

ГИДРООБЛАГОРАЖИВАНИЕ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ БИОНЕФТИ (ОБЗОР)

© 2023 г. Г. О. Засыпалов^{1,*}, В. А. Климовский¹, Е. С. Абрамов¹, Е. Е. Бриндукова²,
В. Д. Стыценко¹, А. П. Готов¹

¹ Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва, 119991 Россия

² Курский государственный аграрный университет им. И.И. Иванова, Курск, 305021 Россия

*E-mail: gleb.zasypalov@mail.ru

Поступила в редакцию 14 сентября 2023 г.

После доработки 27 ноября 2023 г.

Принята к публикации 6 декабря 2023 г.

В обзоре рассмотрены последние достижения в области переработки лигноцеллюлозной биомассы путем проведения каталитической гидродеоксигенации. Лигноцеллюлозная биомасса – наиболее перспективное растительное сырье для производства жидких моторных топлив или получения индивидуальных мономеров нефтехимического производства. Переработка биомассы может быть реализована несколькими способами, среди которых пиролиз представляется наиболее эффективным. Бионефть, полученная в результате пиролиза биомассы, не может быть использована напрямую в качестве топлива ввиду неудовлетворительных эксплуатационных характеристик, вызванных присутствием кислородсодержащих соединений. Применение селективных катализаторов в процессе гидродеоксигенации позволяет снизить содержание кислорода в бионефти и улучшить ее эксплуатационные свойства. Перспективны бифункциональные каталитические системы, содержащие активные металлические центры и кислотный носитель. Активной фазой катализатора могут выступать благородные (Pt, Pd, Ru) и/или переходные (Ni, Co, Mo) металлы, а также сульфиды и фосфиды переходных металлов. В качестве носителей катализаторов гидродеоксигенации наибольшее применение нашли оксиды металлов (ZrO₂, CeO₂, Al₂O₃, TiO₂), углерод, цеолиты (ZSM-5, Y, Beta, SAPO-11) и материалы из мезопористого оксида кремния (SBA-15, MCM-41). Однако, внедрение и масштабирование процесса гидродеоксигенации бионефти, полученной в результате пиролиза биомассы, ограничено ввиду быстрой дезактивации катализатора в присутствии воды, спекания активной фазы и выщелачивания кислотными компонентами бионефти. Ввиду этого, разработка катализаторов, характеризующихся высокой активностью и стабильностью в условиях гидродеоксигенации бионефти, – одна из наиболее актуальных задач современной нефтехимии.

Ключевые слова: гидродеоксигенация, бионефть, пиролиз, цеолиты, алюмосиликаты, галлуазит

DOI: 10.31857/S0028242123060011, **EDN:** RPNDMB

В связи с ежегодной тенденцией мировой экономики снижать потребление ископаемых энергоносителей, перед нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленностью возникает сложная научно-техническая проблема, решение которой заключается в развитии альтернативной энергетики. Однако, в 2019–2022 гг. в связи с пандемией COVID-19, «зеленая» энергетика в некоторой степени утратила свою актуальность. Обвал нефтяного рынка, вызванный пандемией и усиливший-

ся из-за несостоявшейся сделки «ОПЕК+», сделал ценный энергоресурс (нефть) практически ничего не стоящим [1]. Непредсказуемость ситуации на рынках ископаемых топлив и высокая зависимость от импорта нефти и газа по-прежнему заставляет мировых инвесторов делать ставку на альтернативные источники энергии [2]. Решение указанной проблемы заключается в вовлечении в переработку возобновляемого растительного сырья с целью снижения расхода нефти для производства моторных

топлив и ценных мономеров для нефтехимии [3]. Особое внимание уделяется непищевой лигноцеллюлозной биомассе благодаря ее углеродной нейтральности и доступности [4]. С учетом того, что лигноцеллюлозная биомасса представляет собой отходы деревообрабатывающей промышленности, становится очевидным, что она обладает большим потенциалом в качестве замены ископаемых энергоресурсов [5].

Основные компоненты лигноцеллюлозной биомассы – целлюлоза, гемицеллюлоза и лигнин [6]. Наибольший интерес с точки зрения переработки представляет лигнин, поскольку его макромолекулярная формула состоит в основном из ароматических звеньев, связанных между собой эфирными и углеродными связями, образуя набор фенилпропановых структурных единиц [7]. Деполимеризация этих звеньев, дает возможность получать из лигнина ценные вещества такие, как фенол, бензол, эвгенол, крезол, резорцин, ванилин и др. Перспективной технологией деполимеризации и дефрагментации этого вида возобновляемого сырья является процесс пиролиза, в ходе которого при высоких температурах в отсутствие кислорода образуются газ, твердый остаток и жидкие продукты, называемые бионефтью [8]. Основные компоненты бионефти – низкомолекулярные спирты, кислоты, эфиры, альдегиды, кетоны, фураны и фенолы различного строения [9]. Помимо органических кислородсодержащих соединений бионефть в своем составе содержит порядка 30–50 мас. % воды. Ввиду этого использование бионефти напрямую в качестве компонента моторных топлив ограничено, но применение каталитического гидрооблагораживания (гидродеоксигенации, ГДО) позволяет существенно повысить качество этого сырья. Кроме того, низкое содержание азота (до 0.02 мас. %) и полное отсутствие серы в бионефти усиливают ее привлекательность [10]. В ходе ГДО большая доля кислородсодержащих соединений удаляется в виде воды и углекислого газа, поэтому облагороженный продукт обладает улучшенными физико-химическими свойствами, но самое главное – продукты ГДО легко смешиваются с сырьем нефтяного происхождения, что открывает возможность их совместной переработки [11].

Разработка процесса ГДО лигноцеллюлозной бионефти базируется на использовании бифункци-

ональных катализаторов, сочетающих в себе гидрирующие и кислотные центры [12]. Поэтому активность и селективность данных катализаторов во многом определяются структурой и кислотностью используемых носителей, в качестве которых чаще всего используют цеолиты [13]. Однако, их высокая кислотность провоцирует реакции крекинга получаемых соединений, что приводит к снижению селективности по получаемым продуктам [14]. Кроме того, микропористая структура цеолитов осложняет диффузию разветвленных органических субстратов к активным центрам катализатора, снижая конверсию лигноцеллюлозного сырья.

Решение указанных проблем заключается в разработке научных основ для создания новых мезопористых и микро-мезопористых катализаторов на основе структурированных алюмосиликатов различной природы для переработки лигноцеллюлозной бионефти в экологически-чистые компоненты топлив и ценные продукты нефтехимии.

Цель данной работы – систематизирование и оценка способов получения бионефти и основных направлений ее переработки, а также изучение особенностей реализации процесса ГДО на различных типах каталитических систем и оценка влияния металлов, носителей и способов их модификации на активность, селективность и стабильность протекания процессов гидродеоксигенации лигнина.

Виды биотоплива: классификация и характеристика

В последние десятилетия перед мировой экономикой проявились две проблемы, имеющие прямое отношение к энергетике – рост дефицита энергоресурсов; изменение климата [15]. Очевидна и превентивная мера – частичная или полная замена ископаемых топлив на возобновляемое сырье. Наиболее распространенные виды биотоплива (биодизель, биоэтанол, биогаз и биоводород) производятся из органической биомассы и лигноцеллюлозного сырья [16]. В зависимости от природы исходного сырья биотопливо подразделяется на три поколения.

К биотопливу первого поколения относятся продукты переработки пищевой биомассы (сахаро- и крахмалосодержащего сырья): биоэтанол и биодизель, коммерческое производство которых в

Таблица 1. Физико-химические свойства биодизеля и нефтяного дизельного топлива [31]

Физико-химические свойства	Дизельная фракция	БД
Плотность при 15°C, кг/м ³	838–872	852–922
Кинематическая вязкость при 40°C, мм ² /с	2–3	4–4.5
Температура вспышки, °C	50–98	70–241
Температура помутнения, °C	–17...–8	–5...–6
Температура застывания, °C	–36...–30	–20...–15
Цетановое число, ед.	40–45	45–50
Теплота сгорания, МДж/кг	45	34
Средняя молекулярная масса, г/моль	170	293
Содержание углерода, мас. %	86.80	76.20
Содержание водорода, мас. %	13.20	12.60
Содержание кислорода, мас. %	0.00	11.20
H/C	1.85	1.98
O/C	–	0.11

мировом масштабе оценивается в 50 млн т в год [17]. Биотопливо второго поколения производится из непищевой биомассы (древесина, рисовая шелуха, льняное семя или отходы пищевой промышленности [18, 19]). К биотопливу третьего поколения относят продукты переработки микроводорослей [20].

Очищенный БЭ первого поколения, получаемый путем ферментативного брожения сахаросодержащего сырья и крахмалосодержащих культур [21], можно использовать в качестве моторного топлива путем добавления в бензин. Смесь бензина и БЭ с содержанием последнего в количестве 10 об. % известна под маркой E10 [22]. Кроме того, БЭ можно использовать в качестве сырья для получения высокооктанового оксигената – этил-бутилового эфира [23]. Несмотря на достигнутые успехи в производстве БЭ первого поколения, его коммерциализация все еще сталкивается с рядом ограничений [24]. Производство БЭ из пищевого сырья ставит серьезный вопрос об использовании земель, пригодных для производства биоэнергетических культур [25]. Анализ продовольственного и энергетического рынка показывает, что растущий спрос на БЭ и, соответственно, повышение его производства из пищевого сырья вносит вклад в повышение цен на продовольствие в размере 10–25% [26]. Поэтому предпочтительнее производить БЭ второго поколения, используя в качестве сырья непищевую биомассу [24], либо синтетически – путем традиционной каталитической гидратации этилена [27].

Биодизель (БД) первого поколения получают из животных жиров и растительных масел методом переэтерификации с метанолом (этанолом) [28]. В состав усредненного БД из пищевого сырья входят углеводороды (УВ), полученные путем исчерпывающего гидрирования сложных эфиров жирных кислот (C12–C18). Подобно БЭ, БД может применяться как в смеси с традиционным дизельным топливом (содержание БД 5, 7, 10 и 20 об. % – соответственно B5, B7, B10, B20), так и в чистом виде (B100), однако в этом случае, как и для БЭ, необходимы конструктивные изменения двигателя и системы подачи топлива [29]. Чтобы чистый БД и его смеси могли конкурировать с традиционным дизельным топливом, они должны соответствовать общепринятым стандартам – ASTM D6751 (или EN 14214) [30]. В табл. 1 представлено сравнение физико-химических свойств традиционного дизельного топлива и БД.

Биотопливо второго поколения получают путем переработки непищевых видов сырья (биомасса древесины, пищевые и сельскохозяйственные отходы, отработанные жиры, растительные масла и т.д.) [32]. Производство биотоплив второго поколения не конкурирует с пищевым сектором экономики, а для выращивания сырья не требуется использование пахотных земель, техники и удобрений. Более того, производство биотоплива второго поколения из пшеничной соломы, лиственных или хвойных пород деревьев характеризуется более высоким выходом, чем производство биотоплива первого

Таблица 2. Физико-химические свойства биотоплива и традиционных топливных фракций [39, 40]

Показатель	Ископаемое		Растительное	
	вакуумный газойль	дизельное топливо	бионефть	бионефть после ГДО
Плотность, кг/м ³	936–937	880	1050–1250	930
Динамическая вязкость при 50°C, сСт	180	2.71	40–100	1–5
pH	–	–	2.8–3.8	5.8
Теплота сгорания, МДж/кг	40	38	16–19	42–45
Содержание воды, мас. %	0.1	–	15–30	1.5
Содержание S, мас. %	0.59–0.67	<0.001	<0.05	<0.005
Содержание N, мас. %	0.33–0.34	–	<0.4	–
Содержание O, мас. %	1	–	28–40	<5
H/C	1.6	1.85	0.9–1.5	1.3–2.0
O/C	<0.01	–	0.3–0.5	<0.1

поколения, поскольку в энергию преобразуется все растение, а не его части [33].

Перспективная технология, позволяющая перерабатывать лигноцеллюлозную биомассу в биотопливо, – процесс пиролиза [34], протекающий в условиях повышенных температур в отсутствие кислорода. Основные продукты пиролиза биомассы – пиролизный газ, бионефть и твердый остаток – биоуголь. Выход продуктов пиролиза зависит от типа сырья и условий проведения процесса. Наиболее ценным продуктом мгновенного пиролиза лигноцеллюлозной биомассы является бионефть, выход которой достигает 60–75 мас. % [35]. Бионефть, полученная из растительного сырья, – экологически чистое сырье для производства моторных топлив, практически не содержащих серо- и азотосодержащих соединений [36]. Однако бионефть, полученная при пиролизе лигноцеллюлозной биомассы имеет ряд критических недостатков, связанных с высоким (35–40 мас. %) содержанием кислорода [37], высокой вязкостью и кислотностью, склонностью к полимеризации и низкой теплотворной способностью (табл. 2). Ввиду этого использование бионефти в качестве компонента моторных топлив ограничивается, однако, после каталитического гидрооблагораживания, в частности ГДО, качество продукта существенно улучшается. В табл. 2 представлена сравнительная характеристика топлив, полученных путем переработки минерального и растительного сырья. Важно отме-

тить, что в отсутствие соединений серы и азота при ГДО бионефти можно использовать катализаторы, чувствительные к каталитическим ядам [38].

Экономическая целесообразность переработки лигноцеллюлозного сырья продемонстрирована на примере технологии ИН² компании CRI Catalyst Company. Оценка показала, что себестоимость топливных фракций, полученных из лигноцеллюлозной биомассы, находится на уровне 0.53 \$/л, в то время как цена на традиционные бензин и дизель без учета налоговых издержек и затрат на логистику и маркетинг составила 0.76 и 0.82 \$/л соответственно [41]. Кроме того, затраты на производство дистиллятных фракций путем гидрооблагораживания лигноцеллюлозного сырья могут быть снижены путем интеграции с заводом, обладающим развитой технологической инфраструктурой (бумажная фабрика или НПЗ) [42].

Водоросли, используемые при производстве биотоплив третьего поколения, обладают рядом преимуществ – экологичностью, высоким содержанием жиров, способность расти в искусственной и естественной среде [43]. Для выращивания водорослей достаточно наличия хорошего освещения, небольшого пространства, углекислого газа и других (неорганических) питательных веществ [44].

Пиролиз был признан наиболее эффективной технологией производства биотоплива третьего поколения. Бионефть, полученная при пиролизе

Таблица 3. Физико-химические свойства пиролизной бионефти, полученной из биомассы водорослей и лигноцеллюлозной биомассы [47]

Показатель	Бионефть, полученная из лигноцеллюлозной биомассы	Бионефть, полученная из биомассы микроводорослей
Содержание углерода, мас. %	56.40	62.07
Содержание водорода, мас. %	6.20	8.76
Содержание кислорода, мас. %	37.30	11.24
Содержание азота, мас. %	0.10	9.74
Плотность, кг/дм ³	1.20	1.06
Динамическая вязкость при 40°C, сП	40–200	100
Теплота сгорания, МДж/кг	19	27

биомассы водорослей, схожа по свойствам с пиролизной бионефтью, полученной из древесины. Она характеризуется высоким содержанием кислорода и, следовательно, низкой теплотворной способностью, высокой вязкостью и кислотностью [46]. Все вышеперечисленные свойства ограничивают применение бионефти третьего поколения в двигателях внутреннего сгорания, что обуславливает необходимость проведения ее дополнительного гидрооблагораживания. Кроме того, необходимо учитывать высокое содержание азота (10 мас. %) в бионефти, полученной при пиролизе биомассы водорослей, так как многие азотсодержащие соединения являются каталитическими ядами (табл. 3) [38].

Рынок продукции, произведенной из водорослей в 2022 г., составил 4.9 млрд долларов. Экономическая оценка на 2023 г. дает прогноз в 5.3 млрд долларов, а дальнейший рост составит 6.4% ежегодно и к 2028 г. может вырасти до 7.3 млрд долларов. Как зарождающаяся технология, биофабрики по переработке водорослей все еще коммерчески неосуществимы, поскольку их экономика не может базироваться исключительно на производстве липидов [20]. Вместо этого требуется производить целый ассортимент продуктов из водорослей с добавленной стоимостью, которые дополняют липиды и делают водоросли прибыльными. Для выхода на производственные мощности необходимо создавать масштабные фермы по выращиванию водорослей и инфраструктуру их переработки, которые на данный момент отсутствуют.

Бионефть: способы получения и промышленные технологии

На сегодняшний день можно выделить три основных технологических подхода к переработке биомассы: химический, биохимический и термохимический [29].

Химическая конверсия биомассы, подразумевающая, в основном, метод переэтерификации и применяющаяся для переработки масличных культур [48] или микроводорослей [49], не подходит для получения биотоплива второго поколения.

Биохимический способ переработки очень избирателен и позволяет с высокими выходами получать биоэтанол, биобутанол, биодизель и другие биоэнергетические продукты [50]. Разработано более 60-ти различных процессов биохимической переработки растительного сырья, однако, в промышленном масштабе реализованы только около 10 из них [51]. Кроме того, для переработки с использованием биохимических методов подходят лишь углеводные фракции растительного сырья, что не позволяет полностью переработать лигноцеллюлозную биомассу [52].

Термохимическая конверсия биомассы характеризуется меньшей избирательностью, ввиду протекания вторичных реакций крекинга и уплотнения, которые удается свести к минимуму подбором условий процесса [51]. В отличие от других методов, термохимическая конверсия не требует предварительной обработки сырья и присутствия катализаторов [53]. Таким образом, термохимическая конверсия лигноцеллюлозного сырья более эффективна, чем другие существующие методы.

Таблица 4. Сравнительные характеристики медленного и мгновенного пиролиза сосновой щепы [61, 62]

Показатели процесса	Медленный пиролиз	Мгновенный пиролиз
Температура, °С	350	500
Скорость нагрева сырья, °С/мин	0.1–10	10–100
Время контакта	1–120 мин	0.5–1 с
Размер частиц, мм	1–2	1–2
Выход газа	>21	8
Выход бионефти	<31	75
Выход биоугля	48	17

Среди термохимических способов переработки биомассы выделяют высокотемпературные (>300°C) – сжигание, пиролиз и газификацию [29] и низкотемпературные (<300°C) – торрефикацию и гидротермальное сжижение [54]. Прямое сжигание является наиболее простым и потому самым распространенным способом использования биомассы, однако эффективность его низка, а КПД не превышает 15–20% [55].

Газификация биомассы считается более эффективной технологией и позволяет получать синтез-газ, который находит широкое применение в промышленности. Однако газификация требует высоких температур (800–1300°C) и более сложного технологического оформления [53].

Низкотемпературный процесс торрефикации, направленный на получение высококачественных твердых продуктов из биомассы, проводят при 200–300°C и атмосферном давлении. При торрефикации удается избавиться от таких недостатков биомассы, как неоднородность, низкая насыпная плотность, гигроскопичность и волокнистость [56]. Однако этот метод характеризуется низким выходом жидких топлив и индивидуальных мономеров.

Гидротермальное сжижение позволяет получить жидкий продукт с относительно низким содержанием кислорода (10 мас. %) и высокой теплотворной способностью (30–35 МДж/кг), однако требует высоких давлений (до 35 МПа), что делает процесс металлоемким [57]. Бионефть, полученная гидротермальным сжижением, не может быть использована в качестве топлива, ввиду высокой вязкости и кислотности [58], поэтому требует применения последующей высокотемпературной переработки (каталитический крекинг, ГДО) [57].

