

С. О. Ильин, В. В. Макарова

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН
s.o.ilyin@gmail.com

Бионефть. Способы получения, модификации и применения

В обзоре дана история получения и применения бионефти (пиролизного масла), рассмотрено ее отличие от других видов топливного и химического сырья, а также сложность в классификации и определении бионефти и биотоплива. Приведены основные физико-химические свойства бионефти и показана их вариативность в зависимости от ее происхождения и используемого сырья. Обобщены методы получения бионефти и модификации ее свойств, а также направления применения.

Ключевые слова: биотопливо, бионефть, пиролизное масло.

Жизнь людей невозможна без потребления топлива. На протяжении всей истории человечество занимается поиском различных видов энергии для своих целей, и с ростом технического прогресса потребность в них становится только сильнее. В зависимости от типа реакций, приводящих к высвобождению энергии, топлива делят на химические и ядерные. Наиболее распространенными химическими видами топлива на данный момент являются те, что используют реакцию горения с кислородом в качестве окислителя: нефть, нефтепродукты, уголь, природный газ, древесина, растительные виды топлива, отходы, торфяные соединения, горючие сланцы.

Химическое топливо можно разделить на две группы — природное топливо (в основном ископаемое, добываемое из земных недр), и синтетическое, в том числе биотопливо, получаемое из наземного сырья [1]. Материалы, применяемые в качестве топлива, содержат такие элементы, как углерод, водород, кислород, азот и серу, включают золу и воду, различаются теплотворной способностью и экологичностью. Величина теплоты сгорания прямо пропорционально зависит от доли в топливе углерода и водорода, и обратно пропорционально — от доли азота и кислорода. В частности, теплота сгорания древесины — 7–18 МДж/кг, бензина — 44 МДж/кг, дизельного топлива — 42–45 МДж/кг, каменного угля — 27–35 МДж/кг, этанола — 28 МДж/кг, бионефти — 15–29 МДж/кг [2–4].

Основное различие между ископаемым топливом и биотопливом состоит в том, что при сжигании ископаемого топлива происходит увеличение содержания углекислого газа в атмосфере Земли. Сжигание биотоплива в целом не меняет концентрацию углекислого газа в атмосфере, поскольку в процессе роста биосырья происходит поглощение CO_2 в том же объеме. Кроме того, ресурсы ископа-

емого топлива не возобновляются (по крайней мере на малых временных промежутках), объемы его потребления постоянно растут, а добыча дорожает. Постепенное сокращение запасов ископаемого топлива побуждает человечество к производству и использованию биотоплива. Масштабы его использования ежегодно растут, появляются новые и совершенствуются известные технологии, расширяется ассортимент видов биологического сырья и производимых биотоплив.

Под биотопливом понимают топливо, полученное из растительного или животного сырья, из продуктов жизнедеятельности организмов или органических промышленных отходов. Биотопливо разделяют на твердое, жидкое и газообразное. К твердому биотопливу относят древесный уголь, дрова, гранулы (пеллеты), брикеты из опилок и соломы, кукурузную кочерыжку, твердые бытовые отходы (макулатуру, упаковочные материалы), сушеный навоз, обезвоженные осадки сточных вод [1]. Жидким биотопливом являются спирты (биоэтанол, биометанол, биобутанол), простые эфиры, биодизель, бионефть [5, 6]. Газовые смеси, включающие монооксид углерода, метан и водород и получаемые из растительного или животного сырья, относят к газообразному биотопливу [7].

Одним из древнейших технологических процессов, применяемых человеком является пиролиз древесины. С XII века этот промысел известен на Руси как смолокурение, заключающееся в выгонке сосновой смолы из хвойных пород дерева. В XVI веке в Швеции для пропитки смолами корабельной древесины технологию пиролиза использовали в промышленных масштабах. С развитием металлургической промышленности в конце XVI века появился другой промысел, основанный на пиролизе — углежжение. При продолжительном термическом разложении древесины без доступа воздуха получа-

ли древесный уголь, который широко использовали в выплавке металла. С появлением новых технических возможностей и развитием промышленности процесс термической переработки древесины стал называться сухой перегонкой. В настоящее время он именуется пиролизом и в зависимости от условий позволяет производить и жидкие, и твердые, и газообразные продукты в различном соотношении [8].

Таким образом, первая бионефть была получена сотни лет назад и использовалась, в основном, для пропитки деревянных сооружений. В 1950-х гг. было установлено, что смолы пиролиза древесины содержат большое количество фенолов и могут быть использованы в качестве фенольного сырья. В 1980-х гг. бионефть стали рассматривать как биотопливо. И, несмотря на относительно низкие значения теплотворной способности по сравнению с ископаемыми топливами, исследования бионефти продолжают.

Взаимосвязь между изменением климата и ростом концентрации парниковых газов, а также политика многих стран по достижению энергетической независимости способствуют развитию технологий и использованию возобновляемых и неисчерпаемых источников энергии. В первую очередь к ним относятся биомасса, городские и промышленные отходы, а также гидроэнергия, энергия солнца и ветра. Ископаемое топливо на сегодняшний день доминирует, однако рост использования более экологичных энергоресурсов происходит интенсивней (рис. 1), и в перспективе они могут стать основной для генерирования энергии, особенно по мере истощения невозобновляемого сырья. По данным за 2017 г., в мировом топливно-энергетическом балансе доля энергии от возобнов-

ляемых источников составляла 13,6%, из которых 60,7, 4,6 и 1,7% приходилось на твердое, жидкое и газообразное биотоплива соответственно [10]. За последние два десятилетия мировое производство жидкого биотоплива уверенно нарастает со средней ежегодной скоростью порядка 9,7%. В тоже время промышленного производства и применения жидкого (и газообразного) биотоплива в России пока нет [11].

Бионефть — это один из видов жидкого биотоплива, который стал получать распространение сравнительно недавно и имеет большие перспективы. В литературе дают разное определение и описание бионефти. К примеру, это темно-коричневая текучая органическая жидкость, которая содержит высоконасыщенные кислородом соединения [12, 13], или, бионефть представляет собой смесь жидких углеводородов и других органических веществ, получаемых из сырья растительного или биологического происхождения [14]. Вообще название «бионефть» условно, поскольку содержание углеводородов в ней является низким. Синонимами этого слова являются пиролизное масло, пиролизная жидкость, древесная жидкость, древесное масло, древесный дистиллят, пиротопливо [7]. Бионефть содержит значительное количество воды, реакционноспособных веществ и коллоидных частиц. Она существенно отличается от углеводородного топлива, например, бензина по физическим, химическим и энергетическим свойствам. Обобщенные характеристики древесной бионефти представлены в табл. 1.

Для производства биотоплива может быть использовано любое сырье биологического происхождения — от растительных и животных продуктов до

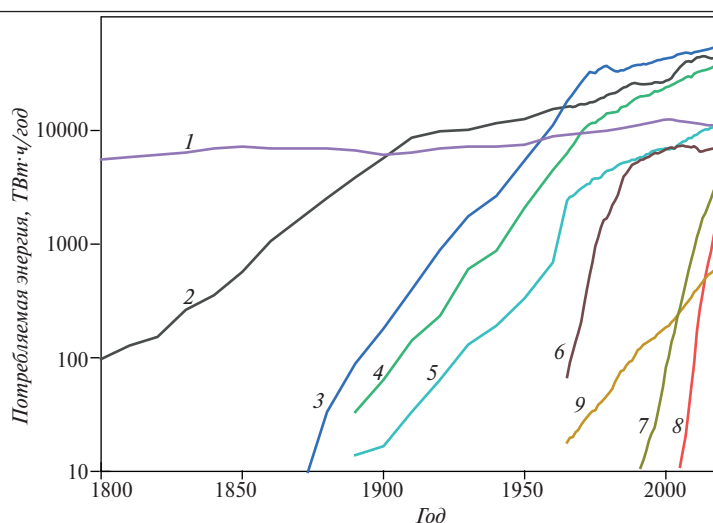


Рис. 1. Структура потребляемой энергии [9]:

1 — традиционные биотоплива; 2 — уголь; 3 — нефть; 4 — природный газ; 5 — гидроэнергия; 6 — ядерная энергия; 7 — энергия ветра; 8 — солнечная энергетика; 9 — энергия на базе использования других возобновляемых ресурсов

Таблица 1

Свойство	Характеристика древесной бионефти
Внешний вид	Жидкость от почти черного или темно-красно-коричневого до темно-зеленого цвета в зависимости от исходного сырья и режима пиролиза
Совместимость	Содержит 15–50% мас. воды в зависимости от технологии получения, но в воде не растворяется; смешивается с полярными растворителями, такими как метанол и ацетон; несовместима с нефтяным топливом
Плотность	1,1–1,2 г/см ³
Вязкость	Варьируется от 25 до 1000 мм ² /с (при 40°C) в зависимости от исходного сырья, содержания воды, используемого процесса пиролиза, количества собираемых легких фракций и срока хранения
Возможность дистилляции	Не может полностью испариться после начальной конденсации из паровой фазы; химически нестабильна, особенно при нагревании; при 100°C образует твердый остаток (до 50% мас.)
Устойчивость	Нестабильна, при хранении возможно увеличение вязкости, снижение летучести, разделение фаз и появление осадка; предпочтительно хранить при температуре не выше комнатной

экскрементов животных и хозяйственно-фекальных сточных вод [1]. Ресурсы биосырья на Земле значительно превышают запасы ископаемого топлива. Растительное сырье по условиям произрастания условно разделяют на наземное и водное. По запасам эти биомассы вполне сопоставимы, однако водное сырье только еще начинает находить применение. С точки зрения истории развития растительное сырье классифицируют по поколениям [5]. К первому поколению относят сельскохозяйственные культуры с высоким содержанием жиров, крахмала и сахаров. Растительные жиры перерабатываются в биодизель, а крахмал и сахара — в этанол. Древесину, непищевые остатки культивируемых растений и траву считают вторым поколением сырья. Оно содержит целлюлозу и лигнин, и его можно напрямую сжигать, газифицировать, осуществлять пиролиз. Третье поколение составляют водоросли [16]. Они не требуют земельных ресурсов и имеют высокую скорость воспроизводства. Современное биотопливо для транспорта производят в основном из сырья первого поколения, использование сырья второго поколения находится в начальной стадии коммерциализации, а сырье третьего поколения — в процессе исследований.

