

DOI: 10.17516/1998-2836-0240

УДК 543.544

## Development of Comprehensive Analysis of Pyrolysis Products for Lignocellulose Raw Materials and Sludge Sediments by Chromatographic Methods

Mikhail V. Shashkov<sup>\*a, b</sup>, Yulia S. Sotnikova<sup>a, b</sup>,  
Pavel A. Dolgushev<sup>a</sup> and Maria V. Alekseeva<sup>a, b</sup>

<sup>a</sup>*Boreskov Institute of Catalysis  
Novosibirsk, Russian Federation*

<sup>b</sup>*Novosibirsk State University  
Novosibirsk, Russian Federation*

Received 15.05.2021, received in revised form 28.07.2021, accepted 16.08.2021

**Abstract.** This paper presents a study of the pyrolysis products organic raw materials (bio-oil and sludge sediments of treatment facilities) by chromatographic methods. A feature of the work is to optimize the sample preparation procedure by fractionating the pyrolysis products. Using the method of gel permeation chromatography, molecular weight distribution of pyrolysis products was assessed. Determination of the water content in these objects (by Karl Fischer titration) was used to assess the possibility of their direct analysis by gas chromatography. A sample of sludge pyrolysis and several fractions obtained from a bio-oil sample were analyzed. By the method of two-dimensional gas chromatography, where a self-developed column based on an ionic liquid was used as the first measurement column, the pyrolysate of sludge sediments and the ether fraction of bio-oil were analyzed. The obtained chromatograms and quantitative results are presented.

**Keywords:** bio-oil, sludge, pyrolysis, gas chromatography, two-dimensional gas chromatography, gel permeation chromatography, ionic liquids.

**Acknowledgements.** The research was carried out with the financial support of the RFBR and the Government of the Novosibirsk region within the framework of the scientific project No. 20–43–543013.

*Citation:* Shashkov, M.V., Sotnikova, Yu. S., Dolgushev, P. A., Alekseeva, M. V. Development of comprehensive analysis of pyrolysis products for lignocellulose raw materials and sludge sediments by chromatographic method, *J. Sib. Fed. Univ. Chem.*, 2021, 14(4), 489–501. DOI: 10.17516/1998-2836-0240

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

\* Corresponding author E-mail address: shashkov@catalysis.ru

## Разработка комплексного анализа продуктов пиролиза лигноцеллюлозного сырья и иловых осадков хроматографическими методами

М. В. Шашков<sup>а, б</sup>, Ю. С. Сотникова<sup>а, б</sup>,  
П. А. Долгушев<sup>а</sup>, М. В. Алексеева<sup>а, б</sup>

<sup>а</sup>Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН  
Российская Федерация, Новосибирск

<sup>б</sup>Новосибирский государственный университет  
Российская Федерация, Новосибирск

**Аннотация.** В данной работе представлено исследование продуктов пиролиза органического сырья (бионефти и иловых осадков коммунальных очистных сооружений) хроматографическими методами. Особенность работы заключается в оптимизации процедуры пробоподготовки путем фракционирования продуктов пиролиза. При использовании метода гель-проникающей хроматографии проведена оценка их молекулярно-массового распределения. Определение содержания воды в данных объектах (методом титрования по Карлу Фишеру) применялось для оценки возможности их прямого анализа методом газовой хроматографии. В соответствии с этим были проанализированы образец пиролизата иловых осадков и несколько фракций, полученных из образца бионефти. Методом двумерной газовой хроматографии, где в качестве колонки первого измерения использовали колонку собственной разработки на основе ионной жидкости, были проанализированы пиролизат иловых осадков и эфирная фракция бионефти. Представлены полученные хроматограммы и количественные результаты.

**Ключевые слова:** бионефть, иловые осадки, пиролиз, газовая хроматография, двумерная газовая хроматография, гель-проникающая хроматография, ионные жидкости.

**Благодарности.** Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Новосибирской области в рамках научного проекта № 20–43–543013.

Цитирование: Шашков, М. В. Разработка комплексного анализа продуктов пиролиза лигноцеллюлозного сырья и иловых осадков хроматографическими методами / М. В. Шашков, Ю. С. Сотникова, П. А. Долгушев, М. В. Алексеева // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2021, 14(4). С. 489–501. DOI: 10.17516/1998-2836-0240

### Введение

Несмотря на внушительные мировые запасы традиционного углеводородного сырья, известно, что они ограничены и стремительно истощаются [1]. По этой причине в настоящее время активно проводится поиск технологий получения топлива и ценных химических продуктов из альтернативных и возобновляемых ресурсов. Особенно востребовано при этом вовлечение многочисленных, зачастую сложных и непостоянных по составу растительных или смешанных

отходов, что в свою очередь позволяет решать задачу их утилизации с попутным получением полезных продуктов. Среди наиболее многочисленных и сложных по составу видов отходов можно выделить лигноцеллюлозное сырье (отходы лесопромышленного комплекса, сельского хозяйства) [2], а также иловые осадки коммунальных очистных сооружений [3]. Одним из способов их утилизации является прямое сжигание, однако данный подход имеет ряд ограничений ввиду высокой влажности такого сырья, а также высокого содержания серы и азота, что требует дополнительной очистки дымовых газов перед окончательной эмиссией в атмосферу. Другой эффективный способ утилизации данных отходов – пиролиз с последующими стадиями каталитической переработки [4, 5]. В результате пиролиза получают сложные смеси органических веществ, как правило, неизвестного или частично известного состава, пригодные для дальнейшего превращения (с использованием каталитических процессов) в ценные производные топливного или химического назначения. В настоящее время проводятся исследования, связанные с поиском наиболее эффективных путей каталитической переработки продуктов пиролиза такого типа сырья.

