

# Разработка комплексного анализа бионефти и продуктов ее каталитического гидрооблагораживания

Шашков М.В., Быкова М.В.

Итоговый отчет

## *Введение*

На фоне постоянного роста цен на нефтепродукты и постепенного истощения ископаемых источников энергии все большее значение придается каталитическим технологиям переработки биомассы, которые могут сыграть большую роль в развитии биоэнергетики и химической промышленности. На сегодняшний день особый интерес представляет термохимическая обработка лигноцеллюлозного растительного сырья, такого как отходы деревообрабатывающей промышленности, сельского хозяйства и т.п., в процессе быстрого пиролиза, позволяющего получать жидкий продукт, называемый бионефтью (БН), с выходом до 70% от массы сухого сырья [1, 2]. В основе данного процесса лежит нагрев лигноцеллюлозы до температур 450-550°C за короткое время (порядка 1 с) в инертной атмосфере с последующим быстрым охлаждением, в результате чего происходит разрушение основных компонентов биомассы (целлюлоза, гемицеллюлоза и лигнин) с образованием большого числа органических соединений различной природы: кислоты, альдегиды, кетоны, фураны, сахара, ароматические соединения и др. Однако, столь сложный химический состав, наличие кислот и высоко реакционноспособных компонентов (альдегиды, фураны), а также большое содержание кислорода (35-40 мас. %) и воды (до 25 мас. %) обуславливают высокую кислотность, полярность, вязкость, термическую и химическую нестабильность БН, что осложняет ее использование как таковой в чистом виде. Поэтому необходимо применение комплекса мер для улучшения эксплуатационных свойств бионефти. Наиболее эффективным способом повышения качества сырья является каталитическое гидрооблагораживание (ГДО) [3]. Данный каталитический процесс направлен на снижение содержания кислорода и тем самым снижение полярности БН. Получаемый продукт по своим свойствам приближается к нефтяному сырью, в результате становится возможной его совместная переработка с нефтепродуктами на традиционном нефтеперерабатывающем оборудовании.

Проведенные ранее исследования показали, что для снижения коксуемости компонентов бионефти в ходе каталитической обработки необходимо проводить ее в две стадии [4]:

- на первой стадии в мягких условиях (10-20 МПа H<sub>2</sub>, 150-250 °С) стабилизация высоко реакционноспособных составляющих (альдегиды, фураны, сахара);
- на втором этапе при более жестких температурных условиях (10-20 МПа H<sub>2</sub>, 250-400 °С) более глубокая деоксигенация, затрагивающая в том числе менее реакционные ароматические компоненты – производные лигнина.

Одной из важнейших задач является определение фундаментальных закономерностей каталитического действия на широкий ряд кислородорганических соединений в составе пиролизной жидкости. Кроме того, существует проблема разработки каталитических систем, удовлетворяющих требованиям высокой активности и стабильности в условиях гидрообработки такой агрессивной, нестабильной реакционной среды как БН. Данная проблема является предметом многочисленных научных исследований на протяжении последних двадцати лет. Необходимой частью для эффективного и успешного проведения исследований в данной области является химический анализ компонентов бионефти и продуктов каталитических превращений. Известно, что наибольшую эффективность для решения задач анализа многокомпонентных смесей с температурой кипения до 400 °С показывают

газохроматографические методы – хроматомасс-спектрометрия (ГХ/МС) и двумерная хроматография (ГХ/ГХ). Однако из-за чрезвычайно сложного компонентного состава, наличия нелетучей части, большого содержания воды прямой анализ БН хроматографическими методами является нецелесообразным.

В связи с этим актуальность представляет поиск комплексного подхода к ГХ анализу БН и продуктов ее каталитических превращений. Данный подход должен включать методики пробоподготовки, методики хроматографического разделения, включая правильный выбор колонок, а также разработку подхода к идентификации компонентов.

*Цель работы.* Разработка комплекса процедур анализа газохроматографическими методами для оценки химического состава пиролизной жидкости лигнинсодержащего сырья (бионефти), а также продуктов её каталитического гидрооблагораживания.

#### *Основные задачи*

*Разработка методики пробоподготовки.* Прямой ГХ анализ БН и продуктов её каталитических превращений нецелесообразен из-за высокого содержания воды, а также весьма сложного компонентного состава, в том числе наличия нелетучих и термолабильных продуктов. В связи с этим необходимо удалять воду и нелетучую часть, проводить фракционирование путем экстракции разными по полярности растворителями, а для полярных компонентов (углеводы, гликоли, кислоты) необходима дериватизация.

*Повышение эффективности хроматографического разделения компонентов.* Для получения максимального количества информации о составе анализируемых сложных смесей нужно добиться наилучшего разделения их компонентов, причем желательно, чтобы такой анализ можно было провести за максимально короткое время. Для этой цели требуется определение оптимальных условий анализа и тщательный выбор неподвижной жидкой фазы (НЖФ). Необходимо использование как полярных, так и неполярных колонок, но при этом достаточно термостабильных. Отдельной задачей является подбор колонок для анализа бионефти методом ГХ/ГХ.

*Разработка подхода к идентификации и классификации компонентов бионефти и продуктов ее каталитических превращений.* Как указывалось выше, одной из основных проблем в анализе БН и продуктов её ГДО является идентификация компонентов или по крайней мере их приблизительное отнесение к определенным химическим классам. Данная информация важна для оценки эффективности протекания процесса гидрообработки БН, получения представлений о механизмах протекающих реакций, оценки соответствия конечных продуктов желаемым характеристикам. На основе полученных знаний может осуществляться оптимизация условий процесса.

#### *Подходы к решению задач (этапы исследований).*

На первом этапе выполнения проекта основной задачей являлась разработка методики пробоподготовки.

1) *Разработка методики пробоподготовки.* Анализ литературных данных совместно с результатами предварительных экспериментов показал, что наиболее оптимальная схема пробоподготовки для образцов БН и продуктов её ГДО должна включать:

а) Фракционирование (экстракция различными по полярности растворителями) с одновременным удалением избытка воды и отделением нелетучей части.

б) Для полярных соединений (кислоты, углеводы, полиолы, многоатомные фенолы и пр.) дериватизация путем перевода этих соединений в триметилсилильные производные.

На втором этапе необходимо было разработать методику проведения хроматографических разделений.

### *2) Проведение хроматографического анализа.*

В работе предполагался анализ БН и продуктов её каталитических превращений с использованием двух методов: ГХ/МС и двумерной хроматографии. Для ГХ/МС в первую очередь необходимо было подобрать оптимальные колонки для анализа интересующих смесей. Первоначально предполагалось проводить анализ образцов на универсальной неполярной фазе НР-5ms. Данная колонка подходит для анализа слабополярных соединений, а также триметилсилильных производных, получаемых после проведения дериватизации. Для достижения наилучшего разделения полярных соединений, а также для получения дополнительной информации о неидентифицированных пиках на неполярной фазе НР-5ms, предлагалось проводить анализ также на высокополярных колонках. В качестве высокополярных было предложено использовать колонки на основе ионных жидкостей (ИЖ). Данный выбор обусловлен в первую очередь их высокой термостабильностью (до 300°C) и полярностью, возможностью варьирования селективности в широких пределах, а также возможностью получения подходящих параметров пиков для кислот, спиртов и многоатомных фенолов [5]. Приготовление НЖФ на основе ИЖ и нанесение их на капилляр планировалось проводить в рамках проекта. Для оценки смесей методом ГХ/ГХ предполагалось использовать в качестве одной из колонок систему на основе ИЖ, а в качестве второй – неполярную полисилоксановую колонку НР-5.

### *3) Разработка подходов к идентификации компонентов*

На последнем этапе была поставлена задача детальной интерпретации хроматографических данных и идентификации компонентов. Ввиду сложности и «экзотичности» состава БН, существует проблема идентификации многих ее компонентов из-за отсутствия необходимых библиотечных масс-спектров. В связи с этим в работе предполагалось разработать подход, позволяющий использование дополнительных хроматографических (времена удерживания на полярных и неполярных колонках) и масс-спектрометрических (характерные линии и переходы, молекулярная масса) сведений для приблизительного отнесения неизвестных компонентов к определенным химическим классам. Для достижения поставленной задачи было предложено использовать математические методы многокомпонентного анализа. Несмотря на то, что в аналитической химии данные методы активно используются для сравнения однотипных образцов, в настоящей работе они были впервые использованы для классификации химических веществ в рамках определенного образца.

## ***Полученные за отчетный период важнейшие научные результаты и их обсуждение***

### **Фракционирование**

В литературе приводится несколько методик фракционирования пиролизной жидкости, которые можно отнести к двум основным схемам пробоподготовки. Одна из них включает следующую последовательность стадий: 1) экстракция слабополярным растворителем (гексан, хлористый метилен, толуол), 2) экстракция нерастворимого остатка водой, 3) затем экстракция водной фазы диэтиловым эфиром, 4) экстракция нерастворимой в воде фазы хлористым метиленом. Вторая схема в целом повторяет первую за исключением первой стадии экстракции слабополярным растворителем, в случае второй схемы эта процедура не проводится.

*В случае пиролизной жидкости* апробация данных подходов пробоподготовки в различных вариациях показала, что первый подход малопригоден для поставленных задач.

В заявленном проекте задача фракционирования заключается в разделении сложной смеси (БН) на ряд более простых, для которых можно провести более тщательное разделение и идентификацию большего числа компонентов. Однако было обнаружено, что в случае первой схемы пробоподготовки бóльшая часть компонентов (особенно это наблюдается для экстракции толуолом) экстрагируется на первой стадии. В толуольный экстракт переходят фенолы, кислоты, спирты, все то, что должно попасть в другие фракции, в частности в эфирный экстракт. В результате в последующих экстрактах оказывается меньше число компонентов, при этом по большей части дублируется состав толуольной фракции. Таким образом, данный подход оказался непригодным для достижения поставленных задач. В связи с этим для дальнейшей работы была выбрана вторая схема пробоподготовки, исключая первую стадию экстракции слабополярным растворителем. Однако данный подход также требовал дальнейшего усовершенствования. В частности, требовалось улучшить эффективность экстракции на каждой стадии и достичь большей концентрации компонентов в каждой фракции. В результате был разработан способ эффективной экстракции водой, основанный на медленном прикапывании ацетонового раствора БН в подогреваемую воду. Разработаны способы выделения фракций, в частности определено оптимальное количество экстрагентов и кратность экстракции (3х кратное). Водная фракция (в будущем «углеводная»), оставшаяся после всех процедур экстракции, упаривалась и высушивалась, к остатку добавлялся дериватирующий реагент БСТФА и пиридин, и проводилась дериватизация с целью перевода нелетучих компонентов (кислоты, углеводы, полиолы) в более летучие эфиры. Все стадии контролировались путем анализа полученных фракций на ГХ/МС.

*В случае продукта ГДО* задача пробоподготовки являлась более сложной. С одной стороны, желательно было придерживаться процедуры фракционирования, используемой для БН, чтобы более корректно сравнивать получаемые продукты с исходным сырьем. С другой стороны, требовалось применение нового подхода, т.к. после ГДО бионефти происходило расслаивание продуктов на две фазы – органическую (ОФ) и водную (ВФ). Причем состав каждой из них представляет интерес для каталитических исследований. В связи с этим, необходимо было разработать отдельную процедуру пробоподготовки для каждой из фаз (ОФ и ВФ).

Контроль количества определяемых ГХ веществ (в случае БН и продуктов ее ГДО) осуществлялся по внутреннему стандарту. Для этой цели использовалось два соединения: винная кислота и ионол (дитретбутилфенол), которые добавлялись в исходный образец. Стандарты были подобраны таким образом, чтобы при проведении процедуры фракционирования один из них (винная кислота) переходил количественно в водный экстракт, а второй (ионол) – в эфирную фракцию, что подтверждалось хроматографическими данными.

