

ПОЛУЧЕНИЕ БИОНЕФТИ ПУТЕМ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СЖИЖЕНИЯ *Arthrospira platensis* И ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА БИОНЕФТИ И ЕЕ БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ

© А. В. Григоренко^{1*}, Ю. И. Костюкевич^{1,2}, Н. И. Чернова^{1,3}, С. В. Киселева^{1,3**},
Е. А. Киселева¹, О. С. Попель¹, Г. Н. Владимиров^{1,2}, Е. Н. Николаев²,
В. Кумар⁴, М. С. Власкин¹

¹ Объединенный институт высоких температур РАН,
125412, г. Москва, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2

² Сколковский институт науки и технологий,
143025, Московская обл., д. Сколково, ул. Новая, д. 100

³ Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,
119991, г. Москва, ул. Ленинские горы, д. 1

⁴ Уттаранчалский университет,
Arcadia Grant, Chandanwari, Premnagar, Дехрадун, Утаракханд 248007, Индия
E-mail: * presley1@mail.ru, ** kanna787@mail.ru

Поступила в Редакцию 11 февраля 2019 г.

После доработки 11 июля 2019 г.

Принята к публикации 20 августа 2019 г.

*Работа посвящена изучению фракционного и химического состава бионефти и бензиновой фракции бионефти, полученной путем гидротермального сжижения биомассы *Arthrospira platensis*. Выход бионефти составил 34.6%, величина теплоты сгорания бионефти — 33.4 МДж·кг⁻¹, выход бензиновой фракции — 28.8%. Установлено, что содержание углерода и водорода в бензиновой фракции бионефти заметно выше, чем в исходной бионефти; теплотворная способность бензиновой фракции бионефти на 3.87 МДж·кг⁻¹ выше, чем для исходной бионефти. По содержанию углерода и водорода бензиновая фракция бионефти оказалась близка к моторным топливам, основным ее отличием стало более высокое содержание азота, кислорода и серы. Установлено, что фракционирование бионефти приводит к уменьшению доли высокомолекулярных конденсированных соединений в продукте.*

Ключевые слова: гидротермальное сжижение; бионефть; биотопливо; микроводоросли; реактор автоклав; масс-спектрометрия высокого разрешения

DOI: 10.1134/S0044461819110021

Коммерческие виды биотоплива в основном производятся из пищевых и растительных культур, включая сахарный тростник, сахарную свеклу, растительные масла и животные жиры. Производство такого рода биотоплива (биотопливо первого поколения)

напрямую конкурирует с производством сельскохозяйственных культур и в общем с сельскохозяйственной промышленностью [1]. Сырьем для биотоплива второго поколения служат отходы сельскохозяйственных, лесозаготовительных и деревообрабатывающих

производств, несъедобные компоненты продовольственных культур, а также специально выращиваемые для этих целей непродовольственные культуры [2]. Производство такого биотоплива не оказывает значительного негативного воздействия на продовольственную безопасность и окружающую среду, однако в настоящий момент остается менее привлекательным с экономической точки зрения, чем традиционные виды топлива [1, 2], а также по причине того, что коммерческое производство непродовольственных культур второго поколения, как правило, выращивается на плодородных землях, что ставит их производство в прямую конкуренцию за пахотные земли, используемые для производства продовольствия.

Микроводоросли представляют собой перспективный источник сырья для получения биотоплива [3]. Топливо, полученное из микроводорослей, относят к биотопливу третьего поколения. Данный вид биомассы не является традиционным пищевым или кормовым сырьем и выращивается на непригодных для растениеводства территориях. Урожайность (приведенная на единицу используемой для выращивания площади) микроводорослей по биомассе и маслу (липидам) превышает соответствующую урожайность наземных растений в десятки раз [4].

Традиционный способ получения биотоплива в виде биодизеля из микроводорослей обычно включает индукцию липидов в биомассе, отделение биомассы от культуральной жидкости и ее сушку, затем экстракцию полученных липидов растворителями и их переэтерификацию с получением метиловых эфиров жирных кислот, составляющих биодизельное топливо («биодизель») [5]. Очевидными недостатками такого способа получения биодизеля являются высокие энергетические затраты и использование небезопасных органических растворителей (таких, как метанол). Кроме того, в биодизель преобразуется только липидная часть микроводорослей, тогда как большая часть биомассы микроводорослей, включающей также белки и углеводы, не принимает участия в производстве биотоплива.

