

КОМПЛЕКСНОЕ ХРОМАТОМАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЖИДКОЙ ФРАКЦИИ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА АВТОМОБИЛЬНЫХ ШИН

© А. Ю. Шолохова¹, М. В. Шашков^{2,3}, Ю. В. Патрушев^{2,3}, Д. Д. Матюшин¹,
А. А. Жданов², П. А. Долгушев², А. К. Буряк¹

¹ Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,
119071, г. Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4

² Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН,

630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5

³ Национальный исследовательский Новосибирский государственный университет,

630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 1

E-mail: shonastya@yandex.ru

Поступила в Редакцию 12 января 2020 г.

После доработки 28 февраля 2020 г.

Принята к публикации 19 октября 2020 г.

Выполнен комплексный анализ жидкой фракции продуктов пиролиза шин с помощью газовой хромато-масс-спектрометрии и двумерной газовой хроматографии. Используются прямая (неполярная–полярная) и обратная (полярная–неполярная) комбинации колонок. Обратная комбинация использована для анализа такой смеси, показано, что этот способ позволяет эффективно разделить алканы и алкены. Не более 25% массы жидкой фракции приходится на алифатические углеводороды, остальное составляют ароматические соединения, преимущественно моноароматические углеводороды. Сера составляет около 0.7% массы фракции, преимущественно в виде производных тиофена.

Ключевые слова: продукты пиролиза; автомобильные шины; двумерная газовая хроматография; хроматомасс-спектрометрия

DOI: 10.31857/S0044461821010187

Автомобильные шины имеют достаточно короткий срок службы, что приводит к накоплению не менее миллиарда использованных шин в год [1]. В связи с этим важной проблемой является повторное использование материала отработанных шин или их переработка. Возможными способами использования автомобильных шин без полного разрушения их полимерной структуры являются повторное их использование после восстановления протектора и измельчение для применения вулканизированной резины, из которой состоят шины, например, в со-

ставе полимерных смесей [1]. Эти способы наиболее предпочтительны с точки зрения рационального использования вторичного сырья. Однако переработка всего объема использованных шин таким образом на данный момент не представляется возможной.

Другими широко распространенными способами утилизации автомобильных шин являются их сжигание и пиролиз. Экологически чистой технологией является пиролиз, который предполагает разложение в отсутствие кислорода при увеличении температуры [2–4].

Ситуация с изношенными автомобильными шинами в России является достаточно сложной, и 77% шин никак не утилизируются [5]. Помимо того что использованные шины занимают огромные площади земель для складирования, при хранении они также оказывают негативное воздействие на окружающую среду — происходит загрязнение воздуха, сточных вод и почв вредными продуктами их распада [5]. Неконтролируемое сжигание автомобильных шин также ведет к загрязнению атмосферы, что создает серьезную экологическую проблему.

В результате пиролиза шин образуются газ, жидкость (так называемое «пиролизное масло») и твердый остаток [3, 6]. Каждая из этих фракций имеет широкий спектр применения. Низкомолекулярные углеводороды могут быть использованы в качестве топлива, могут служить источником непредельных соединений C_3 – C_4 в качестве сырья для органического синтеза [7, 8]. Пиролизное масло ценно тем, что содержит химические вещества, пригодные для дальнейшего использования в органическом синтезе, в частности, фракцию ароматических соединений. Кроме того, пиролизное масло может быть использовано в качестве автомобильного топлива после очистки от загрязняющих веществ и тяжелых соединений [9, 10]. Твердый углеродсодержащий остаток служит для получения активированного угля [11, 12]. Состав продуктов пиролиза зависит от применяемой технологии и условий процесса, таких как температура, скорость нагрева, давление и время проведения.

Определение состава такой сложной смеси, как пиролизное масло, проводится методом газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) [4, 13, 14]. Наиболее часто для анализа пиролизного масла методом ГХ-МС используются капиллярные колонки с неполярными жидкими неподвижными фазами, однако при этом наблюдается неполное разделение компонентов смеси. Для улучшения разделения необходимы как высокоэффективные колонки, так и оптимизация хроматографических условий.