Пиролиз – наиболее универсальный, эффективный и дешевый технологический процесс переработки биомассы. Главные его преимущества – относительно мягкие условия – атмосферное давление и умеренные температуры (400–600°C), а также высокий выход целевого продукта – бионефти, который может достигать 75 мас. % в зависимости от технологического и аппаратного исполнения процесса [59]. С химической точки зрения пиролиз биомассы представляет собой совокупность реакций деполимеризации, декарбонирования и декарбокислирования, протекающих при повышенной температуре в отсутствие кислорода. [35]. Состав бионефти зависит от типа используемого сырья и представляет собой продукты дефрагментации целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина. Состав и выход продуктов пиролиза зависит от типа и размера частиц сырья, а также от технологических параметров процесса, таких как температура, скорость нагрева и время пребывания сырья в реакционной зоне [60].

Современные процессы пиролиза можно разделить по времени контакта на медленный/обычный (от минут до нескольких часов), быстрый (1–3 с) и мгновенный/флэш-пиролиз (<1 с) [61]. Малое время контакта флэш-пиролиза позволяет подавить нежелательные вторичные реакции разложения образовавшейся смолы до газа и биоугля. Влияние времени контакта на выход продуктов прослеживается при сравнении медленного и мгновенного пиролиза. Согласно (табл. 4), высокопроизводительный мгновенный пиролиз обеспечивает повышенный выход бионефти

Помимо времени контакта важную роль играет скорость нагрева мелких частиц сырья, имеющих низкую теплопроводность, до заданной температу-

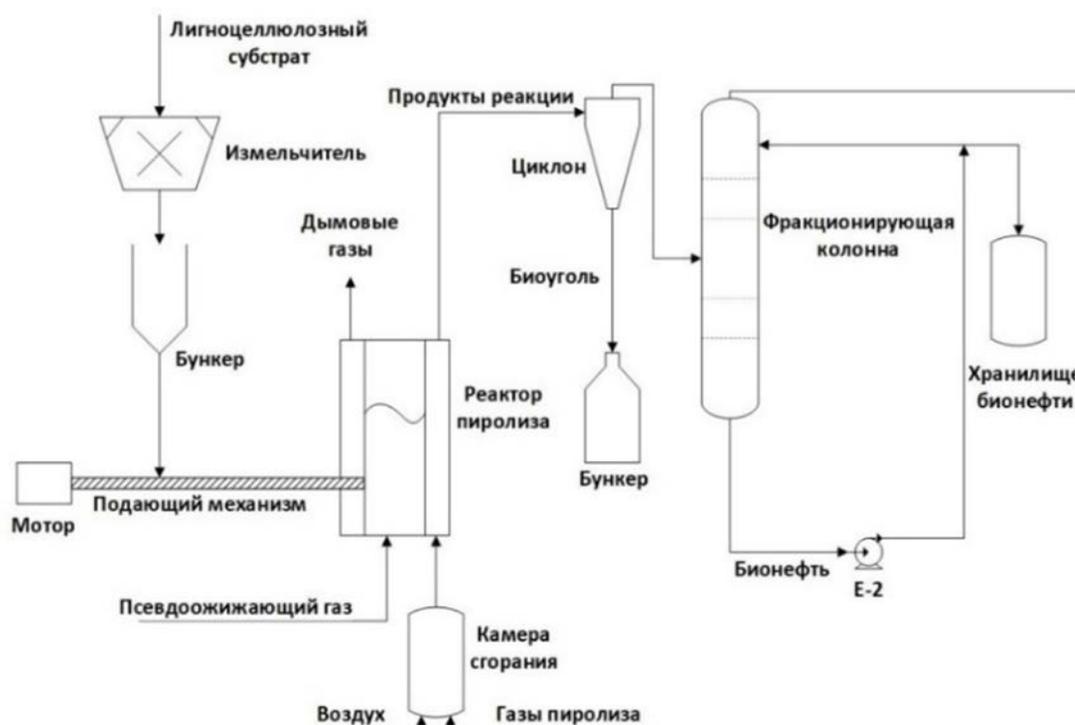


Рис. 1. Технологическое оформление пиролиза лигноцеллюлозного сырья в реакторе с псевдооживленным слоем [45].

ры. Исследования показали, что оптимальный размер частиц сырья составляет 1–2 мм [63].

Конечная температура нагрева сырья – определяющий фактор процесса пиролиза. Поскольку разложение гемицеллюлозы происходит в диапазоне температур 200–260°C, целлюлозы – при 240–350°C, а лигнина – при 280–500°C, температуру процесса подбирают в зависимости от содержания в сырье лигнина [64]. Пониженные температуры пиролиза способствуют образованию биоугля, а высокие – реакциям крекинга и повышенному выходу газа. Таким образом, для достижения максимального выхода бионефти оптимальную температуру пиролиза устанавливают для каждого типа сырья и в случае флэш-пиролиза она составляет 400–600°C [65].

В различных вариантах технологического оформления процесса пиролиза существует общая последовательность стадий. Сначала сырье поступает в реактор, где подвергается дефрагментации при повышенной температуре в отсутствие кислорода, после чего реакционная масса поступает в

секцию разделения. При охлаждении часть реакционной массы конденсируется, после чего жидкую часть (бионефть) отделяют от пиролизного газа и твердого остатка (биоугля). Ниже показаны основные типы реакторов пиролиза, а также различные способы получения лигноцеллюлозной бионефти. На рис. 1 показано технологическое оформление пиролиза лигноцеллюлозного сырья в реакторе с псевдооживленным слоем [45].

Одним из наиболее распространенных вариантов технологического оформления процесса пиролиза является проведение его в реакторе с так называемым кипящим слоем. Такие реакторы отличаются хорошим тепло- и массопереносом, что обеспечивает изотермичность слоя реакционной массы [45]. Недостаток таких реакторов – узкий диапазон времени контакта, однако путем подбора размера частиц и скорости потока газа этот диапазон можно расширить до 0.5–2 с. Еще один серьезный недостаток кипящего слоя – накопление крупных частиц полукокса в верхнем слое, который может выступать в качестве катализатора

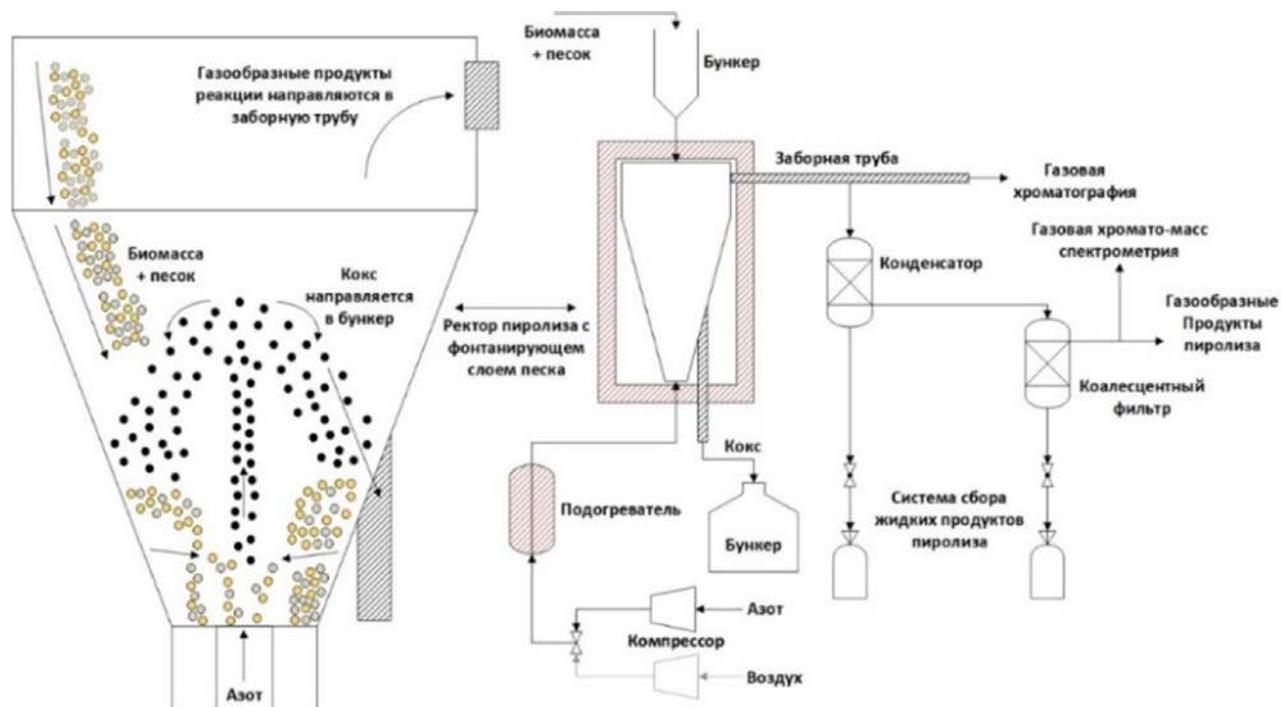


Рис. 2. Технологическое оформление пиролиза лигноцеллюлозного сырья в реакторе с коническим фонтанирующим слоем [66].

побочных процессов крекинга, что приводит к повышению выхода газа. Точно подобранный гранулометрический состав сырья помогает решить эту проблему, что, однако, повышает себестоимость сырья. Поэтому в конструкции реактора пиролиза предусматривается возможность удаления частиц полукочка из верхнего барботажного слоя.

На рис. 2 представлена принципиальная технологическая схема модификации процесса пиролиза в кипящем слое – CSBR-процесс с использованием реактора с коническим фонтанирующим слоем [66].

Преимущество данной технологии – обеспечение циклического движения частиц с широким распределением по размерам, что позволяет избежать их слипания и накопления в виде полукочка. Кроме того, габариты конструкции реактора меньше, чем для других реакторов с кипящим слоем при такой же производительности, что тоже сокращает капитальные затраты. Использование перспективной технологии реактора CSBR при флэш-пиролизе позволяет получать высокий выход бионефти (71–75 мас. %).

В Университете Twente (Нидерланды) и на фирме Biomass Technology Group B.V. разработан вариант абляциянного пиролиза (BTG-процесс) с применением конусного реактора [67]. Преимущество этой технологии – стабильный выход бионефти порядка 70 мас. % и отсутствие газа-носителя, что упрощает разделение продуктов. Однако сложность масштабирования затрудняет промышленную реализацию этого процесса.

Существуют и другие потенциальные варианты термохимической конверсии биомассы, например с использованием шнекового реактора, а также микроволновый, солнечный, вакуумный или плазменный пиролиз [67–70]. Однако, на сегодняшний день они находятся на стадии лабораторных испытаний, либо не позволяют получать бионефть с такими же высокими выходами, как вышеперечисленные методы. В табл. 5 представлены основные параметры пиролиза биомассы в зависимости от типа сырья и технологического оформления процесса. Из приведенных данных видно, что наибольшие выходы бионефти достигаются при использовании быстрого и флэш-пиролиза.

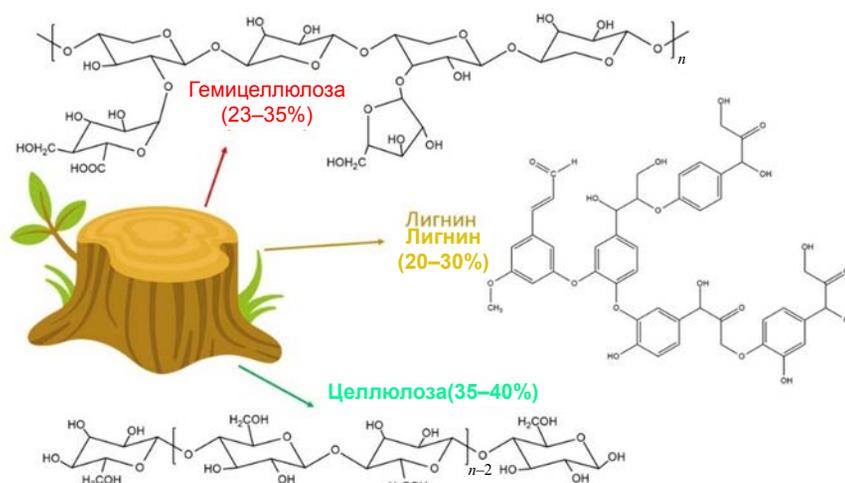
Таблица 5. Характеристика способов пиролиза растительного сырья

Тип сырья	Тип пиролиза	Тип реактора	T, °C	Выход бионефти, мас. %	Ссылка
Опилки мебельного производства	Быстрый пиролиз	Псевдоожиженный слой	450	65	[71]
Сосновые опилки	Флэш-пиролиз	Конический фонтанирующий слой	500	75	[62]
Сосновые опилки	Быстрый пиролиз	Шнековый	450	50	[72]
Гранулы хвойных и лиственных деревьев	Медленный пиролиз	Трубчатый вакуумный	450	55	[73]
Древесные опилки	Быстрый пиролиз	Циклонный	650	74	[73]
Древесные отходы	Быстрый пиролиз	Циркулирующий псевдоожиженный слой	500	40	[74]
Картофельная кожура	Медленный пиролиз	Неподвижный слой	550	27	[75]
Кукурузные початки/ солома	Быстрый пиролиз	Циркулирующий псевдоожиженный слой	650	62	[76]

Состав бионефти и основные направления ее переработки

Среди всех видов возобновляемого растительного сырья лигноцеллюлозная биомасса (ЛЦБ) является наиболее востребованной. ЛЦБ не конкурирует с пищевыми культурами в качестве источника для получения топлив и химикатов, способствует снижению выбросов CO₂ и занимает первое место по запасам среди других источников растительного сырья [77]. Бионефть, полученная при пиролизе

ЛЦБ, представляет наибольший интерес, поскольку может быть использована для получения жидких топлив или индивидуальных мономеров [78]. Бионефть – сложная смесь, состоящая более чем из 300 компонентов, в основном – кислородсодержащих соединений. На состав продуктов пиролиза влияет тип исходного сырья и соотношение в нем трех основных компонентов – целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина (рис. 3). Из брутто-формул целлюлозных и лигниновых компонентов лигно-

**Рис. 3.** Основные компоненты лигноцеллюлозной биомассы.

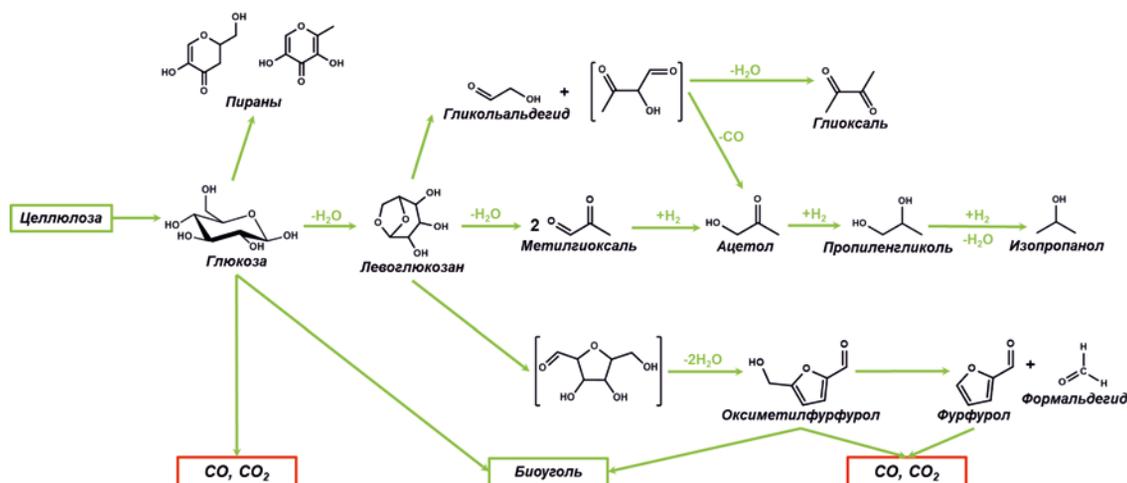


Рис. 4. Реакции, лежащие в основе пиролиза целлюлозы.

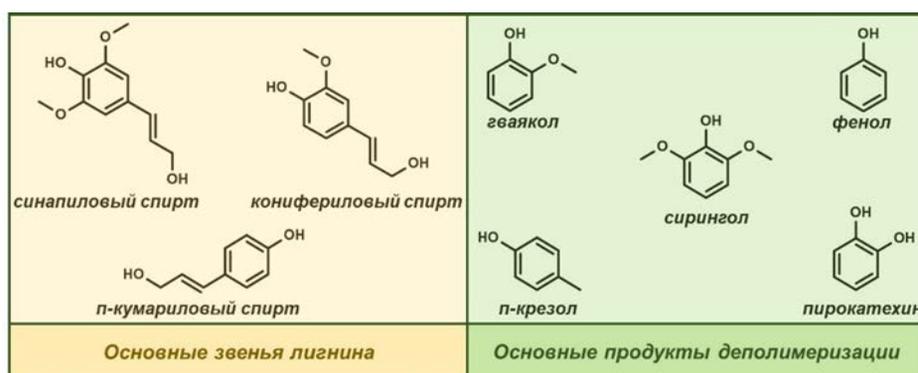


Рис. 5. Основные структурные звенья и продукты дефрагментации лигнина.

целлюлозного сырья, соответственно C₆H₁₀O₅ и C₃₁H₃₄O₁₁, очевидно их существенное различие по составу: первые гораздо богаче водородом и кислородом (С/Н = 0,6 и 49,4% соответственно), чем лигнин (С/Н = 0,9 и 30,3% соответственно). Более того, целлюлозные и лигниновые компоненты обладают различной стабильностью. Изучение деградации каждого из этих компонентов позволяет определить общий состав бионефти.

Термическую деструкцию целлюлозы можно описать двумя процессами: постепенной дефрагментацией и обугливанием с частичной газификацией при более высоких температурах [79]. Сначала целлюлоза разлагается до глюкозы, при дегидратации которой образуется леголюкозан, претерпевающий ряд химических превращений (рис. 4). Конечными продуктами пиролиза цел-

люлозы являются леголюкозан, фуран, фурфурол, уксусная кислота, ацетон и другие соединения [80].

Гемицеллюлоза разлагается при более низкой температуре, чем целлюлоза и отличается от нее меньшей молекулярной массой и разветвленным строением. Основной компонент гемицеллюлозы – ксилан, разлагающийся с образованием таких продуктов, как вода, метанол, муравьиная, уксусная и пропионовая кислоты, гидрокси-1-пропанон, гидрокси-1-бутанон и фурфурол [81].

Наиболее стабильным компонентом ЛЦБ является лигнин, в котором мономерные звенья соединены как эфирными, так и прочными С–С-связями. Структура лигнина состоит из трех основных звеньев замещенных фенолов: синапилового, кониферилового и *n*-кумарилового спиртов (рис. 5).

Основные продукты дефрагментации лигнина в процессе пиролиза биомассы – сирингол, гваякол, пирокатехин, крезол, фенол и их производные. Из проанализированных классов соединений наиболее распространены фенолы; на их долю приходится более 50 мас. % [35, 82]. J. Kibet и др. [83] установили, что бензол, стирол и *n*-ксилол также образуются в значительных количествах в условиях флэш-пиролиза в диапазоне температур от 200 до 900°C.

Важно отметить, что лигнин является крупнейшим источником ароматических соединений на земле и вторым по распространенности после целлюлозы возобновляемым источником углерода. Помимо его традиционного использования в производстве ПАВ, стабилизаторов и эпоксидных смол, актуальным становится получение из него индивидуальных ароматических соединений и компонентов автомобильных и реактивных топлив.

Заметим, что в бионефти содержится сравнительно мало УВ, а преобладающими классами являются фенолы, спирты и кислоты. Повышенное содержание кислорода в бионефти (до 40 мас. %) обуславливает ее высокую вязкость (6.2–7.0 мм²/с), термическую и химическую нестабильность, высокую кислотность (рН 2–3) и низкую теплоту сгорания (20 МДж/кг).