При переработке микроводорослей в биотопливо возникает ряд определенных проблем, связанных в первую очередь с их высокой влажностью после стадии культивирования (80–90% по массе). При таком содержании влаги традиционные методы термической переработки, такие как пиролиз или газификация, являются неэффективными. Перед пиролизом содержание влаги в биомассе, как правило, не должно превышать 20%. Чтобы удалить 1 кг воды из биомассы, необходимо потратить 2.571 МДж тепловой

энергии, тогда как теплотворная способность сухой биомассы составляет около 15 МДж·кг⁻¹.

Для переработки влажной биомассы в биотопливо могут быть использованы так называемые гидротермальные технологии («гидротермальный» означает процесс, осуществляемый в присутствии воды или водяного пара при температуре выше 100°C; гидротермальные технологии нами ранее использовались в самых различных областях [6–8]). Одним из основных преимуществ технологии гидротермального сжижения является то, что вклад в выход бионефти вносят не только липиды, но также углеводы и белки, что повышает суммарный выход продукта [9]. Дополнительным преимуществом является отсутствие необходимости в стадии предварительной сушки исходного сырья. Микроводоросли могут подаваться в реактор гидротермального сжижения во влажном состоянии, например, в виде водной суспензии. При этом необходимо обеспечить эффективный тепло- и массообмен в процессе термообработки микроводорослей, а также решить вопрос с разделением продуктов гидротермального сжижения (бионефти, водного раствора, твердого остатка и газообразных продуктов).

Целью данной работы являлась наработка образца бионефти из биомассы *Arthrospira platensis* путем гидротермального сжижения с последующим выделением из полученного образца бензиновой фракции путем перегонки, изучение и сравнение химического и фракционного состава данных образцов с соответствующими исследованиями традиционной нефти, ее бензиновой фракции и моторных топлив.

Экспериментальная часть

Исходная биомасса. Объектом исследования была выбрана выделенная ранее клоновая культура *A. platensis rsemsu 1/02-P* [10] с прямыми трихомами, образовавшимися в результате естественной морфологической изменчивости при многолетнем культивировании в лабораторных условиях. Исходный штамм был выделен из озера на севере Республики Чад. Штамм в обычных условиях культивирования является продуцентом белка и ненасыщенных жирных кислот [11].

Биомасса была получена в фотобиореакторе открытого типа объемом 1000 л с освещенностью 55 ± 5 мкЕ·м⁻²·с⁻¹ и при температуре $T = 21^\circ\text{C}$ непрерывным способом. Фотобиореактор оборудован приповерхностным перемешивающим устройством. Для культивирования использовалась классическая среда Заррука.

Таблица 1
Элементный состав и содержание золы в *A. platensis*

Биомасса	Содержание элементов, мас% в сухом беззольном состоянии					Зола, %
	С	Н	N	S	O	
<i>Arthrospira platensis</i>	49.86	7.29	11.3	3.99	27.56	6.0

Элементный состав биомассы *A. platensis* был определен на анализаторе VARIO EL III Elementar Analysensysteme GmbH (табл. 1) (содержание кислорода определяли вычитанием). Предварительная сушка исходной биомассы осуществлялась в сушильном шкафу при температуре 105°C. Определение биохимического состава биомассы *A. platensis* (табл. 2) проводили согласно методике [12].

Для сравнения в работе были также использованы традиционная нефть (месторождения Ярега) и моторные топлива — керосин (ГОСТ 10227–86) и бензин АИ-92 (ГОСТ Р 51105–97).

Элементный состав образцов (бионефти, традиционной нефти, бензиновых фракций и моторных топлив) осуществлялся с помощью анализатора Thermo Scientific Flash 2000 HT. Анализ полученных образцов проводили в пятикратной повторности; рассчитывали среднее значение содержания элементов и погрешность определения, которая не превышала 5%.

Экспериментальная установка. Эксперименты по гидротермальной обработке проходили на лабораторной установке (рис. 1). Реактор-автоклав объемом 0.9 л рассчитан на 30 МПа, максимальная температура эксплуатации 400°C. Нагрев реактора — внешний омический. Управление процессом нагрева (скорость нагрева и максимальная температура) осуществляется оператором с помощью ПИД регулятора. Нагрев реактора прекращался оператором путем отключения ПИД регулятора после завершения времени выдержки на максимальной температуре. Температура реактора измеряется с помощью двух термопар, которые были зафиксированы на верхней и боковой поверхностях реактора и теплоизолированы от внешней среды.

