

## ПОЛУЧЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ БИОМАССЫ (ОБЗОР)\*\*

© 2021 г. А. И. Нехаев<sup>1,\*</sup>, А. Л. Максимов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

<sup>2</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, 119991 Россия

\*E-mail: nekhaev@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 10 июня 2020 г.

После доработки 10 августа 2020 г.

Принята к публикации 18 сентября 2020 г.

Обобщены результаты последних исследований по получению ароматических углеводородов из биомассы. Рассмотрены варианты каталитического быстрого пиролиза лигноцеллюлозной биомассы различного происхождения в бионефть, катализаторы и носители для процесса гидродеоксигенации бионефти. В качестве катализатора процесса пиролиза биомассы широко используется цеолит HZSM-5. Превращение кислородсодержащих соединений бионефти в ароматические углеводороды осуществляется с лучшими результатами на катализаторах на основе благородных металлов, в то же время приемлемые показатели достигаются и на оксидах молибдена и циркония. Обсуждаются экспериментальные и расчетные данные по механизмам превращения компонентов биомассы в ароматические углеводороды.

**Ключевые слова:** ароматические углеводороды, биомасса, каталитический быстрый пиролиз

**DOI:** 10.31857/S0028242121010020

Ароматические углеводороды (УВ) служат промежуточными продуктами в производстве полимеров, красителей, моющих и лекарственных средств, взрывчатых веществ, пестицидов и других важных веществ. Основными источниками получения ароматических УВ в настоящее время являются нефть и каменноугольная смола. Нефть – невозобновляемое сырье, легко доступные запасы которого истощаются. Использование нефтяного топлива отрицательно влияет на окружающую среду за счет выброса в атмосферу углекислого газа, оксидов серы и азота. У биомассы нет указанных недостатков. При сжигании биомассы не образуются вредные вещества, а выделяющийся углекислый газ в процессе фотосинтеза вновь дает точно такое же количество новой биомассы (нейтральность по углероду). Биомасса – удобный источник энергии благодаря доступности, обилию и разнообразию [1]. В будущем возобновляемое сырье может позволить избежать зависимости от ископаемого углерода.

Особый интерес представляет термохимическая конверсия водорослей [2], а также лигноцеллюлозной биомассы в биотопливо или химические вещества [3–16] за счет огромных ресурсов этого

биосырья. При быстром пиролизе твердая биомасса превращается в жидкость – бионефть [17, 18].

Каталитический быстрый пиролиз – перспективная технология производства ароматических соединений, в том числе бензола, толуола, этилбензола и ксилолов, непосредственно из твердого вещества биомассы [19]. Эта технология легко осуществляется и применима к различным видам биомассы [20, 21].

В этом процессе биомасса, включая древесину, сельскохозяйственные отходы, а также быстрорастущие энергетические культуры, подается в реактор с псевдоожиженным слоем, в котором биомасса термически разлагается с образованием продуктов пиролиза. Эти продукты поступают в реактор с псевдоожиженным слоем цеолитных катализаторов, где и преобразуются в ароматические соединения, олефины, СО, СО<sub>2</sub>, Н<sub>2</sub>О и кокс. Отработанный катализатор и кокс затем направляют в регенератор, где кокс сжигается для получения технологического тепла. В реакторе Ругоргове, в котором происходит пиролиз микрограммовых количеств вещества, образуется больше полициклических ароматических соединений за счет гораздо более длительного времени процесса, чем в реакторе с псевдоожиженным слоем, где основные продукты – бензол, толуол и ксилолы. Преимущества

\*\* Научное редактирование проведено научным редактором Журнала прикладной химии к.х.н. М. Л. Хрущевой.

каталитического быстрого пиролиза заключаются в технологической простоте, использовании доступного катализатора и получении ценных ароматических УВ и олефинов.

Каталитический пиролиз можно классифицировать на конфигурации *in situ* и *ex situ*. При пиролизе *in situ* сырье нагревают вместе с катализатором, а при пиролизе *ex situ* сырье сначала нагревают без катализатора, а затем продукты пиролиза пропускают через слой катализатора [22]. По сравнению с пиролизом *ex situ*, более низкие капитальные и эксплуатационные затраты ожидаются для пиролиза *in situ* из-за наличия одного реактора [23–25]. С другой стороны, отдельные зоны пиролиза и каталитических реакций в конфигурации *ex situ* позволяют оптимизировать условия реакции. Пиролиз с использованием сверхвысокочастотного излучения приводит к быстрому нагреванию и равномерному распределению тепла [26, 27].

В области каталитического быстрого пиролиза проведено множество исследований, в том числе изучение механизма пиролиза, реакционных процессов и конструкции реакторов, а также разработка катализаторов для пиролиза [3–7, 11, 13–15, 28–30].

Технологии выделения ароматических УВ из биомассы еще десять лет назад находились в зачаточном состоянии [31]. Но эта область бурно развивалась и уже к 2014 г. был накоплен значительный материал по производству биотоплив [32], разработке катализаторов [33] и условиям проведения каталитического быстрого пиролиза лигноцеллюлозной биомассы [34]. Опубликованы обзоры по гетерогенным катализаторам для пиролиза биомассы [35], о путях реакции, механизмах и химии деоксигенирования биомассы [29, 36, 37], производстве биотоплив, обогащенных ароматическими УВ [38–40], по дезактивации катализатора и коксованию при деоксигенировании биомассы [41], о производстве и использовании биоугля [9], каталитическом пиролизе и сопиролизе других видов сырья (например, водорослей и пластмасс) [42–44], по проектированию и оптимизации процесса каталитического быстрого пиролиза для масштабирования до коммерческого уровня [45], различным типам реакторов [46], управлению отходами и оценке экологических рисков, связанных с производством химических веществ на биологической основе [47], влиянию параметров пиролиза на свойства продуктов [48], о важности детального баланса массы углерода в распознавании эффективных систем деоксигенирования [49], по использованию современных аналитических методов для анализа продуктов пиролиза [50, 51], влиянию на пиролиз микроволнового излучения [52], разработке новых катализаторов и способов пиролиза [53].

Обзоры по получению ароматических УВ ката-

литическим крекингом оксигенатов, образовавшихся при пиролизе биомассы [54], и по применению цеолитов для получения ароматических соединений [55], охватывают литературу до 2014–2015 гг. В настоящем обзоре, в основном, приводятся результаты работ по получению ароматических УВ из биомассы, полученные за последние 5 лет. Цель обзора – показать современное состояние работ, исследовать особенности использования различного сырья и каталитических систем для получения ароматических углеводородов из биомассы.

## СЫРЬЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Сухое вещество растений – лигноцеллюлозная биомасса, состоящая из целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина, представляет собой привлекательное сырье для производства биотоплива и ароматических УВ. Использование биотоплива не меняет содержание CO<sub>2</sub> в атмосфере и такое горючее называется углеродно-нейтральным [3–15, 29, 56, 57].

Лигнин составляет 15–30 мас.% от биомассы и содержит около 40% от общей энергии биомассы [57, 58]. Это асимметричная макромолекула со сложной разветвленной трехмерной структурой, состоящая, в основном, из фенилпропановых, гваяцилпропановых, синрингилпропановых и, в случае травянистых растений, гидроксифенилпропановых структурных единиц, связанных связями С–О и С–С [58, 60–62]. Основные продукты быстрого пиролиза лигнина – мономерные фенолы (сиринголы, гваяколы, катехолы, алкилфенолы). Структуры гемицеллюлозы и лигнина мягкой и твердой древесины различны [63].

При пиролизе лигнина образуются значительные количества полуккокса, что приводит к снижению выхода жидких продуктов [60, 64]. Образование кокса происходит через реакции конденсации фенольных соединений и приводит к дезактивации каталитически активных центров [32].

Среди катализаторов – Ru, Pt, Pd, Rh на активированном угле или Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при пиролизе лигнина марки Kraft лучший результат показал Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: выход жидких продуктов 36.3 мас.%, выход ароматических соединений 7.9 мас.% [65]. Результаты каталитического и некаталитического быстрого пиролиза лигнина зависят от метода выделения лигнина [66]. Относительные выходы и селективность продуктов варьировались между лигнинами, полученными из одного источника разными методами: диоксановым, методами Класона и «органосоль».

Выходы ароматических УВ для различных видов сырья определены в работе [67]: целлюлоза (38.4 С%) > гемицеллюлоза (29.8 С%) > солома (28.0 С%) > кукуруза (26.1 С%) > сосна (25.4 С%) > лигнин (10.2 С%). При этом лигнин давал самый

высокий выход кокса (68.6 C%), а гемицеллюлоза – самый низкий (29.4 C%). Свойства бионефти, полученной при пиролизе 20-ти различных видов сырья, сравниваются в [68]. Найдено, что травянистая биомасса дает меньше бионефти и более высокие выходы газообразных продуктов и биоугля, чем древесная, что связано с высоким содержанием золы и биологической структурой травянистой биомассы.

Для получения из лигнина ароматических УВ подходит коммерческий катализатор ZSM-5 [69]. Мезопористый ZSM-5 проявляет более высокую активность в деалкоксилировании и значительно более селективен по отношению к моноциклическим ароматическим соединениям по сравнению с обычным ZSM-5, как для елового, так и для березового лигнина [70].

Представляет интерес сочетание микро- и мезопористости в цеолите. Так, на микро-мезопористом композите ZSM-5 при пиролизе тополиных опилок выход моноциклических ароматических УВ составлял более 10 мас.% при отношении моноциклических ароматических продуктов к полициклическим около 5 [71]. Сопиролиз древесины коркового дуба и остатков от атмосферной перегонки бионефти, полученной при пиролизе коркового дуба, на HZSM-5 (30) при 600°C приводит к увеличению выхода ароматических УВ и снижению образования кокса [72].

В последнее время уделяется много внимания совместной переработке биосырья и отходов полимеров [61, 62]. В работе [73] изучено термическое поведение и кинетика совместного пиролиза лигнина и полиэтилена в присутствии нитратов переходных металлов (Ni, Co, Fe и Mn). Начальная температура разложения смеси снизилась на 10–53 и 9–18°C, соответственно, после того, как смесь предварительно обработали 0.5 ммоль/г Ni, Co, Fe или Mn. Отрицательное влияние полиэтилена на образование летучих веществ из лигнина значительно уменьшается в присутствии Ni и Co, в то время как Fe и Mn оказывают незначительное влияние. Значение кажущейся энергии активации разложения лигнина и полиэтилена в смеси уменьшается на 6.11–21.62 кДж/моль и 7.67–50.11 кДж/моль соответственно. При пиролизе древесно-полимерных композитов иерархический ZSM-5 (содержащие наряду с микропорами еще и поры большего размера) с высокой мезопористостью и высокой кислотностью производил больше ароматических УВ, чем ZSM-5 [74]. При пиролизе кукурузных стеблей совместно с полистиролом на HZSM-5 [75] в режиме *in situ* было получено больше жидких веществ (максимум 66.5% при отношении катализатор/сырье = 1/4) с более высоким выходом (80.1% при отношении катализатор/сырье = 1/2) моноциклических ароматических УВ

и меньшим выходом (6.5% при отношении катализатор/сырье = 1/10) полициклических ароматических веществ. Наибольшая селективность по моноциклическим ароматическим УВ ( $\approx 100\%$ ) наблюдалась при режиме *ex situ* (катализатор/сырье = 1/1). Некаталитический сопиролиз дал максимум моноциклических ароматических соединений (83%). Сопиролиз отходов поликарбоната и полистирола (70%) на HZSM-5 при 700°C приводит к максимальному содержанию моноциклических ароматических УВ [76]. Сопиролиз макроводородослей *Enteromorpha prolifera* и отходов полиэтилена высокой плотности на HZSM-5 заметно повышает выход ароматических УВ и уменьшает закоксовывание катализатора и энергию активации [77]. Экспериментальные выходы ароматических продуктов при совместном пиролизе древесины коркового дуба и отходов полимерных пленок на цеолите HBeta были выше их расчетных выходов, полученных из результатов индивидуального пиролиза [78]. Опубликован обстоятельный обзор [79] по пиролизу биомассы с отходами полимеров. Показано, что совместный пиролиз двух и более видов сырья повышает выход бионефти, калорийность и содержание ароматических УВ. Кроме того, совместный пиролиз биомассы и полимерных отходов способствует снижению производственных затрат, расширению возможности утилизации отходов и уменьшению воздействия на окружающую среду.

Получение ценных ароматических соединений  $C_8$ – $C_{15}$  с селективностью до 94.3% достигалось низкотемпературными реакциями алкилирования ароматических веществ, полученных из лигнина, олефинами  $C_2$ – $C_4$  с использованием ионной жидкости [80]. Для переработки лигнина испытывались методы биоинженерии [81]. Деполимеризация лигнина в сверхкритической смеси диоксида углерода/ацетон/вода при 300°C и 100 бар с использованием небольших количеств муравьиной кислоты в качестве источника водорода дает 10–12% моноциклических ароматических соединений [82]. Ферментативные, кислотно-щелочные и микроволновые способы расщепления лигнина представлены в [83], каталитические пиролиз, деполимеризация и окисление лигнина – в [84].

В работе [85] показано, что в диапазоне температур от 370 до 765°C можно получать постоянный высокий выход глюкозы ( $\approx 70\%$  после кислотного гидролиза конденсированного продукта) при быстром пиролизе целлюлозы с получением ничтожных количеств газа (<1%) и твердого остатка (<1% выше 450°C). Выполнены эксперименты по пиролизу целлюлозы в вакууме (3.5 мбар) и при атмосферном давлении (950 мбар) [86]. Использование в работе [87] неглубоких перфорированных чашек в микропиролизаторе вместо стандартных, ограничивающих выход паров, привело к выходу лево-

глюкозана на 10% выше, чем обычно сообщается для пиролиза целлюлозы.

Пиролиз тонких пленок глюкозы (модельного соединения биомассы) приводит к меньшему выходу бионефти и большему выходу кокса, чем пиролиз порошка глюкозы [88]. Изучено [89] влияние соотношения С/Н в сырье на распределение продуктов пиролиза. Для исследования процесса пиролиза биосырья применяются методы макроскопического кинетического моделирования с комплексными схемами механизмов, такие как модель распределенной энергии активации (ДАЕМ), изоконверсионный метод, детальная сгруппированная кинетическая модель, кинетическая модель Монте-Карло для моделирования поведения потерь массы при пиролизе биомассы и прогнозирования распределения результирующего продукта [29]. Выходы ароматических УВ для трех компонентов биомассы снижаются в следующем порядке: целлюлоза > гемицеллюлоза >> лигнин [90].

Биомасса нуждается в предварительной обработке [91–94], поскольку содержащиеся в биомассе неорганические вещества при пиролизе превращаются в золу и шлаки, которые отрицательно влияют на процесс, увеличивая образование газов и полукокса [23, 91–93]. Влияние неорганических примесей в сырье на процесс пиролиза биомассы исследовали во многих работах [94–112]. Минеральные компоненты, присутствовавшие в сырье, при пиролизе в следовых количествах попадают на катализатор и дезактивируют его как в варианте *ex situ* [113], так и в *in situ* [114]. Отрицательное влияние на выход ароматических УВ падает в следующем ряду [113]:  $K^+ > Na^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$ . Дезактивация наблюдается при содержании неорганических веществ 3 мас.% в сырье или 0.002 мас.% в катализаторе HZSM-5 [97]. Удаление щелочных, щелочно-земельных металлов и гемицеллюлозы в результате гидротермальной предварительной обработки повышает выход ароматических соединений [115].

Обнаружено, что на процесс пиролиза влияют размеры древесных гранул [116–118]. Г. Маррс с соавт. [119] показали, что важное значение имеет измельчение сырья, но, поскольку биомасса обладает волокнистой структурой, эта операция требует серьезных затрат. Для снижения затрат прибегают к торрефикации. Это одна из разновидностей предварительной обработки – мягкий пиролиз. Торрефикация осуществляется при 200–300°C в инертной атмосфере и низкой скорости нагрева [17, 120–129]. Предлагают экологически безопасную биологическую предварительную обработку биомассы [130].