Для выбора подходящих условий проведения пиролиза, а также дальнейшей переработки пиролизных жидкостей необходимо как можно более точно знать их химический состав. При этом наиболее приемлемы для анализа многокомпонентных смесей хроматографические методы. Так, для анализа летучей части пиролизной жидкости наиболее пригодны методы газовой хроматографии (ГХ), поскольку они обеспечивают наилучшее разделение и возможность идентификации компонентов методом масс-спектрометрии. Вместе с тем, метод жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) позволяет получить информацию о нелетучих соединениях, подходит для анализа компонентов в сложной матрице (водной), а также для исследования молекулярно-массового распределения. В особенности стоит выделить двумерную газовую хроматографию (ГХ\*ГХ), которая дает возможность увеличить разделительную мощность системы в несколько раз за счет объединения разделительных возможностей двух колонок. Кроме того, она обеспечивает анализ микропримесей на фоне основных компонентов матрицы и позволяет провести групповой анализ по химическим классам для описания полного состава объекта [6]. Для полярных высококипящих смесей, включающих кислородсодержащие соединения, эффективное разделение достигается с применением ионных жидкостей (ИЖ) в качестве фазы в одной из колонок [7]. В рамках настоящей работы изложено применение такого подхода, основанного на использовании ИЖ-колонок собственной разработки.

В работе будут рассмотрены одни из наиболее сложных по составу объектов, но актуальных с точки зрения утилизации отходов лесного, сельского и коммунального хозяйства: бионефть (БН) – продукт пиролиза лигноцеллюлозного растительного сырья; продукт пиролиза иловых осадков коммунальных очистных сооружений.

Основная задача исследования состояла в разработке комплексного подхода к характеристике продуктов пиролиза органического сырья (бионефть и пиролизат иловых осадков) хроматографическими методами. Так, химический анализ данных объектов проведен с помощью метода гель-проникающей хроматографии, метода газовой хроматомасс-спектрометрии и метода двумерной газовой хроматографии с использованием хроматографической колонки на основе ионной жидкости.

## Материалы и методы

Образцы пиролизата древесного сырья (бионефти) и пиролизата иловых осадков получены от компании ООО «ЭнергоЛесПром» (г. Казань, Россия).

Все растворители (дихлорметан, диэтиловый эфир, ацетон) производства «Союзхимпром» соответствовали квалификации о. с. ч. В качестве элюента для гель-проникающей хроматографии использовали тетрагидрофуран (ТГФ) производства PanReasAppliChem (Испания). Пиридин и бис(триметилсилил)трифторацетамид-N, О (БСТФА) производства AcrosOrganic (чистота более 99 %) использовались в качестве реагентов для процедуры дериватизации (силилирования) с целью повышения летучести ряда компонентов.

### *Пробоподготовка для анализа методом гель-проникающей хроматографии*

Образцы бионефти и продукта пиролиза иловых осадков коммунальных очистных сооружений представляли собой вязкую неоднородную жидкость, непригодную для прямого ввода в жидкостный хроматограф. По этой причине образцы растворяли в тетрагидрофуране и центрифугировали при 12000 об/мин в течение 3 мин. Надосадочную жидкость переносили в вials на 2 мл и устанавливали в автодозатор хроматографа.

### *Пробоподготовка образца бионефти для анализа методом газовой хроматографии*

Процедура пробоподготовки бионефти включала растворение 0.5 г образца в 1 мл ацетона, полученный раствор добавляли по каплям в 5 мл деионизованной воды при интенсивном перемешивании. Наблюдалось расслоение на две фазы: водную (нижн.) и органическую (верхн.). Полученную суспензию центрифугировали при 12000 об/мин в течение 3 мин, водную фазу отделяли и переносили в вials на 22 мл с закручивающейся крышкой. Затем водную фазу экстрагировали трижды диэтиловым эфиром (по 5 мл). Совокупный экстракт отдували током сухого азота до объема 1 мл. Водная фаза, оставшаяся после экстракции диэтиловым эфиром, отдувалась досуха в токе азота при нагревании до 60 °С. Далее к остатку добавляли 200 мкл пиридина и 200 мкл БСТФА с последующим нагреванием полученной смеси в течение 40 мин при 70 °С. Остаток от центрифугирования (вязкая смолообразная жидкость) сушили в токе сухого азота в течение 15 мин, затем подвергали экстракции 5 мл дихлорметана. Полученный экстракт отдували током сухого азота до 0.5 мл, а остаток растворяли в ТГФ.

