

УДК 620.9:662.6/004.1

## ИССЛЕДОВАНИЕ БИОТОПЛИВ МЕТОДОМ ПИРОЛИТИЧЕСКОЙ ГАЗОХРОМАТОГРАФИИ

© 2021 г. П. А. Марьяндышев<sup>1,\*</sup>, А. И. Кангаш<sup>1,\*\*</sup>, С. А. Покрышкин<sup>1,\*\*\*</sup>, В. К. Любов<sup>1,\*\*\*\*</sup>,  
Г. Тувэ<sup>2,\*\*\*\*\*</sup>, А. Брийард<sup>2,\*\*\*\*\*</sup>, Ж.-Ф. Брийак<sup>2,\*\*\*\*\*</sup>

<sup>1</sup> Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова,  
Кафедра теплоэнергетики и теплотехники, 163000 Архангельск, Россия

<sup>2</sup> Университет Верхнего Эльзаса, Лаборатория управления рисками и защиты окружающей среды,  
68200 Мюлуз, Франция

\*e-mail: p.marjandyshv@narfu.ru

\*\*e-mail: a.kangash@narfu.ru

\*\*\*e-mail: s.pokryshkin@narfu.ru

\*\*\*\*e-mail: vk.lubov@mail.ru

\*\*\*\*\*e-mail: gwenaelle.trouve@uha.fr

\*\*\*\*\*e-mail: alain.brillard@uha.fr

\*\*\*\*\*e-mail: jean-francois.brilhac@uha.fr

Поступила в редакцию 02.07.2020 г.

После доработки 31.07.2020 г.

Принята к публикации 03.02.2021 г.

Исследован процесс термического разложения различных видов биотоплива методом пиролитической газовой хроматографии. Получены хроматограммы для пяти образцов биотоплива, идентифицировано более 40 компонентов, которые были классифицированы в восемь групп. Проведены качественный анализ продуктов пиролиза и сравнение полученных результатов для разных биотоплив.

Ключевые слова: газовая хроматография, биотопливо, пиролиз, гидролизный лигнин, торф

DOI: 10.31857/S0023117721030099

Биотопливо является перспективным энергетическим ресурсом для преодоления зависимости от ископаемых видов топлива. Оно может использоваться как для производства высококалорийного топлива, так и непосредственно для производства тепловой и электрической энергии при прямом сжигании. Одним из основных наиболее развитых процессов термохимического преобразования биотоплив является процесс пиролиза, который используется с древних времен. Этот процесс включает в себя термическое разложение элементов при заданной температуре в отсутствие воздушной среды. Результатом процесса пиролиза является твердый остаток – биоуголь, конденсируемая органическая часть и не конденсируемые газы. Тем не менее пиролиз рассматривается как процесс сухой перегонки. Более того, следует удалять влагу из биотоплив перед проведением их пиролиза. Процесс сушки требует больших затрат энергии, поэтому возможным топливом для данного процесса является биомасса с наименьшим содержанием влаги. Древесное биотопливо и побочные продукты процесса лесопиления, в виде

коры, опилка, щепы, поступающие в топочные устройства котельных агрегатов, имеют высокое содержание влаги, до 60%. Это топливо может быть энергетически утилизировано с использованием процесса гидротермального насыщения углеродом [1–7].

Основная часть сточных вод населенных пунктов, предприятий целлюлозно-бумажной, нефтехимической промышленности и других отраслей очищается биологическими методами, с использованием активного ила. При этом происходит образование большого количества отработанного ила, в результате трансформации части исходных загрязнений в активную биомассу. Утилизация осадка сточных вод (ОСВ) является более трудоемкой задачей, чем непосредственно их очистка, поэтому технологии, позволяющие снизить количество данного отхода, оказываются экономически оправданными и экологически целесообразными [8].

ОСВ представляет собой сложный органо-минеральный комплекс, органическая часть которого представляет собой биомассу и адсорбиро-

ванные и частично окисленные загрязняющие вещества сточных вод, а также азот- и фосфорсодержащие соединения. Многие специалисты считают, что энергетическое использование осадка сточных вод является практически единственным реальным способом решения такой важнейшей экологической, санитарной и социальной проблемы, как избавление от ОСВ. При этом в большинстве случаев эти отходы относят к биотопливам, имеющим крайне низкую энергетическую ценность. Поэтому исследование процесса пиролиза ОСВ является актуальной задачей.