С. Никс [131] расширил возможности метода bio-FLASHCHAIN®, основанного на кинетике деполимеризации как целлюлозы, так и лигнина для

точного прогнозирования общего выхода летучих веществ из любой торрефицированной древесины. С этой целью вводится подмодель состава топлива, в которой используется ароматичность углерода, добавляемая при торрефикации. Примеры сочетания процессов торрефикации и пиролиза лигноцеллюлозной биомассы, позволяющие эффективно утилизировать энергию биомассы, приведены в обзоре [132].

Глицерин является отходом переработки биосырья. Превращение глицерина в ароматические УВ исследовалось для катализаторов HZSM-5 с различной пористостью и кислотными свойствами, которые получали отдельной или многостадийной обработкой цеолита с использованием NaOH и пара. Среди всех образцов катализатор (3 ч/450°C/0.3 М NaOH/HZSM-5) показал самый высокий выход ароматических УВ (43.4%), в том числе бензола, толуола и ксилолов (31.9%), наименьшую скорость коксообразования и наибольшее время работы [133]. Это объясняют синергетическим эффектом кислотности и пористости цеолита.

#### КАТАЛИЗАТОРЫ ПРОЦЕССА БЫСТРОГО ПИРОЛИЗА

Применение катализаторов в пиролизе биосырья улучшает качество бионефти и снижает образование полукокса [32, 134]. Твердый остаток от процесса пиролиза лигноцеллюлозной биомассы можно использовать как катализатор или подложку для катализатора при пиролизе биомассы [135]. В работе [136] сообщается о разработке нового бифункционального катализатора – железо на активированном угле (Fe/AC). При сопиролизе пихты Дугласа и полиэтилена низкой плотности этот катализатор показал отличную производительность по моноциклическим ароматическим УВ благодаря вновь созданным кислотным центрам. Синергия кислотности и пористости способствовала дегидроксилированию фенола с образованием ароматических соединений с помощью реакции Н-переноса.

**Оксиды металлов.** Оксиды MgO и CaO эффективны для деоксигенирования кислот и кетонов. Они также могут способствовать реакциям фрагментации, приводящим к образованию низкомолекулярных продуктов [36]. Тем не менее оксид кальция CaO не подходит для получения ароматических УВ из сосновых опилок [137].

С.Д. Стефанидис с сотр. [138] исследовали каталитическое действие нескольких образцов MgO с различными физико-химическими свойствами на пиролиз древесных опилок из бука. Все испытанные образцы значительно уменьшили содержание кислорода и кислотность бионефти. Образцы MgO с большей площадью поверхности и пористостью проявляют лучшую каталитическую активность.

Значительную деоксигенационную активность показал CaO [139]. Смесь CaO и MgO показала хорошую активность в снижении содержания кислорода и кислотности за счет более низкого выхода жидких органических продуктов и более высокого выхода полукокса [140]. Катализатор  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  обладал низкой стойкостью к коксу и усиливал образование оксидов углерода при каталитическом пиролизе древесины тополя [141]. Таким образом, несмотря на высокие деоксигенационные свойства, оксиды переходных металлов не подходят для получения ароматических УВ из биомассы.

Оксиды переходных металлов благодаря своим разнообразным кислотно-основным свойствам по-разному влияют на образование продуктов пиролиза. Из лигнина на оксидах переходных металлов образуются, в основном, фенолы с алкоксигруппами [142]. Сходное с некаталитическим пиролизом распределение продуктов наблюдалось на  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{MnO}$ . На  $\text{NiO}$  образуется много 2-метоксифенола. Ванилин с селективностью выше 30% получен на  $\text{CuO}$  и  $\text{MoO}_3$ . Для получения 1,3-бензодиоксила, бензола и 3,4-диметокситолуола подходит  $\text{CoO}$  [142]. При пиролизе щелочного лигнина выход гваякола и его производных падает в ряду золь-гель  $\text{TiO}_2$  (36–37%)  $>$   $\text{ZrO}_2 \approx \text{CeO}_2$  (~29%)  $>$  аэроксид  $\text{TiO}_2$  (26%)  $>$  без катализатора (18%) [143]. Несмотря на высокую селективность по гваяколу, на  $\text{TiO}_2$  выход ароматических УВ незначителен из-за отсутствия сильных брэнстедовских кислотных центров.

Наноразмерный  $\text{SnO}_2$  приводит к уменьшению выхода полукокса и возрастанию выхода газообразных продуктов [144]. Катализатор  $\text{Fe(III)/CaO}$  превращал тяжелые фенолы в легкие фенолы без метоксильных групп и ненасыщенных связей в боковой цепи и значительно увеличивал выходы ароматических продуктов [145, 146]. Среди образцов катализаторов, содержащих 20% Ni на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CeO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$ , наибольшая селективность по ароматическим УВ достигнута на  $\text{Ni/ZrO}_2$  [147]. В качестве недорогого и стабильного катализатора для пиролиза биомассы предлагают красный шлам – отходы производства  $\text{Al}_2\text{O}_3$  из боксита, – состоящий из  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (основной компонент),  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Na}_2\text{O}$  [148].

Из смешанных оксидов металлов с разным соотношением металлов ( $\text{MgAl}$ ,  $\text{Mg}_2\text{Al}$ ,  $\text{Zn}_2\text{Al}$ ) на оксиде  $\text{MgAl}$  образуется наибольшее количество фурановых соединений, в то время как на оксиде  $\text{Zn}_2\text{Al}$  получается меньше низкомолекулярных продуктов и больше фенолов и ангидросахаров, чем на оксидах  $\text{Mg}_2\text{Al}$  и  $\text{MgAl}$  [149]. На твердом кислотном катализаторе на основе оксида алюминия выход бионефти из различного сырья колебался от 14 до 21 мас.%, в то время как выход газа и

твердого вещества составлял 22–31 мас.% и 17–33 мас.% соответственно [150].

**Цеолитные катализаторы.** Увеличение общей кислотности катализатора ZSM-5, контролируемое соотношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  от 23 до 280, снижает образование алкилированных ароматических соединений (ксилолы, диметилнафталины) и повышает выход незамещенных ароматических УВ (бензол, нафталин, антрацен) и полициклических ароматических соединений [151].

В последнее время иерархические цеолиты показали многообещающие результаты в процессе быстрого каталитического пиролиза [152–154]. Иерархически структурированная пористость облегчает диффузию внутри кристалла цеолита и обеспечивает доступ больших молекул к активным центрам [35]. Увеличение образования ароматических соединений и уменьшение содержания оксигенатов в иерархических цеолитах ZSM-5 коррелирует с увеличением числа доступных брэнстедовских кислотных центров на поверхности мезопор [155].

Цеолиты использовались в каталитическом пиролизе как *in situ*, так и *ex situ* [22–24]. В процессе пиролиза биомассы сосны *in situ* над HZSM-5 происходит более быстрая дезактивация катализатора по сравнению с пиролизом *ex situ* [23]. Увеличение производства ценных ароматических веществ наблюдалось при пиролизе биомассы тополя с использованием катализатора HZSM-5 как *in situ*, так и *ex situ* [22].

Для всех видов биомассы и различных цеолитов выходы ароматических соединений увеличиваются при более низких соотношениях Si/Al [138]. Подача пара во время быстрого пиролиза целлюлозы на катализаторе ZSM-5 при 500°C привела к снижению выхода ароматических соединений с 17.5 С% до 11.2 С% [156].

Высокие выходы ароматических соединений (до 39.5 С%) наблюдались при использовании коммерческого высушенного распылением катализатора ZSM-5 в пиролизе целлюлозы при 500°C [157]. Значительное снижение выхода ароматических УВ (до 10.2–15.5%) при пиролизе (600°C) сосновых опилок объяснили [158] присутствием лигнина.

Образованию ароматических соединений благоприятствует более длительное время контакта биомассы с катализатором. Оптимальные выходы по углероду наблюдаются при 520°C и объемной скорости 0.17 ч<sup>-1</sup> [159]. Оптимизирован выход ароматических УВ из ряски на ZSM-5 (Si/Al = 23) в микропиролизере. Увеличение температуры и количества катализатора способствуют образованию ароматических веществ [160]. Выход ароматических УВ растет с увеличением соотношения ZSM-5 к сырью. Из сосновых опилок наибольший выход

наблюдался при соотношении биомасса/катализатор 0.25/1 [137].

Каталитический быстрый пиролиз лигнинов, извлеченных из стеблей травы из прерий (prairie cordgrass) и осины, над ZSM-5 в реакторе Pyroprobe [161] дает наибольший выход ароматических УВ (около 13 мас.%) при 650°C и соотношении катализатор/биомасса 5:1. Основные компоненты – толуол и *n*-ксилол. При большем количестве катализатора SAPO-11 большая доля кислорода превращается в ароматические УВ, в том числе бензол, толуол, ксилолы и нафталины [162]. Из лигнина, полученного из пшеничной соломы, самый высокий выход ароматических соединений (4 мас.%) был получен на катализаторе HZSM-5 при 600°C [163]. Цеолит HZSM-5 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$ ) при пиролизе опилок показал наилучший выход ароматических веществ (21.8% С при 500°C). Однако HZSM-5 может действовать лишь как катализатор крекинга и ароматизации, но не как агент, способствующий гидрированию [164].

**Модифицированные цеолиты.** Цеолиты, модифицированные металлами, исследуют для того, чтобы повысить выходы ароматических УВ и уменьшить образование кокса. А. Весес с сотр. [165] показали, что цеолиты ZSM-5 с добавками Mg, Ni, Cu, Ga и Sn уменьшают вязкость бионефти и содержание в ней кислот и фуранов, а выходы УВ – увеличивают, хотя большой разницы с исходным ZSM-5 не обнаружено. Катализаторы Ni/ZSM-5 и Sn/ZSM-5 были наиболее перспективными образцами катализаторов благодаря их способности увеличивать выход УВ при сохранении низких скоростей коксообразования.

Обнаружено [166], что Fe/HZSM-5 и Zr/HZSM-5 повышают содержание ароматических УВ в бионефти. К.А. Муллен и А.А. Боатенг [167] показали, что на катализаторе Fe/ZSM-5 вместо *n*-ксилола и других алкилбензолов образуются бензол и нафталины. Кроме того, железо препятствует образованию фенола, тем самым уменьшая образование кокса. Похожие результаты описаны в работе [168]: выход моноциклических ароматических и алифатических соединений на Fe-HZSM-5 примерно в 2.5 раза выше по сравнению с исходным ZSM-5, при этом содержание кокса сокращается на 38%.

Для получения ароматических УВ подходят образцы цеолита ZSM-5, содержащие кобальт и никель. Пилотная установка с катализатором Co-ZSM-5 описана в работе [169]. Бионефть на катализаторе Co/ZSM-5 образуется более высокого качества, но с меньшим выходом, чем на исходном ZSM-5. Нанесение цинка на цеолит ZSM-5 благоприятно как для получения ароматических УВ, так и для снижения выхода кокса [170]. Добавки Sn, Cu, Ni, Mg к цеолитам ZSM-5 с иерархической структурой способствуют протеканию реакций деокси-

генации, катионы магния создают льюисовские кислотные центры, благоприятствующие реакциям кетонизации [171]. Выходы ароматических соединений при пиролизе полученного из биомассы фурана возрастают при добавке MgO к HZSM-5 [172].

Цеолит ZSM-5, модифицированный этилендиаминтетрауксусной кислотой [173], снижает образование кокса и повышает выход ароматических соединений по сравнению с исходным цеолитом. Китайскими исследователями [174] при каталитическом пиролизе биомассы на катализаторе Zn/HZSM-5 удалось добиться селективности по ароматическим УВ 86.48% для биомассы с добавками мочевины. Кроме того, снизились содержание кокса и дезактивация катализатора.

В качестве еще одного эффективного способа подавления выхода кокса было предложено предварительное коксование поверхности цеолитов. При предварительном коксовании HZSM-5 с помощью реакций превращения метанола в олефины [175] выход кокса постепенно снижался с увеличением процента коксования, тогда как выход УВ сначала увеличивался, а затем уменьшался с максимальным значением 53.47%.

Е.Л. Шульцидр [176] установили, что Ga/ZSM-5, полученный путем полного ионного обмена, дает до 20 С% ароматических соединений против 14.5 на исходном ZSM-5 при пиролизе *eucalyptusurophylla*. Цеолиты ZSM-5 с добавками Zn, Ni, и Ga-Ni не повышают заметно выходы ароматических УВ. Китайские исследователи показали, что на катализаторе Fe/ZSM-5 образуется меньше ароматических соединений из древесных опилок, чем на ZSM-5, но в то же время наблюдается более высокая селективность по ароматическим УВ с одним кольцом [177]. Однако в другой работе [166] считают, что выход ароматических соединений из целлюлозы, целлобиозы и лигнина на Fe/ZSM-5 выше.

Добавки Ni, Co, Mo, Ga и Pd к цеолиту ZSM-5 лишь незначительно влияют на селективность продуктов пиролиза отходов растения *Jatropha*. Выходы УВ достигали 97.5% [178, 179]. Нанесение на ZSM-5 0.5 мас.% бора незначительно снижает выходы ароматических веществ, но повышает селективность образования моноциклических ароматических УВ и, в частности, *n*-ксилола. Более высокие добавки бора сильно снижают выход ароматических соединений [180].

По сравнению с опытами без катализатора и с Al-MCM-41, добавление к Al-MCM-41 магния [181] или применение мезопористого оксида алюминия, модифицированного Fe и Cu [182] дает более высокое относительное количество ароматических УВ. Однако при этом возрастает выход кокса, газов, воды и уменьшается выход бионефти.

Удаление кремния из ZSM-5 с помощью 0.3 М NaOH вызывает увеличение мезопористости и сни-

жение микропористости [183]. В результате выход ароматических УВ из древесины бука улучшается по сравнению с исходным ZSM-5 и достигает 30.1 С%, а выход кокса удается снизить до 39.9 С%. Полагают, что более высокие концентрации NaOH снижают микропористость, что приводит к уменьшению образования ароматических соединений [184]. Схожие результаты наблюдались при пиролизе отходов картона [153]. Десиликация ZSM-5 при использовании 0.2 М NaOH увеличивает выход ароматических УВ при пиролизе древесины красного дуба с 23.9 до 27.9% по сравнению с исходным цеолитом; при этом селективность по бензолу, толуолу и ксилолу остается на прежнем уровне (67.4%) [184]. А. Пализдар и С.М. Садрамели [185] показали, что десиликация исходного цеолита ZSM-5 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$ ) до соотношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 35$  улучшает текстурные свойства цеолитов, сохраняя их кристалличность. Кроме того, было проанализировано влияние мезопористости, отношения катализатора к биомассе на степень деоксигенизации (лучшее отношение для наибольшего выхода ароматических продуктов составляет 0.4), эффективный водородный индекс, относительное содержание различных соединений и выход кокса. Более высокий выход кокса для оптимального иерархического катализатора (синтезированного 0.5 М раствором NaOH) связан с более низкой температурой окисления, что имеет решающее значение для экономичной регенерации катализатора.

Д.П. Гамлиел с сотр. [186] установили, что введение мезопор в структуру цеолитов MFI способами как сверху вниз (top-down – создание иерархической пористости путем частичной деструкции либо перестройки решетки кристаллов цеолита), так и снизу вверх (bottom-up – образование дополнительных пор непосредственно во время кристаллизации цеолита) повышает выход ароматических соединений из  $\alpha$ -целлюлозы до 20–26 С%. Выход полукокса более 45 С%. При пиролизе древесины тополя несколько более высокие выходы ароматических УВ были получены с использованием мезопористого цеолита по сравнению с коммерческим ZSM-5 [187]. Включение галлия дополнительно улучшило выходы ароматических веществ и снизило выходы кокса. Мезопористый катализатор значительно увеличивал селективность по ароматическим УВ  $\text{C}_8$ – $\text{C}_9$  среди ароматических продуктов.

