

## Zastosowanie chromatografii gazowej i cieczowej w badaniach produktów ciekłych pirolizy mikrofalowej

### Implementation of gas and liquid chromatography in the study of liquid products of microwave-assisted pyrolysis

Zygmunt Burnus, Jarosław Markowski

*Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy*

**STRESZCZENIE:** W niniejszej pracy zbadano możliwości wykorzystania technik chromatografii gazowej GC-FID oraz GC-MS wspomaganą klasyczną chromatografią cieczą LC do badania składników biooleju pochodzącego z pirolizy biomasy stałej. Badania biomasy i produktów jej przerobu mają na celu rozwój technologii paliw proekologicznych i/lub zawierających frakcje otrzymane z biomasy lub surowców odpadowych. Celem tych działań jest stopniowe zwiększanie wykorzystania źródeł energii pochodzących z surowców odnawialnych przy jednoczesnym ograniczaniu zastosowania surowców kopalnych. Jest to jedno z działań, których efektem ma być ograniczenie emisji GHG. Działanie to jest związane z wytycznymi dyrektyw Unii Europejskiej nakazujących wzrost udziału odnawialnych źródeł energii w transporcie oraz energetyce. Są to dyrektywy 2003/30/WE oraz 2009/28/WE, dotyczące promowania użycia biopaliw lub innych paliw odnawialnych w transporcie oraz wzrostu udziału pozyskiwania energii ze źródeł odnawialnych w różnych sektorach krajów Wspólnoty Europejskiej. Energetyczne wykorzystanie biomasy to jeden z głównych obszarów zainteresowania polityki energetycznej Polski, zbieżnej z celami polityki wyznaczonymi przez Unię Europejską. W niniejszym artykule dokonano przeglądu literatury w zakresie rodzajów biomasy występującej w Polsce oraz zastosowania technik chromatografii gazowej i cieczowej (Py-GC, GC-MS, GC-FID) w badaniu ciekłych produktów procesu pirolizy biomasy. Opracowano warunki chromatograficzne badania produktów ciekłych pirolizy biomasy stałej przy wykorzystaniu reaktora mikrofalowego do pirolizy jako elementu aparatury umożliwiającego badania technikami chromatograficznymi. Przy zastosowaniu dobranych warunków analitycznych wykonano badania ciekłych produktów pirolizy biomasy: mискantu olbrzymiego, słomy, trocin sosnowych, łusek słonecznika i ziaren kawy. Zidentyfikowano składniki biooleju pochodzącego z pirolizy biomasy i zaproponowano metodę oznaczania ilościowego składników biooleju. Wykazano możliwość jednoczesnego zastosowania różnych technik chromatografii gazowej w celu poznania składu chemicznego biooleju pochodzącego z pirolizy mikrofalowej różnego rodzaju biomasy stałej.

**Słowa kluczowe:** chromatografia gazowa, chromatografia cieczowa, spektrometria mas, biomasa, piroliza mikrofalowa.

**ABSTRACT:** In this work, the possibilities of implementation of the GC-FID and GC-MS gas chromatography techniques supported by classic LC liquid chromatography to study the components of bio-oil derived from the pyrolysis of solid biomass were examined. Research on biomass and its processing products is aimed at the development of pro-ecological fuels and / or fuels containing fractions obtained from biomass or waste materials. The aim of these activities is to gradually increase the use of energy sources derived from renewable raw materials and limiting the use of fossil raw materials. It is one of the ways to reduce GHG emissions. This action is related to the guidelines of the European Union Directives describing an increase in the share of renewable energy sources in transport and energy – Directives 2003/30/EC and 2009/28/EC – the promotion of the use of biofuels or other renewable fuels in transport and the increase in the share of energy obtained from renewable sources in various sectors of the European Community. The use of energy obtained from biomass is one of the main areas of interest in Poland's energy policy, consistent with the policy objectives set by the European Union. This article describes the types of biomass found in Poland and the use of gas and liquid chromatography techniques (Py-GC, GC-MS, GC-FID) in the study of liquid products of the biomass pyrolysis process. The chromatographic conditions for testing liquid products of solid biomass pyrolysis with the use of a microwave pyrolysis reactor as an element of the apparatus enabling the research with chromatographic techniques were developed. Using selected analytical conditions, tests were carried out on liquid products of biomass pyrolysis: giant miscanthus, straw, pine sawdust, sunflower husks and coffee grounds. The components of bio-oil derived from biomass pyrolysis were identified and a method for the quantification of bio-oil components was proposed. The possibility of the simultaneous application of various gas chromatography techniques to understand the chemical composition of bio-oil from microwave pyrolysis of various types of solid biomass was demonstrated.

**Key words:** gas chromatography, liquid chromatography, mass spectrometry, biomass, microwave-assisted pyrolysis.

Autor do korespondencji: Z. Burnus, e-mail: [zygmunt.burnus@inig.pl](mailto:zygmunt.burnus@inig.pl)

Artykuł nadesłano do Redakcji: 22.11.2021 r. Zatwierdzono do druku: 19.01.2022 r.

## Wstęp

W ubiegłych latach w Instytucie Nafty i Gazu – Państwowym Instytucie Badawczym zrealizowano szereg prac z wykorzystaniem zaawansowanych technik chromatograficznych, w ramach których badano produkty pochodzenia roślinnego pod kątem zawartości ich głównych składników (Burnus, 2010) lub też zawartości substancji śladowych, które miały wpływ na parametry fizykochemiczne produktu finalnego (Burnus, 2020). W wymienionych pracach wykorzystano technikę chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną GC-FID, z detekcją mas GC-MS oraz wstępne przygotowanie próbki przy zastosowaniu chromatografii cieczerwowej z żelem krzemionkowym o obniżonej polarności. Matryce oceniane w ramach badań stanowiły przeważnie estry metylowe kwasów tłuszczowych lub średnie destylaty pochodzące z procesu współwodornienia.

Proces współwodornienia jest jedną z form przetwarzania biomasy (odpadowego oleju roślinnego poprzez proces Fishera–Tropscha w kierunku węglowodorów).

Stopień skomplikowania badanych matryc był stosunkowo niewielki, biorąc pod uwagę liczbę grup związków organicznych. W przypadku estrów metylowych kwasów tłuszczowych mamy do czynienia głównie z grupą estrów o długości łańcucha węglowego od 14 do 24 atomów węgla w cząsteczce wraz ze składnikami śladowymi typu acyloglicerole, sterole w różnych formach oraz mniejszymi ilościami tokoferoli, barwników roślinnych i węglowodorów. Skład chemiczny średnich destylatów to węglowodory o zakresie temperatury wrzenia około 150–350°C, wśród których wyróżniamy grupy węglowodorów: parafinowych (n-, izo-, cyklo-), aromatycznych (przeważnie od 2 do 3 pierścieni aromatycznych) oraz niewielką ilość substancji żywicznych.

Badania produktów pirolizy mikrofalowej biomasy stałej nie stanowiły dotychczas obszaru zainteresowania Instytutu. W pracach badawczych wykonanych do tej pory badano między innymi problematykę przygotowania próbek biomasy stałej do analizy pierwiastkowej techniką spektrometrii rentgenowskiej (Krasodomski et al., 2014). Badano również dozowanie dodatków modyfikujących proces spalania biomasy stałej (Ziemiański et al., 2016). Konieczność podjęcia tematu badań biomasy stałej związana jest z kolejnymi aktami prawnymi – dyrektywami Unii Europejskiej nakazującymi wzrost udziału odnawialnych źródeł energii w transporcie oraz energetyce. Szczególnie istotne są:

- dyrektywa 2003/30/WE, dotycząca promowania użycia biopaliw lub innych paliw odnawialnych w transporcie;
- dyrektywa 2009/28/WE, promująca wzrost udziału pozyskiwania energii ze źródeł odnawialnych w różnych sektorach krajów Wspólnoty Europejskiej.

Wykorzystanie biomasy w polskim planie energetycznym jest jednym z głównych obszarów zainteresowania polityki energetycznej Polski, a założenia tej polityki są zbieżne z wyznaczonymi przez Unię Europejską celami polityki przyjętej przez państwa członkowskie. Jej celem jest zastąpienie konwencjonalnych surowców, np. węgla, innymi surowcami, np. biomasą produkcji leśnej i produktami jej przetwarzania.

Na podstawie dotychczasowych doświadczeń INiG – PIB należy stwierdzić, że bioolej (będący olejem popirolitycznym) powstający w wyniku pirolizy biomasy stałej charakteryzuje się bardzo złożonym składem chemicznym. Dodatkowym wyzwaniem jest słaba odporność biooleju na utlenianie z uwagi na występowanie w strukturach organicznych w nim obecnych, poza związanym tlenem, szeregu wiązań nienasyconych.

## Podział i skład biomasy stałej

Biomasę stałą ze względu na źródło pochodzenia dzielimy na (Zbytek i Adamczyk, 2017):

- biomasę drzewną:
  - drewno z lasów oraz upraw,
  - drewno poużytkowe,
  - pozostałości z przemysłu drzewnego,
  - produkty uboczne niezawierające metali ciężkich;
- biomasę zielną:
  - rośliny rolnicze oraz ogrodowe,
  - pozostałości z pól uprawnych,
  - produkty uboczne,
  - materiały z przetwórstwa roślin zielonych,
  - pozostałości z przetwórstwa owocowego;
- biomasę owocową:
  - owoce zawierające nasiona z sadów oraz ogródków,
  - pozostałości z przetwórstwa owocowego,
  - produkty uboczne po przerobie przemysłowym;
- mieszanki i mieszaniny – stanowią zbiór materiałów z wszystkich wyżej wymienionych grup.

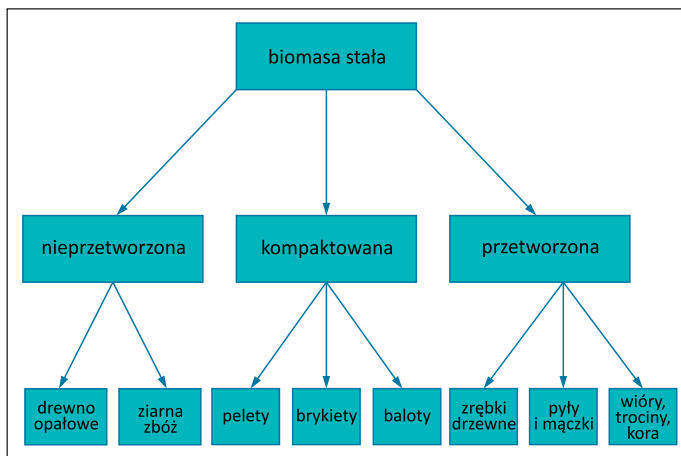
Biomasę dzielimy również ze względu na formę jej przetworzenia (rysunek 1) (Zbytek i Adamczyk, 2017).

Energia z biomasy pozyskiwana jest poprzez uformowanie biomasy w odpowiednią postać (drewna kawałkowego, zrębków, brykietów, peletów, pyłu, balotów itp.), a następnie jej spalanie lub współspalanie w kotłach o zróżnicowanej konstrukcji. Wyróżniamy kilka form przetwarzania surowej biomasy w celu uzyskania produktów gazowych, ciekłych i stałych:

- zwęglanie;
- zgazowanie;
- pirolizę;
- fermentację alkoholową;

- rozkład beztlenowy;
- rozkład tlenowy.

Paliwa ciekłe typu bioolej można otrzymać jedynie w wyniku pirolizy biomasy. Inną formą uzyskania produktów ciekłych jest jej zgazowanie do surowego gazu syntezowego, który po oczyszczeniu może zostać poddany konwersji katalitycznej do biopaliwa lub produktów przemysłu chemicznego (np. metanol, etanol, benzyna syntetyczna lub syntetyczny olej napędowy (Enerkem, Kanada)).