Для производства биотоплив используют как целые растения, так и отдельные их части — семена, плоды, стебли, ветки и прочее, а также отходы заготовок, хранения и переработки сельскохозяйственных культур. Наибольший интерес представляют корнеплоды (сахарная свекла, сладкий картофель), семена (злаковых и масличных культур) и стебли (сахарный тростник, сорго). Проводятся работы по селекции и внедрению в производство растений, отличающихся способностью произрастать на бедных почвах и в засушливых районах, а также либо давать хороший урожай биомассы в целом (так называемые энергетические культуры), либо хорошо продуцировать углеводы, масла или даже углеводороды. К энергетическим культурам относят эвкалипт, быстрорастущую иву, однолетнее травянистое растение мискантус. К растениям, активно

продуцирующим углеводы, относят топинамбур и его гибрид с подсолнечником, девясил, цикорий, сахарное сорго. Нефтяной орех и молочай способны продуцировать углеводороды.

Сырьем для бионефти в настоящее время служат лесные и сельскохозяйственные отходы. Наиболее практично использование багассы (отхода сахарного тростника), рисовой шелухи и соломы, арахисовой и овсяной шелухи, проса, пшеничной соломы, древесных отходов (опилок, коры, стружки) [17]. В зависимости от исходного сырья выход бионефти составляет 60–95% мас. Для получения бионефти с высоким содержанием углерода используют древесину.

Водные растения более продуктивны, поскольку эффективнее преобразуют энергию солнечного света в биомассу. Кроме того, некоторые виды водорослей способны накапливать высокий процент липидов или углеводородов, что позволяет считать их наиболее перспективными для производства биодизеля или бионефти [18]. В частности, на основе микроводорослей *Arthrospira platensis* можно получить бионефть с более высоким содержанием углерода и более низким содержанием кислорода и азота по сравнению с исходной биомассой [19–22].

Основными компонентами биомассы являются целлюлоза, гемицеллюлоза, лигнин, вода, органические экстрактивные вещества и неорганические соединения. Все они вносят свой вклад в состав бионефти. В большей степени согласно процентному составу оказывают влияние целлюлоза (40–47% мас.), гемицеллюлоза (25–35% мас.) и лигнин (16–31% мас.). Типичными продуктами разложения целлюлозы и гемицеллюлозы являются кислоты, сложные эфиры, спирты, кетоны, альдегиды, сахара, фураны и другие оксигенаты [23]. Быстрый пиролиз целлюлозы в качестве основного продукта дает левоглюкозан, а гемицеллюлозы — смесь воды, метанола, муравьиной, уксусной и пропионовой кислот, ацетона, 1-гидроксипутан-2-она, 2-метилфурана, 2-фурфуrolа, ксилопиранозы и ксилозана [24, 25].

Продуктами разложения лигнина являются фенолы, гваяколы и сининголы. По сравнению с целлюлозой и гемицеллюлозой лигнин более значительно влияет на свойства бионефти. Его нерастворимая в воде фракция (пиролитический лигнин) ответственна за высокую вязкость, высокую молекулярную массу и низкую стабильность бионефти. Присутствие неорганических (минеральных) веществ в биомассе катализируют ее разложение и реакции обугливания, что приводит к образованию твердых и газообразных продуктов и снижению выхода бионефти. Экстрактивные вещества биомассы (жиры, воски, белки, терпены, смолы, простые сахара и другие соединения) оказывают ингибирующее влияние на образование левоглюкозана и бионефти [26]. Количество воды, присутствующее в биомассе, практически полностью переходит в состав бионефти.

Неоднородность состава сырья и разнообразие протекающих при синтезе бионефти реакций приводят к ее сложному химическому составу. В ней идентифицированы более 300 соединений в виде

кислот, спиртов, альдегидов, сложных эфиров, кетонов, сахаров, фенолов, фуранов, гваяколов, сининголов, алкенов, ароматических соединений и соединений азота [27, 28]. Точный состав каждой конкретной бионефти зависит от природы сырья, технологических параметров ее получения, процедур модификации свойств и условий хранения. Тем не менее бионефть можно описать как смесь насыщенных кислородом алифатических и ароматических соединений, состоящую из органической и водной фракций (фаз) [29].

Фракцию, насыщенную органическими веществами, еще называют масляной, а фракцию, обогащенную водой — кислотной. Масляная фаза содержит в основном фенольные и карбонильные соединения, тогда как в кислотной фазе помимо воды присутствуют кислоты (в основном уксусная), альдегиды, кетоны (ацетон), спирты (метанол) и простые эфиры. В табл. 2 представлены химические соединения бионефти, идентифицированные с помощью газовой хроматографии-масс-спектрометрии. Соединения C_1 в бионефти составляют муравьиная

Таблица 2

Масляная фаза		Кислотная фаза	
Компонент	Содержание, % мас.	Компонент	Содержание, % мас.
Метанол	0,9–1,2	Метанол	1,8–2,1
Уксусная кислота	4–5	Уксусная кислота	9,4–11,3
Фурфурол	3–4	Фурфурол	0,9–1
Метилфурфурол	1–2	Метилфурфурол	0,2–0,3
Гваякол	4,5–5	Гваякол	0,2–0,3
4-Метил гваякол	4–5	4-Метил гваякол	0,2–0,3
4-Этилгваякол	3–4	4-Этилгваякол	0,1–0,15
<i>m</i> -Крезол и <i>n</i> -крезол	5–5,5	Ацетон	0,5–0,75
2,4-Ксиленол	1,5–2,5	2,4-Ксиленол	0,1–0,15
Ванильный спирт	9–10	Ванильный спирт	0,7–1,1
Ванильная кислота	9,5–10,5	Ванильная кислота	0,9–1,5
Эвгенол	2,5–3	Пропионовая кислота	0,6–0,8
3-Метокси-4-гидроксифенилэтилкарбинол	6–8	Фенол	0,3–0,4
Фенол	3–4	Ацетальдегид	0,1–0,2
4-Пропил гваякол	4–4,5	Метилацетат	0,3–0,4
Гваякол пропионат	2–2,5	Этилацетат	0,1–0,2
<i>o</i> -Крезол	3,5–4	<i>o</i> -Крезол	0,1–0,15
Конфириловый спирт	1–2	Циклопентанон	0,3–0,4
3-Метокси-4,5-дигидроксифенилкетон	3–4	3-Метокси-4,5-дигидроксифенилкетон	<0,1
2,6-Метокси-4-пропенилфенол	1–1,5	2,6-Метокси-4-пропенилфенол	<0,1
Метилформиат	<0,1	Метилформиат	<0,1
Ацетон	<0,1	2,5-Метилфуран	<0,1
Ацетальдегид	<0,1	Гваякол пропионат	<0,1
Метилацетат	<0,1	Другие органические соединения (<0,05%)	4–5
2,5-Метилфуран	<0,1	Вода	74–78
Пропионовая кислота	<0,1		
2-Метил-5-этилфурфурол	<0,1		
2-Гидрокси-3-метилциклопентанон	<0,1		
Другие органические соединения (<0,05%)	6–7		

кислота, метанол и формальдегид. Соединения C_2-C_4 — это линейные гидроксильные и оксозамещенные альдегиды и кетоны. Соединения C_5-C_6 состоят из структурных фрагментов гидроксила, гидроксиметила, оксозамещенных фуранов, фуранонов и пиранонов. Соединения C_6 составляют ангидросахара и ангидроолигосахариды. Другими основными соединениями бионефти являются гидроксиацетальдегиды, гидроксикетоны, сахара, карбоновые кислоты и фенольные соединения.

Конкретный состав бионефти зависит от исходного сырья. Для облегчения классификации составляющие бионефти разделяют на три группы: карбоксильные кислоты, производные фенола и азотсодержащие соединения [30]. Большой выход по карбоксильным кислотам дает переработка семян, тогда как использование древесины, шелухи и листьев дает бионефть, обогащенную фенольными соединениями, а переработка оболочек плодов (жмыха, кожуры) и биомассы водорослей приводит к получению преимущественно гетероциклических продуктов с высоким содержанием азота. В свою очередь образующиеся соединения, составляющие бионефть, определяют ее физико-химические свойства.

При использовании бионефти в качестве топлива важным показателем является не только ее теплота сгорания, но также содержание воды, плотность, вязкость, водородный показатель, молекулярная масса и содержание золы [31]. Теплота сгорания в зависимости от исходного сырья обычно колеблется в пределах 15–29 МДж/кг [32, 33]. Наиболее высокие значения были получены для бионефти, полученной из остатков граба и коры хвойных деревьев — 30 и 32,4 МДж/кг, соответственно, что составляет почти 70% от теплоты сгорания нефтяного топлива [34, 35]. Главной причиной невысокой теплотворной способности бионефти является высокое содержание в ней кислорода, основная масса которого присутствует в виде воды. Количество кислорода может достигать 40–50% мас. [36] и для его снижения используют каталитическую обработку на стадии либо получения, либо модификации бионефти. Также возможно осуществление непосредственного выделения кислородсодержащих соединений из состава бионефти [37]. Содержание воды обычно находится в пределах от 15 до 35% мас. [31] и сильно зависит от влажности исходного сырья и протекания реакции дегидратации при получении и хранении бионефти [38]. Снизить количество воды можно путем контроля температуры конденсации при получении бионефти. Желательно, чтобы содержание воды было ниже 30%.