Области применения бионефти включают переработку в светлые продукты в процессах каталитического крекинга [84, 85], гидроочистки [86], гидрирования в водной среде [87] или получение индивидуальных веществ с высокой добавленной стоимостью.

Рассмотрим вопрос переработки кислородсодержащих компонентов бионефти в облагороженные продукты ГДО, что позволяет решить проблемы использования бионефти [67, 88], поскольку образующиеся циклогексан, циклогексанол, фенол, бензол, толуол и др. могут быть компонентами топлив, а также сырьем для получения پلیэтилентерефталата (ПЭТФ), капрона, нейлона и др. крупнотоннажных продуктов нефтехимического синтеза [72]. Технологическая схема промышленной реализации процесса переработки биомассы в топливные фракции включает блоки мгновенного пиролиза (описан выше) биомассы и стадию биорефайнинга полученной бионефти (рис. 6) [40].

Первым этапом биорефайнинга является предварительная ГДО сложных эфиров и кислот при температурах 200–300°C, что упрощает дальнейшую переработку и транспортировку бионефти [89]. Затем частично облагороженный продукт подвергают полной ГДО при 250–450°C, повышенном давлении водорода (7.5–30 МПа) в присутствии гетерогенных катализаторов. После отделения воды продукт поступает в зону ректификации, где разделяется на более узкие фракции – бензин, керосин, дизельное топливо, газойль и тяжелый остаток. В целях увеличения глубины переработки бионефти и извлечения дополнительного количества светлых фракций остаток отправляют на установку гидрокрекинга или жидкостного каталитического крекинга (FCC) [90].

Перспективной представляется совместная переработка растительного и ископаемого сырья. Такой вариант оформления процесса позволяет проводить переработку бионефти с минимальными капиталовложениями, интегрировав возобновляемое сырье в структуру существующих нефтеперерабатывающих заводов, например на установках FCC с добавлением 2 мас. % бионефти к вакуумному газойлю. Процесс реализуется в обычном режиме при температуре – 450–530°C, ОСПС – 3–5 ч⁻¹. Показано, что цеолитный катализатор сохраняет активность, по меньшей мере, в 10 циклах «реакция–регенерация». Однако, увеличение добавки бионефти приводит к необратимой дезактивации катализатора FCC [85] за счет поликонденсации фрагментов лигнина и, как следствие, формирования углеродистых отложений на катализаторе.

Подводя итог вышесказанному, можно утверждать, что ГДО является перспективным методом снижения содержания кислорода в лигноцеллюлозной бионефти. Использование ГДО позволяет улучшить такие физико-химические характеристики бионефти, как вязкость и удельная теплота сгорания, снизить кислотность и содержание кислорода. Основной задачей будущих исследований является оптимизация процесса ГДО. Подбор активного, стабильного и одновременно с этим доступного катализатора ГДО позволит эффективно интегрировать продукты переработки целлюлозы и лигнина в существующее производство топлив и химикатов.

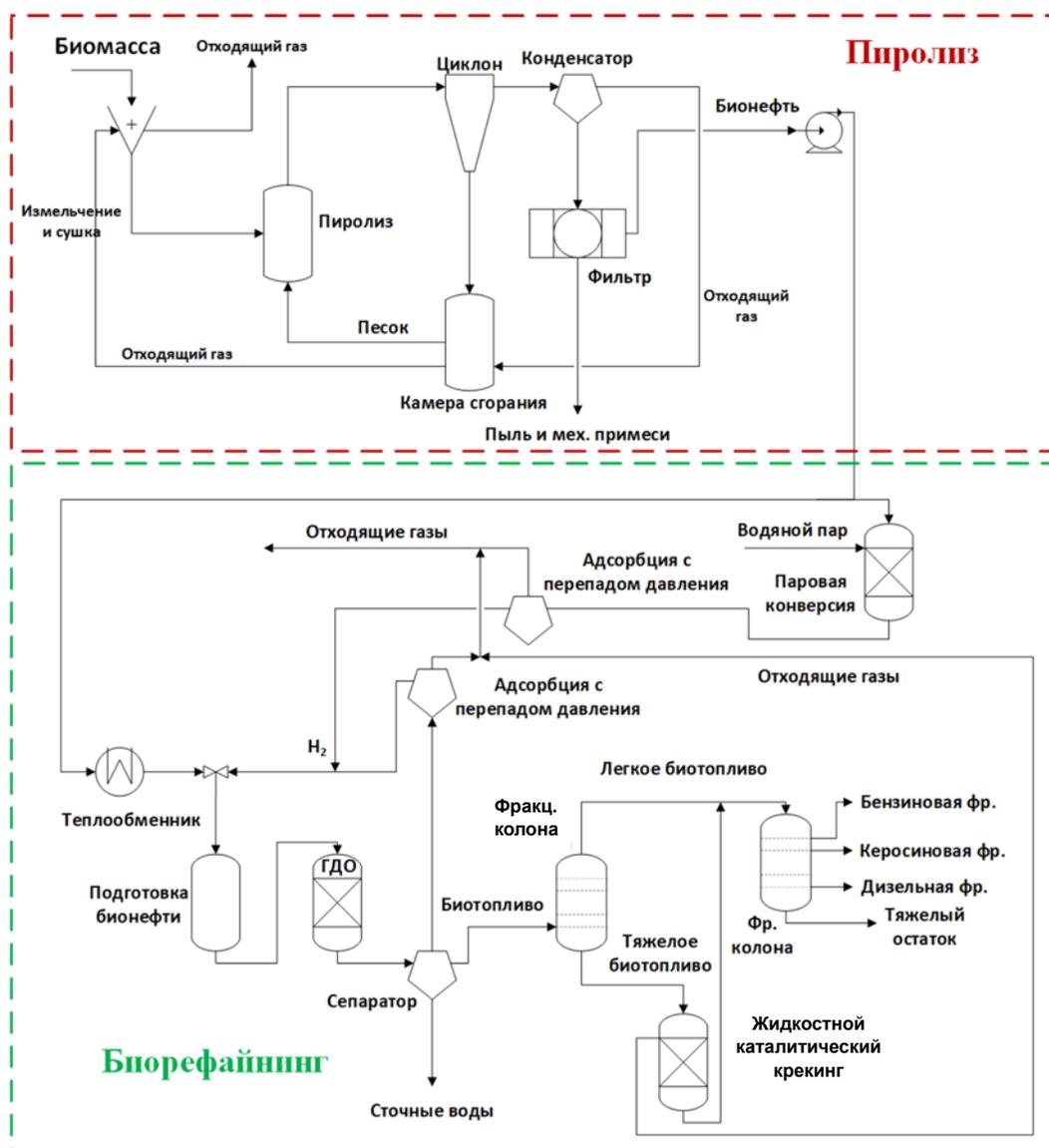


Рис. 6. Вариант технологического оформления процесса комплексной переработки лигноцеллюлозной биомассы в компоненты топлив.

Влияние примесей на процесс переработки растительной биомассы

Большое влияние на процесс переработки лигноцеллюлозного сырья оказывает содержание щелочных и щелочноземельных металлов в исходном сырье. Растительная биомасса в той или иной мере содержит нитраты и оксиды кальция, магния, калия, соединения цинка и других металлов [60, 80, 91]. Cheng Zhu и др. [80] изучали влияние оксидов и катионов кальция и магния, присутствующим

в лигноцеллюлозном сырье, на выход продуктов пиролиза целлюлозы. Было установлено, что кальций облегчает протекание первичного коксования целлюлозы, а также вторичных реакций с образованием легких оксигенатов (гликолевый альдегид и 2,3-бутандион) и оксидов углерода. Магний обладает меньшим каталитическим действием и способствует протеканию в основном вторичного коксования (рис. 7). Отмечено, что с увеличением содержания кальция и магния возрастает выход

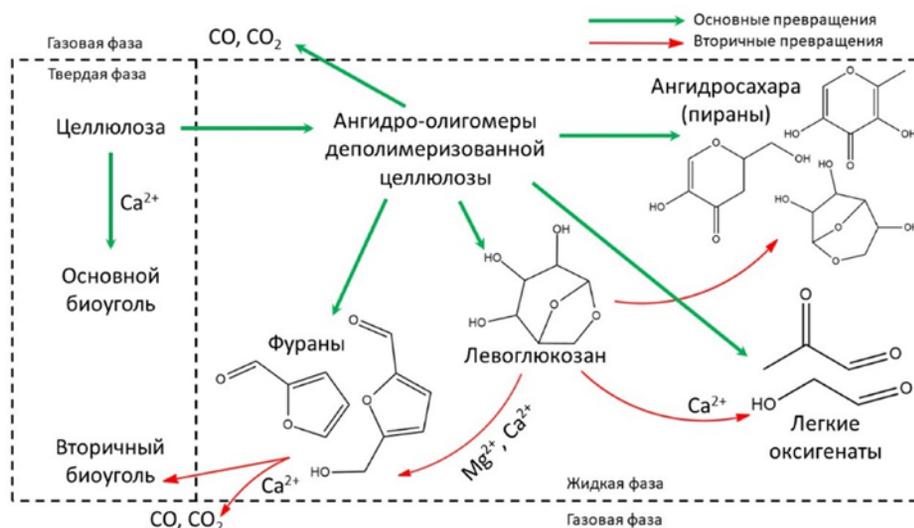


Рис. 7. Протекание процесса пиролиза целлюлозы в присутствии ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} [80].

биоугля, а выход бионефти падает. Таким образом, в случае высокоминерализованного сырья целесообразно производить промывку биомассы водой для удаления природных солей [81].

Не менее важной проблемой является влияние примесей воды, азот- и фосфорсодержащих соединений на протекание ГДО бионефти. Высокая концентрация воды в составе бионефти накладывает ограничения на применяемые традиционные катализаторы гидроочистки, в частности на выбор активной фазы катализатора.

Сероводород, образующийся при разложении серосодержащих соединений, естественным образом присутствующих в сырье гидроочистки, обеспечивает стабильность сульфидных катализаторов. Вода, содержащаяся в бионефти, конкурирует с сероводородом, при адсорбции на активных центрах MoS_2 , сильно снижая активность таких каталитических систем [92]. Отравление активных центров молекулами воды также наблюдается в катализаторах на основе никеля. Кроме этого, вода способна не только адсорбироваться на активном центре, но и изменять химическую структуру катализатора. Например, Kelun L. и др. [93] при ГДО анизола на катализаторах NiP/SiO_2 и NiMoP/SiO_2 обнаружили, что вода, образующаяся в качестве побочного продукта, приводит к окислению NiP с образованием оксидов и фосфатов никеля, – менее активных соединений по сравнению с фос-

фидами. О негативном влиянии воды также сообщалось в работе Moresen'a и др. [94]. Отмечено, что присутствие воды в составе модельного сырья приводит к дезактивации такого катализатора, как $\text{NiMoS}_2/\text{ZrO}_2$, за счет окисления сульфида в сульфат на краю активной фазы MoS_2 .

Помимо дезактивации активной фазы катализаторов, вода негативно влияет на носитель катализаторов гидроочистки – оксид алюминия, который при воздействии водяного пара при 340–380°C превращается в бемит, приводя к разрушению носителя.

Азот- и фосфорсодержащие соединения также оказывают негативное влияние на протекание ГДО бионефти, отравляя активные центры катализаторов. Поэтому определяющими факторами, влияющими на данный процесс, являются природа сырья, из которого была получена бионефть, а также концентрация нежелательных компонентов. Высокое содержание азота наблюдается в сырье, полученном из микроводорослей, а соединения фосфора содержатся в основном в лиственной биомассе. В случае бионефти, полученной при переработке древесной биомассы, содержание азота гораздо ниже, а следы фосфора не обнаружены [95–97].

Таким образом, содержание примесей в составе лигноцеллюлозного сырья оказывает существенное влияние на выбор способа его переработки, в том числе на подбор эффективного катализатора ГДО.

Катализаторы гидрооблагораживания лигноцеллюлозной бионефти

Для переработки на действующих нефтеперерабатывающих предприятиях бионефть должна обладать следующими свойствами: низкой кислотностью (щелочное число не более 15 мг КОН/кг); высокой теплотворной способностью (35–40 МДж/кг); низким содержанием воды (не более 0.1 мас. %), а также полностью смешиваться с углеводородными фракциями [3]. Для соответствия предъявляемым требованиям бионефть необходима подвергнуть каталитической ГДО. Так как ГДО бионефти представляет собой процесс совместного гидрирования, изомеризации, дегидратации и гидрогенолиза кислородсодержащих соединений, то возникает необходимость использования бифункциональных каталитических систем, содержащих активные металлические центры и кислотный носитель [10, 98].

Металлическая активная фаза участвует непосредственно в гидрировании ароматического кольца, а также в насыщении непредельных связей [99]; кроме того, она способна проявлять активность в процессе деоксигенации путем прямого гидрогенолиза связей С–О [100].

В качестве носителей активной фазы, представленной металлами и их биметаллическими композициями, наибольшее распространение получили оксиды (ZrO_2 , CeO_2 , Al_2O_3 , TiO_2), углерод, цеолиты (ZSM-5, Y, Beta, SAPO-11) и материалы из мезопористого оксида кремния (SBA-15, MCM-41) [10, 100, 101]. В случае бифункциональных катализаторов носитель выполняет не только функции диспергирования и стабилизации активной фазы, но и непосредственно участвует в катализе за счет наличия кислотных центров Бренстеда и Льюиса (КЦБ и КЦЛ) [98, 102].

Активность и селективность катализаторов ГДО бионефти во многом зависит от природы активной фазы, кислотных свойств, размеров и геометрии пор и каналов носителя.

Природа активной металлической фазы катализаторов ГДО

Катализаторы ГДО бионефти можно разделить [103] на три типа:

– традиционные сульфидированные системы ($NiMoS/Al_2O_3$, $CoMoS/Al_2O_3$, $Ni-WMoS/Al_2O_3$ и т.д.);

– катализаторы на основе переходных металлов (Ni, Zn, Cu, Fe, W в т.ч. биметаллические);

– катализаторы на основе благородных металлов (Pt, Pd, Ru, Rh).

Использование сульфидированных катализаторов сопряжено с рядом проблем [104]. Их активные центры, расположенные на краях MoS_2 -фазы, требуют наличия в реакционной среде осерняющего агента, обеспечивающего поддержание каталитической активности, однако при этом загрязняется сырье и конечные продукты. Кроме того, при использовании сульфидированных катализаторов ГДО выделяется H_2S , ингибирующий гидрогенолиз метилфенолов [105], что снижает выход высокооктановых ароматических УВ (бензола, толуола, ксилолов). Другой недостаток сульфидированных катализаторов – их быстрая дезактивация коксом [106, 107]. Установлено, что увеличение концентрации воды в реакционной среде снижает скорости образования как продуктов гидрирования, так и деоксигенации [108], что особенно характерно для сульфидной формы катализатора $Ni-Mo/\gamma-Al_2O_3$ [109]. Учитывая изложенное, можно утверждать, что сульфидированные катализаторы не являются оптимальными для процесса ГДО бионефти.

Применение катализаторов на основе переходных металлов (Ni, Zn, Cu, Fe, Co, Mo, W), в т.ч. биметаллических систем (Ni–Mo, Ni–Cu, Co–Mo, Ni–Fe), в ГДО лигноцеллюлозного сырья изучено в работах [110, 111]. Среди них наиболее распространены никелевые катализаторы, активные в реакциях гидрирования ароматического кольца с высоким выходом циклоалканов [112] и гидрогенолиза С–О-связей в спиртах, а также простых и сложных эфирах [113].

На рис. 8 показан предполагаемый механизм реакции ГДО фенола на катализаторе Ni/ZrO_2 . На первой стадии происходит гетеролитическая диссоциация связи О–Н в молекуле фенола, сопровождающаяся образованием реакционноспособного феноксид-иона $C_6H_5O^-$ [115, 116]. Одновременно протекает гидрирование ароматического кольца за счет адсорбированного водорода на поверхности наночастиц никеля [117]. В случае фенола гидрирование идет через стадию образования циклогексанона, который быстро превращается в циклогексанол и практически отсутствует в продуктах реакции (максимальный выход циклогексанона –

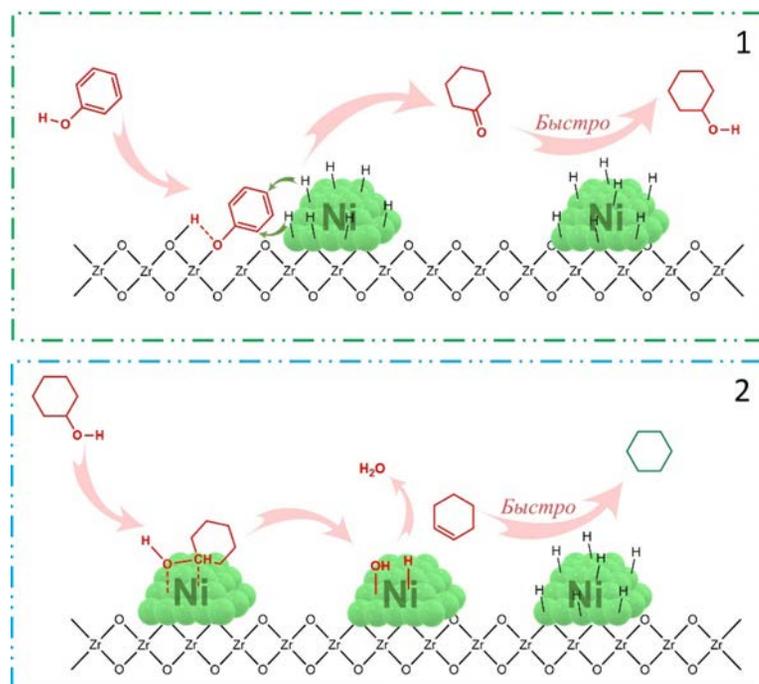


Рис. 8. Предполагаемый механизм реакции ГДО фенола на катализаторе Ni/ZrO₂ [114].

1.7 мас. % [114]). Стадия дезоксигенирования происходит в результате гидрогенолиза, протекающего непосредственно на поверхности металлического никеля. В результате образуется циклогексен, который быстро гидрируется до конечного продукта ГДО – циклогексана.

В данном случае электрофильность металлического никеля ниже, чем у других металлов, таких как молибден или вольфрам, что приводит к меньшей способности адсорбировать кислородсодержащие группы. Поэтому введение в состав катализатора дополнительных электрофильных компонентов, таких как Cu, Mo, W, Co, Fe, позволяет повысить электрофильность атомов никеля за счет снижения его электронной плотности [118, 119]. При этом наиболее эффективны биметаллические каталитические системы Cu–Ni. Дело в том, что согласно зонной теории, металлы IV группы, такие как медь, имеют полностью заполненный *d*-подуровень, а металлы VIII группы, такие как никель, имеют свободную *d*-орбиталь. Замещение атомов никеля на медь в кристаллической решетке приводит к увеличению степени заполнения орбиталей, что приводит к снижению концентрации адсорбированного водорода и увеличению селективности

процесса ГДО [120, 121]. Q. Guo и др. [122] установили, что замещение 40 мас. % Ni на Cu обеспечивает максимальную эффективность при ГДО бионефти, полученной при пиролизе; однако, дальнейшее увеличение содержания меди приводит к недостатку адсорбированного водорода и снижению активности катализатора.

