

СОВРЕМЕННЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ В ОБЛАСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЛИГНИНСОДЕРЖАЩЕЙ БИОМАССЫ В ЦЕННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ (ОБЗОР)

© 2024 г. О. С. Дементьева¹, О. В. Арапова¹, Е. Р. Наранов^{1, *}

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 199091 Россия

*E-mail: naranov@ips.ac.ru

Поступила 2 мая 2024 г.

После доработки 20 июня 2024 г.

Принята к публикации 29 июля 2024 г.

Рассмотрены проблемы переработки биомассы растительного происхождения, связанные с получением компонентов топлив и химикатов. Особое внимание уделено работам, связанным с применением альтернативных компонентов каталитических систем, внедрением новых экологически чистых материалов, которые улучшают качество получаемых с их использованием химических соединений. Подробно обсуждаются процессы пиролиза (в т.ч. каталитического пиролиза) и гидродезоксигенации кислородсодержащих полимеров биомассы.

Ключевые слова: биомасса, бионефть, пиролиз, гидрирование, гетерогенный катализ

DOI: 10.31857/S0028242124020015, **EDN:** NDUECW

ОСНОВНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ПЕРЕРАБОТКИ БИОМАССЫ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Глобальная нехватка ископаемого топлива и растущее загрязнение окружающей среды требуют поиска альтернативных устойчивых источников энергии, что приводит к корректировке хода развития экономики многих стран и карты распределения энергоносителей. В частности, все большую популярность приобретает метод получения синтетической нефти из такого широкодоступного возобновляемого сырья, как биомасса, источником которой могут служить отходы различных областей промышленности [1]. Мировой прирост растительной биомассы на планете составляет 1700 млрд т в г., что соответствует 850 млрд т условного топлива или 600 млрд т нефтяного эквивалента. Биомасса, пригодная для производства энергии, включает до 800 млн т древесины, 250 млн т сельскохозяйственных отходов, 70 млн т лесных отходов (от лесотехнических предприятий и целлюлозно-бумажных комбинатов), до 60 млн т твердых коммунально-бытовых отходов и 10 млн т ка-

нализационных отходов. Однако доля прогрессивных методов использования биомассы в современной энергетике составляет всего около 5% [2], несмотря на то, что вовлечением ее в переработку можно значительно сократить использование запасов ископаемой энергии и нивелировать нагрузку на экологию, возникающую при использовании топлив, полученных из ископаемого сырья [3]. Многие виды отходов вообще не вовлекаются в переработку, и их накопление без утилизации в стабильные или полезные для повторного использования соединения приводит к ежегодному образованию более 30 млрд м³ метана — парникового газа, в 20 раз более активного, чем углекислый газ. Большим преимуществом биомассы является ее СО₂-нейтральность, то есть ее применение в качестве сырья для производства топлив позволяет поддерживать “естественный” углеродный цикл [4].

Самый простой и неэффективный с экологической точки зрения способ переработки биомассы — прямое сжигание, которое характеризуется низким КПД (8–12%) и в основном направлен на генерацию электроэнергии. Повышение

эффективности процесса теоретически возможно за счет усовершенствования методов теплопередачи, но, тем не менее, он протекает с образованием большого количества оксидов углерода и ультрадисперсных твердых частиц, в связи с чем большую актуальность приобретают направления переработки биомассы, позволяющие получать химические соединения и компоненты моторных топлив.

Поисковые исследования в области повышения эффективности переработки биомассы в продукты с высокой добавленной стоимостью привели к развитию таких способов ее конверсии, как пиролиз, газификация и ожижение. По данным Международного энергетического агентства IEA за 2023 г. наиболее универсальной и эффективной технологией переработки биомассы является пиролиз [5]. Практически из любого вида растительного сырья методом пиролиза можно получить широкий диапазон продуктов; при этом выбор технологических параметров, типа катализатора, позволяет сместить селективность процесса в сторону образования различных целевых продуктов: синтез-газа, топливного газа, бионефти, биоугля, смолы и т.д. [6].

Классификация методов пиролиза

В целом пиролиз как подход к переработке биомассы можно разделить на несколько типов с учетом скорости и температуры его осуществления, наличия катализатора и со-реагентов. Выделяют следующие подходы в конверсии широкого спектра растительного сырья: медленный, промежуточный и быстрый пиролиз, флеш-пиролиз, гидропиролиз, вакуумный и каталитический пиролиз [1, 7–19].

Медленный пиролиз обычно проводят в течение длительного периода времени с использованием низких скоростей нагрева, обычно менее 10°С/мин, с получением биоуглей, газов пиролиза и бионефтей [18]. Чаще всего медленный пиролиз используют при необходимо получение биоугля в качестве основного продукта. Процесс осуществляют при температуре около 400°С, время пиролиза может достигать нескольких дней [7].

Промежуточный пиролиз применяется в том случае, если требуется получение комбинации продуктов быстрого и медленного пиролиза. Чаще всего процесс проводят при темпера-

турах 300–600°С, скорость нагрева составляет 0.1–10.0°С/мин. Бионефть, получаемая данным методом, содержит небольшое количество смол и обладает низкой вязкостью в сравнении с нефтью, полученной методом быстрого пиролиза [1, 8].

Быстрый пиролиз [9, 10] характеризуется высокими скоростями нагрева (до 120°С/мин); осуществляется в диапазоне температур 500–550°С при времени пребывания менее 2 с, а также таким технологическим приемом, как резкое охлаждение газообразных продуктов реакции. Основной продукт быстрого пиролиза — бионефть, выход которой может достигать 70–80 мас. %.

Флеш-пиролиз предполагает высокие скорости нагрева сырья и малые времена его пребывания в зоне реакции [20, 21]. При таком подходе в значительной степени подавляются реакции повторной полимеризации продуктов разложения. В процессе флеш-пиролиза происходит практически мгновенное удаление летучих веществ биомассы, поскольку его осуществляют при температуре около 1000°С. Выход бионефти, получаемой с применением данной технологии, даже при относительно низких температурах (около 500°С) составляет около 50 мас. % [11]. Наибольшую проблему при осуществлении процесса в промышленных масштабах представляет собой разработка конструкции реактора, в котором исходное сырье будет находиться в течение очень короткого времени при чрезвычайно высокой скорости нагрева: даже при незначительных изменениях состава биомассы для пиролиза качество получаемой нефти может изменяться в очень широком диапазоне.

Гидропиролиз, в отличие от прочих способов, реализуется с применением водорода в инертной атмосфере; представляя собой вариацию быстрого пиролиза, протекающего в среде водородсодержащего газа [8, 19]. Процесс проводят при температуре около 400°С с высокой скоростью нагрева при малых временах контакта и давлении 5–20 МПа. Наличие в реакционной среде водорода способствует снижению содержания кислородсодержащих соединений в производимой бионефти, а также подавлению образования твердых продуктов пиролиза [12]. Гидропиролиз часто осуществляют с использованием катализаторов для удаления кислорода, воды и оксидов углерода, что снижает количество нежелательных компонентов в конечном жидком продукте и

подавляет реакции деполимеризации и коксования [22].

Вакуумный пиролиз — чаще всего некаталитический процесс, который проводят при давлении ниже атмосферного для снижения времени пребывания паров в зоне реакции. Процесс осуществляют с низкой скоростью нагрева сырья, часто при относительно низких температурах (от 200–300°C); продукты реакции — газообразные смеси, содержащие метан, водород, оксиды углерода и биоуголь [13, 14].

Каталитический пиролиз включает в себя два варианта осуществления: *in situ* и *ex situ*. В *in situ*-пиролизе сырье и катализаторы вводятся совместно, после чего полученную твердую и паровую фазу направляют на облагораживание в реакторе гидрирования. Процесс *ex situ* предполагает раздельное введение сырья и катализатора в зону реакции, где твердая и паровая фазы образуются в реакторе и слое катализатора соответственно [15]. Для данного способа пиролиза характерно образование жидких продуктов высокого качества; при этом также возможно селективное получение продуктов с высокой добавленной стоимостью: спиртов, фенолов, ангидридов сахаров, гетероциклических соединений [16, 17].

Особенности сырья для процесса пиролиза биомассы

Пиролиз биомассы по своей сути — метод деполимеризации ее компонентов — гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина — с получением жидкости, называемой бионефтью. Получающаяся в процессе конверсии сырья смесь содержит органические кислоты, спирты, фенолы, альдегиды, кетоны, ароматические соединения и фураны, оксигенаты и воду и может быть использована для производства тепла и электроэнергии или переработана в жидкое топливо и ценные химические соединения с применением процессов облагораживания [23–31].

Принципиально возможна переработка большинства видов биомассы, однако тип и состав сырья оказывают значительное влияние на технологические параметры процесса, получаемые продукты и его экономическую эффективность. Кроме того, составом сырья также определяется схема его предварительной подготовки [32]. В основном лигноцеллюлозная биомасса состоит из трех ключевых строительных блоков: целлюло-

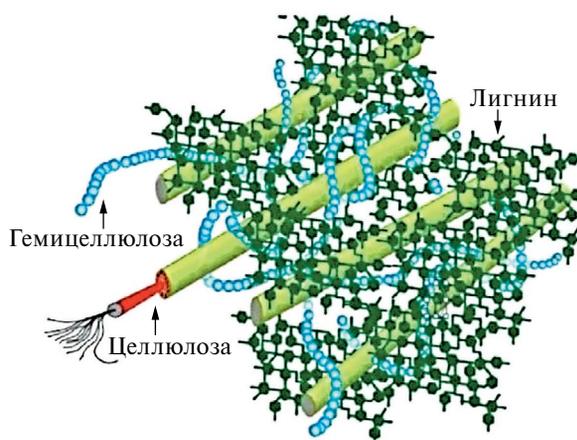


Рис. 1. Структурное расположение компонентов биомассы относительно друг друга [33].

зы, гемицеллюлозы и лигнина (рис. 1) [33]. Тип сырья, из которого получена биомасса, в значительной степени определяет относительное содержание ее основных компонентов (табл. 1). На примере лиственной и хвойной древесной биомассы можно видеть существенные различия: хвойная древесина обычно содержит больше лигнина (26–34%), чем древесина лиственных пород (23–30%). Химически структура лигнина при этом также различается: в случае хвойных пород она состоит из гваяцилового звена, тогда как лигнин лиственных пород состоит из гваяцильных и сирингильных единиц.

Целлюлоза — наиболее распространенный компонент лигноцеллюлозной биомассы (ее содержание, как правило, составляет 40–50%) и представляет собой гомополимер, в котором неразветвленные цепочки остатков β -глюкозы соединены гликозидными связями β -1–4.

Лигнин, содержащийся в биомассе в количестве 15–30%, представляет собой аморфный полимер, состоящий из трех основных единиц различного строения: *n*-кумарилового, кониферилового и синапилового спиртов, которые также известны как *n*-гидроксифенильные, гваяцильные и сирингильные структурные звенья (рис. 2) [33, 35, 36]. Лигнин как компонент биомассы аккумулирует в себе около 40% ее потенциальной энергии ввиду наибольшего относительного содержания углерода по сравнению с целлюлозой и гемицеллюлозой.

Таблица 1. Лигноцеллюлозный состав образцов растительной биомассы [34]

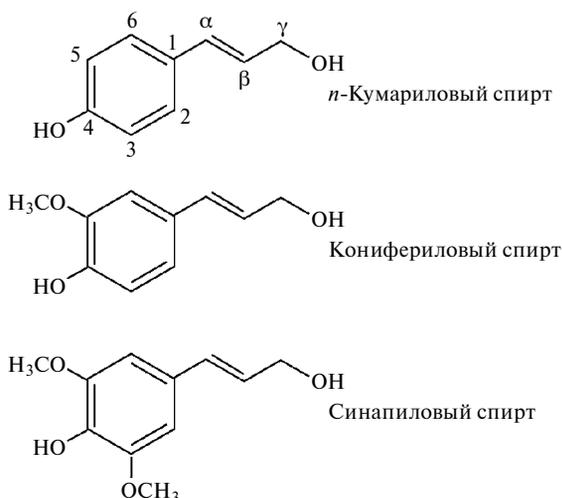
Вид биомассы	Лигнин, %	Гемицеллюлоза, %	Целлюлоза, %
Выжимка сахарного тростника	20	25	42
Сладкий сорго	21	27	45
Твердая древесина	18–25	24–40	40–55
Мягкая древесина	25–35	25–35	45–50
Кукурузный початок	15	35	45
Кукурузная солома	19	26	38
Рисовая солома	18	24	32.1
Скорлупа орехов	30–40	25–30	25–30
Газетная бумага	18–30	25–40	40–55
Трава	10–30	25–50	25–40
Пшеничная солома	16–21	26–32	29–35
Отходы бананов	14.0	14.8	13.2
Отходы сахарного тростника	23	27	46
Остальное до 100% – вода			

Многочисленные виды связей, образуемые основными структурными звеньями лигнина, можно разделить на три класса: эфирные и сложноэфирные (60–70% от общего числа связей) и углерод-углеродные (30–40%) [33, 36]. Репрезентативные структуры этих связей приведены на рис. 3. Их относительное содержание варьируется в зависимости от природы биомассы и оказывает

значительное влияние на температуру деполимеризации, поскольку эфирные связи расщепляются при относительно низких температурах, тогда как для разрыва углерод-углеродных связей требуется большая энергия.

Гемицеллюлоза, составляющая 15–30% биомассы, представляет собой аморфный разветвленный полимер, состоящий из короткоцепочечных гетерополисахаридов [33, 37]. К мономерам, составляющим гемицеллюлозу, относятся преимущественно гексозы (глюкоза, манноза и галактоза) и пентозы (ксилоза и арабиноза), а также некоторые сахараиды с низким содержанием, например, рамноза и фруктоза (рис. 4). В гемицеллюлозе, кроме обычных сахаров, могут находиться их подкисленные формы, например глюкуроновая и галактуроновая кислота.