Рабочие характеристики двигателей связаны с плотностью топлива, поскольку зависят от объема

впрыска. С одной стороны, увеличение плотности топлива повышает его удельную теплотворную способность, а с другой — увеличивает время впрыска, повышает угол конуса распыления топлива и снижает глубину его проникновения в цилиндр, тем самым ухудшая условия сгорания и вызывая нестабильность в работе двигателя [39]. Плотность бионефти при 20°C находится в пределах 1,06–1,18 г/см³ [35], что выше плотности нефтяных топлив и дистиллированной воды. Водородный показатель бионефти лежит в пределах 2,0–3,8 из-за наличия в составе органических кислот — уксусной, пропионовой, кротоновой и др. [32]. Эти кислоты могут разъедать сталь и алюминий, особенно при повышенной температуре. Средневесовая молекулярная масса бионефти в зависимости от условий получения находится в пределах 400–700 г/моль [33, 38] и может расти с увеличением температуры и длительности хранения. Это связано с протеканием реакций полимеризации олефинов в присутствии воздуха, а также реакциями образования простых эфиров, ацеталей и полуацеталей из кетонов, альдегидов и органических кислот. Дисперсность молекул бионефти при этом часто находится в пределах 1,49–1,72.

Твердые частицы в бионефти обычно являются остатками угля, но могут образовываться во время ее хранения в результате кристаллизации и агрегации составляющих соединений. Суммарное содержание твердого вещества (углеродной природы и в виде минеральных примесей) измеряют по массе нерастворимого в метаноле осадка. Этот показатель важен, поскольку твердые частицы могут забивать фильтр и топливную форсунку в процессе сгорания биотоплива [40]. Количество твердых веществ в бионефти контролируют путем фильтрации. Также отдельно анализируют содержание золы (несгорающего остатка), поскольку она содержит металлы и может вызвать эрозию, коррозию и залипание клапанов двигателя. Присутствие магния и кальция может приводить к пристенным отложениям, а натрия и калия — вызывать ускоренную коррозию и эрозию турбинных лопаток [41]. В бионефтях, предназначенных для использования в промышленных печах, допускают максимальную концентрацию углеродсодержащего твердого вещества и золы 0,25 и 0,15% мас., а в бытовых обогревателях, небольших котлах и двигателях — до 2,5 и 0,25% мас. соответственно [34].

Наиболее важным параметром при переработке любых нефтей является вязкость [42–45]. Ее необходимо учитывать при проектировании и выборе оборудования для обработки и транспортировки бионефти. Желательно, чтобы значение вязкости было низким [46]. Высокая вязкость может приве-

сти к большим перепадам давления в трубопроводах и затребует более интенсивной работы топливного насоса для поддержания постоянной скорости потока [47]. Более того, вязкость жидкости не должна превышать 520–760 мм²/с для возможности перекачки ее обычными центробежными насосами [48, 49]. Вязкость ископаемых нефтей (как и любых других жидкостей [50, 51]) складывается из вязкостей составляющих компонентов [52, 53]. Это позволяет существенно снижать вязкость сверхвязких тяжелых нефтей деасфальтизацией, в результате которой они превращаются в легкие низковязкие нефти, пригодные для трубопроводного транспорта к местам переработки [54, 55].

По сравнению с легкой нефтью вязкость бионефти значительно выше [56, 57]. Однако при увеличении температуры до 35–45°C вязкость бионефти снижается и может стать сопоставимой с вязкостью легкой нефти при комнатной температуре. Вообще, значение вязкости бионефти варьируется в широких пределах, от 5 до 1100 мПа·с при 40°C [47–59]. По этой причине бионефть не подходит для использования в современных дизельных двигателях, рассчитанных на применение топлива с постоянной и низкой вязкостью, например, дизельного топлива (с вязкостью 1–20 мПа·с при 40°C) или бензина (0,2–0,5 мПа·с при 40°C). Высокая вязкость может затруднять распыление и перемешивание топлива в камере сгорания, снижая ее эффективность и стабильность работы. Кроме того, применение бионефти ограничено ее высокой кислотностью, низкой термостойкостью, низкой теплотворной способностью и плохими смазывающими характеристиками. Для возможного применения в двигателе вязкость бионефти не должна превышать 10–20 мПа·с, а содержание в ней твердых веществ не должно быть выше 0,1% мас.

Производство бионефти путем пиролиза является термодинамически неравновесным процессом из-за кратковременного пребывания сырья в высокотемпературной зоне и последующего быстрого охлаждения образующегося продукта. В результате в бионефти присутствует много реакционноспособных органических соединений, которые могут взаимодействовать как между собой, так и с кислородом воздуха. Высокая вязкость бионефти связана с наличием в составе жирных кислот и ненасыщенных соединений. Во время хранения бионефти в результате медленных реакций полимеризации и поликонденсации образуются более высокомолекулярные соединения, приводя к увеличению ее вязкости [40]. Высокую вязкость бионефти также связывают с растворимостью олигомеров, образующихся при пиролизе лигнина [60], а также с содержанием щелочных металлов, катализирующих

реакцию полимеризации. Введение антиоксидантов (например, гидрохинона и его производных) может существенно замедлить рост вязкости бионефти [61]. Кроме того, эффективный сбор и растворение в среде бионефти летучих соединений в процессе ее производства позволяет получать продукт с более низкой вязкостью, лучшей совместимостью с минеральными маслами и лучшей стабильностью свойств.

Вязкость бионефти зависит от природы исходного сырья, например, бионефть из рапса имеет более низкую вязкость, чем из осины. Бионефти из малайского падука и маньчжурского абрикоса имеют вязкость 70–350 и 10–70 мПа·с соответственно, а бионефть из рисовой соломы — около 5–10 мПа·с [62]. Бионефти, полученные с помощью СВЧ-пиролиза, имеют более низкие значения вязкости и их легче распылять. Так, вязкости бионефтей, полученных из осины, рапса и кукурузных початков с помощью СВЧ-пиролиза, находятся в диапазоне 1,96–2,72 и 1,63–2,36 мПа·с при 20 и 40°C соответственно. Возможно, более низкая вязкость связана с присутствием большего количества воды, что облегчает распыление топлива, а также уменьшает выбросы загрязняющих веществ при сгорании [63]. Снизить вязкость бионефти можно гидрированием [59], а также добавлением полярных растворителей или жидкого углеводородного топлива (например, дизельного). К примеру, добавление метанола или этанола приводит к улучшению летучести и теплотворной способности бионефти, а также снижает ее вязкость и кислотность [64].

С ростом температуры и скорости сдвига значения вязкости бионефти снижается вне зависимости от исходного сырья [42, 65]. Большинство бионефтей ведут себя как неньютоновские жидкости как при температурах ниже 80°C [64], так и при более высоких температурах [42]. Бионефти также проявляют вязкоупругость [59]. При этом в зависимости от исходного сырья модуль накопления может как превышать модуль потерь, так и быть ниже по величине [66].

Таким образом, реологические свойства бионефти зависят от исходного сырья, условий производства, содержания воды и щелочных металлов, количества собранных легких фракций, продолжительности хранения и температуры. Другие физико-химические свойства бионефти также зависят от этих параметров, но в меньшей степени.

Преобразование растительной биомассы в биотопливо может происходить различными путями (рис. 2). Различают физическую, физико-химическую, биохимическую, гидротермальную и термохимическую переработку [29, 67, 68]. Наиболее простой является физическая переработка, при

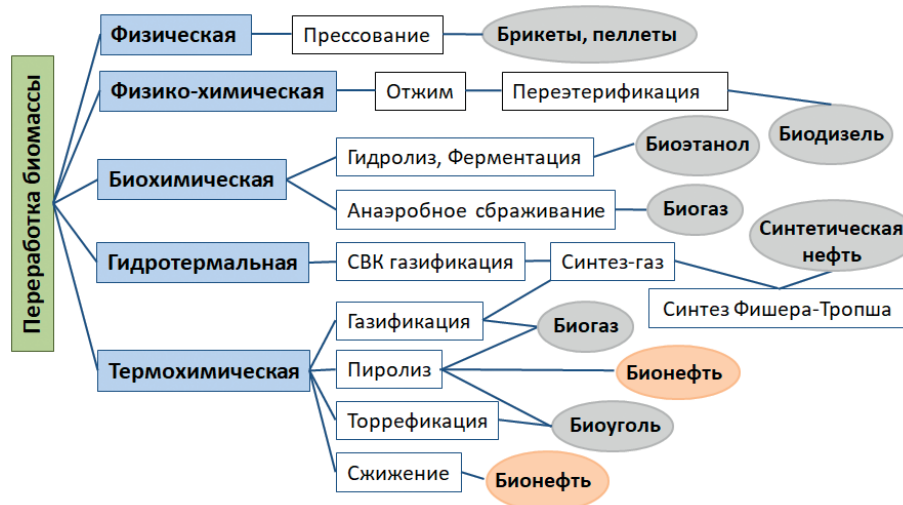


Рис. 2. Варианты преобразования биомассы в различное топливо

которой растительные отходы измельчают, сушат и прессуют в топливные брикеты и пеллеты. К физико-химической переработке относится получение растительных масел путем отжима, на основе которых с помощью реакций переэтерификации получают биодизель [69–74].

Биохимическая переработка использует ферменты и микроорганизмы для превращения целлюлозных и гемицеллюлозных сахаров в спирты. Предварительно биомасса проходит обработку для отделения целлюлозы и гемицеллюлозы от лигнина и улучшения ферментативного доступа. Эта стадия составляет почти 20% от общих энергетических затрат на производство топлива [75]. Биомассу многократно измельчают, обрабатывают ее кислотами и основаниями [76], насыщенным паром под высоким давлением или проводят ферментативный гидролиз [77]. Ферментация в отсутствие кислорода называется анаэробным сбраживанием. В этом случае органические отходы разлагаются под действием анаэробных бактерий с выделением биогаза [78].

При гидротермальной переработке биомассу подвергают взрывному разложению под действием сверхкритической воды при температуре 400–450°C и давлении не более 35 МПа. Вода становится сверхкритической (СКВ) при температуре и давлении выше 374°C и 22,1 МПа, соответственно, и действует как универсальный растворитель и сильный окислитель. Она является как реагентом, так и средой, преобразуя биомассу в газ. Целлюлоза и гемицеллюлоза при этом распадаются на простые сахара (глюкозу и фруктозу), а лигнин превращается в фенольные соединения [79]. Использование СКВ для газификации биомассы позволяет избежать образование биоугля. Промежуточные продукты в среде СКВ преобразуются в синтез-газ, обогащенный

водородом. На сегодняшний день эта технология перспективна для производства водорода из биомассы. Также полученный синтез-газ с помощью синтеза Фишера — Тропша можно превратить в синтетическую нефть — смесь углеводородов, которая при последующей переработке разделится на различные виды топлива (керосин, дизель, бензин) [80–83].