Торф занимает промежуточное место между возобновляемыми и невозобновляемыми источниками энергии. Он относится к медленно возобновляющимся топливам, так как период его восстановления на месте добычи превышает 200 лет. Выделяющиеся при сжигании торфа газы относятся к парниковым, как и для случая с ископаемым топливом. Однако потребление торфа в РФ намного отстает от его ежегодного естественного прироста, что позволяет, в данных условиях, рассматривать торф как возобновляемый источник энергии.

Аналитический пиролиз, совмещенный с газовой хроматографией, открывает большие возможности для изучения и описания комплексных полимеров, таких как углеводороды и лигнин в биомассе. Данный комплексный метод позволяет получить детальную информацию по молекулярным изменениям и требует малых количеств исследуемых материалов [9]. Более того, он позволяет определить содержания отдельных типов лигнина: S-, G- и H- типов без пересечения с другими составляющими [10].

Пиролитическая газовая хроматография (пиролитическая ГХ-МС) широко используется для изучения процесса пиролиза и выделяющихся во время термического разложения компонентов. Данный метод может быть использован для идентификации состава продуктов пиролиза с использованием библиотек масс-спектров при различных режимах проведения процесса пиролиза [11]. Ряд авторов использовали пиролитическую ГХ-МС для описания процесса термического разложения [12–14], так Шен и соавт. [12] исследовали рисовую шелуху, шелуху грецкого ореха, кукурузный початок, солому и другие виды биомассы. Лианг и соавт. [13] изучали древесину бамбука методами термогравиметрического анализа и пиролитической ГХ-МС. Было установлено, что максимальная потеря массы происходит в диапазоне температур 200–400°C и при повышении температуры термогравиметрическая (ТГ) кривая смещается в диапазон более высоких температур. Так же были установлены основные продукты пиролиза – бензофуран, гликольальдегид, пентанон 2, фу-

ран, уксусная кислота, фенол, вода, метан, CO, CO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>.

Органические компоненты древесины – целлюлоза и гемицеллюлоза в процессе пиролиза разлагаются до сахаров гексоз, пентоз и их производных, включая фураны и легкие (низкомолекулярные) кислородсодержащие компоненты [16–19]. Лигнин разлагается на фенольные компоненты, включая гваякол, катехол и другие фенолы [20, 21]. Эти продукты пиролиза далее подвергаются серии реакций и в конечном итоге образуют ароматические углеводороды [20]. Для примера, в первую очередь, сахара трансформируются в фураны, далее в ароматические углеводороды [22, 23]. Низкомолекулярные продукты пиролиза, такие как кислоты и кетоны, подвергаются реакциям олигомеризации, ароматизации, переносу водорода и бескислородным реакциям, также образуя ароматические углеводороды [20, 24].

Целью данной работы является исследование процесса термического разложения различных видов биотоплива методами пиролитической газохроматографии.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В данной работе исследовались образцы гидролизного лигнина, сосны, ели, осадка сточных вод и торфа. Отбор первичных проб исследуемых биотоплив, формирование объединенных проб, их сокращение, измельчение и деление выполнялись в полном соответствии с действующими ГОСТами.

Результаты теплотехнического анализа проб испытуемых биотоплив представлены в табл. 1.

Масса образцов при проведении пиролитической газохроматографии была следующая: осадок сточных вод – 147 мкг, гидролизный лигнин – 134 мкг, сосна – 147 мкг, ель – 152 мкг, торф – 147 мкг.

Навеска пробы подвергалась термическому разложению в среде гелия с использованием пиролизера *EGA/PY-3030D (Frontier Lab)* с криоловушкой. Анализ продуктов пиролиза исследуемых проб проводился методом газовой хромато-масс-спектрометрии на приборе *GCMS-QP2010Plus (Shimadzu, Япония)*.

Условия пиролиза были следующие: газовая среда – гелий, режим работы – *Single Shot* (однократный пиролиз), температура печи пиролизера составляла 500°C, температура криоловушки – 197°C.