В ходе экспериментов в реактор заливали суспензию, состоящую из 500 г дистиллированной воды и 150 г биомассы микроводорослей. Предварительная сушка микроводорослей осуществлялась в сушильном шкафу Binder VD53 при температуре 105°C. Перед экспериментом реактор герметизировали и продували азотом. Затем запускался нагрев реактора до определенной температуры. Продолжительность процесса нагрева до заданной температуры составляла около 60 мин, выдержка при этой температуре — около 80 мин. Реактор разогревали до температуры около 270°C. Данная температура была выбрана, поскольку она обеспечивает относительно невысокое давление насыщенных паров и соответственно суммарное давление в реакторе, но при этом обеспечивает достаточно высокий выход бионефти [13]. После завершения процесса выдержки нагрев реактора прекращался. После остывания реактора конденсированные продукты гидротермального сжижения выводились в отдельную емкость.

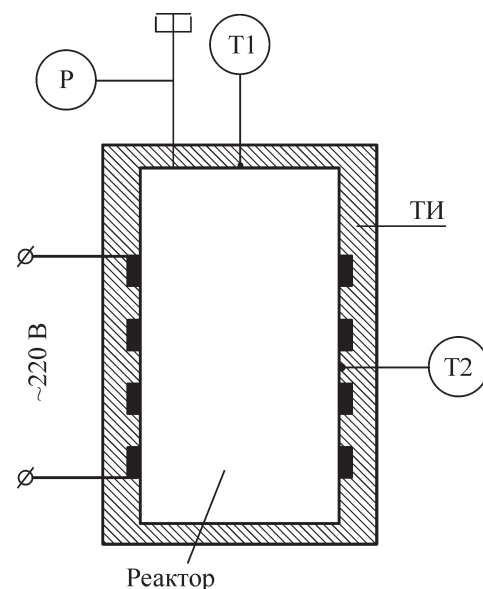


Рис. 1. Схема лабораторной установки с реактором-автоклавом.

ТИ — теплоизоляция, P — манометр, T — термопары.

Таблица 2

Биохимический состав *Arthrospira platensis*

Биомасса	Содержание, мас%		
	белки	липиды	углеводы
<i>Arthrospira platensis</i>	60.7	12.1	7.1

Конденсированные продукты гидротермального сжижения представляли собой смесь двух несмешивающихся жидкостей и твердого остатка. Снизу в емкости находился водный раствор, сверху — менее плотная темная смолоподобная жидкость (бионефть). Бионефть от водного раствора отделялась механически, без использования органических растворителей. Твердый остаток отделялся от водного раствора фильтрованием на бумажном фильтре.

Из бионефти была выделена бензиновая фракция путем перегонки. Бензиновая фракция собиралась в интервале от начала кипения до 220°C. Из традиционной нефти бензиновая фракция была выделена аналогичным образом.

Для оценки фракционного состава бионефти и традиционной нефти был проведен термогравиметрический анализ (ТГА) на термическом анализаторе STA PT1600 (Linseis Messgeraete GmbH). Образец бионефти в количестве около 50 мг помещали в корундовый тигель. Нагрев тигля осуществлялся в среде аргона. Скорость нагрева составляла 2 град·мин⁻¹ до температуры 500°C, далее — 5 град·мин⁻¹ до температуры 800°C.

Удельную теплоту сгорания образцов определяли с помощью калориметра ИКА С6000. Для калибровки прибора использовалась бензойная кислота.

Образцы бионефти, традиционной нефти и их бензиновых фракций изучали на анализаторе элементного состава Thermo Scientific Flash 2000 HT и масс-спектрометре высокого разрешения QExactive (ThermoElectronCorp., Bremen, Germany). В масс-спектрометрических исследованиях образцы бионефти растворяли в метаноле концентрацией 1 г·л⁻¹. Образцы нефти растворяли в смеси метил-трет-бутиловый эфир/метанол до концентрации 1 г·л⁻¹. Использовались одноразовые электроспрейные эмиттеры. Ионы были получены в положительном и отрицательном режимах электрораспыления при следующих условиях: температура десольватирующего капилляра — 300°C, скорость введения образца — 1 мкл·мин⁻¹, напряжение на игле электроспрея — 3 кВ. Была достигнута разрешающая способность 400 000, каждый спектр представлял собой усреднение 100 сканов. До анализа образцов прибор QExactive был откалиброван стандартным калибрантом Thermo. Анализ полученных данных проводили с помощью ранее описанного подхода, который позволяет обнаружить гомологичные серии, используя взвешенную гистограмму дефекта масс Кендрика [14].

