

УДК 66.09, 662.63, 662.76

МЕХАНИЗМЫ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПРОЦЕССОВ КОНВЕРСИИ БИОМАССЫ (ОБЗОР)

© 2023 г. М. В. Куликова*, А. Ю. Крылова, К. О. Крысанова,
А. Б. Куликов, А. Л. Максимов

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия
E-mail: m_kulikova@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 03.03.2023 г.

После доработки 15.03.2023 г.

Принята к публикации 25.04.2023 г.

Торрефикация и гидротермальная карбонизация — низкотемпературные термохимические способы конверсии биомассы в биоуголь — углеродно-нейтральный аналог ископаемого угля. Биоуголь в сравнении с необработанной биомассой отличаются гидрофобными свойствами, повышенной плотностью энергии и теплотворными способностями схожими с бурными углями. Ключевым отличием двух методов обработки является присутствие в случае гидротермальной карбонизации значительного количества воды в качестве реакционной среды, а, следовательно, и механизмы образования биоугля будут различны для каждого процесса. В обзоре рассмотрены работы, посвященные особенностям низкотемпературной термообработки биомассы, а также закономерностям превращения структурных компонентов биомассы (целлюлоза, гемицеллюлозы, лигнин) характерным для торрефикации и гидротермальной карбонизации.

Ключевые слова: биомасса, гидротермальная карбонизация, торрефикация, биоуголь, гидрочар

DOI: 10.56304/S241421582301001X; EDN: YUBXFP

Термохимические процессы конверсии биомасс, такие как пиролиз, газификация и гидротермальная обработка отличаются высокой эффективностью с точки зрения производства биотоплива (например, синтетического газа и бионефти). Более того, при термохимической переработке происходит образование твердого богатого углеродом остатка, так называемого биоугля, образующегося в результате термического разложения биомассы при температурах 300–900°C в среде с ограниченным доступом кислорода [1, 2]. По сравнению с другими углеродными материалами, которые обычно синтезируются с помощью сложных, высокотемпературных и энергозатратных процессов (например, активированный уголь, нанотрубки/ нановолокна и технический углерод, синтезированные методом осаждения из паровой фазы или карбонизацией синтетического полимера), биоуголь — экологически чистый продукт, производимый конкурентоспособными по стоимости и энергетике процессами. Кроме этого, термохимическая конверсия повышает ценность отходов биомассы, образующихся на биоперерабатывающих заводах, снижая, тем самым, их воздействие на окружающую среду [4, 5].

Химические и физические свойства продуктов термохимических процессов конверсии биомассы обусловлены природой исходного биосырья, а также условиями проведения процесса, главным образом температурными режимами [3–5].

Термохимическая деструкция биомассы подразумевает превращение биомассы под действием тепла в инертной атмосфере в уголь, газ и жидкость, состоящую из смеси сотен насыщенных кислородом органических соединений [6]. Исследования параметров процесса оказывает значительное влияние на выход и качества продуктов термодеструкции [7, 8]. Например, широко распространено мнение, что высокая скорость нагрева способствует образованию летучих соединений, тогда как низкая скорость нагрева способствует обугливанню [9].

Три основные дискутируемые в современной литературе механизма термодеструкции биомасс [10–13]:

- обуглероживание (образование полициклических ароматических структур);
- деполимеризация (расщепление полимеров с образованием олигомеров);

- фрагментация (отщепление от полимеров малых молекул, таких как CO , CH_4 , CH_3OH).

Но каждый из этих механизмов включает большое количество различных реакций.

Обуглероживание заключается в превращении биомассы в твердый остаток, биоуголь, который представляет собой ароматическую полициклическую структуру [14]. Этому пути обычно благоприятствуют внутри- и межмолекулярные перегруппировки, которые приводят к более высокой степени организации сетчатой структуры и к более высокой термической стабильности остатка. Основные этапы этого пути — образование бензольных колец и объединение этих колец в полициклическую структуру. Все эти реакции перегруппировки обычно сопровождаются выделением воды или неконденсирующихся газов.

Деполимеризация заключается в разрыве связей между мономерными звеньями полимеров. После каждого разрыва происходят реакции стабилизации двух новых концов цепи [15, 16]. Деполимеризация приводит к снижению степени полимеризации цепей до тех пор, пока образующиеся молекулы не станут летучими веществами [17, 18]. Эти молекулы, конденсирующиеся при температуре окружающей среды, чаще всего встречаются в жидкой фракции в виде производных — мономера, димера или тримера [19, 20].

Фрагментация заключается в образовании множества ковалентных связей полимера, даже внутри мономерных звеньев [21], и приводит к образованию неконденсирующегося газа и разнообразных органических соединений с малой цепью, которые конденсируются при температуре окружающей среды [22].

Учитывая сложность процесса пиролизной конверсии биомассы и разнообразие получаемых продуктов, может быть более удобно изучать отдельно конверсию каждого компонента. Несколько авторов проанализировали состав продуктов, полученных в результате индивидуального пиролиза целлюлозы [23, 24], гемицеллюлозы [25, 26] и лигнина [27, 28]. Для одного и того же компонента могут быть обнаружены значительные различия в выходе продукта из-за разнообразия происхождения компонента и условий эксплуатации. С учетом скорости нагрева, размера частиц материала и времени пребывания газа температура проведения пиролиза, естественно, является одним из наиболее важных параметров, влияющих на выход продуктов [29, 30].

Основные компоненты биомассы (лигнин, целлюлоза и гемицеллюлозы) под воздействием температуры претерпевают определенные превращения, но превращаются они по-разному и в разных температурных интервалах. С точки зрения сравнения низ-

котемпературных методов конверсии биомассы — торрефикации и гидротермальной карбонизации — представляет интерес рассмотреть термические превращения компонентов биомассы при температурах, используемых для осуществления этих процессов, то есть в области температур ниже 400°C .