Условия хроматографирования следующие: колонка капиллярная *HP-5MS*, диаметр 0.25 мм, толщина неподвижной фазы 0.25 мкм, длина колонки 30 м, ввод пробы с делением потока 1:100, температура устройства ввода 280°C, газ-носитель – гелий, управление потоком газа – посто-

**Таблица 1.** Теплотехнические характеристики испытуемых образцов

Образец	Влажность ( $W^a$ ),%	Зольность ( $A^a$ ),%	Летучие вещества ( $V^{daf}$ ),%	Низшая теплота сгорания ( $Q_i^a$ ), Дж/кг
Гидролизный лигнин	5.43	4.44	64.40	$19.54 \cdot 10^6$
Ель	6.90	0.46	85.39	$17.00 \cdot 10^6$
Сосна	6.80	0.34	85.68	$17.61 \cdot 10^6$
Торф	10.74	2.75	68.24	$15.47 \cdot 10^6$
Осадок сточных вод	5.27	2.61	76.73	$21.78 \cdot 10^6$

янное давление, поток через колонку 1 мл/мин. Температурная программа термостата начиналась с 30°C, удерживалась в течение 5 мин, далее повышалась со скоростью 5°C/мин до 230°C и со скоростью 15°C/мин до 320°C. Конечная температура термостата составляла 320°C, термостат выдерживался при данной температуре 5 мин. Температура устройства сопряжения с масс-детектором составляла 280°C, температура ионного источника 230°C, энергия ионизации 70 эВ, напряжение на детекторе 0.9 кВ (по результатам автонастройки), масс-детектор работал в режиме сканирования масс-спектра (*TIC Scan*) в диапазоне 15–600 а.е.м.

Хроматограммы продуктов пиролиза исследованных видов биотоплива содержат большое количество пиков для различных компонентов. В данной работе приведены основные продукты пиролиза, пики которых имели достаточное соотношение сигнал/шум для их надежной идентификации. Идентификация продуктов пиролиза осуществлялась сравнением полученных масс-спектров хроматографических пиков с библиотеками масс-спектров *Wiley-2010* и *Nist-2011*. Критерием положительной идентификации принималась степень совпадения с библиотечным спектром более 80%. Так же использовались приведенные в литературе [25, 26] данные по времени удерживания и масс-спектрам продуктов пиролиза растительных компонентов. Для оценки содержания идентифицированных компонентов использовалась площадь пиков по полному ионному току.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Хроматограммы исследуемых образцов по полному ионному току представлены на рис. 1. По оси ординат – отклик детектора по полному ионному току, по оси абсцисс – время анализа.

Следует отметить, что на хроматограммах четко прослеживаются пять основных пиков с примерным временем удерживания 15.7, 19, 22.5, 26 и 30 мин. Пик со временем удерживания 15.7 мин соответствует компоненту 2,2-диэтил-3-мети-

локсазолидин, пик около 19 мин – это 2-метокси-фенол, пик со временем удерживания 22.5 мин – креозол, также есть характерный пик около 26 мин – это 2-метокси-4-винилфенол, и 30 мин – 2-метокси-4-(1-пропенил)фенол.

Можно заметить, что хроматограммы образцов сосны и ели имеют мало отличий, основные пики повторяются. В отличие от них, на хроматограмме гидролизного лигнина отсутствует достаточно ярко выраженный пик со временем удерживания 15.7 мин. Хроматограмма образца осадка сточных вод имеет дополнительный пик на 27 мин, которому соответствует компонент 2,6-диметоксифенол. Пики на хроматограмме образца торфа в целом имеют менее выраженный характер.

В результате анализа хроматограмм были получены данные о составе продуктов пиролиза, относительной численности идентифицированных соединений, выделены группы соединений. Идентифицированные компоненты были объединены в восемь групп: гидроксифенильные, гваяцильные и сиригильные фенолы, кетоны, кислоты и ангидриды, ароматические углеводороды, фураны, альдегиды.

Основные компоненты и площади пиков на ионных хроматограммах, соответствующие этим компонентам, приведены в табл. 2.

Компоненты с небольшим временем удерживания (муравьиная кислота, фурфураль и др.) в основном выделяются во время разложения гемицеллюлозы. Кислотные и фурановые компоненты – продукт термического разложения целлюлозы и гемицеллюлозы [27]. Углеводороды являются результатом различных реакций, таких как разрыв С–С связей и дегидратации углеводов и продуктов их распада. Основные продукты пиролиза – фенолы, образуются в результате деградации лигнина – ароматического компонента древесных биотоплив. Известно, что с увеличением температуры процесса пиролиза увеличивается количество образующихся фенолов. Так как экспериментальные исследования были проведены при достаточно высокой температуре (500 °C), соответственно, и большое количество компонентов фенольных групп было обнаружено. Фе-