В целом химический механизм пиролиза биомассы определяется механизмами разложения трех ее компонентов. Степень разложения целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина зависит главным образом от времени контакта, скорости нагрева, температуры, типа реактора и размера частиц биомассы. В ходе пиролиза гемицеллюлоза разлагается при 200–260°C, деструкция

**Рис. 2.** Основные структурные звенья лигнина.

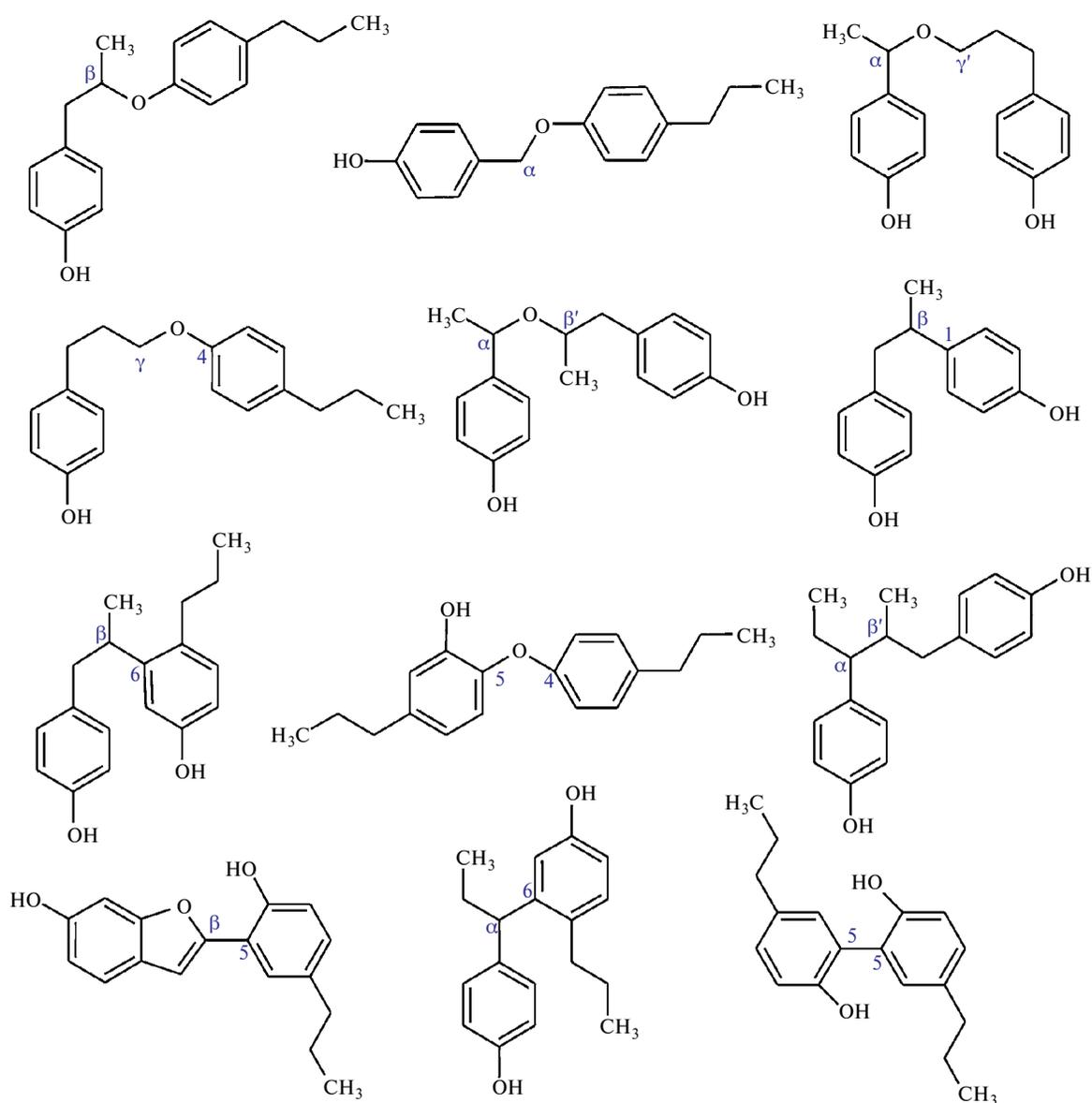


Рис. 3. Различные связи в структуре лигнина.

целлюлозы протекает в диапазоне температур 240–380°C, а деполимеризация лигнина начинается при 277–500°C [35, 38].

Состав и свойства продуктов пиролиза биомассы

Ввиду изначально различного соотношения компонентов в сырье, компонентный и элементный состав продуктов пиролиза биомассы варьируется в довольно широком диапазоне и различа-

ется по содержанию воды и кислородсодержащих соединений. Это, в свою очередь, оказывает большое влияние на свойства: температуры кипения, вязкость, коррозионная активность, способность к горению, воспламеняемость, летучесть, стабильность горения. Основные характеристики приведены в табл. 2 и 3.

В табл. 2 представлены физико-химические свойства бионефтей, полученных из различных видов сырья без стадии очистки.

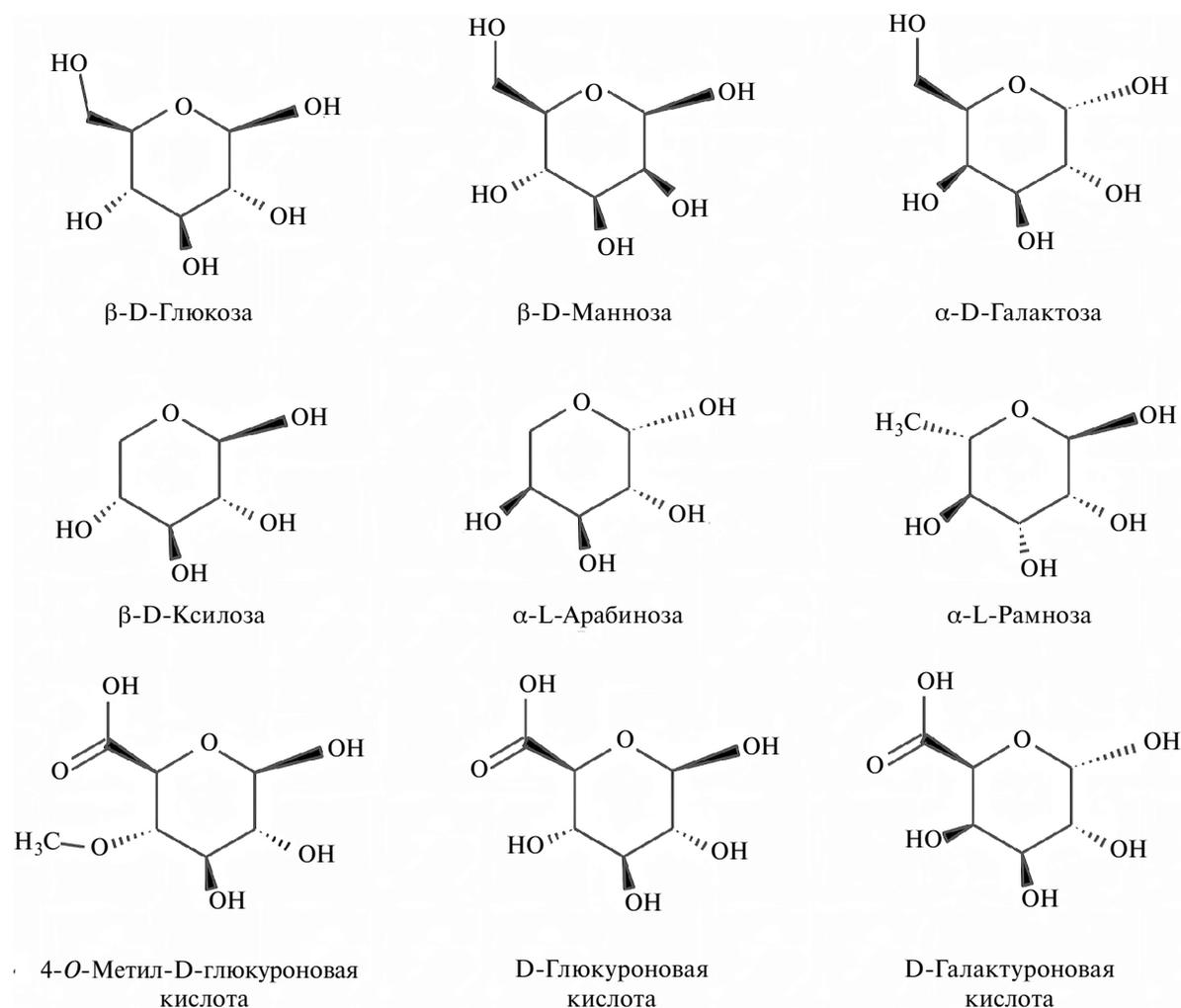


Рис. 4. Химическое строение структурных блоков гемицеллюлозы.

Элементный состав продуктов пиролиза растительного сырья значительно отличается от состава топливных фракций, получаемых при нефтепереработке, поэтому бионефть нуждается в облагораживании для приобретения свойств топлив. Содержание кислорода в бионефти обычно составляет 35–40 мас. %, но иногда может значительно превышать эти значения, достигая 50–60% [40–42]. Этот кислород может содержаться более чем в 300 соединениях, причем их групповой состав зависит не только от типа используемого сырья, но и от условий пиролиза. В целом ужесточение условий процесса приводит к уменьшению количества образующихся кислородсодержащих соединений, однако одновременно с этим снижается выход

органической жидкости за счет усиления газообразования. Самым распространенным кислородсодержащим компонентом бионефти является вода, следующие – по количественному содержанию – гидроксильные соединения, гидроксикетоны, сахара, карбоновые кислоты и фенольные соединения. Именно наличие кислорода и воды в продуктах пиролиза является основной причиной различий свойств нефтяных и пиролизных топлив (табл. 3) [39, 43–45]. Так, например, плотность бионефти выше плотности тяжелых нефтяных фракций более чем на 10%; при этом теплота сгорания бионефти ниже в 2–3 раза.

Высокое содержание кислорода в бионефти в том числе означает присутствие в ее составе

Таблица 2. Элементный состав и физико-химические свойства бионефти различного происхождения

Вид биомассы	Элементный состав, мас. %				Свойства бионефти					
	С	Н	N	О	вязкость, мПа с	вода, мас. %	$\Delta H_{\text{сгор}}$, МДж/кг	рН	d_{4}^{20} П, г/см ³	кислотность (мг КОН/г)
Сосна	42.60	8.47	0.08	48.85	175	—	19.5	—	—	—
Твердая древесина	61.35	6.34	0.24	32.07	715	8.93	23.5	—	—	—
Стираксовое дерево	—	—	—	—	9.6	38.3	2.65	2.65	1.16	119.2
Просо	—	—	—	—	1.6	61.7	2.98	2.98	1.08	88.4
Кукурузные пеллеты	—	—	—	—	1.7	54.7	2.66	2.66	1.08	85.8
Японская сахарина	69.2	8.3	3.7	15.4	—	34.7	35.0	—	1.13	43
Сосновые орехи	58	8.2	0.3	33.5	1356	9.36	19.31	4.84	1.09	—
Рисовая шелуха	—	—	—	—	66.9	15.82	22.99	3.59	1.15	—
Сосна	42.64	7.55	0.22	49.59	215.6	23.5	18.9	—	1.21	—
Ладанная сосна (щепа)	50.1	6.65	0.53	42.7	16.4	19.8	—	—	—	—
Рисовая солома	34.53	6.17	1.01	57.63	—	27.20	15.62	—	—	—
Скорлупа грецкого ореха	37.91	8.78	1.19	25.02	3.12	23.29	—	4.28	0.95	—
Сосна (опилки)	57.82	7.13	0.04	32.33	—	—	23.83	3.57	1.23	—
Дуб	54.9	6.28	0.07	38.7	72.4	20.3	—	—	1.27	110
Слоновая трава	45.32	7.17	0.81	46.60	2.71	26.01	20.97	2.95	1.05	—

таких активных форм кислорода, как оксигенаты, в частности, карбоновые кислоты, кетоны, альдегиды, которые повышают кислотность продукта пиролиза и снижают его стабильность. Низкие значения рН бионефти увеличивают коррозионную активность получаемых из нее биото-

плив, что делает их непригодными для использования в двигателях внутреннего сгорания [39].

Зольность бионефтей иногда в два раза превышает значение этого показателя для традиционных топлив [39], что тоже является отрицательным показателем, поскольку зола содержит

Таблица 3. Сравнение свойств бионефти с традиционными видами топлив [43]

Показатель	Бионефть	Бензин	Дизельное топливо	Мазут
Плотность при 15°C, г/см ³	1.11–1.13	0.72–0.76	0.78–0.86	0.95
Вода, мас. %	20–30	–	0.05	0.32
Вязкость, сСт	15–40	0.5	3	130
Температура вспышки, °C	40–110	–43	50	110
Температура текучести, °C	от –9 до –36	–	–40	12
Теплота сгорания высшая, МДж/кг	14–19	46	47	43
Теплота сгорания низшая, МДж/кг	13–18	43	43	41
Элементный состав CHNO (по порядку), мас. %	50–60	86	87.4	88.1
	7–8	12.8	12.1	10.84
	<0.5	0.0	0.04	0.42
	35–40	1.0	1.39	0.64

щелочные металлы (натрий и калий), обладающие коррозионной активностью. Кроме того, эти металлы при взаимодействии с другими неорганическими соединениями могут привести к образованию агломератов и осадков, что, в свою очередь, создает проблемы на стадиях хранения, транспортировки и эксплуатации таких топлив.

Следующая серьезная проблема – химическая нестабильность бионефти [46]. Чаще всего, по сравнению с традиционными видами топлива, бионефть обладает меньшей стабильностью из-за высокого содержания оксигенатов, которые активно вступают в химические реакции даже при незначительном повышении температуры. Нестабильность неочищенных биотоплив вызывает постоянное изменение их физических и химических свойств [47]. В основном эти проблемы вызваны тем, что реакционно-способные соединения вызывают так называемое “старение” нефти, в ходе которой увеличивается вязкость, происходит потеря летучих веществ и расслоение. В дополнение к вышесказанному, бионефть характеризуется меньшими, по сравнению с ископаемым топливом, содержаниями водорода и углерода, в результате чего обладает весьма посредственными топливными качествами (табл. 3). Самым большим отличием является уже описанное ранее высокое содержание воды (20–30% для бионефти и только 0.32 мас. % для ископаемых топлив), что сни-

жает теплотворную способность от 41–43 до 13–19 МДж/кг, значительно снижает температуру воспламенения и стабильность горения топлива. Это означает, что бионефть не может обеспечить стабильную и корректную работу двигателя внутреннего сгорания; например, в случае бензинового двигателя, выделяющейся при горении энергии будет недостаточно для совершения рабочего такта поршня; при этом даже введение присадок не приводит к существенному изменению этих свойств [47, 48].