Для анализа таких сложных образцов более подходящей является двумерная газовая хроматография (ГХ × ГХ), которая позволяет достичь значительно более эффективного разделения по сравнению с обычной одномерной газовой хроматографией [15, 16]. Анализ пиролизного масла методом ГХ × ГХ обычно проводится с использованием комбинации колонок, где в качестве первой установлена неполярная колонка, а второй — полярная (неполярная × полярная, прямой порядок колонок).

В работе [17] использовали комбинацию колонок: неполярная колонка SLB-5ms (5% дифенила–95% диметилполисилоксана) и среднеполярная Rxi-17SilMS (50% дифенила–50% диметилполисилоксана). Ортогональность такой системы невысока. Это приводит к тому, что данная система неудовлетворительно разделяет такие группы соединений, как алканы, алкены и циклоалканы.

В работе [18] было показано, что набор колонок, обратный тому, который был представлен в работе [17] (полярная × неполярная), по сравнению с прямым оказывается более эффективным для разделения алифатических соединений. Тем не менее комбинация неполярной (SLB-5ms) и среднеполярной (Rxi-17SilMS) колонок с точки зрения ортогональности не является оптимальной системой для комплексного исследования пиролизного масла. В литературе отсутствуют примеры разделения пиролизного масла на системе колонок с большей ортогональностью, что позволило бы достигнуть удовлетворительного разделения как с прямым, так и с обратным порядком соединения колонок. Сравнение эффективности метода ГХ × ГХ по сравнению с одномерной ГХ для разделения и анализа пиролизного масла не представлено в литературе.

Анализ состава наиболее легкой фракции продуктов пиролиза также выполняется с помощью методов ГХ и ГХ × ГХ. Наиболее распространенным способом разделения сложных смесей легких углеводородов является газовая хроматография с использованием капиллярных колонок с пористым слоем сорбента на внутренней поверхности (PLOT). Разделение легкой фракции углеводородов, отобранных из газовой фазы над продуктами пиролиза шин, проводили при использовании пары PLOT колонок с пористым слоем сорбентов PTMSP/GasPro [19]. Данная пара колонок выбрана на основе результатов, полученных ранее, и позволяет достичь наилучшего разделения смеси легких углеводородов [20]. Основными продуктами пиролиза, находящимися в газовой фазе, являются непредельные соединения C_3 – C_8 , наибольшую долю составляют углеводороды C_7 .

Цель работы — определение группового состава жидких продуктов пиролиза, определение доли ароматических и алифатических соединений, предельных и непредельных, и выбор оптимального способа такого анализа. Данная информация о составе пиролизного масла важна для его дальнейшего использования в качестве топлива или сырья для органического синтеза.

Экспериментальная часть

Использованные шины были предоставлены ООО «ЭкоПромСервис». Перед измельчением из шин был убран металлический корд, однако в них оставались элементы текстиля. Измельченный материал загружали в установку для проведения пиролиза (Модуль Фортан, ООО «ЭкоПромСервис»). Пиролиз проводили при температуре 350–450°C. Образовавшийся газ, проходя через охлаждаемый водой холодильник, конденсируется в пиролизную жидкость и поступает в накопительную емкость. Газообразные продукты пиролиза после полного отделения жидкой фракции используются в качестве топлива для поддержания дальнейшей работы установки. Процесс длится до полного окончания выделения пиролизного газа (от 5 до 12 ч). Подробное описание процесса пиролиза приведено в [19].

Для проведения хроматомасс-спектрометрического изучения жидкой фракции использовали квадрупольный газовый хроматомасс-спектрометр Agilent 7000В, работающий в режиме электронной ионизации с энергией ионизирующих электронов 70 эВ. Температура источника ионов составляла 250°C. Скорость сканирования квадрупольного масс-анализатора устанавливали 9000 Да·с⁻¹ (0.05 с на спектр, частота сканирования 20 Гц) в диапазоне масс 40–500 а. е. м. Разделение проводили с использованием кварцевой капиллярной колонки HP-5ms (неполярная, полисилоксан–силарилен) длиной 30 м, внутренним диаметром 0.25 мм и толщиной пленки неподвижной фазы 0.25 мкм (Agilent) в режиме программирования температуры от 80 до 300°C, скорость увеличения температуры 10 град·мин⁻¹. Для ввода пробы использовали испаритель с де-

лителем потока и соотношением поток/сброс 1/50. Температура испарителя во всех случаях составляла 300°C. Идентификация проводилась путем поиска в библиотеке NIST 17 с использованием программного обеспечения AMDIS и NIST MS Search, использован потоковый модулятор Agilent. Для сбора данных использовалось программное обеспечение ChemStation (Agilent), для обработки хроматографических данных и визуализации двумерных хроматограмм — программа GC Image (Zoex).