Каталитические системы Ni–Mo, нанесенные на кислотные носители, также рассматриваются как эффективные биметаллические катализаторы ГДО [110]. Сплавы Ni–Mo отличаются повышенной термической стабильностью и устойчивостью к воздействию кислотных компонентов, что позволяет использовать эти каталитические системы для ГДО лигноцеллюлозной бионефти, характеризующейся повышенной кислотностью (pH 4–5) [123]. При умеренных температурах (300–400°C) Ni–Mo-катализаторы проявляют высокую селективность (до 90%) по насыщенным УВ, а при повышенных температурах (>400°C) преобладает гидрогенолиз связи C–O с сохранением ароматического кольца [124].

Стабильность Ni-содержащих катализаторов ГДО компонентов лигноцеллюлозной бионефти

является главной проблемой, ограничивающей их широкое применение. Основные причины дезактивации Ni-содержащих катализаторов – коксование, отравление каталитическими ядами, спекание и выщелачивание активной фазы.

Коксообразование обычно связывается с кислотной природой носителя катализатора ГДО, например в работе [125] в процессе ГДО изо- и дигидроэвгенола на катализаторе Fe–Ni/H-β при 300°C за 1 ч происходило снижение конверсии в 4 и 2.3 раза, соответственно, причем 18% кокса на 99% закрывали поверхность катализатора. Образование кокса и его предшественников (бифенила, антрацена и фенантрена) также наблюдается при повышенной температуре (410°C) в процессе ГДО анизола на катализаторе с инертным носителем – Ni–Mo/SiO₂ [126].

Кроме этого, отравление активных центров катализаторов может протекать за счет адсорбции на их поверхности т. наз. каталитических ядов. При ГДО лигноцеллюлозной бионефти каталитическими ядами могут быть исходные реагенты, промежуточные продукты и примеси. Например, вода, образующаяся в процессе ГДО, имеет склонность к конкуренции в адсорбции с компонентами сырья на активных центрах катализатора. Показано, что при ГДО анизола на NiP/SiO₂ и NiMoP/SiO₂, вода приводит к окислению NiP до оксида никеля, который менее активен, чем фосфид [127].

Важной проблемой является также склонность к спеканию активной фазы Ni-содержащих катализаторов, усиливающаяся с ростом температуры. Argyle M. и др. [128] установили, что при ГДО *o*-крезола на катализаторе Ni/SiO₂–Al₂O₃ происходило спекание никеля с укрупнением кристаллитов от 3.8 до 36 нм.

Известно, что в процессе ГДО лигноцеллюлозной бионефти возможно еще и выщелачивание активной фазы Ni-содержащих катализаторов. В работе Zhao C. и др. [129] в процессе ГДО фенола обнаружено выщелачивание никеля в катализаторе Ni/Al₂O₃–ZSM-5 при температуре 200°C и давлении водорода 5 МПа, что привело к снижению селективности по УВ с 70 до 25%. Dickinson J. и др. наблюдали выщелачивание алюминия, наряду с ростом кристаллитов никеля в катализаторе Ni/SiO₂–Al₂O₃, что приводило к сильному снижению активности и степени деоксигенации в ходе ГДО *o*-крезола [130].

Катализаторы на основе благородных металлов, таких как Pt, Pd, Rh, Ru и Ir, проявляют высокую активность в ГДО лигноцеллюлозного сырья [131–133]. В отличие от традиционных сульфидированных систем, для этих катализаторов не требуются сульфидирующие агенты; при этом возможна реализация жидкофазного процесса в более мягких условиях [134]. Каталитические системы на основе благородных металлов отличаются также повышенной дисперсностью активной фазы и стабильностью к выщелачиванию кислотными компонентами бионефти [135]. Все вышеперечисленные факторы, влияющие на стабильность катализаторов ГДО, также применимы к системам на основе благородных металлов, однако они проявляют большую устойчивость и активность в условиях данного процесса.

J. Wildschut и др. сравнили активность сульфидированных NiMo- и CoMo-катализаторов с системами на основе благородных металлов – Pt/C, Pd/C, Ru/C, Ru/TiO₂ и Ru/Al₂O₃ в условиях: 350°C, 20 МПа, 4 ч [136]. Выход жидких органических продуктов варьировался от 25 до 67 мас. % и был максимальным в присутствии Ru/TiO₂. Содержание кислорода было максимальным (11 мас. %) для сульфидированного NiMo/Al₂O₃ катализатора и минимальным (6 мас. %) для системы Ru/C. Последний был более привлекательным, поскольку при использовании Ru/C достигался минимальный выход продуктов газификации (6 мас. %). К сожалению, общий недостаток всех каталитических систем на основе благородных металлов – их высокая стоимость.

Среди катализаторов на основе благородных металлов наиболее часто используются моно- и биметаллические системы, в состав которых входит палладий и платина [137–139], обладающие высокой гидрирующей активностью. ГДО фенольных компонентов бионефти на металлах группы платины протекает преимущественно по пути насыщения ароматического кольца и гидрогенолиза связей C–O. Применение кислотных носителей, таких как Al₂O₃, алюмосиликаты или цеолиты, позволяет получать бифункциональный катализатор, проявляющий высокую активность в реакциях деоксигенации [140].

В процессе ГДО лигноцеллюлозного сырья часто используются катализаторы на основе пал-

ладия, которые активируют прямое гидрирование ароматического или фуранового кольца, предшествующее разрыву связи С–О [141–144]. Такой маршрут ГДО объясняется не только высокой гидрирующей способностью, но и более сильным взаимодействием палладия с ароматическим кольцом, чем с группами С–О и С=О [145]. A.R. Ardiyanti и др. обнаружили, что катализатор Pd/ZrO₂ проявляет большую активность в ГДО бионефти чем Pt/ZrO₂ [146]. Однако, Pd-содержащие системы в большей степени подвержены дезактивации в результате закоксовывания, чем аналоги на основе платины [147]. Для получения ароматических углеводородов в процессе ГДО эффективными являются биметаллические Pd–Fe катализаторы, осуществляющие гидрогенолиз связи С–О, не затрагивая ароматическое кольцо [131].

Нанесенные катализаторы на основе рутения также проявляют высокую активность в ГДО модельных соединений лигноцеллюлозной бионефти [114, 147–149]. Сопоставление активности каталитических систем на основе Pt, Pd и Ru при ГДО фенола показало, что образцы на основе рутения являются наиболее активными [114]. Е.А. Ролдугина и др. исследовали активность Ru-катализаторов на основе мезопористого алюмосиликата Al-HMS (10) в ГДО гваякола в диапазоне температур 200–300°C [148]. Было установлено, что повышение температуры способствует более полному превращению гваякола с увеличением выхода ароматических соединений. При повышении температуры ГДО до 300°C в продуктах реакции появляются такие соединения, как пирокатехин, фенол и крезол.

Поскольку ГДО базируется на использовании бифункциональных катализаторов, важную роль в удалении кислорода играет носитель [150]. Наиболее перспективными являются алюмосиликатные материалы, обладающие кислотными центрами КЦБ и КЦЛ, такие как цеолиты (ZSM-5, Y, Beta, SAPO-11), материалы из мезопористого оксида кремния (SBA-15, MCM-41, HMS), оксид алюминия и т.д. [12, 102, 140, 150–153]. Важное значение для понимания химии и закономерностей ГДО на бифункциональных катализаторах имеют кинетические исследования модельных компонентов бионефти [154–156]. Наиболее детальный анализ кинетики выполнен в работе А. Vjelić с соавт., в которой на примере ГДО эвгенола изучены физико-химичес-

кие и каталитические свойства Pt/C, Pd/C, Rh/C, Ru/C, Ni/C и Cu/C, приведена схема превращений эвгенола (рис. 9), включающая 11 стадий.

Охарактеризована кинетика всех стадий с расчетом величины констант скоростей и энергий активации. Показано, что гидрирование ароматического кольца протекает в 3, 11, 32, 10 и 6 раз быстрее, чем гидрогенолиз С–О-связи, на Ru, Pt, Pd, Rh и Ni соответственно. Установлено, что метокси- и гидроксигруппы легче отщепляются от ароматических соединений, чем от нефтяных. Найдено, что из исследованных систем Ru/C является наиболее эффективным катализатором превращения эвгенола в углеводороды, благодаря наилучшему балансу активности в реакциях гидрирования ароматического кольца и гидрогенолиза С–О-связи.

Удаление кислорода может протекать не только благодаря гидрогенолизу, но и за счет процессов протонирования на кислотных центрах. Кислотные свойства носителя играют существенную роль в распределении продуктов за счет активации процессов дегидратации, гидрирования, изомеризации и частично крекинга кислородсодержащего сырья [157]. Не менее важным свойством носителей является наличие развитой системы пор и каналов, облегчающей диффузию реагентов к активным центрам. Поэтому далее мы рассмотрим влияние природы и свойств микро-мезопористых алюмосиликатных носителей на эффективность превращения кислородсодержащих соединений бионефти.

Микро-мезопористые алюмосиликатные носители катализаторов ГДО бионефти: свойства и перспективы (зависимость свойств катализаторов от кислотных характеристик, размера, геометрии пор и каналов носителя)

Как известно, процессы деоксигенации ускоряются кислотными катализаторами, такими как цеолиты и алюмосиликаты [158–160]. Поэтому при разработке процесса ГДО бионефти используют бифункциональные катализаторы, включающие гидрирующие и кислотные центры. Активность и селективность таких катализаторов во многом определяются структурой и кислотностью используемых носителей, в качестве которых чаще всего используют цеолиты.

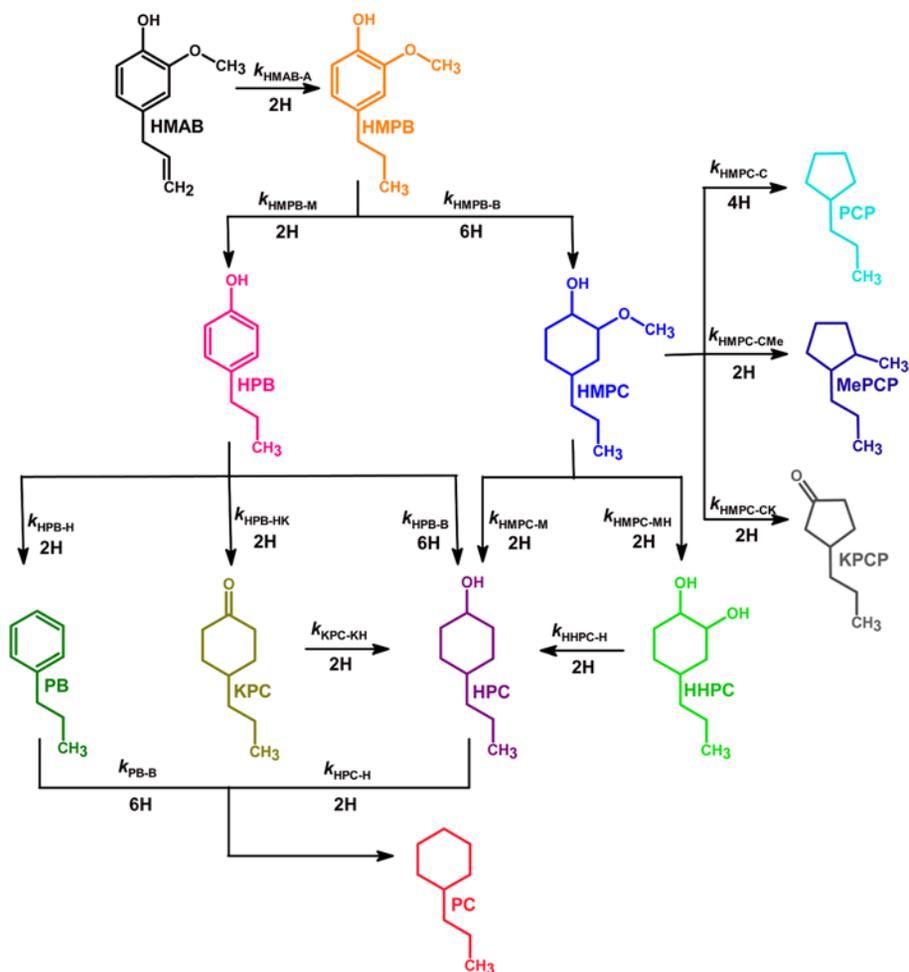


Рис. 9. Схема превращений эвгенола в условиях ГДО на катализаторах Pt/, Pd/, Rh/, Ru/, Ni/ и Cu/C. Условные обозначения: HMAV – эвгенол, HMPB – 2-метокси-4-пропилфенол, HPB – 4-пропилфенол, HMPC – 2-метокси-4-пропилциклогексанол, PCP – пропилциклопентан, MePCP – 1-метил-3-пропилциклопентан, KPCP – 3-пропилциклопентанон, PB – пропилбензол, KPC – 4-пропилциклогексанон, HPC – 4-пропилциклогексанол, HHPC – 4-пропилциклогександиол-1,2, PC – пропилциклогексан.

Как было сказано выше, гидрирование кислотосодержащих соединений в процессе ГДО протекает на активных центрах металлов, носитель же выполняет кислотные функции, определяющие степень деоксигенации и закономерности формирования активной металлической фазы.

Наибольшую активность в гидрооблагораживании компонентов бионефти проявляют катализаторы на основе цеолита ZSM-5, характеризующиеся высокой кислотностью и гидротермальной стабильностью [150, 161, 162]. Так, в работе [163] обнаружено, что циклоалканы с высоким выходом (до 99%) могут быть получены при ГДО замещенных фенолов при относительно низкой температу-

ре (383 K) и давлении H_2 0.1 МПа с использованием катализатора Pt/ZSM-5 и неполярного растворителя. Однако эта каталитическая система обладает низкой стабильностью и теряет активность после двух циклов.

В работе W. Song с соавт. [164] изучена активность 20% Ni/ZSM-5 катализатора в ГДО смеси замещенных фенолов и гваякола. Обнаружено, что ключевую роль в гидрировании ароматических соединений играют наночастицы металлического никеля, тогда как гидролиз и дегидратация протекают на кислотных центрах носителя. Выход циклоалканов при 523 K, $P_{H_2} = 5$ МПа составляет 73–92%, ароматических соединений и метанола до 15%; при

этом количество побочных продуктов не превышает 18%.

В то же время, высокая концентрация кислотных центров в цеолите ZSM-5 может привести к активному протеканию реакций крекинга, за счет чего снижается селективность по целевым продуктам процесса и ускоряется коксование катализатора [165]. В работах [84, 166] при ГДО фенола и гваякола в присутствии катализатора на основе ZSM-5 было установлено, что повышенная кислотность цеолитного носителя способствует интенсивному образованию кокса с быстрой дезактивацией вследствие адсорбции фенольных соединений на кислотных центрах и последующего блокирования микропор катализатора.

Кислотность цеолитов можно варьировать за счет изменения соотношения Si/Al (модуля) в процессе синтеза или путем травления, причем с увеличением модуля концентрация кислотных центров снижается, что замедляет реакции крекинга и изомеризации [167]. Изменение количества и соотношения кислотных центров в Pt-катализаторах на основе SAPO-11 и ZSM-22 влияет на их селективность в ГДО бионефти, что указывает на необходимость соблюдения баланса между указанными центрами [168]. В работе [169] Н. Shafaghat с соавт. изучали влияние добавки цеолитов ZSM-5 и Y с различным соотношением Si/Al на каталитическую активность и селективность катализатора Pd/C в ГДО фенола, *o*-крезола и гваякола. Добавка ZSM-5 (Si/Al = 80) к катализатору Pd/C повышала конверсию фенола (от 48 до 97%), в то время как добавка ZSM-5 с модулем 30 на величину конверсии фенола не влияла.

Кроме соблюдения баланса между кислотными центрами, при ГДО компонентов бионефти важным фактором является микропористая структура цеолитов. Основным недостатком микропористых материалов – диффузионные ограничения, возникающие при сорбции/десорбции молекул субстрата/продукта, кинетический диаметр которых превышает диаметр пор носителя, что приводит к затруднению доступа молекул к активным центрам катализатора и снижению конверсии сырья [170]. Из литературы известно, что при использовании широкопористых цеолитов Pt/Y и Ni/Beta в ГДО фенолов для молекул гваякола обеспечивается доступность активных металлических центров и проявляет-

ся более высокая активность, чем у Pt/мезо-MFI [171] и Ni/ZSM-5 [172]. Пониженная активность объясняется диффузионными затруднениями для молекул гваякола внутри микропористого цеолита ZSM-5 [150]. По сравнению с катализатором на основе ZSM-5, Ru/мезо-MFI проявлял превосходную активность и селективность по насыщенным УВ, благодаря доступности кислотных центров в крупных порах мезо-MFI [173]. Аналогичный эффект отмечен при использовании мезо-MFI для Ni- [174] и Pt-катализаторов [175].

В связи с изложенным, очевидна перспективность применения мезопористых материалов таких, как MCM-41, SBA-15, HMS и т.д. в ГДО кислородсодержащих компонентов бионефти [98, 148, 176]. Эти материалы на основе оксида кремния характеризуются высокой удельной площадью поверхности (~1000 м²/г), узким распределением пор по размерам с максимумом в области мезопор (2–10 нм), что в совокупности обеспечивает высокую дисперсность и доступность металлических и кислотных центров для молекул сырья [177, 178]. Например, дисперсность частиц Rh, нанесенного на MCM-41, была выше, чем для Rh, нанесенного на цеолиты [179]. В случае цеолитных катализаторов диаметр микропор оказался недостаточным для введения наночастиц родия, в отличие от мезопор оксида кремния типа MCM-41, в которых возможно осаждение частиц металла. Кроме того, упорядоченная система гексагональных мезопор ($d = 2.7$ нм) в MCM-41 обеспечивает большую скорость массопереноса, чем в образцах сравнения на основе цеолитов.

Однако материалы типа MCM-41 обладают низкой кислотностью (0.06–0.12 ммоль/г) и поэтому не обеспечивают высокую степень деоксигенации лигноцеллюлозного сырья [180]. В таком случае эффективным способом повышения кислотности носителей катализаторов является промотирование металлами, такими как Al, Ti, Nb, Zr, Ce, V, Cr [98, 181, 182]. Установлено, что введение Ti в мезопористый оксид кремния значительно увеличивает концентрацию кислотных центров, от 0.119 для MCM-41 до 5.573 ммоль/г для Ti-MCM-41 [98]. Такое же промотирование титаном привело к существенному росту активности и селективности катализатора Cu–Ni/Ti-MCM-41, на котором конверсия гваякола достигла 91.5% при селективности по

Таблица 6. ГДО компонентов лигноцеллюлозной бионефти в присутствии катализаторов на основе мезопористого оксида кремния типа MCM-41

Катализатор	$T, ^\circ\text{C}$	$P(\text{H}_2),$ атм	Сырье	Конверсия, %	Основные продукты (в порядке уменьшения выхода)	Источник
Fe/MCM-41	350	1	Гваякол	3.6	Бензол, толуол	[186]
Ru/MCM-41	130	60	Анизол	70.0	Толуол, метоксициклогексен	[187]
Pd/MCM-41	130	60	Бензофенон	74.0	Дифенилметан, бензгидрол	[188]
Cu–Ni/MCM-41	260	100	Гваякол	37.0	Циклогексан, циклогексанол	[98]
Cu–Ni/Ti–MCM-41	260	100	Гваякол	91.5	Циклогексанол, толуол	[98]
Ni/Al–MCM-41	400	1	Гваякол	95.0	Метан, фенол	[102]
Ni/MCM-41	280	48	Анизол	39.0	Циклогексан	[184]

циклогексану 50%, по сравнению с катализатором без титана (Cu–Ni/MCM-41), где конверсия и селективность составляли 37 и 10.5% соответственно.