Rysunek 1. Podział biomasy stałej pod względem formy przetworzenia

Figure 1. Types of biomass in terms of the form of processing

Pod względem chemicznym biomasa stała może stanowić duże wyzwanie analityczne. Powodem jest brak możliwości bezpośredniego badania jej przy użyciu technik chromatograficznych, szczególnie chromatografii gazowej, z uwagi na zbyt wysoką masę cząsteczkową i niestabilność termiczną składników biomasy stałej. Związane jest to z faktem występowania w strukturze biomasy:

- ligniny – stanowiącej polimer naturalny, w którego strukturze są obecne pochodne alkoholi fenolowych;
- celulozy – polimeru naturalnego, w którego strukturze występują cząsteczki D-glukozy;
- hemicelulozy – polimeru naturalnego będącego złożoną mieszaniną spolimeryzowanych cząsteczek D-glukozy i jej pochodnych;
- związków nieorganicznych i organicznych szeregu pierwiastków: Si, Ca, K, Mg, Al, S, Fe, P, Cl, Na, Mn oraz Ti;
- tlenu występującego w strukturach związków organicznych (Kacprzak et al., 2012; Mirowski et al., 2018).

Przykładowo, analiza elementarna biomasy drzewnej typu wierzba wykazała aż 40–46% tlenu w przeliczeniu na stan suchy przy początkowej zawartości wilgoci 50–60%. W przypadku rośliny takiej jak miskant olbrzymi w ramach suchej masy lignina, celuloza i hemiceluloza stanowią równe części po około 25–30% s.m. (Mirowski et al., 2018).

### Metody chromatograficzne badania biomasy stałej przy zastosowaniu technik pirolizy

W celu poddania badaniu technikami chromatograficznymi tak złożonej mieszaniny związków organicznych o charakterze polimerowym jak biomasa stała konieczne jest zastosowanie techniki pirolitycznej, tj. tzw. pirolizera, w celu przekształcenia stałej biomasy w produkty ciekłe lub gazowe, które mogą zostać poddane analizie techniką chromatografii gazowej.

Spośród dostępnych pirolizerów do badania biomasy technikami chromatograficznymi można wyróżnić (Burgess Clifford):

- pirolizery z klasycznym układem grzania – zachodzi w nich tzw. piroliza konwencjonalna lub wolna; przyrost temperatury: około 10°C/s;
- pirolizery z bardziej wydajnym układem grzania – jest to wówczas tzw. piroliza szybka; przyrost temperatury: około 100°C/s;
- pirolizery z ultrawydajnym układem grzania – jest to wówczas tzw. piroliza ultraszybka; przyrost temperatury: powyżej 500°C/s.

Do najczęściej stosowanych rodzajów pirolizy należy zaliczyć pirolizę szybką, charakteryzującą się najwyższym uzyskiem biooleju przy niższych uzyskach fazy gazowej i biowęglu (faza stała).

Technika pirolitycznej chromatografii gazowej Py-GC daje możliwość ograniczenia czasu wykonania badań próbek biomasy stałej. W układzie pirolizera będącego przystawką do chromatografu gazowego znajduje się rurka kwarcowa w układzie zamkniętym lub otwartym z elementem umożliwiającym podgrzanie niewielkiej ilości próbki do temperatury powyżej 800°C, z szybkościami grzania od 10°C/s do powyżej 1000°C/s (CDS Analytical). Daje to zatem możliwość badania szerokiej gamy produktów, w tym biomasy stałej. Do wad przedstawionego rozwiązania należy zaliczyć brak możliwości dodatkowego badania powstałych produktów pirolizy, poza standardową analizą chromatograficzną. Układ Py-GC umożliwia jedynie wykonanie profilu desorpcyjnego próbki w ustalonym programie temperatury. Nie ma możliwości zebrania próbki biooleju w tym układzie w celu poddania tej substancji dalszym badaniom – z uwagi na zastosowaną ilość próbki maksymalnie około 20 mg, co ma związek z ograniczoną pojemnością rurki kwarcowej.

W pracy K. Li et al. (2017) poddano badaniu, jako reprezentatywne dla biomasy lignocelulozy i alg, łodygi kukurydzy i rodzaj glonu – chlorellę. Wykonano badania metodą pirolitycznej chromatografii gazowej / spektrometrii masowej (Py-GC-MS). Podano różnice w składzie między dwoma rodzajami biomasy pod kątem produktów pirolitycznych. Produkty pirolizy z biomasy lignocelulozowej charakteryzowały się wyższą zawartością związków fenolowych i karbonylowych,

a w przypadku biomasy alg wykryto wyższe zawartości długocząsteczkowych kwasów tłuszczowych, związków zawierających azot i mniej związków karbonylowych. Układ chromatografu gazowego wyposażony był w szeroko stosowaną kolumnę chromatograficzną o wymiarach  $30\text{ m} \times 0,25\text{ mm}$  z fazą 5%-fenylo-95%-dimetylopolisiloksanu o grubości  $0,25\text{ }\mu\text{m}$  i niskiej polarności. W przypadku badania biooleju o tak złożonym składzie pod względem ilości związków polarnych wskazane jest zastosowanie kolumny ze średnio polarną fazą stacjonarną. Układ detektora masowego był również typowy i składał się z analizatora kwadrupolowego z użyciem jonizacji elektronami o energii  $70\text{ eV}$ , co jest uzasadnione z uwagi na możliwość skorzystania z biblioteki widm masowych NIST. W przypadku zastosowania sumarycznej powierzchni pików do celów obliczeniowych – podejście to jest bardzo przybliżone z uwagi na różnice we współczynnikach odpowiedzi dla różnych związków organicznych, nawet w ramach tej samej grupy.

Rozwiązaniem, które cechuje się dużym potencjałem badawczym w zakresie biomasy stałej, jest zastosowanie reaktora pirolitycznego ze wspomaganiami mikrofalami. W pracy Dai et al. (2019) wykonano pirolizę wspomaganą mikrofalami dla biomasy typu prażonej kolby kukurydzy z modyfikacją polegającą na zastosowaniu katalizatora typu biowęgiel modyfikowany żelazem na wylocie z pirolizera. Użyty katalizator umożliwił uzyskanie biooleju o wyższej niż w układzie niemodyfikowanym zawartości fenoli i krezoli wraz z ich pochodnymi. Stwierdzono jednak zmniejszenie wydajności biooleju i zwiększenie wydajności powstających gazów. Do pozytywnych aspektów tego rozwiązania można zaliczyć fakt, że dla zastosowanego modyfikowanego biowęgla nie odnotowano istotnej zmiany strukturalnej, co zostało wykazane przez autorów przy użyciu skaningowej mikroskopii elektronowej. Wydajność katalityczna zastosowanego modyfikowanego katalizatora biowęgla przewyższała dostępny w handlu węgiel aktywny. W celu najwyższego uzysku biooleju, przy którego użyciu możliwe jest wykonanie szerokich badań analitycznych z wykorzystaniem zaawansowanych technik chromatograficznych, wskazane jest zastosowanie reaktora mikrofalowego do pirolizy, bez modyfikacji, z możliwie najwyższą mocą grzania. Kolumna chromatograficzna użyta w badaniach produktów pirolizy charakteryzowała się wymiarami  $50\text{ m} \times 0,20\text{ mm}$  z fazą dimetylopolisiloksanu o grubości  $0,5\text{ }\mu\text{m}$  i niskiej polarności. Taka kolumna cechuje się znacznie wyższą rozdzielczością niż zastosowana w pracy K. Li et al. (2017), jednak w jej przypadku mogą pojawić się problemy z eluowaniem substancji o wyższych temperaturach wrzenia (górny zakres wrzenia biooleju) z uwagi na zastosowaną grubość filmu fazy stacjonarnej. Jako rozpuszczalnik do ekstrakcji składników biooleju wykorzystano dichlorometan – nie zastosowano technik wstępnego przygotowania próbki do badań, które wydawały się wskazane

(np. filtracja, chromatografia cieczowa). W omawianej pracy wykorzystano roztwory wzorcowe fenolu i krezolu, odnosząc je do wyników uzyskanych dla próbek biooleju.

W pracy F. Li et al. (2020) zastosowano pirolizę w układzie klasycznym ze złożem ustalonym, z modyfikacją polegającą na użyciu złoża katalizatora zeolitowego z fosforem niklu  $\text{Ni}_2\text{P}$  w rurze reaktora do pirolizy. Uzyskano produkty ciekłe w postaci biooleju. W ramach przeprowadzonych badań oceniono współprodukcję węglowodorów i materiałów węglowych drogą katalitycznej pirolizy biomasy typu hiacynt wodny i glony w celu zbadania potencjału gospodarki bioodpadami i bioenergii. Do optymalizacji warunków reakcji wykorzystano sztuczną sieć neuronową. Stwierdzono, że temperatura reakcji i zeolit z  $\text{Ni}_2\text{P}$  odgrywają bardzo ważną rolę w podnoszeniu jakości bioolejów pod względem wzbogacenia ich o węglowodory. Wykazano, że zakres temperatur wrzenia otrzymywanego biooleju jest zbliżony do zakresu dla typowego paliwa do silników odrzutowych (frakcja ropy). Wydajność uzyskiwanego biooleju wzrastała z 25% do 40% wraz z podwyższaniem temperatury z  $350^\circ\text{C}$  do  $450^\circ\text{C}$ , a następnie utrzymywała się na stałym poziomie w temperaturze  $500^\circ\text{C}$ , podczas gdy wydajność biowęgla wykazywała odwrotną tendencję i stopniowo spadała z 60% do 30% wraz ze wzrostem temperatury. Wydajność biogazu wzrosła z 15% do 30% wraz ze wzrostem temperatury. Powyższe obserwacje pokrywają się z doniesieniami literaturowymi dotyczącymi uzysku poszczególnych produktów pirolizy w zależności od zastosowanej temperatury procesu. Użyte techniki badawcze obejmowały technikę chromatografii gazowej z detekcją mas GC-MS z podaniem listy 34 zidentyfikowanych związków organicznych, w tym węglowodorów aromatycznych, nasyconych i nienasyconych, amidków, pochodnych pirydyny, nitryli, fenoli, ketonów i kwasów tłuszczowych.

W pracy F. Li et al. (2020) podano również procentową powierzchnię pików uzyskanych na podstawie chromatogramu całkowitego prądu jonowego TIC detektora MS dla biooleju otrzymanego w warunkach optymalnych. Jest to podobne podejście do problemu analitycznego jak w pracy K. Li et al. (2017).

Z doświadczeń Instytutu wynika, że procentowej powierzchni pików w ramach całkowitego prądu jonowego TIC nie należy traktować jako udziału masowego substancji w próbkach złożonych mieszanin (np. takich jak bioolej). Powodem tego stwierdzenia jest obserwacja bardzo dużego zróżnicowania współczynników odpowiedzi detektora MS w zależności od rodzaju badanej substancji. W badaniach ilościowych wskazane byłoby użycie detektora płomieniowo-jonizacyjnego FID w połączeniu z identyfikacją wykonaną przy zastosowaniu detektora MS. Współczynniki odpowiedzi detektora FID wykazują niewielką zmienność w ramach różnych grup związków organicznych o wysokiej zawartości węgla w cząsteczce.

Współczynnik odpowiedzi detektora FID można ocenić, identyfikując pik danej substancji na chromatogramie, a następnie obliczając go w zależności od zawartości procentowej węgla w cząsteczce. Można w tym celu skorzystać również z danych literaturowych. Podejście uproszczone przy wykorzystaniu detektora FID do badania składu mieszanin substancji o przeważającej zawartości procentowej węgla w strukturze organicznej nie skutkuje tak znaczącymi różnicami w stosunku do rzeczywistego składu procentowego mieszaniny substancji jak w przypadku zastosowania detektora MS.