Использовали два варианта ГХ × ГХ: прямой порядок соединения колонок (первая неполярная, вторая полярная) и обратный порядок (первая полярная, вторая неполярная). В качестве неполярной колонки использовали колонки DB-5ms (Agilent), в качестве полярной колонки — ZB-WAX (Phenomenex). Длина первой колонки составляла 25 м, длина второй — 5 м. Внутренний диаметр всех колонок составлял 0.25 мм, толщина неподвижной фазы всех колонок 0.25 мкм.

Разделение проводили в режиме программирования температуры от 70°C, которую выдерживали в течение 0.5 мин, затем температуру повышали до 260°C со скоростью 8 град·мин⁻¹. Поток газа-носителя через первую колонку (гелий) — 0.5 мл·мин⁻¹, поток через вторую колонку (водород) — 32 мл·мин⁻¹.

Серу определяли в пиролизном масле методом рентгеновской флуоресценции с использованием рентгенофлуоресцентного спектрометра ARL Perform'X (Thermo Scientific). Для этого 10 мл пробы помещали в кювету для анализа жидких и порошкообразных образцов, после чего проводили анализ в атмосфере гелия. Для возбуждения флуоресцентного излучения использовалась рентгеновская трубка с анодом из Rh. Относительное содержа-

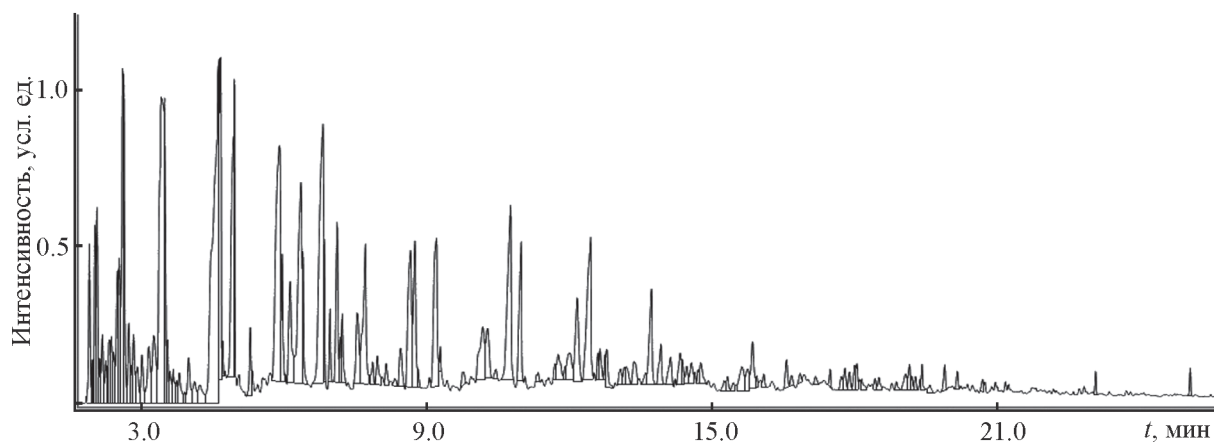


Рис. 1. Хроматограмма продуктов, содержащихся в жидкой фракции продуктов пиролиза шин, зарегистрированная по полному ионному току.

ние элементов оценивалось с помощью программы UniQuant.

Обсуждение результатов

Основным по объему продуктом пиролиза является жидкая фракция — пиролизная жидкость. Идентификация компонентов такой смеси была проведена методом ГХ-МС. Пики на полученной хроматограмме с небольшими значениями времени удерживания соответствуют углеводородам C_4 , с большими — углеводородам C_{18} (рис. 1). Идентификация не проводилась в двух случаях: перекрытия пиков или противоречия между результатами поиска экспериментальных масс-спектров по базе данных и газохроматографическими характеристиками компонентов. Площадь пиков веществ, для которых не была выполнена идентификация, составляла около 20% от полной площади пиков на масс-хроматограмме, зарегистрированной по полному ионному току.