Введение алюминия в состав кристаллической решетки носителей – один из наиболее распространенных способов повышения кислотности материалов на основе мезопористого оксида кремния [102, 183, 184]. Так, Н. Taghvaei с соавт. исследовали ГДО анизола на катализаторе Ni/Al–MCM-41 с различным модулем (10, 20, 40 и 60) [185]. Все катализаторы показали высокую активность и селективность, причем основными продуктами реакции были фенол и бензол. Максимальная конверсия анизола (64.2%) была достигнута при использовании носителя с наибольшей кислотностью (модуль 20). В более жестких условиях степень превращения анизола при ГДО на катализаторах Ni/Al–MCM-41 возрастала до 97%, причем основным продуктом являлся циклогексан (выход 95%), что свидетельствует о высокой деоксигенирующей способности каталитических систем на основе мезопористого оксида кремния с включением алюминия. При дальнейшем увеличении содержания алюминия ($\text{Si}/\text{Al} < 10$) площадь поверхности и диаметр пор носителя уменьшались, что приводило к снижению активности катализатора в процессе ГДО.

В табл. 6 систематизирована информация о влиянии различных параметров процесса ГДО с использованием катализаторов на основе мезопористого оксида кремния типа MCM-41 на степень превращения сырья и распределение продуктов ГДО.

Таким образом, использование мезопористого оксида кремния типа MCM-41 в качестве носителя катализаторов ГДО компонентов лигноцеллюлозной бионефти представляется крайне перспективным, благодаря его высокой площади поверхности, наличию системы упорядоченных мезопор и регулируемой кислотности. Основным недостатком современных мезопористых оксидов кремния – их низкая термическая стабильность (600–700°C) и механическая прочность (190–220 МПа), что ограничивает их применение в высокотемпературной гидропереработке [189]. Решением данной проблемы может быть армирование мезопористого оксида кремния прочными материалами, например минералом галлуазит [190], применение которого в катализе, в частности в ГДО лигноцеллюлозной бионефти, обладает большим потенциалом [191].

Галлуазитные нанотрубки: уникальные свойства и перспективы

В последние годы все чаще в виде алюмосиликатных нанотрубок применяют галлуазит, как в синтезе индивидуальных носителей [192, 193], так и в качестве прекурсора синтеза мезопористых молекулярных сит [194, 195]. Галлуазит – алюмосиликат группы каолина с химической формулой $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 2$), образованный за счет свертки алюмосиликатных слоев в полую трубку [196]. Размеры трубок и микроструктура минерала показаны на рис. 10А–В.

Галлуазитные нанотрубки (ГНТ) активно применяются в составе катализаторов различных нефтехимических процессов, таких как изомериза-

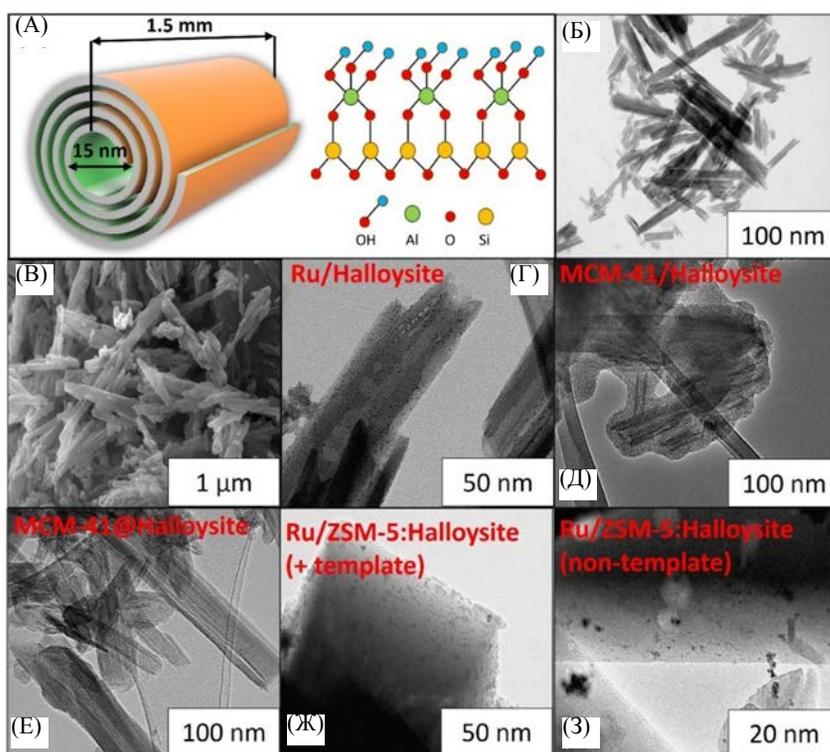


Рис. 10. Алюмосиликатные нанотрубки галлуазита и их микрофотографии: А – морфология и структура галлуазита; Б – ПЭМ галлуазита, В – СЭМ галлуазита; Г – ПЭМ катализатора Ru/галлуазит; Д – ПЭМ композитного материала MCM-41/галлуазит с локализацией мезопористого оксида кремния снаружи нанотрубок; Е – ПЭМ композитного материала MCM-41@галлуазит с локализацией мезопористого оксида кремния внутри нанотрубок; Ж – ПЭМ катализатора Ru/ZSM-5:галлуазит, синтезированного с темплатом; З – ПЭМ катализатора Ru/ZSM-5:галлуазит, синтезированного без темплата.

ция бензиновой фракции C_8 [197], селективное гидрирование бензола в составе бензина риформинга [194], гидроформилирования алкенов [198], в процессе Фишера–Тропша [199], при гидрообессеривании бензиновой и дизельной фракций [200, 201] и т.д. В работе [202], в которой исследовано влияние кислотного деалюминирования нанотрубок галлуазита на активность Ru-катализаторов, показано использование галлуазита в качестве носителя катализатора ГДО компонентов лигноцеллюлозной бионефти. Деалюминированный галлуазит характеризуется высокой удельной площадью поверхности ($154 \text{ м}^2/\text{г}$) и умеренной кислотностью ($\sim 0.34 \text{ ммоль}/\text{г}$). Рутенийсодержащий катализатор на основе деалюминированного галлуазита обладает повышенной активностью ($\text{TOF} = 211 \text{ ч}^{-1}$) и селективностью по циклогексану (15%) в жидкофазной ГДО гваякола по сравнению с катализатором на основе немодифицированных

нанотрубок. В работе [203] описаны катализаторы Co/ГНТ, обладающие активностью в реакциях гидрирования алкенов, моно- и полиненасыщенных жирных кислот и эфиров C_{18} . Кроме того, на основе галлуазита разработан бифункциональный катализатор деполимеризации целлюлозы до 5-гидроксиметилфурана [204].

Галлуазит является отличным носителем для активной металлической фазы, отличающейся высокой дисперсностью (1.5–5 нм) и локализованной преимущественно на внешней поверхности нанотрубок (рис. 10Г). Такие каталитические системы проявляют высокую активность в реакциях гидрирования ароматических углеводородов C_6 – C_8 и фенола [205–208].

Путем модификации поверхности галлуазита с помощью органосилановых ПАВ были разработаны каталитические системы, проявляющие вы-

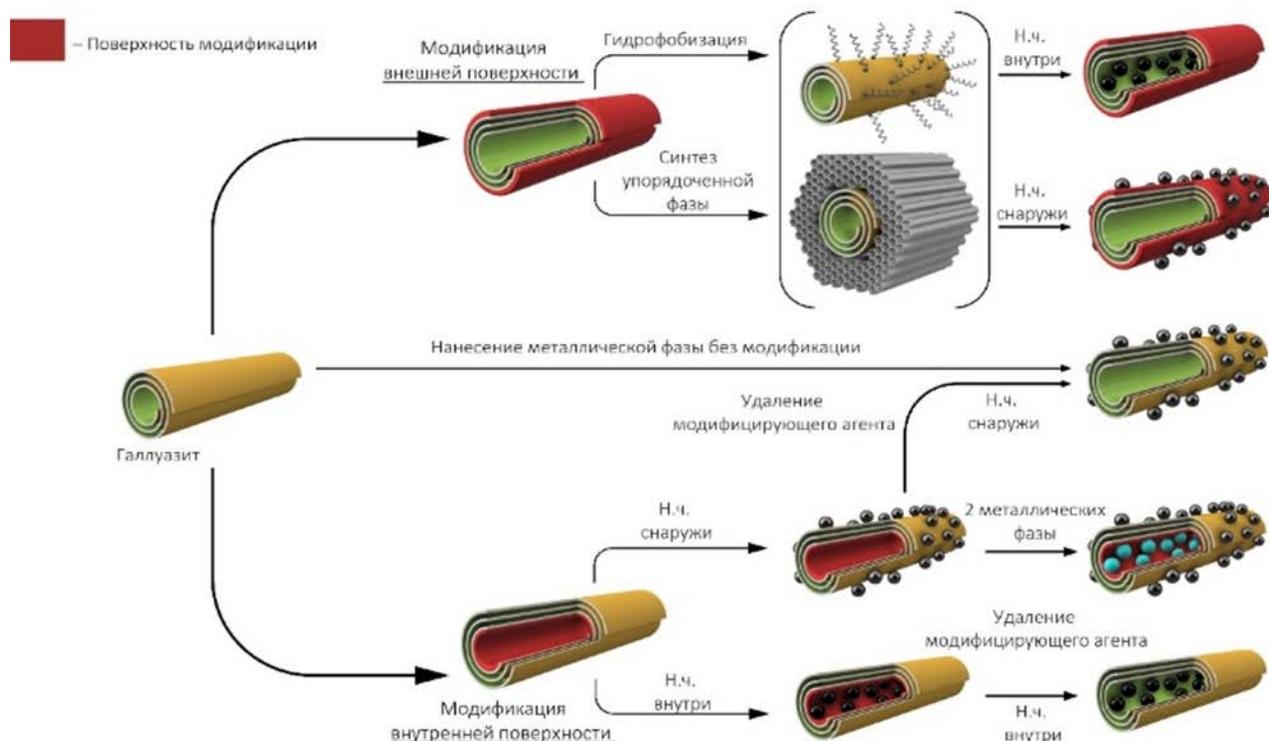


Рис. 11. Ключевые стратегии и направления по модификации нанотрубок галлузита и синтезу иерархических материалов на его основе [192]. Н.ч. – обозначение наночастиц.

сокую активность и стабильность в присутствии агрессивных сред (например, фенольной воды) [209]. В рамках такого подхода активную металлическую фазу формируют преимущественно во внутренней полости нанотрубок; при этом катализатор проявляет гидрофобные свойства и концентрируется в углеводородной среде. Таким образом удается увеличить производительность катализатора до TON 50 и выше.

Перспективным является направление по созданию композитных носителей на основе нанотрубок галлузита (рис. 10Г–З). Например, ГНТ можно использовать для синтеза композитных материалов типа MCM-41/галлузит или MCM-41@галлузит, в которых MCM-41 локализован на поверхности нанотрубок или внутри них (рис. 10Д и Е) [190, 210]. Такой подход позволяет создать носители с развитой поверхностью ($S_{\text{БЭТ}}$ 400–600 м²/г) и активной фазой, иммобилизованной в развитую систему гексагональных каналов MCM-41. Галлузит в такой системе создает вторичные сквозные каналы, обеспечивающие интенсивный транспорт

молекул внутри пор, что позволяет увеличить количество активных центров в десятки раз.

Галлузит также применяется для модификации цеолитсодержащих катализаторов. Как отмечено выше, микропористость и высокая кислотность цеолитсодержащих систем ограничивают их применение в ГДО лигноцеллюлозного сырья. Указанные недостатки устранены в принципиально новом и уникальном по своим свойствам микро-мезопористом материале, синтезированном путем введения мезопористого компонента в процессе гидротермального синтеза цеолита типа ZSM-5 из галлузита как с темплатом, так и без него (рис. 10Ж, З) [195]. Синтезированный цеолит имеет мезопоры (5–6 нм) и характеризуется относительно высоким содержанием (0.413 ммоль/г) сильных КЦБ (согласно десорбции аммиака в области 350–500°C), которые ответственны за деоксигенацию кислородсодержащих соединений [211].

На рис. 11 обобщены в виде одной схемы наиболее интересные направления модификации поверхности галлузита, а также способы создания

новых композитных иерархических материалов на его основе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработка процесса каталитической ГДО лигноцеллюлозной бионефти имеет огромное значение как с экономической, так и с экологической точки зрения. Вовлечение возобновляемого органического сырья в технологическую цепочку позволит существенно диверсифицировать текущий топливный ассортимент, а также производить продукты с высокой добавленной стоимостью. Одной из основных проблем, ограничивающих наращивание технологических мощностей процесса ГДО лигноцеллюлозной бионефти, является отсутствие активных катализаторов, устойчивых к спеканию под действием высоких температур, выщелачиванию кислотными компонентами бионефти, а также дезактивации в присутствии воды.

Следует отметить, что поскольку целлюлозные и лигниновые компоненты лигноцеллюлозного сырья существенно различаются по содержанию водорода и кислорода, представляется целесообразным предварительное разделение указанных компонентов с последующей переработкой в топливном и нефтехимическом направлении. Очевидно, что такие варианты переработки необходимо осуществлять в различных условиях по температуре, соотношению водород/сырье и вода/сырье, и в присутствии разнотипных катализаторов. Поэтому разработка высокоэффективных катализаторов является одной из наиболее актуальных задач для нефтепереработки и нефтехимии в этой области.

К сожалению, текущий уровень исследований в данной тематике находится на этапе лабораторных испытаний и проверки концепций. Однако, высокий интерес со стороны большого числа научных коллективов и корпоративных центров по всему миру говорит о том, что современная нефтепереработка уже сегодня нуждается в создании принципиально новых катализаторов, активных и устойчивых в системах по переработке и преобразованию лигноцеллюлозного сырья.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (Проект № 23-29-00589, <https://rscf.ru/project/23-29-00589/>).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Засыпалов Глеб Олегович, м.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9712-3717>

Климовский Владимир Алексеевич, техник, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3197-3003>

Абрамов Егор Сергеевич, инженер, ORCID: <https://orcid.org/0009-0002-8404-1581>

Бриндукова Екатерина Евгеньевна, к.с.-х.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2294-5967>

Стыценко Валентин Дмитриевич, д.х.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8782-2098>

Глотов Александр Павлович, к.х.н., в.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2877-0395>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Акинфиев В.К.* Соглашение ОПЕК+. Анализ последствий для России // Энергетическая политика. 2020. Т. 1. С. 143.
2. *Макаров А.А., Митрова Т.А., Кулагин В.А.* Прогноз развития энергетики и России 2019. Московская школа управления СКОЛКОВО, 2019. 210 с.
3. *Топольюк Ю.А., Нехаев А.И., Засыпалов Г.О.* Гидродеоксигенация сырья растительного происхождения // Нефтегазохимия. 2021. Т. 1–2. С. 22–27. <https://doi.org/10.24412/2310-8266-2021-1-2-22-28> [*Topolyuk Y.A., Nekhaev A.I., Zasyalov G.O.* Hydrodeoxygenation of plant origin raw materials // Oil & Gas Chemistry. 2021. № 2. P. 22–28].
4. *Alonso D.M., Wettstein S.G., Dumesic J.A.* Bimetallic catalysts for upgrading of biomass to fuels and chemicals // Chemical Society Reviews. 2012. V. 41. № 24. P. 8075. <https://doi.org/10.1039/C2CS35188A>
5. *Yan L., Yao Q., Fu Y.* Conversion of levulinic acid and alkyl levulinates into biofuels and high-value chemicals // Green Chemistry. 2017. V. 19. № 23. P. 5527–5547. <https://doi.org/10.1039/C7GC02503C>
6. *Naranov E., Sadovnikov A., Arapova O., Kuchinskaya T., Usoltsev O., Bugaev A., Janssens K., De Vos D., Maximov A.* The *in-situ* formation of supported hydrous ruthenium oxide in aqueous phase during HDO

- of lignin-derived fractions // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2023. V. 334. P. 122861. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.122861>
7. *Martone P.T., Estevez J.M., Lu F., Ruel K., Denny M.W., Somerville C., Ralph J.* Discovery of lignin in seaweed reveals convergent evolution of cell-wall architecture // *Current Biology*. 2009. V. 19. № 2. P. 169–175. <https://doi.org/10.1016/j.cub.2008.12.031>
 8. *Рахманкулов Д.Л., Вильданов Ф.Ш., Николаева С.В., Денисов С.В.* Успехи и проблемы производства альтернативных источников топлива и химического сырья. Пиролиз биомассы // *Башкирский химический журнал*. 2008. V. 15. № 2. P. 36–52.
 9. *Long J., Shu R., Yuan Z., Wang T., Xu Y., Zhang X., Zhang Q., Ma L.* Efficient valorization of lignin depolymerization products in the presence of $Ni_xMg_{1-x}O$ // *Applied Energy*. 2015. V. 157. P. 540–545. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.04.011>
 10. *Kay Lup A.N., Abnisa F., Wan Daud W.M.A., Aroua M.K.* A review on reactivity and stability of heterogeneous metal catalysts for deoxygenation of bio-oil model compounds // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2017. V. 56. P. 1–34. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.06.049>
 11. *de Miguel Mercader F., Groeneveld M.J., Kersten S.R.A., Way N.W.J., Schaverien C.J., Hogendoorn J.A.* Production of advanced biofuels: Co-processing of upgraded pyrolysis oil in standard refinery units // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2010. V. 96. № 1–2. P. 57–66. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.01.033>
 12. *Zhao C., Lercher J.A.* Selective hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolic monomers and dimers to cycloalkanes on Pd/C and HZSM-5 catalysts // *ChemCatChem*. 2012. V. 4. № 1. P. 64–68. <https://doi.org/10.1002/cctc.201100273>
 13. *Ennaert T., Van Aelst J., Dijkmans J., De Clercq R., Schutyser W., Dusselier M., Verboekend D., Sels B.F.* Potential and challenges of zeolite chemistry in the catalytic conversion of biomass // *Chemical Society Reviews*. 2016. V. 45. № 3. P. 584–611. <https://doi.org/10.1039/C5CS00859J>
 14. *Zhu X., Mallinson R.G., Resasco D.E.* Role of transalkylation reactions in the conversion of anisole over HZSM-5 // *Applied Catalysis A: General*. 2010. V. 379. № 1–2. P. 172–181. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.03.018>
 15. *Shafiee S., Topal E.* When will fossil fuel reserves be diminished? // *Energy Policy*. 2009. V. 37. № 1. P. 181–189. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2008.08.016>
 16. *Naik S.N., Goud V.V., Rout P.K., Dalai A.K.* Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2010. V. 14. № 2. P. 578–597. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.10.003>
 17. *Mittelbach M.* Fuels from oils and fats: Recent developments and perspectives // *European Journal of Lipid Science and Technology*. 2015. V. 117. № 11. P. 1832–1846. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201500125>
 18. *Sun Y., Li C., Li Q., Zhang S., Xu L., Gholizadeh M., Hu X.* Pyrolysis of flaxseed residue: Exploration of characteristics of the biochar and bio-oil products // *Journal of the Energy Institute*. 2021. V. 97. P. 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2021.03.020>
 19. *Vieira F.R., Romero Luna C.M., Arce G.L.A.F., Ávila I.* Optimization of slow pyrolysis process parameters using a fixed bed reactor for biochar yield from rice husk // *Biomass and Bioenergy*. 2020. V. 132. P. 105412. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.105412>
 20. *Tsarpali M., Arora N., Kuhn J.N., Philippidis G.P.* Lipid-extracted algae as a source of biomaterials for algae biorefineries // *Algal Research*. 2021. V. 57. P. 102354. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2021.102354>
 21. *Bechara R., Gomez A., Saint-Antonin V., Schweitzer J.-M., Maréchal F., Ensinas A.* Review of design works for the conversion of sugarcane to first and second-generation ethanol and electricity // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2018. V. 91. P. 152–164. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.02.020>
 22. *Tao J., Yu S., Wu T.* Review of China's bioethanol development and a case study of fuel supply, demand and distribution of bioethanol expansion by national application of E10 // *Biomass and Bioenergy*. 2011. V. 35. № 9. P. 3810–3829. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.06.039>
 23. *Norkobilov A., Gorri D., Ortiz I.* Process flowsheet analysis of pervaporation-based hybrid processes in the production of ethyl *tert*-butyl ether // *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 2017. V. 92. № 6. P. 1167–1177. <https://doi.org/10.1002/jctb.5186>
 24. *Ayodele B.V., Alsaffar M.A., Mustapa S.I.* An overview of integration opportunities for sustainable bioethanol production from first- and second-generation sugar-based feedstocks // *J. of Cleaner Production*. 2020. V. 245. P. 118857. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118857>
 25. *Tokgoz S.* The food-fuel-fiber debate // *Biofuels, Bioenergy and Food Security*. Elsevier, 2019. P. 79–99.