Обсуждение результатов

В ходе эксперимента по гидротермальному сжижению биомассы *A. platensis* устанавливалось давление, превосходящее давление, соответствующее насыщенному состоянию пара для температуры 270°C. Это объясняется частичной газификацией биомассы. Максимальное давление (14.5 МПа) достигалось ближе к концу эксперимента (рис. 2).

Выход бионефти (при температуре 270°C и времени выдержки 1 ч) составил 34.6% от загруженного в реактор количества микроводорослей. Остаточное давление в реакторе после остывания составило 2.4 МПа. Как было показано в ходе ранее проведенных исследований [11], основным компонентом газообразных продуктов является CO₂. Исходя из значения остаточного давления в реакторе расчетный выход газообразных продуктов составил около 12.7%. Выход твердого остатка составил 28.7%. Из этого следует, что выход водорастворимого продукта гидротермального сжижения составил 24%.

Достигнутый в настоящей работе выход бионефти хорошо согласуется с результатами предыдущих работ [13, 15].

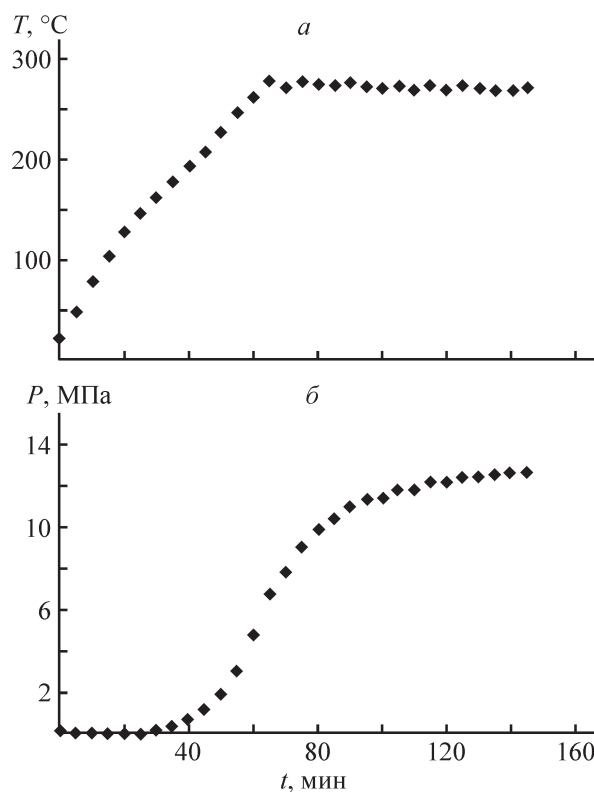


Рис. 2. Изменение температуры (а) и давления (б) в реакторе в ходе эксперимента по гидротермальному сжижению биомассы *A. platensis*.

Относительно высокий выход водорастворимого продукта гидротермального сжижения (24%) требует проработки путей его дальнейшего использования (утилизации). Один из возможных путей его использования — это возврат водорастворимого продукта в процесс гидротермального сжижения. Ранее было показано, что в итоге это приводит к большему выходу полезного продукта гидротермального сжижения (бионефти) [16]. В то же время водный раствор, получаемый после конденсирования продуктов процесса гидротермального сжижения микроводорослей, содержит большое количество азотсодержащих веществ, которые могут быть использованы как питательные вещества в процессе роста растений и микроорганизмов [17, 18]. Химические вещества, которые присутствуют в водном растворе, могут служить дополнительным источником питательных веществ для выращивания микроводорослей [19, 20]. Данное направление использования водорастворимого продукта гидротермального сжижения представляется наиболее перспективным при промышленном производстве биотоплива из биомассы микроводорослей.