Площади пиков идентифицированных компонентов, относящихся к одному и тому же классу химических соединений, были просуммированы. Содержание каждого из этих классов в анализируемой смеси вычислялось как отношение суммы площадей пиков веществ, принадлежащих к одному из классов химических соединений, к общей площади пиков на хроматограмме (табл. 1). Эти данные носят полуколичественный характер ввиду того, что отклик (отношение площади пика к массе вещества) существенно различается для разных соединений. Содержание компонентов анализируемой смеси вычислялось как отношение суммы площадей пиков, для которых надежно установлена принадлежность к тому или иному классу, к общей площади пиков на хроматограмме (по полному ионному току).

Таблица 1

Оценка относительного содержания компонентов в пиролизном масле, полученная путем масс-спектрометрической идентификации

Группа	Относительное содержание, %
Алканы	0.6
Алкены	7.5
Моноароматические соединения	50.3
Диароматические соединения	19.1
Триароматические соединения	2.1
Тетраароматические соединения	0.3
Сераорганические соединения	0.3
Идентифицированы недостоверно	19.9

Результаты масс-спектральной идентификации были подтверждены сопоставлением экспериментальных индексов Ковача с библиотечными (табл. 2). В качестве библиотечного значения было принято среднее всех значений, приведенных в базе данных, для данного типа неподвижной фазы. Для расчета экспериментальных значений в идентичных условиях регистрировалась хроматограмма смеси, содержащей *n*-алканы.

Как показано в работе [21], отношение откликов для разных соединений различается до 10 раз, т. е. при равной массе вещества в пробе площадь пиков может различаться в 10 раз. При этом отклик является наибольшим для алкилбензолов, в то время как для алканов и алкенов он значительно ниже. Так, например, значение отклика для этилбензола превосходит значение для октана в 3.06 раза [21]. Это приводит к завышению концентрации ароматических соедине-

Таблица 2

Результаты масс-спектрометрической идентификации компонентов пиролизного масла (соединения, площадь пика которых превышает 3.0%)

Соединение	Относительное содержание, %	Индекс Ковача	
		экспериментальный	библиотечный
Толуол	7.6	765	764
<i>пара</i> -Ксилол	7.1	852	867
<i>мета</i> -Этилметилбензол	4.9	945	956
<i>орто</i> -Ксилол	4.2	876	886
<i>мета</i> -Ксилол	3.3	855	867
2-Метилнафталин	3.1	1298	1294