Согласно литературным данным, по своим характеристикам (вязкости, коксуемости и пр.) ОФ близка к исходной БН, поэтому для данной фазы использовали аналогичную процедуру пробоподготовки. Исходный образец водной фазы ввиду высокой концентрации органических веществ частично растворяет ОФ. Поэтому чтобы избежать попадания компонентов ОФ в ВФ было предложено предварительно разбавлять ВФ в 3 раза дистиллированной водой. При этом включения ОФ выпадали в виде осадка, который в дальнейшем отделяли центрифугированием и взвешивали, а с водной частью проводили те же процедуры подготовки, что и для водного экстракта БН. Таким образом, получали набор фракций отдельно для ВФ и ОФ.

Таким образом, с учетом литературных данных была разработана схема пробоподготовки для бионефти и продуктов ее ГДО, приведенная на рис. 1.

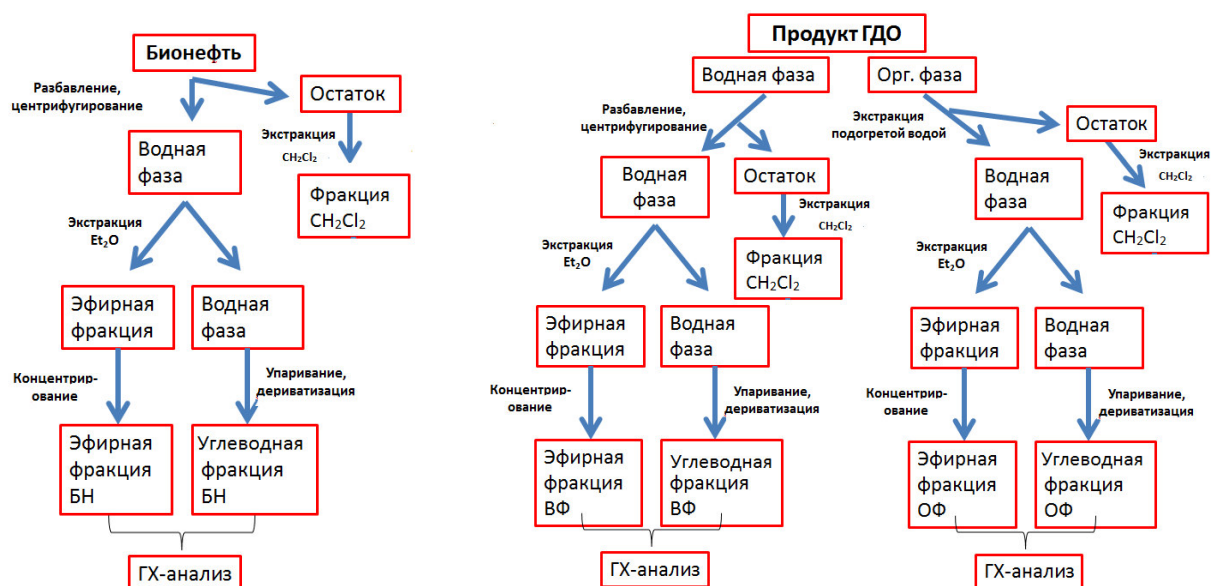


Рис. 1 Схема пробоподготовки для бионефти и продуктов ГДО.

### Разработка методики хроматографического анализа

На следующем этапе образцы различных фракций анализировались методом ГХ/МС и проводилась первичная идентификация их компонентов. Полученные данные кратко сведены в таблицу 1.

### Используемые методы ГХ анализа и состав фракций

Таблица 1

Фракция	Колонки и методы анализа	Классы соединений в составе
Остаток (из БН и продуктов ГДО)	Не анализируется ГХ	Высокомолекулярные фрагменты лигнина, смолы (по лит. данным).
«фракция $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ » (из БН) «фракция $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -ОФ» «фракция $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -ВФ»	ГХ/МС до высокой температуры ( $320^\circ\text{C}$ ) на неполярной колонке VF-5ms	Практически ничего не обнаруживается ГХ. Фрагменты лигнина, смолы.
«Эфирная фракция» (из БН)	ГХ/МС на неполярной колонке VF-5ms и высокополярной ИЖ 4MPyC <sub>6</sub> . ГХ*ГХ	Широкий спектр кислородсодержащих соединений, в основном фенольной природы.
«Эфирная фракция-ВФ» «Эфирная фракция-ОФ»	ГХ/МС на высокополярной колонке с ИЖ 4MPyC <sub>6</sub> .	Широкий спектр кислородсодержащих соединений фенольной природы, карбоновые кислоты.
«Углеводная фракция» (из БН)	ГХ/МС на неполярной колонке VF-5ms	Левоглюкозан, углеводы, кислоты, полиолы.
«Углеводная фракция-ВФ» «Углеводная фракция-ОФ»	ГХ/МС на неполярной колонке VF-5ms	По большей части полиолы, немного углеводов.

Для выбора оптимальной системы и условий разделения компонентов образцы каждой из фракций первоначально были проанализированы методом ГХ/МС на неполярной колонке VF-5ms. Полученные первичные данные и оценка состава по масс-спектрам была использована для дальнейшей оптимизации хроматографических условий.

На хроматограммах «фракций  $CH_2Cl_2$ » не выявлено практически никаких компонентов. Известно, что в этот экстракт попадают лишь низкомолекулярные фрагменты лигнина и смолы, которые на ГХ определить крайне сложно. Поэтому в дальнейшем для образцов было решено не поводить экстракцию дихлорметаном, а всю оставшуюся фракцию относить к нерастворимому остатку.

Для анализа «углеводных фракций» использовалась неполярная колонка VF-5ms, которая ранее успешно применялась для дериватизированных образцов биологического происхождения [6]. На полученных хроматограммах удалось обнаружить хорошо разделенные пики, большую часть из которых удалось идентифицировать (см. приложения 1, 2).

Анализ «эфирных фракций» показал, что они являются наиболее представительными и разнообразными по классам веществ. При этом разделение и идентификацию всех компонентов данных фракций невозможно повести с использованием неполярной колонки. Во-первых, в состав данной фракции входит большое число кислот и других сильнополярных соединений, для анализа которых нецелесообразно использовать колонки такого типа. Во-вторых, при использовании неполярной колонки выявлена недостаточная степень разделения пиков в области фенолов, кроме того, форма пиков для некоторых фенолов неудовлетворительная. В связи с этим было принято решение провести анализ данных фракций на высокополярных колонках на основе ИЖ. Из ряда испытанных колонок была выбрана система на основе 4MPyC<sub>6</sub>. В настоящее время данная колонка является наиболее полярной из разработанных в аналитической лаборатории Института катализа. Она позволила осуществить эффективное разделение большинства соединений, входящих в состав исследуемых «эфирных фракций», при этом получить удовлетворительную форму пиков для карбоновых кислот (см. приложение 3). Кроме того, чтобы более наглядно оценить многокомпонентность и многоклассовость данных смесей, «эфирная фракция», выделенная из БН, была также проанализирована методом ГХ\*ГХ. Пример образа для БН см. в приложении 4. В ходе оптимизации разделения методом ГХ\*ГХ были испытаны различные полярные и высокополярные колонки в комбинации с неполярной HP-5. В итоге наилучший результат был получен с колонкой 2MPyC<sub>9</sub> (см. приложение 4). Найденные оптимальные условия разделения также представлены в приложении 4.

### **Разработка подходов к интерпретации и идентификации**

На последнем этапе работы стояла задача детальной интерпретации хроматографических данных и идентификации компонентов. Для этого необходимо было разработать подход, позволяющий при использовании дополнительных хроматографических и масс-спектрометрических сведений отнести неидентифицированные компоненты к определенным химическим классам.

Сложность поставленной задачи заключалась в том, что в масс-спектрометрии не существует однозначных признаков для отнесения анализируемого компонента к тому или иному химическому классу. Существуют лишь некоторые закономерности масс-спектрометрического распада, которые могут говорить о вероятном присутствии тех или иных фрагментов в молекуле определяемого вещества. Причем данные закономерности зачастую сложно выявить напрямую из масс-спектра. Нередко лишь комбинация каких-то характерных свойств позволяет провести идентификацию.

В настоящей работе был предложен подход, позволяющий провести идентификацию соединений с использованием исходных ГХ/МС данных, а также методов многомерного математического анализа. Схожая идея лежит в основе современных способов

классификации биологических образцов с применением метода метаболомического профилирования [6]. К примеру, при классификации нескольких сортов винограда, отличающихся регионами произрастания, вкусо-ароматическими свойствами и т.п., используется набор признаков, а именно, содержание тех или иных метаболитов в анализируемом образце [7]. Для оценки схожести образцов и их объединения в определенные группы на основании большого набора признаков используются различные многомерные методы анализа данных: метод главных компонент (Principal componental analysis, PCA), кластерный анализ (Hierarchical clustering, HC), метод частичных наименьших квадратов (Partial least squares, PLS) и др.

В настоящей работе для классификации неизвестных соединений БН и продуктов ГДО многомерные методы впервые применялись к хроматографическим и масс-спектрометрическим данным. Данные методы были использованы в различных вариациях, при этом осуществлялся выбор исходных признаков для классификации. Для всех статистических расчетов в работе использовалась программа «STATISTICA 10».

По результатам ГХ/МС анализа в «углеводной фракции-ВФ» продуктов ГДО бионефти («Энерголеспром», г. Казань) содержалось порядка 60 компонентов, около половины из которых не удалось надежно идентифицировать по первичным ГХ/МС данным (см. приложение 1). Для решения данной проблемы была предложена следующая последовательность действий:

- 1) *Идентификация известных компонентов.* На первом этапе была проведена первичная идентификация путем сравнения масс-спектров всех анализируемых соединений с библиотекой NIST<sup>®</sup>11. В результате удалось идентифицировать 24 компонента, еще 4 были отнесены к тому или иному химическому классу путем сравнения с подобными масс-спектрами, 30 хроматографических пика остались неидентифицированными.
- 2) *Выбор признаков.*
  - а) Время удерживания использовалось в качестве единственного хроматографического признака, который имеет прямую связь с температурой кипения в случае применения неполярной колонки.
  - б) Молекулярная масса. Известно, что определение молекулярной массы дает наибольшую информацию о соединении при масс-спектрометрической идентификации.
  - в) Ион с наибольшей интенсивностью – один из наиболее важных признаков, используемых в масс-спектрометрии, соответствует наиболее стабильному фрагменту молекулы.
  - г) Разница между молекулярным ионом и ионом с самой высокой интенсивностью характеризует наиболее вероятное направление распада исходного молекулярного иона, что дает очень важную информацию о структуре соединения.
  - д) Относительная интенсивность 10 наиболее интенсивных линий в масс-спектре характеризует большинство направлений фрагментации молекулы и, как правило, дает наиболее исчерпывающую информацию.

Отдельная работа потребовалась для определения формата представления выбранных признаков. Время удерживания (а) представлялось в минутах. Параметры (б)-(г) представлялись в единицах массы и получались из спектра (m/z). Относительная эффективность (д) выражалась в массовых процентах, также получена из масс-спектра.

В итоге для образца ГДО была составлена таблица, включающая порядка 50 признаков. В ходе работы со статистическими данными по методу PCA, часть из них была исключена из рассмотрения как малозначимая. В результате расчеты производились по 34 признакам.

### 3) Выбор метода, оценка результатов.

Первоначально была сделана попытка провести обработку данных *методом главных компонент* (РСА). Главная суть метода заключается в аппроксимации данных и разложении их по новым векторам – главным компонентам. Цель таких преобразований состоит в: 1) упрощении системы путем уменьшения количества переменных, с одновременным исключением малозначимых; 2) классификации образцов путем выявления групп с наиболее близкими значениями переменных в новых координатах. Наглядное представление такой классификации дает построение графика нагрузок. Пример такого графика для образца «углеводной фракции-ВФ» продуктов ГДО бионефти приведен на рис. 2. График был построен по результатам обработки по методу РСА по 34 признакам. Каждая точка на графике относится к одному пику на хроматограмме. При этом, чем ближе точки друг к другу, тем более близкие по структуре соединения им соответствуют.

Возможность успешной классификации заключается в выделении определенных групп точек на графике. В том случае, если неизвестное соединение попадает в какую-либо группу точек, становится возможным произвести его отнесение к соответствующему химическому классу.