В результате было получено четыре образца (фракции): эфирный экстракт, водная фаза после дериватизации БСТФА (углеводная фракция), дихлорметановый экстракт, остаток после экстракции дихлорметаном (растворенный в ТГФ).

### *Определение воды методом титрования по Карлу-Фишеру*

Содержание влаги в бионефти и пиролизате иловых осадков (масс.%) определяли методом титрования по Карлу Фишеру с использованием автоматического титратора Metrohm 870 TitrinoPlus.

### *Гель-проникающая хроматография*

Молекулярно-массовое распределение продуктов пиролиза древесины (бионефть) и продуктов пиролиза иловых осадков коммунальных очистных сооружений изучали с помощью

гель-проникающей хроматографии с использованием системы Thermo Scientific DIONEX UltiMate 3000 с детектором заряженных аэрозолей. Пробу объемом 5 мкл вводили в колонку Tosoh Bioscience TSKgel G2000HHR ( $7.8 \times 300$  мм, размер частиц 5  $\mu\text{m}$ ). Температура колонки составляла 40 °С. В качестве элюента использовали тетрагидрофуран при скорости потока 1.3 мл/мин. Калибровку для корреляции времени элюирования и молекулярной массы проводили с использованием стандартов полистирола с молекулярными массами в диапазоне 162–7000 г/моль производства Agilent Technologies в аналогичных условиях.

#### *Анализ образцов методом ГХ/МС*

Для одномерных разделений методом ГХ/МС использовались следующие колонки: с неполярной фазой HP-5ms (Agilent) ( $30 \text{ м} \times 0.25 \text{ мм} \times 0.25 \mu\text{m}$ ) – для анализа углеводной фракции бионефти и образца пиролизата иловых осадков. Для эфирной фракции бионефти была использована колонка собственного производства на основе ИЖ bis2MPyC<sub>9</sub> ( $25 \text{ м} \times 0.25 \text{ мм} \times 0.2 \mu\text{m}$ ) [8].

Условия разделения для образца углеводной фракции бионефти и образца пиролизата иловых осадков. Температурная программа термостата колонок включала выдержку при 70 °С (3 мин), далее программирование со скоростью 8 °С/мин до конечной температуры 320 °С. Температура испарителя составляла 320 °С, скорость потока газа-носителя (гелий) – 1 мл/мин.

Условия разделения для образца эфирной фракции бионефти. Температурная программа термостата колонок включала выдержку при 70 °С (3 мин), далее программирование со скоростью 8 °С/мин до конечной температуры 280 °С. Температура испарителя 280 °С, скорость потока газа-носителя (гелий) – 0.9 мл/мин.

Условия работы масс-спектрометра включали: электронную ионизацию – 70 эВ, температуру источника ионизации – 230 °С, температуру переходной линии – 250 °С. Регистрация спектра в режиме сканирования в диапазоне 40–600 m/z.

#### *Двумерная газовая хроматография*

В качестве высокополярной первой колонки на основе дикаатионной пиридиниевой ИЖ bis2MPyC<sub>9</sub> использовалась колонка собственного производства ( $25 \text{ м} \times 0.25 \text{ мм} \times 0.25 \mu\text{m}$ ), приготовленная статическим методом высокого давления по методике, описанной в [8]. В качестве второй колонки взяли неполярную диметил-(5 %фенил)-полисилоксановую колонку HP-5ms (Agilent,  $5 \text{ м} \times 0.25 \text{ мм} \times 0.15 \mu\text{m}$ ).

Все измерения методом ГХ\*ГХ были выполнены с использованием хроматографа Agilent 7890В и автосамплера G4513А. В ГХ\*ГХ экспериментах был использован потоковый модулятор Agilent и программное обеспечение ZOEX (для визуализации двумерных образов).

Условия разделения для образца эфирной фракции бионефти. Температурная программа термостата колонок включала: нагрев при 70 °С (3 мин), далее программирование со скоростью 8 °С/мин до конечной температуры 280 °С. Температура испарителя и детектора (ПВД) составляла 280 °С. Скорость потока газа-носителя соответствовала: для первой колонки (гелий) – 0.8 мл/мин, для второй колонки (водород) – 23 мл/мин. Период модуляции составлял 1.5 с.

Условия разделения для образца пиролизата иловых осадков. Температурная программа термостата колонок включала: 90 °С (3 мин), далее программирование со скоростью 8 °С/мин

до конечной температуры 280 °С. Температура испарителя и детектора (ПВД) равнялась 290 °С. Скорость потока газа-носителя соответствовала: для первой колонки (гелий) – 0.8 мл/мин, для второй колонки (водород) – 26 мл/мин. Период модуляции составлял 1.5 с.

Для идентификации некоторых компонентов проводили ГХ\*ГХ-анализ смесей, содержащих модельные вещества: нафталин, фенол, метил- и диметил-фенолы. В остальных случаях проводили сравнительный ГХ/МС-анализ исследуемых смесей на приборе Agilent 7000В на колонке с жидкой фазой bis2МРуС<sub>9</sub> (25 м × 0.25 мм × 0.25 мкм) в условиях, аналогичных для первой колонки в ГХ\*ГХ. Расчет относительного содержания групп компонентов проводили методом простой нормировки.