В фокусе данной работы — детальное описание механизмов термодеструкции биомассы в области так называемых низких температур — в области протекания наиболее энергетически выигрышных процессов переработки биомассы — торрефикации и гидротермальной карбонизации.

Особенности низкотемпературной термообработки биомассы

Торрефикация — низкотемпературный пиролиз, который проводят при $200\text{--}350^\circ\text{C}$. Как один из видов пиролиза, процесс включает в себя типичные для него превращения, такие как деполимеризация, дегидратация, ароматизация и др.

Как и пиролиз, торрефикация проходит в две последовательные стадии. Первичный процесс включает деполимеризацию и разложение (разрыв боковых связей). Образовавшиеся при этом интермедиаты подвергаются вторичным реакциям [31]. Повышение температуры сопровождается ростом скорости вторичных реакций, приводящим к увеличению выхода неконденсирующихся газов [32]. При торрефикации первичной биомассы происходит прежде всего термическое разложение холоцеллюлозы с выделением летучих веществ, которые можно разделить на конденсирующиеся (в основном воду и уксусную кислоту) и неконденсирующиеся (в основном CO и CO_2).

Торрефикация, как вариант пиролиза, включает в себя несколько стадий [33]:

- при $25\text{--}105^\circ\text{C}$ происходит удаление из биомассы адсорбированной воды и начинается отщепление гидроксильных групп от холоцеллюлозы;
- при $105\text{--}250^\circ\text{C}$ наблюдается частичное разложение биомассы, в основном за счет деструкции гемицеллюлоз [34]. При $160\text{--}190^\circ\text{C}$ начинается размягчение лигнина, а также расщепление в нем арил-алкил-эфирных связей;
- при $\sim 200^\circ\text{C}$ распадается аморфная целлюлоза, увеличивая относительную кристалличность биомассы;
- выше 200°C [35, 36] наблюдается выделение летучих веществ (уксусной кислоты, метанола, CO и CO_2) [37];
- при $250\text{--}350^\circ\text{C}$ в результате усиления процессов деацетилирования и деполимеризации происходит полное разложение гемицеллюлоз. При

деацетилировании образуется уксусная кислота, которая стимулирует деполимеризацию углеводов, а также конденсацию лигнина [38];

- выше 270°C начинает разлагаться кристаллическая целлюлоза, происходит деполимеризация целлюлозы, что снижает выход биоугля [39]; при 275°C также начинается уплотнение лигнина с выделением CO, CO₂ и H₂O [40], а при 300°C — расщепление в нем алифатических боковых цепей [41].

При торрефикации в результате протекания реакций деструкций наблюдается некоторое уплотнение материала, что выражается в снижении и без того небольшой удельной поверхности. Например, торрефикация торфа при 270°C приводит к снижению удельной поверхности материала на порядок (с 1.9 до 0.14 м²/г) [42].

Используя торрефикацию, можно заметно изменить химический состав биомассы и приблизить ее свойства к свойствам угля. После жесткой обработки, приближающейся к традиционному пиролизу (при относительно высокой температуре и длительном времени), получается биоуголь, сходный по свойствам с торфом, бурым углем и даже суббитуминозными породами. Такой биоуголь может быть использован для газификации и совместного сжигания с ископаемым сырьем с целью снижения выбросов CO₂ [43, 44].

Гидротермальная карбонизация протекает при более низких температурах (190–250°C) в присутствии жидкой воды [6]. Она представляет собой процесс, аналогичный формированию угля в живой природе, но протекающий в более жестких условиях и вследствие этого гораздо быстрее. В условиях ГТК могут протекать все термические процессы, характерные для торрефикации в этом же температурном интервале. Однако не они являются определяющими. Сама гидротермальная карбонизация включает несколько стадий: гидролиз холоцеллюлозы, полимеризацию образующихся водорастворимых фрагментов с формированием гидрофобных углеродсодержащих микросфер.

В общем, превращения холоцеллюлозы в условиях гидротермальной карбонизации существенно отличаются от ее превращений в условиях торрефикации («сухой термообработки»). Наличие воды обеспечивает разложение холоцеллюлозы посредством гидролиза, после чего образовавшиеся водорастворимые соединения включаются в реакции полимеризации и ароматизации, образуя высокодисперсные углеродсодержащие частицы обычно сферической формы. В процессе отделения биоугля от водной фазы наблюдается агрегация частиц с образованием более крупных ассоциатов. Процесс агрегации

сопровождается появлением зазоров между частицами («порозности»), в результате чего удельная поверхность биоугля, полученного гидротермальной карбонизацией, оказывается на порядок выше поверхности исходной биомассы. Так, гидротермальная карбонизация торфа при 210°C приводит к увеличению удельной поверхности материала почти на порядок (с 1.9 до 17.2 м²/г) [42].

Гидротермальная карбонизация отличается гораздо более глубокой степенью воздействия на исходное сырье. Однако при правильном подборе катализатора и условий проведения процесса этот метод позволяет минимизировать образование летучих соединений и оставить практически весь углерод в твердом углеродном остатке.

Общие свойства и различие торрефикации и гидротермальной карбонизации

Оба процесса (торрефикация и гидротермальная карбонизация) представляют собой способы термического воздействия на биомассу с получением биоугля в качестве целевого продукта [45]. И, несмотря на некоторые отличия в диапазонах температур, используемых этими методами, они имеют ряд общих свойств, например уменьшение выхода биоугля при повышении температуры и увеличении времени обработки [46].

Для примера на рис. 1 показано влияние температуры торрефикации и длительности проведения процесса на выход биоугля из различных видов биомассы. Для торрефикации типично снижение выхода биоугля («торрефиката») при повышении температуры и длительности обработки. Ответственным за этот эффект является удаление из биомассы летучих веществ: эти продукты составляют ~30% от общей массы материала [47].

