loutcheva M. K., Proietto M., Jilov N., La Mantia F. P. Recycling of high density polyethylene containers // Polym. Degrad. Stab. 1997. V. 57. N 1. P. 77–81.
[https://doi.org/10.1016/s0141-3910\(96\)00230-3](https://doi.org/10.1016/s0141-3910(96)00230-3)

[5] Papari S., Bamdad H., Berruti F. Pyrolytic conversion of plastic waste to value-added products and fuels: A review // Materials. 2021. V. 14. N 10. ID 2586.
<https://doi.org/10.3390/ma14102586>

[6] Dirand M., Bouroukba M., Chevallier V., Petitjean D., Behar E., Ruffier-Meray V. Normal alkanes, multialkane synthetic model mixtures, and real petroleum waxes: Crystallographic structures, thermodynamic properties, and crystallization // J. Chem. Eng. Data. 2002. V. 47. N 2. P. 115–143.
<https://doi.org/10.1021/je0100084>

[7] Wang Y., Mao H., Lv Y., Chen G., Jiang Y. Comparative analysis of total wax content, chemical composition and crystal morphology of cuticular wax in Korla pear under different relative humidity of storage // Food Chem. 2021. V. 339. ID 128097.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.128097>

[8] Doan C. D., To C. M., De Vrieze M., Lynen F., Danthine S., Brown A., Dewettinck K., Patel A. R. Chemical profiling of the major components in natural waxes to elucidate their role in liquid oil structuring // Food Chem. 2017. V. 214. P. 717–725.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.07.123>

[9] Mülhaupt R. Catalytic polymerization and post polymerization catalysis fifty years after the discovery of Ziegler's catalysts // Macromol. Chem. Phys. 2003. V. 204. N 2. P. 289–327.
<https://doi.org/10.1016/10.1002/macp.200290085>

[10] Bayat M. H., Abdouss M., Javanbakht M. Quantification of polyethylene wax in semibatch laboratory reactor and a study of different parameters on wax production as a by-product in the slurry ethylene polymerization // J. Appl. Polym. Sci. 2013. V. 127. N 2. P. 1027–1031.
<https://doi.org/10.1002/app.37916>

[11] Mishra N., Patra N., Pandey S., Salerno M., Sharon M., Sharon M. Taguchi method optimization of wax production from pyrolysis of waste polypropylene: A green nanotechnology approach // J. Therm. Anal. Calorim. 2014. V. 117. P. 885–892.
<https://doi.org/10.1007/s10973-014-3793-4>

[12] Kumar S., Panda A. K., Singh R. K. A review on tertiary recycling of high-density polyethylene to fuel // Resources, Conservation and Recycling. 2011. V. 55. N 11. P. 893–910.
<https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2011.05.005>

[13] Lange J. P. Managing plastic waste — sorting, recycling, disposal, and product redesign // ACS Sustain. Chem. Eng. 2021. V. 9. N 47. P. 15722–15738.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c05013>

[14] Shanker R., Khan D., Hossain R., Islam M. T., Locock K., Ghose A., Sahajwalla V., Schand H., Dhadapkar R. Plastic waste recycling: Existing Indian scenario and future opportunities // Int. J. Environ. Sci. Technol. 2022. P. 1–18.
<https://doi.org/10.1007/s13762-022-04079-x>

[15] Patil L., Varma A. K., Singh G., Mondal P. Thermocatalytic degradation of high density polyethylene into liquid product // J. Polym. Environ. 2018. V. 26. P. 1920–1929.
<https://doi.org/10.1007/s10924-017-1088-0>

[16] DeNeve D., Joshi C., Samdani A., Higgins J., Seay J. Optimization of an appropriate technology based

process for converting waste plastic in to liquid fuel via thermal decomposition // *JSD*. 2017. V. 10. N 2. P. 116–124. <https://doi.org/10.5539/jsd.v10n2p116>

[17] *Jixing L. I.* Study on the conversion technology of waste polyethylene plastic to polyethylene wax // *Energy Sources*. 2003. V. 25. N 1. P. 77–82. <https://doi.org/10.1080/00908310290142136>

[18] *Li R., Shao N., Yue J., Liang B.* Research on the influence of different warm-mix modifiers on pavement performance of bitumen and its mixture // *Appl. Sci.* 2023. V. 13. N 2. ID 955. <https://doi.org/10.3390/app13020955>

[19] *Nizamuddin S., Boom Y.J., Giustozzi F.* Sustainable polymers from recycled waste plastics and their virgin counterparts as bitumen modifiers: A comprehensive review // *Polymers*. 2021. V. 13. N 19. ID 3242. <https://doi.org/10.3390/polym13193242>

[20] *Yi-qiu T., Lei Z., Wei-qiang G., Meng G.* Investigation of the effects of wax additive on the properties of asphalt binder // *Constr. Build. Mater.* 2012. V. 36. P. 578–584. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.06.024>

[21] *Yero A. S., Hainin M. R.* Influence of organic wax on bitumen characteristics // *Am. J. Eng. Appl. Sci.* 2011. V. 4. N 2. P. 265–269. <https://doi.org/10.3844/ajeassp.2011.265.269>

[22] *Rubio M. C., Martinez G., Baena L., Moreno F.* Warm mix asphalt: An overview // *J. Cleaner Prod.* 2012. V. 24. P. 76–84. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2011.11.053>

[23] *Caputo P., Abe A. A., Loise V., Porto M., Calandra P., Angelico R., Oliviero Rossi C.* The role of additives in warm mix asphalt technology: An insight into their mechanisms of improving an emerging technology // *Nanomaterials*. 2020. V. 10. N 6. ID 1202. <https://doi.org/10.3390/nano10061202>