### Обсуждение результатов

#### *Анализ методом гель-проникающей хроматографии*

Перед анализом подготовленных проб проводилась калибровка по временам удерживания с использованием растворов стандартов полистиролов с различными молекулярными массами. Анализируемые смеси вводили в колонку с помощью автоматического дозатора. С использованием детектора заряженных аэрозолей были получены хроматограммы, приведенные на рис. 1. Из представленных хроматограмм видно, что анализируемые образцы содержат органические вещества в широком диапазоне масс – 160–1500 г/моль. При этом преобладают компоненты, молекулярные массы которых лежат в интервале 300–600 г/моль. В большей степени интерес представляет фракция с молекулярными массами менее 300 г/моль, доступная для анализа методом ГХ. В свою очередь, эта фракция может применяться для получения компонентов моторных топлив или ценных химических продуктов. В случае компонентов с большими молекулярными массами актуально привлечение каталитических технологий для получения более легких производных за счет крекинга высокомолекулярных предшественников. Согласно представленным данным, легкие компоненты (< 300 г/моль) не являются основными в рассма-

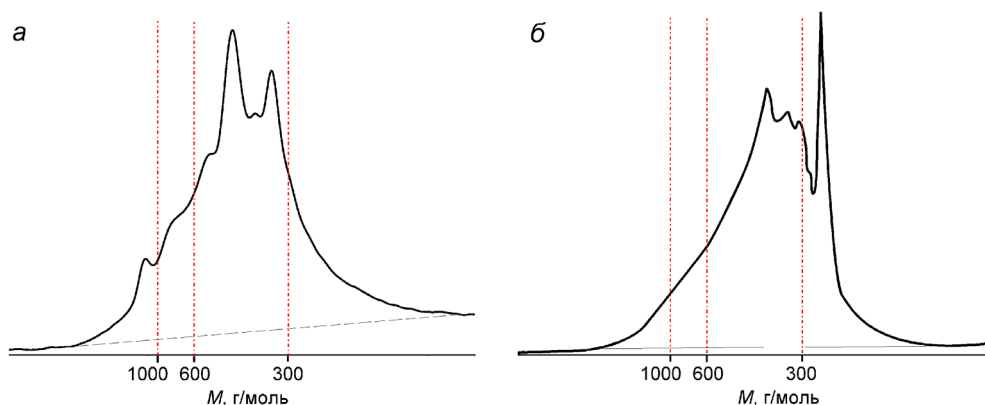


Рис. 1. Хроматограммы анализируемых объектов: а – пиролизата иловых осадков; б – бионефти. Колонка Tosoh Bioscience TSK gelG2000HHR (7.8 × 300 мм, размер частиц 5 м). Элюент – тетрагидрофуран. Скорость потока 1.3 мл/мин

Fig. 1. Chromatograms of the analyzed samples: а – sewage sludge pyrolysis liquid; б – bio-oil. Column Tosoh Bioscience TSK gelG2000HHR (7.8 × 300 mm, particle size 5 m). Tetrahydrofuran was used as an eluent. Flow rate – 1.3 ml/min

триваемых продуктах пиролиза. Однако на хроматограмме бионефти (рис. 1б) в данном диапазоне наблюдается высокоинтенсивный пик, который, вероятно, относится к левоглюкозану согласно данным ГХ-анализа (см. ниже).

#### *Пробоподготовка*

Предварительно в образцах анализируемых смесей определялось содержание воды, что позволяло оценить пригодность для анализа методом ГХ. Титрование по методу Карла Фишера показало содержание воды 38 и 9.2 % в бионефти и пиролизате иловых осадков соответственно. Так как большое количество воды вводить в ГХ-колонку недопустимо, возникает необходимость пробоподготовки в случае бионефти. Кроме того, как известно, бионефть содержит большое количество углеводов – продуктов термодеструкции целлюлозы и гемицеллюлозы [9], что влечет за собой необходимость проведения дериватизации для возможности их анализа методом ГХ. В случае пиролизата иловых осадков соответствующие процедуры пробоподготовки не применялись из-за невысокого содержания воды и углеводов [4].

Среди известных методов пробоподготовки [10,11] был выбран метод, основанный на разделении пробы на органическую и водную части, экстракцию из водной части компонентов диэтиловым эфиром, анализ водной части с дериватизацией. В работе методика пробоподготовки была усовершенствована – предложен способ эффективной экстракции водой, основанный на медленном добавлении по каплям раствора БН в ацетоне в подогреваемую воду. Кроме того, были разработаны подходы к эффективному выделению фракций, в частности определено необходимое количество экстрагентов и кратность экстракции (3-кратное). Все стадии контролировались путем анализа полученных фракций методом ГХ/МС.

#### *Анализ образца бионефти методом ГХ/МС*

Для выбора оптимальной системы и условий разделения компонентов образцы каждой из фракций на первом этапе анализировали методом ГХ/МС на неполярной колонке НР-5ms. Полученные первичные данные и оценку состава по масс-спектрам использовали для дальнейшей оптимизации хроматографических условий.