Природа исходной биомассы оказывает существенное влияние на абсолютную величину выхода торрефиката (рис. 1). В частности, наибольший выход биоугля был получен при торрефикации древесины хвойных деревьев (лиственницы). Древесина лиственных деревьев (ивы) и солома при торрефикации позволяли получать меньший выход биоугля. Причем это различие усиливалось с повышением температуры термообработки. Известно [48], что в этих видах биомассы преобладающей формой гемицеллюлозы является ксилан, тогда как в хвойной древесине присутствует в основном глюкоманнан. Ксилан отличается меньшей термической стабильностью, что приводит к большей потере массы при синтезе биоугля [49].

На рис. 2 показана диаграмма Ван Кревелена для биомассы, торрефикатов, полученных при раз-

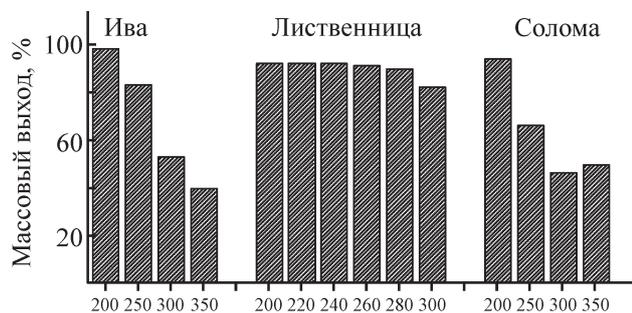


Рис. 1. Массовые выходы биоугля при торрефикации при различных температурах (время выдержки для всех образцов составляет 10 мин); 250 означает торрефикацию при 250°C, остальные аналогичны [50, 51].

ных условиях. Можно видеть, что торрефикация оказывает более глубокое влияние на древесную биомассу, чем на травянистую, что по-видимому связано с большим содержанием в лигнина в древесной биомассе, которые не остаются в биомассе при температурах торрефикации [52].

По мере повышения температуры торрефикации содержание углерода в торрефицированной биомассе увеличивается, а содержание водорода и кислорода уменьшается вследствие выделения летучих веществ, содержащих водород и кислород, таких как вода и CO_2 [53], что приводит к снижению атомных соотношений Н/С и О/С [54, 55] и сдвигу свойств топлива в сторону более карбонизированного материала [36].

Температура также является наиболее важным параметром процесса гидротермальной карбонизации, который непосредственно влияет на протекание химических реакций, в частности, на гидролиз, дегидратацию, декарбонизацию, ароматизацию и полимеризацию [61]. При этом основной реакцией, отвечающей за образование углеродсодержащего

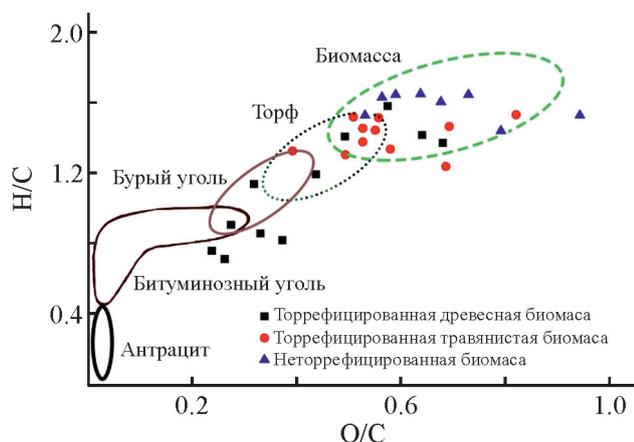


Рис. 2. Диаграмма ван Крелелена для биомассы и биоуглей, полученных торрефикацией [56–60].

материала («карбонизата» или «гидроchara») является дегидратация. Однако, при более высоких температурах наблюдалось заметное влияние реакций декарбонизации.

На рис. 3 представлено влияние температуры и длительности гидротермальной карбонизации на выход биоугля («карбонизата» или «гидроchara») из некоторых видов биомассы [62–64].

Повышение температуры со 180 до 220°C привело к снижению массового выхода более чем на 15%, в то время как увеличение длительности обработки сырья в 4 раза (с 30 до 120 мин) способствовала снижению выхода не более чем на 5% [65].

Снижение выхода биоугля в случае ГТК связано с более глубокой деградацией структурных компонентов материала при повышенных температурах вследствие усиления гидролиза полисахаридов. Известно [66], что в субкритической области (100–374°C) константа ионизации воды возрастает с повышением температуры. При этом происходит «автоионизация» воды с образованием иона гидроксония (H_3O^+), который действует как катализатор гидролиза, в результате чего рН реакционной среды снижается до 5 и ниже.

Более высокая температура гидротермальной карбонизации биомассы приводит не только к снижению выхода биоугля, но и к повышению таких важных характеристик как содержание в нем связанного углерода, теплотворная способность, коэффициент использования топлива [68].

В отличие от торрефикации процесс ГТК может быть интенсифицирован добавлением кислотных катализаторов. Показано [69], что повышение кислотности среды (снижение рН) позволяет достичь большей деоксигинации материала за счет существенного усиления гидролиза (первой стадии ГТК), что, в свою очередь, улучшает топливные свойства

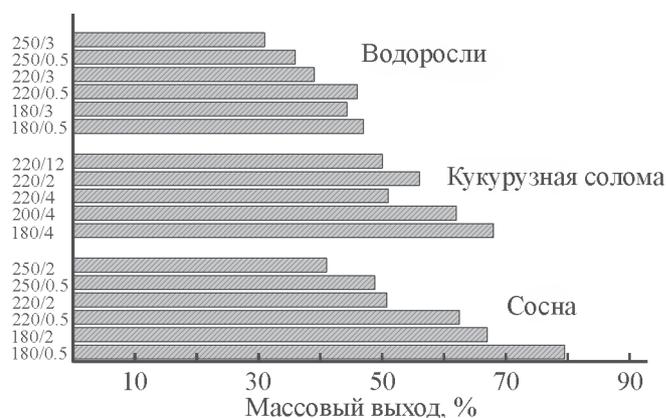


Рис. 3. Влияние температуры и длительности процесса ГТК на выход биоугля [64, 65, 67].