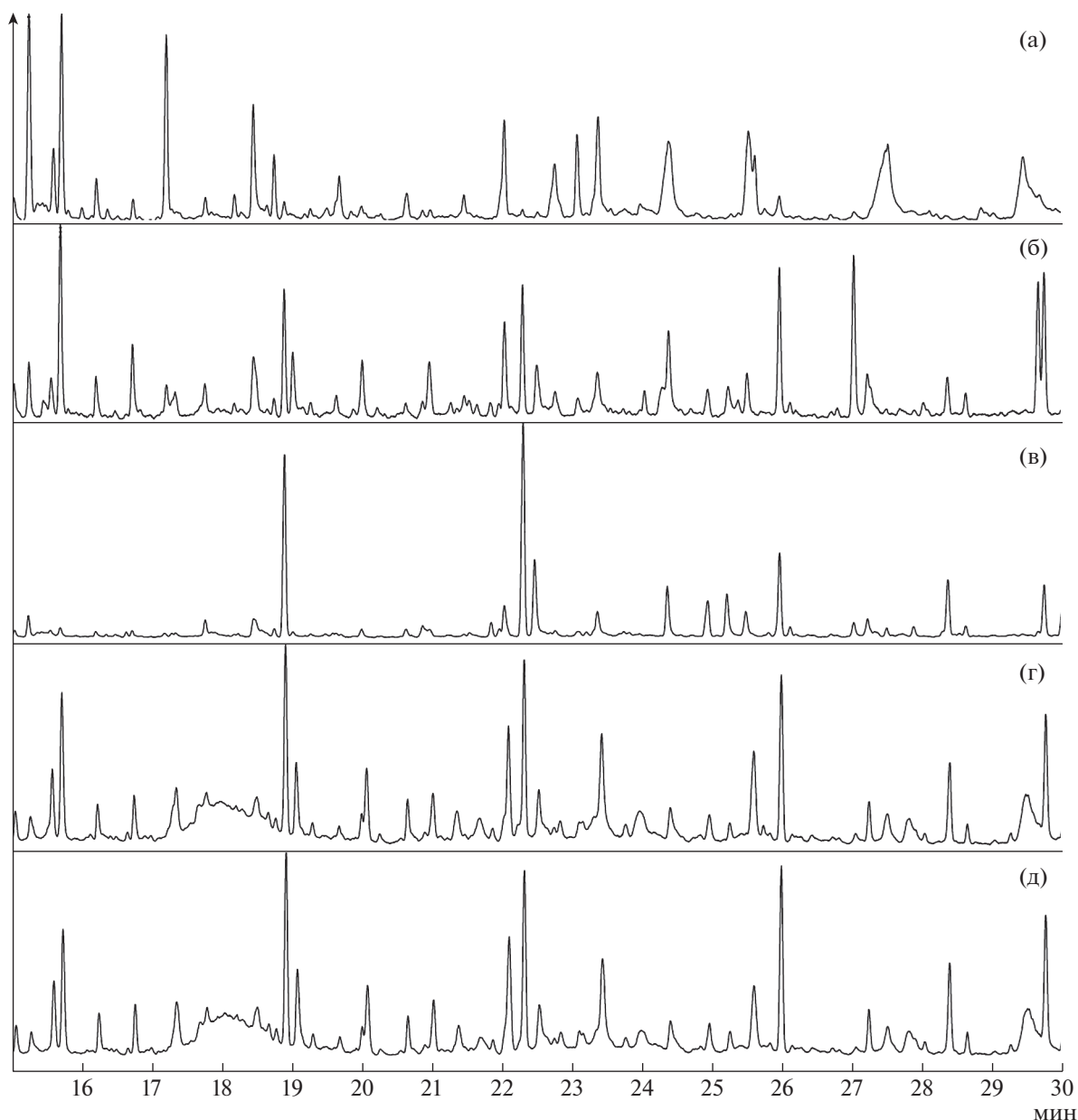


Рис. 1. Хроматограммы образцов торфа (а), осадка сточных вод (б), гидролизованного лигнина (в), сосны (г) и ели (д).