На хроматограммах остатка и дихлорметановой фракции не было выявлено каких-либо компонентов при анализе до 320 °С. Вероятно, причина заключается в том, что в эти фракции попадают лишь высокомолекулярные фрагменты лигнина и смолы, которые не анализируются методом ГХ. Для подтверждения остаток был проанализирован методом гель-проникающей хроматографии. Проведенное исследование показало, что он содержит 85 % компонентов с молекулярными массами более 300 г/моль, то есть практически полностью состоит из нелетучих компонентов, не анализируемых методом ГХ.

Анализ «углеводной фракции» проводили на неполярной колонке НР-5ms, которая ранее успешно применялась для дериватизированных образцов биологического происхождения [12]. Полученные хроматограммы содержат более 50 пиков, результаты которых не приведены из-за ограниченного объема материала статьи. В данной фракции, главным образом, присутствуют углеводы, водорастворимые кислоты (дикислоты, гидроксикислоты). При этом основным компонентом является левоглюкозан (около 45 %), образующийся в результате пиролиза целлюлозы, что соответствует литературным данным [11].

Анализ «эфирной фракции» показал, что она наиболее представительна и разнообразна по классам веществ, включая кислоты, фенольные соединения нескольких типов, карбонильные соединения и производные фуранов. Основным соединением в данной фракции является уксусная кислота (более 70 %). Данная фракция представляет наибольший интерес с точки зрения дальнейшей переработки, поскольку в ней присутствуют ароматические соединения, имеющие высокий потенциал для получения ценных химических веществ. Кроме того, процесс каталитической гидрообработки данной фракции способствует образованию углеводов (как насыщенных, так и ненасыщенных), которые представляют ценность с точки зрения топливного применения. В связи с этим более детальная характеристика данной фракции бионефти весьма актуальна. В результате ее дальнейший анализ проводился методом двумерной газовой хроматографии.

#### *Анализ бионефти методом двумерной газовой хроматографии*

Несмотря на преимущества метода ГХ\*ГХ по сравнению с ГХ в одномерном режиме, одной из проблем, ограничивающих область применения данного метода к анализу сложных высококипящих смесей, является невысокая максимально допустимая температура анализа. Связано это с тем, что современные полярные и высокополярные неподвижные жидкие фазы (НЖФ), применяемые во второй колонке, имеют ограниченную термостабильность и не могут эксплуатироваться при температурах выше 260 °С [13]. Для частичного решения данной проблемы используются фазы средней полярности, характеризующиеся большей термостабильностью. Однако они пригодны лишь для ограниченного круга задач, в основном для смесей углеводов, так как зачастую не позволяют достигнуть требуемой селективности разделения [14].

Недавно было обнаружено, что на роль таких НЖФ подходят ионные жидкости (ИЖ). Среди множества их классов наиболее подходящими в качестве НЖФ оказались ИЖ с имидазольными, пиридиниевыми, фосфониевыми катионами и анионом (Ntf<sup>2</sup>) (бистрифторметилсульфонилимидат) [15–17]. НЖФ на основе данных ИЖ являются термостабильными до 300 °С, в то же время их хроматографическая полярность превосходит все традиционные полярные фазы [18].

В связи с этим в качестве первой колонки для анализа образцов бионефти была выбрана колонка bis2MPyC<sub>9</sub> на основе пиридиниевой дикатионной ИЖ, которая ранее показала высокую селективность и термостабильность при использовании в двумерной хроматографии [19]. В качестве второй колонки выступала слабополярная колонка HP-5ms. В ходе оптимизации условий разделения методом ГХ\*ГХ варьировали скорости потока через каждую из колонок, температурную программу термостата, объем вводимой пробы, время модуляции. В результате в подобранных условиях (см. экспериментальную часть) была получена картина разделения, представленная на рис. 2.

Идентификация основных компонентов осуществлялась путем сопоставления порядка выхода основных пиков на первой колонке в ГХ\*ГХ и в ГХ/МС разделении, полученном на колонке с ИЖ в условиях, аналогичных первой колонке в ГХ\*ГХ. На основании использования этих данных удалось провести разграничение зон, относящихся к различным классам соединений. Среди них были выделены карбоновые кислоты, алифатические соединения (включая карбонильные соединения, спирты и производные фуранов), а также множество классов фенольных соединений (производные гваякола, сирингола, фенолы, дифенолы). Стоит отметить, что си-