Оксиды CaO и MgO, смешанные с ZSM-5, значительно улучшают выход ароматических УВ из древесины сосны. Максимальный выход ароматических соединений, который увеличивался на 30% по сравнению с чистым ZSM-5, был получен при массовом соотношении биомасса/CaO/ZSM-5 1:4:4 [188]. Добавление железа к бета-цеолиту незначительно повышает выход ароматических УВ из целлюлозы, лигнина и оболочки ядра пальмы.

При проведении пиролиза на Fe/бета-цеолите в атмосфере  $\text{H}_2$  существенно увеличился выход ароматических УВ из лигнина и оболочки ядра пальмы, содержащей 51 мас.% лигнина, по сравнению с целлюлозным сырьем [189]. Полученные в этой же работе при пиролизе оболочки ядра пальмы на бета-цеолитах выходы ароматических УВ были выше, чем на цеолитах ZSM-5. Однако трудно сравнить эти результаты, поскольку цеолиты имели различные отношения Si/Al (бета – 38, ZSM-5 – 50).

Десиликация цеолитов Y привела к более низким выходам ароматических УВ из хвойных опилок [190]. Иерархический ZSM-5 и бета-цеолиты с добавками MgO и ZnO лишь незначительно улучшают качество бионефти при пиролизе древесной щепы эвкалипта при 500°C [191]. Пиролиз древесины сосны при 500°C на комбинированном катализаторе (ZSM-5 и CaO) дал максимальный выход ароматических УВ 36 мас.% при соотношении биомассы к комбинированному катализатору 1:4 (ZSM-5/CaO = 4:1), в то время как при увеличении количества CaO возрастал выход фенолов [192].

Предложено [193] получать этилбензол из лигнина деполимеризацией лигнина в ароматические мономеры с последующим их селективным алкилированием. Это связано с тем, что выход этилбензола при деполимеризации лигнина весьма мал, поэтому требуется вторая стадия – алкилирование. На первой ступени селективность по бензолу достигает 90.2 С% на композитном катализаторе Re-Y/HZSM-5 (25). На второй стадии наиболее высокая селективность по этилбензолу составляет 72.3 С% на катализаторе HZSM-5 (25).

Более высокие выходы ароматических соединений были получены с использованием метода *in situ*, в то время как селективность по ароматическим УВ среди продуктов была выше для способа *ex situ* [194]. Это может быть объяснено тем, что при пиролизе *in situ* может образовываться больше УВ за счет подавления полимеризации радикальных молекул в твердый полукок, что может происходить во время перехода паров пиролиза в другой реактор при пиролизе *ex situ* [195].

Замена азота на  $\text{CO}_2$  в качестве атмосферы при каталитическом пиролизе на цеолитах, модифицированных металлами, подавляет образование полициклических ароматических соединений, при этом увеличивая содержание фенольных и ароматических соединений в бионефти [196]. Кроме того,  $\text{CO}_2$  повышает эффективность конверсии углерода, особенно в сочетании с Fe-модифицированным цеолитом, что дает синергический эффект.

## ГИДРОДЕОКСИГЕНАЦИЯ БИОНЕФТИ

Бионефть, полученная в результате пиролиза, содержит разнообразные кислородсодержащие

вещества: кислоты, эфиры, альдегиды, кетоны, сахара, фураны, фенолы. Гидродеоксигенация бионефти позволяет получить из них ценные ароматические углеводороды. В результате добавления водорода в качестве реагента в присутствии восстанавливающего катализатора основная доля углерода сохраняется в продуктах, а кислород извлекается, главным образом, в виде воды. Однако гидродеоксигенация бионефти происходит при высоком давлении, что приводит к увеличению стоимости процесса. Комбинированные исследования каталитического пиролиза и гидродеоксигенации до 2015 г. широко не проводились [197]. Каталитическая гидродеоксигенация фенолов, получаемых из лигнина, описана в обзоре [198].

По сравнению с  $Al_2O_3$  катализаторы, содержащие HZSM-5, способствуют ароматизации и ограничивают образование кокса за счет формы селективных микропор. Однако  $Al_2O_3$  эффективен в деоксигенировании, снижая содержание кислорода на 45% относительно эталонной фракции. Оксид алюминия обладает определенными преимуществами по сравнению с катализаторами на основе HZSM-5 благодаря своей более низкой стоимости и лучшей гидротермальной стабильности по отношению к кислотам. По сравнению с глубокой деоксигенизацией для прямого производства УВ, мягкая деоксигенизация с участием  $Al_2O_3$  может быть полезна для предварительной обработки продуктов пиролиза перед совместной переработкой бионефти с ископаемой нефтью на нефтеперерабатывающих заводах [199].

Гидрирование гваякола и *m*-крезола (модельные соединения лигнина) в мягких условиях (температура  $<350^\circ C$ , давление 1 атм) проводилось на катализаторах, содержащих медь, никель, палладий и рутений на оксидных носителях  $ZrO_2$ ,  $CeO_2$ ,  $ZrCeO_2$  с добавлением оксида рения для увеличения кислотности с целью улучшения обезвоживания продуктов пиролиза [201]. Определен ряд активности металлов:  $Pd > Ni > Ru > Cu$  и носителей:  $ZrO_2 > CeO_2 > ZrCeO_2$ . Наивысшая активность у  $PdReO_x/ZrO_2$  – выход УВ 77.2% из *m*-крезола при  $350^\circ C$ . Не происходит гидрирования кольца и образования насыщенных циклических соединений. Медь, рутений и палладий превращают *m*-крезол в толуол, а никель приводит к появлению значительной доли бензола в толуоле [200]. Количественная конверсия гваякола достигается при гидродеоксигенации на  $Ru/Al-HMS$  (10) в растворе метанола [201] или на системе ацетат никеля/фосфорноватистая кислота [202], но в этих случаях основным продуктом является циклогексан.

Превращение фенолов в ароматические УВ происходит в результате реакций восстановления и дегидратации. Реакции гидрирования катализируются переходными металлами, а реакции дегидра-

тации – кислотными активными центрами. Обычно для гидродеоксигенирования применяют переходные металлы на цеолитах. На таких катализаторах наблюдается синергический эффект металла и кислотных центров [6]. Изучаются гетерогенные катализаторы с нанесенными благородными металлами (Pt, Pd, Ru) и другими переходными металлами (Ni, Fe, Co, Mo) [203, 204]. Использование нанокатализаторов Ru/галлозит при гидрировании фенола приводит к циклогексанолу [205].

Несмотря на то, что результаты гидродеоксигенации выше на благородных металлах, исследователи уделяют много внимания другим переходным металлам из-за их низкой стоимости [206]. При деоксигенации катализаторы Ni–Cr и Ru/C показали схожую активность, но в присутствии Ni–Cr-катализатора на втором этапе возможна полимеризация ароматических соединений [207].

Благодаря большему размеру пор цеолита HY катализатор Pt/HY показал более высокую активность в гидродеоксигенации модельных соединений по сравнению с Pt/HZSM-5 [208]. Однако сильная адсорбция фенолов и их проникновение внутрь структуры цеолитов вызывает быструю дезактивацию катализатора и большие потери углерода с полукоксом. Поэтому цеолитные катализаторы не могут эффективно использоваться в мягких условиях реакции [163]. Чтобы преодолеть эту проблему последнее время предлагают оксид циркония в качестве носителя катализаторов гидродеоксигенации [209–213].

Оксиды переходных металлов представляют собой перспективную каталитическую систему для удаления кислорода из биомассы. М.В. Нолте и соавт. показали [214], что  $MoO_3$  может полностью деоксигенировать пары пиролиза целлюлозы, кукурузы и лигнина при  $400^\circ C$  и  $\sim 1,8$  бар  $H_2$ . Выходы ароматических продуктов составили 8.9, 10.0 и 16.4 % из целлюлозы, кукурузы и лигнина соответственно. При гидродеоксигенации паров пиролиза целлюлозы с использованием более низких загрузок  $MoO_3$  установлено [215], что при умеренных соотношениях катализатор/сырье (10:1 и 20:1) ароматические УВ были среди первичных продуктов (13.9–15.4 %), в то время как более высокое соотношение (200:1) привело к гидрированию одновременно образующихся алкенов, а более низкое соотношение (2:1) привело только к частичной деоксигенации.

Ароматические УВ получают на катализаторах  $MoO_3/ZrO_2$  и  $MoO_3/TiO_2$  при низком давлении  $H_2$  и  $500^\circ C$  до соотношения биомасса/ $MoO_3 < 1.5$ , выше которого образуются фураны и фенолы. В тех же условиях главные продукты при использовании ZSM-5 (соотношение Si/Al = 30) – ароматические УВ [216]. Каталитический быстрый пиролиз опилок сосны при температуре  $500^\circ C$  и атмосферном



давлении смеси 40/60%  $N_2/H_2$  с использованием пяти катализаторов: кислотного катализатора на основе оксида алюминия, восстановленных оксидов металла на основе вольфрама, восстановленных оксидов металла на основе молибдена, смешанных оксидов металла на основе железа и коммерческого катализатора гидроочистки не привел к полной деоксигенации [217]. Оптимальный температурный диапазон для пиролиза на оксиде молибдена составляет 450–475°C, объемная скорость сырья около 0.6 ч<sup>-1</sup>, давление 2.7 бар [218].

Двухступенчатый каталитический пиролиз над HZSM-5 (Si/Al = 30) с последующей гидродеоксигенацией над Ni, нанесенным на подвергнутый десицикации HZSM-5 (Si/Al = 80), который выдержал более 10 пробегов, позволяет не только повысить образование ароматических УВ и циклоалканов, но и снизить выход кокса [220]. Улучшение показателей процесса пиролиза в результате применения нескольких стадий наблюдалось и в других исследованиях [220, 221].

Изучено влияние давления водорода на гидродеоксигенацию и коксообразование [222]. При давлении 15.9 бар водорода или выше в органической фазе практически отсутствует кислород (<0.01 мас.% в сухом веществе). Выход кокса близок к постоянному (11.0–12.7 мас.%) при давлении водорода от 15.9 до 35.8 бар, но возрастал до 15.7 мас.% при давлении 3.0 бар за счет увеличения полимеризации паров пиролиза. Коксование катализаторов увеличивается при снижении давления водорода ниже 15.9 бар. Возможно использование в качестве источника водорода муравьиной кислоты [223]. Она безопаснее и дешевле водорода.

Катализаторы Pd/C, Pt/C, Rh/C расщепляют связи C–O в модельных соединениях лигнина (бензилфениловый эфир, дифениловый эфир) в сверхкритической воде при 673 К и плотности воды 0.5 г/см<sup>3</sup> без добавления газообразного водорода, давая бензол и толуол. На Ru/C образовывались, главным образом, газы [224].

### МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Конкретные химические реакции в процессе пиролиза биомассы до сих пор неясны. Тем не менее большинство исследователей используют понятие «углеводородный бассейн» – совокупность образовавшихся при разложении биомассы кислородсодержащих соединений, которые в результате реакций дегидратации, декарбонирования, декарбокислирования, олигомеризации, изомеризации, алкилирования, диспропорционирования, циклизации, полимеризации, конденсации, крекинга и ароматизации превращаются в УВ [29, 90].

Для исследования механизма пиролиза лигнина были синтезированы два вида линейных мо-

дельных полимеров лигнина, состоящих только из β-O-4 связей с C<sub>α</sub>, связанных соответственно с карбонильной группой и с гидроксильной группой [225]. Как полагают Б. Пуэртолас с соавт. [155], повышенное образование ароматических соединений обусловлено чередованием путей реакции от первоначальной дегидратации к преимущественному декарбонированию благодаря иерархической структуре цеолита.

Метод изотопных меток позволяет проследить пути превращения исходных веществ в продукты пиролиза. Определены пути образования [226–230] карбонильных соединений и фуранов при пиролизе D-глюкозы, меченой изотопом <sup>13</sup>C. В работе [230] приняли механизм реакции для C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub> (эритроза), но заменили его для C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub> (дигидроксиацетон и глицеральдегид) и C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> (ацетол). Предложенные альтернативные пути реакций предполагают, что ретроальдольная реакция гораздо более эффективна, чем фрагментация по Гробу.

Роль свободных радикалов в процессе пиролиза биомассы изучалась в работах [195, 231–234]. Не было получено никаких доказательств какой-либо корреляции между концентрацией радикалов и количеством образующихся УВ. Это означает, что реакции деоксигенирования, которые катализируются цеолитами, не связаны с радикальным механизмом.

Для предсказания продуктов пиролиза М. Адам с сотр. [235] использовали макроскопические кинетические модели. Изучена кинетика пиролиза твердой древесины в инертной и кислородной атмосфере [236]. Кажущаяся энергия активации процесса пиролиза составляет 211.59 и 187.73 кДж/моль соответственно. Определены кинетические и термодинамические параметры пиролиза древесины камфорного дерева [237], которые могут использоваться для проектирования и оптимизации промышленного реактора и выбора целевого биотоплива или химических веществ.

Получение ароматических УВ из глюкозы каталитическим быстрым пиролизом происходит в две стадии [238]. На первой стадии глюкоза термически разлагается до мелких оксигенатов (D-глицеральдегид, гидроксиацетон, гидроксиацетальдегид) через ретроальдольную реакцию, реакцию Гроба (при температурах ниже 300°C) и через реакцию дегидратации до левоглюкозана (при температурах выше 300°C). При добавлении катализатора ZSM-5 фрагментация и дегидратация протекают при 206 и 312°C и при 282 и 369°C соответственно. На второй стадии каталитического быстрого пиролиза обезвоженные продукты поступают на катализатор, где они преобразуются в ароматические УВ, CO, CO<sub>2</sub> и воду. Стадия каталитической конверсии значительно медленнее, чем начальная реакция пиролиза. Селективность по ароматическим

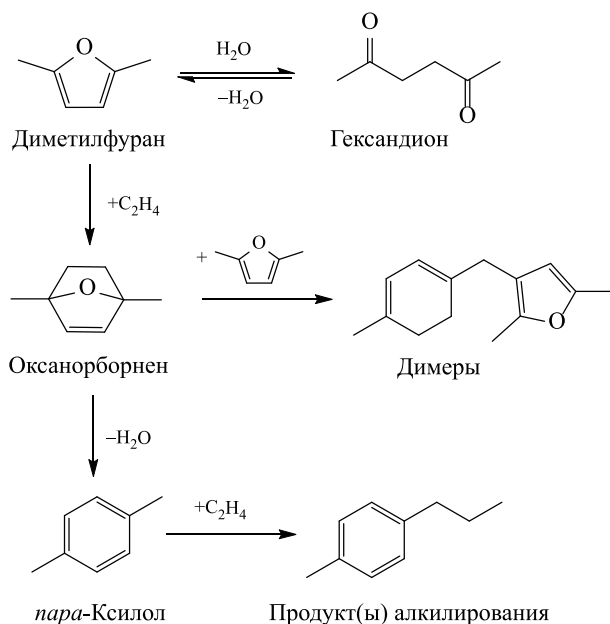


Рис. 1. Образование алкилбензолов из 2,5-диметилфурана [240].<sup>2</sup>

продуктам является функцией отношения массы катализатора к глюкозе, скорости нагревания и температуры реакции. При 600°C максимальный выход ароматических соединений по углероду составляет 32% за 4 мин при соотношении катализатор/сырье 19. Основной конкурирующей реакцией при получении ароматических веществ является образование кокса, который образуется в результате полимеризации фуранов на внешней поверхности катализатора.

*n*-Ксилол и алкилбензолы могут образовываться на цеолите через [4+2] циклоприсоединение этилена к 2,5-диметилфурану по реакции Дильса–Альдера с последующей дегидратацией (рис. 1) [239, 240].