Interesujące są badania wykonane przez Bashira et al. (2018), w których poddano pirolizie również hiacynta wodnego (podobnie jak w pracy K. Li et al. (2017)), z tą różnicą, że zastosowano pirolizę mikrofalową z interakcją z metalowym uzwojeniem. Skład uzyskanego biooleju różnił się pod względem ilości i rodzaju związków organicznych od otrzymanego przez K. Li et al. (2017). Obserwacja powyższa wskazuje, że rodzaj rozwiązań technicznych zastosowanych w aparaturze do procesu pirolizy ma wpływ na rodzaj uzyskiwanych substancji w biooleju. W zależności od użytego materiału uzwojenia otrzymywano inny skład wytworzonego biooleju. Interesujący jest fakt niewystępowania wody w biooleju we wspomnianym rozwiązaniu, w przeciwieństwie do innych rozwiązań konstrukcyjnych reaktorów do pirolizy (termicznych i termo-katalitycznych). Jest to zjawisko korzystne, podobnie jak niższa zawartość tlenu w biooleju, natomiast uzysk węglowodorów był niższy.

Praca Bartoliego et al. (2020) dotyczy pirolizy wspomaganą mikrofalami dla biomasy typu lignina po tzw. procesie Krafta, czyli roztrawiania siarczanowego (Grupa PCC) zrębków drewnianych ługiem białym (roztworem wodnym NaOH i Na<sub>2</sub>S). Interesującym rozwiązaniem technicznym we wspomnianej pracy było zastosowanie dwóch chłodzińców połączonych szeregowo oraz pompy próżniowej za odbieralnikiem. Badano wydajność biooleju w zależności od wartości podciśnienia. Najwyższą wydajność biooleju uzyskano przy najniższym zastosowanym podciśnieniu: 0,013 bar. Bioolej charakteryzował się wysoką sumaryczną zawartością związków aromatycznych, głównie fenoli, krezoli, ale w tym również węglowodorów aromatycznych, benzofuranów, oraz mniejszą zawartością związków o charakterze alifatycznym, tzn. furanów, furfuralu, ketonów i alkoholi cyklicznych. Wyższe kwasy tłuszczowe nie były najprawdopodobniej wykryte z uwagi na zastosowaną długość kolumny chromatograficznej Petrocol – o wymiarach 100 m × 0,25 mm z fazą dimetylopolisiloksanu o grubości 0,5 μm. Tak długa kolumna (jedna z najdłuższych wykorzystywanych w chromatografii gazowej) ze stosunkowo grubym filmem fazy stacjonarnej nie umożliwia elucji substancji o wysokiej polarności i masie cząsteczkowej. Jej ograniczeniem jest zakres temperatury wrzenia badanej próbki – nadaje się do badania substancji o zakresie wrzenia do 250°C przy niskiej polarności

badanych substancji. Użyty przez autorów program temperaturowy nie umożliwił elucji całego biooleju z kolumny chromatograficznej. Do zalet wspomnianego rozwiązania należy zaliczyć możliwość badania lekkich związków organicznych. W pracy Bartoliego et al. (2020) przy prowadzeniu pirolizy pod ciśnieniem 1 bar uzyskano wysoką zawartość kwasu octowego w próbce biooleju, jak również wykryto aldehyd octowy, kwas mrówkowy, bezwodnik octowy i lekkie ketony (>C3). W celu określenia głównych składników biooleju otrzymywanego w warunkach pirolizy, bez modyfikacji rozwiązań technicznych prowadzenia procesu, wskazane byłoby zastosowanie krótszej kolumny chromatograficznej niż w pracy Bartoliego et al. (2020) oraz programu temperaturowego termostatu, który umożliwi elucję z kolumny większości składników biooleju.

W pracy Hu et al. (2019) zbadano charakterystykę procesu pirolizy przy zastosowaniu biomasy typu łodygi kukurydzy wstępnie przygotowanej poprzez podgrzewanie w obecności amoniaku w roztworze wodnym. Badania procesu pirolizy wykonywano techniką Py-GC przy użyciu zaledwie 0,5 mg badanej próbki; warunki pirolizy były bardzo ostre, ponieważ temperatura końcowa każdorazowo wynosiła 800°C. Nie odpowiada to typowym warunkom przeprowadzania pirolizy w laboratorium, ale umożliwiło ocenę porównawczą produktów pirolizy dla łodyg kukurydzy po ich podgrzewaniu z wodą i z amoniakiem. Wstępna obróbka amoniakiem w roztworze wodnym skutkowałą podwyższoną zawartością w produktach pirolizy: ketonów, aldehydów, furanów i estrów, natomiast niższą zawartością kwasów i fenoli. Wykonane badania wykazały jedynie zmiany w strukturze fizykochemicznej pod względem usunięcia hemicelulozy, zaburzenia struktury biomasy stałej, poprawę porowatości i usunięcie grup acetylowych. Wykonane przez autorów prace nie potwierdzają pełnej użyteczności techniki Py-GC w badaniach produktów pirolizy pod kątem np. symulacji pirolizy w warunkach przemysłowych. Wykazano możliwość jej zastosowania do oceny zmian struktury biomasy i związków organicznych przy wstępnej jej obróbce. Bardziej uzasadnione wydaje się zastosowanie pirolizy klasycznej lub mikrofalowej dla uzyskania większej ilości biooleju celem wykonania szerszych badań chromatograficznych.

Praca Fang et al. (2018) potwierdza powyższą tezę poprzez przedstawienie możliwości symulowania pirolizy przemysłowej w warunkach klasycznej pirolizy w reaktorze laboratoryjnym. Przebadano możliwości prowadzenia pirolizy w układzie mieszanego wsadu na reaktor wspomagany mikrofalami, mieszając algi typu chlorella z rozdrobnionymi oponami. Pirolizę prowadzono zarówno w atmosferze azotu, jak i ditlenku węgla. Wykonane prace umożliwiły sformułowanie wniosku, że wartość 1 : 1 stanowi optymalny stosunek pomiędzy składnikami wsadu na reaktor dla uzyskania odpowiedniej ilości i jakości biooleju. Powyższe badania nie byłyby możliwe przy użyciu

przystawki pirolitycznej do chromatografu gazowego. W pracy Wanga et al. (2018) wykorzystano wprawdzie przystawkę do chromatografu gazowego w badaniach mieszanin biomasy stałej z oponami, jednakże we wnioskach stwierdzono, że rozkład substancji obecnych w próbkach był podobny. Autorzy na tej podstawie ocenili kinetykę reakcji i rozkład produktów reakcji. Nie mieli możliwości wykonania innych badań dla produktów reakcji w rurce kwarcowej, dobrali jedynie prawidłowo końcową temperaturę pirolizy: 500°C, odpowiadającą warunkom optymalnym w procesie na skalę przemysłową.

W pracy Z. Yu et al. (2018) przebadano z kolei możliwości zastosowania w laboratoryjnym reaktorze mikrofalowym specjalnego złoża z węgliku krzemu do pirolizy chińskiego łożu roślinnego z pestek, tzw. oleju *stillingia*. Dzięki odpowiednio dobranym warunkom pirolizy użycie wspomnianego katalizatora umożliwiło uzyskanie biooleju o zawartości związków aromatycznych na poziomie blisko 90% (*m/m*) przy niskiej wartości temperatury dla izotermi końcowej 300°C. Do badania produktów pirolizy, poza spektrometrią FTIR, zastosowano podobny jak w innych pracach układ chromatografu gazowego ze spektrometrem masowym GC-MS. Układ wyposażony był w kolumnę o wymiarach 30 m × 0,25 mm z fazą 5%-fenylo-95%-dimetylopolisiloksanu o grubości 0,25 µm, która z uwagi na odpowiednią długość i grubość filmu fazy stacjonarnej umożliwiła eluowanie większości składników biooleju, co skutkowało powtarzalnymi wynikami.

Wykonano szereg prac badawczych (Lestinsky et al., 2017; S. Yu et al., 2018; Bu et al., 2019; Chen et al., 2019; Sun et al., 2019) z wykorzystaniem podobnych układów laboratoryjnych reaktora mikrofalowego do pirolizy (różniących się mocą grzania) oraz układu chromatograficznego do oceny jakościowej i ilościowej. W każdej z wspomnianych prac do badania składu biooleju stosowano układ GC-MS z kolumną o wymiarach 30 m × 0,25 mm z fazą 5%-fenylo-95%-dimetylopolisiloksanu o grubości 0,25 µm. W pracach poddano pirolizie między innymi: rycynolan metylu (S. Yu et al., 2018), chlorellę z trocinami z dodatkami na bazie węgla aktywnego i węgliku krzemu (Chen et al., 2019), łupiny orzechów z zastosowaniem katalizatora HZSM-5, umieszczonego poza układem reaktora do pirolizy (Sun et al., 2019), trociny świerkowe z użyciem katalizatora na bazie Ni, Co, Fe do zwiększenia wydajności wytwarzania wodoru (Lestinsky et al., 2017), ligninę po wstępnej obróbce termicznej wraz z polietylenem niskiej gęstości LDPE (Bu et al., 2019), ścinki bambusowe z wykorzystaniem katalizatora typu aktywowany biowęgiel (klasyczny układ grzania reaktora, ale układ GC-MS z kolumną, jak w pozostałych pracach) (Yang et al., 2020), biomasę lignocelulozową z zastosowaniem węgla aktywnego (Bu et al., 2012). Rozwiązania układu katalizatora podane w pracach Bu et al. (2012) i Yang et al. (2020) skutkowały wyższym uzyskiem fenoli w biooleju.

Przegląd rozwiązań analitycznych stosowanych do badania biomasy stałej pozwala na stwierdzenie, że największy potencjał badawczy obserwuje się w przypadku zastosowania laboratoryjnej pirolizy mikrofalowej. Układy chromatograficzne są do siebie zbliżone i podejście do identyfikacji opiera się na detektorze mas i skorzystaniu z biblioteki widm masowych NIST. Obserwowane podejście ilościowe do badania biooleju wydaje się w dużym stopniu przybliżone z uwagi na wspomniane wcześniej różnice we współczynnikach odpowiedzi detektora MS dla różnych związków organicznych. Tylko w jednej z prac badawczych zastosowano wzorce do metody MS odpowiadające grupom związków organicznych. Umożliwiły one poprawę dokładności uzyskiwanych wyników przy zastosowaniu detektora MS poprzez przybliżony współczynnik odpowiedzi. Najbardziej odpowiednim podejściem do analityki biooleju przy zastosowaniu technik chromatograficznych wydaje się użycie układu dwóch chromatografów GC-MS do identyfikacji substancji oraz GC-FID w celu uzyskania wyników ilościowych.

Podsumowując, do celów badania produktów pirolizy biomasy stałej wskazane wydaje się zastosowanie układu reaktora mikrofalowego do pirolizy wyposażonego w układ chłodnic i odbieralników.

Pod względem doboru zaawansowanych technik analitycznych do badania biooleju odpowiednie wydają się chromatograf gazowy ze spektrometrem mas GC-MS, chromatograf gazowy z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym GC-FID oraz kolumna szklana do chromatografii cieczowej wypełniona aktywowanym żelem krzemionkowym do wstępnego oczyszczania próbek biooleju przed analizą techniką chromatografii gazowej GC-FID i GC-MS.

Wybór powyższego układu analitycznego przy zastosowaniu technik chromatograficznych podyktowany jest możliwością pozyskania jak największej ilości informacji o próbce (GC-MS), możliwością oznaczenia ilościowego (GC-FID) oraz szybkim sposobem przygotowania różnorodnych próbek do badań, zabezpieczającego kolumny kapilarne przed przedwczesnym zużyciem.

## Metodyka badań

Do przeprowadzania pirolizy próbek biomasy stałej zastosowano reaktor mikrofalowy do pirolizy model Milestone MicroSYNTH z przystawką do pirolizy. Układ wyposażony był w dwie chłodnice zwrotne z odbieralnikami, służące do zbierania produktów ciekłych. Warunki pirolizy mikrofalowej z wykorzystaniem reaktora Milestone MicroSYNTH były następujące: szybkość grzania: 26,7°C/min; wartość temperatury końcowej: 400°C; czas izotermi końcowej: 10 min.