В табл. 3 представлен элементный состав и теплота сгорания образцов бионефти, традиционной нефти, их бензиновых фракций и моторных топлив. По сравнению с исходной биомассой в бионефти наблюдается более высокое содержание углерода и более низкое содержание кислорода и азота. Это объясняется тем, что кислород и азот частично переходят в газообразные продукты гидротермального сжижения и водорастворимые соединения. Результаты определения элементного состава бионефти согласуются с результатами предыдущих работ в этой области [14, 21]. В то же время содержание углерода в био-

нефти значительно меньше содержания углерода в обычной нефти (около 85%), а содержание кислорода в бионефти значительно превышает аналогичный показатель для традиционной нефти (1.43%). Это приводит к относительно невысокой удельной теплоте сгорания бионефти (33.4 МДж·кг⁻¹) по сравнению с традиционной нефтью (43 МДж·кг⁻¹). Однако это существенно выше удельной теплоты сгорания сухих микроводорослей, которая составила 20.9 МДж·кг⁻¹.

Содержание углерода и водорода в бензиновой фракции бионефти заметно выше, чем в исходной бионефти. Теплотворная способность бензиновой фракции бионефти на 3.87 МДж·кг⁻¹ выше, чем для исходной бионефти. Это связано с тем, что в процессе перегонки бионефти влага, которая присутствовала в исходной бионефти в виде эмульсии, не смешивалась с бензиновой фракцией и легко от нее отделялась. По содержанию углерода и водорода бензиновая фракция бионефти близка к моторным топливам. Основным отличием бензиновой фракции бионефти от моторных топлив является повышенное содержание азота, кислорода и серы.

Очевидно, что бионефть, полученная с помощью гидротермального сжижения, требует дальнейшей переработки. В бионефти и ее бензиновой фракции довольно высокое содержание серы, причем в бензиновой фракции содержание серы почти в 2 раза выше, чем в исходной бионефти. В исследованном образце традиционной нефти содержание серы также достаточно высокое, однако в ее бензиновой фракции содержание серы невелико. Для повышения теплотворной способности и уменьшения содержания серы в бионефти необходимо проведение традиционных процессов, понижающих содержание кислорода и серы. Для уменьшения выбросов NO_x в результате

Таблица 3

Элементный состав и теплота сгорания образцов бионефти, традиционной нефти, их бензиновых фракций и моторных топлив

Образец	Содержание элементов, мас%					Теплота сгорания, МДж·кг ⁻¹
	C	H	N	O	S	
Традиционная нефть	84.47	12.62	—	1.62	1.29	42.99
Бензиновая фракция из традиционной нефти	83.78	13.76	—	2.11	0.35	45.81
Бионефть	71.23	9.81	6.69	11.46	0.81	33.40
Бензиновая фракция из бионефти	74.79	11.22	6.21	6.07	1.71	37.27
Керосин	85.01	14.95	—	0.4	—	46.53
Бензин АИ-92	84.3	14.28	—	1.3	0.12	41.54

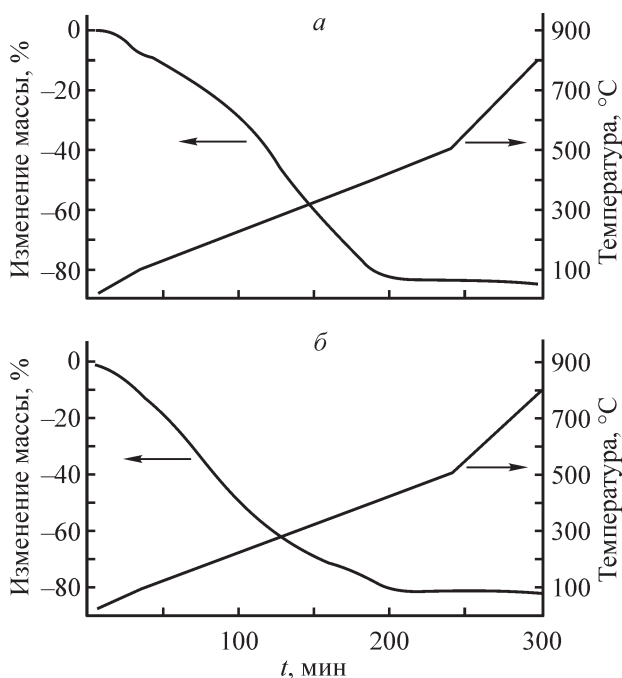


Рис. 3. Изменение массы образцов бионефти (а) и традиционной нефти (б) в процессе нагрева в среде аргона и зависимость температуры от времени в ходе термогравиметрического анализа.

сжигания биотоплива требуется также уменьшить содержание азота.