нолы были разделены на три группы: гидроксифенильные фенолы (фенолы, не содержащие метоксильную группу), гваяцильные фенолы (фенолы, содержащие одну метоксильную группу) и сирингильные фенолы (фенолы, содержащие две метоксильные группы). К основным компонентам гидроксифенильной группы следует отнести 2-метилфенол, 3-этилфенол, 4-пропенилфенол. К гваяцильной группе – гваякол, винилфенол. К сирингильной группе отнесены сирингол (2,6-диметоксифенол) и 4-винилсирингол (2,6-диметокси-4-этинилфенол).

Площади идентифицированных компонентов, объединенные в группы, представлены на рис. 2.

Полученные результаты (рис. 2) позволяют провести качественный анализ, из которого следует, что продукты пиролиза образцов сосны и ели, разделенные по группам, в целом имеют схожие показатели по площадям пиков. Относительно других образцов, для сосны и ели характерно большее количество альдегидов – продуктов пиролиза углеводов (целлюлозы и гемицеллюлоз), а также жирных и смоляных кислот.

При термическом разложении гидролизованного лигнина образуется больше ароматических углеводородов, но меньше кислот по сравнению с другими исследованными материалами, что связано с большим количеством фенольных компо-

Таблица 2. Основные компоненты и площади пиков на ионной хроматограмме

Компонент	Класс соединения	Площадь пика на ионной хроматограмме				
		торф	осадок сточных вод	гидролизный лигнин	сосна	ель
2-Метилфенол	Гидроксифенильный фенол	141685	58942	199789	53620	66144
2,6-Диметилфенол	Гидроксифенильный фенол	3487	7063	17021	5365	8294
3-Этилфенол	Гидроксифенильный фенол	182626	40618	31624	9560	13516
4-Этилфенол	Гидроксифенильный фенол	16803	26585	52847	18030	23985
4-Пропенилфенол	Гидроксифенильный фенол	13905	5147	9783	6258	14257
2-Метоксифенол	Гваяцильный фенол	75966	397584	1877884	868213	1065757
2-Метокси-3-метилфенол	Гваяцильный фенол	0	0	2745	0	0
3-Метоксифенол	Гваяцильный фенол	0	8790	20841	12502	10590
4-Этил-2-метоксифенол (этилгваякол)	Гваяцильный фенол	10025	95444	478073	140744	173888
2-Метокси-4-винилфенол	Гваяцильный фенол	64600	330716	620256	608408	779257
3-Метокси-5-метилфенол	Гваяцильный фенол	3357	21303	59973	14198	17812
2-Гидрокси-5-метоксиацетофенон	Гваяцильный фенол	0	2317	10794	3360	4506
4-Гидрокси-3-метоксибензальдегид (ванилин)	Гваяцильный фенол	11729	91143	460313	287065	383254
2-Метокси-4-пропилфенол	Гваяцильный фенол	1921	24442	372743	296307	373282
2,6-Диметоксифенол (сирингол)	Сирингильный фенол	22932	323835	26251	9504	0
4-Этил-2,6-диметоксифенол (4-этилсирингол)	Сирингильный фенол	2390	47354	3069	1257	0
4-Этенил-2,6-диметоксифенол (4-винилсирингол)	Сирингильный фенол	11213	282713	7588	8143	0
4-Гидрокси-3,5-диметоксибензальдегид (сирингальдегид)	Сирингильный фенол	2808	95570	2955	3230	0
1-(4-Гидрокси-3,5-диметоксифенил)-этанол (гомосирингальдегид)	Сирингильный фенол	0	0	0	3000	0
4-Гидрокси-3,5-диметоксиацетофенон (ацетосирингон)	Сирингильный фенол	7229	91436	4965	2641	0
2-Бутанол	Кетоны	246643	214379	165265	242290	250287