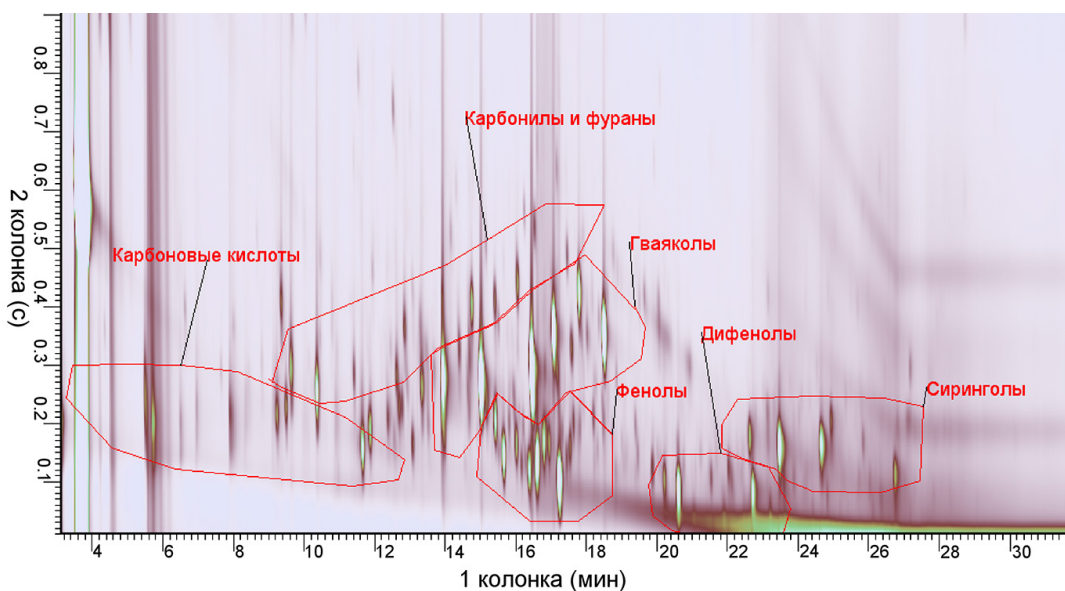


Рис. 2. Образ разделения методом ГХ\*ГХ для эфирной фракции бионефти. Первая колонка bis2MPyC9 (25 м × 0.25 мм × 0.2 μм), вторая колонка HP-5ms (5 м × 0.25 мм × 0.25 μм), программирование температуры: 70 °С (3 мин), далее 8 °С/мин до 280 °С

Fig. 2. GC\*GC separation for the bio-oil etheral fraction. The first column is bis2MPyC9 (25 m × 0.25 mm × 0.2 μm), the second column is HP-5ms (5 m × 0.25 mm × 0.25 μm), temperature programming: 70 °C (3 min), then 8 °C/min up to 280 °C

ринголы и гваяколы также относятся к фенолам, вместе с тем, содержат метокси-группы. При этом минимальная разница в селективности, которую обеспечивает наличие метокси-групп, дает возможность эффективного разделения сиринголов и гваяколов, с появлением сигналов в разных хроматографических зонах. Это подтверждает широкие возможности метода ГХ\*ГХ и колонок с ИЖ для анализа такого рода сложных смесей. Количественная оценка классов соединений показывает, что преимущественный вклад в эту фракцию вносят кислоты (85 %), в основном уксусная кислота. На фенольные соединения в общей сложности приходится 12 %, остальную часть составляют фурановые и карбонильные соединения.

Таким образом, всесторонняя характеристика бионефти методами газовой хроматографии позволяет установить, что в основном она состоит из кислородсодержащих соединений. Основная доля приходится на углеводы и карбоновые кислоты, имеющие целлюлозную природу, а также фенольные соединения различных классов, представляющие собой продукты термической деструкции лигнина. Стоит отметить, что задача оценки состава более тяжелой части бионефти в данной работе не ставилась. Тем не менее можно предположить, что она состоит из более крупных фрагментов лигнина (многоядерные фенолы) и целлюлозы (олигосахариды).

#### *Анализ пиролизата иловых осадков*

#### **Анализ методом ГХ/МС**

Как описано выше, в случае пиролизата иловых осадков аналогичные процедуры пробоподготовки (фракционирования) не применялись из-за невысокого содержания воды. Для

предварительной оценки состава летучей части соответствующий пиролизат был проанализирован методом ГХ/МС на колонке HP-5ms. Анализ показал наличие алифатических и ароматических углеводородов, фенолов, а также тяжелых карбоновых кислот. При этом, как и в случае бионефти, с учетом отмеченного большого массива неразделенных пиков различных классов соединений был дополнительно проведен анализ методом двумерной газовой хроматографии.

### Анализ методом ГХ\*ГХ

Использование двумерной газовой хроматографии для анализа пиролизата иловых осадков призвано улучшить разделение различных полярных и условно менее полярных классов соединений в его составе. По этой причине для анализа также использовалась схема с первой колонкой на основе ИЖ bis2MpyC<sub>9</sub>, вместе с тем соответствующая комбинация колонок продемонстрировала высокую эффективность разделения кислот и дифенолов в случае бионефти.