На рис. 3 представлены результаты ТГА для образцов бионефти и традиционной нефти. Можно видеть, что фракционные составы исследованных образцов значительно различаются. Традиционная нефть содержит большее количество легкокипящих компонентов. Содержание бензиновой фракции (изменение массы до температуры 220°C) в бионефти составило 28.8%, в традиционной нефти — 48.6%. Низкое содержание легкокипящих компонентов в бионефти представляет собой еще одну проблему гидротермального сжигения биомассы микроводорослей. Содержание легкокипящих компонентов в бионефти может быть повышено за счет использования катализаторов [22].

Результаты масс-спектрометрического анализа образцов нефти, бионефти и соответствующих бензиновых фракций представлены на рис. 4. Можно видеть, что после фракционирования масс-спектр сдвигается влево как для нефти, так и для бионефти, что говорит об удалении существенной части высокомолекулярных соединений. Кроме того, характерный сдвиг влево наблюдается и на гистограмме Кендрика, что свидетельствует об увеличении доли насыщенных соединений.

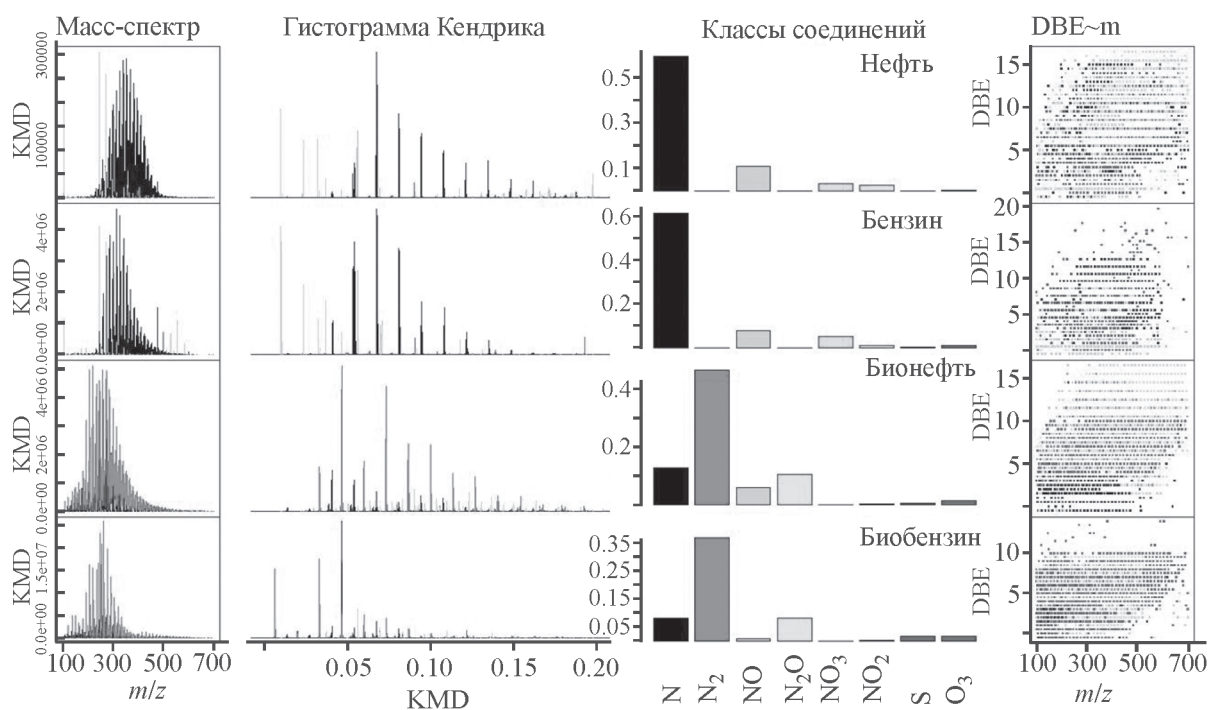


Рис. 4. Результат масс-спектрометрического анализа образцов нефти, бионефти и соответствующих бензиновых фракций.

В нефти и бензине доминирующим является класс соединений, содержащих один атом азота, в то время как в бионефти и биобензине доминируют соединения с двумя атомами азота, однако соединения с одним атомом азота также присутствуют в большом количестве. Также отметим значительную долю соединений класса NO, N₂O. Соединения, содержащие серу, также были обнаружены, однако их концентрация достаточно мала.