Pirolizie poddano takie rodzaje biomasy stałej jak:

- mискant olbrzymi;
- łuski słonecznika;
- słoma;
- trociny drzewne (sosna);
- fusy: odpad po parzeniu kawy, poddany suszeniu (100% arabica).

Przed analizą GC-FID i GC-MS, szczególnie w przypadku zaobserwowania słabej rozpuszczalności próbki biooleju w n-heksanie, wskazane jest oczyszczanie próbki biooleju. Bezpośrednie wprowadzenie próbki biooleju w rozpuszczalnik organiczny na kolumnę chromatograficzną może skutkować zanieczyszczeniem jej związkami polarnymi o charakterze żywicznym i stopniową dezaktywacją fazy stacjonarnej kolumny. Oczyszczanie biooleju techniką LC zabezpiecza kolumnę chromatograficzną przed dezaktywacją fazy stacjonarnej.

Warunki oczyszczania biooleju techniką LC były następujące: elucja zanieczyszczeń polarnych z próbki biooleju przy użyciu n-heksanu, elucja biooleju z kolumny LC z wykorzystaniem mieszaniny n-heksanu/izopropanolu 95 : 5. Oznaczony odzysk biooleju z kolumny LC wyniósł 98,0%.

W badaniach biooleju wykorzystano chromatograf gazowy z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym GC-FID firmy Thermo Electron Corporation model Trace GC Ultra. Oznaczenia składu procentowego biooleju wykonano przy użyciu kolumny do chromatografii gazowej firmy Restek Corporation model Rxi-17Sil MS o wymiarach 30 m × 0,25 mm z filmem fazy stacjonarnej (50% difenylopolisiloksan, 50% dimetylopolisiloksan) o grubości 0,50 μm, stabilnej do temperatury 340°C.

Do badań identyfikacyjnych składników biooleju wykorzystano chromatograf gazowy z detektorem masowym GC-MS firmy PerkinElmer model 500/560D. Chromatograf GC-MS wyposażony był w kolumnę do chromatografii gazowej firmy Phenomenex model ZB-50 o wymiarach 30 m × 0,25 mm z filmem fazy stacjonarnej (50% difenylopolisiloksan, 50% dimetylopolisiloksan) o grubości 0,50 μm, stabilnej do temperatury 340°C.

Zastosowanie kolumn o bardzo zbliżonej charakterystyce elucyjnej, a zatem analogicznej kolejności elucji poszczególnych substancji, w dwóch różnych chromatografach umożliwia identyfikację techniką GC-MS oraz uzyskanie chromatogramów, które mogą być wykorzystane do celów oznaczeń ilościowych techniką GC-FID.

W wyniku prób doświadczalnych dobrano odpowiednie warunki oznaczeń chromatograficznych:

#### a) identyfikacji składników biooleju techniką GC-MS:

Termostat chromatografu Clarus 500: izoterma początkowa: 40°C przez 10 min, przyrost temperatury: 15°C/min do

220°C, przyrost temperatury: 8°C/min do 300°C, izoterma końcowa: 330°C przez 10 min. Ciśnienie gazu nośnego: programowane przez automatyczny układ regulacji: 1 ml/min. Dozownik split: temperatura: 300°C, przepływ split: 90 ml/min. Detektor MS: temperatura: 300°C, tryb skanowania: TIC (całkowity prąd jonowy), zakres skanowania mas jonów m/z: 50–450, energia jonizacji: 70 eV. Linia transferowa GC-MS: temperatura: 300°C.

#### b) oznaczania procentowego składu biooleju techniką GC-FID:

Termostat chromatografu Trace GC Ultra: izoterma początkowa: 40°C przez 10 min, przyrost temperatury: 15°C/min do 220°C, przyrost temperatury: 8°C/min do 300°C, izoterma końcowa: 330°C przez 10 min. Ciśnienie gazu nośnego: izobara początkowa: 80 kPa przez 10 min, przyrost ciśnienia: 4 kPa/min do 168 kPa, izobara końcowa: 168 kPa przez 10 min. Dozownik split: temperatura: 350°C, przepływ split: 90 ml/min. Detektor płomieniowo-jonizacyjny FID: temperatura: 370°C.

Wybór kolumn kapilarnych do chromatografii GC z fazą typu Rxi-17Sil MS oraz ZB-50 okazał się odpowiedni do oznaczania składu biooleju z uwagi na uzyskanie odpowiedniego kształtu pików dla badanych substancji o charakterze polarnym. Wykorzystane kolumny mają szeroki zakres stosowania dla substancji o charakterze polarnym, niewęglowodorowym, przy wysokiej odporności termicznej fazy stacjonarnej.

### Wyniki badań i dyskusja

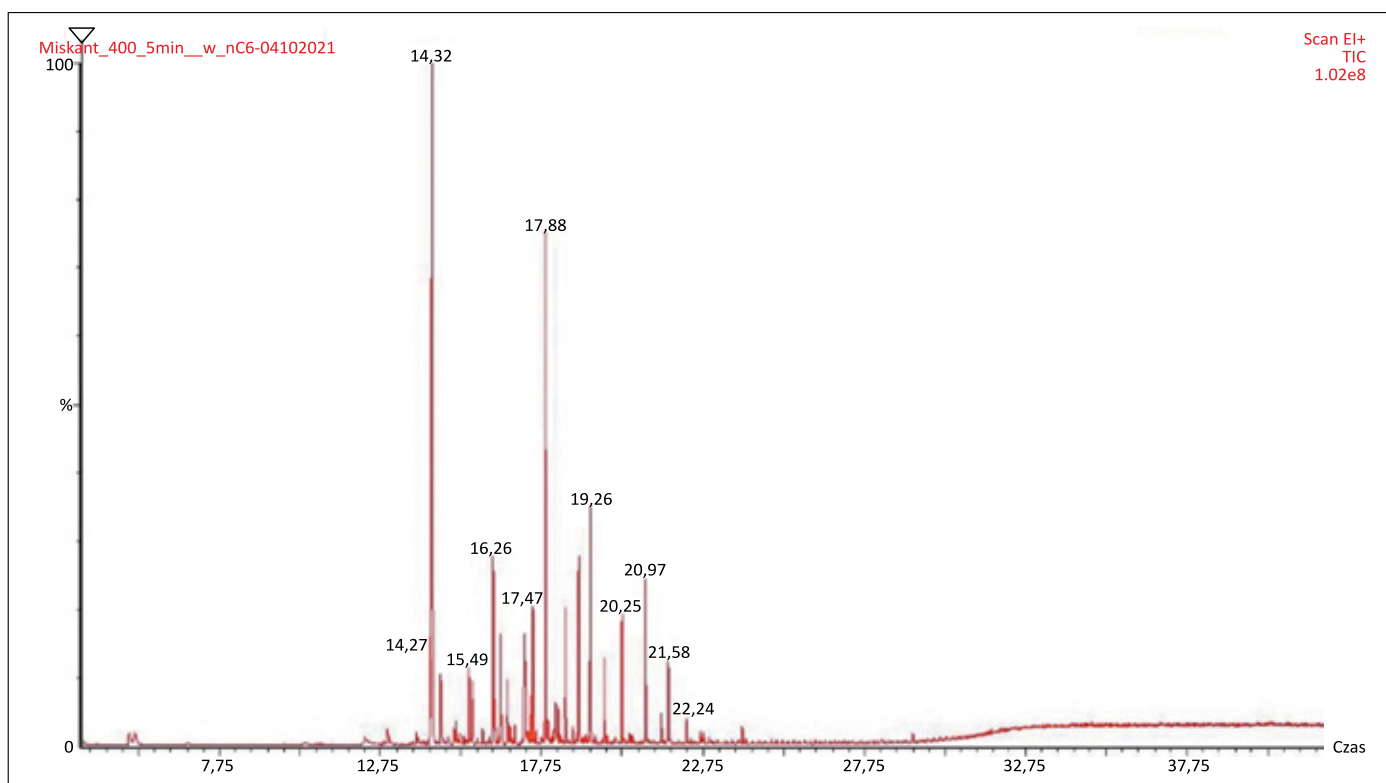
Ze względu na dużą liczbę grup związków organicznych podejście do wzorcowania układu chromatograficznego powinno opierać się na znajomości widm masowych szeregu substancji chemicznych uzyskanych techniką GC-MS.

W pierwszym etapie wykonano chromatogramy techniką GC-MS pozyskanych próbek bioolejów. Otrzymane chromatogramy przedstawiono na rysunkach 2–6.

Oceniając uzyskane chromatogramy pod względem jakościowym, należy stwierdzić podobieństwo pomiędzy obrazami otrzymanymi dla par bioolejów z:

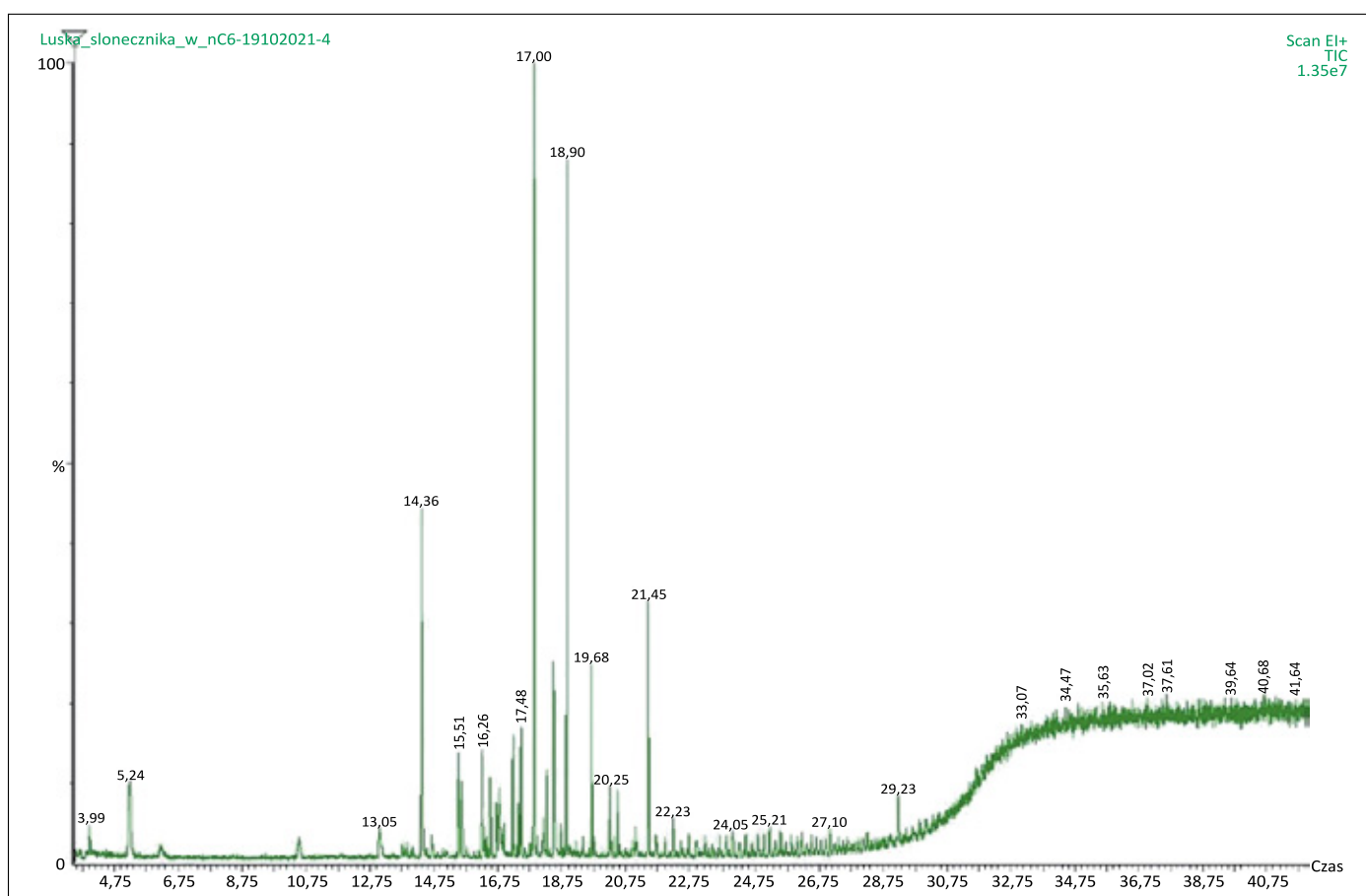
- mискantu olbrzymiego i trocin drzewnych (sosna);
- łusek słonecznika i słomy.