Помимо прочего, бионефть обладает более высокими температурами текучести, что накладывает ограничения на сезонность их использования в качестве топлив, особенно на территории РФ.

Из всего вышеописанного можно сделать вывод, что наиболее очевидным способом получения качественных компонентов моторных топлив и повышения их потребительских качеств является дополнительное облагораживание бионефти; однако данный подход довольно затратен, поскольку для этого класса потенциальных топлив невозможно применять установки по облагораживанию прямогонных нефтяных фракций из-за существенного отличия состава сырья. Каталитические системы, применяемые при гидрообессеривании, гидроизомеризации, ароматизации и алкилировании и рассчитанные на

строго регламентируемое качество поступающего сырья, неприменимы для переработки сырого продукта пиролиза биомассы, поскольку постоянные (даже незначительные) среднегодовые изменения относительного содержания компонентов исходной биомассы неизменно будут приводить к получению продуктов пиролиза с различающимся групповым и фракционным составом, а наличие в них кислорода отрицательно скажется на активности и стабильности работы систем и качестве получаемого продукта.

В этой связи большой интерес вызывают исследования, направленные на разработку процесса каталитического пиролиза, в ходе которого путем подбора катализатора можно селективно получать необходимые фракции топлив или химические соединения из определенных видов растительного сырья.

КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА БИОМАССЫ

Каталитический пиролиз биомассы до сих пор находится на стадии исследований и разработок и пока не нашел промышленного применения. Отсутствие эффективных, селективных и стабильных каталитических систем для конверсии биомассы, устойчивых к незначительным изменениям состава сырья и пригодных для эксплуатации в многотоннажных установках — одно из основных препятствий коммерческой реализации процесса. Как правило, роль катализатора при пиролизе биомассы заключается в избирательной деоксигенации бионефти и превращении кислородсодержащих соединений в химически стабильные компоненты потенциальных топливных соединений [49–51]. Перспективными для осуществления процесса представляются оксидные катализаторы, включая системы с различными носителями. Некоторые исследования показывают, что неорганические соли, мезопористый кремнезем и материалы на основе углерода также эффективны в процессе пиролиза биомассы с получением бионефти довольно высокого качества [52–54].

В общем случае исследования, направленные на разработку эффективных катализаторов пиролиза биомассы, сосредоточены на повышении выхода жидких углеводородов и селективности по ним в области температур 400–600°C, так как более жесткие условия проведения про-

цесса приводят к повышенному газообразованию и потере углерода в виде нерентабельного топлива. Катализаторы на основе благородных металлов выгодны из-за дешевизны и доступности, а также их невысокой чувствительности к изменениям состава перерабатываемого сырья и, в этой связи, более широко изучены. Кислотные катализаторы (цеолиты, оксиды благородных металлов и допированные ими соли) применяют при пиролизе лигноцеллюлозной биомассы значительно чаще основных (оксиды щелочных и щелочноземельных металлов, соли, обладающие основными свойствами, минеральные вещества), несмотря на большую стоимость и чувствительность к отравлению. Однако основные катализаторы более эффективны в реакциях деоксигенирования и декарбонилирования, что способствует получению биотоплива более высокого качества [55].

Оксидные катализаторы

Оксиды металлов в качестве катализаторов пиролиза биомассы, как правило, используют для повышения селективности по конкретным химическим соединениям или их группам, например, для повышения выхода кетонов, фуранов, ароматических соединений [56–64]. Кроме того, оксиды основных металлов характеризуются своей склонностью к удалению кислорода из кислот в виде CO_2 , а не воды и CO , что приводит к снижению кислотности получаемой бионефти и увеличению ее теплотворной способности.

В [56] рассматриваются каталитические системы HZSM-5 , $\text{ZrO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в пиролизе бамбуковых опилок при температуре 500°C с получением линейных и циклических кетонов. Было показано, что комбинированная цериево-циркониевая система на оксиде алюминия позволяет повысить селективность пиролиза процесса по кетонам с 31.5 (некаталитический пиролиз) до 44.2% с одновременной интенсификацией образования фенола, алкилфенолов и моноароматических углеводородов и значительным снижением выхода карбоновых кислот.

Изучение каталитических свойств систем на основе бора [23] показало, что такие контакты проявляют активность при температурах от 350 до 550°C с выходом бионефти 32–34%.

При изучении CaO в качестве катализатора пиролиза модельных смесей ксилана, полученного из древесины бука, с добавками полиэтилена при температурах 450–700°C была показана возможность значительного (от 10.6% при термическом пиролизе до 2.7%) снижения содержания кислот в продуктах реакции [57]; при этом так же, как и в [56], количество кетонов резко возрастало: от 31.2 до 42.9%. Авторы [57] связывают данный эффект со способностью оксида кальция катализировать реакцию деоксигенации кислот до кетонов, в ходе которой богатые кислородом группы (активные промежуточные соединения квази-CO₂, представляющие собой, например, уксусную кислоту), реагируют с CaO и образуют органические и/или неорганические соли кальция.

Другая группа исследователей, изучавшая свойства оксида кальция в сравнении с Al₂O₃ и каолином, установила, что системы проявляют активность в диапазоне температур 500–600°C и позволяют достигать выхода бионефти из семян Нигера около 30% [65]. Было показано, что в присутствии CaO происходит наиболее интенсивное образование бензола и его соединений (6.69%), тогда как, например, в присутствии оксида алюминия значение данного показателя не превышало 3%. Кроме того, использование оксида кальция полностью подавляло образование соединений с амидными группами.

В работе [58] изучена активность оксидов цинка и магния, нанесенных на цеолиты HZSM-5 и H-Beta, в процессе пиролиза эвкалиптовой щепы при 500°C. Показано, что Mg и Zn увеличивают выход бионефти одновременно с увеличением степени деоксигенации. Также выявлена возможность подавления коксообразования в присутствии модифицированных оксидами металлов цеолитов наряду с уменьшением выхода газообразных продуктов, что авторы объясняют уменьшением количества кислотных центров Бренстеда при введении оксидов металлов в состав цеолитного катализатора.

Исследование пиролиза древесных опилок при 600°C в присутствии каталитических систем [59] на комбинированных кальциево-цинковых катализаторах на основе цеолита или оксида алюминия показало, что комбинация оксидов этих металлов способствует интенсификации образования ароматических соединений из биомассы на 6.14%. Введение CaO максималь-

но снижало выход оксигенатов, а использование в качестве носителя Al₂O₃ повышало крекинг органических веществ с молекулярной массой более 109 г/моль. Авторы отмечают, что при смешивании CaO и ZSM-5 наблюдали наименьший выход ароматических соединений, что объясняют осаждением щелочноземельных металлов на ZSM-5, приводящим к отравлению кислотных центров и результирующим снижением активности катализатора.

В работе [60] авторы проводили пиролиз кукурузных початков в среде аммиака на катализаторе Ga/HZSM-5 при температурах 350–700°C с получением такого специфического соединения, как ацетонитрил. Было показано, что при концентрации галлия в составе катализатора, равной 2%, температуре 700°C и скорости подачи аммиака 80 мл/мин выход ацетонитрила составил 18.4% при селективности 83.5%. Интересным эффектом со-поддачи аммиака являлся фактор, оказывающий влияние на состав продуктов реакции: при изменении скорости подачи аммиака от 20 до 80 мл/мин выход бионефти увеличился с 10.4 до 22.0%. Дальнейшее увеличение скорости потока аммиака до 100 мл/мин приводило к снижению выхода бионефти до 9.2%. С увеличением расхода аммиака выход кокса снижался от 54.9 до 39.2%, что указывало на значительное влияние избыточных количеств аммиака на интенсивность протекания реакции пиролиза кукурузной биомассы.

Проведенные исследования пиролиза пшеничной соломы в качестве экономичного и экологически чистого метода производства ацетонитрила [61] на оксиде цинка, нанесенного на цеолит, показали, что возможен путь получения из лигнина ароматических аминов. Определена оптимальная температура для данного процесса, равная 600°C при оптимальном времени контакта 0.57 с⁻¹ и скорости потока газа-носителя 60 мл/мин. В оптимальных условиях выход ароматических аминов составил 5.6% при селективности 57.1%. В составе полученных аминов 87.3% составлял анилин.

Катализаторы с добавками оксидов металлов широко используются при пиролизе различной биомассы при совместной с ней переработке полимеров [66–68]. К примеру, в [68] при довольно низких температурах (250°C) сырье, состоящее из порошка измельченного бамбука и полипропилена на MgO/ZSM-5, было конвертировано в аро-

матические углеводороды и фенолы; при этом выход бионефти при пиролизе только биомассы, составлявший всего 29.9 мас. %, при введении полимера в ее состав увеличивался до 61.6 мас. % при соотношении бамбук/полимер 1 : 2 с увеличением содержания ароматических соединений в составе жидких продуктов до 80% [68].

В работах [57, 68–74] детально рассматриваются недорогие системы на основе СаО как в качестве монокатализатора, так и как носителя для активных металлов, например Ni и Fe. Во всех случаях использование оксида кальция в качестве контакта способствовало интенсификации образования ароматических углеводородов. В частности, авторы [75] описывают способ селективного получения толуола и *n*-ксилола на СаО в качестве основного компонента катализатора, в присутствии которого происходил крекинг высокомолекулярных оксигенатов, образующихся в результате преобразования биомассы.

Углеродные материалы в качестве каталитических систем пиролиза биомассы

Многие катализаторы, в частности системы на основе цеолитов [76], подвержены быстрой дезактивации из-за закоксовывания и потери кислотности.

Большой популярностью пользуются инертные к химическому воздействию носители, которые не взаимодействуют с побочно образующимися в ходе каталитической реакции соединениями или малочувствительны к действию отравляющих веществ, таких, как, например, кислород. В качестве подобного компонента катализаторов часто применяют биоуголь, который сохраняет свою активность в гораздо большем временном диапазоне по сравнению с цеолитами [77].

Биоугли обладают слабой кислотностью и нейтральностью по отношению к образованию связи активный металл–носитель, поскольку из-за своей ароматичности не склонны при взаимодействии с металлсодержащей фазой смещать ее электронную плотность. Также биоугли позволяют формировать на своей поверхности высокодисперсные каталитические центры. По данным некоторых исследований [78], биоуголь может выступать в роли активного компонента катализатора, способствуя, например, превращению смол в газообразные продукты пиролиза.

В [79] отмечается, что добавление биоугля, полученного из водорослей, к водорослям при термическом пиролизе значительно повышает выход фенолов с одновременным подавлением образования уксусной кислоты, фуранов и спиртов без значительного снижения выхода бионефти: содержание фенолов в присутствии такой добавки увеличивалось от 8.5 до 20.76%, концентрация водорода и селективность по нему при этом возрастали в 1.37 и 1.59 раза.

Биоуголь сравнительно легко получается при быстром пиролизе легниноцеллюлозной биомассы и может потенциально улучшить качество бионефти без снижения выхода целевого продукта, являясь при этом дешевым и экологически чистым катализатором или его компонентом. Авторы [80] также сообщают о собственной склонности биоугля к каталитической реакции превращения биомассы из-за наличия на его поверхности O-содержащих групп, которые проявляют активность в преобразовании кислот бионефти с получением СО и СО₂, действуя подобно оксидам благородных металлов. По данным [81], активированные угли с высоким содержанием поверхностных функциональных групп обеспечивают превращение олефинов в алканы и ароматические соединения. В работе [82] исследован каталитический пиролиз биомассы до монофенолов на катализаторах с активированным биоуглем с селективностью по целевым продуктам, достигающей 99%, и показана возможность регенерации изученных катализаторов пиролиза.

Исследование свойств биоуглей, образующихся при пиролизе целлюлозы, лигнина и опилок, показало, что они не являются инертным материалом и могут взаимодействовать с различными летучими веществами (газообразными продуктами), участвуя в их превращении в жидкие компоненты бионефти, качественно изменяя ее состав и свойства [83]. Было установлено, что вне зависимости от состава сырья, присутствие в реакционной системе биоугля способствует подавлению образования твердых продуктов пиролиза, образованию большего количества бионефти и газа, катализирует вторичные реакции крекинга: декарбоксилирование и дегидрирование.

В [84] описан подход к удалению смол и увеличению выхода газообразных продуктов при каталитическом облагораживании продуктов

пиролиза биомассы на биоуглях с искусственно развитой поверхностью, полученных из рисовой шелухи. Применение таких каталитических систем позволило в три раза увеличить выход водорода с одновременным подавлением метанообразования в сравнении с термическим вариантом осуществления процесса.

Авторами [85] было проведено сравнение некаталитического пиролиза и пиролиза на биоугле, активированном диоксидом углерода. Показано, что при использовании активированного в различных условиях биоугля выход фенольных соединений повышался с 33.79 до 78.12% при увеличении времени активации угля от 30 мин до 2 ч. Повышение температуры пиролиза с 400 до 600°C способствовало увеличению выхода ароматических соединений от 7 до 21% за счет удаления некоторых кислородсодержащих соединений (кетонов, карбоновых кислот, альдегидов и др.), при этом содержание фенола в составе фенольных соединений возрастало от 26–64 до 51–97%, в результате чего общее качество бионефти значительно улучшалось.

При изучении процесса пиролиза биомассы с получением синтез-газа, обогащенного водородом [86], было показано, что биоуголь, введенный в состав никелевого катализатора, оказывает положительное влияние на его активность из-за своей способности напрямую восстанавливать NiO до активного Ni и предотвращать его окисление.

В работе [87] исследована активность Ni-систем на основе биоуглей в процессе конверсии смолы, полученной при превращении биомассы. Повышение эффективности превращения смолы в синтез-газ и метан авторы объясняют структурными характеристиками угля и их вкладом в проницаемость для сырья приготовленного на его основе катализатора. Подобная уникальная структура катализатора обеспечивает меньшее сопротивление потокам газа и в целом повышает стабильность и длительность его работы.

Характерная и отличительная особенность биоуглей – возможность модификации их каталитических свойств в относительно широком диапазоне от слабощелочных до слабокислых, в результате чего они становятся своего рода универсальной основой для формирования каталитических систем для решения большого спектра химических задач [53, 82, 88–90] и могут успеш-

но применяться в различных процессах, например получения топлив или их облагораживания.