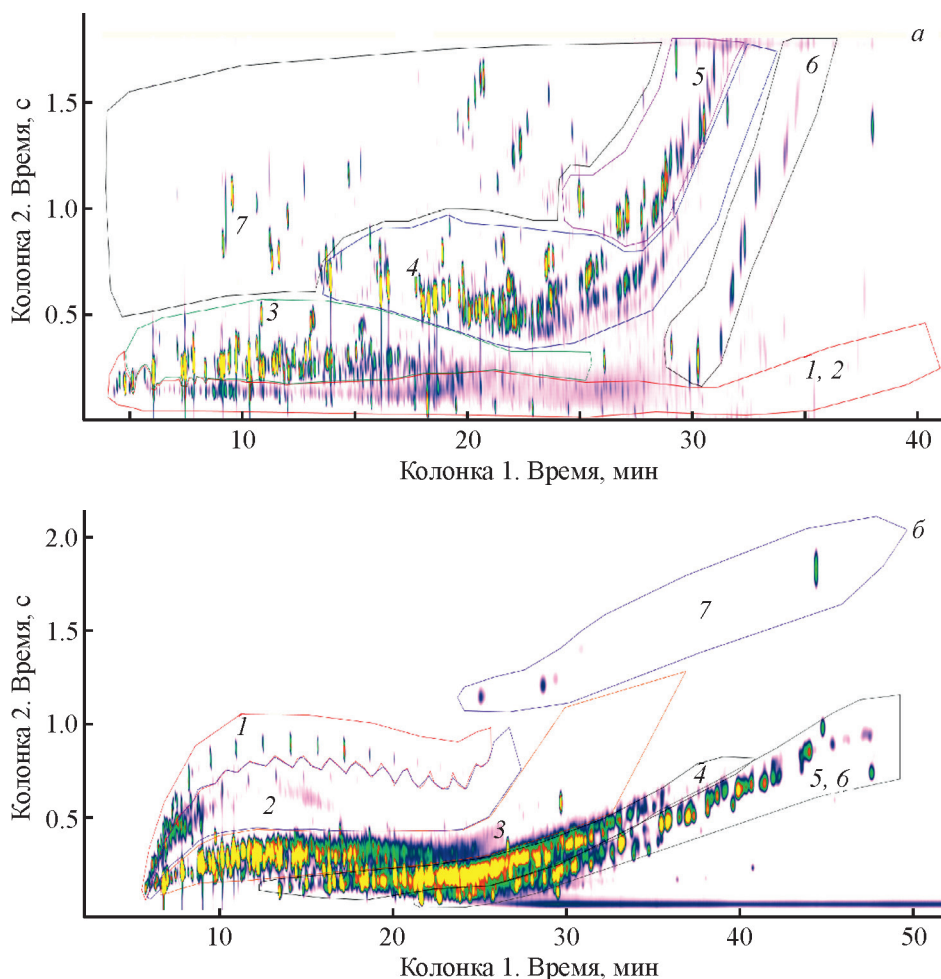


Рис. 2. Разделение компонентов жидкой фазы продуктов пиролиза шинов методом ГХ × ГХ.

Колонка: *a* — DB-5ms/ZB-WAX, *б* — WAX/DB-5ms.

1 — алканы, *2* — алкены, *3* — ароматические соединения, *4* — диароматические соединения, *5* — триароматические соединения, *6* — тетраароматические соединения, *5* — неидентифицированные компоненты.

ний, полученной методом ГХ-МС, по сравнению с соединениями других классов.

Серосодержащие соединения представлены в основном производными тиофена, такими как 3,4-диметилтиофен, бензотиофен. Концентрация каждого из серосодержащих соединений невелика, и многие пики, которые им соответствуют, полностью перекрываются с другими. Это затрудняет их точную идентификацию.

В работе проведен анализ пиролизного масла методом ГХ × ГХ с использованием в первом измерении неполярной колонки и полярной во втором — прямая схема (рис. 2, *a*). Разделение происходит в первой колонке по увеличению температуры кипения элюента, что связано с преобладанием дисперсионных и π - π -взаимодействий между неподвижной фазой и элюируемым веществом, в то время как во второй

колонке основными типами взаимодействий являются диполь-дипольные и водородная связь [22]. Предварительно с помощью стандартов была проведена идентификация областей двумерной хроматограммы на плоскости, относящихся к различным классам соединений. В каждой из областей хроматограммы произведен расчет объемов пиков (табл. 3).

С использованием в первом измерении неполярной колонки и полярной во втором четко можно определить области расположения ди- и полиароматических углеводородов, но не удастся разделить алифатические соединения по классам. Поэтому в работе был проведен анализ пиролизного масла методом ГХ × ГХ с использованием обратной схемы, т. е. в первом измерении была использована полярная колонка и неполярная во втором (рис. 2, *б*). В этом случае удастся разделить группы алканов и алкенов,

Таблица 3

Относительное содержание различных классов химических соединений в продуктах пиролиза шин, полученное методом ГХ×ГХ с разной комбинацией колонок

Группа	Относительное содержание, %	
	DB-5ms/ZB-WAX	ZB-WAX/DB-5ms
Алканы	23.1	6.4
Алкены	23.1	9.9
Ароматические соединения	53.9	52.7
Диароматические соединения	17.5	25.2
Триароматические соединения	3.0	5.6
Тетраароматические соединения	1.1	5.6
Неидентифицированные компоненты	1.4	0.2

что позволяет детализировать состав алифатических углеводородов (табл. 3).

Суммарное содержание алифатических соединений, определенное при обратной схеме расположения колонок, ниже (16.3%), чем при прямой схеме (23.1%). Вместе с тем такая схема позволяет удовлетворительно разделять алифатические углеводороды и нафтены, которые элюируются в одной и той же области.