- <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803954-0.00005-X>
26. Mueller S.A., Anderson J.E., Wallington T.J. Impact of biofuel production and other supply and demand factors on food price increases in 2008 // *Biomass and Bioenergy*. 2011. V. 35. № 5. P. 1623–1632. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.030>
 27. Katada N., Iseki Y., Shichi A., Fujita N., Ishino I., Osaka K., Torikai T., Niwa M. Production of ethanol by vapor phase hydration of ethene over tungsta monolayer catalyst loaded on titania // *Applied Catalysis A: General*. 2008. V. 349. № 1–2. P. 55–61. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.07.005>
 28. Hoseini S.S., Najafi G., Ghobadian B., Mamat R., Ebadi M.T., Yusaf T. *Ailanthus altissima* (tree of heaven) seed oil: Characterisation and optimisation of ultrasonication-assisted biodiesel production // *Fuel*. 2018. V. 220. P. 621–630. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.01.094>
 29. Васил П.Г. Стратегическая Программа Исследований-2021. М.: Технологическая Платформа «БИОЭНЕРГЕТИКА», 2021. V. 6. 217 с.
 30. Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels: ASTM D6751-20a. 2023.
 31. Hoekman S.K., Broch A., Robbins C., Ceniceros E., Natarajan M. Review of biodiesel composition, properties, and specifications // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2012. V. 16. № 1. P. 143–169. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.143>
 32. Haryanto A., Hidayat W., Hasanudin U., Iryani D.A., Kim S., Lee S., Yoo J. Valorization of Indonesian wood wastes through pyrolysis: A review // *Energies*. 2021. V. 14. № 5. P. 1407. <https://doi.org/10.3390/en14051407>
 33. Datta A., Hossain A., Roy S. An overview on biofuels and their advantages and disadvantages // *Asian Journal of Chemistry*. 2019. V. 31. № 8. P. 1851–1858. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2019.22098>
 34. Madhu P., Kanagasabapathy H., Neethi Manickam I. Cotton shell utilization as a source of biomass energy for bio-oil by flash pyrolysis on electrically heated fluidized bed reactor // *Journal of Material Cycles and Waste Management*. 2016. V. 18. № 1. P. 146–155. <https://doi.org/10.1007/s10163-014-0318-y>
 35. Ighalo J.O., Iwuchukwu F.U., Eyankware O.E., Iwuozor K.O., Olotu K., Bright O.C., Igwegbe C.A. Flash pyrolysis of biomass: A review of recent advances // *Clean Technologies and Environmental Policy*. 2022. V. 24. № 8. P. 2349–2363. <https://doi.org/10.1007/s10098-022-02339-5>
 36. Zhang Q., Chang J., Wang T., Xu Y. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research // *Energy Conversion and Management*. 2007. V. 48. № 1. P. 87–92. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2006.05.010>
 37. Pourzolfaghar H., Abnisa F., Wan Daud W.M.A., Aroua M.K. Atmospheric hydrodeoxygenation of bio-oil oxygenated model compounds: A review // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2018. V. 133. P. 117–127. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.04.013>
 38. Li Y., Zhang C., Liu Y., Tang S., Chen G., Zhang R., Tang X. Coke formation on the surface of Ni/HZSM-5 and Ni-Cu/HZSM-5 catalysts during bio-oil hydrodeoxygenation // *Fuel*. 2017. V. 189. P. 23–31. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.10.047>
 39. Aburto J., Amezcua-Allieri M.A. Biodiesel and green diesel fuels: A techno-economic analysis. In: Aslam, M., Shivaji Maktedar, S., Sarma, A.K. (eds) *Green Diesel: An Alternative to Biodiesel and Petrodiesel. Advances in Sustainability Science and Technology*. Springer, Singapore, 2022. P. 309–324. https://doi.org/10.1007/978-981-19-2235-0_11
 40. Mortensen P.M., Grunwaldt J.-D., Jensen P.A., Knudsen K.G., Jensen A.D. A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels // *Applied Catalysis A: General*. 2011. V. 407. № 1–2. P. 1–19. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.08.046>
 41. U.S. Energy Information Administration, Gasoline and Diesel Fuel Update [Electronic resource] // <https://www.eia.gov/petroleum/gasdiesel/>. 2023.
 42. Rytter E., Hillestad M., Austbø B., Lamb J.J., Sarker S. Thermochemical production of fuels // *Hydrogen, Biomass and Bioenergy*. Elsevier, 2020. P. 89–117. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102629-8.00006-2>
 43. Yi-Feng C., Wu Q. Chapter 17 – Production of biodiesel from algal biomass // *Biofuels*. Elsevier, 2011. P. 399–413. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385099-7.00018-8>
 44. Daneshvar E., Santhosh C., Antikainen E., Bhatnagar A. Microalgal growth and nitrate removal efficiency in different cultivation conditions: Effect of macro and micronutrients and salinity // *J. of Environmental Chemical Engineering*. 2018. V. 6. № 2. P. 1848–1854. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.02.033>
 45. Isahak W.N.R.W., Hisham M.W.M., Yarmo M.A., Yun Hin T. A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method // *Renewable and Sustainable*

- Energy Reviews. 2012. V. 16. № 8. P. 5910–5923. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.05.039>
46. *Saber M., Nakhshiniev B., Yoshikawa K.* A review of production and upgrading of algal bio-oil // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2016. V. 58. P. 918–930. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.342>
 47. *Brennan L., Owende P.* Biofuels from microalgae – A review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2010. V. 14. № 2. P. 557–577. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.10.009>
 48. *Fallah Kelarijani A., Gholipour Zanjani N., Kamran Pirzaman A.* Ultrasonic assisted transesterification of rapeseed oil to biodiesel using nano magnetic catalysts // *Waste and Biomass Valorization*. 2020. V. 11. № 6. P. 2613–2621. <https://doi.org/10.1007/s12649-019-00593-1>
 49. *Karpagam R., Jawaharraj K., Gnanam R.* Review on integrated biofuel production from microalgal biomass through the outset of transesterification route: A cascade approach for sustainable bioenergy // *Science of the Total Environment*. 2021. V. 766. P. 144236. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144236>
 50. *Meier D., van de Beld B., Bridgwater A. V., Elliott D.C., Oasmaa A., Preto F.* State-of-the-art of fast pyrolysis in IEA bioenergy member countries // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013. V. 20. P. 619–641. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.11.061>
 51. *Yu I.K.M., Chen H., Abeln F., Auta H., Fan J., Budarin V.L., Clark J.H., Parsons S., Chuck C.J., Zhang S., Luo G., Tsang D.C.W.* Chemicals from lignocellulosic biomass: A critical comparison between biochemical, microwave and thermochemical conversion methods // *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 2021. V. 51. № 14. P. 1479–1532. <https://doi.org/10.1080/10643389.2020.1753632>
 52. *Kumar B., Bhardwaj N., Agrawal K., Chaturvedi V., Verma P.* Current perspective on pretreatment technologies using lignocellulosic biomass: An emerging biorefinery concept // *Fuel Processing Technology*. 2020. V. 199. P. 106244. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106244>
 53. *Yang Z., Wu Y., Zhang Z., Li H., Li X., Egorov R.I., Strizhak P.A., Gao X.* Recent advances in co-thermochemical conversions of biomass with fossil fuels focusing on the synergistic effects // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2019. V. 103. P. 384–398. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.12.047>
 54. *Leibbrandt N.H., Knoetze J.H., Görgens J.F.* Comparing biological and thermochemical processing of sugarcane bagasse: An energy balance perspective // *Biomass and Bioenergy*. 2011. V. 35. № 5. P. 2117–2126. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.02.017>
 55. *Kumar A., Jones D., Hanna M.* Thermochemical biomass gasification: A review of the current status of the technology // *Energies*. 2009. V. 2. № 3. P. 556–581. <https://doi.org/10.3390/en20300556>
 56. *Нхучхен Д.П. Б.П., А.Б.* Всесторонний обзор торрефикации биомассы // *Энергетическое биотопливо*. 2014. P. 1–56.
 57. *Osman A.I., Mehta N., Elgarahy A.M., Al-Hinai A., Al-Muhtaseb A.H., Rooney D.W.* Conversion of biomass to biofuels and life cycle assessment: A review // *Environmental Chemistry Letters*. 2021. V. 19. № 6. P. 4075–4118. <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01273-0>
 58. *Scarsella M., de Caprariis B., Damizia M., De Filippis P.* Heterogeneous catalysts for hydrothermal liquefaction of lignocellulosic biomass: A review // *Biomass and Bioenergy*. 2020. V. 140. P. 105662. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105662>
 59. *Bridgwater A.V.* Production of high grade fuels and chemicals from catalytic pyrolysis of biomass // *Catalysis Today*. 1996. V. 29. № 1–4. P. 285–295. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(95\)00294-4](https://doi.org/10.1016/0920-5861(95)00294-4)
 60. *Kan T., Strezov V., Evans T.J.* Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2016. V. 57. P. 1126–1140. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.185>
 61. *Wang M., Zhang S.-L., Duan P.-G.* Slow pyrolysis of biomass: Effects of effective hydrogen-to-carbon atomic ratio of biomass and reaction atmospheres // *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. 2023. V. 45. № 1. P. 2637–2650. <https://doi.org/10.1080/15567036.2019.1665150>
 62. *Amutio M., Lopez G., Artetxe M., Elordi G., Olazar M., Bilbao J.* Influence of temperature on biomass pyrolysis in a conical spouted bed reactor // *Resources, Conservation and Recycling*. 2012. V. 59. P. 23–31. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2011.04.002>
 63. *Himmel M., Tucker M., Baker J., Rivard C., Oh K., Grohmann K.* Comminution of biomass: Hammer and knife mills. *Biotechnology and Bioenergy Symposium*, 1986.
 64. *Burhenne L., Messmer J., Aicher T., Laborie M.-P.* The effect of the biomass components lignin, cellulose and hemicellulose on TGA and fixed bed pyrolysis // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2013. V. 101. P. 177–184. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.01.012>
 65. *Stals M., Thijssen E., Vangronsveld J., Carleer R., Schreurs S., Yperman J.* Flash pyrolysis of heavy metal contaminated biomass from phytoremediation: Influence of temperature, entrained flow and wood/leaves blended pyrolysis on the behaviour of heavy metals // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*.

2010. V. 87. № 1. P. 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2009.09.003>
66. Alvarez J., Lopez G., Amutio M., Bilbao J., Olazar M. Bio-oil production from rice husk fast pyrolysis in a conical spouted bed reactor // *Fuel*. 2014. V. 128. P. 162–169. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.02.074>
67. Venderbosch R.H., Prins W. Fast pyrolysis technology development // *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*. 2010. V. 4. № 2. P. 178–208. <https://doi.org/10.1002/bbb.205>
68. Blanquet E., Williams P.T. Biomass pyrolysis coupled with non-thermal plasma/catalysis for hydrogen production: Influence of biomass components and catalyst properties // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2021. V. 159. P. 105325. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105325>
69. Rony A.H., Kong L., Lu W., Dejam M., Adidharma H., Gasem K.A.M., Zheng Y., Norton U., Fan M. Kinetics, thermodynamics, and physical characterization of corn stover (*Zea mays*) for solar biomass pyrolysis potential analysis // *Bioresource Technology*. 2019. V. 284. P. 466–473. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.03.049>
70. Wang L., Ok Y.S., Tsang D.C.W., Alessi D.S., Rinklebe J., Wang H., Mašek O., Hou R., O'Connor D., Hou D. New trends in biochar pyrolysis and modification strategies: Feedstock, pyrolysis conditions, sustainability concerns and implications for soil amendment // *Soil Use and Management*. 2020. V. 36. № 3. P. 358–386. <https://doi.org/10.1111/sum.12592>
71. Heo H.S., Park H.J., Park Y.-K., Ryu C., Suh D.J., Suh Y.-W., Yim J.-H., Kim S.-S. Bio-oil production from fast pyrolysis of waste furniture sawdust in a fluidized bed // *Bioresource Technology*. 2010. V. 101. № 1. P. S91–S96. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.06.003>
72. Thangalazhy-Gopakumar S., Adhikari S., Ravindran H., Gupta R.B., Fasina O., Tu M., Fernando S.D. Physicochemical properties of bio-oil produced at various temperatures from pine wood using an auger reactor // *Bioresource Technology*. 2010. V. 101. № 21. P. 8389–8395. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.05.040>
73. Ortega J. V., Renehan A.M., Liberatore M.W., Herring A.M. Physical and chemical characteristics of aging pyrolysis oils produced from hardwood and softwood feedstocks // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2011. V. 91. № 1. P. 190–198. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.02.007>
74. Cao J.-P., Xiao X.-B., Zhang S.-Y., Zhao X.-Y., Sato K., Ogawa Y., Wei X.-Y., Takarada T. Preparation and characterization of bio-oils from internally circulating fluidized-bed pyrolyses of municipal, livestock, and wood waste // *Bioresource Technology*. 2011. V. 102. № 2. P. 2009–2015. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.09.057>
75. Önal E.P., Uzun B.B., Pütün A.E. Steam pyrolysis of an industrial waste for bio-oil production // *Fuel Processing Technology*. 2011. V. 92. № 5. P. 879–885. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.12.006>
76. Mullen C.A., Boateng A.A., Goldberg N.M., Lima I.M., Laird D.A., Hicks K.B. Bio-oil and bio-char production from corn cobs and stover by fast pyrolysis // *Biomass and Bioenergy*. 2010. V. 34. № 1. P. 67–74. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2009.09.012>
77. Manyà J.J. Advanced Carbon Materials from Biomass: An overview. 2019. 164 p. <https://doi.org/10.5281/zenodo.3233733>
78. Chen X., Che Q., Li S., Liu Z., Yang H., Chen Y., Wang X., Shao J., Chen H. Recent developments in lignocellulosic biomass catalytic fast pyrolysis: Strategies for the optimization of bio-oil quality and yield // *Fuel Processing Technology*. 2019. V. 196. P. 106180. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106180>
79. Balat M. Mechanisms of thermochemical biomass conversion processes. Part 1: Reactions of pyrolysis // *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. 2008. V. 30. № 7. P. 620–635. <https://doi.org/10.1080/15567030600817258>
80. Zhu C., Maduskar S., Paulsen A.D., Dauenhauer P.J. Alkaline earth metal catalyzed thin-film pyrolysis of cellulose // *ChemCatChem*. 2016. V. 8. № 4. P. 818–829. <https://doi.org/10.1002/cctc.201501235>
81. Nzihou A., Stanmore B., Lyczko N., Minh D.P. The catalytic effect of inherent and adsorbed metals on the fast/flash pyrolysis of biomass: A review // *Energy*. 2019. V. 170. P. 326–337. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.12.174>
82. Нехаев А.И., Максимов А.Л. Получение ароматических углеводородов из биомассы (обзор) // *Нефтехимия*. 2021. Т. 61. № 1. С. 21–41. <https://doi.org/10.31857/S0028242121010020> [Нехаев А.И., Максимов А.Л. Production of aromatic hydrocarbons from biomass // *Petrol. Chemistry*. 2021. V. 61. № 1. P. 15–34. <https://doi.org/10.1134/S0965544121010023>].
83. Kibet J., Khachatryan L., Dellinger B. Molecular products and radicals from pyrolysis of lignin // *Environmental Science & Technology*. 2012. V. 46. № 23. P. 12994–13001. <https://doi.org/10.1021/es302942c>
84. Graça I., Lopes J.M., Ribeiro M.F., Ramôa Ribeiro F., Cerqueira H.S., de Almeida M.B.B. Catalytic cracking in the presence of guaiacol // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2011. V. 101. № 3–4. P. 613–621. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.11.002>
85. Domine M.E., van Veen A.C., Schuurman Y., Mirodatos C. Coprocessing of oxygenated biomass compounds and hydrocarbons for the production of sustainable fuel //

- ChemSusChem. 2008. V. 1. № 3. P. 179–181. <https://doi.org/10.1002/cssc.200700049>
86. Elliott D.C., Hart T.R. Catalytic hydroprocessing of chemical models for bio-oil // *Energy & Fuels*. 2009. V. 23. № 2. P. 631–637. <https://doi.org/10.1021/ef8007773>
 87. Luque R., Clark J.H., Yoshida K., Gai P.L. Efficient aqueous hydrogenation of biomass platform molecules using supported metal nanoparticles on Starbons® // *Chemical Communications*. 2009. № 35. P. 5305. <https://doi.org/10.1039/B911877B>
 88. Han Y., Gholizadeh M., Tran C.-C., Kaliaguine S., Li C.-Z., Olarte M., Garcia-Perez M. Hydrotreatment of pyrolysis bio-oil: A review // *Fuel Processing Technology*. 2019. V. 195. P. 106140. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106140>
 89. French R.J., Hrdlicka J., Baldwin R. Mild hydrotreating of biomass pyrolysis oils to produce a suitable refinery feedstock // *Environmental Progress & Sustainable Energy*. 2010. V. 29. № 2. P. 142–150. <https://doi.org/10.1002/ep.10419>
 90. Samolada M.C., Baldauf W., Vasalos I.A. Production of a bio-gasoline by upgrading biomass flash pyrolysis liquids via hydrogen processing and catalytic cracking // *Fuel*. 1998. V. 77. № 14. P. 1667–1675. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(98\)00073-8](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(98)00073-8)
 91. Kim P., Johnson A., Edmunds C.W., Radosevich M., Vogt F., Rials T.G., Labbé N. Surface functionality and carbon structures in lignocellulosic-derived biochars Produced by fast pyrolysis // *Energy & Fuels*. 2011. V. 25. № 10. P. 4693–4703. <https://doi.org/10.1021/ef200915s>
 92. Mortensen P.M., Gardini D., Damsgaard C.D., Grunwaldt J.-D., Jensen P.A., Wagner J.B., Jensen A.D. Deactivation of Ni-MoS₂ by bio-oil impurities during hydrodeoxygenation of phenol and octanol // *Applied Catalysis A: General*. 2016. V. 523. P. 159–170. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.06.002>
 93. Li K., Wang R., Chen J. Hydrodeoxygenation of anisole over silica-supported Ni₂P, MoP, and NiMoP catalysts // *Energy & Fuels*. 2011. V. 25. № 3. P. 854–863. <https://doi.org/10.1021/ef101258j>
 94. Mortensen P.M., Grunwaldt J.-D., Jensen P.A., Jensen A.D. Influence on nickel particle size on the hydrodeoxygenation of phenol over Ni/SiO₂ // *Catalysis Today*. 2016. V. 259. P. 277–284. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.08.022>
 95. de Caprariis B., De Filippis P., Petruccio A., Scarsella M. Hydrothermal liquefaction of biomass: Influence of temperature and biomass composition on the bio-oil production // *Fuel*. 2017. V. 208. P. 618–625. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.07.054>
 96. Isahak W.N.R.W., Hisham M.W.M., Yarmo M.A., Yun Hin T. A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2012. V. 16. № 8. P. 5910–5923. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.05.039>
 97. Lyu G., Wu S., Zhang H. Estimation and comparison of bio-oil components from different pyrolysis conditions // *Frontiers in Energy Research*. 2015. V. 3. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2015.00028>
 98. Ambursa M.M., Sudarsanam P., Voon L.H., Hamid S.B.A., Bhargava S.K. Bimetallic Cu-Ni catalysts supported on MCM-41 and Ti-MCM-41 porous materials for hydrodeoxygenation of lignin model compound into transportation fuels // *Fuel Processing Technology*. 2017. V. 162. P. 87–97. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.03.008>
 99. Doyle A.M., Shaikhudinov S.K., Jackson S.D., Freund H. Hydrogenation on metal surfaces: Why are nanoparticles more active than single crystals? // *Angewandte Chemie International Edition*. 2003. V. 42. № 42. P. 5240–5243. <https://doi.org/10.1002/anie.200352124>
 100. Li X., Chen G., Liu C., Ma W., Yan B., Zhang J. Hydrodeoxygenation of lignin-derived bio-oil using molecular sieves supported metal catalysts: A critical review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017. V. 71. P. 296–308. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.057>
 101. Zhang X., Wang T., Ma L., Zhang Q., Yu Y., Liu Q. Characterization and catalytic properties of Ni and NiCu catalysts supported on ZrO₂-SiO₂ for guaiacol hydrodeoxygenation // *Catalysis Communications*. 2013. V. 33. P. 15–19. <https://doi.org/10.1016/j.cattcom.2012.12.011>
 102. Tran N.T.T., Uemura Y., Ramli A. Hydrodeoxygenation of guaiacol over Al-MCM-41 supported metal catalysts: A comparative study of Co and Ni // *Procedia Engineering*. 2016. V. 148. P. 1252–1258. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.06.488>
 103. Vutolkina A.V., Baigildin I.G., Glotov A.P., Pimerzin A.A., Akopyan A.V., Maximov A.L., Karakhanov E.A. Hydrodeoxygenation of guaiacol via *in situ* H₂ generated through a water gas shift reaction over dispersed NiMoS catalysts from oil-soluble precursors: Tuning the selectivity towards cyclohexene // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2022. V. 312. P. 121403. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121403>
 104. Furimsky E. Catalytic hydrodeoxygenation // *Applied Catalysis A: General*. 2000. V. 199. № 2. P. 147–190. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00555-4](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00555-4)
 105. Gevert B.S., Otterstedt J.-E., Massoth F.E. Kinetics of the HDO of methyl-substituted phenols // *Applied Catalysis*. 1987. V. 31. № 1. P. 119–131. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)80671-5](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)80671-5)