Podobieństwo pomiędzy tymi parami chromatogramów jest bardzo duże pomimo różnic w intensywnościach (wysokościach) poszczególnych pików, co potwierdza dane literaturowe, że skład biooleju uzyskiwanego w wyniku pirolizy zależy głównie od rozwiązań technicznych zastosowanych w ym procesie – poza zawartością ligniny, celulozy i hemicelulozy.



**Rysunek 2.** Chromatogram GC-MS biooleju z pirolizy miskantu olbrzymiego

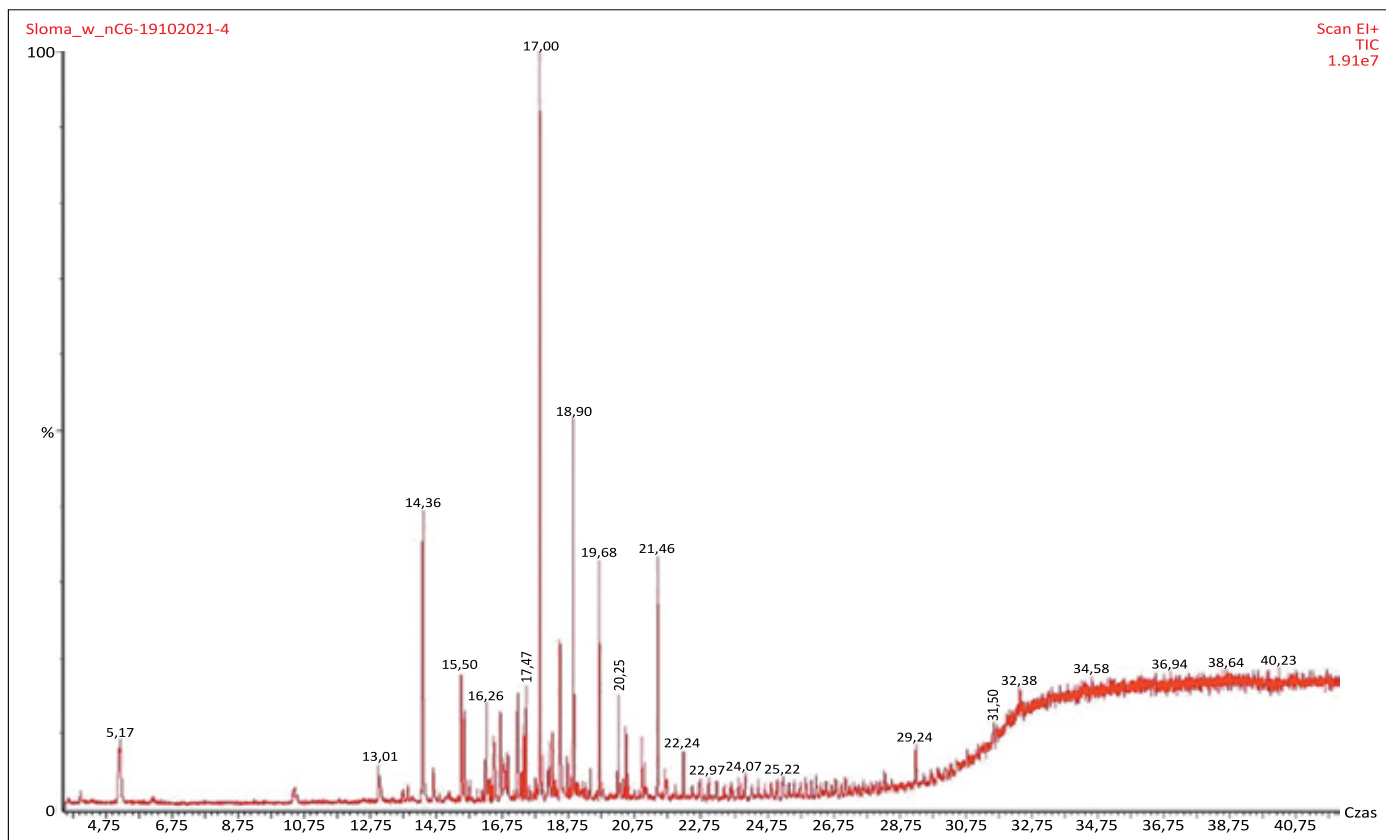
**Figure 2.** GC-MS chromatogram of bio-oil from the pyrolysis of miscanthus giganteus



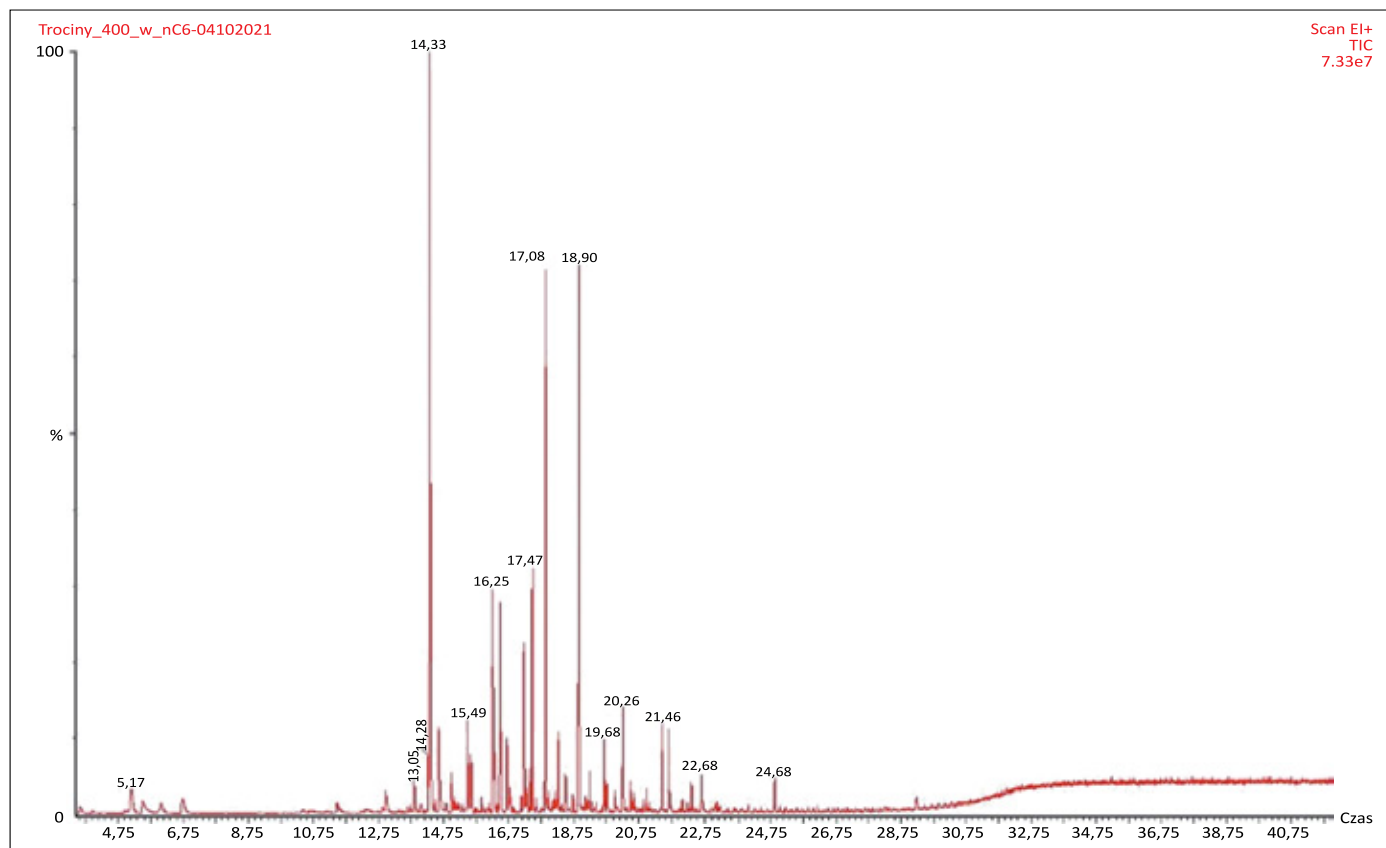
**Rysunek 3.** Chromatogram GC-MS biooleju z pirolizy łuski słonecznika

**Figure 3.** GC-MS chromatogram of bio-oil from sunflower husk pyrolysis

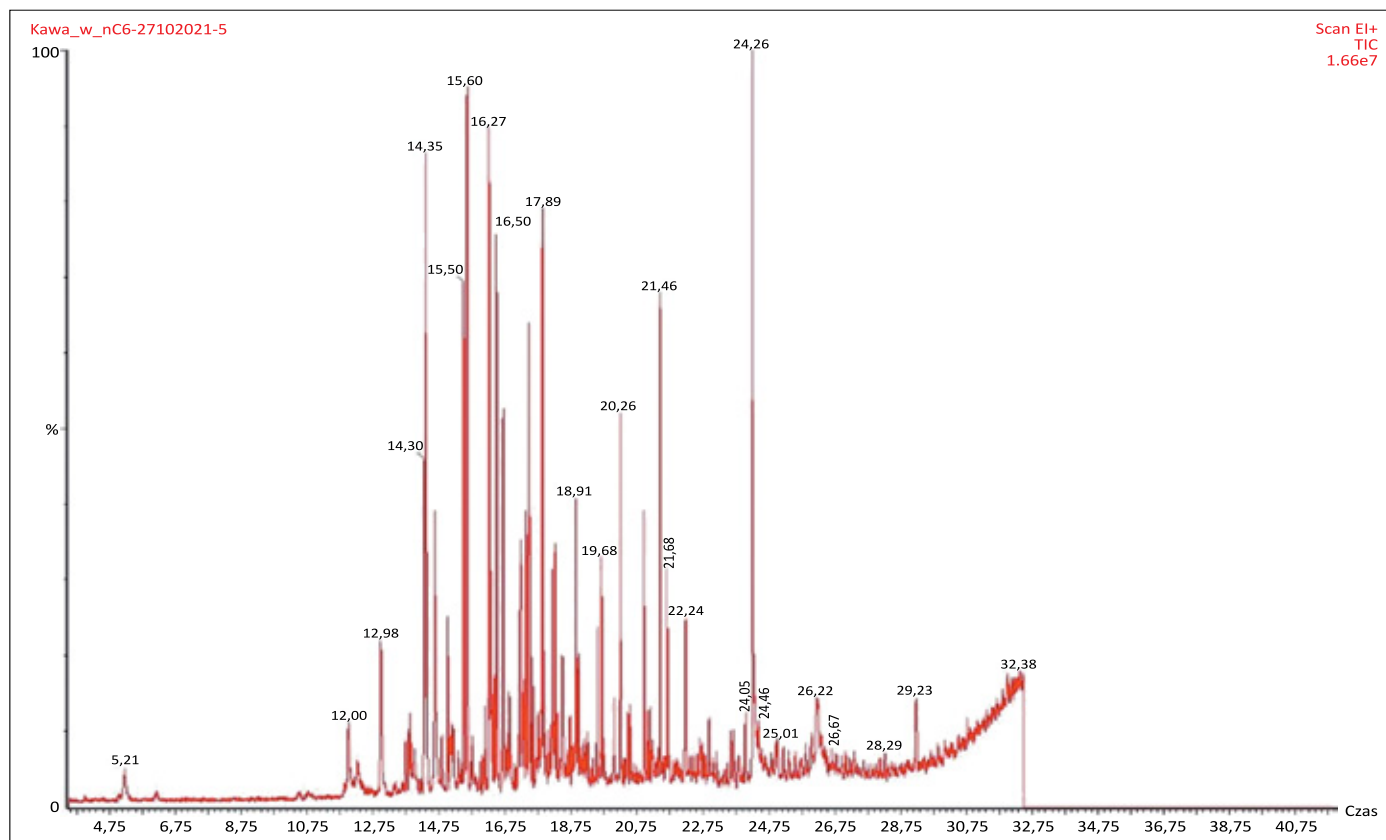




**Rysunek 4.** Chromatogram GC-MS biooleju z pirolizy słomy  
**Figure 4.** GC-MS chromatogram of bio-oil from straw pyrolysis



**Rysunek 5.** Chromatogram GC-MS biooleju z pirolizy trocin drzewnych  
**Figure 5.** GC-MS chromatogram of bio-oil from wood sawdust pyrolysis



**Rysunek 6.** Chromatogram GC-MS biooleju z pirolizy ziaren kawy (fusy – odpad po parzeniu, arabica)

**Figure 6.** GC-MS chromatogram of bio-oil from the pyrolysis of coffee beans (coffee grounds, arabica)

Chromatogram biooleju otrzymanego z odpadu z kawy jest nieco inny od pozostałych. Poza pikami stwierdzonymi w przypadku pozostałych biomas stałych obecne są na nim dodatkowe piki. Dzięki technice spektrometrii mas w połączeniu z chromatografią gazową możliwe jest poznanie struktury chemicznej każdej z substancji widocznych w postaci piku na chromatogramie.