Металлические катализаторы на носителях

Металлы в качестве активных компонентов каталитических систем в основном находят применение в качестве активных модификаторов цеолитных систем, повышающих их активность и стабильность. Как правило, добавление металла к цеолиту увеличивает его активность в реакциях деоксигенации, иногда избирательно повышая селективность по некоторым из них, например декарбоксилированию и декарбонилированию, а также подавляет образование кокса на катализаторе или снижает чувствительность к его отложениям. Ряд исследований посвящены созданию биметаллических катализаторов, поскольку считается, что, помимо усиления деоксигенации бионефти, в таких системах формируются новые типы активных центров, когда синергетическая активность двух металлов увеличивает общую эффективность катализатора и значительно изменяет его селективность по углеводородам [91].

В [92] описан метод совместного пиролиза биомассы (смесь макулатуры с древесными опилками) и смеси полиолефиновых отходов на металлсодержащих системах HZSM-5/Zn, HZSM-5/Ni, HZSM-5/Ga при 600°C. Катализатор Ga-HZSM-5 продемонстрировал высокий (20.4%) выход ароматических углеводородов с селективностью по ксилолу 28.65%, тогда как никелевая и цинксодержащие системы проявляли более высокие селективности по бензолу (27.28%) и толуолу (32.46%) соответственно.

Работа [91] посвящена пиролизу сосновой древесины при 500°C на промотированном совместно медью и никелем цеолите ZSM-5. В ходе исследования было установлено оптимальное соотношение компонентов биметаллической фазы, при котором достигались наивысшие степени деоксигенации, ароматизации, дегидратации, а также декарбонизации и декарбонилирования биомассы. Стоит также отметить высокую селективность катализатора с соотношением Cu/Ni = 3 по этилиденциклобутану, которая достигала 50% от общего содержания получаемых в процессе пиролиза углеводородов.

Авторы работы [93] проводили вакуумный пиролиз биомассы на основе слоновой травы на

металлическом железе при температурах 400–600°C. Установлена довольно низкая активность железа в отношении образования бионефти, выход которой не превышал 10%. В качестве продуктов пиролиза были получены в основном фенолы и алкены.

Исследование каталитической активности железа, нанесенного на цеолит ZSM-5, в пиролизе лигнина показало, что такие системы не обладают высокой активностью в температурном диапазоне 400–700°C: выход углеводородов в их присутствии не превышал 13% [94]. Тем не менее интересной особенностью предлагаемых катализаторов являлась их повышенная селективность по легким олефинам, обеспечиваемая наличием центров средней кислотности, образующихся при взаимодействии железа и цеолита. Оптимальными условиями для максимального выхода непредельных углеводородов были температура 600°C, скорость потока газа-носителя 100 мл/мин и содержание железа в составе катализатора 3%. Селективность по олефинам составила 60%, при выходе олефинов от 1.26 до 4.4% в расчете на сырье.

Авторами работы [95] изучен пиролиз древесных опилок на нанесенных металлических катализаторах Fe/ZSM-5, Zn/ZSM-5, Ca/ZSM-5, Ce/ZSM-5, La/ZSM-5. Показано, что выход таких продуктов каталитического пиролиза биомассы, как бензол, толуол и крезол, коррелировал с содержанием сильных кислотных центров в катализаторе. Для производства БТК было рекомендовано использовать катализаторы ZSM-5 с более высоким содержанием сильной кислоты и большим объемом пор.

Работа [96] посвящена гидропиролизу сосновой древесины в присутствии катализатора W_2C/Al_2O_3 при температуре 500°C. Показано, что система является эффективным катализатором гидродеоксигенации с селективностью по ароматическим и алифатическим углеводородам 82 и 15% соответственно. Кроме того, активность катализатора $W_2C/\gamma-Al_2O_3$ оказалась гораздо выше, чем у $\gamma-Al_2O_3$ и $WO_3/\gamma-Al_2O_3$ как с точки зрения селективности по углеводородам, так и конверсии биомассы.

В [97] проведена оценка каталитической активности молибдена в процессе превращения паров быстрого пиролиза сосновой древесины при температурах 450–850°C. Установлено, что $Mo_2N/HZSM-5$ обладает высокой селектив-

ностью по моноароматическим углеводородам, в значительной степени подавляя образование полиароматики. Так, в отсутствие молибдена в составе катализатора полиароматические углеводороды образовывались с выходом 2.37 мас. %, тогда как его введение в систему приводило к уменьшению значения этого показателя до 0.88%.

Катализаторы на основе цеолитов

Кислотные катализаторы (цеолиты, оксиды благородных металлов и допированные ими соли) применяются при пиролизе лигноцеллюлозной биомассы значительно чаще основных (оксиды щелочных и щелочноземельных металлов, соли, обладающие основными свойствами, минеральные вещества), несмотря на большую стоимость и чувствительность к отравлению. Каталитические системы с цеолитами в качестве основного активного компонента являются наиболее привлекательными контактами для процесса каталитического пиролиза биомассы, поскольку данные системы широко изучены в процессах деструкции органических соединений и активно применяются в промышленных процессах переработки нефтепродуктов. Однако в отношении традиционных цеолитных катализаторов выявлено сразу несколько проблем, оказывающих наиболее существенное влияние на их применимость для конверсии биомассы: более низкий, в сравнении с прочими катализаторами, выход жидких углеводородов из-за высокого газообразования, неоднозначный механизм каталитической конверсии и отсутствие понимания на данном уровне проработанности вопроса взаимосвязи между структурой цеолита и составом бионефти, а также быстрая дезактивация катализатора из-за отложения углерода или воздействия на него воды.

С другой стороны, применение цеолитсодержащих систем в качестве катализаторов для пиролиза биомассы приводит к минимизации содержания кислородсодержащих соединений в получаемой бионефти. В их присутствии облегчается крекинг кислородсодержащих соединений с одновременным увеличением селективности процесса по углеводородным соединениям, однако одной из основных проблем при этом является быстрая дезактивация катализаторов из-за образования кокса [54].

Каталитические системы на основе HZSM-5 получили широкое распространение, поскольку обеспечивают высокие выходы бионефти и углеводородов [98]. В их присутствии выход бионефти достигает 40–50% [98], при этом содержание оксигенатов в ее составе снижается более чем вдвое, а реакции ароматизации, активно протекающие на HZSM-5, обеспечивают высокие выходы углеводородов (35–40%). В некоторых исследованиях [92, 99] сообщается о повышенной склонности данного цеолита к деструкции углеводородных цепей, что, с одной стороны, приводит к интенсификации образования газообразных продуктов и снижению выхода бионефти в сравнении с некаталитическим процессом с 60–65 до 46–49%, а с другой – положительно влияет на состав и качество образующихся продуктов. Например, авторы [92] отмечают двукратное увеличение содержания ароматических соединений в составе бионефти, полученной с использованием катализатора HZSM-5 при пиролизе как биомассы, так и ее смесей с полимерными отходами. В [99] проведен скрининг активности цеолитов различной природы, в ходе которого установлена самая сильная склонность HZSM-5 к разложению кис-

лот, эфиров и фуранов, в результате чего их выходы снижались до 0.45, 0.29 и 0.05 мг/г сухой биомассы соответственно. Интересная особенность этого катализатора – его высокая селективность по ароматическим и полиароматическим соединениям: суммарный выход бензола, толуола, ксилолов, этилбензола и 1,2,3-триметилбензола составил 30.7 мг/г сырья, а индана, индена, нафталина и 2-метилнафталин — 6.9 мг/г, тогда как в присутствии NaY и MCM-41 значения данных показателей не превышали 3.1 мг/г.

Влияние кислотности цеолитных катализаторов на их селективность по ароматическим соединениям в процессе пиролиза древесной биомассы обобщено в табл. 4. Интересно отметить, что изменение отношения Si/Al в цеолите в гораздо меньшей степени влияет на массовое распределение жидких, твердых и газообразных продуктов, чем на содержание ароматических структур в составе полученной бионефти. Представляется очевидной возможность регулирования состава жидких продуктов пиролиза в широком диапазоне путем подбора подходящего типа цеолита.

Таблица 4. Распределение продуктов и выходы ароматических соединений, полученные методом пиролиза биомассы с использованием различных цеолитов [100, 101]

Катализатор	Биомасса	Si/Al	Распределение продуктов, мас. %				Выход ароматических соединений, мас. %
			газ	жидкая фаза		тв. фаза	
				вода	орг. фаза		
H-beta-25	Сосна	25	49.4	13.1	15.8	21.7	0.92
H-beta-150	Сосна	150	52.8	13.4	12.3	21.5	0.62
H-beta-300	Сосна	300	53.4	9.5	17.0	20.1	0.21
HZSM-5 (23)	Тополь	23	24.7	11.3	–	64.0	12.1
H-ZSM-5 (30)	Тополь	30	23.4	16.2	–	60.3	11.1
HZSM-5 (55)	Тополь	55	15.5	26.5	–	58.0	6.4
HZSM-5 (80)	Тополь	80	11.6	25.8	–	62.6	5.3
HZSM-5 (280)	Тополь	280	11.3	29.6	–	59.2	10.0
HZSM-5	Бук	25	31.25	30.12	15.76	22.87	40.0
AL-MCM-41	Бук	30	25.97	29.08	15.74	28.87	6.17

Модификация цеолитных катализаторов неблагородными металлами привлекает большое внимание ввиду дешевизны и доступности таких контактов; при этом основным эффектом введения металла, как правило, является изменение качественного состава жидких продуктов пиролиза, тогда как выход бионефти практически не изменяется. Изучение зависимости качества бионефти, полученной из древесного сырья, от природы промотирующего металла (Mg, Ni, Cu, Ga и Sn) в присутствии катализатора ZSM-5 показало, что добавки никеля, галлия и свинца способствовали интенсификации образования ароматических соединений – их содержание достигало 28–30% при одновременном снижении содержания кислот до 0.4% [102].

В исследовании [103] была также показана положительная зависимость выхода и свойств продуктов пиролиза от металлов, используемых в качестве добавки к цеолиту. В присутствии контактов Ga–ZSM-5 и Zn–ZSM-5 выход жидких продуктов возрастал от 14.9%, полученных в присутствии катализатора без модификаторов, до 25.8 и 22.7 мас. % соответственно. Наиболее значительное влияние на уменьшение отложений кокса оказывали галлий, никель и цинк: количество кокса снижалось от 31.8 (без добавки) до 23.8 (Ga), 22.1 (Ni) и 26.1 (Zn) мас. %, тогда как склонность систем к деоксигенации снижалась в следующем ряду: Ga–ZSM-5 > Zn–ZSM-5 > Ni–ZSM-5 > Co–ZSM-5 > Mg–ZSM-5 > Cu–ZSM-5 > HZSM-5. Интересно отметить, что именно катализатор с добавкой Zn продемонстрировал наибольшую селективность по ароматическим соединениям: в его присутствии она составила 86.5%, поскольку в этом катализаторе достигалось оптимальное соотношение кислотных центров Бренстеда и Льюиса.

Авторы [104] проводили пиролиз жома сахарного тростника при температуре 400–550°C без катализатора и на катализаторе HZSM-5. Показано, что использование HZSM-5 приводит к улучшению свойств бионефти из-за присутствия бензола, толуола и ксилола в продуктах пиролиза.

В работе [105] осуществляли пиролиз бумажных отходов при температуре 500°C и проводили сравнение состава продуктов реакции, полученных без катализатора и на модифицированном катализаторе HZSM-5. Установлено, что в присутствии HZSM-5 свойства бионефти значитель-

но улучшаются из-за увеличения содержания ароматических углеводородов в продуктах пиролиза и снижения выхода оксигенатов.

В ряде источников [106–114] описываются исследования совместного пиролиза различных сортов древесных и полимерных отходов. К примеру, авторами работы [107] были изучены каталитические системы HZSM-5 (Si/Al = 23) в процессе превращения смеси отходов с соотношением биомасса/пластик в сырье 1.3/1. Показано, в том числе с помощью изотопных меток ¹³C, что добавление со-реагентов благоприятно влияет на срок службы катализатора, приводит к увеличению выхода ароматических соединений и общей стабилизации продуктов пиролиза.

Цеолитсодержащие каталитические системы с добавками благородных металлов

Катализаторы на основе цеолитов, содержащие в своем составе благородные металлы, обеспечивают наименьшее остаточное содержание кислородсодержащих соединений в бионефти [115]. Особенный интерес вызван тем, что подобные контакты с добавками палладия и/или платины – эффективные системы для процессов гидродеоксигенации, что особенно актуально в аспекте потенциального улучшения состава бионефтей. Привлекательной является также идея в одну стадию получить продукты пиролиза, пригодные для эксплуатации в качестве топливных смесей, без применения процессов последующего облагораживания.

В настоящее время большинство исследований направлены не столько на изучение свойств благородных металлов (Ru, Pt, Pd и иногда Ir) как компонентов бифункциональных катализаторов одностадийной конверсии биомассы с получением продуктов с высокой добавочной стоимостью, сколько на повышение эффективности данных систем в процессе второй стадии переработки бионефти – ее облагораживания.

Например, рутений широко применяют в составе катализаторов облагораживания продуктов пиролиза биомассы кукурузной соломы, сосновых опилок, фенольных мономеров и димеров лигнина [116, 117]. Авторы работы [116] установили, что в присутствии Ru-систем фуран, фенолы и их производные в бионефти могут быть гидрированы до алканов, алкенов и ароматики. Наибольшее влияние на состав продуктов

оказывал тип носителя: количество ароматических соединений для катализатора Ru/ZSM-5 достигало 66.78%, тогда как для Ru/Al₂O₃ значение данного показателя составило 50.57%. Содержание алканов и алкенов в обогащенной бионефти составляло 2.1 и 8.9% при использовании цеолита в качестве носителя каталитической системы, тогда как применение оксида алюминия приводило к полному подавлению образования олефинов и повышению концентрации алканов в составе продуктов до 18.5%. Отрицательным влиянием ZSM-5 являлось образование кокса в присутствии системы на его основе, однако количество кислот в водной фазе продуктов составило всего 4.5% против 20.7%, полученных на Ru/Al₂O₃-образце.