карбонизатов. Кроме того, добавление кислот влияет также на структуру полученного биоугля. В частности, использование соляной и азотной кислот способствует эффективному снижению агломерации микросфер карбонизата и образованию одномолекулярных углеродных частиц [70].

Свойства карбонизатов во многом зависят от структуры исходной биомассы [71, 72]. Например, гидротермальная карбонизация биомассы с высоким содержанием холоцеллюлозы (целлюлозы и гемицеллюлоз) приводит к образованию полисопряженных структур в материале. Присутствие значительного количества лигнина способствует большому выходу карбонизата, однако снижает реакционную способность целлюлозы.

На рис. 4 для примера приведена диаграмма ван Кревелена для биомассы, карбонизатов, полученных из древесной и травянистой биомассы. Можно видеть, что гидротермальная обработка приводит к снижению атомных отношений О/С и Н/С исходного сырья и, как следствие, к перемещению точек, характеризующих карбонизаты, в область более концентрированных углеродных материалов. Древесная биомасса после гидротермальной обработки обладала немного меньшими атомными отношениями О/С и Н/С в сравнении с травянистой биомассой. Однако, более низкие атомные отношения травянистой биомассы после ГТК в сравнении с торрефикацией может свидетельствовать о большей трансформации углеводородной составляющей биомассы (целлюлозы и гемицеллюлоз).

Снижение атомных соотношения О/С и Н/С коррелирует с ростом теплотворных способностей материалов [76]. В основном повышение калорийности протекает за счет процессов деоксигинации, в случае биомассы связанных с деполимеризацией полисахаридов. Кроме того, при гидротермальной

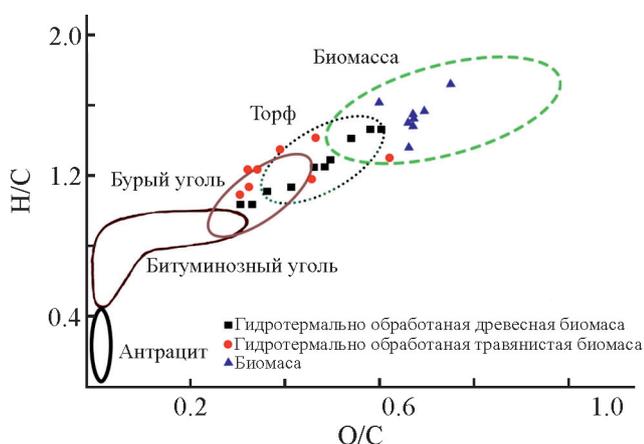


Рис. 4. Диаграмма ван Кревелена для биомассы и карбонизатов, полученных из разного сырья [45, 73–75].

карбонизации наблюдается еще одна возможность положительно влиять на теплотворную способность биоугля. В этих условиях разложение гемицеллюлозы и целлюлозы приводит к образованию ряда промежуточных продуктов, таких как фурфурол и 5-гидроксиметилфурфурол (ГМФ), которые имеют более высокую калорийность, чем целлюлоза и гемицеллюлозы [8]. Эти интермедиаты адсорбируются в пористой структуре карбонизата, увеличивая энергетический выход и теплотворную способность материала [15]. Рост калорийности биоуглей с повышением температуры обусловлен не только более активным гидролизом холоцеллюлозы, но и увеличением количества этих промежуточных частиц [20].

Для ГТК длительность проведения реакции играет большую роль, чем для торрефикации. Более длительная гидротермальная обработка способствует не только повышению калорийности карбонизата, но и получению материалов с более сложной структурой, связанной с полимеризацией интермедиатов [77]. Также увеличение времени реакции способствует формированию дополнительной пористости структуры, увеличению объема пор и общей площади поверхности [52].

Закономерности низкотемпературного термохимического превращения компонентов биомассы

Лигнин

Лигнин — наиболее термически стабильный компонент биомассы. Его превращения происходят в основном в интервале температур 200–400°C, но наиболее интенсивно при 350–400°C [78, 79]. При этом наблюдается высвобождение летучих соединений, которое обусловлено нестабильностью пропильных цепей, а также ряда связей между мономерными звеньями и метоксизамещенных ароматических колец.

Ниже 400°C в лигнине наблюдается протекание таких реакций как [78]:

- разрыв С–С-алкильных связей (180–280°C); при 200–300°C — разрыв алкил-арильных связей;
- расщепление алкильных цепей (300–400°C);
- дегидратация (180–400°C).

При 180°C начинается превращение алкильных цепей лигнина [78]. Гидроксильные группы этих цепей участвуют в реакциях дегидратации [79]. При расположении гидроксильной группы у γ -атома углерода также часто происходит перегруппировка между атомами β - и γ -атомами, приводящая к выделению формальдегида. Когда γ -атом углерода представлен карбонильной или карбоксильной группами

при несколько более высоких температурах происходит отщепление CO и CO₂, соответственно [78].

Выше 300°C большинство связей C–C внутри и между алкильными цепями становятся нестабильными и вступают в реакции [20]. Помимо соединений с небольшой цепью, уже высвобожденных на предыдущих этапах, могут образовываться другие соединения, содержащие 1–3 атома углерода, такие как CH₄, ацетальдегид или уксусная кислота [80, 81]. Как следствие, большинство фенольных соединений, образующихся в этом интервале температур, характеризуются наличием метильной группы в положении 1 (*n*-крезол) или даже отсутствием алкильной цепи в этом положении (гваякол, сирингол) [82].