Результаты группового анализа с помощью методов ГХ-МС и ГХ × ГХ с различной конфигурацией колонок (полярная/неполярная и наоборот) существенно различаются. Основной причиной является то, что отклик различается для разных классов соединений и разных методов. В случае масс-детектора отклик для алканов и алкенов существенно меньше, чем для ароматических соединений [21]. При одинаковой массе и одинаковом количестве атомов углерода в молекуле отклик ароматического соединения может превосходить отклик алифатического в 2–3 раза. В то же время отклик слабо зависит от числа атомов углерода в молекуле. При использовании пламенно-ионизационного детектора (ПИД) в случае ГХ × ГХ ситуация иная. Отклик существенно зависит от числа атомов углерода: он выше для более крупных молекул, но для ароматических соединений несколько ниже, чем для алифатических [23]. Это приводит к тому, что при использовании в качестве детектора масс-спектрометра переоценено количество ароматических соединений по сравнению с их количеством, определенным с помощью пламенно-ионизационного детектора.

Существуют и другие причины, которые могут приводить к разным результатам группового анализа с использованием разных детекторов. Методом ГХ-МС не всегда удается разделить минорные пики,

кроме того, многие вещества на масс-хроматограмме идентифицировать не удалось. Минорные компоненты не идентифицируются ввиду сложности выделения целевых и фоновых сигналов масс-спектра, а неразделенные не идентифицируются из-за наложения масс-сигналов. Это является причиной заниженной концентрации ароматических углеводородов, определенной методом ГХ-МС, так как именно для ароматических соединений мы видим наибольшее количество минорных компонентов и большое число изомеров, которые даже в случае ГХ × ГХ плохо разделены. Если ГХ-МС позволяет надежно проводить идентификацию разделенных компонентов, то ГХ × ГХ дает более достоверную информацию по групповому составу смеси [24]. В случае применения прямой схемы соединения колонок методом ГХ × ГХ не удастся разделить алифатические соединения, а также недостаточно полно отделены моноароматические соединения от алифатических. В случае обратной схемы хорошо разделены алифатические соединения, при этом недостаточно полно разделяются ди-, три- и тетраароматические соединения. Все это приводит к тому, что данные по суммарному содержанию классов веществ различаются, так как ввиду недостаточного разделения каких-либо веществ часть неразделенных компонентов будет случайным образом отнесена к другому классу. Таким образом, для анализа сложных смесей необходимо использовать комплекс методов, сочетающий ГХ-МС и ГХ × ГХ с разной последовательностью соединения колонок, чтобы получить более детальную и полную информацию о составе сложных смесей.

Методом рентгеновской флуоресценции было найдено, что содержание серы в пиролизной жидкости составляет 0.69 мас%. Эта величина соответствует со-

держанию серы, которое обычно можно обнаружить в жидких пиролизических продуктах шин, полученных в аналогичных исследованиях [13]. Однако данное количество превышает предельно допустимую концентрацию (ПДК) серы в топливе, поэтому необходимы дополнительные действия для снижения количества серы до уровня ПДК в случае использования в качестве топлива.

Методом ГХ-МС показано, что сера в пиролизной жидкости находится в значительной степени в виде производных тиофена. Однако определение серосодержащих соединений на основе суммирования всех серосодержащих соединений, идентифицированных методом ГХ-МС, дает в несколько раз меньший результат, чем полученный методом рентгеновской флуоресценции. Это связано с тем, что отклик для таких соединений при масс-спектрометрическом детектировании значительно меньше, чем для алкилбензолов. Кроме того, минорные пики, не до конца разделившиеся с намного большими пиками, не были идентифицированы. Если серосодержащих соединений достаточно много, но концентрация каждого из них мала, то общая оценка содержания серы таким способом будет сильно занижена. Аналогичные различия между результатами ГХ-МС и элементного анализа наблюдались и в других работах [4].