Термохимическая переработка подразумевает химическое преобразование органических соединений под действием температуры. Основными технологиями являются газификация, пиролиз, торрефикация и сжижение [67]. Торрефикация представляет собой обжиг сырья без доступа кислорода при 200–300°C в течение 10–90 мин. Эта технология обработки биомассы позволяет удалить влагу и легкие органические летучие вещества и получить в результате гидрофобное твердое топливо или биоуголь с высокой теплотворной способностью и повышенной измельчаемостью [84, 85]. При газификации биомасса превращается в газообразное топливо. Условно этот процесс разбивают на этапы сушки сырья, последующего пиролитического разложения на газообразные продукты и твердый остаток, и непосредственно газификацию воздухом, кислородом или водяным паром, протекающую как при высоких (>1200°C), так и низких (<1000°C) температурах. Получаемый при газификации газ может быть использован непосредственно как топливо для производства тепла и электроэнергии на действующих теплоэлектроцентралях, либо как синтез-газ для получения различных углеводородов.

Пиролиз — самый древний метод переработки. Его веками использовали для получения древесного угля. В настоящее время он является одним из основных методов для получения бионефти

Таблица 3

Пиролиз	Условия	Выход, % мас.
Медленный	Температура — 300–700°C, время пребывания пара — 10–100 мин, скорость нагрева — 0,1–1 град./с	Бионефть — 30, уголь — 35, газ — 35
Быстрый	Температура — 400–800°C, время пребывания пара — 0,5–5 с, скорость нагрева — 10–200 град./с	Бионефть — 50, уголь — 20, газ — 30
Мгновенный	Температура — 800–1000°C, время пребывания пара — < 0,5 с, скорость нагрева — >1000 град./с	Бионефть — 75, уголь — 12, газ — 13

[23, 86]. Пиролиз представляет собой термическую деструкцию вещества без доступа кислорода. Во время процесса одновременно протекают реакции дегидратации, деполимеризации, фрагментации, перегруппировки, реполимеризации и конденсации [87]. Биомасса разлагается с образованием твердого остатка (биоугля) и пиролизного пара, часть которого конденсируется с образованием неравновесной жидкости (бионефти). По скорости нагрева, температуре и времени пребывания пара пиролиз можно разделить на три типа: медленный, быстрый и мгновенный (табл. 3).

Медленное протекание пиролиза приводит к высокому выходу угля, в то время как быстрое и мгновенное — к увеличению выхода бионефти [29]. При медленном пиролизе скорость нагрева вещества составляет градусы в минуту, тогда как при быстром и мгновенном пиролизе она может достигать сотен и тысяч градусов в секунду. В последнем случае подведение тепловой энергии производится с такой скоростью, что условно процесс подобен попаданию капли воды в раскаленное масло. Органические частицы, попадая в реактор, разрушаются на молекулярном уровне с разрывом меж- и внутримолекулярных связей, сопровождающимся выделением большого количества тепла. Во время пиролиза происходят как первичные, так и вторичные реакции выделения пара. Проведение конденсации пара с высокой скоростью сохраняет продукты первичных реакций, улучшая количество и качество бионефти. Медленная конденсация пара способствует протеканию вторичных реакций, снижающих выход бионефти и приводящих к выделению большого количества неконденсирующихся газов и водного пара. Кроме того, в результате вторичных реакций образуются соединения с высокой молекулярной массой, подобные дегтю. Неконденсирующиеся газы (H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 и C_2H_6) могут быть использованы для рекуперации тепла, что является большим преимуществом пиролизного процесса по сравнению с другими методами переработки биосырья. При этом горячие газы могут быть применены для непосредственной сушки биомассы, а их сжигание может дать дополнительную энергию для проведения пиролиза.

Таким образом, выход и качество бионефти при пиролизе полностью определяется технологическими параметрами процесса [7, 92], но также немаловажно качество и состояние исходного сырья [93, 94]. При проведении медленного пиролиза размер частиц сырья может достигать 5–50 мм, в то время как для быстрого и мгновенного пиролиза необходимы частицы с низкой влажностью и размером менее 1 и 0,2 мм соответственно. Кроме того, большую роль играет среда проведения пиролиза (вакуум, азот, водород, водяной пар), способ нагрева биомассы (газовый, электрический, радиочастотный, электромагнитный, солнечный), конструкция реактора, наличие и тип катализатора [95–101]. В среде азота, к примеру, снижается выход кислородсодержащих продуктов, а присутствие водорода ускоряет процесс пиролиза. Для вакуумного пиролиза характерна низкая скорость теплопередачи, что приводит к невысоким выходам бионефти, однако дает возможность использования сырья с размером частиц до 2–5 см [102]. Нагрев биомассы с использованием микроволнового излучения также не требует высокой измельченности сырья и позволяет перерабатывать смешанное сырье без необходимости его перемешивания. При этом отсутствие газа-носителя приводит к образованию более чистого пиролизного газа с высокой теплотворной способностью [103]. Использование концентрированной солнечной энергии дает высокую температуру и скорость нагрева в процессе пиролиза, но производство оказывается дорогостоящим и зависящим от погоды.

Конструкционно, по способу передачи сырья тепловой энергии, различают реактор пиролиза с неподвижным слоем, кипящим слоем, циркулирующим кипящим слоем, абляционный реактор, реактор с вращающимся конусом, циклонный, шнековый и другие [23, 88, 104–107]. Реактор с неподвижным слоем отличается простотой конструкции и надежностью в эксплуатации, однако длительность пребывания пара и наличие частиц полуккокса приводят к невысокому выходу бионефти. В реакторах с кипящим (псевдооживленным) слоем передача тепловой энергии частицам сырья происходит с помощью агента-носителя (разогретого инертного

газа или песка). Такие реакторы характеризуются простотой конструкции, возможностью работы в больших масштабах и точностью регулирования температуры. Использование в подобных реакторах несконденсированных газов в качестве топлива для проведения пиролиза позволяет до 75% сократить затраты на топливо. Недостатками являются расход инертного газа и требование к малому размеру частиц биосырья [108].

Реакторы с циркулирующим кипящим слоем аналогичны предыдущим за исключением более короткого времени пребывания парогазовой смеси. Агент-носитель после передачи тепловой энергии выводится из реактора, очищается, разогревается и снова вводится в реактор [109]. Существуют реакторы с одним или двумя циркулирующими кипящими слоями. Для них характерна высокая скорость передачи тепла. К недостаткам относят объемность оборудования, невозможность использования в больших масштабах, необходимость в еще более мелкодисперсном сырье и постепенное измельчение частиц теплоносителя. Для исключения последнего недостатка используют технологии быстрого пиролиза биомассы методом абляции.

Абляционный пиролиз проводится под давлением и одновременным воздействием потока горячего песка. Нагрев частиц сырья происходит непосредственно благодаря контакту с нагретой металлической поверхностью реактора, по которой биомасса скользит с высокой скоростью. Высокое давление, обеспечивающее прижатие частиц, достигается вследствие действия механической и центробежной сил. Достоинствами процесса являются хорошая производительность, возможность использования крупных частиц сырья размером до 20 мм и отсутствие необходимости применения инертного газа. К недостаткам относят ограниченность скорости теплопередачи, которую можно повысить применением абляционного конусного реактора. Для создания центробежной силы в последнем случае используют вращающийся конус, а подачу биомассы и песка производят сверху вниз. При этом благодаря вращению конуса смесь песка и сырья перемещается вверх, переходит через край конуса и попадает в кипящий слой. Преимуществом технологии является быстрая конденсация парогазовой смеси и снижение проблем с износом частиц теплоносителя [110, 111].

Шнековый реактор (экструдер) содержит один или более вращающихся шнеков, которые перемещают биомассу с горячим теплоносителем (песком или металлическими шариками) вдоль корпуса, давая ей возможность пиролизиться [112]. Совместное вращение шнеков позволяет эффективно и непрерывно проводить пиролиз, летучие

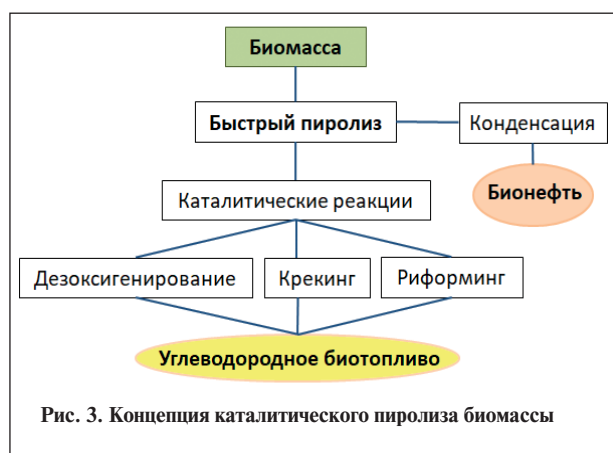
Таблица 4

Пиролиз	Выход, % мас.	Производительность, кг/ч
Вакуумный	35–50	3500
Плазменный	30–40	2,7
Микроволновый	60–70	10
Солнечный	40–60	13,5
В неподвижном слое	35–50	600
В кипящем слое	70–75	20000
В циркулирующем кипящем слое	70–75	20000
Абляционный	70	250
С вращающимся конусом	65	4000
С шнековым реактором	30–50	2000

пары при этом выходят в различных портах. Такая технология привлекает своей экономичностью [113, 114]. К ее недостаткам можно отнести относительно длительное время пребывания парогазовой смеси в реакторе (5–30 с), что способствует протеканию вторичных реакций.