В [117] изучено влияние добавки рутения к системе HZSM-5 в качестве гидрирующего агента бифункционального катализатора для превращения фенольных мономеров и димеров лигнина в циклоалканы. Деструкция кислородсодержащих групп путем разрыва связей C–O с последующим гидрированием в алканы обеспечивалась комплексным действием кислотных центров Бренстеда цеолита и гидрирующей функции металлического рутения. Авторами показано, что конверсия модельных моно- и биядерных фенольных соединений во всех случаях превышала 99%, однако селективность по продуктам реакции в значительной степени зависела от типа носителя в составе каталитических систем. Например, конверсия фенола на Ru/SiO₂ и Ru/Al₂O₃ протекала с селективностью по циклогексанолу 96.8 и 97.6%, соответственно, тогда как использование HZSM-5 (Si/Al = 25) в качестве компонента катализатора позволяло сместить селективность реакции в сторону образования циклогексана (96%) без снижения степени превращения сырья. При гидродеоксигенации фенольных мономеров (анизола, пирокатехина, гваякола) на Ru/HZSM-5 селективность по циклогексану составляла 93.4, 95.7 и 93.6%, соответственно, тогда как превращение сирингола (2,6-диметоксифенола) проходило с образованием циклогексана (57.2%), циклогексена (12.4%), фенола (6.8%), циклогексанона (14.6%) и метанола (4.4%). Фенольные мономеры, содержащие от семи до девяти атомов углерода, в большинстве случаев превращались в нафтены с селективностью более 95%, а димеры – в циклоалканы (до 98%).

В исследовании [118] проведено сравнение процесса деоксигенации гваякола и 1-октанола в присутствии Pt-содержащих катализаторов, содержащих в своем составе кислотный носитель (H-ZSM-5) или относительно инертный SiO₂. Установлено, что система 1% Pt/SiO₂ не проявляла активности в отношении превращения 1-октанола, а конверсия гваякола в ее присутствии составила 38% и затем значительно снижалась до 18% при эксплуатации катализатора в течение 20 ч. При этом основной продукт реакции – метоксициклогексанол, тогда как циклогексан образовывался лишь в следовых количествах. Цеолитсодержащий катализатор проявил значительно большую активность: гваякол практически нацело превращался в циклогексан (48%), метилциклогексан (19%), метилциклопентан (24%) и небольшие количества циклогексанола (3%). Исчерпывающая конверсия 1-октанола в присутствии указанной системы происходила с образованием преимущественно октана и его изомеров. В качестве основного недостатка платиново-цеолитного катализатора авторы отмечают резкое снижение его активности уже через 30 ч эксплуатации – степень превращения сырья уменьшается до 10–15%, что, по-видимому, связано с дезактивацией именно кислотных центров цеолита.

Изучение активности Pt–H–ZSM-5-катализатора в реакции гидродеоксигенации различных модельных соединений, получаемых при пиролизе биомассы, проведено в [119]. Авторами показана возможность превращения в среде растворителя таких соединений, как 4-пропилфенол, 2-метокси-4-пропилфенол, 2,4,6-триметилфенол, 2-*трет*-бутил-6-метилфенол, 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол в бескислородные соединения с конверсией 90–99% в достаточно мягких условиях (110°C, атмосферное давление). Выход целевых продуктов реакции (циклогексанов) зависел от типа сырья и составлял 45–99%. Интересно отметить, что предложенные платиновые системы демонстрировали устойчивость к дезактивации: их активность практически не изменялась при повторных исследованиях.

В исследовании [120] проведено сравнение свойств H–ZSM-5 с добавкой γ -Al₂O₃ в качестве связующего и систем на его основе, допированных различными металлами, в процессе обогащения продуктов быстрого пиролиза биомассы (пшеничной соломы). Установлено, что

катализатор с добавкой платины позволяет осуществлять деоксигенацию более эффективно по сравнению, например, с палладием: содержание кислорода в продуктах реакции уменьшалось на 46%, тогда как Pd-образец продемонстрировал только 26%-е снижение.

В [121] приводятся результаты исследования каталитической гидродеоксигенации 4-пропилфенола на Pt–HZSM-5-катализаторах при давлении 1 МПа и 110°C с применением воды в качестве растворителя. Проведенная оценка влияния структуры цеолита (иерархический и обычный) на каталитические свойства систем с добавками благородных металлов показала, что применение иерархической формы HZSM-5 позволяет повысить конверсию исходного сырья от 71.4 до 99.5%, при этом селективность по пропициклогексану увеличивается от 19.5 до 30.2% с одновременным снижением селективности по пропициклогексанолу с 78.2 до 64.8%. Повышение активности систем авторы связывают с увеличением дисперсности металлического компонента катализатора, что облегчает доступность активных центров цеолита для громоздких молекул исходного сырья.

В некоторых работах проведены исследования по повышению активности платиновых катализаторов путем введения в их состав второго благородного металла [122, 123]. Статья [122] посвящена синтезу биметаллического катализатора Pt–Ru/HZSM-5 и изучению превращения модельного соединения 4-пропилфенола в HDO в присутствии полученной каталитической системы в продолжение работы [121]. Показано [122], что наличие на поверхности цеолита наночастиц Pt–Ru позволяет повысить конверсию сырья от 28.2% в сравнении с монометаллическим платиновым катализатором до 100%, при этом обеспечивается полное подавление образования пропицбензола, пропициклогексанола и пропициклогексанона в пользу образования пропициклогексана, селективность по которому составляла 100%.

Изучение влияния частичного замещения Pt на Ir в составе биметаллического катализатора на основе цеолита ZSM-5 на изменение его активности в процессе жидкофазной гидродеоксигенации фенола проведено авторами [123]. Оценка каталитической активности систем проводилась для моно- и биметаллических образцов в реакторе периодического действия при $T = 200^\circ\text{C}$ и дав-

лении H_2 3.0 МПа. Показано, что превращение фенола протекает в основном по пути гидрирование–дегидратация с образованием в качестве основного продукта циклогексана, однако введение иридия приводило к увеличению конверсии сырья от 23% (для Pt-системы) до 36%. При этом наблюдали подавление образования циклогексанола, селективность по которому снижалась от 32 до 5% в пользу образования циклогексана, что вполне согласуется с результатами, полученными в [122]. Повышение селективности по нафтену до 95% авторы [123] объясняют синергетическим действием Pt и Ir, которые распределяются на цеолите, оказывая положительный “геометрический” эффект одновременного присутствия обоих металлов на поверхности.

При исследовании иридиевых систем с добавками рения в сочетании с H–ZSM-5 в качестве со-катализатора в двухфазной реакционной системе (*n*-додекан + H_2O) была показана возможность прямой конверсии микрокристаллической целлюлозы в нормальные алканы и алкилтетрагидрофураны [124]. В общем случае увеличение соотношения Re/Ir от 0 до 2 приводило к увеличению степени превращения сырья от 40 до 53% с одновременным повышением выхода *n*-гексана от 0.6 до 35% при температуре осуществления процесса 160°C. Повышение температуры реакции способствовало дальнейшей интенсификации образования алканов: при 190°C выход гексана достигал 83%, пентана – 6.3% при конверсии целлюлозы 97%. Предложенный авторами механизм преобразования целлюлозы в *n*-гексан включает стадию гидролиза целлюлозы под действием воды и HZSM-5 до глюкозы стадию образования водорастворимых олигосахаридов, после чего на Ir–ReOx-каталитическом центре глюкоза гидрируется до сорбита, гидрогенолиз которого в присутствии системы Ir–ReOx–HZSM-5 приводит к образованию *n*-гексана в качестве конечного продукта.

Несмотря на большой потенциал палладия в качестве промотора цеолитов для формирования контактов для эффективной и селективной конверсии биомассы, он не всегда оказывает положительное влияние на свойства катализаторов. Так, в работе [125] провели сравнительный анализ продуктов пиролиза биомассы (жом сахарного тростника) на модифицированных микро-мезопористых композитных молекулярных ситах ZSM-5, допированных Cu, Mg, Ga,

Ni, Pd, Ce, Co, Zn, в ходе чего была установлена гораздо меньшая активность палладия как добавки по сравнению с никелем, галием, церием и кобальтом: в его присутствии образовывалось больше углерода и меньше жидких продуктов. Для Pd-системы было зарегистрировано наибольшее содержание фенолов в продуктах реакции (около 55%).

Другими авторами [126] при изучении влияния добавки палладия к HZSM-5 была установлена возможность увеличения содержания ароматических соединений от 22.6% для цеолита без добавки до 29.4%. Содержание фенолов при этом возрастало от 3.2 до 6.0%. Положительным эффектом введения палладия являлось значительное снижение содержания кислот в продуктах реакции: от 20.5 до 6.3%. Однако авторами отмечено, что наибольшее влияние на уменьшение количества кислот оказывал не палладий, а галлий и молибден: в их присутствии были получены значения 3.7 и 2.6%.

Исследование свойств модифицированных палладием ZSM-5-катализаторов в процессе облагораживания продуктов пиролиза лигнина проведено в работе [127]. Процесс пиролиза осуществляли при 600°C, а далее газообразные продукты направляли в реактор со стационарным слоем катализатора при температурах 400–650°C и давлении 1.7 МПа. В присутствии катализатора Pd/HZSM-5 образовывалось на 44% больше ароматических углеводородов, чем цеолите без промотора, при этом основными ароматическими соединениями были толуол, ксилол и полиароматические соединения, такие как нафталин и метилнафталин, а повышение температуры во всех случаях способствовало увеличению их содержания.

В работе [128] изучалась каталитическая активность системы Fe-Pd/HZSM-5 в процессе гидрогенолиза лигнина в ароматические углеводороды. Авторами в качестве метода повышения эффективности добавки благородного металла к катализатору в низких концентрациях было предложено увеличение дисперсности Pd на поверхности носителя катализатора и одновременное его сочетание с другим (неблагородным) металлом для достижения синергетического эффекта двух типов металлов. Было показано, что в присутствии железа дисперсность частиц палладия на поверхности цеолита действительно повышается. Полученный катализатор проде-

монстрировал высокую активность: конверсия лигнина в его присутствии достигала 98.2 мас. %, а выход ароматических углеводородов составил 27.9 мас. % при 1 МПа и относительно низкой температуре (320°C).

Изучение процесса селективной деоксигенации бионефти в мягких условиях в присутствии системы Pd/HZSM-5, модифицированной дополнительно углеродом, позволило установить ее высокую каталитическую активность и перспективность в качестве катализатора для получения биотоплив улучшенного качества [129]. В частности, авторами была изучена возможность селективного получения 2-метокси-4-метилфенола как перспективного жидкого биотоплива и показано, что в присутствии предложенного катализатора селективность по целевому продукту достигает 99% при практически исчерпывающей конверсии сырья.

Авторами [130] проведены исследования по превращению мономеров лигнина до углеводородов в присутствии смесового катализатора Pd/C : HZSM-5 = 1 : 1 при давлении H₂ 2 МПа и температурах 110–200°C. В качестве модельных соединений лигнина были выбраны мономеры с различным числом метоксигрупп, в том числе фенол, анизол, гваякол. Была установлена возможность достижения 100% конверсии фенола по углероду, при этом селективность предложенного катализатора по циклогексану достигала 99.9% при температуре осуществления реакции 200°C. Превращение анизол протекло с конверсией около 99%, основными продуктами реакции при этом являлись циклогексан и метанол, селективность по которым составляла 85.3 и 14.3% соответственно. При конверсии гваякола на предложенном катализаторе преимущественно образовывались соединения с одной и двумя кислородсодержащими функциональными группами, а также метанол, селективность по которому достигала 11.5% при повышенных температурах.

В работе [131] был синтезирован промотированный фтором Pd/HZSM-5 катализатор для селективной гидродеоксигенации кетонов, полученных из биомассы, в мягких условиях. Легирующие количества фтора использовали для регулирования каталитических характеристик (активности, селективности и повышения устойчивости к воздействию воды) Pd-F/HZSM-5-систем. При введении фтора в состав катализато-

ра в количестве 5% конверсия ацетофенона при 65°C в среде этанола составила более 99%, выход этилбензола превысил 99%. При более высоком содержании фтора (10 мас. %) активность катализатора подавлялась, что было вызвано разрушением структуры катализатора. Стабильность разработанных систем была довольно высока, что подтверждалось их высокой активностью при повторном использовании.

Авторами работы [132] предложена экологически безопасная схема гидродеоксигенации карбонильных соединений, полученных из био-нефти, с использованием Pd/HZSM-5 в качестве катализатора в присутствии полиметилгидросилоксана и *n*-бутанола. Разработанная каталитическая система 0,5 мас. % Pd/HZSM-5 позволяет осуществлять конверсию ацетофенона в мягких условиях (65°C, растворитель *n*-бутанол) с выходом этилбензола 97,9%. Авторы отмечают эффективность предлагаемого контакта и низкое содержание палладия в его составе, что обеспечивает его низкую стоимость.

В общем случае палладий адсорбирует водород с образованием активных атомов H, которые впоследствии атакуют связи C—O и эффективно деполимеризуют лигнин в ароматические соединения. Повышенная активность палладия в процессе конверсии лигнина, особенно в сочетании с добавками других металлов (например, Fe), может быть объяснена сильным взаимодействием между частицами металла и Pd на поверхности цеолита [128]. Это взаимодействие приводит к смещению электронной плотности от Pd к Fe и повышению активности каталитической системы. Причина повышения каталитической активности может быть объяснена механизмом селективного гидрогенолиза бензилфенилового эфира (модельное соединение лигнина), катализируемого Pd/Fe₃O₄ [133], при реализации которого ароматическое кольцо ориентируется на железе, тогда как кислород стабилизируется на частично положительно заряженном палладии. При этом этанол, используемый в качестве среды в системе деполимеризации, адсорбируется на центрах палладия своей гидроксильной группой, что делает возможным последующий перенос α-атома водорода на α-метиленовую часть лигнина, ослабляя тем самым эфирную связь C—O и стабилизируя ее последующий разрыв.