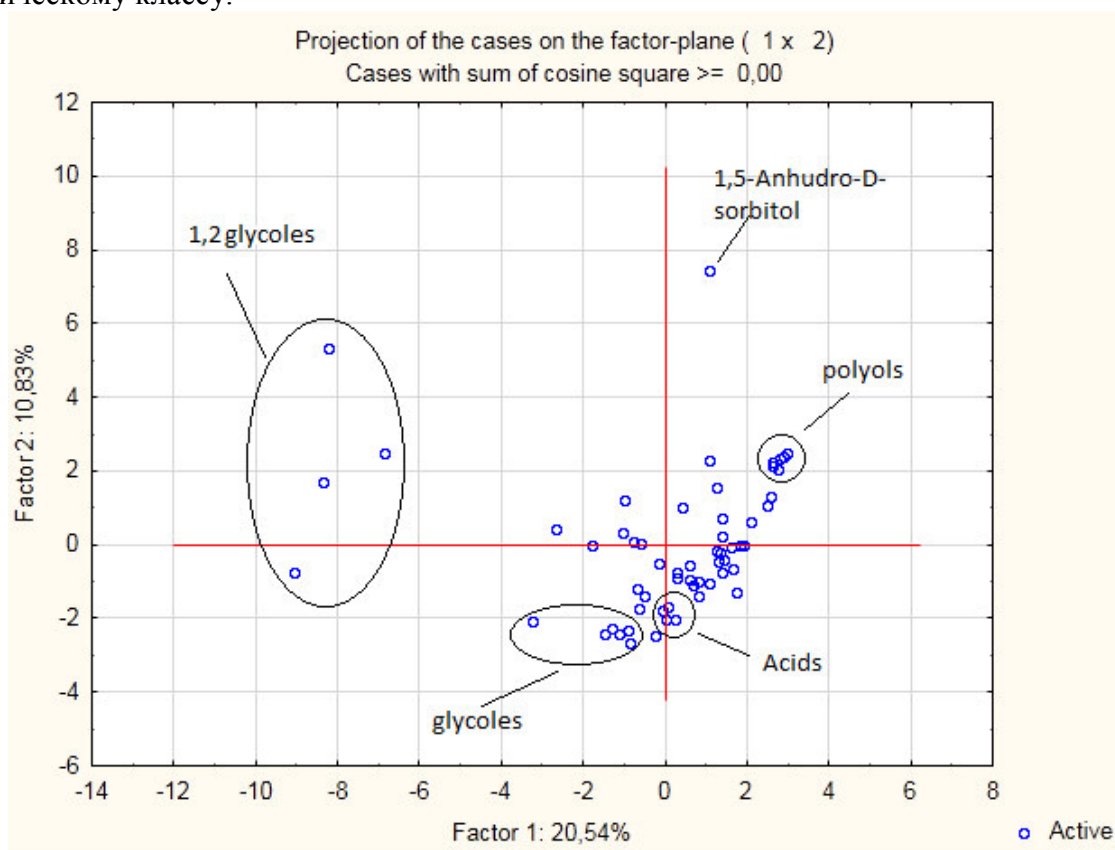


Рис. 2 График нагрузок, построенный по результатам расчета для «углеводной фракции-ВФ» продуктов ГДО бионефти («Энерголеспром», г. Казань) **по методу РСА**.

Как видно из рис. 2, на графике нагрузок «углеводной фракции-ВФ» удалось выделить несколько групп пиков и отнести их к определенным классам. В частности, было выделено две группы гликолей, а также группы, соответствующие кислотам и полиолам. Однако большую часть точек на графике достаточно сложно отнести к какой-либо группе при отсутствии дополнительной информации. На основании полученных данных было сделано заключение, что метод РСА не вполне удовлетворителен для классификации соединений в составе бионефти и продуктов ее ГДО. Тем не менее, многомерные методы позволяют решать поставленные задачи, то есть пригодны для



классификации неизвестных соединений на основании данных ГХ/МС. Кроме того, данный подход позволил исключить из рассмотрения малозначимые для классификации признаки.

Вторым возможным подходом является *иерархический кластерный анализ* (НС). НС представляет собой набор различных алгоритмов расчета, позволяющих объединять объекты в группы (кластеры) для их классификации. При этом наиболее наглядно представить результаты позволяет горизонтальная древовидная диаграмма (см. рис. 3, прилож. 5).

Для обработки данных образца «углеводной фракции-ВФ» был выбран тот же набор признаков, что и для метода РСА (34 признака). В отношении данного набора признаков применялась процедура поиска оптимальных методов кластеризации. Стоит отметить, что в зависимости от поставленной задачи существуют различные наборы алгоритмов расчета, которые в каждом конкретном случае дают более достоверные и наглядные результаты. Среди них можно выделить способы оценки расстояния между образцами и метод объединения образцов в группы (кластеризации). Путем перебора всех комбинаций методов и оценки получаемых результатов были выбраны следующие подходы: «Евклидово расстояние» как способ оценки расстояния и «Метод Варда» как способ объединения в группы.

Результат расчета для «углеводной фракции-ВФ» представлен в виде горизонтальной древовидной структуры на рис. 3.

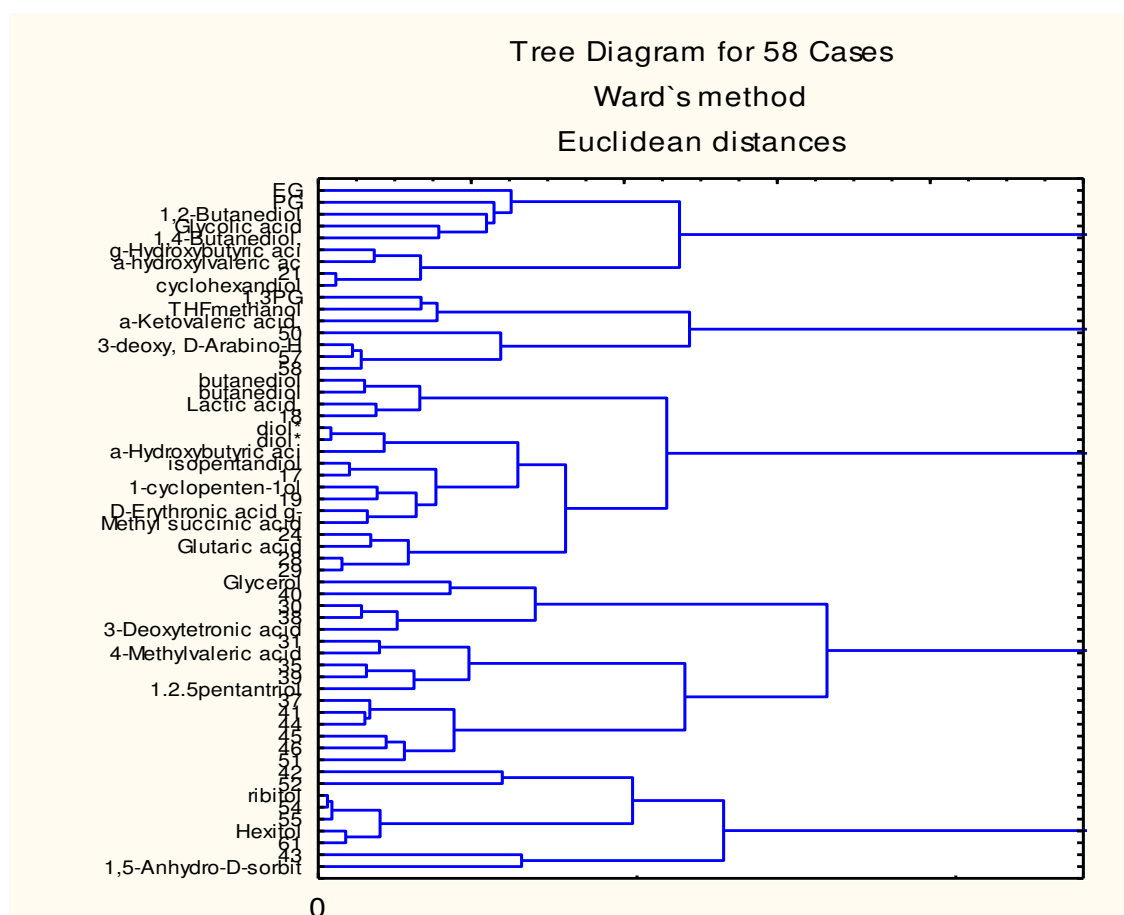


Рис. 3 Результаты расчета по методу иерархического кластерного анализа. Образец «углеводной фракции-ВФ» продуктов ГДО бионефти («Энерголеспрот», г. Казань).

На рис. 3 можно наблюдать формирование некоторых групп – кластеров на основании проделанных расчетов. Наиболее близкие по природе соединения объединяются соседними ветвями, при этом чем больше подобие, тем короче ветви. Далее при движении

по графику пары соединений объединяются в более крупные кластеры (по мере уменьшения степени подобия).

Таким образом, на исходной хроматограмме можно выделить группы пиков и приблизительно отнести их к определенным классам соединений. С учетом того, что половина пиков достоверно идентифицирована с помощью масс-спектрометрических данных, можно предположить, какому химическому классу соответствует каждый кластер. Например, 1,2-гликоли и гликолевая кислота относятся к отдельному кластеру (верхняя часть рис. 3). В нижней части рис. 3 рибитол и гекситол (полиолы) вместе с рядом неизвестных пиков формируют также свой кластер. Соответственно, неизвестные соединения в этом кластере (54, 55, 61) с высокой вероятностью можно отнести к полиолам. В средней части можно выделить кластеры, соответствующие различным кислотам, диолам. Отдельную группу формируют 3-деокситетроновая кислота, глицерин, а также компоненты под номерами 30, 40, и 38. Можно предположить, что данные неизвестные соединения имеют полиольную структуру, как и их соседи по кластеру. Таким образом, на основании полученной диаграммы (рис. 3) были сделаны предположения о классах всех соединений, входящих в состав анализируемого образца. При этом необходимо учесть, что речь идет лишь о компонентах, способных анализироваться с помощью ГХ. Аналогичным образом была проведена идентификация пиков на хроматограммах всех образцов «углеводных фракций» ГДО.

Применение метода кластерного анализа в случае «углеводной фракции» БН приведено в приложении 5. При этом неидентифицированных пиков на хроматограмме оказалось меньше, чем в продуктах ГДО, поэтому задача классификации была несколько проще. В целом, состав ГХ анализируемой части БН в основном был представлен углеводами и различными кислотами.

В случае «эфирных фракций», полученных в серии экспериментов с бионефтью производства «Энерголеспром», г. Казань (анализ на высокополярной колонке с ИЖ), неидентифицированных пиков оказалось совсем немного. В связи с этим апробация метода кластерного анализа для классификации компонентов «эфирных фракций» была проведена на продуктах гидрообработки бионефти другого происхождения (BTG, Нидерланды) в проточном режиме (см. условия экспериментов в следующем разделе). Результаты проделанных расчетов представлены в приложении 5. Первичные данные ГХ-МС анализа образца см. в приложении 3.

Таким образом, применение предложенного подхода для интерпретации данных ГХ/МС позволило провести приблизительную классификацию практически всех компонентов (анализируемых ГХ), входящих в состав рассмотренных фракций. Полученная информация использовалась в дальнейшем для оценки каталитической активности (см. ниже), а именно, на ее основе были рассчитаны соотношения различных классов соединений в составе исходной бионефти, а также продуктов ее каталитических превращений. На основании данной информации можно судить об эффективности процессов гидрообработки БН, делать предположения о направленности и природе химических превращений, лежащих в их основе.

### ***Результаты каталитических испытаний***

#### *Условия проведения каталитических экспериментов*

Каталитическая гидрообработка БН проводилась в двух режимах – проточном и замкнутом. При этом в том и в другом случае использовались температурные условия, соответствующие первой стадии стабилизации БН (< 250 °С).