С развитием молекулярного моделирования была предложена надежная комплексная модель механизма, включающая в себя пути образования промежуточных продуктов для пиролиза целлюлозы, которая может обеспечить точное предсказание распределения продукта. При пиролизе глюкоза теряет молекулу воды и превращается в левоглюкозан, который термически довольно устойчив. Его путь образования имеет решающее значение для механизма пиролиза целлюлозы [241–243]. Как и левоглюкозан, гидроксиметилфурфурол – важный продукт пиролиза глюкозы [244, 245]. В работе [245] изучены кинетически предпочтительные

пути образования фурфурола из глюкозы.

Наряду с изучением механизма пиролиза глюкозы методом DFT (теория функционала плотности) исследовали пиролиз соединений, содержащих три звена глюкозы (целлотриозу) [246] и два звена глюкозы (целлобиозу) [242, 247–249]. С помощью компьютерного исследования [250] раскрыта роль воды при пиролизе целлюлозы.

Расчеты методом DFT делаются для веществ в газовой фазе, однако в реальности превращения веществ при пиролизе происходят и до перехода их в газовую фазу. И эти реакции отличаются от реакций в газовой фазе [251].

Влияние KCl и CaCl<sub>2</sub> на эволюцию ангидросахаров в промежуточных звеньях пиролиза целлюлозы исследовано с использованием левоглюкозанпиранозы, мальтозана и циклодекстрина в качестве модельных соединений [252]. Значительно более высокие выходы полукокса из олигосахаридов в присутствии CaCl<sub>2</sub> указывают на заметное влияние CaCl<sub>2</sub> на вторичные реакции промежуточных продуктов реакции, приводящие к вторичному полукоксу.

Пиролиз целлюлозы происходит в двух различных кинетических режимах внутрицепочечного расщепления: низкотемпературном расщеплении гликозидной связи ( $T < 467^\circ\text{C}$ ), происходящем с низкой кажущейся энергией активации, и высокотемпературном расщеплении гликозидной связи ( $T > 467^\circ\text{C}$ ), осуществляющемся с высокой кажущейся энергией активации [253]. В этой работе использовали суррогат целлюлозы –  $\alpha$ -циклодекстрин. Охарактеризован энергетика каждого кинетического режима происходило путем измерения конверсии между 20 мс и 2.0 с. При низкотемпературном кинетическом режиме наблюдалось расщепление гликозидной связи ( $E_{a,1} = 23.2 \pm 1.9$  ккал моль<sup>-1</sup>,  $k_{0,1} = 2.0 \times 10^7$  с<sup>-1</sup>), а высокотемпературному кинетическому режиму ( $E_{a,2} = 53.7 \pm 1.1$  ккал моль<sup>-1</sup>,  $k_{0,2} = 2.4 \times 10^{16}$  с<sup>-1</sup>) могут соответствовать четыре механизма реакции, включая согласованное трансгликозилирование.

Расчетные модели пиролиза гемицеллюлозы отсутствуют из-за недостаточного понимания химической структуры гемицеллюлозы и путей ее превращения. Однако проведены исследования превращений моносахаридов, входящих в состав гемицеллюлозы: ксилозы [254] и арабинофуранозы [255], для которой предложены пять возможных путей пиролитических реакций. Рассчитаны стандартные кинетические параметры этих реакций.

Фурфурол, образующийся из целлюлозы и гемицеллюлозы, а также фенольные соединения из лигнина превращаются в «углеводородном бассейне» в ароматические углеводороды [90].

<sup>2</sup> <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cs5020783>, разрешение на перепубликование получено от ACS 19.05.2020, дальнейшие запросы на разрешение использования данного материала должны направляться в ACS.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, оптимальная температура пиролиза биомассы составляет 400–600°C, а цеолит HZSM-5 является широко распространенным катализатором для получения высоких выходов ароматических УВ. Цеолиты с большими каналами показывают лучшие результаты в процессе пиролиза, поэтому десиликция HZSM-5 представляет собой эффективный способ модификации катализатора. Катализаторы на основе благородных металлов обеспечивают самые низкие концентрации оксигенированных соединений в бионефти. Но катализаторы на основе неблагородных металлов также могут использоваться благодаря низкой стоимости и доступности. Выявление деталей механизма конкретных реакций позволит целенаправленно изменять свойства активных центров катализаторов.

В общем случае катализатор и биомассу можно подавать в реактор двумя путями: совместно (*in situ* пиролиз), либо пары продуктов пиролиза биомассы пропускать затем через слой катализатора (*ex situ* пиролиз). Пиролиз *in situ* – более интенсивный процесс, в то время как при пиролизе *ex situ* можно использовать различные условия реакции на каждом этапе процесса. Перспективный технологический путь получения ароматических углеводородов из биомассы – использование нескольких каталитических стадий.

Также отмечено, что для того, чтобы перевести большую часть углерода сырья в углерод продуктов, в качестве реакционного газа может быть использован водород для содействия деоксигенации через образование воды.

В заключение следует подчеркнуть, что проблемы безопасности и дезактивации катализатора затрудняют коммерциализацию процесса получения ароматических соединений. Поэтому нужны новые научные и технико-экономические исследования, которые позволят выбрать наиболее подходящий вариант получения ароматических углеводородов из биомассы.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Госзадания Института нефтехимического синтеза РАН.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Соавтор Максимов А.Л. является главным редактором журнала Нефтехимия. Нехаев А.И. заявляет об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Нехаев Андрей Иванович, к.х.н., в.н.с. ИНХС РАН, ORCID – 0000-0003-0511-582X

Максимов Антон Львович, д.х.н., чл.-корр. РАН, директор ИНХС РАН; профессор химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, ORCID – 0000-0001-9297-4950

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hassan H., Lim J.K., Hameed B.H. Recent progress on biomass co-pyrolysis conversion into high-quality bio-oil // *Biores. Techn.* 2016. V. 221. P. 645–655. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.09.026>
2. Власкин М.С., Костюкевич Ю.И., Владимиров Г.Н., Чернова Н.И., Киселева С.В., Григоренко А.В., Николаев Е.Н., Попель О.С., Жук А.З. Химический состав бионефти, полученной путем гидротермального сжижения биомассы *Arthrospira platensis* // *Теплофиз. выс. темпер.* 2018. Т. 56. № 6. С. 939–945. <https://doi.org/10.31857/S004036440003573-4>
3. Oh Y.H., Eom I.Y., Joo J.C., Yu J.H., Song B.K., Lee S.H., Hong S.H., Park S.J. Recent advances in development of biomass pretreatment technologies used in biorefinery for the production of bio-based fuels, chemicals and polymers // *Korean J. Chem. Eng.* 2015. V. 32. P. 1945–1959. <https://doi.org/10.1007/s11814-015-0191-y>
4. Song M., Pham H.D., Seon J., Woo H.C. Overview of anaerobic digestion process for biofuels production from marine macroalgae: a developmental perspective on brown algae // *Korean J. Chem. Eng.* 2015. V. 32. P. 567–575. <https://doi.org/10.1007/s11814-015-0039-5>
5. Ayeni A.O., Omoleye J.A., Mudliar S., Hymore F.K., Pandey R.A. Utilization of lignocellulosic waste for ethanol production: enzymatic digestibility and fermentation of pretreated shea tree sawdust // *Korean J. Chem. Eng.* 2015. V. 31. P. 1180–1186. <https://doi.org/10.1007/s11814-014-0026-2>
6. Lee E. H., Kim Y.-M., Lee I.-G., Jeon J.-K., Jung S.-C., Chung J.D., Choi W.G., Park Y.-K. Recent advances in the catalytic hydrodeoxygenation of bio-oil // *Korean J. Chem. Eng.* 2016. V. 33. P. 3299–3315. <https://doi.org/10.1007/s11814-016-0214-3>
7. Lee H., Park R.-s., Kim H., Park S.H., Jung S.-C., Jeon J.-K., Kim S.C., Park Y.-K. Hydrodeoxygenation of guaiacol over pt loaded zeolitic materials // *J. Ind. Eng. Chem.* 2016. V. 37. P. 18–21. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.03.019>
8. Parthasarathy P., Narayanan S. Effect of combined slow pyrolysis and steam gasification of sugarcane bagasse on hydrogen generation // *Korean J. Chem. Eng.* 2015. V. 32. P. 2236–2246. <https://doi.org/10.1007/s11814-015-0038-6>
9. Cha J.S., Park S.H., Jung S.-C., Ryu C., Jeon J.-K., Shin M.-C., Park Y.-K. Production and utilization of biochar: a review // *J. Ind. Eng. Chem.* 2016. V. 40. P. 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.06.002>
10. Park S.H., Cho H.J., Ryu C., Park Y.K. Removal of copper(II) in aqueous solution using pyrolytic biochars derived from red macroalga *Porphyra tenera* //

- J. Ind. Eng. Chem. 2016. V. 36. P. 314–319. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.02.021>
11. Lee H., Park R.-s., Lee H.W., Hong Y., Lee Y., Park S.H., Jung S.-C., Yoo K.-S., Jeon J.-K., Park Y.-K. Adsorptive removal of atmospheric pollutants over pyropia tenera chars // Carbon Lett. 2016. V. 19. P. 79–88. <https://doi.org/10.5714/CL.2016.19.079>
  12. Moore A., Park S., Segura C., Carrier M. Fast pyrolysis of lignin-coated radiata pine // J. Anal. Appl. Pyrol. 2015. V. 115. P. 203–213. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.07.017>
  13. Kim S.S., Lim Y.K., Choi J.H., Kim J., Othman M.R. Bio-ETBE determination in a mixture of gasoline using low level liquid scintillation counting // J. Ind. Eng. Chem. 2017. V. 49. P. 26–29. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.01.020>
  14. Chen W., Annamalai K., Sun J., Chen Y. Chemical kinetics of bean straw biofuel pyrolysis using maximum volatile release method // Korean J. Chem. Eng. 2016. V. 33. P. 2330–2336. <https://doi.org/10.1007/s11814-016-0088-4>
  15. Park H.C., Choi H.S., Lee J.E. Heat transfer of bio-oil in a direct contact heat exchanger during condensation // Korean J. Chem. Eng. 2016. V. 33. P. 1159–1169. <https://doi.org/10.1007/s11814-015-0256-y>
  16. Huber G.W., Brown R.C. Prospects and challenges of pyrolysis technologies for biomass conversion // Energy Techn. 2017. V. 5. N 1. P. 5–6. <https://doi.org/10.1002/ente.201600538>
  17. Adhikari S., Srinivasan V., Fasina O. Catalytic pyrolysis of raw and thermally treated lignin using different acidic zeolites // Energy Fuels. 2014. V. 28. N 7. P. 4532–4538. <https://doi.org/10.1021/ef500902x>
  18. Choi J.H., Kim S.-S., Woo H.C. Characteristics of vacuum fractional distillation from pyrolytic macroalgae (*Saccharina japonica*) bio-oil // J. Ind. Eng. Chem. 2017. V. 51. P. 206–215. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.03.002>
  19. Cheng Y.-T., Jae J., Shi J., Fan W., Huber G.W. Production of Renewable Aromatic Compounds by Catalytic Fast Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass With Bifunctional Ga/ZSM-5 catalysts // Angew. Chem. Int. Ed. 2012. V. 51. N 6. P. 1387–1390. <https://doi.org/10.1002/anie.201107390>
  20. Kim Y.-M., Han T.U., Hwang B.A., Lee H.W., Park Y.-K., Kim S. Pyrolysis kinetics and product properties of softwoods, hardwoods, and the nut shell of softwood // Korean J. Chem. Eng. 2016. V. 33. P. 2350–235. <https://doi.org/10.1007/s11814-016-0142-2>
  21. Han T.U., Kim Y.-M., Watanabe A., Teramae N., Park Y.-K., Kim S. Pyrolysis kinetic analysis of poly(methyl methacrylate) using evolved gas analysis-mass spectrometry // Korean J. Chem. Eng. 2017. V. 34. P. 1214–1221. <https://doi.org/10.1007/s11814-016-0354-5>
  22. Wang K., Johnston P.A., Brown R.C. Comparison of *in situ* and *ex situ* Catalytic Pyrolysis in a Micro-Reactor System // Biores. Techn. 2014. V. 173. P. 124–13. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.09.097>
  23. Lisa K., French R.J., Orton K.A., Yung M.M., Johnson D.K., ten Dam J., Watson M.J., Nimlos M.R. *In situ* and *ex situ* catalytic pyrolysis of pine in a bench-scale fluidized bed reactor system // Energy Fuels. 2016. V. 30. N 3. P. 2144–215. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02165>
  24. Luo G., Resende F.L.P. *In situ* and *ex situ* upgrading of pyrolysis vapors from beetle-killed trees // Fuel. 2016. V. 166. P. 367–375. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.126>
  25. Shafaghat H., Rezaei P.S., Ro D., Jae J., Kim B.-S., Jung S.-C., Sung B.H., Park Y.-K. *In situ* catalytic pyrolysis of lignin in a bench-scale fixed bed pyrolyzer // J. Ind. Eng. Chem. 2017. V. 54. P. 447–453. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.06.026>
  26. Lam S.S., Mahari W.A.W., Cheng C.K., Omar R., Chong C.T., Chase H.A. Recovery of diesel-like fuel from waste palm oil by pyrolysis using a microwave heated bed of activated carbon // Energy. 2016. V. 115. Part 1. P. 791–799. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.09.076>
  27. Lam S.S., Mahari W.A.W., Jusoh A., Chong C.T., Lee C.L., Chase H.A. Pyrolysis using microwave absorbents as reaction bed: an improved approach to transform used frying oil into biofuel product with desirable properties // J. Clean. Prod. 2017. V. 147. P. 263–272. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.01.085>
  28. Lee Y., Shafaghat H., Kim J., Jeon J.-K., Jung S.-C., Lee I.-G., Park Y.-K. Upgrading of pyrolysis bio-oil using WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> and amberlyst catalysts: evaluation of acid number and viscosity // Korean J. Chem. Eng. 2017. V. 34. P. 2180–218. <https://doi.org/10.1007/s11814-017-0126-x>
  29. 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.peccs.2017.05.004>
  30. Moore A., Park S., Segura C., Carrier M. Fast pyrolysis of lignin-coated radiata pine // J. Anal. Appl. Pyrol. 2015. V. 115. P. 203–213. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.07.017>
  31. van Haveren J., Scott E.L., Sanders J. Bulk chemicals from biomass // Biofuels, Bioprod. Bioref. 2008. V. 2. N 1. P. 41–57. <https://doi.org/10.1002/bbb.43>
  32. Asadieraghi M., Daud W.M.A.W., Abbas H.F. Heterogeneous catalysts for advanced bio-fuel production through catalytic biomass pyrolysis vapor upgrading: a review // RSC Adv. 2015. V. 5. N 28. P. 22234–22255. <https://doi.org/10.1039/C5RA00762C>
  33. Ruddy D.A., Schaidle J.A., Ferrell III J.R., Wang J., Moens L., Hensley J.E. Recent advances in heterogeneous catalysts for bio-oil upgrading via “*ex situ* catalytic fast pyrolysis”: catalyst development through the study of model compounds // Green Chem. 2014. V. 16. N 2. P. 454–490. <https://doi.org/10.1039/C3GC41354C>
  34. Liu C., Wang H., Karim A.M., Sun J., Wang Y. Catalytic Fast Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass // Chem. Soc.