Выводы

В работе выполнен групповой анализ жидкого продукта, полученного в процессе пиролиза шин. Использование метода ГХ-МС приводит к заниженной концентрации ароматических углеводородов в анализируемой смеси, ГХ × ГХ дает более достоверную информацию по групповому составу смеси. Показано, что при групповом анализе пиролизной жидкости методом двумерной хроматографии необходимо использовать как прямую, так и обратную схему сочетания колонок. Поскольку в пиролизном масле отсутствуют высококипящие компоненты, можно проводить разделение при умеренно высоких температурах (до 260°C). Проведенные исследования показывают, что пиролизная жидкость представляет собой ценное сырье для химической промышленности.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

А. К. Буряк выдвинул основные идеи, разработал концепцию статьи; А. Ю. Шолохова, Д. Д. Матюшин — обработка данных, написание статьи; М. В. Шашков — исследования методом газовой хроматомасс-спектрометрии; П. А. Долгушев, Ю. В. Патрушев — исследования методом двумерной газовой хроматомасс-спектрометрии; А. А. Жданов — исследования методом рентгеновской флуоресценции. Все авторы участвовали в анализе, обсуждении и систематизации данных, использованных в статье.

Информация об авторах

Шолохова Анастасия Юрьевна, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4192-1677>

Шашков Михаил Вадимович, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9022-1525>

Патрушев Юрий Валерьевич, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2078-5488>

Матюшин Дмитрий Дмитриевич,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0978-7666>

Жданов Артем Александрович,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2525-7665>

Долгушев Павел Алексеевич,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7129-6254>

Буряк Алексей Константинович, чл.-корр. РАН,
д.х.н.,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2458-5993>

Список литературы

- [1] *Ramarad S., Khalid M., Ratnam C. T., Chuah A. L., Rashmi W.* Waste tire rubber in polymer blends: A review on the evolution, properties and future // *Prog. Mater. Sci.* 2015. V. 72. P. 100–140.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.02.004>
- [2] *Lombardi L., Carnevale E., Corti A.* A review of technologies and performances of thermal treatment systems for energy recovery from waste // *Waste Manag.* 2015. V. 37. P. 26–44.
<https://dx.doi.org/10.1016/J.WASMAN.2014.11.010>
- [3] *Aylón E., Fernández-Colino A., Murillo R., Navarro M. V., García T., Mastral A. M.* Valorisation