Обобщая данные масс-спектрометрического анализа, можно сделать вывод, что фракционирование бионефти приводит к уменьшению доли высокомолекулярных конденсированных соединений.

Выводы

В результате гидротермального сжижения биомассы *A. platensis* была получена бионефть с более высоким содержанием углерода и более низким содержанием кислорода и азота по сравнению с исходной биомассой. Выход бионефти составил 34.6%, теплота сгорания бионефти — 33.4 МДж·кг⁻¹. В то же время характеристики бионефти уступают характеристикам традиционной нефти, в частности, требуется дальнейшее уменьшение содержания кислорода, серы и азота в бионефти. Также необходимы меры по увеличению выхода бензиновой фракции бионефти, который в этих экспериментах составил 28.8%. Улучшение качества бионефти может быть достигнуто, в частности, с помощью катализаторов. Не менее важной задачей, требующей дополнительной проработки, является утилизация (использование) водорастворимого продукта гидротермального сжижения, выход которого в данной работе составил 24% от загруженного в реактор количества микроводорослей. Наиболее перспективным направлением использования водного раствора, получаемого в процессе гидротермального сжижения, представляется его использование в качестве дополнительного источника питательных веществ в цикле выращивания микроводорослей.

Благодарности

Исследование выполнено при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-58-45009).

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Григоренко Анатолий Владимирович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0642-9559>

Костюкевич Юрий Иродионович, к.ф.-м.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1955-9336>

Чернова Надежда Ивановна, к.б.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8578-8495>

Киселева Софья Валентиновна, к.ф.-м.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5836-8615>

Киселева Елена Александровна, к.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4964-3803>

Попель Олег Сергеевич, д.т.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5456-3720>

Владимиров Глеб Николаевич, к.ф.-м.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4623-4884>

Николаев Евгений Николаевич, д.ф.-м.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6209-2068>

Кумар Винод, Ph.D, доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1808-1980>

Власкин Михаил Сергеевич, к.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6549-9939>

Список литературы

- [1] Adenle A. A., Haslam G. E., Lee L. Global assessment of research and development for algae biofuel production and its potential role for sustainable development in developing countries // *Energy Policy*. 2013. V. 61. P. 182–195. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2013.05.088>
- [2] Alam F., Date A., Rasjedin R., Mobin S., Moria H., Baqui A. Biofuel from algae- is it a viable alternative? // *Procedia Eng.* 2012. V. 49. P. 221–227. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.10.131>
- [3] Rastavičius L., Semenov V. G., Chernova N. I., Keršys A., Kopeyka A. K. Producing transportation fuels from algae: In search of synergy // *Renewable and Sustainable Energy Rev.* 2014. V. 40. P. 133–142. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.176>
- [4] Chernova N. I., Kiseleva S. V., Popel' O. S. Efficiency of the biodiesel production from microalgae // *Thermal Eng.* 2014. V. 61. N 6. P. 399–405. <http://dx.doi.org/10.1134/S0040601514060019>
- [5] Salam K. A., Velasquez-Orta S. B., Harvey A. P. A sustainable integrated in situ transesterification of microalgae for biodiesel production and associated co-product-a review // *Renewable and Sustainable Energy Rev.* 2016. V. 65. P. 1179–1198. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2016.07.068>
- [6] Власкин М. С., Костюкевич Ю. И., Григоренко А. В., Киселева Е. А., Владимиров Г. Н., Яковлев П. В., Николаев Е. Н. Исследование процесса гидротермальной обработки органических отходов //