В табл. 4 представлены сводные данные по выходам бионефти, полученные при использовании различных типов реакторов. Наибольший выход продукта достигнут при пиролизе в кипящем слое, циркулирующем кипящем слое, а также в случае абляционного и микроволнового пиролизом, т. е. в условиях наименьшего времени пребывания пара. Кроме выхода имеет значение масштабируемость процесса и производительность, которую можно достичь на практике и которую обычно оценивают по скорости переработки исходного сырья. Скорость переработки сырья сильно зависит от его типа и качества, используемого оборудования и типа пиролиза [115]. Тем не менее, на основании сравнения имеющихся данных о предельной производительности коммерческих и лабораторных установок можно заключить, что наиболее продуктивны к настоящему моменту установки, использующие принцип кипящего слоя.

Как наличие, так и тип катализатора в процессе пиролиза играют важную роль. При каталитическом пиролизе сначала происходит термический пиролиз, а затем каталитическое превращение паров с последующей их конденсацией (рис. 3). Каталитический пиролиз биомассы направлен на снижение как содержания кислорода в бионефти, так и ее молекулярной массы с целью получения углеводородов бензинового ряда [121]. Основными каталитическими реакциями при этом являются дезоксигенирование, крекинг и риформинг. Удаление кислорода из паров пиролиза или бионефти проводят с помощью реакций дегидратации (выделения воды), декарбонилирования (выделения монооксида углерода) или декарбоксилирования (выделения диоксида углерода). При этом последний



вариант является наиболее предпочтительным, поскольку позволяет выделить больше кислорода, сохраняя водород в общей массе. Реакции крекинга (протолитического крекинга, гидрокрекинга, расщепления ароматической боковой цепи и др.) позволяют селективно расщеплять тяжелые молекулы с получением соединений с более низкой молекулярной массой, сводя к минимуму крекинг низкомолекулярных молекул до газов. Образующиеся после крекинга соединения подвергают реакциям риформинга (олигомеризации, циклизации, изомеризации или ароматизации) для образования высокоэнергетических жидких углеводородов. Протекание реакций крекинга, дезоксигенирования и риформинга зависит от состава исходного сырья, типа и свойств катализатора, а также параметров процесса.

Включение катализатора в систему быстрого пиролиза возможно четырьмя путями. Наиболее простой из них — это введение катализатора непосредственно в биомассу путем сухого смешения или влажной пропитки в зависимости от природы сырья. Недостатком такого способа является трудность извлечения частиц катализатора и попадание их в жидкий продукт. Другим вариантом является частичное или полное использование частиц катализатора в качестве теплоносителя. Такой режим называется каталитическим быстрым пиролизом *in situ*. Этот способ более экономичный, поскольку и пиролиз, и каталитические реакции протекают при одной рабочей температуре. Однако из-за короткого времени контакта паров пиролиза с катализатором требуется значительная доля последнего, чтобы получить высокий выход жидкого продукта. Более оптимальным вариантом является размещение катализатора в виде неподвижного или псевдооживленного слоя. При этом пиролизные пары желательно очищать от твердых частиц угля и золы с помощью циклона для предотвращения преждевременной дезактивации катализатора. Чтобы

избежать подобной проблемы, а также оптимизировать условия пиролиза и катализа применяют каталитический быстрый пиролиз *ex situ*. В этом случае слой катализатора размещают во вторичном реакторе. Такой режим обеспечивает возможность гибкого регулирования условий синтеза, но требует значительных капитальных и эксплуатационных затрат.

Выбор катализатора имеет решающее значение. Он должен быть высокоактивным, селективным по отношению к определенным соединениям, легко перерабатываемым и дешевым [87]. Наиболее широко исследованы для этих целей цеолиты — алюмосиликатные минералы с регулярной структурой пор одинакового диаметра, особенно пентасил типа ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil-5), широко применяемый в нефтяной промышленности. Также были изучены цеолитоподобные мезопористые катализаторы, оксиды металлов и некоторые сланцы на основе щелочных и щелочноземельных металлов. Размер пор, активный центр и кислотность цеолитов оказывают влияние на реакции дезоксигенирования и образования ароматических соединений, а также выход бионефти. При пиролизе биомассы с цеолитом целлюлоза превращается в безводный сахар путем дегидратации на кислотных участках катализатора. Безводный сахар подвергается декарбоксилированию, декарбонилированию и последующей олигомеризации с образованием олефинов C_2-C_6 , которые в дальнейшем реагируют с образованием ароматических соединений.

Широко распространена модификация цеолитов [122]. Например, обработка цеолитного катализатора паром [123], кислотой [124, 125] или щелочью [126] создает в нем мезопористую структуру, которая улучшает крекинг больших оксигенатов в малые молекулы, увеличивая выход углеводородов [127]. Эта же обработка позволяет изменять количество кислотных центров и, тем самым, регулировать каталитическую активность цеолита [128, 129]. Для изменения силы и числа кислотных центров применяют также модификацию поверхности катализатора ионами металлов и неметаллов [130, 131]. Такая обработка улучшает протекание реакций декарбонилирования, крекинга, гидрогенолиза, гидрокрекинга и дегидрирования, повышая выход ароматических углеводородов [132]. В присутствии цеолитоподобных мезопористых катализаторов также снижается выход альдегидов и тяжелых фенольных соединений с увеличением выхода углеводородов и органических кислот [133].

Помимо технологий пиролиза, для получения бионефти используют сжигание — процесс термохимической переработки, который непосредственно разжижает твердую биомассу до жидкого

состояния. Различают прямое и гидротермальное сжижение. Прямое сжижение переводит биомассу в жидкость без стадии газификации под действием газов (H_2 , CO) при повышенных температурах и высоком давлении [134]. Гидротермальное ожигение (водный пиролиз) включает использование сверхкритической воды и катализаторов [135]. В процессе сжижения протекает ряд сложных химических реакций, таких как разложение целлюлозы, гемицеллюлозы, лигнина и липидов, гидролиз целлюлозы, гемицеллюлозы, глюкозы и других простых сахаров, гидрогенолиз в присутствии водорода, дегидратация и декарбоксилирование, разрушение связей C—O и C—C и гидрирование функциональных групп. Используемые при сжижении температура и давление находятся обычно в диапазоне 250–350°C и 5–20 МПа соответственно [136]. Сушка биомассы необязательна, но использование катализатора необходимо. Щелочные металлы используют для облегчения общего сжижения [137], а кислотные катализаторы, такие как фосфорная, серная и толуолсульфоновая кислоты, улучшают кинетику процесса и увеличивают выход сжиженного продукта до значений выше 70% мас. [138]. Присутствие водорода стабилизирует свободные радикалы, образующиеся при разложении целлюлозы и лигнина, и предотвращает конденсацию, циклизацию и реполимеризацию. Катализаторы играют важную роль в повышении эффективности процесса, в том числе уменьшая образование смол и обугливания [139]. В целом, сжижение обеспечивает как высокий выход бионефти, так и ее качество благодаря невысокому содержанию кислорода и азота в образующемся продукте [140, 141].

Технология сжижения особенно подходит для преобразования биомассы с высоким содержанием влаги, в частности микроводорослей, влажность которых колеблется в пределах 65–90%. Наиболее подходящей в данном случае является технология гидротермального сжижения с получением бионефти в качестве основного продукта [20, 142, 143]. Преимуществом этой технологии является отсутствие стадии сушки, т. к. микроводоросли подаются в реактор в виде водной суспензии. Вклад в выход бионефти вносят как углеводы, так и липиды и белки, повышая суммарный выход продукта. Увеличение температуры способствует повышению выхода бионефти, уменьшению содержания в ней кислорода и росту содержания углерода и азота [144]. В настоящее время известны работы по гидротермальному сжижению микроводорослей, в которых выход бионефти показан равным 29–40% [20, 145]. При этом считается, что бионефть из водорослей больше похожа на углеводородное топливо, чем бионефть из древесины. Возможность

производства бионефти из водорослей представляет большой интерес, поскольку некоторые их виды способны накапливать в составе своей биомассы до 80% углеводов. Кроме этого, урожайность микроводорослей в несколько раз выше, чем у наземных растений, и их можно культивировать как в открытых водоемах, так и в биореакторах, используя дымовой газ от сжигания котельных топлив [1].

Бионефть является самым дешевым жидким биотопливом и имеет широкий спектр применения, определяемый ее качеством. Исходная бионефть нестабильна, коррозионна, вязка, содержит много кислорода и воды, разделяется при хранении на фазы, не смешивается с нефтяным топливом и трудно воспламеняется. Она представляет собой низкокачественное топливо, которое нельзя использовать в обычных бензиновых или дизельных двигателях. При этом переработке бионефти в более ценные продукты химическим путем (например, крекингом или гидрокрекингом) препятствует невозможность нагреть ее выше 150°C без кардинального изменения состава, разведение ею коррозионностойких сталей в процессе конверсии, а также постепенное самопроизвольное изменение состава даже в условиях хранения с возможным кратным увеличением молекулярной массы.

Чтобы использовать бионефть в качестве самостоятельного топлива или химического сырья, она должна иметь низкое содержание воды и твердых веществ, умеренный уровень водородного показателя, хорошую гомогенность и стабильность свойств. Для этих целей исходную бионефть модифицируют, снижая кислотность, содержание воды и твердых частиц, а также улучшая теплотворную способность и стабильность при хранении.

Мелкие частицы, которые уносятся вместе с газовым потоком и накапливаются в бионефти, сильно влияют на ее стабильность, а также могут существенно повышать вязкость [146, 147]. С целью их удаления проводят фильтрацию горячего пара, которая позволяет задерживать частицы размером меньше 1 мкм. Добавление в бионефть небольших количеств растворителя (этанола, метанола, изопропанола, ацетона и некоторых других) снижает ее вязкость и плотность [86], а также улучшает гомогенность, стабильность при хранении и теплотворную способность. Недостатком добавления растворителей, особенно спиртов, является снижение температуры вспышки. Поскольку высокое содержание кислорода в составе бионефти приводит к ее низкой стабильности при хранении и невысокой теплотворной способности, кислород может быть удален в форме простых молекул (воды, монооксида и диоксида углерода) путем каталитического гидродеоксигенирования [148]. Отделение водной

фазы при этом проводят введением в бионефть избыточного количества воды для инициирования фазового распада и возможности последующего разделения фаз [149], а кислотность уменьшают путем riformинга бионефти в водной фазе [150, 151].