Для разделения были подобраны условия, несколько отличавшиеся от БН ввиду разницы составов данных объектов. Конечная температура была увеличена, чтобы добиться элюирования жирных карбоновых кислот с высокой молекулярной массой. В результате была получена картина разделения, представленная на рис. 3. На рисунке можно видеть, что удачный подбор колонки и условий хроматографирования позволяет выделить несколько различных классов соединений. Вместе с тем, обнаружены существенные отличия от картины разделения для бионефти, для которой основные группы компонентов представлены фенольными соединениями и кислотами. Значительным отличием является то, что в пиролизате иловых осадков преобладают свободные жирные кислоты, в то время как в бионефти присутствуют легкие

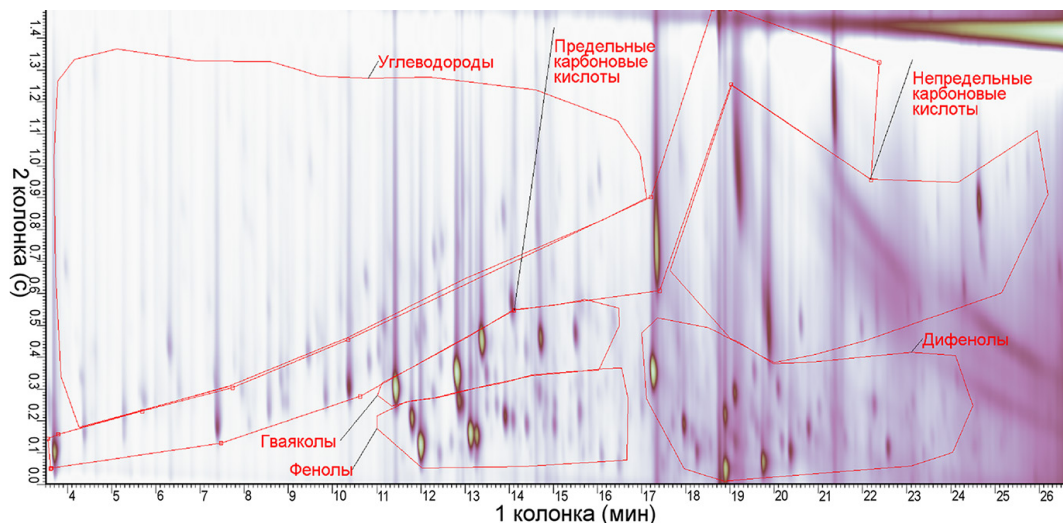


Рис. 3. Образ разделения методом ГХ\*ГХ для образца пиролизата иловых осадков. Первая колонка bis2MpyC<sub>9</sub> (25 м × 0.25 мм × 0.2 μм), вторая колонка HP-5ms (5 м × 0.25 мм × 0.25 μм), программирование температуры: 90 °С (3 мин), далее 8 °С/мин до 280 °С

Fig. 3. GC\*GC separation for a sludge pyrolyzate sample. The first column is bis2MpyC<sub>9</sub> (25 m × 0.25 mm × 0.2 μm), the second column is HP-5ms (5 m × 0.25 mm × 0.25 μm), temperature programming: 90 °C (3 min), then 8 °C/min up to 280 °C

карбоновые кислоты, в основном уксусная кислота. Кроме того, отмечаются фенольные соединения тех же классов, что и в бионефти, а также присутствуют углеводороды (алканы), которые не обнаруживались в древесном пиролизате. Вероятным источником жирных кислот в составе пиролизата иловых осадков выступают липиды, которые содержатся в больших количествах в исходном сырье [20]. Если говорить о количественной оценке по классам соединений, то свободные кислоты составляют 38 % смеси, фенольные соединения разных классов – 36 %, углеводороды – 26 %. Так, благодаря использованию ИЖ в качестве первой колонки, удастся получить удовлетворительные формы пиков тяжелых свободных жирных кислот и дифенолов. На традиционных колонках такие вещества имеют неудовлетворительную форму пика или вообще не элюируются [21].

Таким образом, на основании представленных данных было установлено, что пиролизат иловых осадков в основном состоит из свободных высококипящих жирных кислот и алканов, которые, вероятно, являются продуктами распада триглицеридов в процессе пиролиза. Также присутствуют фенольные соединения тех же классов, что и в бионефти.

### Заключение

Новые направления, связанные с каталитическими технологиями переработки возобновляемых ресурсов, неизбежно ставят новые задачи развития методов химического анализа. В настоящей работе показано, что комплексное применение хроматографических методов для анализа сложных объектов, таких как пиролизаты лигноцеллюлозного сырья и иловых осадков коммунальных очистных сооружений, позволяет получить много ценной информации о составе таких смесей. Так, в данной работе метод гель-проникающей хроматографии позволил получить информацию о вкладе тяжелых и легких фракций в состав таких объектов. При последующем использовании данного метода для продуктов каталитической переработки можно, к примеру, оценить эффективность крекинга компонентов с высокой молекулярной массой в целевые производные. Метод хроматомасс-спектрометрии дал возможность провести идентификацию основных компонентов данных смесей и упростить дальнейшую интерпретацию результатов ГХ\*ГХ. Метод ГХ\*ГХ с использованием высокополярных колонок на основе ИЖ представляет собой комплексный метод, позволяющий эффективно разделять множество компонентов смеси и проводить оценку их распределения в соответствии с химическими классами. Вместе с тем, при использовании данных подходов к анализу продуктов каталитической переработки можно проводить оценку эффективности выбранного катализатора и условий превращения, а также исследовать маршруты превращения соответствующих компонентов пиролизных жидкостей. Таким образом, полученные в работе данные представляют значительную практическую ценность для увеличения эффективности и снижения трудозатрат при проведении исследований в направлении каталитической переработки данных смесей.