*Стабилизация БН в замкнутом режиме.* Гидрообработка бионефти в данном режиме проводилась на установке высокого давления (Autoclave Engineers, США) в закрытом реакторе периодического действия (типа EZE Seal) из нержавеющей стали

объемом 300 мл. В экспериментах использовалась пиролизная жидкость, полученная из древесины березы («Энерголеспром», Казань, Россия). В качестве катализаторов выступали предварительно восстановленные (500-650 °С) гетерогенные системы NiMo-xP/SiO<sub>2</sub>, приготовленные с помощью золь-гель метода. В каждом эксперименте использовалось 3 г катализатора в виде порошка, около 60 мл (72 г) бионефти ( $m_{\text{БН}}^{\circ}/m_{\text{кат}} = 24$ ), 6 МПа «холодного» давления H<sub>2</sub> ( $V_{\text{H}_2}^{\circ}/m_{\text{БН}}^{\circ}$  (нл/кг<sub>БН</sub>) = 200). Нагрев закрытого реактора до реакционной температуры 230 °С осуществлялся в течение одного часа при постоянном перемешивании (1000 об/мин). При конечной температуре 230 °С реакция проводилась еще 3 часа (при 1800 об/мин). По окончании процесса и охлаждении реактора, продукты в газовой фазе анализировались с помощью ГХ-ТПД. Жидкие продукты (расслоение на две фазы – ОФ и ВФ) вместе с отработанным катализатором извлекались из реактора, разделялись путем центрифугирования и взвешивались для сведения массового баланса. Отработанный катализатор отмывался ацетоном и сушился перед проведением дальнейшего анализа.

*Стабилизация БН в проточном режиме.* Гидрообработка пиролизной жидкости в проточном режиме проводилась с использованием реактора с неподвижным слоем катализатора (диаметр – 12 мм, длина – 20 мм). Использовалась пиролизная жидкость, полученная из древесины сосны (производство Biomass Technology Group B.V., Нидерланды). Гетерогенный катализатор NiMo/SiO<sub>2</sub> (фракция 0,8-1 мм, m = 8 г) восстанавливался *in situ* в реакторе (500 °С, давление 0,1 МПа, поток H<sub>2</sub> – 500 см<sup>3</sup>/мин). Процесс проводился при температурах 210-215 °С, давлении P = 7,5 МПа, нагрузке 4 г<sub>БН</sub>/г<sub>кат</sub>·ч,  $V_{\text{H}_2}^{\circ}/m_{\text{БН}}^{\circ}$  (нл/кг<sub>БН</sub>·ч) = 250. Жидкие продукты охлаждались до комнатной температуры и собирались в ловушку под давлением.

#### *Результаты анализа продуктов ГДО бионефти в замкнутом режиме*

На рис. 4 приведена диаграмма ван Кревелена для исходной БН и продуктов ее гидрообработки в замкнутом режиме на катализаторах серии NiMo-xP. Данная диаграмма представляет элементный (С, Н, О) состав анализируемых проб в виде атомных отношений О/С и Н/С в пересчете на сухой остаток. Результаты были получены с применением HCNS анализа и определения влагосодержания путем титрования по методу Карла Фишера. Во всех экспериментах наблюдалось расслоение жидких продуктов на две фазы – органическую (ОФ) и водную (ВФ), состав каждой из них представлен на рис. 6. Отмечено, что в случае ВФ атомное отношение О/С осталось практически неизменным, при этом Н/С значительно увеличилось по сравнению с исходной БН. В случае ОФ напротив наблюдается заметное снижение отношения О/С, и лишь небольшой рост Н/С. Можно предположить, что часть компонентов в бионефти подвергалась деоксигенации и реполимеризации во время процесса гидрообработки, с менее эффективным протеканием реакций гидрирования/гидродеоксигенации. Соединения данной природы характеризуются малой полярностью и образуют ОФ. Другие соединения в исходном сырье были более склонны к реакциям гидрирования с сохранением кислорода в молекулярной структуре. Высокая полярность продуктов таких превращений позволила им сформировать водорастворимую фазу (ВФ).

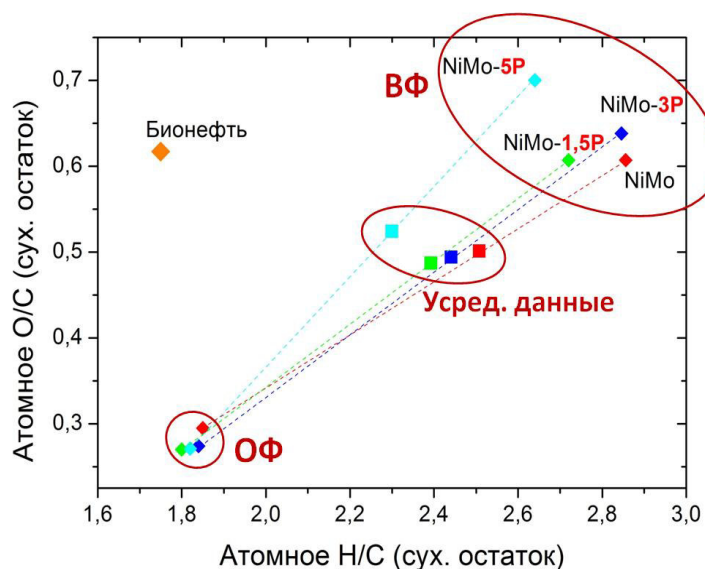


Рис. 4 Диаграмма ван Кревелена (элементный состав на сухой остаток) для исходной БН и продуктов ее гидрообработки на катализаторах серии NiMo-хР. Приведены данные для водных (ВФ) и органических фаз (ОФ) продуктов, а также результат их усреднения.

Наличие двух фаз продуктов несколько затрудняет понимание эффективности каталитического действия, поэтому в диаграмме ван Кревелена также представлены усредненные данные для полученных продуктов (расчет с учетом массовых выходов фаз, см. рис. 5 далее). В целом, на основании рис. 4 можно заключить, что наибольшую активность в целевом процессе проявил катализатор NiMo. Р-содержащие образцы были менее активными в реакциях гидрирования, причем их активность снижалась с увеличением содержания фосфора в составе катализатора.

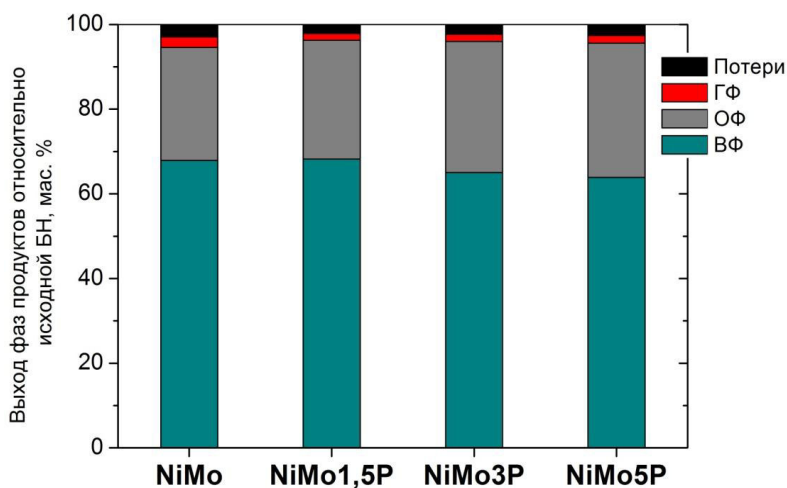


Рис. 5 Выход фаз продуктов (мас. %) после гидрообработки БН на катализаторах серии NiMo-хР.

На рис. 5 представлен массовый баланс по продуктам, а именно: выходы водной и органической фаз, а также продуктов в газовой фазе. Выход газообразных продуктов – в основном  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$  – не превышал 2%. При этом в случае системы NiMo выход метана (на рисунке не представлен) был выше, чем на остальных катализаторах из серии. Данное наблюдение согласуется с литературой и объясняется снижением метанирующей

способности никелевой фазы в результате ее разбавления атомами фосфора, а именно, за счет образования фосфидов в случае Р-содержащих образцов (характеризация катализаторов не являлась предметом данного исследования, и не приводится в отчете). Кроме того, в противоположность метану, выход  $\text{CO}_2$  увеличивался с ростом содержания Р в катализаторе, и вероятно обусловлен протеканием реакций декарбоксилирования карбоновых кислот, содержащихся в БН. Предположительно, данные превращения носят некаталитическую термическую природу, при этом их вклад увеличивается при снижении каталитической активности. Из рис. 5 нетрудно заметить, что выход ВФ с ростом количества Р в катализаторе также несколько снижается, в противоположность выходу ОФ. Выход коксовых отложений на катализаторах не превышал 0,2% (согласно элементному HCNS анализу, с совокупности с данными ТГА), на рисунке не представлен. Кроме того, на Р-содержащих катализаторах количество коксовых отложений оказалось чуть меньше, чем у образца NiMo, что аналогично снижению метанирующей способности и также связано с ролью фосфора.

Жидкие продукты ГДО бионефти (ОФ и ВФ) подвергались фракционированию и хроматографическому анализу, согласно процедуре, описанной в предыдущем разделе.

На рис. 6 приведено массовое распределение органических и водных фаз по фракциям после проведения экстракции. Состав исходной бионефти представлен для сравнения. Массовое содержание воды в анализируемых образцах определялось путем титрования по методу Карла Фишера. Нерастворимый остаток (рис. 6, Н/Р остаток) отделялся на этапе фракционирования и взвешивался. В основном данный остаток представляют крупные фрагменты лигнина и продукты реполимеризации. В «эфирную» и «углеводную» фракции, наиболее интересные и разнообразные по своему составу, вошли соединения, идентифицированные с помощью ГХ-МС, их массовое содержание определялось относительно внутреннего стандарта (винная кислота для углеводной фракции и ионол для эфирной фракции). Области, обозначенные на рис. 6 светло-серым цветом, отнесены к высокомолекулярным соединениям. Данные компоненты входили в «эфирный» и «углеводный» экстракты, однако не анализировались с помощью ГХ из-за недостаточной летучести, их количество определялось по вычету.

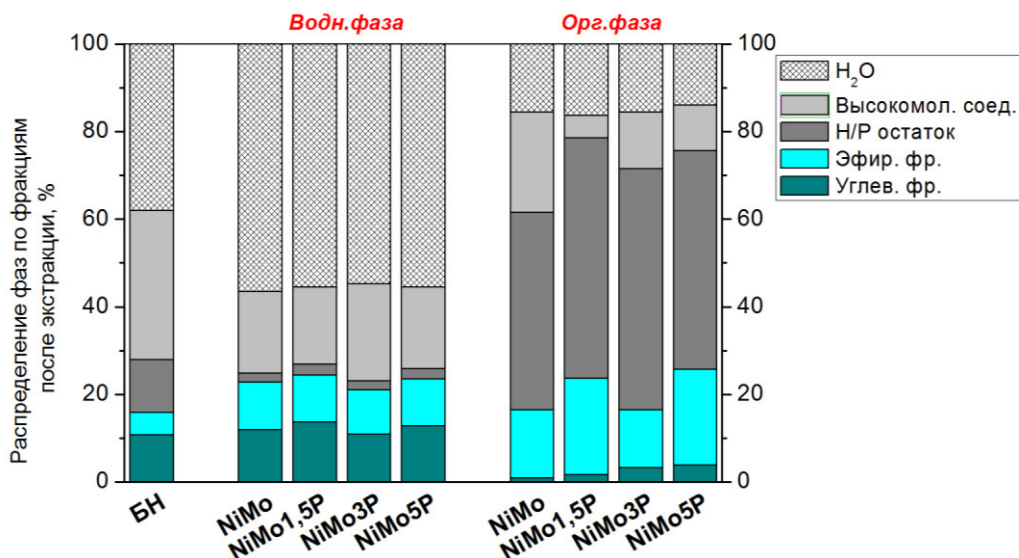


Рис. 6 Распределение ОФ и ВФ продуктов ГДО бионефти по фракциям после проведения экстракции.

Из данных, приведенных на рис. 6, можно видеть, что водные фазы примерно на половину состоят из воды. На долю нерастворимого остатка приходится около 2 мас. %, а ГХ анализируемые соединения, и высокомолекулярные компоненты содержатся в сопоставимых количествах (20-23%). В случае менее полярных органических фаз

содержание воды составляет порядка 15 мас. %. Основную долю представляет нерастворимый остаток, и в среднем 20% приходится на соединения, поддающиеся идентификации с помощью ГХ.