ВЫВОДЫ

В целом в настоящий момент отсутствуют систематические исследования цеолитсодержащих систем, в частности, HZSM-5 как наиболее перспективных для ароматизации продуктов пиролиза биомассы, благородными металлами. Для увеличения их активности необходимо установить четкую связь между структурой активного центра, сформированного при взаимодействии цеолита и добавки промотирующего агента, и его активностью в реакциях деоксигенации и ароматизации. Наличие многочисленных исследований, показывающих возможность осуществления процесса при довольно низких температурах, делает неиллюзорной перспективу создания каталитической системы, которую можно будет эксплуатировать при температурах ниже 400°C, что, возможно, приведет к значительному подавлению образования газообразных углеводородов и сохранению углерода в жидкой фазе продуктов пиролиза. В процессах переработки биомасс наибольшую перспективу имеют каталитические системы, позволяющие в одну стадию осуществить их превращение преимущественно в жидкие продукты и избавиться от кислородсодержащих продуктов. На данный момент предлагаемые каталитические системы эффективны только для процессов гидродеоксигенации, то есть позволяют улучшить состав продуктов реакции деструкции биомассы в среде водорода. С одной стороны, это положительно сказывается на стабильности и теплотворной способности получаемого продукта, а с другой – требует затрат ценного водорода, необходимости осуществления процесса под давлением. Применение в качестве основного компонента каталитической системы H-ZSM-5 имеет наибольшую перспективу вследствие своей высокой активности в реакциях ароматизации и деоксигенации; однако при этом возникает серьезная необходимость подавления возникающей в их присутствии интенсификации образования газообразных углеводородов. Промотирование этих структур добавками благородных металлов может не только существенно улучшить групповой состав образующихся продуктов, снизить их кислотность и приблизить по физико-химическим характеристикам к моторным топливам, но и сохранить высокий выход жидкой органической фазы, и, вероятно, позволит снизить температуру осуществления процесса. Для разработки таких эффективных катализаторов

необходимо проведение систематических исследований, направленных на выявление оптимального метода формирования активного центра и установления его природы, а также выявление возможности регулирования селективности катализаторов по различным группам продуктов и повышение их толерантности к изменениям в составе сырья.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках проекта РФФ № 22-79-10294.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Дементьева Оксана Сергеевна, к.х.н., н.с. ИХХС РАН,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6801-0158>.

Арапова Ольга Владимировна, к.х.н., н.с. ИХХС РАН,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9963-6305>.

Наранов Евгений Русланович, к.х.н., с.н.с. ИХХС РАН,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-3815-9565>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tinwala F., Mohanty P., Parmar S., Patel A., Pant K.K.* Intermediate pyrolysis of agro-industrial biomasses in bench-scale pyrolyser: product yields and its characterization // *Bioresour. Technol.* 2015. V. 188. P. 258–264.
<https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2015.02.006>
2. *Liang J., Shan G., Sun Y.* Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass: critical role of zeolite catalysts. // *Renewable and sustainable. Energy reviews.* 2021. V. 139. ID 110707.
<https://doi.org/10.1016/J.RSER.2021.110707>
3. *Yue Y., Singh H., Singh B., Mani S.* Torrefaction of sorghum biomass to improve fuel properties // *Bioresour. Technol.* 2017. V. 232. P. 372–379.
<https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2017.02.060>
4. *Puig-Arnabat M., Shang L., Sárossy Z., Ahrenfeldt J., Henriksen U.B.* From a single pellet press to a bench scale pellet mill – Pelletizing six different biomass feedstocks // *Fuel Processing Technology.* 2016. V. 142. P. 27–33.
<https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2015.09.022>
5. Spencer Dale. BP Energy Outlook 2023 edition. Available: <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/energy-outlook/bp-energy-outlook-2023.pdf> (25.01.2024).
6. *Mirkouei A., Haapala K.R., Sessions J., Murthy G.S.* A mixed biomass-based energy supply chain for enhancing economic and environmental sustainability benefits: a multi-criteria decision making framework. // *Appl. Energy.* 2017. V. 206. P. 1088–1101.
<https://doi.org/10.1016/J.APENERGY.2017.09.001>
7. *Gaitán-Álvarez J., Moya R., Puente-Urbina A., Rodríguez-Zúñiga A.* Thermogravimetric, devolatilization rate, and differential scanning calorimetry analyses of biomass of tropical plantation species of Costa Rica torrefied at different temperatures and times // *Energies.* 2018. V. 11. № 4. P. 696–715.
<https://doi.org/10.3390/EN11040696>
8. *Tripathi M., Sahu J.N., Ganesan P.* Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: a review // *Renewable and Sustainable. Energy Reviews.* 2016. V. 55. P. 467–481.
<https://doi.org/10.1016/J.RSER.2015.10.122>
9. *Demirbaş A., Arin G.* An overview of biomass pyrolysis // *Energy Sources.* 2002. V. 24. № 5. P. 471–482.
<https://doi.org/10.1080/00908310252889979>
10. *Luo G., Eng R.J., Jia P., Resende F.L.P.* Ablative pyrolysis of wood chips: effect of operating conditions // *Energy Technology.* 2017. V. 5. № 11. P. 2128–2137.
<https://doi.org/10.1002/ENTE.201700211>
11. *Madhu P., Kanagasabapathy H., Manickam I.N.* Flash pyrolysis of palmyra palm (*Borassus flabellifer*) using an electrically heated fluidized bed reactor // *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects.* 2016. V. 38. № 12. P. 1699–1705.
<https://doi.org/10.1080/15567036.2014.956192>
12. *Dhyani V., Bhaskar T.* A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass // *Renew Energy.* 2018. V. 129. P. 695–716.
<https://doi.org/10.1016/J.RENENE.2017.04.035>
13. *Bustan M.D., Haryati S., Hadiah F., Selpiana S., Huda A.* Syngas production improvement of sugarcane bagasse conversion using an electromagnetic modified vacuum pyrolysis reactor // *Processes.* 2020. V. 8. № 2. P. 252.
<https://doi.org/10.3390/PR8020252>
14. *Tan S., Zhou G., Yang Q., Ge Sh., Liu J., Cheng Y.W., Yek P.N.Y., Mahari W.A.W., Kong S.H., Chang J.Sh., Sonne Ch., Chong W.W.F., Lam S.Sh.* Utilization of current pyrolysis technology to convert biomass and manure waste into biochar for soil remediation: a re-

- view. *Science of The Total Environment*. 2023. V. 864. ID 160990.
<https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2022.160990>
15. Liu J., Huang S., Chen K., Wang T., Mei M., Li J. Preparation of biochar from food waste digestate: pyrolysis behavior and product properties // *Bioresour Technol*. 2020. V. 302. ID 122841.
<https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2020.122841>
 16. Fan Y., Zhang D., Zheng A., Zhao Z., Li H., Yang T. Selective production of anhydrosugars and furfural from fast pyrolysis of corncobs using sulfuric acid as an inhibitor and catalyst // *Chemical Engineering Journal*. 2019. V. 358. P. 743–751.
<https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2018.10.014>
 17. Zhang Y., Yuan Z., Hu B., Deng J., Yao Q., Zhang X., Liu X., Fu Y., Lu Q. Direct conversion of cellulose and raw biomass to acetonitrile by catalytic fast pyrolysis in ammonia // *Green Chemistry*. 2019. V. 21. № 4. P. 812–820.
<https://doi.org/10.1039/C8GC03354D>
 18. Sangaré D., Moscota-Santillan M., Bostyn S., Belandria V., Martínez A.D.C., Van De Steene L. Multi-step kinetic mechanism coupled with CFD modeling of slow pyrolysis of biomass at different heating rates // *Chemical Engineering J*. 2024. V. 479. ID 147791.
<https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2023.147791>
 19. *Shell Catalysts & Technologies*. Biomass to Fuels: IH² Commercial Process Optimisation. <https://www.shell.com/>. Available: [https://www.shell.com.cn/en_cn/business-customers/catalysts-technologies/licensed-technologies/benefits-of-biofuels/ih2-technology/process-optimisation.html#iframe=L2Jpb21hc3MtdG8tZnVlbHMtZm9ybQ\(09.05.2024\)](https://www.shell.com.cn/en_cn/business-customers/catalysts-technologies/licensed-technologies/benefits-of-biofuels/ih2-technology/process-optimisation.html#iframe=L2Jpb21hc3MtdG8tZnVlbHMtZm9ybQ(09.05.2024)).
 20. Patel A., Agrawal B., Rawal B.R. Pyrolysis of biomass for efficient extraction of biofuel // *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. 2020. V. 42. № 13. P. 1649–1661.
<https://doi.org/10.1080/15567036.2019.1604875>
 21. Chen L., Yang K., Huang J., Liu P., Yang J., Pan Y., Qi F., Jia L. Experimental and kinetic study on flash pyrolysis of biomass via on-line photoionization mass spectrometry // *Applications in Energy and Combustion Science*. 2022. V. 9. ID 100057.
<https://doi.org/10.1016/J.JAECS.2022.100057>
 22. 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 // *Appl. Catal. B*. 2022. V. 312. ID 121403.
<https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2022.121403>
 23. Aysu T. Catalytic pyrolysis of *Eremurus spectabilis* for bio-oil production in a fixed-bed reactor: effects of pyrolysis parameters on product yields and character // *Fuel Processing Technology*. 2015. V. 129. P. 24–38.
<https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2014.08.014>
 24. Lyu G., Wu S., Zhang H. Estimation and comparison of bio-oil components from different pyrolysis conditions // *Front. Energy Res*. 2015. V. 3. ID 137763.
<https://doi.org/10.3389/FENRG.2015.00028>
 25. Bartoli M., Rosi L., Giovannelli A., Frediani P., Frediani M. Production of bio-oils and bio-char from *Arun-do donax* through microwave assisted pyrolysis in a multimode batch reactor // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2016. V. 122. P. 479–489.
<https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2016.10.016>
 26. Sahoo D., Awasthi A., Dhyani V., Biswas B., Kumar J., Reddy Y.S., Adarsh V.P., Puthiyamadam A., Mallapureddy K.K., Sukumaran R.K., Ummalyama S.B., Bhaskar T. Value-addition of water hyacinth and para grass through pyrolysis and hydrothermal liquefaction // *Carbon Resources Conversion*. 2019. V. 2. № 3. P. 233–241.
<https://doi.org/10.1016/J.CRCO.2019.08.001>
 27. Kojima Y., Kato Y., Akazawa M., Yoon S.L., Lee M.K. Pyrolysis characteristic of kenaf studied with separated tissues, alkali pulp, and alkali li // *Biofuel Research J*. 2015. V. 2. № 4. P. 317–323.
<https://doi.org/10.18331/BRJ2015.2.4.6>
 28. Weldekidan H., Strezov V., He J., Kumar R., Asumadu-Sarkodie S., Doyi I.N.Y., Jahan S., Kan T., Town G. Energy conversion efficiency of pyrolysis of chicken litter and rice Husk Biomass // *Energy & Fuels*. 2019. V. 33. № 7. P. 6509–6514.
<https://doi.org/10.1021/ACS.ENERGYFUELS.9B01264>
 29. Setter C., Borges F.A., Cardoso C.R., Mendes R.F., Oliveira T.J.P. Energy quality of pellets produced from coffee residue: characterization of the products obtained via slow pyrolysis // *Ind. Crops. Prod*. 2020. V. 154. ID 112731.
<https://doi.org/10.1016/J.INDCROP.2020.112731>
 30. Adamczyk M., Sajdak M. Pyrolysis behaviours of microalgae *Nannochloropsis gaditana* // *Waste Biomass Valorization*. 2018. V. 9. № 11. P. 2221–2235.
<https://doi.org/10.1007/S12649-017-9996-8/FIGURES/9>
 31. Максимов А.Л., Винокуров В.А. Биорефайнинг: Переработка биосырья в топливо и продукты основного органического синтеза. Т. 1. М.: Изд. центр РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2019. 239 с.
 32. Oudenhoven S.R.G., van der Ham A.G.J., van den Berg H., Westerhof R.J.M., Kersten S.R.A. Using pyrolytic acid leaching as a pretreatment step in a biomass fast pyrolysis plant: process design and economic evaluation // *Biomass Bioenergy*. 2016. V. 95. P. 388–404.
<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2016.07.003>
 33. Wang S., Dai G., Yang H., Luo Z. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: a state-of-the-art review //