W związku z powyższym dla zarejestrowanych chromatogramów, dla każdego kolejnego piku substancji na chromatogramie w zakresie temperatury wrzenia biooleju, odczytano

widmo masowe. Widmo masowe ocenianej substancji porównano z widmami masowymi z biblioteki widm NIST, oceniając dodatkowo stopień dopasowania widma masowego do wzorcowego. Po wykonaniu identyfikacji zapisano jony fragmentacyjne charakterystyczne dla każdej z ocenianych substancji. W przypadku kolejnych bioolejów oceniano piki chromatograficzne pod kątem obecności w ich widmach masowych jonów charakterystycznych. Otrzymane wyniki w postaci występowania związków organicznych w badanych próbkach przedstawiono w tabeli 1.

**Tabela 1.** Identyfikacja substancji techniką GC-MS w bioolejach pochodzących z pirolizy mikrofalowej

**Table 1.** GC-MS identification of substances in bio-oils derived from microwave pyrolysis

Czas retencji	Zidentyfikowana substancja	Jony główne m/z	Rodzaj biomasy stałej poddanej pirolizie				
			miskant olbrzymi	trociny drzewne (sosna)	luski słonecznika	słoma	kawa
14,31	2-furano-metanol	98, 69, 53	–	–	–	–	+
14,33	furan	95, 96, 97	+	+	+	+	+
14,60	2-metylofuran	82, 53, 54	+	+	+	+	+
14,83	cyklohepten	96, 81, 67, 53	+	+	–	–	+
15,02	1,5-heptadien	98, 55, 81, 67	+	+	–	–	+
15,10	niezid. zw. tlen	116, 86, 73	+	–	–	–	+
15,50	2-M-2-cyklopenten-1-on	96, 67	+	+	+	+	+

cd. Tabela 1/cont. Table 1

Czas retencji	Zidentyfikowana substancja	Jony główne m/z	Rodzaj biomasy stałej poddanej pirolizie				
			miskant olbrzymi	trociny drzewne (sosna)	luski słonecznika	słoma	kawa
15,60	2-furanyl-ethanone	110, 95, 67	+	+	+	+	+
15,90	3-M-heksen	98, 69, 55	+	+	-	-	-
16,26	fenol	94, 66	+	+	+	+	+ (+ jon 100)
16,50	5-M-2-furanokarboksyaldehyd	110, 53, 81	+	+	+	+	+
16,70	1-M-2-metyleno-cykloheksan	110, 96, 81, 67	+	+	+	+	+
16,80	reszty glukozy	61, 73	-	-	+	-	-
16,90	węglowodór nienasycony	71	+	-	+	+	+
17,20	3-M-fenol	108, 107, 79, 77, 90	+	+	+	+	+ (+ jon 112, 126)
17,40	2,3-DM-cyklopenten-1-on	110, 67	+	+	+	+	+
17,50	4-M-fenol	107, 108, 79, 77	+	+	+	+ (+ jon 91)	+ (+ jon 91, 120)
17,60	bicyklo(4,1,0)heptan-2-on	110, 82, 54	-	-	-	-	+
17,76	acetofenon	120, 105, 77, 51	-	-	-	-	+
17,90	2-metoksy-fenol	124, 109, 81, 53	+	+	+	+	+
17,96	izomer 2-metoksy-fenolu	124, 109, 81, 53	+	-	-	+	+
18,10	pochodna fenolu	122, 107, 79, 55	-	-	-	-	+
18,20	2,3-DM-3-hepten	126, 83, 69, 55	+	+	-	-	+
18,26	pochodna fenolu	122, 107, 77, 79	+	+	+	+	+
18,30	niezidentyfikowane	124, 95, 81, 67, 53	-	-	-	-	+
18,40	2,4-DM-fenol	122, 107, 77, 91	+	+	+	+	+
18,50	4-etylo-fenol	122, 107, 77	+	+	+	-	+
18,70	2-metoksy-6-M-fenol	138, 113, 107, 95, 77	+	+	+	+	+
18,84	ester cykliczny	138, 121, 91, 81	-	-	-	-	+
18,90	2-metoksy-4-M-fenol	138, 123, 95, 77, 67	+	+	-	-	-
19,00	naftalen	128	-	+	-	+	+
19,16	2,3-dihydro-imidazo-pirazol	109, 53	-	-	-	-	+
19,26	2,3-dihydrobenzofuran	120, 91, 65	+	+	-	-	-
19,40	niezidentyfikowane	152, 136, 121	-	-	+	-	-
19,55	węglowodór C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	85, 71, 57	-	-	-	-	+
19,69	4-etylo-2-metoksyfenol	152, 137, 122	+	+	+	+	+
20,07	węglowodór aromat.	91, 137	-	-	-	-	+
20,26	2-metoksy-4-winylofenol	150, 135, 107, 77, 79	+	+	+	+	+
20,49	2-metoksy-4(1-propenylo)fenol	164, 131, 103, 91, 77, 149	+	+	+	+	+
20,56	2,3-dihydroinden-1-on	132, 104, 78	-	-	-	-	+
20,98	2,6-dimetoksyfenol	164, 149, 131, 103, 95, 77, 55	+	+	+	-	+
21,46	2-metoksy-3(2-propenylo)fenol	164, 103, 149, 131	+	+	+	+	+
21,68	niezidentyfikowane	168, 153, 123, 107, 79, 65	+	+	+	-	+
22,25	niezidentyfikowane	182, 167, 150, 107, 91, 77	+	-	-	-	-
22,40	2-metoksy-4-propylo-fenol	137	-	+	-	-	-

cd. Tabela 1/cont. Table 1

Czas retencji	Zidentyfikowana substancja	Jony główne m/z	Rodzaj biomasy stałej poddanej pirolizie				
			miskant olbrzymi	trociny drzewne (sosna)	luski słonecznika	słoma	kawa
22,68	(4-izopropoksy-3-metylofenylo)propan-2-on	137, 180	+	+	-	-	-
23,96	2-metoksy-4(1-propenylo)fenol	194, 151, 119, 91	+	-	+	-	-
24,30	kwas karboksylowy	129, 73, 60	-	-	-	-	+
24,90	4-hydrokso-2-metoksy-aldehyd cynamonowy	178, 147, 135, 107, 77, 51, 91	+	+	-	-	-

\* Litera M oznacza „metylo-”; litera D oznacza „di-” (letter M- denotes for „methyl-”, letter D- denotes for „di-”)

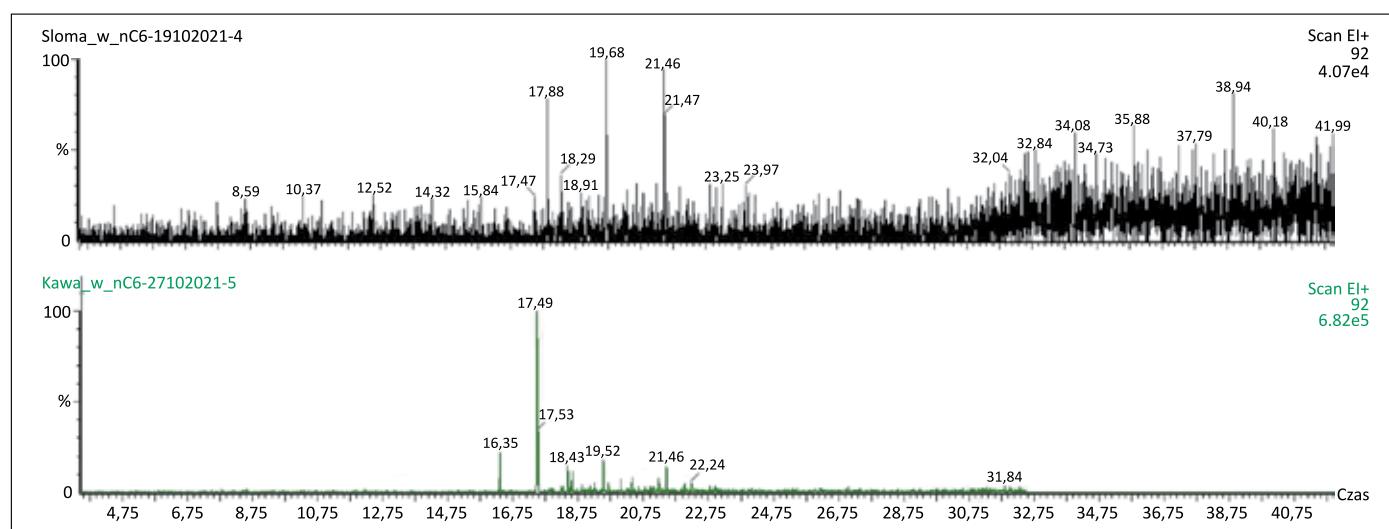
Dzięki wykorzystaniu techniki spektrometrii mas możliwe było zidentyfikowanie głównych składników bioolejów pochodzących z procesu pirolizy mikrofalowej próbek biomasy stałej. Jak uwidoczniło w powyższej tabeli, pod względem składu chemicznego bioolej jest bogaty w fenole i furan wraz z pochodnymi tych związków organicznych. Stanowią je główne piki widoczne na chromatogramach bioolejów z miskantu olbrzymiego, trocin drzewnych sosnowych, z łusek słonecznika i słomy o czasach retencji: 14,36 min, 16,25 min, 17,47 min, 17,88 min, 18,90 min, 19,68 min, 21,46 min. W przypadku biooleju z pirolizy ziaren kawy można zauważyć towarzyszące pozostałym substancjom, często blisko pozostałych pików, sygnały pochodzące od węglowodorów aromatycznych. Szczególnie dobrze widoczne są jony charakterystyczne o wartościach m/z: 92, 106, 128. Obecność naftalenu stwierdzono w biooleju z trocin drzewnych, słomy i kawy. Wskazuje on na występowanie w próbkach wyjściowych węglowodorów aromatycznych w formie związanej w postaci różnych struktur organicznych.

Chromatografia gazowa ze spektrometrią mas GC-MS umożliwi również, w przypadku wykonania chromatogramu

w formie całkowitego prądu jonowego (ang. *total ion current*, TIC), obróbkę uzyskanych chromatogramów poprzez wybór jednego lub więcej jonów. Na rysunku 7 przedstawiono porównanie chromatogramów biooleju ze słomy i z kawy przy wyborze jonu o wartości m/z = 92, charakterystycznej dla toluenu i też jego pochodnych.