Эфирные связи, включающие алкильные цепи, считаются наименее устойчивыми из химических связей мономерных звеньев. Так, связь α–O–4 проявляет реакционную способность при 200°C [83], а наиболее в лигнине распространенная связь β–O–4 может быть разорвана при 245°C [84]. Реорганизация химических групп, образованных разрывом этих эфирных связей, может привести к образованию CO, CO₂ и H₂O [81, 85]. Кроме того, разрыв связей между мономерными звеньями приводит к высвобождению фенольных соединений, таких как 4-винилгваякол и эвгенол.

Целлюлоза

Термические превращения целлюлозы протекают в основном в интервале температур 300–390°C, но наиболее интенсивно при 330–370°C [86]. Большая часть продуктов, выделяющихся при этом, представляет собой конденсируемые органические соединения, общий выход которых может достигать 70 мас. % [87]:

- при 150–300°C протекают реакции дегидратации и частично деполимеризации: отщепление метоксильных, формильных и ацетильных групп;
- при 300–390°C в результате интенсивного протекания реакций дегидратации, деполимеризации и отщепления образуется большое количество ангидроолигосахаридов и ангидросахаридов.

Реакции, протекающие ниже 300°C, приводят к формированию промежуточного продуктов, которые называют активной целлюлозой или ангидроцеллюлозой [88]. Активная целлюлоза — продукт, образующийся в результате частичной деполимеризации целлюлозы, а ангидроцеллюлоза — продукт, образующийся после дегидратации материала [89, 90].

Ниже 300°C большая часть потери веса целлюлозы происходит за счет дегидратации, которая может быть межмолекулярной (между двумя цепями) или

внутримолекулярной (внутри глюкопиранозного фрагмента) [91]. Межмолекулярная дегидратация в основном протекает ниже 250°C и формирует дополнительные ковалентные связи, что приводит к расширению сетчатой структуры и повышению термической стабильности полимера. Внутримолекулярная дегидратация приводит к образованию двойных связей C=C, которые могут способствовать образованию бензольных колец, составляющих основную структуру биоугля [92].

Ниже 300°C также возможно протекание реакций деполимеризации, однако протекают они довольно медленно. Деполимеризация реализуется за счет разрыва гликозидных связей (трансгликозилирования) между мономерными звеньями [93]; основной продукт реакции — левоглюкозан (1,6-ангидро-β-D-глюкопираноза, C₆H₁₀O₅) [94].

При 270–300°C наблюдается потеря кристалличности (разупорядоченность) целлюлозы, что способствует ее высокой реакционной способности при дальнейшем нагревании [95].

Выше 300°C гликозидная связь становится очень реакционноспособной [96], наблюдается одновременное протекание множество реакций. Скорость деполимеризации целлюлозы значительно возрастает, что приводит к образованию большого количества ангидроолигосахаридов и ангидросахаридов (в частности, левоглюкозана), выход которых может достигать 60% [13, 97]. Образование левоглюкозана происходит в результате циклизации между атомом углерода C₁ и атомом кислорода гидроксильной группы, присоединенной к атому C₆ [98].

В продуктах пиролиза целлюлозы при температурах выше 300°C содержится значительное количество производных фурана, таких как 5-гидрокси-метилфурфурол, 5-метилфурфурол, фурфурол и фурфуриловый спирт [13, 21, 99], которые также являются продуктами деполимеризации. Известно [11], что левоглюкозан может находиться не только в форме пирана, но и в форме фурана, которая более стабильна и может быть получена сжатием пиранового кольца. Механизм сокращения пиранового кольца реализуется за счет разрыва связи между атомом кислорода цикла и атомом углерода C₁, а также за счет циклизации между тем же атомом кислорода и атомом углерода C₂ [100].

Циклизация может сопровождаться отщеплением групп, содержащих кислород, приводящим к образованию двойных связей C=C и, таким образом, фурановых колец, что объясняет их наличие в биоугле. В некоторых случаях образование фуранового кольца может привести к разрыву гликозидных связей с образованием, например, 5-гидрокси-метилфурфула (5-HMF).

В ряде случаев реакции деполимеризации приводят к образованию нестабильных соединений, обладающих карбонильными и карбоксильными группами [101]. Эти соединения подвергаются дегидратации или фрагментации, в результате чего формируются такие летучие соединения как H_2O , CO , CO_2 , а также соединения с короткой цепью (гидроксиацетальдегид, ацетальдегид, гидроксиацетон) [100].

Гемицеллюлозы

Гемицеллюлозы представляют собой наиболее нестабильный компонент биомассы: несмотря на разнообразие их состава. В интервале температур 200–350°C они практически полностью превращаются [102, 103]. Основные процессы, протекающими при этом, — дегидратация и деполимеризация.

Дегидратация и разрыв наименее стабильных связей в молекулах ксилана и глюкоманнана протекают при 150–240 и 150–270°C, соответственно. Высвобождение H_2O , характерное для реакций дегидратации полисахаридов, наиболее активно происходит при 200°C [104]. При этой температуре нестабильны также некоторые функциональные группы, присутствующие в заместителях основных цепей; например, при фрагментации метоксигруппы 4-О-метил- α -D-глюкуроновой кислоты образуется метанол, а отщепление карбоксильной группы из 4-О-фрагмента метилглюкуроновой кислоты приводит к образованию муравьиной кислоты [105]. Поскольку доля ацетильных групп может составлять более 10% массы гемицеллюлозы, их отщепление с образованием уксусной кислоты приводит к значительному выходу этого продукта [103]. При 200°C в продуктах пиролиза гемицеллюлоз появляется диоксид углерода как результат декарбоксилирования карбоксильных групп [105].

Появление ниже 220°C фурфурола [106] свидетельствует о том, что дегидратация и фрагментация — не единственные реакции, протекающие в этом диапазоне температур. Поскольку фурановые соединения являются производными гексоз и пентоз, можно предположить возможность протекания реакций деполимеризации, из которых наиболее вероятными являются расщепление боковых цепей и отрыв концевых их групп [103, 105].