Таблица 2. Окончание

Компонент	Класс соединения	Площадь пика на ионной хроматограмме				
		торф	осадок сточных вод	гидролизный лигнин	сосна	ель
4-Циклопентен-1,3-дион	Кетоны	35761	35888	13265	39861	50112
2-Метил-2-циклопентен-1	Кетоны	24138	31304	16321	19273	24876
4-Гидрокси-2-метил-1,3-циклопентаноидион	Кетоны	150177	0	7584	225324	179944
Уксусная кислота	Кислоты	75350	0	50095	312344	382840
2-Оксо-пропановая кислота, сложный метиловый эфир	Кислоты	156876	4172182	353725	2226634	2625359
4-Оксо-пентановая кислота	Кислоты	637101	1668592	723905	4078935	4884914
2-Фуранкарбоновая кислота, сложный метиловый эфир	Кислоты	29617	0	29848	78263	63662
Бензол	Ароматические углеводороды	108261	43738	25080	108311	130191
Толуол	Ароматические углеводороды	84253	56412	86658	35193	23634
Катехол	Ароматические углеводороды	277169	261626	353080	129540	44916
3-Метил-1,2-бензолдиол	Ароматические углеводороды	112946	333261	1276719	394415	503145
4-Метил-1,2-бензолдиол	Ароматические углеводороды	9914	74947	343847	73123	91319
2-Метил-фуран	Фураны	13638	77301	390811	84310	105281
Фурфураль	Фураны	47394	42114	15902	65266	80071
5-Гидроксиметил-фурфураль	Фураны	1558900	545025	155801	412548	469247
2-Бутеналь	Альдегиды	46500	93147	29512	137633	159783
2-Метил-2-бутеналь	Альдегиды	0	0	13104	206109	204743
Пропаналь	Альдегиды	5102	19367	5468	145077	107038
Гексаналь	Альдегиды	0	14420	26702	17414	16907

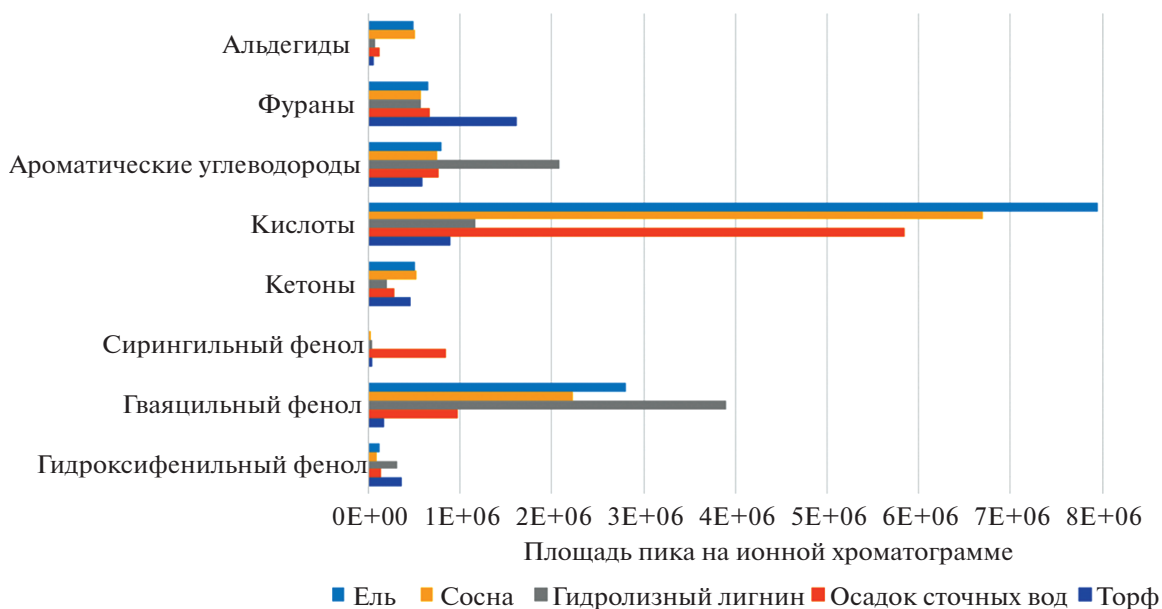


Рис. 2. Площади пиков идентифицированных компонентов по группам.

нентов в лигнине. Для осадка сточных вод распределение фенолов несколько отличается от остальных групп – меньше гваяцильных фенолов, но больше сирингильных, что может быть объяснено содержанием в нем лигнинов лиственных и травянистых растений. Для процесса пиролиза торфа характерно образование меньшего количества кислот и фенолов и большего количества фуранов, образующихся в ходе пиролиза углеводной части пробы (целлюлоз и гемицеллюлоз).