W przypadku biooleju z ziaren kawy uzyskuje się o ponad rząd wielkości wyższą wartość sygnału ( $6,82 \times 10^5$ ) dla całości chromatogramu względem otrzymanego dla biooleju ze słomy ( $4,07 \times 10^4$ ). Świadczy to o znacznie wyższej zawartości węglowodorów aromatycznych posiadających w swojej strukturze fragment cząsteczki toluenu w przypadku biooleju ze zużytych mielonych ziaren kawy.

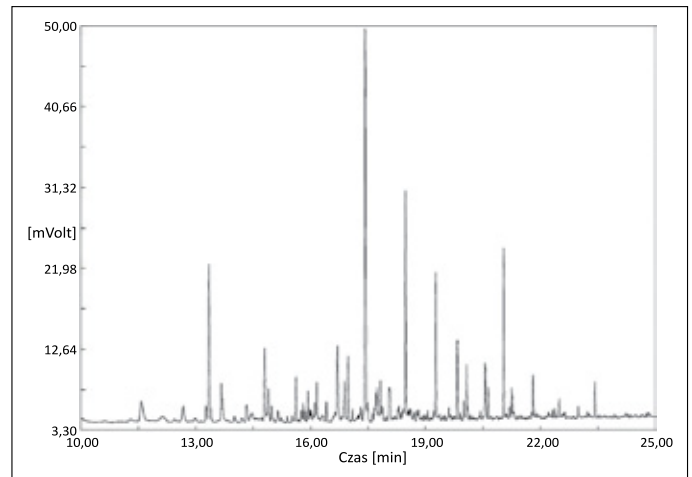
Wykonana identyfikacja składników biooleju może posłużyć do oznaczeń ilościowych składu procentowego biooleju technikami chromatograficznymi. Jak wspomniano podczas przeglądu literatury, zastosowanie sposobu obliczenia polegającego na wyznaczeniu procentowej powierzchni każdego z pików dla całkowitego prądu jonowego prowadzi przeważnie do niedokładnych wyników.



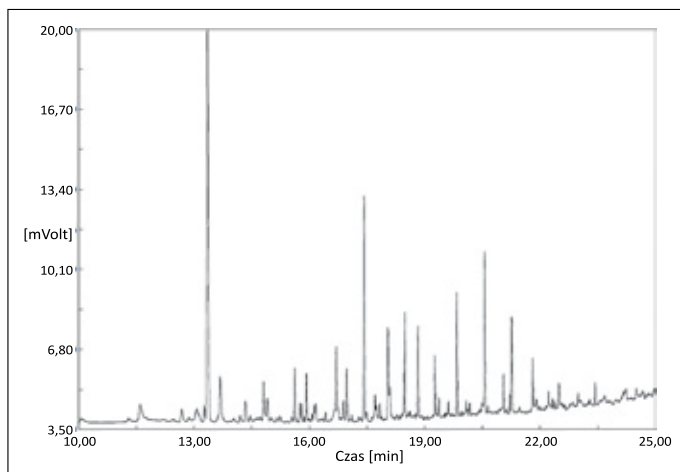
Rysunek 7. Porównanie chromatogramów bioolejów ze słomy i kawy (m/z = 92)

Figure 7. Comparison of bio-oils from straw and coffee grounds (m/z = 92)

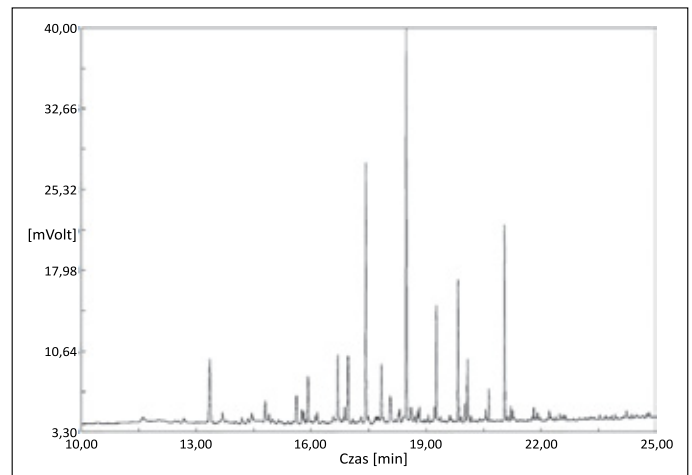
Detektor masowy charakteryzuje się znaczącymi różnicami we współczynnikach odpowiedzi nawet w ramach jednej grupy (klasy) substancji organicznych. Znacznie mniejszymi różnicami we współczynnikach odpowiedzi charakteryzuje się detektor płomieniowo-jonizacyjny FID, ponieważ w jego przypadku sygnał uzależniony jest w głównej mierze od liczby atomów węgla w cząsteczce. Zatem w przypadku substancji posiadających znaczącą przewagę liczby atomów węgla nad pozostałymi atomami współczynniki odpowiedzi będą podobne. Bazując na identyfikacji wykonanej techniką GC-MS, w kolejnym etapie przeprowadzono badania techniką GC-FID z użyciem kolumny kapilarnej zbliżonej charakterystyką do zastosowanej w układzie GC-MS (identyczna faza i identyczne wymiary kolumny, jak i grubość filmu fazy stacjonarnej). Chromatogramy wykonane techniką GC-FID dla pozyskanych próbek bioolejów przedstawiono na rysunkach 8–12.



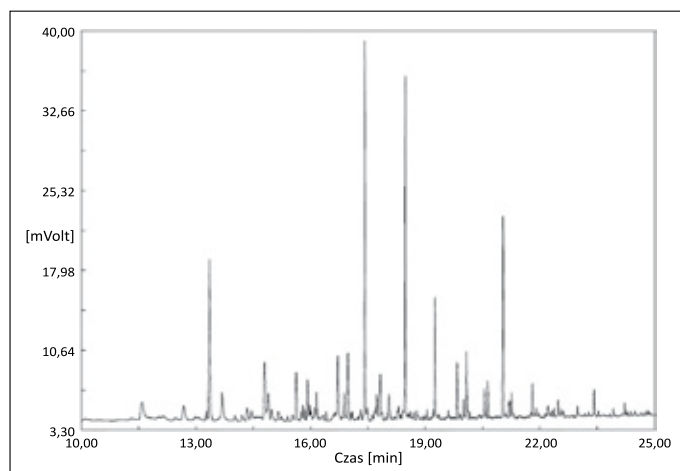
**Rysunek 10.** Chromatogram GC-FID biooleju z pirolizy słomy  
**Figure 10.** GC-FID chromatogram of bio-oil from straw pyrolysis



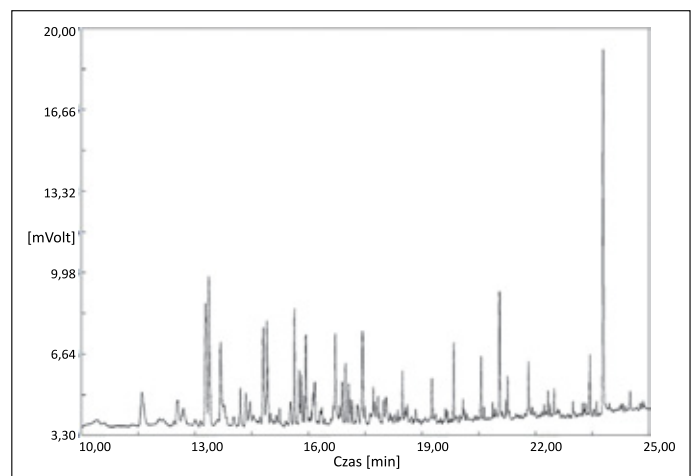
**Rysunek 8.** Chromatogram GC-FID biooleju z pirolizy miskantu olbrzymiego  
**Figure 8.** GC-FID chromatogram of bio-oil from the pyrolysis of miscanthus giganteus



**Rysunek 11.** Chromatogram GC-FID biooleju z pirolizy trocin drzewnych  
**Figure 11.** GC-FID chromatogram of bio-oil from wood sawdust pyrolysis



**Rysunek 9.** Chromatogram GC-FID biooleju z pirolizy łusek słonecznika  
**Figure 9.** GC-FID chromatogram of bio-oil from sunflower husk pyrolysis



**Rysunek 12.** Chromatogram GC-FID biooleju z pirolizy fusów kawowych  
**Figure 12.** GC-FID chromatogram of bio-oil from pyrolysis of coffee grounds

W odniesieniu do głównych składników próbek bioolejów wykonano identyfikację celem podania wyników ilościowych składu. Z uwagi na zastosowanie linii transferowej do GC-MS i różnice ciśnień – czasy retencji uzyskane w układzie GC-MS i GC-FID różniły się o 0,95 min. Stwierdzono stałość różnicy

czasów retencji pomiędzy użytymi układami analitycznymi w całym zakresie retencji bioolejów, co umożliwiło prawidłową identyfikację.

Wyniki procentowej zawartości głównych składników bioolejów przedstawiono w tabeli 2.

**Tabela 2.** Zawartość procentowa głównych składników bioolejów pochodzących z pirolizy mikrofalowej uzyskana techniką GC-FID  
**Table 2.** The percentage of the main components of bio-oils derived from microwave pyrolysis obtained with the GC-FID technique

Czas retencji	Zidentyfikowana substancja	Rodzaj biomasy stałej poddanej pirolizie/% (m/m) danej substancji w biooleju				
		miskant olbrzymi	trociny drzewne (sosna)	łuski słonecznika	słoma	kawa
13,35	furan	21,87	4,12	7,95	7,51	5,04
15,25	fenol	0,32	0,14	0,24	0,26	0,55
16,70	2-metoksy-fenol	3,90	3,32	3,25	3,58	3,41
17,42	2,4-dimetylofenol	6,55	10,13	11,56	11,58	2,74
18,05	2-metoksy-4-M-fenol	4,08	1,99	1,46	1,68	0,95
18,48	4-metylofenol	3,15	17,36	10,03	6,50	1,34
18,83	4-etylo-2-metoksyfenol	2,55	1,20	0,56	0,78	0,79
20,56	2-metoksy-3(2-propenylo)fenol	4,97	1,08	1,05	1,68	1,60

\* Litera M oznacza skrót od „metylo-” (letter M- denotes for „methyl-,,)

### Podsumowanie

Dzięki wykorzystaniu połączonych technik chromatografii gazowej ze spektrometrią mas w analogicznych warunkach jak zastosowanie techniki chromatografii gazowej z detekcją płomieniowo-jonizacyjną FID możliwe było przeprowadzenie badań bioolejów otrzymanych z różnych rodzajów biomasy stałej.

Należy zauważyć podobieństwa w uzyskanych bioolejach (szczególnie dotyczy to łusek słonecznika i słomy) pod względem składu procentowego głównych składników – fenolu i jego pochodnych oraz furanu. Obserwacja ta potwierdza wstępną ocenę chromatogramów wykonanych techniką GC-MS. W przypadku biooleju z miskantu olbrzymiego i trocin drzewnych różnica w składzie fenoli jest bardzo wyraźna, na co nie wskazywały podobne obrazy wykonane techniką GC-MS. Przedstawione narzędzie badawcze zapewnia zatem dokładniejszą ocenę składu bioolejów dzięki zastosowaniu dwóch uzupełniających się technik badawczych: detekcji mas – do celów identyfikacyjnych oraz detekcji płomieniowo-jonizacyjnej – do celów ilościowych. W przypadku miskantu olbrzymiego stwierdzono najwyższą procentową zawartość furanu, bliską 22% (m/m). Pod względem zawartości dwóch fenoli: 2,4-dimetylofenolu i 4-metylofenolu podobną, podwyższoną na tle innych bioolejów zawartość obserwuje się dla biooleju z trocin sosnowych, łusek słonecznika i słomy. W przypadku biooleju z fusów kawowych zawartości poszczególnych fenoli są niższe w porównaniu z pozostałymi biomasami stałymi. Związane jest to z faktem występowania w biooleju z fusów

kawowych wyższej zawartości węglowodorów aromatycznych i dodatkowych struktur niezidentyfikowanych.