[24] *Ferrotti G., Ragni D., Lu X., Canestrari F.* Effect of warm mix asphalt chemical additives on the mechanical performance of asphalt binders // *Mater. Struct.* 2017. V. 50. P. 1–13. <https://doi.org/10.1617/s11527-017-1096-5>

[25] *Ketov A., Korotaev V., Sliusar N., Bosnic V., Krasnovskikh M., Gorbunov A.* Baseline data of low-density polyethylene continuous pyrolysis for liquid fuel manufacture // *Recycling*. 2022. V. 7. N 1. ID 2. <https://doi.org/10.3390/recycling7010002>

[26] *Saito T., Nakae S., Kinoshita M., Ihara T., Kinugasa S., Nomura A., Maeda T.* Practical guide for accurate quantitative solution state NMR analysis // *Metrologia*. 2004. V. 41. N 3. ID 213. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/41/3/015>

[27] *Kulikova Y., Krasnovskikh M., Sliusar N., Orlov N., Babich O.* Analysis and comparison of bio-oils obtained by hydrothermal liquefaction of organic waste // *Sustainability*. 2023. V. 15. N 2. ID 980. <https://doi.org/10.3390/su15020980>

[28] *Ciesińska W., Liszyńska B., Zieliński J.* Selected thermal properties of polyethylene waxes // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2016. V. 125. P. 1439–1443. <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5706-1>

[29] *Umaru H. I., Yakubu M. K., Kolawole E. G., Baba M.* Effect of pyrolysis temperature and time on wax production from waste polyethylene // *AJAS*. 2014. V. 2. N 5. P. 644–649.

[30] *Cheng L., Gu J., Wang Y., Zhang J., Yuan H., Chen Y.* Polyethylene high-pressure pyrolysis: Better product distribution and process mechanism analysis // *Chem. Eng. J.* 2020. N. 385. ID 123866. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123866>

[31] *Zhao D., Wang X., Mille J. B., Hube G. W.* The chemistry and kinetics of polyethylene pyrolysis: A process to produce fuels and chemicals // *ChemSusChem*. 2020. N 13 (7). P. 1764–1774. <https://doi.org/10.1002/cssc.201903434>

[32] *Arabiourrutia M., Elordi G., Lopez G., Borsella E., Bilbao J., Olazar M.* Characterization of the waxes obtained by the pyrolysis of polyolefin plastics in a conical spouted bed reactor // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2012. V. 94. P. 230–237. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.12.012>

[33] *Lal S., Anisia K. S., Kumar A.* Depolymerization of HDPE to wax in the presence of a catalyst formed by homonuclear macrocyclic zirconium complex chemically bonded to alumina support // *Appl. Catal. A*. 2006. V. 303. N 1. P. 9–17. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.01.016>

[34] *Al-Salem S. M., Dutta A.* Wax recovery from the pyrolysis of virgin and waste plastics // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2021. V. 60. N 22. P. 8301–8309. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c01176>

[35] *Gaidhani A., Mahanwar P.* Conversion of waste polyolefins to polyethylene wax via pyrolysis // *Energy Sources Part A*. 2023. V. 45. N 1. P. 2112–2121. <https://doi.org/10.1080/15567036.2023.2182848>

[36] *Salaudeen S. A., Al-Salem S. M., Sharma S., Dutta A.* Pyrolysis of high-density polyethylene in a fluidized bed reactor: Pyro-wax and gas analysis // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2021. V. 60. N 50. P. 18283–18292. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c01176>

[37] *Soliman F. S. (Ed.)* Introductory chapter: Petroleum paraffins [Internet]. Paraffin — an overview. IntechOpen. 2020. P. 1–8. <https://doi.org/10.5772/intechopen.87090>

[38] *Rodríguez-Valverde M. A., Tejera-García R., Cabrerizo-Vilchez M. A., Hidalgo-Álvarez R., Nolla-Anguera J., Esquena-Moret J., Covián-Sánchez I.* Influence of oil content in paraffins on the behavior of wax emulsions: Wetting and rheology // *J. Dispersion Sci. Technol.* 2006. V. 27. N 2. P. 155–163. <https://doi.org/10.1080/01932690500265672>

[39] *Kumbar P. R., Patil V. S., Kumbar S. R., Kumbar R. B., Bhange P.* Production and characterization of wax and

grease from waste plastic // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. IOP Publ. 2021. V. 1126. N 1. ID 012037. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/1126/1/012037>

[40] Агаев С. Г., Байда А. А., Тюльков М. А., Гультаев С. В., Майорова О. О., Мозырев А. Г. Фракционирование пищевого парафина П-2 // ЖПХ. 2022. Т. 95. № 5. С. 636–645. <https://www.elibrary.ru/frdoic>
[Agaev S. G., Bajda A. A., Tyul'kov M. A., Gul'tyaev S. V., Majorova O. O., Mozyrev A. G.

Fractionation of P-2 food-grade wax // Russ. J. Appl. Chem. 2022. V. 95. N 5. P. 698–706. [https://doi.org/10.1134/s107042722205010x\].](https://doi.org/10.1134/s107042722205010x)

[41] Herozi M. R., Valenzuela W., Rezagholilou A., Rigabadi A., Nikraz H. New models for the properties of warm mix asphalt with sasobit // CivilEng. 2022. V. 3. N 2. P. 347–364. <https://doi.org/10.3390/civileng3020021>