- of waste tyre by pyrolysis in a moving bed reactor // *Waste Manag.* 2010. V. 30. P. 1220–1224.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2009.10.001>
- [4] *Chouaya S., Abbassi M. A., Younes R. B., Zoulalian A.* Scrap tires pyrolysis: Product yields, properties and chemical compositions of pyrolytic oil // *Russ. J. Appl. Chem.* 2018. V. 91. P. 1603–1611.
<https://dx.doi.org/10.1134/s1070427218100063>
- [5] *Чернышев Л. А., Старцева Т. А., Михайденко Д. А.* Экологическая проблема отработанных моторных масел // *Эко-потенциал.* 2019. Т. 25. № 1. С. 122–127.
- [6] *Панин А. В., Игнатова А. Ю., Макаревич Е. А., Нуведров А. В.* Получение композиционного топлива на основе технического углерода пиролиза автошин // *Вестн. Кузбас. гос. техн. ун-та.* 2015. Т. 109. №. 3. С. 107–111.
- [7] *Williams P. T., Brindle A. J.* Aromatic chemicals from the catalytic pyrolysis of scrap tyres // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2003. V. 67. P. 143–164.
[https://dx.doi.org/10.1016/S0165-2370\(02\)00059-1](https://dx.doi.org/10.1016/S0165-2370(02)00059-1)
- [8] *Danon B., Van Der Gryp P., Schwarz C. E., Görgens J. F.* A review of dipentene (dl-limonene) production from waste tire pyrolysis // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2015. V. 112. P. 1–13.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2014.12.025>
- [9] *Martínez J., Ramos Á., Armas O., Murillo R., Garcia T.* Potential for using a tire pyrolysis liquid-diesel fuel blend in a light duty engine under transient operation // *Appl. Energy.* 2014. V. 130. P. 437–446.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.05.056>
- [10] *Jantaraksa N., Prasassarakich P., Reubroycharoen P., Hinchiranan N.* Cleaner alternative liquid fuels derived from the hydrodesulfurization of waste tire pyrolysis oil // *Energy Convers. Manag.* 2015. V. 95. P. 424–434.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2015.02.003>
- [11] *Antonίου N., Stavropoulos G., Zabaniotou A.* Activation of end of life tyres pyrolytic char for enhancing viability of pyrolysis — Critical review, analysis and recommendations for a hybrid dual system // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2014. V. 39. P. 1053–1073.
<https://dx.doi.org/10.1016/J.RSER.2014.07.143>
- [12] *Choi G. G., Jung S. H., Oh S. J., Kim J. S.* Total utilization of waste tire rubber through pyrolysis to obtain oils and CO₂ activation of pyrolysis char // *Fuel Process. Technol.* 2014. V. 123. P. 57–64.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.02.007>
- [13] *Banar M., Akyildiz V., Özkan A., Çokaygil Z., Onay Ö.* Characterization of pyrolytic oil obtained from pyrolysis of TDF (Tire Derived Fuel) // *Energy Convers. Manag.* 2012. V. 62. P. 22–30.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2012.03.019>
- [14] *Laresgoiti M. F., Caballero B. M., De Marco I., Torres A., Cabrero M. A., Chomón M. J.* Characterization of the liquid products obtained in tyre pyrolysis // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2004. V. 71. P. 917–934. <https://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2003.12.003>
- [15] *Seeley J. V., Seeley S. K.* Multidimensional gas chromatography: Fundamental advances and new applications // *Anal. Chem.* 2013. V. 85. P. 557–578.
<https://dx.doi.org/10.1021/ac303195u>
- [16] *Ong R. C. Y., Marriott P. J.* A review of basic concepts in comprehensive two-dimensional gas chromatography // *J. Chromatogr. Sci.* 2002. V. 40. P. 276–291.
<https://dx.doi.org/10.1093/chromsci/40.5.276>
- [17] *Rathsack P., Rieger A., Haseneder R., Gerlach D., Repke J. U., Otto M.* Analysis of pyrolysis liquids from scrap tires using comprehensive gas chromatography-mass spectrometry and unsupervised learning // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2014. V. 109. P. 234–243.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2014.06.007>
- [18] *Rathsack P., Riedewald F., Sousa-Gallagher M.* Analysis of pyrolysis liquid obtained from whole tyre pyrolysis with molten zinc as the heat transfer media using comprehensive gas chromatography mass spectrometry // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2015. V. 116. P. 49–57.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2015.10.007>
- [19] *Sholokhova A. Y., Patrushev Y. V., Sidelnikov V. N., Buryak A. K.* Analysis of light components in pyrolysis products by comprehensive two-dimensional gas chromatography with PLOT columns // *Talanta.* 2019. V. 209. P. 120448.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2019.120448>
- [20] *Patrushev Y. V., Sidelnikov V. N.* Selection of the porous layer open tubular columns for separation of light components in comprehensive two-dimensional gas chromatography // *J. Chromatogr. A.* 2018. V. 1579. P. 83–88.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2018.10.015>
- [21] *Demeestere K., Dewulf J., De Roo K., De Wispelaere P., Van Langenhove H.* Quality control in quantification of volatile organic compounds analysed by thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry // *J. Chromatogr. A.* 2008. V. 1186. P. 348–357.
<https://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2007.11.036>
- [22] *Шапков М. В., Сидельников В. Н., Заикин П. А.* Селективность неподвижных фаз на основе пиридиниевых ионных жидкостей для капиллярной газовой хроматографии // *ЖФХ.* 2014. Т. 88. № 5. С. 714–719.
<https://dx.doi.org/10.7868/s0044453714040293>
[*Shashkov M. V., Sidelnikov V. N., Zaikin P. A.* Selectivity of stationary phases based on pyridinium ionic liquids for capillary gas chromatography // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2014. V. 55. N 5. P. 980–985.
<https://doi.org/10.1134/S0036024414040268>].

- [23] *Kállai M., Veres Z., Balla J.* Response of flame ionization detectors to different homologous series // *Chromatographia*. 2001. V. 54. P. 511–517. <https://dx.doi.org/10.1007/BF02491209>
- [24] *Phillips J. B., Beens J.* Comprehensive two-dimensional gas chromatography: A hyphenated method with strong coupling between the two dimensions // *J. Chromatogr. A*. 1999. V. 856. P. 331–347. [https://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673\(99\)00815-8](https://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673(99)00815-8)
-