Выше 240°C для ксилана или 270°C для глюкоманнана гликозидные связи между мономерными звеньями становятся очень неустойчивыми, и происходит быстрая деполимеризация, что приводит к образованию различных ангидросахаров: левоглюкозана, левоманнозана и левогалактозана [107]. Эти соединения образуются по механизму, сходному с

механизмом деполимеризации целлюлозы. Пирановые кольца глюкоманнана, как и в случае целлюлозы, могут быть преобразованы в более стабильные фурановые кольца, что объясняет образование 5-гидроксиметилфурфурола, 5-метилфурфурола и фурфурола [107]. Что касается продуктов, содержащих фурановое кольцо, то в пиролизном масле из ксилана со значительным выходом обнаружен только фурфурол [103, 108].

Быстрая деполимеризация гемицеллюлоз вызывает образование различных химических соединений и многих нестабильных интермедиагов. Эти молекулы подвергаются дегидратации, фрагментации и вторичным реакциям, которые приводят к образованию значительного количества H_2O , CO_2 и CO . Помимо ангидросахаридов и фуранов, наиболее часто идентифицируемыми соединениями, образующимися в этом диапазоне температур, являются гидроксиацетальдегид, гидроксиацетон, 1-гидрокси-2-бутанон (из ксилана), уксусная кислота и циклопентеноны [107, 108].

Гидротермальное превращение компонентов биомассы

Наличие жидкой воды в реакционной зоне пиролиза существенно влияет на характер превращения биомассы в целом и ее отдельных компонентов в частности. По существу, превращения складываются из двух параллельных маршрутов [109]: «пиролизного», характерного для традиционной «сухой» термообработки, и «гидролизного», характерного для «мокрой» термообработки и отличающегося протеканием гидролиза на первой стадии. Основные реакции, протекающие при «гидролизном» пути, — гидролиз, дегидратация, конденсация, полимеризация, поликонденсация, а также межмолекулярная конденсация. В случае «пиролизного» маршрута можно выделить следующие реакции: изомеризация, дегидратация, внутри- и межмолекулярная конденсация с последующей дегидратацией.

Целлюлоза

Активная деструкция целлюлозы в гидротермальных условиях начинается при 210–220°C [110]. На рис.5, а представлена схема превращения целлюлозы при гидротермальной обработке.

На первом этапе происходит гидролиз длинноцепочечных целлюлозных цепей, который приводит к разрыву β -(1-4)-гликозидных связей полимера и образованию растворимых в воде олигомеров (например, целлобиозы, целлогексаозы др.), а затем и мономера (глюкозы). Гидролиз катализируется ионами гидроксония (H_3O^+), образующегося вследствие



Рис. 5. Механизм образования гидрочара из целлюлозы (а), гемицеллюлозы (ксилана) (б) и лигнина (в) [111–113].

автоинизации воды при повышенных температурах [111]. Растворенные продукты гидролиза подвергаются дальнейшим превращениям. Частично глюкоза изомеризуется во фруктозу, частично разлагается до

органических кислот (уксусной, молочной, пропеновой, леулиновой и муравьиной). Кислоты снижают рН реакционной среды и способствуют превращению промежуточных продуктов.

Помимо гидролиза целлюлоза также подвергается типичным термическим превращениям: фрагментации, включающей раскрытие цикла и разрыв связи С–С, последующей дегидратации и декарбонизации. Результатом протекания этих реакций является появление ряда промежуточных продуктов, таких как 1,6-ангидроглюкоза, фурфурол и его производные, кислоты и альдегиды [110].

Однако считается [113], что основной группой веществ, участвующей в образовании углеродного материала, являются продукты гидролиза, имеющие в своем строении фурановые кольца. В случае целлюлозы — это 5-гидроксиметилфурфурол. Наибольший процент именно этого вещества был обнаружен в водной фазе после гидротермальной обработки полисахарида. Промежуточные продукты вступают в дальнейшие реакции альдольной конденсации и межмолекулярной дегидратации [110]. Параллельно этим процессам также происходит ароматизация полимеров, которая осуществляется либо за счет кето-енольной таутомерии, либо посредством межмолекулярной дегидратации.

Реакции ароматизации увеличивают концентрацию ароматических кластеров в водном растворе и по достижению критической точки пресыщения приводят к взрывному зародышеобразованию. Образовавшиеся зародыши растут наружу за счет связывания с их поверхностью химических веществ, присутствующих в растворе. Связывание происходит через активные кислородные функциональные группы (гидроксильные, карбонильные, карбоксильные и т. д.), присутствующие как на внешней поверхности зародышей, так и в веществах. Когда рост прекращается, внешняя поверхность частиц гидрочара будет содержать более высокую концентрацию активных форм кислорода по сравнению с его ядром [128]. Нерастворимая часть целлюлозы подвергается реакциям, механизм которых схож с пиролизом при низкой температуре.

Гемицеллюлоза

В гидротермальных условиях деструкция гемицеллюлоз протекает при 180°C [113]. Механизм образования углеродного материала для гемицеллюлоз схож с механизмом, описанным для целлюлозы и представлен на рис. 5, б.

На первом этапе протекает гидролиз, приводящий к образованию олигомеров и мономеров. Последующие дегидратация, конденсация и полимеризация интермедиатов приводит к формированию углеродных микросфер.

Наиболее часто в качестве модельного соединения для исследования ГТК гемицеллюлоз была использована ксилоза как мономер гидролиза кси-

лана. Установлено [96], что при некаталитическом превращении D-ксилозы в гидротермальных условиях при 180–220°C образуются в основном фурфурол (продукт дегидратации) и муравьиная кислота. Выше 200°C фурфурол претерпевает превращения в фурфуриловый спирт, фуран и тетрагидрофуран [115]. Гидролиз фурфурилового спирта приводит к образованию молочной кислоты [116], которая в результате декарбонизации или декарбонилирования превращается в ацетальдегид. Ацетальдегид, в свою очередь, окисляется до уксусной кислоты.