Для предотвращения образования перекисных соединений, катализирующих полимеризацию олефинов, в бионефть вводят антиоксиданты — производные фенола, например, гидрохинон [152]. Другим способом повышения стабильности является каталитическая этерификация бионефти, с целью которой в нее вводят спирты и твердый катализатор кислотной или основной природы, причем использование основного катализатора дополнительно позволяет повысить водородный показатель бионефти до 5,9 [153–155]. Вообще говоря, использование любого основного катализатора для улучшения бионефти, например, раствора щелочи или оксидов щелочноземельных металлов для проведения альдольной конденсации ее легколетучих низкомолекулярных альдегидов и кетонов, позволяет снизить кислотность продукта вследствие очевидной нейтрализации карбоксильных кислот самим катализатором [156]. По этой причине использование процессов на инертных катализаторах не так эффективно с точки зрения уменьшения коррозионности бионефти, хотя и позволяет умеренно повысить рН (до 4,0–4,2) в случае вовлечения в реакцию карбоксильных кислот. К таким процессам относятся каталитическое гидрирование бионефти [157, 158] и каталитическая кетонизация карбоксильных кислот, которая, кроме того, существенно снижает содержание в бионефти кислорода путем его удаления в виде углекислого газа и воды [159]. Также для модификации бионефти используют молекулярную дистилляцию для удаления термически нестабильных соединений [160], экстракцию [159], сверхкритическое псевдооживление и эмульгирование [161–163].

Модернизированная бионефть имеет более высокое качество и применяется в различных отраслях. Известно ее использование в качестве замены тяжелых топливных масел для питания статических приборов, включая котлы, печи, двигатели и электрические генераторы. Также бионефть применяют в виде котельного топлива в производстве ванилина, стекольных замазок, копильных жидкостей и в некоторых отраслях строительства [164]. Дистилляция бионефти при температурах 240–280°C дает возможность получения фракции древесно-смоляного масла, которое может использоваться как антиокислительная добавка в светлые моторные топлива. Преимуществом древесно-смоляного антиокислителя является эффективность, более низкая себестоимость по сравнению с традиционными при-

садками, а также полная растворимость в бензине используемых количеств (0,05–0,1%). Еще одним перспективным направлением использования бионефти является замена фенола и многоатомных спиртов в производстве фенолоформальдегидных смол и полиуретана. Полученные с привлечением бионефти полимеры имеют приемлемые характеристики при значительном снижении стоимости и токсичности [165, 166].

Бионефть является потенциальным сырьем для синтеза ценных химикатов. К примеру, использование интегрированного каталитического подхода, сочетающего гидрообработку с цеолитным катализом, позволяет преобразовать бионефть в химические вещества с высоким выходом, включая одноатомные спирты и диолы C_2-C_6 , ароматические углеводороды C_6-C_8 и олефины C_2-C_4 с общим выходом по углероду более 60% [167]. Также бионефть можно использовать для получения таких соединений как гваякол, сиренгол и пирокатехин [168]. Благодаря высокой концентрации карбонильных групп в бионефти добавление к ней аммиака или мочевины формирует смесь различных имидных и амидных соединений, содержащую до 10% азота. Такой продукт является эффективным био-разлагаемым удобрением с медленным выделением азота, а также полезной добавкой к почве благодаря наличию гумусового вещества (лигнина) [169].

Известно применение бионефти в качестве добавки к тяжелой нефти с высоким содержанием асфальтенов, смол и других высокомолекулярных соединений для снижения ее вязкости и облегчения переработки [170, 171]. Бионефть используют как связующее в производстве гранулированных активированных углей и промышленных древесно-угольных брикетов, в качестве древесно-смоляного смягчителя в резиновой промышленности, антисептика для деревянного жилищного строительства и комплексной добавки для дорожно-строительных материалов. Такие материалы как щебень и суглинок, обработанные цементом и бионефтью, имеют более высокие физико-механические характеристики [172].

Постепенное истощение горючих ископаемых делает переход к использованию возобновляемого биосырья практически неизбежным. Целью является замещение традиционных углеводородных топлив по трем основным направлениям их применения: для обогрева помещений и генерации электроэнергии, для получения горюче-смазочных материалов и для использования в качестве сырья процессов органического синтеза целевых соединений. Исходя из этого, конкретными задачами являются повышение теплоты сгорания биотоплив, их чистоты, а также воспроизводимости свойств и

химического состава. Наряду с быстротой получения, бионефть среди других биотоплив могла бы отличаться легкостью применения и транспорта (по сравнению с газообразными и твердыми биотопливами), если бы не ее высокая коррозионность, низкая термическая стабильность, невозможность длительного хранения, относительно высокая вязкость и склонность к расслаиванию производимых в настоящий момент гетерогенных продуктов, которые к тому же характеризуются низкой энтальпией сгорания, сложностью и непостоянством состава.

С одной стороны, несмотря на многочисленные исследования, посвященные бионефти, остается множество не до конца разрешенных вопросов в отношении оптимизации сырья для ее получения, технологии процесса получения, стабилизации, хранения, а также модификации с целью применения в различных сферах. С другой стороны,

принципиальный прорыв в этих областях маловероятен и можно ожидать лишь ограниченного улучшения свойств продуктов пиролиза, скорее всего в результате совершенствования используемых каталитических систем. Достижение цели по полному замещению традиционных углеводородов бионефтью должно основываться на комплексном развитии способов ее переработки, включая разработку эффективных процессов разделения бионефти на воду и составляющие фракции, которые затем могут быть применены индивидуально или найти приложение после вторичной переработки, как это имело бы место при работе с обычной ископаемой нефтью.

Обзор выполнен за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-79-10283).

The review presents the history of production and application of bio-oil (also known as pyrolysis oil), discusses its difference from other fuels and chemicals, and considers the difficulty in classifying and defining bio-oils and bio-fuels.

The basic physicochemical properties of bio-oil are given along with a demonstration of their variability depending on the origin of the feedstock and the resulting bio-oil. The methods of obtaining bio-oil and modification of its properties are summarized in addition to revealing the main areas of bio-oil utilization.

Key words: biofuel, bio-oil, pyrolysis oil.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гельфанд Е. Д. Технология биотоплив. — Архангельск: САФУ им. М. В. Ломоносова, 2012. — 60 с.
2. Топливо, смазочные материалы и технические жидкости / Под ред. В. В. Острикова. — Вологда: Инфра-Инженерия, 2019. — 244 с.
3. No S. Y. — Renew. Sust. Energ. Rev. — 2014. — V. 40. — P. 1108.
4. Fedorova N. I., Mikhailova E. S., Ismagilov Z. R. — Chem. Sustainable Dev. — 2015. — V. 23. — P. 135
5. Назаренко Л. В. — Вестник МГПУ. Естественные науки. — 2012. — Т. 10. — С. 16.
6. Mohan D., Pittman C. U., Steele Jr. P. H. — Energy Fuels. — 2006. — V. 20. — P. 848.
7. Padilla-Rivera A., Paredes M. G., Güereca L. P. — Biomass Bioenergy. — 2019. — V. 125. — P. 79.
8. Dickerson T., Soria J. — Energies. — 2013. — V. 6. — P. 514.
9. Smil V. Energy Transitions: Global and National Perspectives. 2nd edition. — Praeger, 2016. — 282 p.
10. Renewables Information. International Energy Agency, 2019.
11. World Energy Outlook. International Energy Agency, 2019.
12. Czernik S., Bridgwater A. V. — Energy Fuels. — 2004. — V. 18. — P. 590.
13. Peacocke G. V. C., Madrali E. S., Li C. -Z. et al. — Biomass Bioenergy. — 1994. — V. 7. — P. 155.
14. Передерий. С. В. — ЛесПромИнформ, 2013. — С. 166.
15. Bridgwater A. V. — Chem. Eng. J. — 2003. — V. 91. — P. 87.
16. Raslavičius L., Semenov V. G., Chernova N. I., et al. — Renew. Sust. Energ. Rev. — 2014. — V. 40. — P. 133.
17. Guoa M., Songb W., Buhainc J. — Renew. Sust. Energ. Rev. — 2015. — V. 42. — P. 712.
18. Chernova N. I., Kiseleva S. V., Popel' O. S. — Therm. Eng. — 2014. — V. 61. — P. 399.
19. Jena U., Das K. C., Kastner J. R. — Bioresour. Technol. — 2011. — V. 102. — P. 6221.
20. Jena U., Das K. C. — Energy Fuels. — 2011. — V. 25. — P. 5472.
21. Vlaskin M. S., Grigorenko A. V., Chernova N. I., et al. — Alternative Energy and Ecology. — 2018. — V. 22–24. — P. 68.
22. Vlaskin M. S., Kostyukovich Yu. I., Vladimirov G. N. et al. — High Temp. — 2018. — V. 56. — P. 915.
23. Pattiya A. Fast pyrolysis, in Direct Thermochemical Liquefaction for Energy Applications, 2018.
24. Gable P., Brown R. C. — Fuel. — 2016. — V. 166. — P. 361.
25. Patwardhan P. R., Brown R. C., Shanks B. H. — ChemSusChem. — 2011. — V. 4. — P. 636.
26. Roy C., Pakdel H., Brouillard D. — J. Appl. Polym. Sci. — 1990. — V. 41. — P. 337.
27. Garcia-Perez M., Chaala A., Pakdel H. et al. — Energy Fuels. — 2006. — V. 20. — P. 364.
28. Vamvuka D. — Int. J. Energy Res. — 2011. — V. 35. — P. 853.
29. Nanda S., Mohammad J., Reddy S. N. et al. — Biomass Conv. Bioref. — 2014. — V. 4. — P. 157.
30. Lazzari E., Schena T., Marcelo M. C. A. et al. — Ind. Crops Prod. — 2018. — V. 111. — P. 856.
31. Şen N., Kar Y. — Biomass Bioenergy. — 2011. — V. 35. — P. 4297.
32. Thangalazhy-Gopakumar S., Adhikari S., Ravindran H. et al. — Bioresource Technology. — 2010. — V. 101. — P. 8389.
33. Kim T. -S., Kim J. -Y., Kim K. -H. et al. — J. Anal. Appl. Pyrolysis. — 2012. — V. 95. — P. 118.
34. Boucher M. E., Chaala A., Roy C. — Biomass Bioenergy. — 2000. — V. 19. — P. 337.