- Rev. 2014. V. 43. N 22. P. 7594–7623. <https://doi.org/10.1039/C3CS60414D>
35. *Ennaert T., Van Aelst J., Dijkmans J., De Clercq R., Schutyser W., Dusselier M., Verboekend D., Sels B.F.* potential and challenges of zeolite chemistry in the catalytic conversion of biomass // *Chem. Soc. Rev.* 2016. V. 45. P. 584–61. <https://doi.org/10.1039/C5CS00859J>
36. *Nolte M.W., Shanks B.H.* A perspective on catalytic strategies for deoxygenation in biomass pyrolysis // *Energy Techn.* 2017. V. 5. N 1. P. 7–18. <https://doi.org/10.1002/ente.201600096>
37. *Cheng F., Brewer C.E.* Producing jet fuel from biomass lignin: potential pathways to alkyl-benzenes and cycloalkanes // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2017. V. 72. P. 673–722. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.030>
38. *Ong H.C., Chen W.-H., Singh Y., Gan Y.Y., Chen C.-Y., Show P.L.* A state-of-the-art review on thermochemical conversion of biomass for biofuel production: a TG-FTIR approach // *Energy Conv. Manag.* 2020. V. 209. ID 112634. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.112634>
39. *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 // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2020. V. 121. ID 109676. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109676>
40. *Hansen S., Mirkouei A., Diaz L.A.* A comprehensive state-of-technology review for upgrading bio-oil to renewable or blended hydrocarbon fuels // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2020. V. 118. ID 109548. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109548>
41. *Lange J.-P.* Renewable feedstocks: the problem of catalyst deactivation and its mitigation // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015. V. 54. N 45. P. 13186–13197. <https://doi.org/10.1002/anie.201503595>
42. *Kumar G., Shobana S., Chen W.-H., Bach Q.-V., Kim S.-H., Atabani A.E., Chang J.-S.* A review of thermochemical conversion of microalgal biomass for biofuels: chemistry and processes // *Green Chem.* 2017. V. 19. N 1. P. 44–67. <https://doi.org/10.1039/C6GC01937D>
43. *Zhang X., Lei H., Chen S., Wu J.* Catalytic co-pyrolysis of lignocellulosic biomass with polymers: a critical review // *Green Chem.* 2016. V. 18. N 15. P. 4145–4169. <https://doi.org/10.1039/C6GC00911E>
44. *Miandad R., Barakat M.A., Aburiazza A.S., Rehan M., Nizami A.S.* Catalytic pyrolysis of plastic waste: a review // *Proc. Saf. Environ. Prot.* 2016. V. 102. P. 822–838. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.06.022>
45. *Yildiz G., Ronsse F., van Duren R., Prins W.* Challenges in the design and operation of processes for catalytic fast pyrolysis of woody biomass // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2016. V. 57. P. 1596–1610. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.202>
46. *Parihar A., Bhattacharya S.* Cellulose fast pyrolysis for platform chemicals: assessment of potential targets and suitable reactor technology // *Biofuels Bioprod. Bioref.* 2020. V. 14. N 2. P. 446–46. <https://doi.org/10.1002/bbb.2066>
47. *Van Schoubroeck S., Van Dael M., Van Passel S., Malina R.* A review of sustainability indicators for biobased chemicals // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2018. V. 94. P. 115–126. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.06.007>
48. *Kan T., Strezov V., Evans T.J.* Lignocellulosic biomass pyrolysis: a review of product properties and effects of pyrolysis parameters // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2016. V. 57. P. 1126–1140. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.185>
49. *Saraeian A., Nolte M.W., Shanks B.H.* Deoxygenation of biomass pyrolysis vapors: improving clarity on the fate of carbon // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2019. V. 104. P. 262–280. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.01.037>
50. *Kanaujia P.K., Sharma Y.K., Garg M.O., Tripathi D., Singh R.* Review of analytical strategies in the production and upgrading of bio-oils derived from lignocellulosic biomass // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2014. V. 105. P. 55–74. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.10.004>
51. *Stoš M., Kubička D., Chudoba J., Pospíšil M.* Overview of analytical methods used for chemical characterization of pyrolysis bio-oil // *Energy Fuel.* 2014. V. 28. N 1. P. 385–402. <https://doi.org/10.1021/ef402047y>
52. *Zhang Y., Chen P., Liu S., Peng P., Min M., Cheng Y., Anderson E., Zhou N., Fan L., Liu C., Chen G., Liu Y., Lei H., Li B., Ruan R.* Effects of feedstock characteristics on microwave-assisted pyrolysis – A review // *Biores. Techn.* 2017. V. 230. P. 143–151. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.01.046>
53. *Chen X., Che Q., Li S., Liu Z., Yang H., Chen Y., Wang X., Shao J., Chen H.* Recent developments in lignocellulosic biomass catalytic fast pyrolysis: Strategies for the optimization of bio-oil quality and yield // *Fuel Proc. Techn.* 2019. V. 196. ID 106180. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106180>
54. *Rezaei P.S., Shafaghath H., Daud W.M.A.W.* Production of green aromatics and olefins by catalytic cracking of oxygenate compounds derived from biomass pyrolysis: A review // *Appl. Catal. A: Gen.* 2014. V. 469. P. 490–511. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.09.036>
55. *Galadima A., Muraza O.* In situ fast pyrolysis of biomass with zeolite catalysts for bioaromatics/gasoline production: A review // *Energy Conv. Manag.* 2015. V. 105. P. 338–354. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.07.078>
56. *Kim S.-S., Ly H.V., Chun B.H., Ko J.-H., Kim J.* Thermogravimetric characteristics of  $\alpha$ -cellulose and decomposition kinetics in a micro-tubing reactor // *Korean J. Chem. Eng.* 2016. V. 33. P. 3128–3133. <https://doi.org/10.1007/s11814-016-0143-1>
57. *Custodis V.B.F., Hemberger P., Ma Z., van Bokhoven J.A.* Mechanism of fast pyrolysis of lignin: studying model compounds // *J. Phys. Chem. B.* 2014. V. 118. N 29. P. 8524–8531. <https://doi.org/10.1021/jp5036579>
58. *Ma Z., Custodis V., Hemberger P., Bährle C., Vogel F., Jeschke G., van Bokhoven J.A.* Chemicals from lignin by

- catalytic fast pyrolysis, from product control to reaction mechanism // *CHIMIA Int. J. Chem.* 2015. V. 69. N 10. P. 597–602. <https://doi.org/10.2533/chimia.2015.597>
59. Kotake T., Kawamoto H., Saka S. Mechanisms for the formation of monomers and oligomers during the pyrolysis of a softwood lignin // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2014. V. 105. P. 309–316. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.11.018>
  60. Ohra-aho T., Linnekoski J. Catalytic pyrolysis of lignin by using analytical pyrolysis-GC-MS // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2015. V. 113. P. 186–192. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.12.012>
  61. Jin W., Shen D., Liu Q., Xiao R. Evaluation of the co-pyrolysis of lignin with plastic polymers by TG-FTIR and Py-GC/MS // *Polym. Degrad. Stabil.* 2016. V. 133. P. 65–74. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.08.001>
  62. Fan L., Chen P., Zhang Y., Liu S., Liu Y., Wang Y., Dai L., Ruan R. Fast microwave-assisted catalytic co-pyrolysis of lignin and low-density polyethylene with HZSM-5 and MgO for improved bio-oil yield and quality // *Biores. Techn.* 2017. V. 225. P. 199–205. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.11.072>
  63. Wang S., Ru B., Lin H., Sun W. Pyrolysis behaviors of four O-acetyl-preserved hemicelluloses isolated from hardwoods and softwoods // *Fuel.* 2015. V. 150. P. 243–251. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.02.045>
  64. Kim Y.-M., Park S., Kang B.S., Jae J., Ree G.H., Jung S.-C., Park Y.-K. Suppressed char agglomeration by rotary kiln reactor with alumina ball during the pyrolysis of Kraft lignin // *J. Ind. Eng. Chem.* 2018. V. 66. P. 72–77. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.05.041>
  65. Hita I., Deuss P.J., Bonura G., Frusteri F., Heeres H.J. Biobased chemicals from the catalytic depolymerization of Kraft lignin using supported noble metal-based catalysts // *Fuel Proc. Techn.* 2018. V. 179. P. 143–15. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.06.018>
  66. Custodis V.B.F., Bährle C., Vogel F., van Bokhoven J.A. Phenols and aromatics from fast pyrolysis of variously prepared lignins from hard- and softwoods // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2015. V. 115. P. 214–223. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.07.018>
  67. Zheng A., Zhao Z., Chang S., Huang Z., Wu H., Wang X., He F., Li H. Effect of crystal size of ZSM-5 on the aromatic yield and selectivity from catalytic fast pyrolysis of biomass // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2014. V. 383–384. P. 23–30. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2013.11.005>
  68. Gholizadeh M., Hu X., Liu Q. A mini review of the specialties of the bio-oils produced from pyrolysis of 20 different biomasses // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2019. V. 114. ID 109313. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109313>
  69. Kalogiannis K.G., Matsakas L., Lappas A.A., Rova U., Christakopoulos P. Aromatics from beechwood organosolv lignin through thermal and catalytic pyrolysis // *Energies.* 2019. V. 12. N 9. ID 1606. <https://doi.org/10.3390/en12091606>
  70. Charisteidis I., Lazaridis P., Fotopoulos A., Pachatouridou E., Matsakas L., Rova U., Christakopoulos P., Triantafyllidis K. Catalytic fast pyrolysis of lignin isolated by hybrid Organosolv—steam explosion pretreatment of hardwood and softwood biomass for the production of phenolics and aromatics // *Catalysts.* 2019. V. 9. N 11. ID 935. <https://doi.org/10.3390/catal9110935>
  71. Wang W., Luo Z., Li S., Xue S., Sun H. Novel Micro-Mesoporous Composite ZSM-5 Catalyst for aromatics production by catalytic fast pyrolysis of lignin residues // *Catalysts.* 2020. V. 10. N 4. ID 378. <https://doi.org/10.3390/catal10040378>
  72. Lee Y., Oh D., Kim Y.-M., Jae J., Jung S.-C., Jeon J.-K., Kim S.-C., Park Y.-K. Catalytic copyrolysis of cork oak and bio-oil distillation residue // *Appl. Surf. Sci.* 2018. V. 429. P. 95–101. <https://doi.org/10.1016/j.apusc.2017.06.136>
  73. Wang Z., Liu G., Shen D., Wu C., Gu S. Co-pyrolysis of lignin and polyethylene with the addition of transition metals – Part I: Thermal behavior and kinetics analysis // *J. Energy Inst.* 2020. V. 93. N 1. P. 281–291. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2019.03.003>
  74. Kim Y.-M., Jeong J., Ryu S., Lee H.W., Jung J.S., Siddiqui M.Z., Jung S.-C., Jeon J.-K., Jae J., Park Y.-K. Catalytic pyrolysis of wood polymer composites over hierarchical mesoporous zeolites // *Energy Conv. Manag.* 2019. V. 195. P. 727–737. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.05.034>
  75. Muneer B., Zeeshan M., Qaisar S., Razaq M., Iftikhar H. Influence of *in situ* and *ex situ* HZSM-5 catalyst on co-pyrolysis of corn stalk and polystyrene with a focus on liquid yield and quality // *J. Clean. Prod.* 2019. V. 237. ID 117762. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117762>
  76. Wang J., Jiang J., Wang X., Wang R., Wang K., Pang S., Zhong Z., Sun Y., Ruan R., Ragauskas A.J. Converting polycarbonate and polystyrene plastic wastes into aromatic hydrocarbons via catalytic fast co-pyrolysis // *J. Hazard. Mater.* 2020. V. 386. ID 121970. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121970>
  77. Xu S., Cao B., Uzojejinwa B.B., Odey E.A., Wang S., Shang H., Li C., Hu Y., Wang Q., Nwakaire J.N. Synergistic effects of catalytic co-pyrolysis of macroalgae with waste plastics // *Proc. Saf. Environ. Protect.* 2020. V. 137. P. 34–48. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.02.001>
  78. Park Y.-K., Lee B., Watanabe A., Lee H.W., Lee J.Y., Kim S., Han T.U., Kim Y.-M. Catalytic Copyrolysis of cork oak and waste plastic films over HBeta // *Catalysts.* 2018. V. 8. N 8. ID 318. <https://doi.org/10.3390/catal8080318>
  79. Zhang L., Bao Z., Xia S., Lu Q., Walters K.B. Catalytic pyrolysis of biomass and polymer wastes // *Catalysts.* 2018. V. 8. N 12. ID 659. <https://doi.org/10.3390/catal8120659>
  80. Bi P., Wang J., Zhang Y., Jiang P., Wu X., Liu J., Xue H., Wang T., Li Q. From lignin to cycloparaffins and aromatics: Directional synthesis of jet and diesel fuel range biofuels using biomass // *Biores. Techn.*

2015. V. 183. P. 10–17. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.02.023>
81. *Rinaldi R., Jastrzebski R., Clough M.T., Ralph J., Kennema M., Bruijninx P.C.A., Weckhuysen B.M.* Paving the way for lignin valorisation: Recent advances in bioengineering, biorefining and catalysis // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. V. 55. N 29. P. 8164–8215. <https://doi.org/10.1002/anie.201510351>
82. *Gosselink R.J.A., Teunissen W., van Dam J.E.G., Jong E., Gellerstedt G., Scott E.L., Sanders J.P.M.* Lignin depolymerisation in supercritical carbon dioxide/acetone/water fluid for the production of aromatic chemicals // *Biores. Techn.* 2012. V. 106. P. 173–177. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.11.121>
83. *Agarwal A., Rana M., Park J.-H.* Advancement in technologies for the depolymerization of lignin // *Fuel Proc. Techn.* 2018. V. 181. P. 115–132. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.09.017>
84. *Ha J.-M., Hwang K.-R., Kim Y.-M., Jae J., Kim K.H., Lee H.W., Kim J.-Y., Park Y.-K.* Recent progress in the thermal and catalytic conversion of lignin // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2019. V. 111. P. 422–441. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.05.034>
85. *Westerhof R.J.M., Oudenhoven S.R.G., Marathe P.S., Engelen M., Garcia-Perez M., Wang Z., Kersten S.R.A.* The interplay between chemistry and heat/mass transfer during the fast pyrolysis of cellulose // *React. Chem. Eng.* 2016. V. 1. P. 555–566. <https://doi.org/10.1039/C6RE00100A>
86. *Pecha M.B., Montoya J.I., Ivory C., Chejne F., Garcia-Perez M.* Modified pyroprobe captive sample reactor: Characterization of reactor and cellulose pyrolysis at vacuum and atmospheric pressures // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2017. V. 56. N 18. P. 5185–5200. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b00463>
87. *Proano-Aviles J., Lindstrom J.K., Johnston P.A., Brown R.C.* Heat and mass transfer effects in a furnace based micropyrolyzer // *Energy Techn.* 2017. V. 5. N 1. P. 189–195. <https://doi.org/10.1002/ente.201600279>
88. *Ansari K.B., Arora J.S., Chew J.W., Dauenhauer P.J., Mushrif S.H.* Effect of temperature and transport on the yield and composition of pyrolysis-derived bio-oil from glucose // *Energy Fuels.* 2018. V. 32. N 5. P. 6008–6021. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b00852>
89. *Hu X., Guo H., Gholizadeh M., Sattari B., Liu Q.* Pyrolysis of different wood species: Impacts of C/H ratio in feedstock on distribution of pyrolysis products // *Biomass Bioenergy.* 2019. V. 120. P. 28–39. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.10.021>
90. *Wang K., Kim K.H., Brown R.C.* Catalytic pyrolysis of individual components of lignocellulosic biomass // *Green Chem.* 2014. V. 16. N 2. P. 727–735. <https://doi.org/10.1039/C3GC41288A>
91. *Passos F., Uggetti E., Carrère H., Ferrer I.* Pretreatment of microalgae to improve biogas production: A review // *Biores. Techn.* 2014. V. 172. P. 403–412. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.08.114>
92. *Asadieraghi M., Daud W.M.A.W.* Characterization of lignocellulosic biomass thermal degradation and physicochemical structure: Effects of demineralization by diverse acid solutions // *Energy Conv. Manag.* 2014. V. 82. P. 71–82. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.03.007>
93. *Liu Z., Balasubramanian R.* Upgrading of waste biomass by hydrothermal carbonization (HTC) and low temperature pyrolysis (LTP): A comparative evaluation // *Appl. Energy.* 2014. V. 114. P. 857–864. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.06.027>
94. *Ma Y., Zhang H., Yang H., Zhang Y.* The effect of acid washing pretreatment on bio-oil production in fast pyrolysis of rice husk // *Cellulose.* 2019. V. 26. P. 8465–8474. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02589-5>
95. *Hu S., Jiang L., Wang Y., Su S., Sun L., Xu B., He L., Xiang J.* Effects of inherent alkali and alkaline earth metallic species on biomass pyrolysis at different temperatures // *Biores. Techn.* 2015. V. 192. P. 23–30. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.05.042>
96. *Carpenter D., Westover T.L., Czernik S., Jablonski W.* Biomass feedstocks for renewable fuel production: a review of the impacts of feedstock and pretreatment on the yield and product distribution of fast pyrolysis bio-oils and vapors // *Green Chem.* 2014. V. 16. N 2. P. 384–406. <https://doi.org/10.1039/C3GC41631C>
97. *Yildiz G., Ronsse F., Venderbosch R., van Duren R., Kersten S.R.A., Prins W.* Effect of biomass ash in catalytic fast pyrolysis of pine wood // *Appl. Catal. B: Environ.* 2015. V. 168–169. P. 203–211. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.12.044>
98. *Trendewicz A., Evans R., Dutta A., Sykes R., Carpenter D., Braun R.* Evaluating the effect of potassium on cellulose pyrolysis reaction kinetics // *Biomass Bioenergy.* 2015. V. 74. P. 15–25. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2015.01.001>
99. *Banks S.W., Nowakowski D.J., Bridgwater A.V.* Impact of Potassium and Phosphorus in Biomass on the Properties of Fast Pyrolysis Bio-oil // *Energy Fuels.* 2016. V. 30. N 10. P. 8009–8018. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b01044>
100. *Zhou X.W., Mayes H.B., Broadbelt L.J., Nolte M.W., Shanks B.H.* Fast pyrolysis of glucose based carbohydrates with added NaCl part 1: Experiments and development of a mechanistic model // *AIChE J.* 2016. V. 62. N 3. P. 766–777. <https://doi.org/10.1002/aic.15106>
101. *Zhou X.W., Mayes H.B., Broadbelt L.J., Nolte M.W., Shanks B.H.* Fast pyrolysis of glucose based carbohydrates with added NaCl part 2: Validation and evaluation of the mechanistic model // *AIChE J.* 2016. V. 62. N 3. P. 778–791. <https://doi.org/10.1002/aic.15107>
102. *Zhao N., Li B.-X.* The effect of sodium chloride on the pyrolysis of rice husk // *Appl. Energy.* 2016. V. 178. P. 346–352. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.06.082>
103. *Liu D., Yu Y., Hayashi J.-i., Moghtaderi B., Wu H.* Contribution of dehydration and depolymerization reactions during the fast pyrolysis of various salt-loaded celluloses at low temperatures // *Fuel.* 2014. V. 136. P. 62–68. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.07.025>
104. *Liu D., Yu Y., Long Y., Wu H.* Effect of MgCl<sub>2</sub> loading on the evolution of reaction intermediates during cellulose fast pyrolysis at 325 °C // *Proc. Combust.*