- ЖПХ. 2017. Т. 90. № 8. С. 1054–1061. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070427217080158> [Vlaskin M. S., Kostyukevich Y. I., Grigorenko A. V., Kiseleva E. A., Vladimirov G. N., Yakovlev P. V., Nikolaev E. N. Hydrothermal treatment of organic waste // Russ. J. Appl. Chem. 2017. V. 90. N 8. P. 1285–1292. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070427217080158>].
- [7] Kostyukevich Y., Vlaskin M., Borisova L., Zherebker A., Perminova I., Kononikhin A., Popov I., Nikolaev E. Investigation of bio-oil produced by hydrothermal liquefaction of food waste using ultrahigh resolution Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry // Eur. J. Mass Spectrometry. 2018. V. 24. N 1. P. 116–123. <http://dx.doi.org/10.1177/1469066717737904>
- [8] Vlaskin M. S., Chernova N. I., Kiseleva S. V., Popel' O. S., Zhuk A. Z. Hydrothermal liquefaction of microalgae to produce biofuels: state of the art and future prospects // Thermal Eng. 2017. V. 64. N 9. P. 627–636. <http://dx.doi.org/10.1134/S0040601517090105>
- [9] Elliott D. C. Review of recent reports on process technology for thermochemical conversion of whole algae to liquid fuels // Algal Research. 2016. V. 13. P. 255–263. <http://dx.doi.org/10.1016/j.algal.2015.12.002>
- [10] Chernova N. I., Kiseleva S. V. Microalgae biofuels: Induction of lipid synthesis for biodiesel production and biomass residues into hydrogen conversion // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. N 5. P. 2861–2867. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.302>
- [11] Пат. РФ 2322489 (опубл. 2008). Штамм *Arthrospira platensis* (Nordst.) Geitl. 1/02-Т/03-5 — продуцент белковой биомассы.
- [12] Folch J., Lees M., Stanley G. H. S. A simple method for the isolation and purification of total lipids from animal tissues // J. Biol. Chem. 1957. V. 226. N 1. P. 497–509.
- [13] Jena U., Das K. C., Kastner J. R. Effect of operating conditions of thermochemical liquefaction on biocrude production from *Spirulina platensis* // Bioresour Technol. 2011. V. 102. N 10. P. 6221–6229. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2011.02.057>
- [14] Kostyukevich Y., Vlaskin M., Vladimirov G., Zherebker A., Kononikhin A., Popov I., Nikolaev E. The investigation of the bio-oil produced by hydrothermal liquefaction of *Spirulina platensis* using ultrahigh resolution Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry // Eur. J. Mass Spectrometry. 2017. V. 23. N 2. P. 83–88. <http://dx.doi.org/10.1177/1469066717702648>
- [15] Toor S. S., Reddy H., Deng S., Hoffmann J., Spangsmark D., Madsen L. B., Holm-Nielsen J. B., Rosendahl L. F. Hydrothermal liquefaction of *Spirulina* and *Nannochloropsis salina* under subcritical and supercritical water conditions // Bioresour Technol. 2013. V. 131. P. 413–419. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2012.12.144>
- [16] Biller P., Madsen R. B., Klemmer M., Becker J., Iversen B. B., Glasius M. Effect of hydrothermal liquefaction aqueous phase recycling on bio-crude yields and composition // Bioresour Technol. 2016. V. 220. P. 190–199. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.08.053>
- [17] Bagnoud-Velásquez M., Schmid-Staiger U., Peng G., Vogel F., Ludwig C. First developments towards closing the nutrient cycle in a biofuel production process // Algal Research. 2015. V. 8. P. 76–82. <http://dx.doi.org/10.1016/j.algal.2014.12.012>
- [18] Garcia Alba L., Torri C., Fabbri D., Kersten S. R. A., Brilman D. W. F. Microalgae growth on the aqueous phase from Hydrothermal Liquefaction of the same microalgae // Chem. Eng. J. 2013. V. 228. P. 214–223. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.04.097>
- [19] Biller P., Ross A. B., Skill S. C., Lea-Langton A., Balasundaram B., Hall C., Riley R., Llewellyn C. A. Nutrient recycling of aqueous phase for microalgae cultivation from the hydrothermal liquefaction process // Algal Research. 2012. V. 1. N 1. P. 70–76. <http://dx.doi.org/10.1016/j.algal.2012.02.002>
- [20] Leng L., Li J., Wen Z., Zhou W. Use of microalgae to recycle nutrients in aqueous phase derived from hydrothermal liquefaction process // Bioresour Technol. 2018. V. 256. P. 529–542. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.01.121>
- [21] Valdez P. J., Nelson M. C., Wang H. Y., Lin X. N., Savage P. E. Hydrothermal liquefaction of *Nannochloropsis* sp.: Systematic study of process variables and analysis of the product fractions // Biomass Bioenergy. 2012. V. 46. P. 317–331. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.08.009>
- [22] Wang W., Xu Y., Wang X., Zhang B., Tian W., Zhang J. Hydrothermal liquefaction of microalgae over transition metal supported TiO₂ catalyst // Bioresour Technol. 2018. V. 250. P. 474–480. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.11.051>