Przedstawione wyniki oznaczania zawartości wybranych pochodnych fenolu stanowią przykład wykorzystania sprzężonych metod analitycznych do poznania bardzo złożonego składu biooleju. Opisana metoda badania umożliwia ocenę produktów ciekłych pirolizy prowadzonej dla różnego rodzaju surowców przy ustalonych warunkach pirolizy.

Reaktor mikrofalowy do pirolizy pozwala na przekształcenie biomasy stałej w odpowiednią ilość próbki biooleju, który następnie może być poddawany badaniom różnymi technikami chromatograficznymi, co nie byłoby możliwe przy zastosowaniu innych przystawek do chromatografii gazowej.

Dla uzyskania jak najszerszego potencjału badawczego dostępnych w handlu rozwiązań typu pirolitycznego umożliwiających badanie biomasy stałej wskazane wydaje się zastosowanie układu laboratoryjnego reaktora mikrofalowego do pirolizy z układem chłodnic i odbieralników, z uwagi na możliwość zbierania produktów ciekłych pirolizy. Chromatografia gazowa ze spektrometrią mas GC-MS w połączeniu z chromatografią gazową z detekcją płomieniowo-jonizacyjną GC-FID wykazuje ogromny potencjał w badaniu ciekłych produktów pirolizy mikrofalowej.

Dzięki odpowiedniemu doborowi kolumny chromatograficznej możliwe jest rozdzielanie złożonej mieszaniny związków organicznych stanowiącej bioolej, a dzięki zróżnicowanym systemom detekcji – identyfikacja jakościowa i oznaczenie ilościowe poszczególnych składników.

Artykuł powstał na podstawie pracy badawczej pt. *Wykorzystanie zaawansowanych technik chromatograficznych w procesach pirolizy biomasy* – praca INiG – PIB na zlecenie MEiN; nr zlecenia: 0049/TA/2021, nr archiwalny: DK-4100-0037/2021.

## Literatura

- Bartoli M., Rosi L., Frediani P., Frediani M., 2020. Bio-oils from microwave assisted pyrolysis of kraft lignin operating at reduced residual pressure. *Fuel*, 278: 118–175. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.118175.
- Bashir N., Hussain K., Hussain Z., Naz M.Y., Ibrahim K.A., Abdel-Salam N.M., 2018. Effect of metal coil on product distribution of highly upgraded bio-oil produced by microwave-metal interaction pyrolysis of biomass. *Chemical Engineering and Processing – Process Intensification*, 130: 140–147.
- Bu Q., Chen K., Xie W., Liu Y., Cao M., Kong X., Chu Q., Mao H., 2019. Hydrocarbon rich bio-oil production, thermal behavior analysis and kinetic study of microwave-assisted co-pyrolysis of microwave-torrefied lignin with low density polyethylene. *Bioresource Technology*, 291, 121860. DOI: 10.1016/j.biortech.2019.121860.
- Bu Q., Lei H., Ren S., Wang L., Zhang Q., Tang J., Ruan R., 2012. Production of phenols and biofuels by catalytic microwave pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 108: 274–279.
- Burnus Z., 2010. Opracowanie nowej metody oznaczania sumarycznej zawartości estrów metylowych kwasów tłuszczowych z wykorzystaniem techniki chromatografii gazowej. Etap 1. Opracowanie i walidacja metodyki. *Archiwum Instytutu Nafty i Gazu – Państwowego Instytutu Badawczego, Kraków*. Nr arch. DK-4100-0076/2010.
- Burnus Z., 2020. Opracowanie metody oznaczania składników lipidowych w mieszaninach węglowodorów technikami chromatograficznymi. *Archiwum Instytutu Nafty i Gazu – Państwowego Instytutu Badawczego, Kraków*. Nr arch. DK-4100-0144/2020.
- Chen L., Yu Z., Xu H., Wan K., Liao Y., Ma X., 2019. Microwave-assisted co-pyrolysis of *Chlorella vulgaris* and wood sawdust using different additives. *Bioresource Technology*, 273: 34–39. DOI: 10.1016/j.biortech.2018.10.086.
- Dai L., Zeng Z., Tian X., Jiang L., Yu Z., Wu Q., Wang Y., Liu Y., Ruan R., 2019. Microwave-assisted catalytic pyrolysis of torrefied corn cob for phenol-rich bio-oil production over Fe modified bio-char catalyst. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 143: 104691. DOI: 10.1016/j.jaap.2019.104691.
- Fang S., Gu W., Dai M., Xu J., Yu Z., Lin Y., Chen J., Ma X., 2018. A study on microwave-assisted fast co-pyrolysis of chlorella and tire in the N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> atmospheres. *Bioresource Technology*, 250: 821–827. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.11.080.
- Hu J., Jiang H., Wang J., Qiao Y., Zuo T., Sun Y., Jiang X., 2019. Physicochemical characteristics and pyrolysis performance of corn stalk torrefied in aqueous ammonia by microwave heating. *Bioresource Technology*, 274: 83–88.
- Kacprzak A., Michalska K., Romanowska-Duda Z., Grzesik M., 2012. Rośliny energetyczne jako cenny surowiec do produkcji biogazu. *Kosmos*, 61(2): 281–293.
- Krasodomski M., Wieczorek A., Kopydłowski, 2014. Problemy z przygotowaniem próbek biomasy do oznaczania składu pierwiastkowego techniką spektrometrii rentgenowskiej. *Nafta-Gaz*, 70(9): 623–631.
- Letinsky P., Grycova B., Pryszcz A., Martaus A., Matejova L., 2017. Hydrogen production from microwave catalytic pyrolysis of spruce sawdust. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 124: 175–179. DOI: 10.1016/j.jaap.2017.02.008.
- Li F., He X., Shoemaker C.A., Wang C-H., 2020. Experimental and numerical study of biomass catalytic pyrolysis using Ni<sub>2</sub>P loaded zeolite: Product distribution, characterization and overall benefit. *Energy Conversion and Management*, 208: 112581. DOI: 10.1016/j.enconman.2020.112581.
- Li K., Zhang L., Zhu L., Zhu X., 2017. Comparative study on pyrolysis of lignocellulosic and algal biomass using pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry. *Bioresource Technology*, 234: 48–52. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.03.014.
- Mirowski T., Mokrzycki E., Uliasz-Bocheńczyk A., 2018. Energetyczne wykorzystanie biomasy. *Wydawnictwo IGSMiE PAN, Kraków*. ISBN: 978-83-62922-94-9.
- Sun J., Wang K., Song Z., Lv Y., Chen S., 2019. Enhancement of bio-oil quality: Metal-induced microwave-assisted pyrolysis coupled with ex-situ catalytic upgrading over HZSM-5. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 137(1): 276–284. DOI: 10.1016/j.jaap.2018.12.006.
- Wang L., Chai M., Liu R., Cai R., 2018. Synergetic effects during co-pyrolysis of biomass and waste tire: A study on product distribution and reaction kinetics. *Bioresource Technology*, 268: 363–370. DOI: 10.1016/j.biortech.2018.07.153.
- Yang H., Chen Z., Chen W., Chen Y., Wang X., Chen H., 2020. Role of porous structure and active O-containing groups of activated biochar catalyst during biomass catalytic pyrolysis. *Energy*, 210: 118646. DOI: 10.1016/j.energy.2020.118646.
- Yu S., Duan Y., Mao X., Xie Q., Zeng G., Lu M., Ni Y., Ji J., 2018. Pyrolysis of methyl ricinoleate by microwave-assisted heating coupled with atomization feeding. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 135: 176–183. DOI: 10.1016/j.jaap.2018.09.005.
- Yu Z., Wang Y., Jiang L., Dai L., Liu Y., Ruan R., Duan D., Zhou Y., Fan L., Zhao Y., Zou R., 2018. Microwave-assisted catalytic pyrolysis of Chinese tallow kernel oil for aromatic production in a downdraft reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 133(6): 16–21. DOI: 10.1016/j.jaap.2018.05.008.
- Zbytek Z., Adamczyk F., 2017. Możliwości wykorzystania biomasy stałej. Część 1. Uwarunkowania prawne i podział biomasy stałej. *Technika Rolnicza, Ogrodnicza, Leśna*, 2: 26–28.
- Ziemiański L., Duda A., Żak G., Wojtasik M., Markowski J., Wieczorek A., Kopydłowski A., 2016. Wykorzystanie spektrometrii rentgenowskiej do oceny sposobu dozowania dodatków modyfikujących proces spalania paliw biogennych. *Nafta-Gaz*, 72(1): 45–49. DOI: 10.18668/NG2016.01.06.

## Akty prawne i dokumenty normatywne

- Dyrektywa 2003/30/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 8 maja 2003 r. w sprawie wspierania użycia w transporcie biopaliw lub innych paliw odnawialnych.
- Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2009/28/WE z dnia 23 kwietnia 2009 r. w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych zmieniająca i w następstwie uchylająca dyrektywy 2001/77/WE oraz 2003/30/WE.

## Strony internetowe

- Burgess Clifford C., Alternative Fuels from Biomass Sources. 5.1 Biomass Pyrolysis. <<https://www.e-education.psu.edu/egee439/node/537>> (dostęp: 15.10.2021).
- CDS Analytical, Pirolizer CDS 6150, strona internetowa. <<https://www.cdsanalytical.com/pyrolysis-6150>> (dostęp: 15.10.2021).
- Enerkem, Kanada. <<http://enerkem.com>> (dostęp: 15.10.2021).
- Grupa PCC, Przemysł celulozowo-papierniczy. <<https://www.products.pcc.eu/pl/k/przemysl-celulozowo-papierniczy>> (dostęp: 15.10.2021).



Dr inż. Zygmunt BURNUS  
 Adiunkt w Zakładzie Analiz Naftowych  
 Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy  
 ul. Lubicz 25 A  
 31-503 Kraków  
 E-mail: [zygmunt.burnus@inig.pl](mailto:zygmunt.burnus@inig.pl)



Mgr inż. Jarosław MARKOWSKI  
 Starszy specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie  
 Zrównoważonych Technologii Chemicznych  
 Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy  
 ul. Lubicz 25 A  
 31-503 Kraków  
 E-mail: [jaroslaw.markowski@inig.pl](mailto:jaroslaw.markowski@inig.pl)

## OFERTA ZAKŁADU PRODUKCJI DOŚWIADCZALNEJ I MAŁOTONAŻOWEJ ORAZ SPRZEDAŻY

- produkcja małotonażowa i sprzedaż specyfików naftowych w ilościach od 10 do 25 000 kg/szarże:
  - » olejów i środków smarowych,
  - » zaawansowanych technologicznie specyfików dla wojska,
  - » preparatów myjących,
  - » inhibitorów korozji i rdzewienia,
  - » dodatków i pakietów dodatków uszlachetniających (dobieranie do paliw indywidualnie):
    - do przerobu ropy naftowej (procesowe),
    - do benzyn silnikowych,
    - do paliw lotniczych,
    - do olejów napędowych,
    - do olejów opałowych,
    - do paliw alternatywnych (biopaliw),
    - biocydów do paliw naftowych i biopaliw,
  - » opracowywanie kart charakterystyki substancji i mieszanin niebezpiecznych, zgodnie z obowiązującymi przepisami praw.



Kierownik: dr Winicjusz Stanik    Adres: ul. Łukasiewicza 1, 31-429 Kraków  
 Telefon: 12 617 75 25    Faks: 12 617 75 22    E-mail: [winicjusz.stanik@inig.pl](mailto:winicjusz.stanik@inig.pl)



INSTYTUT NAFTY I GAZU  
 – Państwowy Instytut Badawczy