- Inst. 2015. V. 35. N 2. P. 2381–2388. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2014.05.026>
105. *Zhu C., Maduskar S., Paulsen A.D., Dauenhauer P.J.* Alkaline earth metal catalyzed thin film pyrolysis of cellulose // *ChemCatChem*. 2016. V. 8. N 4. P. 818–829. <https://doi.org/10.1002/cctc.201501235>
  106. *Carvalho W.S., Cunha I.F., Pereira M.S., Ataíde C.H.* Thermal decomposition profile and product selectivity of analytical pyrolysis of sweet sorghum bagasse: Effect of addition of inorganic salts // *Ind. Crops Prod*. 2015. V. 74. P. 372–380. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.05.020>
  107. *Di Blasi C., Branca C., Galgano A., Zenone F.* Modifications in the thermicity of the pyrolysis reactions of ZnCl<sub>2</sub>-loaded wood // *Ind. Eng. Chem. Res*. 2015. V. 54. N 51. P. 12741–12749. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b03694>
  108. *Oh S.-J., Choi G.-G., Kim J.-S.* Fast pyrolysis of corn stover using ZnCl<sub>2</sub>: Effect of washing treatment on the furfural yield and solvent extraction of furfural // *Energy*. 2015. V. 88. P. 697–702. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.05.101>
  109. *Yin L., Leng E., Fang Y., Liu T., Gong X., Zhou J.* Effects of KCl, KOH and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> on the pyrolysis of C<sub>β</sub>-O type lignin-related polymers // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2020. V. 147. ID 104809. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2020.104809>
  110. *Collard F.-X., Bensakhria A., Drobek M., Volle G., Blin J.* Influence of impregnated iron and nickel on the pyrolysis of cellulose // *Biomass Bioenergy*. 2015. V. 80. P. 52–62. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2015.04.032>
  111. *Yuan H., Xing S., Huhetaoli, Lu T., Chen Y.* Influences of copper on the pyrolysis process of demineralized wood dust through thermogravimetric and Py-GC/MS analysis // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2015. V. 112. P. 325–332. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.01.005>
  112. *Eibner S., Broust F., Blin J., Julbe A.* Catalytic effect of metal nitrate salts during pyrolysis of impregnated biomass // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2015. V. 113. P. 143–152. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.11.024>
  113. *Wang K.G., Zhang J., Shanks B.H., Brown R.C.* The deleterious effect of inorganic salts on hydrocarbon yields from catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass and its mitigation // *Appl. Energy*. 2015. V. 148. P. 115–120. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.03.034>
  114. *Mahadevan R., Adhikari S., Shakya R., Wang K., Dayton D., Lehrich M., Taylor S.E.* Effect of alkali and alkaline earth metals on in-situ catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass: A microreactor study // *Energy Fuels*. 2016. V. 30. N 4. P. 3045–3056. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02984>
  115. *Dai L., Wang Y., Liu Y., Ruan R., He C., Duan D., Zhao Y., Yu Z., Jiang L., Wu Q.* Bridging the relationship between hydrothermal pretreatment and co-pyrolysis: Effect of hydrothermal pretreatment on aromatic pro-  
duction // *Energy Conv. Manag.* 2019. V. 180. P. 36–43. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.10.079>
  116. *Rezaei H., Yazdanpanah F., Lim C.J., Lau A., Sokhansanj S.* Pyrolysis of ground pine chip and ground pellet particles // *Can. J. Chem. Eng.* 2016. V. 94. N 10. P. 1863–1871. <https://doi.org/10.1002/cjce.22574>
  117. *Paulauskas R., Džiugys A., Striūgas N.* Experimental investigation of wood pellet swelling and shrinking during pyrolysis // *Fuel*. 2015. V. 142. P. 145–151. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.11.023>
  118. *Zeng K., Soria J., Gauthier D., Mazza G., Flamant G.* Modeling of beech wood pellet pyrolysis under concentrated solar radiation // *Renew. Energy*. 2016. V. 99. P. 721–729. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.07.051>
  119. *Marrs G., Zamora-Cristales R., Sessions J.* Forest biomass feedstock cost sensitivity to grinding parameters for bio-jet fuel production // *Renew. Energy*. 2016. V. 99. P. 1082–1091. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.07.071>
  120. *Chen Y., Yang H., Yang Q., Hao H., Zhu B., Chen H.* Torrefaction of agriculture straws and its application on biomass pyrolysis poly-generation // *Biores. Techn.* 2014. V. 156. P. 70–77. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.088>
  121. *Chen W.-H., Peng J., Bi X.T.* A state-of-the-art review of biomass torrefaction, densification and applications // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2015. V. 44. P. 847–866. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.12.039>
  122. *Gucho E.M., Shahzad K., Bramer E.A., Akhtar N.A., Brem G.* Experimental study on dry torrefaction of beech wood and miscanthus // *Energies*. 2015. V. 8. N 5. P. 3903–3923. <https://doi.org/10.3390/en8053903>
  123. *Mei Y., Liu R., Yang Q., Yang H., Shao J., Draper C., Zhang S., Chen H.* Torrefaction of cedarwood in a pilot scale rotary kiln and the influence of industrial flue gas // *Biores. Techn.* 2015. V. 177. P. 355–360. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.10.113>
  124. *Mei Y., Che Q., Yang Q., Draper C., Yang H., Zhang S., Chen H.* Torrefaction of different parts from a corn stalk and its effect on the characterization of products // *Ind. Crops Prod*. 2016. V. 92. P. 26–33. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.07.021>
  125. *Wen J.-L., Sun S.-L., Yuan T.-Q., Xu F., Sun R.-C.* Understanding the chemical and structural transformations of lignin macromolecule during torrefaction // *Appl. Energy*. 2014. V. 121. P. 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.02.001>
  126. *Wang S., Dai G., Ru B., Zhao Y., Wang X., Xiao G., Luo Z.* Influence of torrefaction on the characteristics and pyrolysis behavior of cellulose // *Energy*. 2017. V. 120. P. 864–871. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.11.135>
  127. *Chen D., Li Y., Deng M., Wang J., Chen M., Yan B., Yuan Q.* Effect of torrefaction pretreatment and catalytic pyrolysis on the pyrolysis poly-generation of pine wood // *Biores. Techn.* 2016. V. 214. P. 615–622. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.04.058>



128. Mahadevan R., Adhikari S., Shakya R., Wang K., Dayton D.C., Li M., Pu Y., Ragauskas A.J. Effect of torrefaction temperature on lignin macromolecule and product distribution from HZSM-5 catalytic pyrolysis // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2016. V. 122. P. 95–105. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.10.011>
129. Zheng A., Jiang L., Zhao Z., Huang Z., Zhao K., Wei G., Wang X., He F., Li H. Impact of torrefaction on the chemical structure and catalytic fast pyrolysis behavior of hemicellulose, lignin, and cellulose // *Energy Fuels.* 2015. V. 29. N 12. P. 8027–8034. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01765>
130. Saha B.C., Qureshi N., Kennedy G.J., Cotta M.A. Biological pretreatment of corn stover with white-rot fungus for improved enzymatic hydrolysis // *Int. Biodeter. Biodegrad.* 2016. V. 109. P. 29–35. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2015.12.020>
131. Niksa S. bio-FLASHCHAIN® theory for rapid devolatilization of biomass 2. Predicting total yields for torrefied woods // *Fuel.* 2020. V. 263. ID 116645. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116645>
132. Dai L., Wang Y., Liu Y., Ruan R., He C., Yu Z., Jiang L., Zeng Z., Tian X. Integrated process of lignocellulosic biomass torrefaction and pyrolysis for upgrading bio-oil production: A state-of-the-art review // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2019. V. 107. P. 20–36. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.02.015>
133. Wang F., Chu X., Zhao P., Zhu F., Li Q., Wu F., Xiao G. Shape selectivity conversion of biomass derived glycerol to aromatics over hierarchical HZSM-5 zeolites prepared by successive steaming and alkaline leaching: Impact of acid properties and pore constraint // *Fuel.* 2020. V. 262. ID 116538. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116538>
134. Grams J., Ruppert A.M. Development of heterogeneous catalysts for thermo-chemical conversion of lignocellulosic biomass // *Energies.* 2017. V. 10. N 4. ID 545. <https://doi.org/10.3390/en10040545>
135. Gholizadeh M., Hu X., Liu Q. Progress of using biochar as a catalyst in thermal conversion of biomass // *Rev. Chem. Eng.* 2019. V. 35. P. 1–35. <https://doi.org/10.1515/revce-2018-0070>
136. Lin X., Lei H., Huo E., Qian M., Mateo W., Zhang Q., Zhao Y., Wang C., Villota E. Enhancing jet fuel range hydrocarbons production from catalytic co-pyrolysis of Douglas fir and low-density polyethylene over bifunctional activated carbon catalysts // *Energy Conv. Manag.* 2020. V. 211. ID 112757. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.112757>
137. Rahman M., Chai M., Sarker M., Nishu, Liu R. Catalytic pyrolysis of pinewood over ZSM-5 and CaO for aromatic hydrocarbon: Analytical Py-GC/MS study // *J. Energy Inst.* 2020. V. 93. P. 425–435. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2019.01.014>
138. Stefanidis S.D., Karakoulia S.A., Kalogiannis K.G., Iliopoulou E.F., Delimitis A., Yiannoulakis H., Zampetakis T., Lappas A.A., Triantafyllidis K.S. Natural magnesium oxide (MgO) catalysts: A cost-effective sustainable alternative to acid zeolites for the in situ upgrading of biomass fast pyrolysis oil // *Appl. Catal. B: Environ.* 2016. V. 196. P. 155–173. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.05.031>
139. Case P.A., Truong C., Wheeler M.C., De Sisto W.J. Calcium-catalyzed pyrolysis of lignocellulosic biomass components // *Biores. Techn.* 2015. V. 192. P. 247–252. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.05.028>
140. Veses A., Aznar M., Martínez I., Martínez J.D., López J.M., Navarro M.V., Callén M.S., Murillo R., García T. Catalytic pyrolysis of wood biomass in an auger reactor using calcium-based catalysts // *Biores. Techn.* 2014. V. 162. P. 250–258. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.03.146>
141. Kelkar S., Saffron C.M., Andreassi K., Li Z., Murkute A., Miller D.J., Pinnavaia T.J., Kriegel R.M. A survey of catalysts for aromatics from fast pyrolysis of biomass // *Appl. Catal. B: Environ.* 2015. V. 174–175. P. 85–95. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.02.020>
142. Ma Z., Custodis V., van Bokhoven J.A. Selective deoxygenation of lignin during catalytic fast pyrolysis // *Catal. Sci. Techn.* 2014. V. 4. N 3. P. 766–772. <https://doi.org/10.1039/C3CY00704A>
143. Nair V., Vinu R. Production of guaiacols via catalytic fast pyrolysis of alkali lignin using titania, zirconia and ceria // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2016. V. 119. P. 31–39. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.03.020>
144. Donar Y.O., Sinağ A. Catalytic effect of tin oxide nanoparticles on cellulose pyrolysis // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2016. V. 119. P. 69–74. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.03.016>
145. 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. Pyrol.* 2014. V. 108. P. 35–40. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.05.020>
146. Sun L., Zhang X., Chen L., Xie X., Yang S., Zhao B., Si H. Effect of preparation method on structure characteristics and fast pyrolysis of biomass with Fe/CaO catalysts // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2015. V. 116. P. 183–189. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.09.011>
147. Grams J., Niewiadomski M., Ruppert A.M., Kwapiński W. Influence of Ni catalyst support on the product distribution of cellulose fast pyrolysis vapors upgrading // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2015. V. 113. P. 557–563. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.03.011>
148. Santosa D.M., Zhu C., Agblevor F.A., Maddi B., Roberts B.Q., Kutnyakov I.V., Lee S.-J., Wang H. In situ catalytic fast pyrolysis using red mud catalyst: Impact of catalytic fast pyrolysis temperature and biomass feedstocks // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2020. V. 8. N 13. P. 5156–516. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b07439>
149. Kim P., Rials T.G., Labbé N., Chmely S.C. Screening of mixed-metal oxide species for catalytic ex situ vapor-phase deoxygenation of cellulose by py-GC/MS coupled with multivariate analysis // *Energy Fuels.*