106. Яковлев В.А., Быкова М.В., Хромова С.А. Проблемы стабильности никельсодержащих катализаторов гидродеоксигенации продуктов пиролиза биомассы // Катализ в промышленности. 2012. V. 4. P. 48. [Yakovlev V.A., Bykova M.V., Khromova S.A. Stability of nickel-containing catalysts for hydrodeoxygenation of biomass pyrolysis products // Catalysis in Industry. 2012. V. 4. № 4. P. 324–339. <https://doi.org/10.1134/S2070050412040204>].
107. Furimsky E. Chemistry of catalytic hydrodeoxygenation // Catalysis Reviews. 1983. V. 25. № 3. P. 421–458. <https://doi.org/10.1080/01614948308078052>
108. Viljava T.-R., Komulainen S., Selvam T., Krause A.O.I. Stability of CoMo/Al₂O₃ catalysts: Effect of HDO cycles on HDS. 1999. V. 127. P. 145–152. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(99\)80403-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(99)80403-0)
109. Vogelzang M., Li C.-L., Schuit G.C.A., Gates B.C., Petrakis L. Hydrodeoxygenation of 1-naphthol: Activities and stabilities of molybdena and related catalysts // J. of Catalysis. 1983. V. 84. № 1. P. 170–177. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(83\)90095-7](https://doi.org/10.1016/0021-9517(83)90095-7)
110. Ambursa M.M., Juan J.C., Yahaya Y., Taufiq-Yap Y.H., Lin Y.-C., Lee H.V. A review on catalytic hydrodeoxygenation of lignin to transportation fuels by using nickel-based catalysts // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2021. V. 138. P. 110667. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110667>
111. Ren J., Cao J.-P., Zhao X.-Y. Fabrication strategies of Ni-based catalysts in reforming of biomass tar/tar model compounds // Applications in Energy and Combustion Science. 2022. V. 9. P. 100053. <https://doi.org/10.1016/j.jaecs.2021.100053>
112. Zhu C., Cao J.-P., Zhao X.-Y., Xie T., Zhao M., Wei X.-Y. Bimetallic effects in the catalytic hydrogenolysis of lignin and its model compounds on nickel-ruthenium catalysts // Fuel Processing Technology. 2019. V. 194. P. 106126. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106126>
113. Tran N.T.T., Uemura Y., Chowdhury S., Ramli A. Vapor-phase hydrodeoxygenation of guaiacol on Al-MCM-41 supported Ni and Co catalysts // Applied Catalysis A: General. 2016. V. 512. P. 93–100. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.12.021>
114. Mortensen P.M., Grunwaldt J.-D., Jensen P.A., Jensen A.D. Screening of catalysts for hydrodeoxygenation of phenol as a model compound for bio-oil // ACS Catalysis. 2013. V. 3. № 8. P. 1774–1785. <https://doi.org/10.1021/cs400266e>
115. Li G., Han J., Wang H., Zhu X., Ge Q. Role of dissociation of phenol in its selective hydrogenation on Pt(111) and Pd(111) // ACS Catalysis. 2015. V. 5. № 3. P. 2009–2016. <https://doi.org/10.1021/cs501805y>
116. Tan Q., Wang G., Nie L., Dinse A., Buda C., Shabaker J., Resasco D.E. Different product distributions and mechanistic aspects of the hydrodeoxygenation of *m*-cresol over platinum and ruthenium catalysts // ACS Catalysis. 2015. V. 5. № 11. P. 6271–6283. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00765>
117. Foraita S., Fulton J.L., Chase Z.A., Vjunov A., Xu P., Baráth E., Camaioni D.M., Zhao C., Lercher J.A. Impact of the oxygen defects and the hydrogen concentration on the surface of tetragonal and monoclinic ZrO₂ on the reduction rates of stearic acid on Ni/ZrO₂ // Chemistry – A European Journal. 2015. V. 21. № 6. P. 2423–2434. <https://doi.org/10.1002/chem.201405312>
118. Pan Z., Wang R., Nie Z., Chen J. Effect of a second metal (Co, Fe, Mo and W) on performance of Ni₂P/SiO₂ for hydrodeoxygenation of methyl laurate // Journal of Energy Chemistry. 2016. V. 25. № 3. P. 418–426. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2016.02.007>
119. Bykova M.V., Ermakov D.Yu., Kaichev V.V., Bulavchenko O.A., Saraev A.A., Lebedev M.Yu., Yakovlev V.A. Ni-based sol-gel catalysts as promising systems for crude bio-oil upgrading: Guaiacol hydrodeoxygenation study // Applied Catalysis B: Environmental. 2012. V. 113–114. P. 296–307. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.11.051>
120. Yao Y., Goodman D.W. Direct evidence of hydrogen spillover from Ni to Cu on Ni–Cu bimetallic catalysts // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2014. V. 383–384. P. 239–242. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2013.12.013>
121. Khromova S.A., Smirnov A.A., Bulavchenko O.A., Saraev A.A., Kaichev V.V., Reshetnikov S.I., Yakovlev V.A. Anisole hydrodeoxygenation over Ni–Cu bimetallic catalysts: The effect of Ni/Cu ratio on selectivity // Applied Catalysis A: General. 2014. V. 470. P. 261–270. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.10.046>
122. Guo Q., Wu M., Wang K., Zhang L., Xu X. Catalytic hydrodeoxygenation of algae bio-oil over bimetallic Ni–Cu/ZrO₂ catalysts // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2015. V. 54. № 3. P. 890–899. <https://doi.org/10.1021/ie5042935>
123. Smirnov A.A., Khromova S.A., Ermakov D.Yu., Bulavchenko O.A., Saraev A.A., Aleksandrov P.V., Kaichev V.V., Yakovlev V.A. The composition of Ni–Mo phases obtained by NiMoO_x–SiO₂ reduction and their catalytic properties in anisole hydrogenation // Applied Catalysis A: General. 2016. V. 514. P. 224–234. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.01.025>
124. Smirnov A.A., Geng Zh., Khromova S.A., Zavarukhin S.G., Bulavchenko O.A., Saraev A.A., Kaichev V.V., Ermakov D.Yu., Yakovlev V.A. Nickel molybdenum carbides: Synthesis, characterization, and catalytic activity in hydrodeoxygenation of anisole and ethyl caprate // Journal of Catalysis. 2017. V. 354. P. 61–77. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.07.009>

125. Vajglová Z., Yevdokimova O., Medina A., Eränen K., Tirri T., Hemming J., Lindén J., Angervo I., Damlin P., Doronkin D.E., Mäki-Arvela P., Murzin D.Yu. Solventless hydrodeoxygenation of isoeugenol and dihydroeugenol in batch and continuous modes over a zeolite-supported FeNi catalyst // *Sustainable Energy & Fuels*. 2023. V. 7. № 18. P. 4486–4504. <https://doi.org/10.1039/D3SE00371J>
126. He T., Liu X., Ge Y., Han D., Li J., Wang Z., Wu J. Gas phase hydrodeoxygenation of anisole and guaiacol to aromatics with a high selectivity over Ni–Mo/SiO₂ // *Catalysis Communications*. 2017. V. 102. P. 127–130. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2017.09.011>
127. Li K., Wang R., Chen J. Hydrodeoxygenation of anisole over silica-supported Ni₂P, MoP, and NiMoP catalysts // *Energy & Fuels*. 2011. V. 25. № 3. P. 854–863. <https://doi.org/10.1021/ef101258j>
128. Argyle M., Bartholomew C. Heterogeneous catalyst deactivation and regeneration: A review // *Catalysts*. 2015. V. 5. № 1. P. 145–269. <https://doi.org/10.3390/catal5010145>
129. Zhao C., Yu Y., Jentys A., Lercher J.A. Understanding the impact of aluminum oxide binder on Ni/HZSM-5 for phenol hydrodeoxygenation // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2013. V. 132–133. P. 282–292. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.11.042>
130. Dickinson J.G., Savage P.E. Development of NiCu catalysts for aqueous-phase hydrodeoxygenation // *ACS Catalysis*. 2014. V. 4. № 8. P. 2605–2615. <https://doi.org/10.1021/cs500562u>
131. Lee C.R., Yoon J.S., Suh Y.-W., Choi J.-W., Ha J.-M., Suh D.J., Park Y.-K. Catalytic roles of metals and supports on hydrodeoxygenation of lignin monomer guaiacol // *Catalysis Communications*. 2012. V. 17. P. 54–58. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.10.011>
132. Bie Y., Lehtonen J., Kanervo J. Hydrodeoxygenation (HDO) of methyl palmitate over bifunctional Rh/ZrO₂ catalyst: Insights into reaction mechanism via kinetic modeling // *Applied Catalysis A: General*. 2016. V. 526. P. 183–190. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.08.030>
133. Куликов Л.А., Makeeva Д.А., Калинина М.А., Чередниченко К.А., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Pt- и Ru-катализаторы на основе пористого ароматического каркаса для гидрирования компонентов лигнинной бионефти // *Нефтехимия*. 2021. Т. 61. № 4. С. 461–472. <https://doi.org/10.31857/S002824212104002X> [Kulikov L.A., Makeeva D.A., Kalinina M.A., Cherednichenko K.A., Maximov A.L., Karakhanov E.A. Pt and Ru catalysts based on porous aromatic frameworks for hydrogenation of lignin biofuel components // *Petrol. Chemistry*. 2021. V. 61. № 7. P. 711–720. <https://doi.org/10.1134/S0965544121070045>].
134. Ruddy D.A., Schaidle J.A., Ferrell III J.R., Wang J., Moens L., Hensley J.E. Recent advances in heterogeneous catalysts for bio-oil upgrading via “*ex situ* catalytic fast pyrolysis”: catalyst development through the study of model compounds // *Green Chem*. 2014. V. 16. № 2. P. 454–490. <https://doi.org/10.1039/C3GC41354C>
135. Besson M., Descorme C., Bernardi M., Gallezot P., di Gregorio F., Grosjean N., Pham Minh D., Pintar A. Supported noble metal catalysts in the catalytic wet air oxidation of industrial wastewaters and sewage sludges // *Environmental Technology*. 2010. V. 31. № 13. P. 1441–1447. <https://doi.org/10.1080/09593331003628065>
136. Wildschut J., Mahfud F.H., Venderbosch R.H., Heeres H.J. Hydrotreatment of fast pyrolysis oil using heterogeneous Noble-metal catalysts // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2009. V. 48. № 23. P. 10324–10334. <https://doi.org/10.1021/ie9006003>
137. Gutierrez A., Kaila R.K., Honkela M.L., Slioor R., Krause A.O.I. Hydrodeoxygenation of guaiacol on noble metal catalysts // *Catalysis Today*. 2009. V. 147. № 3–4. P. 239–246. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.10.037>
138. Zanuttini M.S., Lago C.D., Querini C.A., Peralta M.A. Deoxygenation of *m*-cresol on Pt/γ-Al₂O₃ catalysts // *Catalysis Today*. 2013. V. 213. P. 9–17. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.04.011>
139. Караханов Э.А., Бороньев М.П., Филиппова Т.Ю., Максимов А.Л. Гидрирование гваякола в водной среде на палладиевом катализаторе, нанесенном на мезопористый дендримерсодержащий носитель // *Нефтехимия*. 2018. Т. 58. № 3. С. 302–306. <https://doi.org/10.7868/S0028242118030073> [Karakhanov E.A., Boronoev M.P., Filippova T.Yu., Maksimov A.L. Guaiacol hydrogenation in an aqueous medium in the presence of a palladium catalyst supported on a mesoporous dendrimer-containing polymer // *Petrol. Chemistry*. 2018. V. 58. № 5. P. 407–411. <https://doi.org/10.1134/S0965544118050080>].
140. Foster A.J., Do P.T.M., Lobo R.F. The synergy of the support acid function and the metal function in the catalytic hydrodeoxygenation of *m*-cresol // *Topics in Catalysis*. 2012. V. 55. № 3–4. P. 118–128. <https://doi.org/10.1007/s11244-012-9781-7>
141. Hong Y., Zhang H., Sun J., Ayman K.M., Hensley A.J.R., Gu M., Engelhard M.H., McEwen J.-S., Wang Y. Synergistic catalysis between Pd and Fe in gas phase hydrodeoxygenation of *m*-cresol // *ACS Catalysis*. 2014. V. 4. № 10. P. 3335–3345. <https://doi.org/10.1021/cs500578g>
142. Hong Y.-K., Lee D.-W., Eom H.-J., Lee K.-Y. The catalytic activity of Pd/WO₃/γ-Al₂O₃ for hydrodeoxygenation of guaiacol // *Applied Catalysis B:*

- Environmental. 2014. V. 150–151. P. 438–445. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.12.045>
143. *Echeandia S., Pawelec B., Barrio V.L., Arias P.L., Cambra J.F., Loricera C.V., Fierro J.L.G.* Enhancement of phenol hydrodeoxygenation over Pd catalysts supported on mixed HY zeolite and Al₂O₃. An approach to O-removal from bio-oils // *Fuel*. 2014. V. 117. P. 1061–1073. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.10.011>
144. *Karakhanov E., Maximov A., Terenina M., Vinokurov V., Kulikov L., Makeeva D., Glotov A.* Selective hydrogenation of terminal alkynes over palladium nanoparticles within the pores of amino-modified porous aromatic frameworks // *Catalysis Today*. 2020. V. 357. P. 176–184. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.05.028>
145. *Hensley A.J.R., Wang Y., McEwen J.-S.* Adsorption of phenol on Fe (110) and Pd (111) from first principles // *Surface Science*. 2014. V. 630. P. 244–253. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2014.08.003>
146. *Ardiyanti A.R., Gutierrez A., Honkela M.L., Krause A.O.I., Heeres H.J.* Hydrotreatment of wood-based pyrolysis oil using zirconia-supported mono- and bimetallic (Pt, Pd, Rh) catalysts // *Applied Catalysis A: General*. 2011. V. 407. № 1–2. P. 56–66. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.08.024>
147. *Gao D., Schweitzer C., Hwang H.T., Varma A.* Conversion of Guaiacol on Noble metal catalysts: reaction performance and deactivation studies // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2014. V. 53. № 49. P. 18658–18667. <https://doi.org/10.1021/ie500495z>
148. *Roldugina E.A., Naranov E.R., Maximov A.L., Karakhanov E.A.* Hydrodeoxygenation of guaiacol as a model compound of bio-oil in methanol over mesoporous noble metal catalysts // *Applied Catalysis A: General*. 2018. V. 553. P. 24–35. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.01.008>
149. *Шакиров И.И., Бороноев М.П., Золотухина А.В., Максимов А.Л., Караханов Э.А.* Рутений- и палладийсодержащие катализаторы на основе мезопористых полимерных наносфер в гидрировании гваякола // *Наногетерогенный катализ*. 2020. Т. 5. № 2. С. 120–124. <https://doi.org/10.1134/S2414215820020100> [*Shakirov I.I., Boronoev M.P., Zolotukhina A.V., Maximov A.L., Karakhanov E.A.* Ruthenium- and palladium-containing catalysts based on mesoporous polymer nanospheres in guaiacol hydrogenation // *Petrol. Chemistry*. 2020. V. 60. № 10. P. 1136–1140. <https://doi.org/10.1134/S0965544120100102>].
150. *Li W., Wang H., Wu X., Betancourt L.E., Tu C., Liao M., Cui X., Li F., Zheng J., Li R.* Ni/hierarchical ZSM-5 zeolites as promising systems for phenolic bio-oil upgrading: Guaiacol hydrodeoxygenation // *Fuel*. 2020. V. 274. P. 117859. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117859>
151. *Dang R., Ma X., Luo J., Zhang Y., Fu J., Li C., Yang N.* Hydrodeoxygenation of 2-methoxy phenol: Effects of catalysts and process parameters on conversion and products selectivity // *J. the Energy Institute*. 2020. V. 93. № 4. P. 1527–1534. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2020.01.015>
152. *Sankaranarayanan T.M., Berenguer A., Ochoa-Hernández C., Moreno I., Jana P., Coronado J.M., Serrano D.P., Pizarro P.* Hydrodeoxygenation of anisole as bio-oil model compound over supported Ni and Co catalysts: Effect of metal and support properties // *Catalysis Today*. 2015. V. 243. P. 163–172. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.09.004>
153. *Ролдугина Е. А., Шаяхметов Н. Н., Максимов А. Л., Караханов Э. А.* Гидродеоксигенация фурфурола в присутствии рутениевых катализаторов на основе мезопористого носителя Al-HMS // *Журнал прикладной химии*. 2019. Т. 92. № 9. С. 1214–1224. <https://doi.org/10.1134/S0044461819090159> [*Roldugina E.A., Shayakhmetov N.N., Maksimov A.L., Karakhanov E.A.* Hydro-Oxygenation of Furfural in the Presence of Ruthenium Catalysts Based on Al-HMS Mesoporous Support // *Russian J. of Applied Chemistry*. 2019. V. 92. № 9. P. 1306–1315. <https://doi.org/10.1134/S1070427219090167>].
154. *Bjelić A., Grilc M., Huš M., Likozar B.* Hydrogenation and hydrodeoxygenation of aromatic lignin monomers over Cu/C, Ni/C, Pd/C, Pt/C, Rh/C and Ru/C catalysts: Mechanisms, reaction micro-kinetic modelling and quantitative structure-activity relationships // *Chemical Engineering J.* 2019. V. 359. P. 305–320. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.107>
155. *Žula M., Grilc M., Likozar B.* Hydrocracking, hydrogenation and hydro-deoxygenation of fatty acids, esters and glycerides: Mechanisms, kinetics and transport phenomena // *Chemical Engineering Journal*. 2022. V. 444. P. 136564. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136564>
156. *Tieuli S., Mäki-Arvela P., Peurla M., Eränen K., Wärnå J., Cruciani G., Menegazzo F., Murzin D.Yu., Signoretto M.* Hydrodeoxygenation of isoeugenol over Ni-SBA-15: Kinetics and modelling // *Applied Catalysis A: General*. 2019. V. 580. P. 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.04.028>
157. *Liu Q., Zuo H., Zhang Q., Wang T., Ma L.* Hydrodeoxygenation of palm oil to hydrocarbon fuels over Ni/SAPO-11 catalysts // *Chinese Journal of Catalysis*. 2014. V. 35. № 5. P. 748–756. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(12\)60710-4](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(12)60710-4)