### Список литературы / References

1. RENEWABLES2019 GLOBAL STATUS REPORT [Electronic resource]. 2019. [https://www.ren21.net/wp-content/uploads/2019/05/gsr\\_2019\\_full\\_report\\_en.pdf](https://www.ren21.net/wp-content/uploads/2019/05/gsr_2019_full_report_en.pdf)
2. Oasmaa A., Lehto J., Solantausta Y., Kallio S. Historical review on VTT fast pyrolysis Bio-oil production and upgrading. *Energy and Fuels* 2021. Vol. 35, P. 5683–5695.

3. Xie Q., Peng P., Liu S., Min M., Cheng Y., Wan Y., Li Y., Lin X., Liu Y., Chen P., Ruan R. Fast microwave-assisted catalytic pyrolysis of sewage sludge for bio-oil production. *Bioresource Technology* 2014. Vol. 172, P. 162–168.
4. Zhang L., Sosa A.C., Walters K.B. Impacts of thermal processing on the physical and chemical properties of pyrolysis oil produced by a modified fluid catalytic cracking pyrolysis process. *Energy and Fuels* 2016. Vol. 30, P. 7367–7378.
5. Mortensen P.M., Grunwaldt J.-D., Jensen P.A., Knudsen K.G., Jensen A.D. A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels. *Applied Catalysis A: General* 2011. Vol. 407, P. 1–19.
6. Dalluge J., Beens J., Brinkman U.A.T. Orthogonality and quality of GC×GC separations for complex samples with ionic liquid stationary phases in first dimension. *Chromatographia* 2019. Vol. 82, P. 615–624.
7. Ragonese C., Sciarrone D., Tranchida P.Q., Dugo P., Mondello L. Use of ionic liquids as stationary phases in hyphenated gas chromatography techniques. *Journal of Chromatography A* 2012. Vol. 1255, P. 130–144.
8. Shashkov M.V., Sidelnikov V.N., Zaikin P.A. Selectivity of stationary phases based on pyridinium ionic liquids for capillary gas chromatography. *Russian Journal of Physical Chemistry A* 2014. Vol. 88(4), P. 717–721.
9. Han Y., Pires A.P.P., Garcia-Perez M. Co-hydrotreatment of the Bio-oil lignin-rich fraction and vegetable oil. *Energy and Fuels* 2020. Vol. 34, P. 516–529.
10. Garcia-perez M., Chaala A., Pakdel H., Kretschmer D., Roy C. Characterization of bio-oils in chemical families National Bureau of Standards. *Biomass and Bioenergy* 2007. Vol. 31, P. 222–242.
11. Sipila K., Kuoppala E., Fagernäs L., Oasmaa A. Characterization of biomass-based flash pyrolysis oils. *Biomass and Bioenergy* 1998. Vol. 14(2), P. 103–113.
12. Matthew T., Zhou W., Rupprecht J., Lim L., Thomas-Hall S.R., Doebbe A., Kruse O., Hankamer B., Marx U.C., Smith S.M., Schenk P.M. The metabolome of *Chlamydomonas reinhardtii* following induction of anaerobic H<sub>2</sub> production by sulfur depletion. *Journal of Biological Chemistry* 2009. Vol. 284(35), P. 23415–23425.
13. GC consumables SGE catalog. 2020.
14. Striebich R.C., Shafer L.M., Adams R.K., West Z.J., DeWitt M.J., Zabarnick S. Hydrocarbon group-type analysis of petroleum-derived and Synthetic fuels using two-dimensional gas chromatography. *Energy and Fuels* 2014. Vol. 28(9), P. 5696–5706.
15. Anderson J.L., Ding J., Welton T., Armstrong D.W. Characterizing ionic liquids on the basis of multiple solvation interactions. *Journal of the American Chemical Society* 2002. Vol. 124(47), P. 14247–14254.
16. Shashkov M.V., Sidelnikov V.N. Properties of columns with several pyridinium and imidazolium ionic liquid stationary phases. *Journal of Chromatography A* 2013. Vol. 1309, P. 56–63.
17. Armstrong D.W., Breitbach Z.S. Characterization of phosphonium ionic liquids through a linear solvation energy relationship and their use as GLC stationary phases. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2008. Vol. 390(6), P. 1605–1617.
18. Supelco; Sigma-Aldrich. Supelco Ionic Liquid GC Columns: Introduction to the Technology. Supelco Ion. Liq. GC Columns. 2014. P. 42.

19. Shashkov M. V., Sidelnikov V.N. Thermostable columns based on ionic liquids for the analysis of hydrocarbon mixtures by two-dimensional chromatography. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surface* 2015. Vol. 51(6). P. 1080–1086.

20. Boocock D.G.B., Konar S.K., Leung A., Ly L.D. Comparison of the lipid content and biodiesel production from municipal sludge using three extraction methods. *Energy and Fuels* 2014. Vol. 28, P. 5277–5283.

21. Shashkov M.V., Sidelnikov V.N., Bratchikova A. A. New stationary ionic liquid phases with quinolinium cations for capillary gas chromatography. *Analytical Letters* 2020. Vol. 53(1), P. 84–101.