2016. V. 30. N 4. P. 3167–317. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00347>
150. Wang K., Mante O.D., Peters J.E., Dayton D.C. Influence of the feedstock on catalytic fast pyrolysis with a solid acid catalyst // *Energy Technol.* 2017. V. 5. N 1. P. 183–188. <https://doi.org/10.1002/ente.201600254>
  151. Engtrakul C., Mukarakate C., Starace A.K., Magrini K.A., Rogers A.K., Yung M.M. Effect of ZSM-5 acidity on aromatic product selectivity during upgrading of pine pyrolysis vapors // *Catal. Today.* 2016. V. 269. P. 175–181. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.10.032>
  152. Lee H.W., Jun B.R., Kim H., Kim D.H., Jeon J.-K., Park S.H., Ko C.H., Kim T.-W., Park Y.-K. Catalytic hydrodeoxygenation of 2-methoxy phenol and dibenzofuran over Pt/mesoporous zeolites // *Energy.* 2015. V. 81. P. 33–40. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.11.058>
  153. 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. Pyrol.* 2017. V. 125. P. 153–161. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.04.006>
  154. Jia L.Y., Raad M., Hamieh S., Toufaily J., Hamieh T., Bettahar M.M., Mauviel G., Tarrighi M., Pinard L., Dufour A. Catalytic fast pyrolysis of biomass: superior selectivity of hierarchical zeolites to aromatics // *Green Chem.* 2017. V. 19. N 22. P. 5442–5459. <https://doi.org/10.1039/C7GC02309J>
  155. Puértolas B., Veses A., Callén M.S., Mitchell S., García T., Pérez-Ramírez J. Porosity–acidity interplay in hierarchical ZSM-5 zeolites for pyrolysis oil valorization to aromatics // *ChemSusChem.* 2015. V. 8. N 19. P. 3283–3293. <https://doi.org/10.1002/cssc.201500685>
  156. Yang H., Coolman R.J., Karanjkar P., Wang H., Xu Z., Chen H., Moutziaris T.J., Huber G.W. The effect of steam on the catalytic fast pyrolysis of cellulose // *Green Chem.* 2015. V. 17. N 5. P. 2912–2923. <https://doi.org/10.1039/C5GC00026B>
  157. Karanjkar P.U., Coolman R.J., Huber G.W., Blatnik M.T., Almalkie S., de Bruyn Kops S.M., Moutziaris T.J., Conner W.C. Production of aromatics by catalytic fast pyrolysis of cellulose in a bubbling fluidized bed reactor // *AIChE J.* 2014. V. 60. N 4. P. 1320–1335. <https://doi.org/10.1002/aic.14376>
  158. Jae J., Coolman R., Moutziaris T.J., Huber G.W. Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass in a process development unit with continual catalyst addition and removal // *Chem. Eng. Sci.* 2014. V. 108. P. 33–46. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2013.12.023>
  159. Yang H., Coolman R., Karanjkar P., Wang H., Dornath P., Chen H., Fan W., Conner W.C., Moutziaris T.J., Huber G. The effects of contact time and coking on the catalytic fast pyrolysis of cellulose // *Green Chem.* 2017. V. 19. P. 286–297. <https://doi.org/10.1039/C6GC02239A>
  160. Liu G., Wright M.M., Zhao Q., Brown R.C. Catalytic fast pyrolysis of duckweed: Effects of pyrolysis parameters and optimization of aromatic production // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2015. V. 112. P. 29–36. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.02.026>
  161. Zhang M., Moutsoglou A. Catalytic fast pyrolysis of prairie cordgrass lignin and quantification of products by pyrolysis–gas chromatography–mass spectrometry // *Energy Fuels.* 2014. V. 28. N 2. P. 1066–1073. <https://doi.org/10.1021/ef401795z>
  162. Kim Y.-M., Lee H.W., Jeon J.-K., Park S.H., Jung S.-C., Lee I.-G., Kim S., Park Y.-K. In situ catalytic pyrolysis of xylan and dealkaline lignin over SAPO-11 // *Top. Catal.* 2017. V. 60. P. 644–650. <https://doi.org/10.1007/s11244-017-0769-1>
  163. Zhou G., Jensen P.A., Le D.M., Knudsen N.O., Jensen A.D. Direct upgrading of fast pyrolysis lignin vapor over the HZSM-5 catalyst // *Green Chem.* 2016. V. 18. N 7. P. 1965–1975. <https://doi.org/10.1039/C5GC01976A>
  164. Wang J.-X., Cao J.-P., Zhao X.-Y., Liu S.-N., Huang X., Liu T.-L., Wei X.-Y. Comprehensive research of in situ upgrading of sawdust fast pyrolysis vapors over HZSM-5 catalyst for producing renewable light aromatics // *J. Energy Inst.* 2020. V. 93. N 1. P. 15. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2019.04.013>
  165. 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 // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2015. V. 209. P. 189–196. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.01.012>
  166. Li P., Li D., Yang H.P., Wang X., Chen H. Effects of Fe-, Zr-, and Co-modified zeolites and pretreatments on catalytic upgrading of biomass fast pyrolysis vapors // *Energy Fuels.* 2016. V. 30. N 4. P. 3004–3013. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02894>
  167. Mullen C.A., Boateng A.A. Production of aromatic hydrocarbons via catalytic pyrolysis of biomass over Fe-modified HZSM-5 zeolites // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2015. V. 3. N 7. P. 1623–1631. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b00335>
  168. Li X., Dong W., Zhang J., Shao S., Cai Y. Preparation of bio-oil derived from catalytic upgrading of biomass vacuum pyrolysis vapor over metal-loaded HZSM-5 zeolites // *J. Energy Inst.* 2020. V. 93. N 2. P. 605–613. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2019.06.005>
  169. Iliopoulou E.F., Stefanidis S., Kalogiannis K., Psarras A.C., Delimitis A., Triantafyllidis K.S., Lappas A.A. Pilot-scale validation of Co-ZSM-5 catalyst performance in the catalytic upgrading of biomass pyrolysis vapours // *Green Chem.* 2014. V. 16. N 2. P. 662–674. <https://doi.org/10.1039/C3GC41575A>
  170. Wang L., Lei H.W., Bu Q., Ren S., Wei Y., Zhu L., Zhang X., Liu Y., Yadavalli G., Lee J., Chen S., Tang J. Aromatic hydrocarbons production from ex situ catalysis of pyrolysis vapor over Zinc modified ZSM-5 in a packed-bed catalysis coupled with microwave pyrolysis reactor // *Fuel.* 2014. V. 129. P. 78–85. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.03.052>
  171. Veses A., Puértolas B., López J.M., Callén M.S., Solsona B., García T. Promoting deoxygenation of bio-oil by

- metal-loaded hierarchical ZSM-5 zeolites // ACS Sustain. Chem. Eng. 2016. V. 4. N 3. P. 1653–1666. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b01606>
172. Zhang B., Zhong Z., Xie Q., Chen P., Ruan R. Reducing coke formation in the catalytic fast pyrolysis of bio-derived furan with surface modified HZSM-5 catalysts // RSC Adv. 2015. V. 5. N 69. P. 56286–56292. <https://doi.org/10.1039/C5RA08827E>
173. Zhang B., Zhong Z., Song Z., Ding K., Chen P., Ruan R. Optimizing anti-coking abilities of zeolites by ethylene diamine tetraacetic acid modification on catalytic fast pyrolysis of corn stalk // J. Power Sources. 2015. V. 300. P. 87–94. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.09.075>
174. Zheng Y., Wang Z., Liu C., Tao L., Huang Y., Zheng Z. Integrated production of aromatic amines, aromatic hydrocarbon and N-heterocyclic bio-char from catalytic pyrolysis of biomass impregnated with ammonia sources over Zn/HZSM-5 catalyst // J. Energy Inst. 2020. V. 93. N 1. P. 210–22. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2019.03.007>
175. Wang J., Zhong Z., Ding K., Xue Z. Catalytic fast pyrolysis of mushroom waste to upgraded bio-oil products via pre-coked modified HZSM-5 catalyst // Biores. Techn. 2016. V. 212. P. 6–10. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.04.005>
176. Schultz E.L., Mullen C.A., Boateng A.A. Aromatic hydrocarbon production from eucalyptus urophylla pyrolysis over several metal modified ZSM-5 catalysts // Energy Techn. 2017. V. 5. N 1. P. 196–204. <https://doi.org/10.1002/ente.201600206>
177. Sun L., Zhang X., Chen L., Zhao B., Yang S., Xie X. Comparison of catalytic fast pyrolysis of biomass to aromatic hydrocarbons over ZSM-5 and Fe/ZSM-5 catalysts // J. Anal. Appl. Pyrol. 2016. V. 121. P. 342–346. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.08.015>
178. Vichaphund S., Aht-ong D., Sricharoenchakul V., Atong D. Catalytic upgrading pyrolysis vapors of Jatropa waste using metal promoted ZSM-5 catalysts: An analytical PY-GC/MS // Renew. Energy. 2014. V. 65. P. 70–77. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2013.07.016>
179. Vichaphund S., Aht-ong D., Sricharoenchakul V., Atong D. Production of aromatic compounds from catalytic fast pyrolysis of Jatropa residues using metal/HZSM-5 prepared by ion-exchange and impregnation methods // Renew. Energy. 2015. V. 79. P. 28–37. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2014.10.013>
180. Zhou G., Li J., Yu Y., Li X., Wang Y., Wang W., Komarneni S. Optimizing the distribution of aromatic products from catalytic fast pyrolysis of cellulose by ZSM-5 modification with boron and co-feeding of low-density polyethylene // Appl. Catal. A: Gen. 2014. V. 487. P. 45–53. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.09.009>
181. Karnjanakom S., Suriya-umporn T., Bayu A., Kongparakul S., Samart C., Fushimi C., Abudula A., Guan G. High selectivity and stability of Mg-doped Al-MCM-41 for in-situ catalytic upgrading fast pyrolysis bio-oil // Energy Conv. Manag. 2017. V. 142. P. 272–285. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.03.049>
182. Karnjanakom S., Bayu A., Xiaoketi P., Hao X., Kongparakul S., Samart C., Abudula A., Guan G. Selective production of aromatic hydrocarbons from catalytic pyrolysis of biomass over Cu or Fe loaded mesoporous rod-like alumina // RSC Adv. 2016. V. 6. N 56. P. 50618–50629. <https://doi.org/10.1039/C6RA09431G>
183. Li J., Li X., Zhou G., Wang W., Wang C., Komarneni S., Wang Y. Catalytic fast pyrolysis of biomass with mesoporous ZSM-5 zeolites prepared by desilication with NaOH solutions // Appl. Catal. A: Gen. 2014. V. 470. P. 115–122. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.10.040>
184. Hoff T.C., Gardner D.W., Thilakarathne R., Proano-Aviles J., Brown R.C., Tessonnier J.-P. Elucidating the effect of desilication on aluminum-rich ZSM-5 zeolite and its consequences on biomass catalytic fast pyrolysis // Appl. Catal. A: Gen. 2017. V. 529. P. 68–78. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.10.009>
185. Palizdar A., Sadrameli S.M. Catalytic upgrading of biomass pyrolysis oil over tailored hierarchical MFI zeolite: Effect of porosity enhancement and porosity-acidity interaction on deoxygenation reactions // Renew. Energy. 2020. V. 148. P. 674–688. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.10.155>
186. Gamliel D.P., Cho H.J., Fan W., Valla J.A. On the effectiveness of tailored mesoporous MFI zeolites for biomass catalytic fast pyrolysis // Appl. Catal. A: Gen. 2016. V. 522. P. 109–119. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.04.026>
187. Kelkar S., Saffron C.M., Li Z., Kim S.-S., Pinnavaia T.J., Miller D.J., Krieger R. Aromatics from biomass pyrolysis vapour using a bifunctional mesoporous catalyst // Green Chem. 2014. V. 16. N2. P. 803–881. <https://doi.org/10.1039/C3GC41350K>
188. Zhang H., Zheng J., Xiao R., Jia Y., Shen D., Jin B., Xiao G. Study on pyrolysis of pine sawdust with solid base and acid mixed catalysts by thermogravimetry–Fourier transform infrared spectroscopy and pyrolysis–gas chromatography/mass spectrometry // Energy Fuel. 2014. V. 28. N 7. P. 4294–4299. <https://doi.org/10.1021/ef500176w>
189. Rezaei P.S., Shafaghat H., Daud W.M.A.W. Aromatic hydrocarbon production by catalytic pyrolysis of palm kernel shell waste using a bifunctional Fe/HBeta catalyst: effect of lignin-derived phenolics on zeolite deactivation // Green Chem. 2016. V. 18. N 6. P. 1684–1693. <https://doi.org/10.1039/C5GC01935D>
190. García J.R., Bertero M., Falco M., Sedran U. Catalytic cracking of bio-oils improved by the formation of mesopores by means of Y zeolite desilication // Appl. Catal. A: Gen. 2015. V. 503. P. 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.11.005>
191. 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 Conv. Bioref. 2017. V. 7. P. 289–304. <https://doi.org/10.1007/s13399-017-0266-6>
192. *Md. Rahman M., Nishu, Sarker M., Chai M., Li C., Liu R., Cai J.* Potentiality of combined catalyst for high quality bio-oil production from catalytic pyrolysis of pinewood using an analytical Py-GC/MS and fixed bed reactor // *J. Energy Inst.* 2020. V. 93. N 4. P. 1737–1746. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2020.03.004>
  193. *Fan M., Jiang P., Bi P., Deng S., Yan L., Zhai Q., Wang T., Li Q.* Directional synthesis of ethylbenzene through catalytic transformation of lignin // *Biores. Techn.* 2013. V. 143. P. 59–67. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.05.097>
  194. *Gamliel D.P., Du S., Bollas G.M., Valla J.A.* Investigation of in situ and ex situ catalytic pyrolysis of miscanthus × giganteus using a PyGC–MS microsystem and comparison with a bench-scale spouted-bed reactor // *Biores. Techn.* 2015. V. 191. P. 187–196. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.04.129>
  195. *Bährle C., Custodis V., Jeschke G., van Bokhoven J.A., Vogel F.* In situ observation of radicals and molecular products during lignin pyrolysis // *ChemSusChem.* 2014. V. 7. N 7. P. 2022–2029. <https://doi.org/10.1002/cssc.201400079>
  196. *He Y., Chen S., Chen J., Liu D., Ning X., Liu J., Wang T.* Consequence of replacing nitrogen with carbon dioxide as atmosphere on suppressing the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons in catalytic pyrolysis of sawdust // *Biores. Techn.* 2020. V. 297. ID 122417. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122417>
  197. *Gholizadeh M., Gunawan R., Hu X., Mercader F.M., Westerhof R., Chaitwat W., Md. Hasan M., Mourant D., Li C.-Z.* Effects of temperature on the hydrotreatment behaviour of pyrolysis bio-oil and coke formation in a continuous hydrotreatment reactor // *Fuel Proc. Techn.* 2016. V. 148. P. 175–183. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.03.002>
  198. *Shu R., Li R., Lin B., Wang C., Cheng Z., Chen Y.* A review on the catalytic hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolic compounds and the conversion of raw lignin to hydrocarbon liquid fuels // *Biomass Bioenergy.* 2020. V. 132. ID 105432. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.105432>
  199. *Eschenbache A., Jensen P.A., Henriksen U.B., Ahrenfeldt J., Li C., Duus J.Ø., Mentzel U.V., Jensen A.D.* Deoxygenation of wheat straw fast pyrolysis vapors using HZSM-5, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, HZSM-5/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> extrudates, and desilicated HZSM-5/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> extrudates // *Energy Fuels.* 2019. V. 33. N 7. P. 6405–6420. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00906>
  200. *Sirous-Rezaei P., Jae J., Cho K., Ko C.H., Jung S.-C., Park Y.-K.* Insight into the effect of metal and support for mild hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolics to BTX aromatics // *Chem. Eng. J.* 2019. V. 377. ID 120121. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.10.058>
  201. *Roldugina, E.A., Naranov E.R., Maximov A.L., Karakhanov E.A.* Hydrodeoxygenation of guaiacol as a model compound of bio-oil in methanol over mesoporous noble metal catalysts // *Appl. Catal. A: Gen.* 2018. V. 553. P. 24–30. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.01.008>
  202. *Golubeva M.A., Maximov A.L.* Catalytic system based on nickel(II) acetate and hypophosphorous acid for the selective hydrodeoxygenation of guaiacol // *Mendeleev Commun.* 2019. V. 29. N 5. P. 550–552. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2019.09.024>
  203. *Chen C., Chen G., Yang F., Wang H., Han J., Ge Q., Zhu X.* Vapor phase hydrodeoxygenation and hydrogenation of m-cresol on silica supported Ni, Pd and Pt catalysts // *Chem. Eng. Sci.* 2015. V. 135. P. 145–154. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2015.04.054>
  204. *Teles C.A., Rabelo-Neto R.C., de Lima J.R., Mattos L.V., Resasco D.E., Noronha F.B.* The effect of metal type on hydrodeoxygenation of phenol over silica supported catalysts // *Catal. Lett.* 2016. V. 146. P. 1848–1857. <https://doi.org/10.1007/s10562-016-1815-5>
  205. *Vinokurov V., Glotov A., Chudakov Y., Stavitskaya A., Ivanov E., Gushchin P., Zolotukhina A., Maximov A., Karakhanov E., Lvov Y.* Core/shell ruthenium–halloysite nanocatalysts for hydrogenation of phenol // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2017. V. 56. P. 14043–14052. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b03282>
  206. *Kumar R., Strezov V., Lovell E., Kan T., Weldekidan H., He J., Jahan S., Dastjerdi B., Scott J.* Enhanced bio-oil deoxygenation activity by Cu/zeolite and Ni/zeolite catalysts in combined *in-situ* and *ex-situ* biomass pyrolysis // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2019. V. 140. P. 148–160. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.03.008>
  207. *Carriel Schmitt C., Zimina A., Fam Y., Raffelt K., Grunwaldt J.-D., Dahmen N.* Evaluation of high-loaded Ni-based catalysts for upgrading fast pyrolysis bio-oil // *Catalysts.* 2019. V. 9. N 9. ID 784. <https://doi.org/10.3390/catal9090784>
  208. *Lee H., Kim H., Yu M.J., Ko C.H., Jeon J.-K., Jae J., Park S.H., Jung S.-C., Park Y.-K.* Catalytic hydrodeoxygenation of bio-oil model compounds over Pt/HY catalyst // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. ID 28765. <https://doi.org/10.1038/srep28765>
  209. *Ohta H., Feng B., Kobayashi H., Hara K., Fukuoka A.* Selective hydrodeoxygenation of lignin-related 4-propylphenol into *n*-propylbenzene in water by Pt-Re/ZrO<sub>2</sub> catalysts // *Catal. Today.* 2014. V. 234. P. 139–144. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.01.022>
  210. *Guo Q., Wu M., Wang K., Zhang L., Xu X.* Catalytic hydrodeoxygenation of algae bio-oil over bimetallic Ni-Cu/ZrO<sub>2</sub> catalysts // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015. V. 54. N 3. P. 890–899. <https://doi.org/10.1021/ie5042935>
  211. *de Souza P.M., Rabelo-Neto R.C., Borges L.E.P., Jacobs G., Davis B.H., Sooknoi T., Resasco D.E., Noronha F.B.* Role of keto intermediates in the hydrodeoxygenation of phenol over Pd on oxophilic supports // *ACS Catal.* 2015. V. 5. N 2. P. 1318–1329. <https://doi.org/10.1021/cs501853t>
  212. *de Souza P.M., Rabelo-Neto R.C., Borges L.E.P., Jacobs G., Davis B.H., Graham U.M., Resasco D.E., Noronha F.B.* Effect of zirconia morphology on hydro-