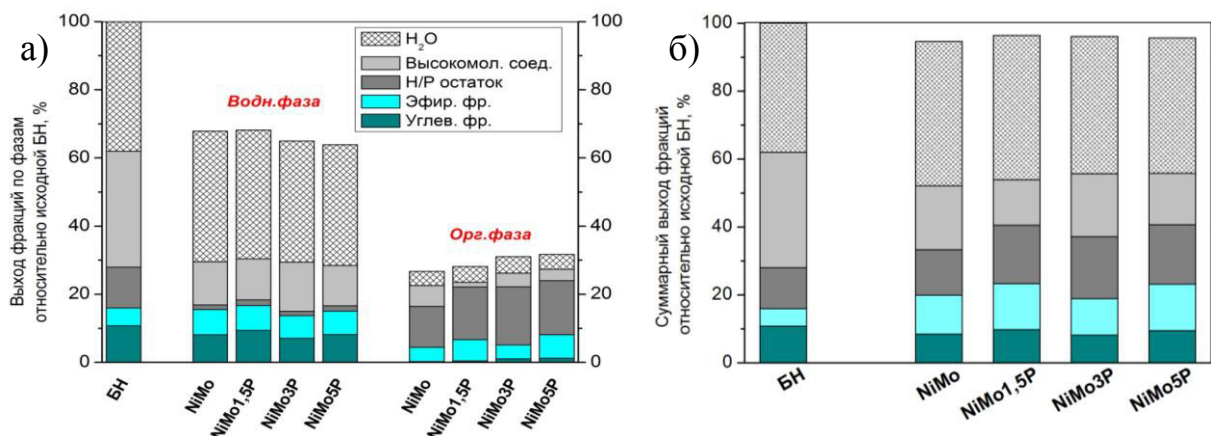


Рис. 7 Выходы фракций относительно исходной БН: а) отдельно по фазам (ОФ и ВФ); б) суммарные для соответствующих экспериментов.

Для формирования представлений о химических превращениях, которым подвергается пиролизная жидкость во время процесса ГДО, наиболее показательной является оценка выходов получаемых продуктов. На рис. 7а приведены выходы фракций для водных и органических фаз в отдельности. Также для сравнения приведен состав исходного сырья (БН), принятый за 100%. Данные, представленные на рис. 7б, получены путем суммирования выходов соответствующих фракций из ОФ и ВФ в одном эксперименте. Высота столбцов в данном случае соответствует выходу жидких продуктов (см. рис. 5).

Необходимо отметить, что количество воды в продуктах каталитических превращений лишь на 2-4% превосходит исходное количество воды в бионефти. Таким образом, в условиях стадии стабилизации БН, действительно, малоэффективно идут реакции гидродеоксигенации с удалением кислорода в виде воды. При этом наблюдаемый небольшой прирост, помимо данных каталитических превращений, может обуславливаться протеканием термических реакций реполимеризации. Подтверждением этому служит увеличение количества нерастворимого осадка в продуктах ГДО. Стоит отметить, что в случае катализатора NiMo количество этой фракции в продуктах лишь слегка выше исходного в бионефти. Предположительно, на данном катализаторе вклад реакции реполимеризации был наименьшим из-за его более высокой каталитической активности, что согласуется с высоким соотношением Н/С в продуктах (рис. 4).

Во всех каталитических экспериментах заметно снижается количество высокомолекулярных соединений, не поддающихся анализу методом ГХ, при этом увеличивается количество соединений в «эфирных» экстрактах. Таким образом, можно предположить, что часть высокомолекулярных соединений подвергается каталитическим реакциям гидрокрекинга с получением более низкомолекулярных компонентов, а часть реполимеризуется в нерастворимый осадок.



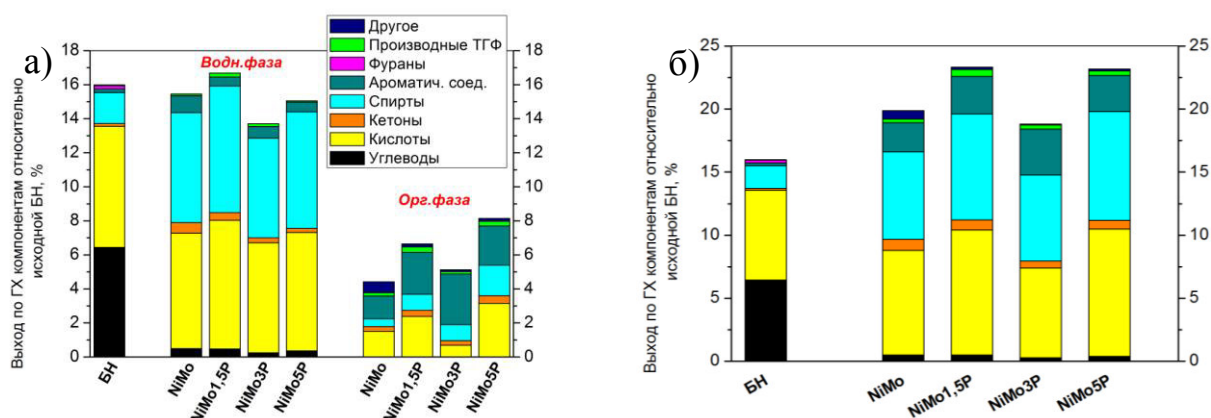


Рис. 8 Выходы ГК компонентов в продуктах ГДО и их доля в исходной БН: а) отдельно по фазам (ОФ и ВФ); б) суммарные для соответствующих экспериментов.

На рис. 8 представлена более детальная информация по выходам ГК компонентов, входящим в состав «эфирных» и «углеводных» фракций. Рис. 8а содержит данные для органических и водных фаз в отдельности, рис. 8б – результаты суммирования соответствующих данных для ОФ и ВФ в каждом эксперименте. Необходимо отметить, что в процессе ГДО индивидуальные компоненты пиролизной жидкости могут подвергаться весьма сложной цепочке превращений, обусловленной многокомпонентностью самой реакционной смеси, а также природой и стабильностью используемого катализатора. В литературе [8] показано, что маршруты и селективности реакций для модельных субстратов могут значительно отличаться от превращений, которые претерпевают эти же компоненты, но уже в условиях проведения реального процесса с БН. Кроме того, необходимо учесть, что часть хроматографических пиков при анализе как исходного сырья, так и получаемых продуктов удается отнести лишь к тем или иным классам органических соединений без установления точной структуры. В связи с этим в настоящей работе ГК компоненты, входящие в состав «эфирных» и «углеводных» экстрактов, были разделены на несколько основных групп в соответствии с их химической природой: углеводы, органические кислоты, кетоны, спирты (с разным числом гидроксильных групп, в том числе полиолы), ароматические соединения (фенолы, гваяколы, и др.), производные фурана.

В продуктах каталитических превращений отмечено значительное снижение количества углеводов (в исходной бионефти в основном обнаружен левоглюкозан). Данный результат свидетельствует о том, что в условиях процесса углеводы проявляют высокую реакционную способность. С одной стороны, они могут подвергаться реакциям реполимеризации. Согласно [9], данные превращения могут иметь термическую природу и/или катализироваться Бренстедовскими кислотами (органические кислоты в составе БН), с участием альдегидных групп в углеводах, а также низкомолекулярных альдегидах и кетонах. С другой стороны, в условиях стабилизации БН углеводы гидрируются до полиолов или превращаются в более низкомолекулярные спирты (двух-, трехатомные и др.) [10-12]. В пользу второго направления превращений свидетельствует значительный рост количества спиртов и полиолов в продуктах ГДО, отмеченный в настоящей работе (см. рис. 8). Основная часть данной фракции содержится в водной фазе после проведения процесса и лишь небольшая доля (рис. 8а, выход до 2%) все же растворяется в менее полярной органической фазе. Согласно данным рис. 8а, оставшиеся после реакции углеводы (выход менее 0,5%) переходят полностью в водную фазу, как и большая часть спиртов. Углеводы, альдегиды и кетоны в составе пиролизной жидкости в основном ответственны за ее низкую термическую и химическую стабильность, склонность к образованию кокса. Как было подчеркнуто выше, эффективное гидрирование данных

соединений в более стабильные производные и является ключевой целью проведения стадии стабилизации БН в мягких условиях.

Отмечено, что после каталитических экспериментов количество органических кислот в анализируемых образцах не снижается, а напротив, несколько вырастает (рис. 8б). Данное наблюдение свидетельствует в пользу того, что в условиях стадии стабилизации БН органические кислоты являются достаточно стабильными, что согласуется с литературными данными [13, 14]. Кроме того, их дополнительное количество может образовываться из углеводов, содержащихся в бионефти, за счет кислотно катализируемых реакций [15]. Из рис. 8а нетрудно видеть, что после проведения процесса кислоты в основном переходят в водную фазу.

Важно учесть, что в исходной БН не были обнаружены альдегиды, а кетоны составляли менее 0,5 мас. % (в основном циклические предельные и непредельные кетоны C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>). Причина может заключаться в том, что данные высоко реакционноспособные соединения подверглись превращениям в процессе «старения» БН. После каталитических экспериментов в продуктах отмечено увеличения количества кетонов до 0,8 мас. %. Однако в случае продуктов ГДО бионефти в основном их составляли соединения, содержащие в своей структуре лактоновое кольцо. Предположительно, их образование могло быть обусловлено протеканием реакций внутримолекулярной этерификации гидроксикислот, содержащихся в исходной бионефти.

Согласно данным рис. 8, в продуктах каталитических превращений БН наблюдается увеличение количества ароматических соединений (фенолы, гваяколы и др.), при этом большая их часть переходит в органическую фазу (см. рис. 8а). Данное наблюдение указывает на протекание реакций гидрогенолиза лигнинных компонент, содержащихся в исходном сырье, и согласуется с заметным уменьшением количества высокомолекулярных соединений после реакции (рис. 7).

В составе исходной БН обнаружены фураны (в основном фурфурол и 5-метилфурфурол, около 0,2 мас. %), являющиеся продуктами термодеструкции гемицеллюлоз в процессе пиролиза биомассы. При этом во время процесса гидрообработки данные соединения проявляют высокую реакционную способность и подвергаются полной конверсии до производных тетрагидрофурана (рис. 8, производные ТГФ, выход 0,3-0,6 %). В основном это осуществляется за счет гидрирования фуранового кольца, а также гидрирования альдегидной группы фурфуролов до спиртовой, с последующей этерификацией с карбоновыми кислотами с образованием эфиров. Так, к примеру, в продуктах ГДО БН были обнаружены тетрагидрофуранметанол-2 и его ацетат.

Таким образом, на основании совокупности полученных данных ГХ анализа можно заключить, что при гидрообработке пиролизной жидкости в мягких температурных условиях (230 °С) на исследованной серии катализаторов NiMo-xP протекали целевые реакции гидрирования высоко реакционноспособных компонент (фураны, углеводы), с образованием более стабильных соединений (спирты, полиолы, производные ТГФ). Отмечено, что в условиях стадии стабилизации невозможна полная конверсия карбоновых кислот, а их количество напротив увеличивается, в частности за счет протекания реакций гидролиза углеводов. Данный результат указывает на необходимость разработки катализаторов с повышенной коррозионной стойкостью не только для первой стадии процесса, но также и для более глубокой деоксигенации получаемых «стабилизированных» продуктов. Кроме того, применение методики фракционирования и методов ГХ анализа позволило установить, что при обработке БН в мягких условиях наблюдается конкуренция между термическими и каталитическими превращениями. С одной стороны, в результате протекания термических реакций реполимеризации увеличивается количество нерастворимого остатка. С другой стороны, за счет каталитических превращений растет число соединений, способных детектироваться с помощью ГХ, в частности низкомолекулярных ароматических компонент, образующихся в



ходе гидрогенолиза крупных лигниновых фрагментов. При этом в продуктах ГДО одновременно наблюдается уменьшение количества высокомолекулярных соединений, не поддающихся ГХ анализу.