35. Morali U., Şensöz S. — Fuel. — 2015. — V. 150. — P. 672.
36. Пат. 2577337 (РФ).
37. Maksimov A. L., Nekhaev A. I., Ramazanov D. N. et al. — Petrol. Chem. — 2011. — V. 51. — P. 61.
38. Boucher M. E., Chaala A., Pakdel H. et al. — Biomass Bioenergy. — 2000. — V. 19. — P. 351.
39. Yang Y., Brammer J. G., Ouadi M. et al. — Fuel. — 2013. — V. 103. — P. 247.
40. Diebold J. P., Czernik, S. — Energy Fuels. — 1997. — V. 11. — P. 1081.
41. Ozbay N., Apaydin-Varol E., Uzun B. B. et al. — Energy. — 2008. — V. 33. — P. 1233.
42. Karunanithy C., Muthukumarappan K. Rheological Characterization of Bio-Oils from Pilot Scale Microwave Assisted Pyrolysis. In book: Biofuel's Engineering Process Technology. Edited by Marco Aurelio Dos Santos Bernardes. IntechOpen, 2011. — P. 293.
43. Ilyin S. O., Arinina M. P., Polyakova M. Y. et al. — Fuel. — 2016. — V. 186. — P. 157.
44. Ilyin S. O., Strelets L. A. — Energy Fuels. — 2018. — V. 32. — P. 268.
45. Strelets L. A., Ilyin S. O. — J. Petrol. Sci. Eng. — 2021. — V. 203. — P. 108641.
46. Ertas M., Alma H. — J. Anal. Appl. Pyrolysis. — 2010. — V. 88. — P. 22.
47. Malkin A. Y., Mironova M. V., Ilyin S. O. — J. Petrol. Sci. Eng. — 2017. — V. 157. — P. 117.
48. Gorbacheva S. N., Ilyin S. O. — Energy Fuels. — 2021. — V. 35. — P. 6527.
49. Gorbacheva S. N., Ilyin S. O. — Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. — 2021. — V. 618. — P. 126442.
50. Ilyin S. O., Makarova V. V., Polyakova M. Y. et al. — Mater. Today Commun. — 2020. — V. 22. — P. 100833.
51. Ilyin S. O., Makarova V. V., Polyakova M. Y. et al. — Rheol. Acta. — 2020. — V. 59. — P. 375.
52. Malkin A. Y., Rodionova G., Simon S. et al. — Energy Fuels. — 2016. — V. 30. — P. 9322.
53. Ilyin S. O., Pakhmanova O. A., Kostyuk A. V. et al. — Petrol. Chem. — 2017. — V. 57. — P. 1141.
54. Ilyin S., Arinina M., Polyakova M. et al. — J. Petrol. Sci. Eng. — 2016. — V. 147. — P. 211.
55. Ilyin S. O., Ignatenko V. Y., Kostyuk A. V. et al. — J. Petrol. Sci. Eng. — 2022. — V. 208. — P. 109329.
56. Onay O., Kockar O. M. — Fuel. — 2006. — V. 85. — P. 1921.
57. Pootakham T., Kumar A. — Bioresour. Technol. — 2010. — V. 101. — P. 7137.
58. Bridgwater A. V. — Biomass and Bioenergy. — 2012. — V. 38. — P. 68.
59. Yadykova A. Y., Ilyin S. O. — Sustain. Energy Fuels. — 2021. — V. 5. — P. 4425.
60. Garcia-Perez M., Adams T. T., Goodrum J. W. et al. — Bioresour. Technol. — 2010. — V. 101. — P. 6219.
61. Ji-Lu Z. — J. Anal. Appl. Pyrolysis. — 2008. — V. 83. — P. 205.
62. Luo Z., Wang S., Liao Y. et al. — Biomass Bioenergy. — 2004. — V. 26. — P. 455.
63. Calabria R., Chiariello F., Massoli P. — Exp. Therm. Fluid Sci. — 2007. — V. 31. — P. 413.
64. Ji-Lu Z., Yong-Ping K. — Energy Convers. Manag. — 2010. — V. 51. — P. 182.
65. Nolte M. W., Liberatore M. W. — Energy Fuels. — 2010. — V. 24. — P. 6601.
66. Ba T., Chaala A., Garcia-Perez M., Rodrigue D., Roy C. — Energy Fuels. — 2004. — V. 18. — P. 704.
67. Chen W. -H., Lin B. -J., Huang M. -Y., Chang J. -S. — Bioresour. Technol. — 2015. — V. 184. — P. 314.
68. Ong H. C., Chen W. -H., Farooq A., Gan Y. Y., Lee K. T., Ashokkumar V. — Renew. Sust. Energ. Rev. — 2019. — V. 113. — P. 1.
69. Ramkumar S., Kirubakaran V. — Energy Convers. Manag. — 2016. — V. 118. — P. 155.
70. Lyadov A. S., Khadzhiev S. N. — Russ. J. Appl. Chem. — 2017. — V. 90. — P. 1727.
71. Dmitriev G. S., Zhanavskina L. N., Terekhov A. V. et al. — Russ. J. Appl. Chem. — 2018. — V. 91. — P. 1478.
72. Al'myasheva N. R., Sharipova D. A., Barkov A. V. et al. — Chem. Technol. Fuels Oils. — 2015. — V. 51. — P. 411.
73. Kulikov A. B., Onishchenko M. I., Sizova I. A. et al. — Petrol. Chem. — 2016. — V. 56. — P. 836.
74. Chistyakov A. V., Tsodikov M. V., Chudakova M. V. et al. — Petrol. Chem. — 2018. — V. 58. — P. 258.
75. Chiaramonti D., Prussi M., Ferrero S., Oriani L., Ottonello P., Torre P., Cherchi F. — Biomass Bioenergy. — 2012. — V. 46. — P. 25.
76. Kumar P., Barrett D. M., Delwiche M. J., Stroeve P. — Ind. Eng. Chem. Res. — 2009. — V. 48. — P. 3713.
77. Duff S. J. B., Murray W. D. — Bioresour. Technol. — 1996. — V. 55. — P. 1.
78. Khalid A., Arshad M., Anjum M. et al. — Waste Manage. — 2011. — V. 31. — P. 1737.
79. Fang Z., Sato T., Smith R. L. Jr. et al. — Bioresour. Technol. — 2008. — V. 99. — P. 3424.
80. Kulikova M. V., Dement'eva O. S., Ilyin S. O. et al. — Petrol. Chem. — 2017. — V. 57. — P. 1318.
81. Kulikova M. V. — Catal. Today. — 2020. — V. 348. — P. 89.
82. Khadzhiev S. N. — Petrol. Chem. — 2016. — V. 56. — P. 465.
83. Krylova A. Yu., Kulikova M. V., Lapidus A. L. — Solid Fuel Chem. — 2014. — V. 48. — P. 230.
84. Chen W. -H., Huang M. -Y., Chang J. -S., Chen C. -Y. — Appl. Energy. — 2015. — V. 154. — P. 622.
85. Chen W. -H., Lu K. -M., Liu S. -H. et al. — Bioresour. Technol. — 2013. — V. 146. — P. 152.
86. Oasmaa A., Kuoppala E., Selin J. -F. et al. — Energy Fuels. — 2004. — V. 18. — P. 1578.
87. Theodore D., Juan S. — Energies. — 2013. — V. 6. — P. 514.
88. Meier D., Van De Beld B., Bridgwater A. V. et al. — Renew. Sust. Energ. Rev. — 2013. — V. 20. — P. 619.
89. GuoGuo M., Shen Y., He Z. Poultry litter-based biochar: preparation, characterization, and utilization. In: He Z, editor. Applied research in animal manure management: challenges and opportunities beyond the adverse environmental impacts. Hauppauge. — NY: Nova Science Publishers, 2012. — P. 171.
90. Laird D. A., Novak J. M., Collins H. P. et al. — Geoderma. — 2017. — V. 289. — P. 46.
91. Carpenter D., Westover T. L., Czernik S. et al. — Green Chem. — 2014. — V. 16. — P. 384.
92. Chiaramonti D., Oasmaa A., Solantausta Y. — Renew. Sust. Energ. Rev. — 2007. — V. 11. — P. 1056.
93. Scott D. S., Piskorz J. — Can. J. Chem. Eng. — 1984. — V. 62. — P. 404.
94. Nik-Azar M., Hajaligol M. R., Sohrabi M., Dabir B. — Fuel Sci. Technol. Int. — 1996. — V. 14. — P. 479.
95. Tsvetkov M. V., Kislov V. M., Salganskii E. A. — Russ. J. Appl. Chem. — 2019. — V. 92. — P. 1465.
96. Strizhakov D. A., Korbut V. I., Kadiev K. M. et al. — Petrol. Chem. — 2013. — V. 53. — P. 255.
97. Khadzhiev S. N., Gerzeliev I. M., Kapustin V. M. et al. — Petrol. Chem. — 2011. — V. 51. — P. 32.