- deoxygenation of phenol over Pd/ZrO<sub>2</sub> // *ACS Catal.* 2015. V. 5. N 12. P. 7385–7398. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01501>
213. *Sirous-Rezaei P., Jae J., Ha J.-M., Ko C.H., Kim J.M., Jeon J.-K., Park Y.-K.* Mild hydrodeoxygenation of phenolic lignin model compounds over a FeReO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalyst: zirconia and rhenium oxide as efficient dehydration promoters // *Green Chem.* 2018. V. 20. N 7. P. 1472–1483. <https://doi.org/10.1039/C7GC03823B>
214. *Nolte M.W., Zhang J., Shanks B.H.* Ex situ hydrodeoxygenation in biomass pyrolysis using molybdenum oxide and low pressure hydrogen // *Green Chem.* 2016. V. 18. P. 134–138. <https://doi.org/10.1039/C5GC01614B>
215. *Nolte M.W., Saraeian A., Shanks B.H.* Hydrodeoxygenation of cellulose pyrolysis model compounds using molybdenum oxide and low pressure hydrogen // *Green Chem.* 2017. V. 19. N 15. P. 3654–3664. <https://doi.org/10.1039/C7GC01477E>
216. *Murugappan K., Mukarakate C., Budhi S., Shetty M., Nimlos M.R., Román-Leshkov Y.* Supported molybdenum oxides as effective catalysts for the catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass // *Green Chem.* 2016. V. 18. P. 5548–5557. <https://doi.org/10.1039/C6GC01189F>
217. *Wang K., Dayton D.C., Peters J.E., Mante O.D.* Reactive catalytic fast pyrolysis of biomass to produce high-quality bio-crude // *Green Chem.* 2017. V. 19. N 14. P. 3243–3251. <https://doi.org/10.1039/C7GC01088E>
218. *Cross P., Wang K., Weiner J., Reid E., Peters J., Mante O., Dayton D.C.* Reactive catalytic fast pyrolysis of biomass over molybdenum oxide catalysts: A parametric study // *Energy Fuels.* 2020. V. 34. N 4. P. 4678–4688. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c00320>
219. *Lee H., Kim Y.-M., Jung K. B., Jae J., Jung S.-C., Jeon J.-K., Park Y.-K.* Catalytic hydrodeoxygenation of Geodae-Uksae pyrolysis oil over Ni/desilicated HZSM-5 // *J. Clean. Prod.* 2018. V. 174. P. 763–777. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.315>
220. *Mante O.D., Agblevor F.A., Oyama S.T., McClung R.* Catalytic pyrolysis with ZSM-5 based additive as co-catalyst to Y-zeolite in two reactor configurations // *Fuel.* 2014. V. 117. Part A. P. 649–659. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.09.034>
221. *Asadieraghi M., Daud W.M.A.W.* In situ catalytic upgrading of biomass pyrolysis vapor: Using a cascade system of various catalysts in a multi-zone fixed bed reactor // *Energy Conv. Manag.* 2015. V. 101. P. 151–163. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.05.008>
222. *Stummann M. Z., Høj M., Hansen A.B., Davidsen B., Wiwel P., Gabrielsen J., Jensen P.A., Jensen A.D.* New insights into the effect of pressure on catalytic hydro-pyrolysis of biomass // *Fuel Proc. Techn.* 2019. V. 193. P. 392–403. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.05.037>
223. *Mondal A.K., Qin C., Ragauskas A.J., Ni Y., Huang F.* Conversion of Loblolly pine biomass residues to bio-oil in a two-step process: Fast pyrolysis in the presence of zeolite and catalytic hydrogenation // *Ind. Crops Prod.* 2020. V. 148. ID 112318. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112318>
224. *Yamaguchi A., Mimura N., Shirai M., Sato O.* Effect of metal catalysts on bond cleavage reactions of lignin model compounds in supercritical water // *Waste Biomass Valor.* 2020. V. 11. P. 669–674. <https://doi.org/10.1007/s12649-019-00647-4>
225. *Yin L., Leng E., Gong X., Zhang Y., Li X.* Pyrolysis mechanism of β-O-4 type lignin model polymers with different oxygen functional groups on Ca // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2018. V. 136. P. 169–177. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.10.008>
226. *Paine J.B., Pithawalla Y.B., Naworal J.D., Thomas C.E.* Carbohydrate pyrolysis mechanisms from isotopic labeling: Part 1: The pyrolysis of glycerin: Discovery of competing fragmentation mechanisms affording acetaldehyde and formaldehyde and the implications for carbohydrate pyrolysis // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2007. V. 80. N 2. P. 297–311. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2007.03.007>
227. *Paine J.B., Pithawalla Y.B., Naworal J.D.* Carbohydrate pyrolysis mechanisms from isotopic labeling: Part 2. The pyrolysis of D-glucose: General disconnective analysis and the formation of C<sub>1</sub> and C<sub>2</sub> carbonyl compounds by electrocyclic fragmentation mechanisms // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2008. V. 82. N 1. P. 10–41. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.01.002>
228. *Paine J.B., Pithawalla Y.B., Naworal J.D.* Carbohydrate pyrolysis mechanisms from isotopic labeling: Part 3. The Pyrolysis of D-glucose: Formation of C<sub>3</sub> and C<sub>4</sub> carbonyl compounds and a cyclopentenedione isomer by electrocyclic fragmentation mechanisms // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2008. V. 82. N 1. P. 42–69. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2007.12.005>
229. *Paine J.B., Pithawalla Y.B., Naworal J.D.* Carbohydrate pyrolysis mechanisms from isotopic labeling: Part 4. The pyrolysis of D-glucose: The formation of furans // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2008. V. 83. N 1. P. 37–63. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.05.008>
230. *Hutchinson C.P., Lee Y.J.* Evaluation of primary reaction pathways in thin-film pyrolysis of glucose using <sup>13</sup>C labeling and real-time monitoring // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2017. V. 5. N 10. P. 8796–8800. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b01601>
231. *Meng J., Smirnova T.I., Song X., Moore A., Ren X., Kelley S., Park S., Tilotta D.* Identification of free radicals in pyrolysis oil and their impact on bio-oil stability // *RSC Adv.* 2014. V. 4. N 56. P. 29840–29846. <https://doi.org/10.1039/C4RA02007C>
232. *Kim K.H., Bai X., Cady S., Gable P., Brown R.C.* Quantitative investigation of free radicals in bio-oil and their potential role in condensed phase polymerization // *ChemSusChem.* 2015. V. 8. N 5. P. 894–900. <https://doi.org/10.1002/cssc.201403275>
233. *Trubetskaya A., Jensen P.A., Jensen A.D., Glarborg P., Larsen F.H., Andersen M.L.* Characterization of free radicals by electron spin resonance spectroscopy in biochars from pyrolysis at high heating rates and at high temperatures // *Biomass Bioenergy.* 2016.

- V. 94. P. 117–129. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2016.08.020>
234. Bährle C., Custodis V., Jeschke G., van Bokhoven. J.A., Vogel F. The influence of zeolites on radical formation during lignin pyrolysis // *ChemSusChem*. 2016. V. 9. N 17. P. 2397–2403. <https://doi.org/10.1002/cssc.201600582>
235. Adam M., Ocone R., Mohammad J., Berruti F., Briens C. Kinetic investigations of Kraft lignin pyrolysis // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013. V. 52. N 26. P. 8645–8654. <https://doi.org/10.1021/ie400979x>
236. Xu X., Pan R., Chen R., Zhang D. Comparative pyrolysis characteristics and kinetics of typical hardwood in inert and oxygenous atmosphere // *Appl. Biochem. Biotechnol.* 2020. V. 190. P. 90–112. <https://doi.org/10.1007/s12010-019-03089-9>
237. Xu X., Pan R., Li P., Chen R. Kinetics, thermodynamics, and volatile products of camphorwood pyrolysis in inert atmosphere // *Appl. Biochem. Biotechnol.* 2020. V. 191. N 4. P. 1605–162. <https://doi.org/10.1007/s12010-020-03300-2>
238. Carlson T.R., Jae J., Lin Y.-C., Tompsett G.A., Huber G.W. Catalytic fast pyrolysis of glucose with HZSM-5: The combined homogeneous and heterogeneous reactions // *J. Catal.* 2010. V. 270. N 1. P. 110–124. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.12.013>
239. Nikbin N., Feng S., Caratzoulas S., Vlachos D.G. *p*-Xylene formation by dehydrative aromatization of a Diels–Alder product in Lewis and Brønsted acidic zeolites // *J. Phys. Chem. C*. 2014. V. 118. N 42. P. 24415–2442. <https://doi.org/10.1021/jp506027f>
240. Patet R.E., Nikbin N., Williams C.L., Green S.K., Chang C.-C., Fan W., Caratzoulas S., Dauenhauer P.J., Vlachos D.G. Kinetic regime change in the tandem dehydrative aromatization of furan Diels–Alder products // *ACS Catal.* 2015. V. 5. N 4. P. 2367–2375. <https://doi.org/10.1021/cs5020783>
241. Mayes H.B., Nolte M.W., Beckham G.T., Shanks B.H., Broadbelt L.J. The alpha–beta(a) of glucose pyrolysis: computational and experimental investigations of 5-hydroxymethylfurfural and levoglucosan formation reveal implications for cellulose pyrolysis // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2014. V. 2. N 6. P. 1461–1473. <https://doi.org/10.1021/sc500113m>
242. Lu Q., Zhang Y., Dong C.-q., Yang Y.-p., Yu H.-z. The mechanism for the formation of levoglucosenone during pyrolysis of  $\beta$ -D-glucopyranose and cellobiose: A density functional theory study // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2014. V. 110. P. 34–4. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.08.002>
243. Maduskar S., Maliekkal V., Neurock M., Dauenhauer P.J. On the yield of levoglucosan from cellulose pyrolysis // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2018. V. 6. N 5. P. 7017–7025. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b00853>
244. Zhang Y., Liu C., Xie H. Mechanism studies on  $\beta$ -D-glucopyranose pyrolysis by density functional theory methods // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2014. V. 105. P. 23–30. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.09.016>
245. Wang M., Liu C., Xu X., Li Q. Theoretical investigation on the carbon sources and orientations of the aldehyde group of furfural in the pyrolysis of glucose // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2016. V. 120. P. 464–473. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.06.019>
246. Zhang M., Geng Z., Yu Y. Density functional theory (DFT) study on the pyrolysis of cellulose: The pyran ring breaking mechanism // *Comput. Theor. Chem.* 2015. V. 1067. P. 13–23. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2015.05.001>
247. Zhang Y., Liu C., Chen X. Unveiling the initial pyrolytic mechanisms of cellulose by DFT study // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2015. V. 113. P. 621–629. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.04.010>
248. Arora J.S., Chew J.W., Mushrif S.H. Influence of alkali and alkaline-earth metals on the cleavage of glycosidic bond in biomass pyrolysis: A DFT study using cellobiose as a model compound // *J. Phys. Chem. A*. 2018. V. 122. N 38. P. 7646–765. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.8b06083>
249. Murillo J.D., Moffet M., Biernacki J.J., Northrup S. High temperature molecular dynamics simulation of cellobiose and maltose // *AIChE J.* 2015. V. 61. N 8. P. 2562–2570. <https://doi.org/10.1002/aic.14854>
250. Marforio T.D., Bottoni A., Calvaresi M., Fabbri D., Giacinto P., Zerbetto F. The reaction pathway of cellulose pyrolysis to a multifunctional chiral building block: The role of water unveiled by a DFT computational investigation // *ChemPhysChem*. 2016. V. 17. N 23. P. 3948–3953. <https://doi.org/10.1002/cphc.201600869>
251. Fukutome A., Kawamoto H., Saka S. Processes forming gas, tar, and coke in cellulose gasification from gas phase reactions of levoglucosan as intermediate // *ChemSusChem*. 2015. V. 8. N 13. P. 2240–224. <https://doi.org/10.1002/cssc.201500275>
252. Leng E., Wang Y., Gong X., Zhang B., Zhang Y., Xu M. Effect of KCl and CaCl<sub>2</sub> loading on the formation of reaction intermediates during cellulose fast pyrolysis // *Proc. Combust. Inst.* 2017. V. 36. N 2. P. 2263–2270. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2016.06.167>
253. Zhu C., Krumm C., Facas G.G., Neurock M., Dauenhauer P.J. Energetics of cellulose and cyclodextrin glycosidic bond cleavage // *React. Chem. Eng.* 2017. V. 2. P. 201–214. <https://doi.org/10.1039/C6RE00176A>
254. Huang J., He C., Wu L., Tong H. Thermal degradation reaction mechanism of xylose: A DFT study // *Chem. Phys. Lett.* 2016. V. 658. P. 114–124. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2016.06.025>
255. Huang J., He C., Wu L., Tong H. Theoretical studies on thermal decomposition mechanism of arabinofuranose // *J. Energy Inst.* 2017. V. 90. N 3. P. 372–381. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2016.04.005>