- Prog. Energy Combust. Sci. 2017. V. 62. P. 33–86.
<https://doi.org/10.1016/J.PECS.2017.05.004>
34. *Anwar Z., Gulfranz M., Irshad M.* Agro-industrial lignocellulosic biomass a key to unlock the future bio-energy: a brief review // *J. Radiat. Res. Appl. Sci.* 2014. V. 7. № 2. P. 163–173.
<https://doi.org/10.1016/J.JRRAS.2014.02.003>
 35. *Liu W.J., Li W.W., Jiang H., Yu H.Q.* Fates of chemical elements in biomass during its pyrolysis // *Chem. Rev.* 2017. V. 117. № 9. P. 6367–6398.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00647>
 36. *G. Wang., Dai Y., Haiping Y., Xiong Q., Wang K., Zhou J., Li Y., Wang S.* A review of recent advances in biomass pyrolysis // *Energy and Fuels.* 2020. V. 34. № 12. P. 15557–15578.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03107>
 37. *Omoriyekomwan J.E., Tahmasebi A., Dou J., Wang R., Yu J.* A review on the recent advances in the production of carbon nanotubes and carbon nanofibers via microwave-assisted pyrolysis of biomass // *Fuel Processing Technology.* 2021. V. 214. ID 106686.
<https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2020.106686>
 38. *Hassan H., Lim J.K., Hameed B.H.* Recent progress on biomass co-pyrolysis conversion into high-quality bio-oil // *Bioresour. Technol.* 2016. V. 221. P. 645–655.
<https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2016.09.026>
 39. *Kumar R., Strezov V., Weldekidan H., He J., Singh S., Kan T., Dastjerdi B.* Lignocellulose biomass pyrolysis for bio-oil production: a review of biomass pre-treatment methods for production of drop-in fuels // *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 2020. V. 123. ID 109763.
<https://doi.org/10.1016/J.RSER.2020.109763>
 40. *Mohammed I.Y., Abakr Y.A., Kazi F.K., Yusuf S.* Effects of pretreatments of Napier grass with deionized water, sulfuric acid and sodium hydroxide on pyrolysis oil characteristics // *Waste Biomass Valorization.* 2017. V. 8. № 3. P. 755–773.
<https://doi.org/10.1007/S12649-016-9594-1>
 41. *Zhang M., We M.Y.-S. L.Sh., Wu H.* Direct emulsification of crude glycerol and bio-oil without addition of surfactant via ultrasound and mechanical agitation // *Fuel.* 2018. V. 227. P. 183–189.
<https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2018.04.099>
 42. *Li H., Xia S., Ma P.* Upgrading fast pyrolysis oil: solvent–anti-solvent extraction and blending with diesel // *Energy Convers. Manag.* 2016. V. 110. P. 378–385.
<https://doi.org/10.1016/J.ENCONMAN.2015.11.043>
 43. *Hu X., Gholizadeh M.* Progress of the applications of bio-oil // *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 2020. V. 134. P. 110124.
<https://doi.org/10.1016/J.RSER.2020.110124>
 44. *Verevkin S.P., Pimerzin A.A., Glotov A.P., Vutolkina A.V.* Biofuels energetics: reconciliation of calorific values of fatty acids methyl esters with help of complementary measurements and structure–property relationships // *Fuel.* 2022. V. 329. ID 125460.
<https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2022.125460>
 45. *Verevkin S.P., Pimerzin A.A., Glotov A.P., Vutolkina A.V.* Biofuels energetics: measurements and evaluation of calorific values of triglycerides // *Fuel.* 2022. V. 326. ID 125101.
<https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2022.125101>
 46. *Yang Z., Kumar A., Huhnke R.L.* Review of recent developments to improve storage and transportation stability of bio-oil // *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 2015. V. 50. P. 859–870.
<https://doi.org/10.1016/J.RSER.2015.05.025>
 47. *Zacher A.H., Olarte M.V., Santosa D.M., Elliott D.C., Jones S.B.* A review and perspective of recent bio-oil hydrotreating research // *Green Chemistry.* 2014. V. 16. № 2. P. 491–515.
<https://doi.org/10.1039/C3GC41382A>
 48. *Hossain A.K., Davies P.A.* Pyrolysis liquids and gases as alternative fuels in internal combustion engines – a review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 2013. V. 21. P. 165–189.
<https://doi.org/10.1016/J.RSER.2012.12.031>
 49. *Liu R., Sarker M., Rahman Md.M., Li C., Chai M., Nishu, Cotillon R., Scott N.R.* Multi-scale complexities of solid acid catalysts in the catalytic fast pyrolysis of biomass for bio-oil production – a review // *Prog. Energy Combust. Sci.* 2020. V. 80. ID 100852.
<https://doi.org/10.1016/J.PECS.2020.100852>
 50. *Su J., Li T., Luo G., Zhang Y., Naranov E.R., Wang K.* Co-hydrolysis of pine and HDPE over bimetallic catalysts: efficient BTEX production and process mechanism analysis // *Fuel Processing Technology.* 2023. V. 249. ID 107845.
<https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2023.107845>
 51. *Stummann M. Z., Høj M., Gabrielsen J., Clausen L.R., Jensen P.A., Jensen A.D.* A perspective on catalytic hydrolysis of biomass // *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 2021. V. 143. P. 110960.
<https://doi.org/10.1016/J.RSER.2021.110960>
 52. *Ennaert T., Van Aelst J., Dijkmans J., Clercq R.D., Schutyser W., Dusselier M., Verboekend D., Sels B.F.* Potential and challenges of zeolite chemistry in the catalytic conversion of biomass // *Chem. Soc. Rev.* 2016. V. 45. V 3. P. 584–611.
<https://doi.org/10.1039/C5CS00859J>
 53. *Chen X., Che Q., Li Sh., 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. ID 106180.
<https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2019.106180>

54. Bhoi P.R., Ouedraogo A.S., Soloiu V., Quirino R. Recent advances on catalysts for improving hydrocarbon compounds in bio-oil of biomass catalytic pyrolysis // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2020. V. 121. P. 109676. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2019.109676>
55. Kabir G., Hameed B.H. Recent progress on catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass to high-grade bio-oil and bio-chemicals // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017. V. 70. P. 945–967. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2016.12.001>
56. Wang J., Xu Ch., Zhong Z., Deng A., Hao N., Li M., Meng X., Ragauskas A.J. Catalytic Conversion of Bamboo sawdust over ZrO₂–CeO₂/γ-Al₂O₃ to produce ketonic hydrocarbon precursors and furans // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2018. V. 6. № 11. P. 13797–13806. <https://doi.org/10.1021/ACSSUSCHEMENG.8B01873>
57. Ding K., Zhong Zh., Wang J., Zhang B., Fan L., Liu Sh., Wang Y., Liu Y., Zhong D., Chen P., Ruan R. Improving hydrocarbon yield from catalytic fast co-pyrolysis of hemicellulose and plastic in the dual-catalyst bed of CaO and HZSM-5 // *Bioresour. Technol.* 2018. V. 261. P. 86–92. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2018.03.138>
58. Hernando H., Moreno I., Feroso J., Ochoa-Hernández C., Pizarro P., Coronado J.M., Čejka J., Serrano D.P. Biomass catalytic fast pyrolysis over hierarchical ZSM-5 and Beta zeolites modified with Mg and Zn oxides // *Biomass Convers. Biorefin.* 2017. V. 7. № 3. P. 289–304. <https://doi.org/10.1007/S13399-017-0266-6/FIGURES/10>
59. Che Q., Yang M., Wang X., Chen X., Chen W., Yang Q., Yang H., Chen H. Aromatics production with metal oxides and ZSM-5 as catalysts in catalytic pyrolysis of wood sawdust // *Fuel Processing Technology*. 2019. V. 188. P. 146–152. <https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2019.02.016>
60. Zhang X., Yuan Z., Yao Q., Zhang Y., Fu Y. Catalytic fast pyrolysis of corn cob in ammonia with Ga/HZSM-5 catalyst for selective production of acetonitrile // *Bioresour. Technol.* 2019. V. 290. ID 121800. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2019.121800>
61. Xu L., Yao Q., Zhang Y., Fu Y. Integrated production of aromatic amines and N-doped carbon from lignin via *ex situ* catalytic fast pyrolysis in the presence of ammonia over zeolites // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2017. V. 5. № 4. P. 2960–2969. <https://doi.org/10.1021/ACSSUSCHEMENG.6B02542>
62. Naranov E.R., Sadovnikov A.A., Arapova O.V., Bugaev A.L., Usoltsev O.A., Gorbunov D.N., Russo V., Muzin D.Yu., Maximov A.L. Mechanistic insights on Ru nanoparticle *in situ* formation during hydrodeoxygenation of lignin-derived substances to hydrocarbons // *Catal. Sci. Technol.* 2023. V. 13. № 5. P. 1571–1583. <https://doi.org/10.1039/D2CY01127A>
63. 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 // *Appl. Catal. B*. 2023. V. 334. ID 122861. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2023.122861>
64. Naranov E. Sustainable production of chemicals via hydrotreating of CO₂ and biomass derived molecules using heterogeneous noble metal oxide catalysts // *Chem. Cat. Chem.* 2024. V. 2024. P. e202301268. <https://doi.org/10.1002/CCTC.202301268>
65. Shadangi K.P., Mohanty K. Production and characterization of pyrolytic oil by catalytic pyrolysis of Niger seed // *Fuel*. 2014. V. 126. P. 109–115. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2014.02.035>
66. Wang J., Jiang J., Zhong Zh., Wang K., Wang X., Zhang B., Ruan R., Li M., Ragauskas A.J. Catalytic fast co-pyrolysis of bamboo sawdust and waste plastics for enhanced aromatic hydrocarbons production using synthesized CeO₂/γ-Al₂O₃ and HZSM-5 // *Energy Convers. Manag.* 2019. V. 196. P. 759–767. <https://doi.org/10.1016/J.ENCONMAN.2019.06.009>
67. Li X., Li J., Zhou G., Feng Y., Wang Y., Yu G., Deng Sh., Huang J., Wang B. Enhancing the production of renewable petrochemicals by co-feeding of biomass with plastics in catalytic fast pyrolysis with ZSM-5 zeolites // *Appl. Catal. A Gen.* 2014. V. 481. P. 173–182. <https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2014.05.015>
68. Zhao Y., Wang Y., Duan D., Ruan R., Fan L., Zhou Y., Dai L., Lv J., Liu Y. Fast microwave-assisted ex-catalytic co-pyrolysis of bamboo and polypropylene for bio-oil production // *Bioresour. Technol.* 2018. V. 249. P. 69–75. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2017.09.184>
69. Chen X., Li Sh., Liu Z., Chen Y., Yang H., Wang X., Che Q., Chen W., Chen H. Pyrolysis characteristics of lignocellulosic biomass components in the presence of CaO // *Bioresour. Technol.* 2019. V. 287. ID 121493. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2019.121493>
70. Yang H., Wang D., Li B., Zeng Zh., Qu L., Zhang W., Chen H. Effects of potassium salts loading on calcium oxide on the hydrogen production from pyrolysis-gasification of biomass // *Bioresour. Technol.* 2018. V. 249. P. 744–750. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2017.10.083>
71. Xu A., Zhou W., Zhang X., Zhao B., Chen L., Sun L., Ding W., Yang Sh., Guan H., Bai B. Gas production by catalytic pyrolysis of herb residues using Ni/CaO catalysts // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2018. V. 130. P. 216–223. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2018.01.006>
72. Zhang X., Sun L., Chen L., Xie X., Zhao B., Si H., Meng G. Comparison of catalytic upgrading of biomass fast pyrolysis vapors over CaO and Fe(III)/CaO catalysts // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2014. V. 108. P. 35–40. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2014.05.020>

73. Gupta J., Papadakis K., Konysheva E.Y., Lin Y., Kozhevnikov I.V., Li J. CaO catalyst for multi-route conversion of oakwood biomass to value-added chemicals and fuel precursors in fast pyrolysis // *Appl. Catal. B*. 2021. V. 285. ID 119858. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2020.119858>
74. Chen X., Li Sh., Liu Z., Cai N., Xia S., Chen W., Yang H., Chen Y., Wang X., Liu W., Chen H. Negative-carbon pyrolysis of biomass (NCPB) over CaO originated from carbide slag for on-line upgrading of pyrolysis gas and bio-oil // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2021. V. 156. ID 105063. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2021.105063>
75. Zheng Y., Tao L., Huang Y., Liu C., Wang Z., Zheng Z. Improving aromatic hydrocarbon content from catalytic pyrolysis upgrading of biomass on a CaO/HZSM-5 dual-catalyst // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2019. V. 140. P. 355–366. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2019.04.014>
76. Yang H., Coolman R., Karanjkar P., Wang H., Dornath P., Chen H., Fan W., Conner W.C., Mountziazis T.J., Huber G. The effects of contact time and coking on the catalytic fast pyrolysis of cellulose // *Green Chemistry*. 2017. V. 19. № 1. P. 286–297. <https://doi.org/10.1039/C6GC02239A>
77. Chen Y., Zhang X., Chen W., Yang H., Chen H. The structure evolution of biochar from biomass pyrolysis and its correlation with gas pollutant adsorption performance // *Bioresour. Technol.* 2017. V. 246. P. 101–109. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2017.08.138>
78. Hu J., Si Y., Yang H., Shao J., Wang X., Lei T., Agblevor F.A., Chen H. Influence of volatiles-char interactions between coal and biomass on the volatiles released, resulting char structure and reactivity during co-pyrolysis // *Energy Convers. Manag.* 2017. V. 152. P. 229–238. <https://doi.org/10.1016/J.ENCONMAN.2017.09.051>
79. Norouzi O., Jafarian S., Safari F., Tavasoli A., Nejaati B. Promotion of hydrogen-rich gas and phenolic-rich bio-oil production from green macroalgae *Cladophora glomerata* via pyrolysis over its bio-char // *Bioresour. Technol.* 2016. V. 219. P. 643–651. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2016.08.017>
80. Yang H., Chen Z., Chen W., Chen Y., Wang X., Chen H. Role of porous structure and active O-containing groups of activated biochar catalyst during biomass catalytic pyrolysis // *Energy*. 2020. V. 210. ID 118646. <https://doi.org/10.1016/J.ENERGY.2020.118646>
81. Sun K., Huang Q., Ali M., Chi Y., Yan J. Producing aromatic-enriched oil from mixed plastics using activated biochar as catalyst // *Energy and Fuels*. 2018. V. 32. № 4. P. 5471–5479. <https://doi.org/10.1021/ACS.ENERGYFUELS.7B03710>
82. Zhang Y., Lei H., Yang Z., Qian K., Villota E. Renewable high-purity mono-phenol production from catalytic microwave-induced pyrolysis of cellulose over biomass-derived activated carbon catalyst // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2018. V. 6. № 4. P. 5349–5357. <https://doi.org/10.1021/ACSSUSCHEMENG.8B00129>
83. Fan M., Li Ch., Shao Y., Sun K., Zhang L., Zhang Sh., Ding K., Gholizadeh M., Hu X. Impact of biochar catalyst on pyrolysis of biomass of the same origin // *J. Environ. Chem. Eng.* 2022. V. 10. № 5. ID108546. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2022.108546>
84. Zhang L., Yao Z., Zhao L., Li Zh., Yi W., Kang K., Jia J. Synthesis and characterization of different activated biochar catalysts for removal of biomass pyrolysis tar // *Energy*. 2021. V. 232. P. 120927. <https://doi.org/10.1016/J.ENERGY.2021.120927>
85. Liu Sh., Wu G., Gao Y., Li B., Feng Y., Zhou J., Hu X., Huang Y., Zhang Sh., Zhang H. Understanding the catalytic upgrading of bio-oil from pine pyrolysis over CO₂-activated biochar // *Renew Energy*. 2021. V. 174. P. 538–546. <https://doi.org/10.1016/J.RENENE.2021.04.085>
86. Wang Y., Huang L., Zhang T., Wang Q. Hydrogen-rich syngas production from biomass pyrolysis and catalytic reforming using biochar-based catalysts // *Fuel*. 2022. V. 313. ID 123006. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2021.123006>
87. Tian B., Du Sh., Guo F., Dong Y., Mao S., Qian L., Liu Q. Synthesis of biomimetic monolithic biochar-based catalysts for catalytic decomposition of biomass pyrolysis tar // *Energy*. 2021. V. 222. P. 120002. <https://doi.org/10.1016/J.ENERGY.2021.120002>
88. Chen Y., Zhu Y., Wang Z., Li Y., Wang L., Ding L., Gao X., Ma Y., Guo Y. Application studies of activated carbon derived from rice husks produced by chemical-thermal process – a review // *Adv. Colloid. Interface. Sci.* 2011. V. 163. № 1. P. 39–52. <https://doi.org/10.1016/J.CIS.2011.01.006>
89. Duan D., Lei H., Wang Y., Ruan R., Liu Y., Ding L., Zhang Y., Liu L. Renewable phenol production from lignin with acid pretreatment and *ex situ* catalytic pyrolysis // *J. Clean. Prod.* 2019. V. 231. P. 331–340. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2019.05.206>
90. Bu Q., Lei H., Wang L., Wei Y., Zhu L., Zhang X., Liu Y., Yadavalli G., Tang J. Bio-based phenols and fuel production from catalytic microwave pyrolysis of lignin by activated carbons // *Bioresour. Technol.* 2014. V. 162. P. 142–147. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2014.03.103>
91. Kumar R., Strezov V., Lovell E., Kan Y., Weldekidan H., He J., Dastjerdi B., Scott J. Bio-oil upgrading with catalytic pyrolysis of biomass using copper/zeolite-nickel/zeolite and copper-nickel/zeolite catalysts // *Bioresour. Technol.* 2019. V. 279. P. 404–409. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2019.01.067>
92. Sebestyén Z., Barta-Rajnai E., Bozi J., Blazsó M., Jakab E., Miskolczi N., Sója J., Czégény Zs. Thermo-