158. Weingarten R., Tompsett G.A., Conner W.C., Huber G.W. Design of solid acid catalysts for aqueous-phase dehydration of carbohydrates: The role of Lewis and Brønsted acid sites // *J. of Catalysis*. 2011. V. 279. № 1. P. 174–182. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.01.013>
159. Zacharopoulou V., Lemonidou A. Olefins from biomass intermediates: A review // *Catalysts*. 2017. V. 8. № 1. P. 2. <https://doi.org/10.3390/catal8010002>
160. Santacesaria E. Role of basic and acid sites in the bimolecular dehydration of alcohols catalyzed by HY zeolite // *Journal of Catalysis*. 1984. V. 90. № 1. P. 1–9. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(84\)90077-0](https://doi.org/10.1016/0021-9517(84)90077-0)
161. Weitkamp J. Zeolites and catalysis // *Solid State Ionics*. 2000. V. 131. № 1–2. P. 175–188. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00632-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00632-9)
162. Zhao C., Kasakov S., He J., Lercher J.A. Comparison of kinetics, activity and stability of Ni/HZSM-5 and Ni/Al₂O₃-HZSM-5 for phenol hydrodeoxygenation // *J. of Catalysis*. 2012. V. 296. P. 12–23. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.08.017>
163. Ohta H., Yamamoto K., Hayashi M., Hamasaka G., Uozumi Y., Watanabe Y. Low temperature hydrodeoxygenation of phenols under ambient hydrogen pressure to form cyclohexanes catalysed by Pt nanoparticles supported on H-ZSM-5 // *Chemical Communications*. 2015. V. 51. № 95. P. 17000–17003. <https://doi.org/10.1039/C5CC05607A>
164. Song W., Liu Y., Baráth E., Zhao C., Lercher J.A. Synergistic effects of Ni and acid sites for hydrogenation and C–O bond cleavage of substituted phenols // *Green Chemistry*. 2015. V. 17. № 2. P. 1204–1218. <https://doi.org/10.1039/C4GC01798F>
165. Resasco D.E. What should we demand from the catalysts responsible for upgrading biomass pyrolysis oil? // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2011. V. 2. № 18. P. 2294–2295. <https://doi.org/10.1021/jz201135x>
166. Graça I., Comparot J.-D., Laforge S., Magnoux P., Lopes J.M., Ribeiro M.F., Ramôa Ribeiro F. Influence of phenol addition on the H-ZSM-5 zeolite catalytic properties during methylcyclohexane transformation // *Energy & Fuels*. 2009. V. 23. № 9. P. 4224–4230. <https://doi.org/10.1021/ef9003472>
167. Serrano D.P., Melero J.A., Coronado J.M., Pizarro P., Morales G. in *Zeolites in Catalysis: Properties and Applications*, Ed. Čejka J., Morris R.E., Nachtigall P. The Royal Society of Chemistry, 2017. Ch. 12. P. 441–480. <https://doi.org/10.1039/9781788010610>
168. Wang C., Tian Z., Wang L., Xu R., Liu Q., Qu W., Ma H., Wang B. One-step hydrotreatment of vegetable oil to produce high quality diesel-range alkanes // *ChemSusChem*. 2012. V. 5. № 10. P. 1974–1983. <https://doi.org/10.1002/cssc.201200219>
169. Shafaghat H., Sirous Rezaei P., Daud W.M.A.W. Catalytic hydrogenation of phenol, cresol and guaiacol over physically mixed catalysts of Pd/C and zeolite solid acids // *RSC Advances*. 2015. V. 5. № 43. P. 33990–33998. <https://doi.org/10.1039/C5RA00367A>
170. Berenguer A., Bennett J.A., Hunns J., Moreno I., Coronado J.M., Lee A.F., Pizarro P., Wilson K., Serrano D.P. Catalytic hydrodeoxygenation of *m*-cresol over Ni₂P/hierarchical ZSM-5 // *Catalysis Today*. 2018. V. 304. P. 72–79. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.08.032>
171. Lee H.W., Jun B.R., Kim H., Kim D.H., Jeon J.-K., Park S.H., Ko C.H., Kim T.-W., Park Y.-K. Catalytic hydrodeoxygenation of 2-methoxy phenol and dibenzofuran over Pt/mesoporous zeolites // *Energy*. 2015. V. 81. P. 33–40. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.11.058>
172. Peng B., Yao Y., Zhao C., Lercher J.A. Towards quantitative conversion of microalgae oil to diesel-range alkanes with bifunctional catalysts // *Angewandte Chemie Inter. Edition*. 2012. V. 51. № 9. P. 2072–2075. <https://doi.org/10.1002/anie.201106243>
173. Wang L., Zhang J., Yi X., Zheng A., Deng F., Chen C., Ji Y., Liu F., Meng X., Xiao F.-S. Mesoporous ZSM-5 zeolite-supported Ru nanoparticles as highly efficient catalysts for upgrading phenolic biomolecules // *ACS Catalysis*. 2015. V. 5. № 5. P. 2727–2734. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00083>
174. Lee H., Kim Y.-M., Jung K. Bin, Jae J., Jung S.-C., Jeon J.-K., Park Y.-K. Catalytic hydrodeoxygenation of Geodae-Uksae pyrolysis oil over Ni/desilicated HZSM-5 // *J. of Cleaner Production*. 2018. V. 174. P. 763–770. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.315>
175. Wang Y., He T., Liu K., Wu J., Fang Y. From biomass to advanced bio-fuel by catalytic pyrolysis/hydro-processing: Hydrodeoxygenation of bio-oil derived from biomass catalytic pyrolysis // *Bioresource Technology*. 2012. V. 108. P. 280–284. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.12.132>
176. Tyrone Ghampson I., Sepúlveda C., Garcia R., Garcia Fierro J.L., Escalona N., DeSisto W.J. Comparison of alumina- and SBA-15-supported molybdenum nitride catalysts for hydrodeoxygenation of guaiacol // *Applied Catalysis A: General*. 2012. V. 435–436. P. 51–60. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.05.039>
177. AL Othman Z. A review: Fundamental aspects of silicate mesoporous materials // *Materials*. 2012. V. 5. № 12. P. 2874–2902. <https://doi.org/10.3390/ma5122874>
178. Khalil K.M.S. Cerium modified MCM-41 nanocomposite materials via a nonhydrothermal direct method at room temperature // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2007. V. 315. № 2. P. 562–568. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.07.030>
179. Yoon J.S., Lee T., Choi J.-W., Suh D.J., Lee K., Ha J.-M., Choi J. Layered MWW zeolite-supported Rh catalysts for the hydrodeoxygenation of lignin model

- compounds // *Catalysis Today*. 2017. V. 293–294. P. 142–150. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.10.033>
180. Newman C., Zhou X., Goundie B., Ghampson I.T., Pollock R.A., Ross Z., Wheeler M.C., Meulenbergh R.W., Austin R.N., Frederick B.G. Effects of support identity and metal dispersion in supported ruthenium hydrodeoxygenation catalysts // *Applied Catalysis A: General*. 2014. V. 477. P. 64–74. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.02.030>
181. Ziolk M., Nowak I., Lavalley J.C. Acidity study of Nb-containing MCM-41 mesoporous materials. Comparison with that of Al-MCM-41 // *Catalysis Letters*. 1997. V. 45. № 3/4. P. 259–265. <https://doi.org/10.1023/A:1019000619962>
182. Kosslick H., Lischke G., Parltz B., Storek W., Fricke R. Acidity and active sites of Al-MCM-41 // *Applied Catalysis A: General*. 1999. V. 184. № 1. P. 49–60. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00078-2](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00078-2)
183. Feng L., Li X., Wang Z., Liu B. Catalytic hydrothermal liquefaction of lignin for production of aromatic hydrocarbon over metal supported mesoporous catalyst // *Bioresource Technology*. 2021. V. 323. P. 124569. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124569>
184. Molina-Conde L.H., Suárez-Méndez A., Pérez-Estrada D.E., Klimova T.E. Mesoporous Ni/Al-MCM-41 catalysts for highly active and selective hydrodeoxygenation of anisole to cyclohexane // *Applied Catalysis A: General*. 2023. V. 663. P. 119313. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2023.119313>
185. Taghvaei H., Moaddeli A., Khalafi-Nezhad A., Iulianelli A. Catalytic hydrodeoxygenation of lignin pyrolytic-oil over Ni catalysts supported on spherical Al-MCM-41 nanoparticles: Effect of Si/Al ratio and Ni loading // *Fuel*. 2021. V. 293. P. 120493. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120493>
186. Siroos-Rezaei P., Jae J., Ha J.-M., Ko C.H., Kim J.M., Jeon J.-K., Park Y.-K. Mild hydrodeoxygenation of phenolic lignin model compounds over a FeReO_x/ZrO₂ catalyst: Zirconia and rhenium oxide as efficient dehydration promoters // *Green Chemistry*. 2018. V. 20. № 7. P. 1472–1483. <https://doi.org/10.1039/C7GC03823B>
187. Szczyglewska P., Feliczyk-Guzik A., Nowak I. A support effect on the hydrodeoxygenation reaction of anisole by ruthenium catalysts // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2020. V. 293. P. 109771. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109771>
188. Bejblová M., Zámotný P., Červený L., Čejka J. Hydrodeoxygenation of benzophenone on Pd catalysts // *Applied Catalysis A: General*. 2005. V. 296. № 2. P. 169–175. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.07.061>
189. Yang X., Zhang S., Qiu Z., Tian G., Feng Y., Xiao F.-S. Stable ordered mesoporous silica materials templated by high-temperature stable surfactant micelle in alkaline media // *J. of Physical Chemistry B*. 2004. V. 108. № 15. P. 4696–4700. <https://doi.org/10.1021/jp0380226>
190. Glotov A., Vutolkina A., Pimerzin A., Nedolivko V., Zasyalov G., Stytsenko V., Karakhanov E., Vinokurov V. Ruthenium catalysts templated on mesoporous MCM-41 type silica and natural clay nanotubes for hydrogenation of benzene to cyclohexane // *Catalysts*. 2020. V. 10. № 5. P. 537. <https://doi.org/10.3390/catal10050537>
191. Lvov Y., Wang W., Zhang L., Fakhrullin R. Halloysite clay nanotubes for loading and sustained release of functional compounds // *Advanced Materials*. 2016. V. 28. № 6. P. 1227–1250. <https://doi.org/10.1002/adma.201502341>
192. Glotov A., Vutolkina A., Pimerzin A., Vinokurov V., Lvov Y. Clay nanotube-metal core/shell catalysts for hydroprocesses // *Chemical Society Reviews*. 2021. V. 50. № 16. P. 9240–9277. <https://doi.org/10.1039/D1CS00502B>
193. Stavitskaya A., Rubtsova M., Glotov A., Vinokurov V., Vutolkina A., Fakhrullin R., Lvov Y. Architectural design of core-shell nanotube systems based on aluminosilicate clay // *Nanoscale Advances*. 2022. V. 4. № 13. P. 2823–2835. <https://doi.org/10.1039/D2NA00163B>
194. Vutolkina A. V., Zasyalov G. O., Aljajan Ya., Klimovskiy V. A., Vinokurov V. A., Rubtsova M. I., Pimerzin A. A., Glotov A. P. Gram-scale ruthenium catalysts templated on halloysite nanotubes and MCM-41/halloysite composite for removal of aromatics from gasoline fraction // *New J. of Chemistry*. 2023. V. 47. № 25. P. 12015–12026. <https://doi.org/10.1039/D3NJ01709E>
195. Demikhova N. R., Rubtsova M. I., Kireev G. A., Cherednichenko K. A., Vinokurov V. A., Glotov A. P. Micro-mesoporous catalysts based on ZSM-5 zeolite synthesized from natural clay nanotubes: Preparation and application in the isomerization of C-8 aromatic fraction // *Chemical Engineering J*. 2023. V. 453. P. 139581. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139581>
196. Singh B., Mackinnon I. D. R. Experimental transformation of kaolinite to halloysite // *Clays Clay Miner*. 1996. V. 44. P. 825–834. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1996.0440614>
197. Глотов А. П., Ролдугина Е. А., Артемова М. И., Смирнова Е. М., Демихова Н. П., Стыценко В. Д., Егазарьянц С. В., Максимов А. Л. Изомеризация ксилолов в присутствии Pt-содержащих катализаторов на основе алюмосиликатных нанотрубок галлуазита // *Журнал прикладной химии*. 2018. Т. 91. № 8. С. 1173–1183. <https://doi.org/10.1134/S0044461818080108> [Glotov A. P., Roldugina E. A.,

- Artemova M.I., Smirnova E.M., Demikhova N.R., Stytsenko V.D., Egazar'yants S. V., Maksimov A.L., Vinokurov V.A.* Isomerization of xylenes in the presence of Pt-containing catalysts based on halloysite aluminosilicate nanotubes // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2018. V. 91. № 8. P. 1353–1362. <https://doi.org/10.1134/S1070427218080141>].
198. *Stehl D., Milojević N., Stock S., Schomäcker R., von Klitzing R.* Synergistic Effects of a rhodium catalyst on particle-stabilized pickering emulsions for the hydroformylation of a long-chain olefin // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2019. V. 58. № 7. P. 2524–2536. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b04619>
 199. *Stavitskaya A., Mazurova K., Kotelev M., Eliseev O., Gushchin P., Glotov A., Kazantsev R., Vinokurov V., Lvov Y.* Ruthenium-loaded halloysite nanotubes as mesocatalysts for Fischer–Tropsch synthesis // *Molecules*. 2020. V. 25. № 8. P. 1764. <https://doi.org/10.3390/molecules25081764>
 200. *Akopyan A., Polikarpova P., Vutolkina A., Cherednichenko K., Stytsenko V., Glotov A.* Natural clay nanotube supported Mo and W catalysts for exhaustive oxidative desulfurization of model fuels // *Pure and Applied Chemistry*. 2021. V. 93. № 2. P. 231–241. <https://doi.org/10.1515/pac-2020-0901>
 201. *Glotov A.P., Vutolkina A.V., Vinogradov N.A., Pimerzin A.A., Vinokurov V.A., Pimerzin A.A.* Enhanced HDS and HYD activity of sulfide Co-PMo catalyst supported on alumina and structured mesoporous silica composite // *Catalysis Today*. 2021. V. 377. P. 82–91. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.10.010>
 202. *Zasyalov G., Vutolkina A., Klimovsky V., Abramov E., Vinokurov V., Glotov A.* Hydrodeoxygenation of guaiacol over halloysite nanotubes decorated with Ru nanoparticles: Effect of alumina acid etching on catalytic behavior and reaction pathways // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2023. V. 342. P. 123425. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.123425>
 203. *Serrano-Maldonado A., Bendounan A., Silly M.G., Pla D., Gómez M.* Selective catalytic hydrogenation of fatty acids with cobalt–halloysite nanocomposites for waste valorization // *ACS Applied Nano Materials*. 2023. V. 6. № 13. P. 11317–11326. <https://doi.org/10.1021/acsanm.3c01361>
 204. *Zhang Z., Song J., Han B.* Catalytic transformation of lignocellulose into chemicals and fuel products in ionic liquids // *Chemical Reviews*. 2017. V. 117. № 10. P. 6834–6880. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00457>
 205. *Vinokurov V., Glotov A., Chudakov Y., Stavitskaya A., Ivanov E., Gushchin P., Zolotukhina A., Maximov A., Karakhanov E., Lvov Y.* Core/shell ruthenium–halloysite nanocatalysts for hydrogenation of phenol // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2017. V. 56. № 47. P. 14043–14052. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b03282>
 206. *Nedolivko V.V., Zasyalov G.O., Chudakov Ya.A., Vutolkina A.V., Pimerzin Al.A., Glotov A.P.* Влияние способа нанесения рутения на активность наноструктурированных катализаторов глубокого гидрирования бензола // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2020. № 2. С. 260–264 [*Nedolivko V.V., Zasyalov G.O., Chudakov Ya.A., Vutolkina A.V., Pimerzin Al.A., Glotov A.P.* Effect of the ruthenium deposition method on the nanostructured catalyst activity in the deep hydrogenation of benzene // *Russian Chemical Bulletin*. 2020. V. 69. № 2. P. 260–264. <https://doi.org/10.1007/s11172-020-2754-2>].
 207. *Nedolivko V.V., Zasyalov G.O., Боев С.С., Чередниченко К.А., Винокуров В.А., Глотов А.П.* Исследование рутений-содержащих катализаторов на основе алюмосиликатных нанотрубок галлузита различного происхождения в гидрировании бензола // *Наногетерогенный катализ*. 2021. Т. 6. № 1. С. 53–60. <https://doi.org/10.56304/S2414215821020052> [*Nedolivko V.V., Zasyalov G.O., Boev S.S., Cherednichenko K.A., Vinokurov V.A., Glotov A.P.* Ruthenium-containing catalysts based on halloysite aluminosilicate nanotubes of different origin in benzene hydrogenation // *Petrol. Chemistry*. 2021. V. 61. № 10. P. 1104–1110. <https://doi.org/10.1134/S0965544121100017>].
 208. *Vutolkina A., Glotov A., Baygildin I., Akopyan A., Talanova M., Terenina M., Maximov A., Karakhanov E.* Ni–Mo sulfide nanosized catalysts from water-soluble precursors for hydrogenation of aromatics under water gas shift conditions // *Pure and Applied Chemistry*. 2020. V. 92. № 6. P. 949–966. <https://doi.org/10.1515/pac-2019-1115>
 209. *Glotov A., Novikov A., Stavitskaya A., Nedolivko V., Kopitsyn D., Kuchierskaya A., Ivanov E., Stytsenko V., Vinokurov V., Lvov Y.* Nanoreactors based on hydrophobized tubular aluminosilicates decorated with ruthenium: Highly active and stable catalysts for aromatics hydrogenation // *Catalysis Today*. 2021. V. 378. P. 33–42. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.10.001>
 210. *Fu L., Yang H., Tang A., Hu Y.* Engineering a tubular mesoporous silica nanocontainer with well-preserved clay shell from natural halloysite // *Nano Research*. 2017. V. 10. № 8. P. 2782–2799. <https://doi.org/10.1007/s12274-017-1482-x>
 211. *Mäki-Arvela P., Murzin D.* Hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols: From fundamental studies towards industrial applications // *Catalysts*. 2017. V. 7. № 9. P. 265. <https://doi.org/10.3390/catal7090265>