Было установлено [117], что углеродные материалы, полученные из ксилозы и чистого фурфуrolа, обладают схожей структурой и характеристиками. Они представляли собой хорошо диспергированные, разделенные сферические частицы, условно названные β-углеродом. Предполагается, что основным веществом, участвующим в формировании углеродного материала в процессе гидротермальной карбонизации гемицеллюлоз, является фурфурол, в то время как промежуточные вещества вероятно, могут отвечать за размер частиц, несоответствие текстуры и агрегации. В частности, именно различиями в промежуточных продуктах объясняется тот факт, что морфология поверхности углеродных микросфер полученных глюкозой и ксилозой различны: ксилозное ядро шероховатое, а глюкозное гладкое [113].

Лигнин

Большинство фрагментов лигнина трудно растворяются и диспергируются в водной фазе при температуре проведения гидротермальной карбонизации. Однако, часть лигнина все же может растворяться в воде выше 200°C [114]. Углеродный материал из лигнина в гидротермальных условиях образовывается двумя путями: 1) из нерастворимого остатка, по механизму, аналогичному механизму торрефикации; 2) из растворимых фрагментов, прошедших стадию повторной полимеризации. Механизм образования гидрочара из угля представлен на рис. 5, в.

Термические реакции, протекающие в структуре лигнина и не связанные с присутствием воды — это дегидратация, деметоксирование, диссоциация алифатических боковых цепей, расщепление арилэфирных связей и реакции конденсации [22]. Они приводят к разрыву более слабых связей между субъединицами лигнина и удалению метоксигрупп. Результатом преобразования нерастворенной фракции лигнина является полиароматический углеродный материал.

Преобразование растворенной части лигнина протекает последовательно через две стадии [105, 106]: быструю деструкцию лигнина на растворимые

фрагменты и медленную повторную полимеризацию этих фрагментов друг с другом с образованием полифенольного твердого остатка.

В гидротермальных условиях деполимеризация лигнина начинается с гидролиза наиболее слабых С–О-связей (β -О-4 и α -О-4) и последующего деалкилирования высвобожденных фрагментов лигнина в воду. Продукты гидролиза лигнина в воде содержат гваякол, катехолкрезолы и фенолы, а также кислоты, сложные эфиры и углеводороды [118]. В отличие от связей β -О-4 и α -О-4 прямые С–С-кольцевые связи и связи 4-О-5 не подвергаются гидролизной обработки. Более того, после удаления из структуры лигнина всех групп, которые могут подвергаться гидролизу, фенольные фрагменты лигнина включаются в реакции сшивания и повторной полимеризации через С–С- и 4-О-5-связи, что приводит к развитию углеродной структуры [119].

Заключение

В обзоре были рассмотрены общие свойства и различие процессов торрефикации и гидротермальной карбонизации. Было показано, что в обоих случаях повышение температуры приводит к снижению выхода продукта (биоугля), но улучшению его теплофизических характеристик. Механизмы образования биоуглей различны: в случае торрефикации основными химическими реакциями преобразования структурных компонентов были декарбоксилирование, дегидратация, декарбонилирование, деметоксилирование, межмолекулярная перегруппировка, конденсация и ароматизация. Механизм преобразования биомассы гидротермальной карбонизации более сложный и протекает по двум параллельным маршрутам: «пиролизному», характерному для торрефикации и «гидролизному», в который также включаются реакции гидролиза, дегидратации, фрагментации, конденсации, полимеризации и ароматизации. В отличие от торрефиката, гидрочар может иметь на своей поверхности углеродные сферы, состоящие из гидрофобного ядра и гидрофильной оболочки с присутствием значительного количества кислородосодержащих функциональных групп.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 17-73-30046П). Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИХХС РАН».

Конфликт интересов

А. Л. Максимов — главный редактор журнала «Нефтехимия», М. В. Куликова — ответственный секретарь журнала «Нефтехимия». Остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Куликова Майя Валерьевна, в.н.с., д.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2235-8989>
Крылова Алла Юрьевна, в.н.с., д.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8729-419X>
Крысанова Кристина Олеговна, н.с.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4463-3155>
Куликов Альберт Борисович, к.н.х., в.н.с.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1756-282X>
Максимов Антон Львович, д.х.н., чл.-корр. РАН
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9297-4950>

Список литературы

1. Shrestha B., le Brech Y., Ghislain T., Leclerc S., Carré V., Aubriet F., et al. A Multitechnique characterization of lignin softening and pyrolysis // ACS Sustain. Chem. Eng. 2017. V. 5. N 8. P. 6940–6949. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b01130>
2. Chen D., Gao A., Cen K., Zhang J., Cao X., Ma Z. Investigation of biomass torrefaction based on three major components: Hemicellulose, cellulose, and lignin // Energy Convers. Manag. 2018. V. 169. P. 228–237. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.05.063>
3. Ghodake G. S., Shinde S. K., Kadam A. A., Saratale R. G., Saratale G. D., Kumar M., et al. Review on biomass feedstocks, pyrolysis mechanism and physicochemical properties of biochar: State-of-the-art framework to speed up vision of circular bioeconomy // J. Clean. Prod. 2021. V. 297. P. 126645. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126645>
4. Kulikova M. V., Krylova A. Y., Zhagfarov F. G., Krysanova K. O. Animal biomass as a raw material for basic organic synthesis products // Chem. Technol. Fuels Oils. 2022. V. 58. N 2. P. 327–332. <https://doi.org/10.1007/s10553-022-01388-2>
5. Kulikova M. V., Krylova A. Y., Zhagfarov F. G., Krysanova K. O., Lapidus A. L. Plant biomass as a raw material for producing basic organic synthesis products // Chem. Technol. Fuels Oils. 2022. V. 58. N 2. P. 320–326. <https://doi.org/10.1007/s10553-022-01387-3>
6. Kundu K., Chatterjee A., Bhattacharyya T., Roy M., Kaur A. Thermochemical conversion of biomass to bioenergy: A review. 2018. P. 235–268. https://doi.org/10.1007/978-981-10-7518-6_11
7. Crombie K., Mašek O. Investigating the potential for a self-sustaining slow pyrolysis system under varying