### ***Результаты и выводы по проделанной работе***

В ходе реализации проекта получены следующие основные результаты:

- 1) Разработана методика пробоподготовки образцов бионефти и продуктов её гидрооблагораживания. Данная методика позволяет провести фракционирование и упростить задачу дальнейшего анализа продуктов методами ГХ.
- 2) Разработаны методики ГХ/МС и ГХ\*ГХ анализа с использованием неполярных и высокополярных (на основе ионных жидкостей) капиллярных колонок. Выбраны оптимальные условия анализа с получением хороших, информативных разделений.
- 3) Разработан подход, заключающийся в использовании метода иерархического кластерного анализа для идентификации компонентов смесей. Данный метод позволяет успешно классифицировать практически все соединения, которые не удалось идентифицировать по библиотеке масс-спектров. На основании полученных данных были рассчитаны относительные содержания различных классов соединений в составе анализируемых смесей.
- 4) По результатам комплексного анализа летучих компонентов БН и продуктов ее гидрообработки сделано заключение о маршрутах и природе химических превращений, лежащих в основе процесса при мягких условиях (230 °С), в присутствии катализаторов NiMo-xP, а именно:
  - установлено протекание целевых реакций гидрирования высоко реакционноспособных компонент (фураны, углеводы), с образованием более стабильных соединений (спирты, полиолы, производные ТГФ);
  - отмечен рост содержания карбоновых кислот предположительно за счет реакций гидролиза углеводов, что указывает на необходимость разработки катализаторов с повышенной коррозионной стойкостью для всех стадий гидрообработки БН;
  - на основании совокупности результатов фракционирования и последующего ГХ-МС анализа полученных фракций установлено наличие конкуренции между термическими и каталитическими превращениями; в частности показано увеличение количества нелетучих компонентов, неспособных растворяться в воде и дихлорметане, за счет протекания термических реакций реполимеризации;
  - отмечено увеличение количества летучих соединений предположительно за счет каталитических реакций гидрогенолиза нелетучих высокомолекулярных компонент.

## Список литературы

1. Elliott, D.C. *Energy Fuels* 21 (2007) 1792-1815
2. Bridgwater, A.V. *Biomass Bioenergy* 38 (2012) 68-94
3. Mortensen, P.M., Grunwaldt, J.-D., Jensen, P.A., Knudsen, K.G., Jensen, A.D. *Appl. Catal. A: Gen.* 407 (2011) 1-19
4. Venderbosch, R.H., Ardiyanti, A.R., Wildschut, J., Oasmaa, A., Heeres, H.J. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 85 (2010) 674-686
5. Shashkov, M.V., Sidelnikov, V.N. *J. Chromatogr. A.* 1309 (2013) 56-63
6. Matthew T, Zhou W., Rupprecht J., et al. *J. Biol. Chem.* 28 (2009) 284
7. Camara, J. S., Alves, M., Marques, J. C. *Talanta* 68 (2006) 1512-1521
8. Boscagli, C., Raffelt, K., Zevaco, T.A., Olbrich, W., Otto, T.N., Sauer, J., Grunwaldt, J.-D. *Biomass Bioenergy* 83 (2015) 525-538
9. Zandvoort, I., Wang, Y., Rasrendra, C.B., Eck, E.R., Bruijnincx, P.C., Heeres, H.J., Weckhuysen, B.M. *Chem. Sus. Chem.* 6 (2013) 1745-1758
10. Kobayashi, H., Ohta, H., Fukuoka, H.A. *Catal. Sci. Technol.* 2 (2012) 869-883
11. Ruppert, A.M., Weinberg, K., Palkovits, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* 51 (2012) 2564-2601
12. Wildschut, J., Arentz, J., Rasrendra, C.B., Venderbosch, R.H., Heeres, H.J. *Env. Prog. Sus. Ener.* 28 (2009) P. 450-460
13. Ardiyanti, A.R., Bykova, M.V., Khromova, S.A., Yin, W., Venderbosch, R.H., Yakovlev, V.A., Heeres, H.J. *Energy Fuels* 30 (2016) 1544-1554
14. Yin, W., Kloekhorst, A., Venderbosch, R.H., Bykova, M.V., Khromova, S.A., Yakovlev, V.A., Heeres, H.J. *Catal. Sci. Technol.*, (2016), DOI: 10.1039/c6cy00503a
15. Girisuta, B., Danon, B., Manurung, R., Janssen, L., Heeres, H.J. *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 8367-8375

## Приложение 1

Образец: «углеводная фракция-ВФ» продуктов ГДО бионефти (произв. «Энерголеспром», г. Казань), колонка VF-5ms

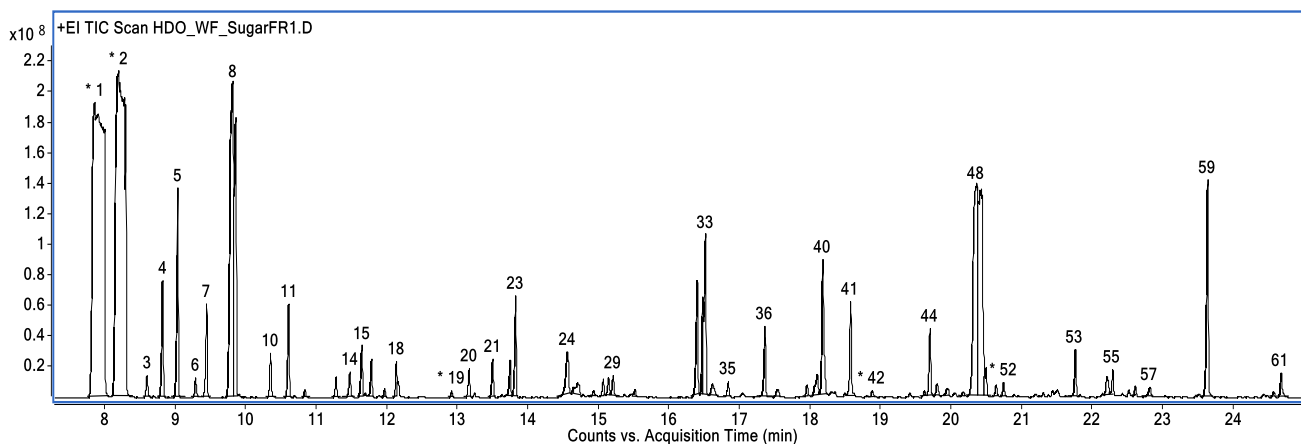


Таблица компонентов

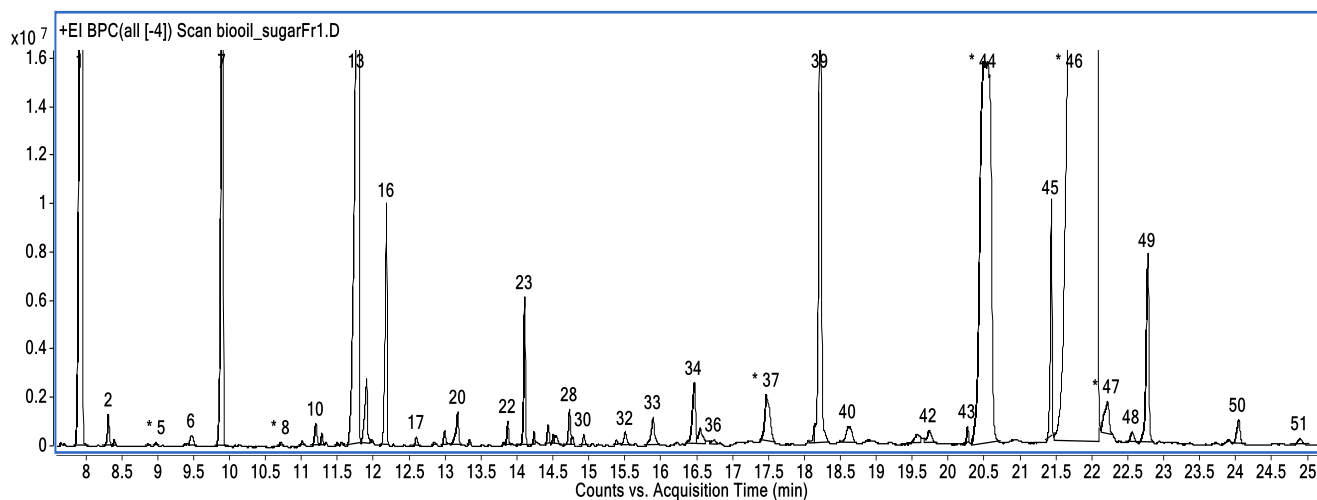
Peak	RT	Area	Area Sum%	Compound
1	7,855	2014148207	22,59	EG
2	8,196	1897581488	21,28	PG
3	8,595	24757273	0,28	1,3PG
4	8,816	117112398	1,31	butanediol
5	9,03	190301139	2,13	butanediol
6	9,282	23224400	0,26	THFmethanol
7	9,439	95426365	1,07	Lactic acid,
8	9,809	742418425	8,33	1,2-Butanediol
9	9,851	340174104	3,81	Glycolic acid
10	10,345	47444052	0,53	diol*
11	10,602	87290670	0,98	diol*
12	10,832	9699983	0,11	a-Hydroxybutyric acid
13	11,272	23396788	0,26	isopentandiol
14	11,47	30717818	0,34	a-Ketovaleic acid,
15	11,638	56107203	0,63	1,4-Butanediol,
16	11,775	39734187	0,45	1-cyclopenten-1ol
17	11,962	9942837	0,11	17
18	12,126	36815789	0,41	18
19	12,909	7332100	0,08	19
20	13,158	32353641	0,36	g-Hydroxybutyric acid
21	13,492	40734950	0,46	21
22	13,739	40717788	0,46	cyclohexandiol
23	13,816	100401198	1,13	Glycerol
24	14,552	84897108	0,95	24
25	14,695	30799778	0,35	D-Erythronic acid g-lactone
26	14,925	8870817	0,1	Methyl succinic acid
27	15,059	20583451	0,23	a-hydroxylvaleric acid

Приложение 1 (продолжение)				
28	15,133	22108930	0,25	28
29	15,199	24781017	0,28	29
30	15,509	10396945	0,12	30
31	16,39	134543761	1,51	31
32	16,468	98251607	1,1	3-Deoxytetronic acid
33	16,506	183750566	2,06	4-Methylvaleric acid
34	16,605	27716698	0,31	-
35	16,828	18501420	0,21	35
36	17,349	79212065	0,89	1.2.5pentantriol
37	17,534	16378093	0,18	37
38	17,947	15061735	0,17	38
39	18,091	41544548	0,47	39
40	18,169	170834028	1,92	40
41	18,563	106766241	1,2	41
42	18,871	12164213	0,14	42
43	19,61	8147840	0,09	43
44	19,689	72135376	0,81	44
45	19,789	17630674	0,2	45
46	19,942	15936922	0,18	46
47	20,157	9847210	0,11	Glutaric acid
48	20,349	705833073	7,91	L-(+)-Tartaric acid (внутренний стандарт)
49	20,399	488776198	5,48	L-(+)-Tartaric acid (внутренний стандарт)
50	20,483	27877767	0,31	50
51	20,625	16258073	0,18	51
52	20,733	16663557	0,19	52
53	21,75	48441445	0,54	ribitol
54	22,198	35806264	0,4	54
55	22,277	25913469	0,29	55
56	22,6	10402457	0,12	3-deoxy, D-Arabino-Hexonic acid
57	22,806	18520989	0,21	57
58	23,501	3648795	0,04	58
59	23,622	240733071	2,7	1,5-Anhydro-D-sorbitol
60	24,558	7318209	0,08	Hexitol
61	24,665	32817522	0,37	61

Прим. Номера обозначены соединения неидентифицированные при первичной идентификации.

## Приложение 2

Образец: «углеводная фракция-БН» (БН производства «Энерголеспром», г. Казань),  
колонка VF-5ms.