98. Kadiiev K. M., Khadzhiev S. N., Zekel' L. A. et al. — *Solid Fuel Chem.* — 2012. — V. 46. — P. 375.
99. Mostafazadeh A. K., Solomatnikova O., Drogui P. et al. — *Biomass Convers. Biorefin.* — 2018. — V. 8. — P. 739.
100. Barbosa J. M., Andrade L. A., Vieira L. G. M. et al. — *J. Energy Inst.* — 2020. — V. 93. — P. 1313.
101. Bashir M., Yu X., Hassan M. et al. — *ACS Sustain. Chem. Eng.* — 2017. — V. 5. — P. 3795.
102. Strizhakov D. A., Yusevich A. I., Yurachka V. V. et al. — *Petrol. Chem.* — 2016. — V. 56. — P. 703.
103. Beneroso D., Monti T., Kostas E. T. et al. — *Chem. Eng.* — 2017. — V. 316. — P. 481.
104. Isahak W. N. R. W., Hisham M. W. M., Yarmo A. et al. — *Renew. Sust. Energ. Rev.* — 2012. — V. 16. — P. 5910.
105. Bridgwater A. V. — *Biomass Bioenergy.* — 2012. — V. 38. — P. 68.
106. Feroso J., Coronado J. M., Serrano D. P. et al. *Pyrolysis of microalgae for fuel production. Microalgae-Based Biofuels and Bioproducts. From Feedstock Cultivation to End-products. Woodhead Publishing Series in Energy, 2017.* — P. 259.
107. Garcia-Nunez J. A., Pelaez-Samaniego M. R., Garcia-Perez M. E. et al. — *Energy Fuels.* — 2017. — V. 31. — P. 5751.
108. Mullen C. A., Boateng A. A., Goldberg N. M. et al. — *Biomass Bioenergy.* — 2010. — V. 34. — P. 67.
109. Asadullah M., Rahman M. A., Ali M. M., et al. — *Bioresour. Technol.* — 2008. — V. 99. — P. 44.
110. Matsumura Y., Minowa T., Potic B. et al. — *Biomass Bioenergy.* — 2005. — V. 29. — P. 269.
111. Perkins G., Bhaskar T., Konarova M. — *Renew. Sust. Energy Rev.* — 2018. — V. 90. — P. 292.
112. Lewandowski W. M., Ryms M., Kosakowski W. — *Processes.* — 2020. — V. 8. — P. 516.
113. Verma M., Godbout S., Brar S. K. et al. — *Int. J. Chem. Eng.* — 2012. — P. 542426.
114. Bose D., Mekala A., Kapoor L. — *World Sci. News.* — 2016. — V. 49. — P. 321.
115. Amenaghawon A. N., Anyalewechi C. L., Okieimen C. O. et al. — *Environment, Development and Sustainability.* — 2021. — V. 23. — P. 14324–14378.
116. Rasul M. G., Jahirul M. I. — *Recent Researches in Environmental and Geological Sciences.* — 2012. — P. 256.
117. Fernandez Y., Menendez J. A. — *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* — 2011. — V. 91. — P. 316.
118. Ren S., Lei H., Wang L., Bu Q. et al. — *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* — 2012. — V. 94. — P. 163.
119. Zeng K., Gauthier D., Soria J. et al. — *Sol. Energy.* — 2017. — V. 156. — P. 73.
120. Muvhiwa R. F., Sempuga B., Hildebrandt D. et al. — *J. Anal. Appl. Pyrol.* — 2018. — V. 130. — P. 159.
121. Pattiya A. Catalytic pyrolysis, in *Direct Thermochemical Liquefaction for Energy Applications.* — 2018. — P. 29.
122. Rahimi N., Karimzadeh R. — *Appl. Catal. A Gen.* — 2011. — V. 398. — P. 1.
123. Aramburo L. R., Teketel S., Svelle S. et al. — *J. Catal.* — 2013. — V. 307. — P. 185.
124. Ahmed M. H., Muraza O., Yoshioka M. et al. — *Micropor. Mesopor. Mater.* — 2017. — V. 241. — P. 79.
125. Feng R., Yan X., Hu X. et al. — *Catal. Commun.* — 2018. — V. 109. — P. 1.
126. Ghavipour M., Behbahani R. M., Moradi G. R. et al. — *Fuel.* — 2013. — V. 113. — P. 310.
127. Zhang H., Xiao R., Jin B., et al. — *Bioresour. Technol.* — 2013. — V. 140. — P. 256.
128. Jiang X., Su X., Bai X. et al. — *Micropor. Mesopor. Mater.* — 2018. — V. 263. — P. 243.
129. Kim S., Park G., Kim S. K. et al. — *Appl. Catal. B.* — 2018. — V. 220. — P. 191.
130. Hadi N., Niaei A., Nabavi S. R. et al. — *J. Ind. Eng. Chem.* — 2015. — V. 29. — P. 52.
131. Rostamizadeh M., Yaripour F., Hazrati H. — *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* — 2018. — V. 132. — P. 1.
132. Balasundram V., Ibrahim N., Kasmani R. M. et al. — *Appl. Energy.* — 2018. — V. 220. — P. 787.
133. Adam J. A., Blazso M., Meszaros E. et al. — *Fuel.* — 2005. — V. 84. — P. 1494.
134. Behrendt F., Neubauer Y., Oevermann M. et al. — *Chem. Eng. Technol.* — 2008. — V. 31. — P. 667.
135. Xu C., Etcheverry T. — *Fuel.* — 2008. — V. 87. — P. 335.
136. Zhang L., Xu C. C., Champagne P. — *Energ. Convers. Manag.* — 2010. — V. 51. — P. 969.
137. Qian Y., Zuo C., Tan J. et al. — *Energy.* — 2007. — V. 32. — P. 196.
138. Xu J., Jiang J., Dai W. et al. — *Process Saf. Environ. Prot.* — 2012. — V. 90. — P. 333.
139. Xu D., Lewis R. S. — *Biomass Bioenergy.* — 2012. — V. 45. — P. 303.
140. Gollakota A. R. K., Kishore N., Gu. S. — *Renew. Sust. Energ. Rev.* — 2018. — V. 81. — P. 1378.
141. Chen W.-H., Lin Y.-Y., Liu H. C. et al. — *Appl. Energy.* — 2019. — V. 237. — P. 283.
142. Vlaskin M. S., Chernova N. I., Kiseleva S. V. et al. — *Therm. Eng.* — 2017. — V. 64. — P. 627.
143. Chernova N. I., Kiseleva S. V., Vlaskin M. S. et al. *Renewable Energy Technologies: Enlargement of Biofuels List and Co-products From Microalgae MATEC Web Conf.* — 2017. — V. 112. — № 10010.
144. Valdez P. J., Nelson M. C., Wang H. Y. et al. — *Biomass Bioenergy.* — 2012. — V. 46. — P. 317.
145. Saad M. G., Dosoky N. S., Zoromba M. S. et al. — *Energies.* — 2019. — V. 12. — P. 1920.
146. Mironova M. V., Ilyin S. O. — *Fuel.* — 2018. — V. 232. — P. 290.
147. Kostyuk A., Ignatenko V., Smirnova N. et al. — *J. Adhes. Sci. Technol.* — 2015. — V. 29. — P. 1831.
148. Huber G. W., Iborra S., Corma A. — *Chem. Rev.* — 2006. — V. 106. — P. 4044.
149. Zacher A. H., Olarte M. V., Santosa D. M. et al. — *Green Chem.* — 2014. — V. 16. — P. 491.
150. Wang H., Male J., Wang Y. — *ACS Catalysis.* — 2013. — V. 3. — P. 1047.
151. Pipitone G., Zoppi G., Pirone R., Bensaid S. — *International Journal of Hydrogen Energy.* — 2022. — V. 47. — P. 151.
152. Diebold J. P. A review of the chemical and physical mechanisms of the storage stability of fast pyrolysis bio-oils. Report No. NREL/SR-570-27613; National Renewable Energy Laboratory: Golden, CO, 2000.
153. Song M., Zhong Z., Dai J. — *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* — 2010. — V. 89. — P. 166.
154. Chen D., Zhou J., Zhang Q. et al. — *Renew. Sust. Energy Rev.* — 2014. — V. 40. — P. 69.
155. Zhang Q., Chang J., Wang T. et al. — *Energy Fuels.* — 2006. — V. 20. — P. 2717.
156. Feroso J., Pizarro P., Coronado J. M. et al. — *Wiley Interdiscip. Rev. Energy Environ.* — 2017. — V. 6. — P. e245.
157. Zhang X., Wang T., Ma L. et al. — *Bioresour. Technol.* — 2013. — V. 127. — P. 306.
158. Zhang X., Long J., Kong W. et al. — *Energy Fuels.* — 2014. — V. 28. — P. 2562.
159. Pires A. P. P., Arauzo J., Fonts I. et al. — *Energy Fuels.* — 2019. — V. 33. — P. 4683.

160. Wang S., Gu Y., Liu Y. et al. — *Fuel Process. Technol.* — 2009. — V. 90. — P. 738.
161. Zhang L., Liu R., Yin R. et al. — *Renew. Sust. Energ. Rev.* — 2013. — V. 24. — P. 66.
162. Ruddy D. A., Schaidle J. A., Ferrell J. R. et al. — *Green Chem.* — 2014. — V. 16. — P. 454.
163. Palankoev T. A., Dementiev K. I., Khadzhiev S. N. — *Petrol. Chem.* — 2019. — V. 59. — P. 438.
164. Zabelkin S., Bikbulatova G., Grachev A. et al. — *Road Mater. Pavement Des.* — 2019. — V. 20. — P. 1182.
165. Zabelkin S. A., Grachev A. N., Bikbulatova G. M. et al. — *Polym. Sci. Ser. D.* — 2018. — V. 11. — P. 131.
166. Schulzke T., Iakovleva A., Cao Q. et al. — *Biomass Bioenergy.* — 2018. — V. 115. — P. 195.
167. Vispute T. P., Zhang H., Sanna A. et al. — *Science.* — 2010. — V. 330. — P. 1222.
168. Куликов К. В., Литвинов В. В., Пиялкин В. Н. и др — *Вестник Казанского технологического университета.* — 2012. — Т. 15. — С. 197.
169. Daniel M., Dian-Qing Y., Xiao L. et al. — *Bioresour. Technol.* — 2009. — V. 100. — P. 1442.
170. Забелкин С. А., Грачев А. Н., Нурияхметов Р. А. и др. — *Вестник технологического университета.* — 2017. Т. — 20. — С. 50.
171. Yadykova A. Y., Ilyin S. O. — *Fuel.* — 2022. — P. 122761.
172. Ильина О. Н., Файзрахманова Г. М., Грачев А. Н. и др. — *Вестник Казанского технологического университета.* — 2011. — № 20. — С. 213.