- catalytic pyrolysis of biomass and plastic mixtures using HZSM-5 // *Appl. Energy*. 2017. V. 207. P. 114–122. <https://doi.org/10.1016/J.APENERGY.2017.06.032>
93. *Ansari K. B., Gaikar V.G.* Investigating production of hydrocarbon rich bio-oil from grassy biomass using vacuum pyrolysis coupled with online deoxygenation of volatile products over metallic iron // *Renew. Energy*. 2019. V. 130. P. 305–318. <https://doi.org/10.1016/J.RENENE.2018.06.052>
94. *Yang M., Shao J., Yang Z., Yang H., Wang X., Wu Zh., Chen H.* Conversion of lignin into light olefins and aromatics over Fe/ZSM-5 catalytic fast pyrolysis: significance of Fe contents and temperature // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2019. V. 137. P. 259–265. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2018.12.003>
95. *Che Q., Yang M., Wang X., Yang Q., Williams L.R., Yang H., Zou J., Zeng K., Zhu Y., Chen Y., Chen H.* Influence of physicochemical properties of metal modified ZSM-5 catalyst on benzene, toluene and xylene production from biomass catalytic pyrolysis // *Biore-sour. Technol.* 2019. V. 278. P. 248–254. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2019.01.081>
96. *Venkatesan K., He S., Seshan K., Selvam P., Vinu R.* Selective production of aromatic hydrocarbons from ligno-cellulosic biomass via catalytic fast-hydropyrolysis using $W_2C/\gamma-Al_2O_3$ // *Catal. Commun.* 2018. V. 110. P. 68–73. <https://doi.org/10.1016/J.CATCOM.2018.03.011>
97. *Lu Q., Guo H.-q., Zhou M.-x., Cui M.-sh., Dong C.-q., Yang Y.-p.* Selective preparation of monocyclic aromatic hydrocarbons from catalytic cracking of biomass fast pyrolysis vapors over $Mo_2N/HZSM-5$ catalyst // *Fuel Processing Technology*. 2018. V. 173. P. 134–142. <https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2018.01.017>
98. *Maisano S., Urbani F., Mondello N., Chiodo V.* Catalytic pyrolysis of Mediterranean sea plant for bio-oil production // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2017. V. 42. № 46. P. 28082–28092. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2017.07.124>
99. *Wang Y.M., Wang J.* Catalytic performances of HZSM-5, NaY and MCM-41 in two-stage catalytic pyrolysis of pinewood // *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* 2016. V. 40. № 1. ID 012015. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/40/1/012015>
100. *Stephanidis S., Nitsos C., Kalogiannis K., Iliopoulou E.F., Lappas A.A., Triantafyllidis K.S.* Catalytic upgrading of lignocellulosic biomass pyrolysis vapours: effect of hydrothermal pre-treatment of biomass // *Catal. Today*. 2011. V. 167. № 1. P. 37–45. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2010.12.049>
101. *Kelkar Sh., Saffron Ch.M., Andreassi K., Li Zh., Murkute A., Miller D.J., Pinnavaia Th.J., Krieger R.M.* A survey of catalysts for aromatics from fast pyrolysis of biomass // *Appl. Catal. B*. 2015. V. 174–175. P. 85–95. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2015.02.020>
102. *Veses A., Puértolas B., Callén M.S., García T.* Catalytic upgrading of biomass derived pyrolysis vapors over metal-loaded ZSM-5 zeolites: effect of different metal cations on the bio-oil final properties // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2015. V. 209. P. 189–196. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2015.01.012>
103. *Zheng Y., Wang F., Yang X., Huang Y., Liu C., Zheng Zh., Gu J.* Study on aromatics production via the catalytic pyrolysis vapor upgrading of biomass using metal-loaded modified H-ZSM-5 // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2017. V. 126. P. 169–179. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2017.06.011>
104. *Ghorbannezhad P., Firouzabadi M.D., Ghasemi-an A.* Catalytic fast pyrolysis of sugarcane bagasse pith with HZSM-5 catalyst using tandem micro-reactor-GC-MS // *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. 2018. V. 40. № 1. P. 15–21. <https://doi.org/10.1080/15567036.2017.1381785>
105. *Ding K., Zhong Z., Wang J., Zhang B., Addy M., Ruan R.* Effects of alkali-treated hierarchical HZSM-5 zeolites on the production of aromatic hydrocarbons from catalytic fast pyrolysis of waste cardboard // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2017. V. 125. P. 153–161. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2017.04.006>
106. *Duan D., Wang Y., Dai L., Ruan R., Zhao Y., Fan L., Tayier M., Liu Y.* Ex-situ catalytic co-pyrolysis of lignin and polypropylene to upgrade bio-oil quality by microwave heating // *Biore-sour. Technol.* 2017. V. 241. P. 207–213. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2017.04.104>
107. *Dorado C., Mullen C.A., Boateng A.A.* Origin of carbon in aromatic and olefin products derived from HZSM-5 catalyzed co-pyrolysis of cellulose and plastics via isotopic labeling // *Appl. Catal. B*. 2015. V. 162. P. 338–345. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2014.07.006>
108. *Mullen C.A., Dorado C., Boateng A.A.* Catalytic co-pyrolysis of switchgrass and polyethylene over HZSM-5: catalyst deactivation and coke formation // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2018. V. 129. P. 195–203. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2017.11.012>
109. *Xue Y., Kelkar A., Bai X.* Catalytic co-pyrolysis of biomass and polyethylene in a tandem micro-pyrolyzer // *Fuel*. 2016. V. 166. P. 227–236. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2015.10.125>
110. *Yu D., Hui H., Li S.* Two-step catalytic co-pyrolysis of walnut shell and LDPE for aromatic-rich oil // *Energy Convers. Manag.* 2019. V. 198. ID 111816. <https://doi.org/10.1016/J.ENCONMAN.2019.111816>
111. *Park Y.K., Siddiqui M.Z., Kang Y., Watanabe A., Lee H.W., Jeong S.J., Kim S., Kim Y.M.* Increased aromatics formation by the use of high-density polyethylene on the catalytic pyrolysis of mandarin peel over HY and HZSM-5 // *Catalysts*. 2018. V. 8. № 12. P. 656. <https://doi.org/10.3390/CATAL8120656>

112. Zhang H., Likun P.K.W., Xiao R. Improving the hydrocarbon production via co-pyrolysis of bagasse with bio-plastic and dual-catalysts layout // *Science of the Total Environment*. 2018. V. 618. P. 151–156. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2017.11.045>
113. Morais E.K.L., Jiménez-Sánchez S., Hernando H., Ochoa-Hernández C., Pizarro P., Araujo A.S., Serrano D.P. Catalytic copyrolysis of lignocellulose and polyethylene blends over HBeta zeolite // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019. V. 58. № 16. P. 6243–6254. <https://doi.org/10.1021/ACS.IECR.8B06158>
114. Chi Y., Xue J., Zhuo J., Zhang D., Liu M., Yao Q. Catalytic co-pyrolysis of cellulose and polypropylene over all-silica mesoporous catalyst MCM-41 and Al-MCM-41 // *Sci. Total Environ.* 2018. V. 633. P. 1105–1113. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2018.03.239>
115. Dickerson T., Soria J. Catalytic fast pyrolysis: a review // *Energies*. 2013. V. 6. № 1. P. 514–538. <https://doi.org/10.3390/EN6010514>
116. Ma Zh., Wei L., Zhou W., Jia L., Hou B., Li D., Zhao Y. Upgrading of fast pyrolysis bio-oil to drop-in fuel over Ru catalysts // *J. Energy Institute*. 2019. V. 92. № 4. P. 855–860. <https://doi.org/10.1016/J.JOEI.2018.06.013>
117. Zhang W., Chen J., Liu R., Wang S., Chen L., Li K. Hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolic monomers and dimers to alkane fuels over bifunctional zeolite-supported metal catalysts // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2014. V. 2. № 4. P. 683–691. <https://doi.org/10.1021/SC400401N>
118. Hellinger M., Baier S., Mortensen P.M., Kleist W., Jensen A.D., Grunwaldt J.D. Continuous Catalytic Hydrodeoxygenation of Guaiacol over Pt/SiO₂ and Pt/H-MFI-90 // *Catalysts*. 2015. V. 5. № 3. P. 1152–1166. <https://doi.org/10.3390/CATAL5031152>
119. 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 // *Chem. Communications*. 2015. V. 51. № 95. P. 17000–17003. <https://doi.org/10.1039/C5CC05607A>
120. Eschenbacher A., Saraeian A., Shanks B.H., Mentzel U.V., Jensen P.A., Henriksen U.B., Ahrenfeldt J., Jensen A.D. Performance-screening of metal-impregnated industrial HZSM-5/ γ -Al₂O₃ extrudates for deoxygenation and hydrodeoxygenation of fast pyrolysis vapors // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2020. V. 150. ID 104892. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2020.104892>
121. Salakhum S., Saenluang K., Wattanakit C. Stability of monometallic Pt and Ru supported on hierarchical HZSM-5 nanosheets for hydrodeoxygenation of lignin-derived compounds in the aqueous phase // *Sustain. Energy Fuels*. 2020. V. 4. № 3. P. 1126–1134. <https://doi.org/10.1039/C9SE00773C>
122. Salakhum S., Yuthalekha T., Shetsiri S., Witoon T., Wattanakit C. Bifunctional and bimetallic Pt-Ru/HZSM-5 nanoparticles for the mild hydrodeoxygenation of lignin-derived 4-propylphenol // *ACS Appl. Nano Mater.* 2019. V. 2. № 2. P. 1053–1062. <https://doi.org/10.1021/ACSANM.8B02324>
123. Pawelec B., Loricera C.V., Geantet C., Mota N., Fierro J.L.G., Navarro R.M. Factors influencing selectivity in the liquid-phase phenol hydrodeoxygenation over ZSM-5 supported Pt/Ir and Pt+Ir catalysts // *Molecular Catalysis*. 2020. V. 482. ID 110669. <https://doi.org/10.1016/J.MCAT.2019.110669>
124. Liu S., Tamura M., Nakagawa Y., Tomishige K. One-pot conversion of cellulose into *n*-hexane over the Ir-ReO_x/SiO₂ catalyst combined with HZSM-5 // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2014. V. 2. № 7. P. 1819–1827. <https://doi.org/10.1021/SC5001463>
125. Wang P., Zheng Y., Liang X., Jia Zh., Wang X., Guo Y., Ren L. Pyrolysis of sugarcane bagasse for bio-chemicals production catalyzed by micro-mesoporous composite molecular sieves // *Chemical Papers*. 2021. V. 75. № 7. P. 3283–3293. <https://doi.org/10.1007/s11696-020-01425-6>
126. Vichaphund S., Aht-Ong D., Sricharoenchaikul V., Atong D. Production of aromatic compounds from catalytic fast pyrolysis of Jatropha residues using metal/HZSM-5 prepared by ion-exchange and impregnation methods // *Renew. Energy*. 2015. V. 79. № 1. P. 28–37. <https://doi.org/10.1016/J.RENENE.2014.10.013>
127. Jan O., Marchand R., Anjos L.C.A., Seufitelli G.V.S., Nikolla E., Resende F.L.P. Hydroxylation of lignin using Pd/HZSM-5 // *Energy and Fuels*. 2015. V. 29. № 3. P. 1793–1800. <https://doi.org/10.1021/EF502779S>
128. Zeng Z., Xie J., Guo Y., Rao R., Chen B., Cheng L., Xie Y., Ouyang X. Hydrogenolysis of lignin to produce aromatic monomers over Fe–Pd bimetallic catalyst supported on HZSM-5 // *Fuel Processing Technology*. 2021. V. 213. ID 106713. <https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2020.106713>
129. Zong R., Li H., Ding W.T., Huang H. Highly dispersed Pd on zeolite/carbon nanocomposites for selective hydrodeoxygenation of biomass-derived molecules under mild conditions // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2021. V. 9. № 29. P. 9891–9902. <https://doi.org/10.1021/ACSSUSCHEMENG.1C02876>
130. Zhang C., Qi J., Xing J., Tang S.F., Song L., Sun Y., Zhang Ch., Xin H., Li X. An investigation on the aqueous-phase hydrodeoxygenation of various methoxy-substituted lignin monomers on Pd/C and

- HZSM-5 catalysts // RSC Adv. 2016. V. 6. № 106. P. 104398–104406.
<https://doi.org/10.1039/C6RA22492J>
131. *Jiang J., Ding W., Li H.* Promotional effect of F for Pd/HZSM-5 catalyst on selective HDO of biobased ketones // Renew. Energy. 2021. V. 179. P. 1262–1270.
<https://doi.org/10.1016/J.RENENE.2021.07.065>
132. *Tang X., Ding W., Li H.* Improved hydrodeoxygenation of bio-oil model compounds with polymethylhydrosiloxane by Brønsted acidic zeolites // Fuel. 2021. V. 290. ID 119883.
<https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2020.119883>
133. *Paone E., Espro C., Pietropaolo R., Mauriello F.* Selective arene production from transfer hydrogenolysis of benzyl phenyl ether promoted by a co-precipitated Pd/Fe₃O₄ catalyst // Catal. Sci. Technol. 2016. V. 6. № 22. P. 7937–7941.
<https://doi.org/10.1039/C6CY01626J>