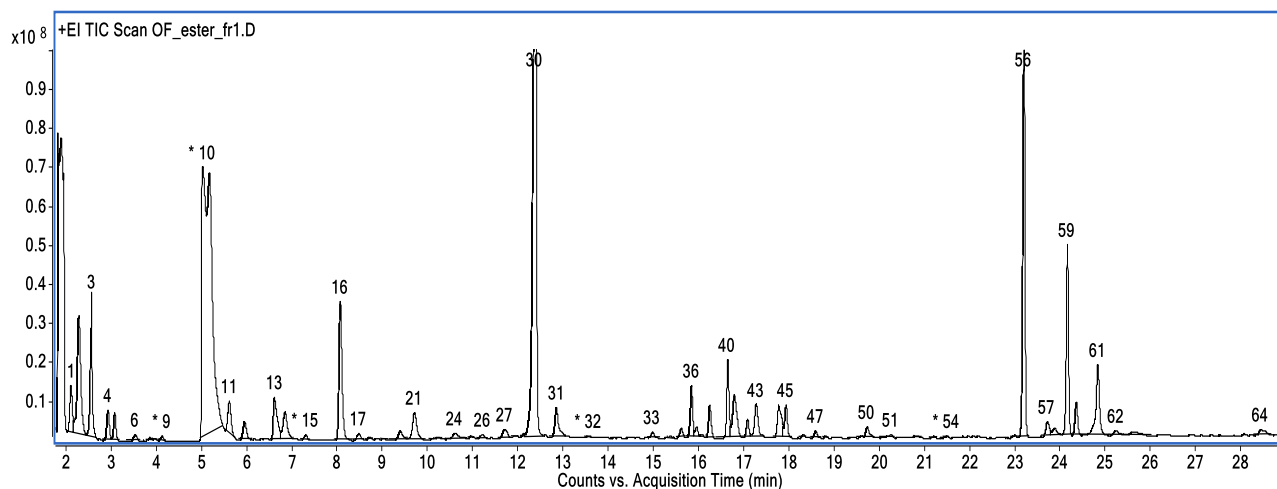


#	RT	Area	Area Sum%	Compound
1	7,904	72584822	6,75	Ethylene glycol
2	8,307	2704703	0,25	*Lactic acid
3	8,39	653984	0,06	3
4	8,865	253256	0,02	4
5	8,971	366504	0,03	5
6	9,463	1593601	0,15	Lactic acid
7	9,884	46887241	4,36	Glycolic acid,
8	10,71	455327	0,04	8
9	11,005	519669	0,05	9
10	11,192	2352942	0,22	Pentanoic acid, 4-oxo
11	11,277	1032357	0,1	b-Lactic acid
12	11,488	391880	0,04	12
13	11,757	89716154	8,35	13
14	11,896	7501452	0,7	14
15	11,957	165072	0,02	15
16	12,173	18960822	1,76	16
17	12,589	988567	0,09	17
18	12,841	429055	0,04	18
19	12,985	1310404	0,12	19
20	13,166	3862540	0,36	20
21	13,332	442230	0,04	1,4-dioxane-2,3-diol
22	13,861	1773311	0,16	22
23	14,096	10224812	0,95	1,4-Dioxane, 2,5-diol
24	14,227	1033288	0,1	24
25	14,422	1650832	0,15	-
26	14,496	927726	0,09	-
27	14,532	967226	0,09	Pentanoic acid, 2-oxo

Приложение 2 (продолжение)				
28	14,719	3294779	0,31	Succinic acid
29	14,765	566826	0,05	Pyrocatechol
30	14,918	1176525	0,11	Methyl succinic acid
31	15,371	627390	0,06	31
32	15,494	1985797	0,18	32
33	15,881	4446003	0,41	33
34	16,456	7914781	0,74	<b>2,4-Bishydroxybutanoic acid</b>
35	16,537	2961986	0,28	35
36	16,728	1068620	0,1	36
37	17,459	10097073	0,94	<b>acid</b>
38	18,125	1864119	0,17	38
39	18,204	51991634	4,84	<b>triol?</b>
40	18,595	4594270	0,43	2-Ethyl-3-trimethylsilyloxy(trimethylsilyl)butyrate
41	19,555	2607844	0,24	41
42	19,719	2571774	0,24	Deoxyribopyranose
43	20,255	1239571	0,12	-
44	20,477	168364971	15,66	Tartaric acid,(int st)
45	21,419	15802212	1,47	Levoglucosan?
46	21,685	487875090	45,39	Levoglucosan
47	22,202	6294736	0,59	47
48	22,541	1692947	0,16	Ribitol
49	22,762	20814975	1,94	Glucopyranose
50	24,025	3787905	0,35	1,5-Anhydro-D-sorbitol
51	24,875	1501729	0,14	51

## Приложение 3

Образец: «эфирная фракция-ОФ» продуктов ГДО бионефти (произв. ВТГ, Нидерланды),  
колонка 4МРyC<sub>6</sub>



Peak	RT	Area	Area Sum%	Compound
1	2,103	49220592	1,23	2-Furanol, tetrahydro-2-methyl-
2	2,276	173601829	4,34	2-Butanol
3	2,556	112675552	2,82	-
4	2,921	30700511	0,77	2-Pentanol
5	3,069	27889420	0,7	1-Butanol
6	3,523	9453031	0,24	
7	3,837	4388515	0,11	2-Hexanol
8	3,949	2555091	0,06	
9	4,116	6977595	0,17	1-Pentanol
10	5,012	1035702412	25,89	Acetic acid+pentanone-3
11	5,604	42166298	1,05	Cyclopentanol, 2-methyl
12	5,941	27690324	0,69	Cyclopentanone, 2-methyl
13	6,601	69632722	1,74	Propanoic acid
14	6,835	50694803	1,27	2-Hexen-1-ol
15	7,293	8690659	0,22	Cyclopentanone, 2-ethyl-
16	8,058	165204143	4,13	Butanoic acid
17	8,464	10799971	0,27	.α-Methylbutyric acid
18	8,705	4637325	0,12	β-Methylbutyric acid
19	9,011	2302186	0,06	
20	9,383	20456066	0,51	
21	9,699	52233737	1,31	Pentanoic acid
22	10,104	2205291	0,06	THF*
23	10,227	4468693	0,11	2-Furanmethanol, tetrahydro-5-methyl-, trans-
24	10,598	20978658	0,52	2-Furanmethanol, tetrahydro-
25	10,951	3066059	0,08	
26	11,199	9165767	0,23	Hexanoic acid
27	11,697	19556895	0,49	
28	11,936	2626791	0,07	

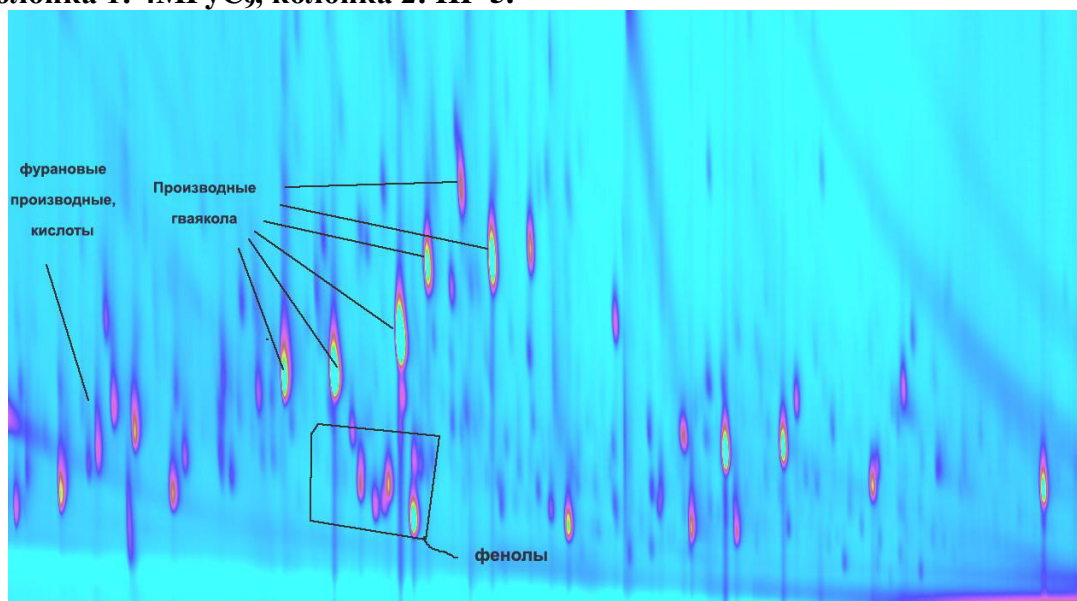
Приложение 3 (продолжение)				
29	12,113	3823021	0,1	
30	12,366	747061717	18,67	int st
31	12,838	47268089	1,18	2-Furanmethanol, tetrahydro-, acetate
32	13,546	3781623	0,09	2-Furanmethanol, tetrahydro-, propanoate
33	14,962	8991060	0,22	Phenol, 2,3-dimethyl-
34	15,356	5241417	0,13	2-Methoxy-6-methylphenol
35	15,602	10722689	0,27	2(3H)-Furanone, dihydro-3,5-dimethyl-
36	15,824	52576835	1,31	o-Guaiacol
37	15,939	12224505	0,31	
38	16,053	3499911	0,09	Phenol, 2,4,6-trimethyl-
39	16,231	33861020	0,85	Phenol, 2-methyl-
40	16,628	72513466	1,81	Phenol
41	16,774	72202302	1,8	2(3H)-Furanone, dihydro-5-methyl-
42	17,065	20874029	0,52	Butyrolactone
43	17,255	49228319	1,23	p-Methylguaiacol
44	17,754	53454544	1,34	Phenol, 3-methyl-
45	17,919	34393192	0,86	Phenol, 4-methyl-
46	18,303	3085180	0,08	Phenol, 2,3-dimethyl-
47	18,57	9406072	0,24	Phenol, 2-ethyl-
48	18,792	3036917	0,08	Phenol, 3-ethyl-
49	19,588	2553194	0,06	Benzoic acid
50	19,712	17614128	0,44	
51	20,237	7696767	0,19	
52	20,808	4373075	0,11	,3-Dimethyl-4-hydroxy-2-butenic lactone
53	21,181	2968189	0,07	
54	21,475	2188750	0,05	
55	22,968	3417954	0,09	
56	23,179	335984294	8,4	Phenol, 2,6-dimethoxy-
57	23,698	22154750	0,55	Pyrocatechol, 3-methoxy-
58	23,855	15691629	0,39	Pyrocatechol, 3-methyl-
59	24,14	170400616	4,26	2,5-Dimethoxybenzyl alcohol
60	24,338	34516124	0,86	Toluene, 3,4,5-trimethoxy-
61	24,813	105519549	2,64	Catechol
62	25,221	12450460	0,31	
63	25,649	19876323	0,5	4-Methylcatechol
64	28,416	16916273	0,42	2(1H)-Naphthalenone hexahydro
65	31,482	9204841	0,23	4-Acetylsyringol



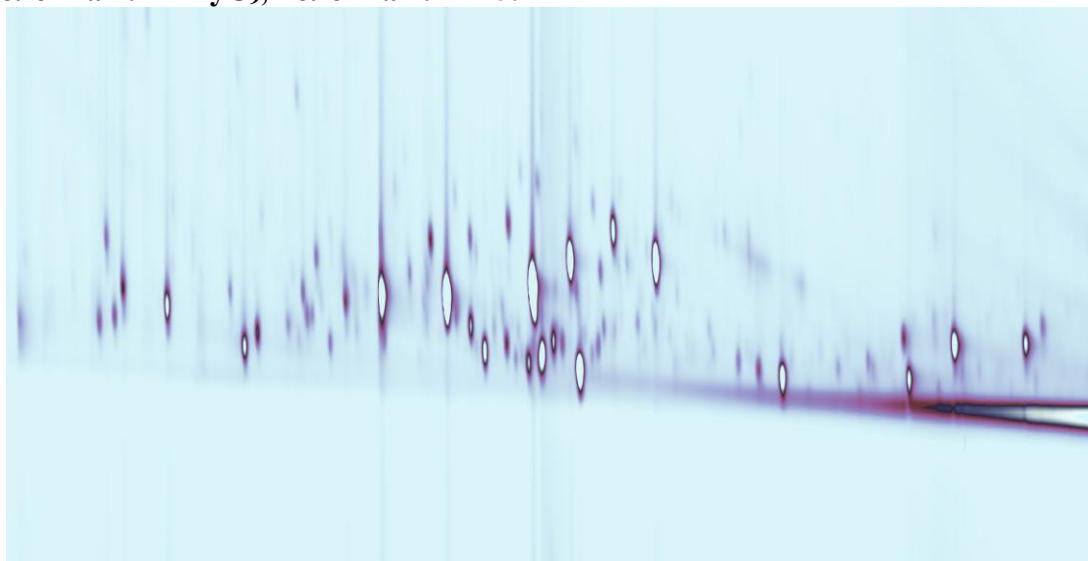
## Приложение 4

Образец: «эфирная фракция-БН» (БН производства BTG, Нидерланды)