## ВЫВОДЫ

В данном исследовании был изучен процесс термического разложения пяти образцов биотоплива методами пиролитической газовой хроматографии. Эксперименты проводились при температуре 500°C, так как в данных условиях наблюдается выделение основной массы газовых компонентов при термическом разложении биотоплива. С помощью метода газовой хромато-масс-спектрометрии были исследованы продукты пиролиза и получены хроматограммы. В результате анализа хроматограмм были определены состав продуктов пиролиза, относительная численность идентифицированных соединений, выделены группы соединений, выполнено сравнение основных пиков хроматограмм для каждого из образцов. Используя информацию о площади пиков групп веществ на хроматограммах, выполнен качественный анализ продуктов пиролиза, проведено сравнение полученных результатов для каждого из видов биотоплива.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Poerschmann J., Weiner B., Wedwitschka H., Baskyr I., Koehler R., Kopinke F.D.* // *Bioresour. Technol.* 2014. V. 164. P. 162.
2. *Funke A., Ziegler F.* // *Biofuel Bioprod Biorefin.* 2010. V. 4. P. 160.
3. *Kruse A., Dahmen N.* // *J. Supercrit Fluids.* 2015. V. 96. P. 36.
4. *Zhu X., Liu Y., Qian F., Zhang S., Chen J.* // *Energ Fuel.* 2015. V. 29. P. 5222.
5. *Shen Y., Yu S., Ge S., Chen X., Ge X., Chen M.* // *Energy.* 2017. V. 118. P. 312.
6. *Titirici M.-M., White R.J., Falco C., Sevilla M.* // *Energy Environ Sci.* 2012. V. 5. P. 6796.
7. *Libra J.A., Ro K.S., Kammann C., Funke A., Berge N.D., Neubauer Y., Titirici M.-M., Fuhner C., Bens O., Kern J., Emmerich K.-H.* // *Biofuels.* 2011. V. 2. P. 71.
8. *Sobgayda N.A., Solodkova A.B.* // *Int. J. Environ. Probl.* 2015. V. 1. P. 64.
9. *Río J.C.D., Gutiérrez A., Romero J., Martínez M.J., Martínez A.T.* // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2001. V. 58. P. 425.
10. *Ohra-aho T., Tenkanen M., Tamminen T.* // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2005. V. 74. P. 123.
11. *Chen W.-H., Wang C.-W., Kumar G., Rousset P., Hsieh T.-H.* // *Bioresour. Technol.* 2018. V. 259. P. 469.
12. *Chen L., Wang X., Yang H., Lu Q., Li D., Yang Q., Chen H.* // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2015. V. 113. P. 499.
13. *Liang F., Wang R., Hongzhong X., Yang X., Zhang T., Hu W., Mi B., Liu Z.* // *Bioresour. Technol.* 2018. V. 256. P. 53.
14. *Syarif H., Abu Bakar M.S., Yang Y., Neeranuch P.* // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2018. V. 134. P. 510.

15. *Vyazovkin S., Sbirrazzuoli N.* // *Macromol. Rapid Commun.* 2006. V. 27. P. 1515.
16. *Ponder G.R., Richards G.N., Stevenson T.T.* // *J. Anal Appl. Pyrolysis.* 1992. V. 22. P. 217.
17. *Paine J.B., Pithawalla Y.B., Naworal J.D.* // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2008. V. 83. P. 37.
18. *Shen D., Gu S., Bridgwater A.* // *Carbohydr Polym.* 2010. V. 82. P. 39.
19. *Patwardhan P.R., Brown R.C., Shanks B.H.* // *Chem. Sus. Chem.* 2011. V. 4. P. 636.
20. *Liu C., Wang H., Karim A.M., Sun J., Wang Y.* // *Chem. Soc. Rev.* 2014. V. 43. P. 7594.
21. *Stefanidis S.D., Kalogiannis K.G., Pliopoulou E.F., Michailof C.M., Pilavachi P.A., Lappas A.A.* // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2014. V. 105. P. 143.
22. *Carlson T.R., Jae J., Lin Y.-C., Tompsett G.A., Huber G.W.* // *J. Catal.* 2010. V. 270. P. 110.
23. *Cheng Y.-T., Huber G.W.* // *ACS Catal.* 2011. V. 1. P. 611.
24. *Wang K., Kim K.H., Brown R.C.* // *Green Chem.* 2014. V. 16. P. 727.
25. *Ralph J., Hatfield D.* // *J. Agric Food Chem.* 1991. V. 39. P. 1426.
26. *Lin Y., Dence W.* *Methods in Lignin Chemistry.* B.: Springer, 1992. Pt. 7. Ch. 4. 578 p.
27. *Wang T., Zhang R., Peng L., Ai Y., Lu Q.* // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2017. V. 128. P. 257.