**Колонка 1: 4МРyC<sub>9</sub>, колонка 2: НР-5.**



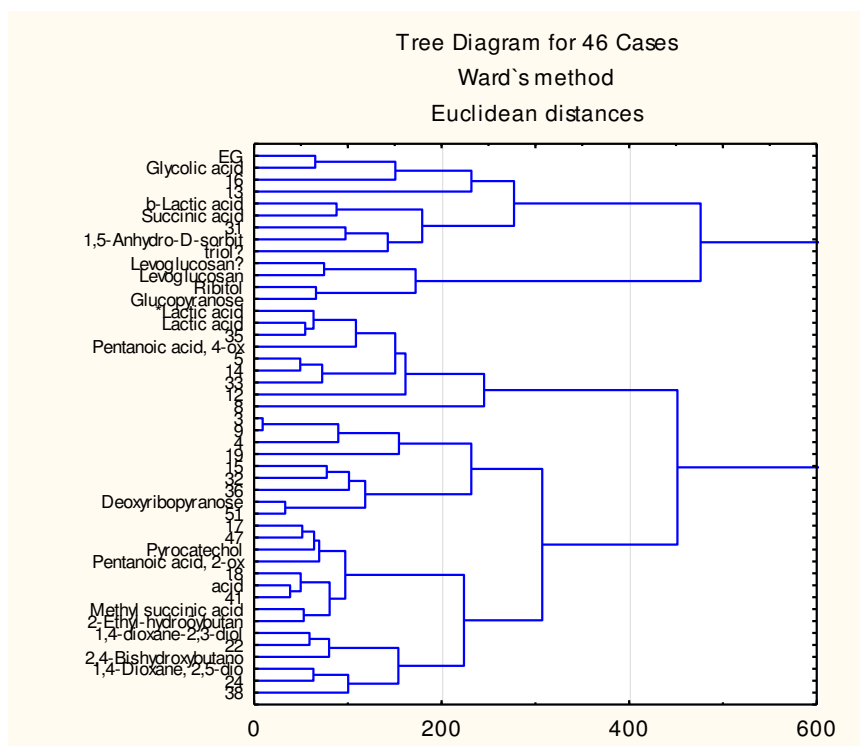
**Колонка 1: 2МРyC<sub>9</sub>, колонка 2: НР-5.**



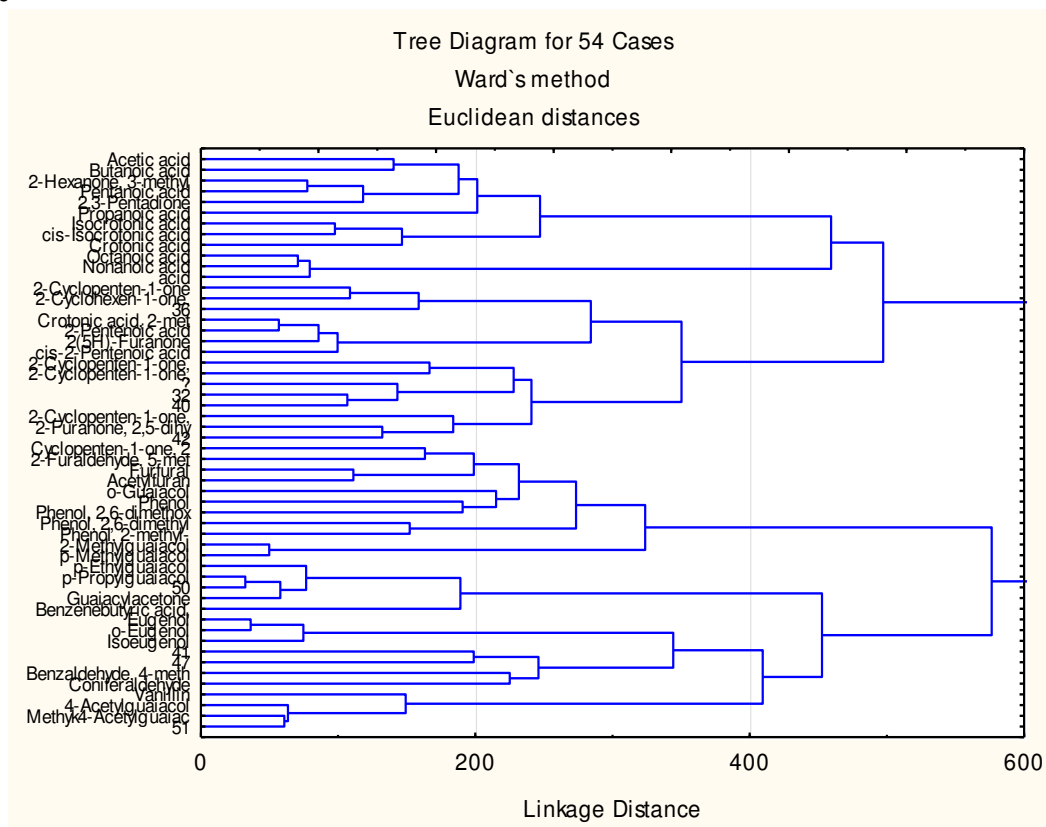
*Условия разделения: 70 °С (3 мин) – 8°/мин – 280 °С (15 мин).  
Испаритель – 300 °С. Скорость потока: первая колонка (гелий) – 0,8 мл/мин, вторая колонка (водород) – 25 мл/мин.*

## Приложение 5

Результаты расчета по методу иерархического кластерного анализа. Образец «углеводной фракции-БН» (БН производства «Энерголеспром», г. Казань)



Результаты расчета по методу иерархического кластерного анализа. Образец «эфирной фракции-ОФ» продуктов гидрообработки бионефти (BTG, Нидерланды) в проточном режиме



**«Разработка комплексного анализа бионефти и продуктов ее каталитического гидрооблагораживания» Шашкова М.В., Быковой М.В.**

Задача хроматографического анализа многокомпонентных смесей, в том числе, состоящих из соединений различных классов, безусловно, является актуальной в настоящее время. Интерес к методам определения состава таких смесей обусловлен возрастающим количеством исследований, посвященных переработке природного сырья. В качестве примера подобного процесса авторами работы совершенно обоснованно было выбрано получение и каталитическая переработка бионефти. Продуктами такого процесса являются смеси органических соединений различного строения и полярности. Прямой хроматографический анализ бионефти (БН) и продуктов ее гидрооблагораживания (ГДО), по ряду причин, невозможен. В связи с этим, целью работы Шашкова М.В. и Быковой М.В. являлась разработка комплекса процедур разделения и анализа газохроматографическими методами для оценки химического состава пиролизной жидкости лигнинсодержащего сырья (бионефти), а также продуктов её каталитического гидрооблагораживания.

Для успешного выполнения проекта перед авторами стояла необходимость выполнения ряда задач, направленных на поиск способов предварительного разделения и дериватизации компонентов БН и ГДО, подбор методик хроматографического анализа, включая выбор неподвижной фазы для проведения анализа, а также поиск способов математической обработки результатов, позволяющих с высокой степенью достоверности отнести неизвестные соединения в составе анализируемых образцов к определенным классам органических веществ.

Считаю, что в результате выполнения работы все поставленные задачи были выполнены с достижением положительного результата:

1. Разработанная авторами методика разделения и дериватизации компонентов БН и ГДО позволяет подготовить хроматографические образцы, успешно анализируемые на последующих этапах. Количество остатков, не подвергающихся анализу, не превышает разумных пределов. Интерпретация собственных результатов и литературных данных позволяет заключить, что данные остатки представляют собой в основном продукты неполного превращения лигнина и др. высокомолекулярные соединения.

2. Авторами подобраны методы хроматографического анализа (как ГХ-ГХ, так и ГХ-МС), позволяющие удовлетворительно разделить анализируемые компоненты. Выбраны методы математической обработки, позволяющие по ряду ключевых критериев отнести неизвестные компоненты к определенному классу органических соединений. Данный результат является положительным, поскольку для ряда применений не требуется установления точной структуры компонентов смеси, а достаточно лишь общей информации о физико-химических свойствах, которыми обладает тот или иной класс органических соединений.
3. Используя разработанные методики разделения, анализа и обработки данных, авторами проанализирован ряд образцов БН и продуктов ГДО, полученных с использованием различных Ni-Mo катализаторов. Полученные результаты подтверждают возможность успешного использования разработанных авторами методов для анализа реальных объектов переработки биомассы.

Суммируя вышесказанное, можно сделать заключение, что проект выполнен полностью. Полученные результаты, безусловно, являются актуальными, а возможность их применения при исследовании реальных объектов была продемонстрирована уже в рамках выполнения проекта. Возможно, обсуждаемы каталитические свойства используемых Ni-Mo систем и условий ГДО, определяющие глубину гидропереработки БН. Однако, стоит заметить, что данная область не являлась объектом исследования в рамках данного проекта, а является смежным направлением работы.

Считаю, что работа может быть окончательно профинансирована в полном объеме.

С уважением, Приходько С.А.

Рецензия на отчет по работе Шашкова М.В. и Быковой М.В. «Разработка комплексного анализа бионефти и продуктов ее каталитического гидрооблагораживания».

Работа посвящена исследованию состава продуктов переработки биомассы. Авторы использовали метод газовой хроматографии – масс-спектрометрии (*ГХ-МС*) и метод двумерной хроматографии (*ГХ\*ГХ*) для комплексного анализа бионефти (*БН*) и продуктов ее гидрооблагораживания (*ГДО*). При исследовании таких сложных объектов необходимой стадией является пробоподготовка. Авторы разработали схему последовательных экстракций с использованием различных растворителей. При этом были получены две несмешивающиеся фазы, которые анализировали по отдельности и суммировали результаты анализа.

Для разделения исследуемых объектов методом газовой хроматографии авторы использовали несколько типов капиллярных колонок. В том числе и высокополярные колонки с ионными жидкостями, которые были приготовлены в рамках данной работы. Данные колонки, не имеющие коммерческих аналогов, показали удовлетворительную селективность при разделении *БН* и *ГДО*.

Для идентификации разделенных компонентов применяли *ГХ-МС*. Используя колонки различной полярности было идентифицировано несколько десятков соединений. Однако значительное количество веществ не удалось идентифицировать из-за отсутствия их масс-спектров в базах данных. Для отнесения неидентифицированных веществ к определенному классу соединений авторы использовали метод иерархического кластерного анализа.

Таким образом, считаю, что в целом были решены поставленные перед авторами задачи: определена схема пробоподготовки продуктов переработки биомассы, подобраны условия *ГХ-МС* и *ГХ\*ГХ* разделений исследуемых образцов и предложен подход к идентификации компонентов.

Хотелось бы отметить, что впервые в хроматографии предложен метод кластерного анализа для классификации и группирования по определенным признакам компонентов в пределах одной пробы. Возможно, что при более удачном выборе совокупности признаков удастся более точно классифицировать неизвестные компоненты.

В качестве замечания хотелось бы отметить, что термин «методика» по отношению к данной работе выбран неудачно. Разработка методики подразумевает наличие

определенных метрологических характеристик, таких как воспроизводимость, сходимость, повторяемость. Авторы определили подходы к комплексному анализу таких сложных объектов, как продукты переработки биомассы. На примере образцов БН производства «Энерголеспром», г. Казань и БН производства BTG, Нидерланды была показана возможность определения их состава.

Считаю, что данная работа является законченным исследованием, имеющим практическую значимость и заслуживает высокой оценки.