- operating conditions // *Bioresour. Technol.* 2014. V. 162. P. 148–156.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.03.134>
8. *Kloss S., Zehetner F., Dellantonio A., Hamid R., Ottner F., Liedtke V., et al.* Characterization of slow pyrolysis biochars: effects of feedstocks and pyrolysis temperature on biochar properties // *J. Environ. Qual.* 2012. V. 41. N 4. P. 990–1000.
<https://doi.org/10.2134/jeq2011.0070>
 9. *Moralı U., Şensöz S.* Pyrolysis of hornbeam shell (*Carpinus betulus* L.) in a fixed bed reactor: Characterization of bio-oil and bio-char // *Fuel.* 2015. V. 150. P. 672–678.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.02.095>
 10. *Van de Velden M., Baeyens J., Brems A., Janssens B., Dewil R.* Fundamentals, kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction // *Renew. Energy.* 2010. V. 35. N 1. P. 232–242.
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2009.04.019>
 11. *Patwardhan P. R., Dalluge D. L., Shanks B. H., Brown R. C.* Distinguishing primary and secondary reactions of cellulose pyrolysis // *Bioresour. Technol.* 2011. V. 102. N 8. P. 5265–5269.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.02.018>
 12. *Eom I. Y., Kim J. Y., Kim T. S., Lee S. M., Choi D., Choi I. G., et al.* Effect of essential inorganic metals on primary thermal degradation of lignocellulosic biomass // *Bioresour. Technol.* 2012. V. 104. P. 687–694.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.10.035>
 13. *Wang Z., McDonald A. G., Westerhof R. J. M., Kersten S. R. A., Cuba-Torres C. M., Ha S., et al.* Effect of cellulose crystallinity on the formation of a liquid intermediate and on product distribution during pyrolysis // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2013. V. 100. P. 56–66.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.11.017>
 14. *Fang Z., Gao Y., Bolan N., Shaheen S. M., Xu S., Wu X., et al.* Conversion of biological solid waste to graphene-containing biochar for water remediation: A critical review // *Chem. Eng. J.* 2020. V. 390. P. 124611.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124611>
 15. *Wang S., Dai G., Yang H., Luo Z.* Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review // *Prog. Energy Combust. Sci.* 2017. V. 62. P. 33–86.
<https://doi.org/10.1016/j.pecs.2017.05.004>
 16. *Yu J., Paterson N., Blamey J., Millan M.* Cellulose, xylan and lignin interactions during pyrolysis of lignocellulosic biomass // *Fuel.* 2017. V. 191. P. 140–149.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.11.057>
 17. *Dhyani V., Bhaskar T.* A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass // *Renew. Energy.* 2018. V. 129. P. 695–716.
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.04.035>
 18. *Yogalakshmi K. N., Poornima D. T., Sivashanmugam P., Kavitha S., Yukesh Kannah R., Sunita Varjani S., et al.* Lignocellulosic biomass-based pyrolysis: A comprehensive review // *Chemosphere.* 2022. V. 286. N 2. P. 131824.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131824>
 19. *Leng E., Guo Y., Chen J., Liu S., E J., Xue Y.* A comprehensive review on lignin pyrolysis: Mechanism, modeling and the effects of inherent metals in biomass // *Fuel.* 2022. V. 309. P. 122102.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122102>
 20. *Chen D., Cen K., Zhuang X., Gan Z., Zhou J., Zhang Y., et al.* Insight into biomass pyrolysis mechanism based on cellulose, hemicellulose, and lignin: Evolution of volatiles and kinetics, elucidation of reaction pathways, and characterization of gas, biochar and bio-oil // *Combust. Flame.* 2022. V. 242. P. 112142.
<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2022.112142>
 21. *Lu Q., Yang X., Dong C., Zhang Z., Zhang X., Zhu X.* Influence of pyrolysis temperature and time on the cellulose fast pyrolysis products: Analytical Py-GC/MS study // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2011. V. 92. N 2. P. 430–438.
<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2018.09.025>
 22. *Chen D., Cen K., Cao X., Zhang J., Chen F., Zhou J.* Upgrading of bio-oil via solar pyrolysis of the biomass pretreated with aqueous phase bio-oil washing, solar drying, and solar torrefaction // *Bioresour. Technol.* 2020. V. 305. P. 123130.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123130>
 23. *Lu Q., Hu B., Zhang Z., Wu Y., Cui M., Liu D., et al.* Mechanism of cellulose fast pyrolysis: The role of characteristic chain ends and dehydrated units // *Combust. Flame.* 2018. V. 198. P. 267–277.
<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2018.09.025>
 24. *Lédé J.* Cellulose pyrolysis kinetics: An historical review on the existence and role of intermediate active cellulose // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2012. V. 94. P. 17–32.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.12.019>
 25. *Gargiulo V., Ferreira A. I., Giudicianni P., Tomaselli S., Costa M., Ragucci R., et al.* Insights about the effect of composition, branching and molecular weight on the slow pyrolysis of xylose-based polysaccharides // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2022. V. 161. P. 105369.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105369>
 26. *Usino D. O., Supriyanto, Ylitervo P., Pettersson A., Richards T.* Influence of temperature and time on initial pyrolysis of cellulose and xylan // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2020. V. 147. P. 104782.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2020.104782>
 27. *Li J., Bai X., Fang Y., Chen Y., Wang X., Chen H., et al.* Comprehensive mechanism of initial stage for lignin pyrolysis // *Combust. Flame.* 2020. V. 215. P. 1–9.
<https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2020.01.016>
 28. *Kan T., Strezov V., Evans T., He J., Kumar R., Lu Q.* Catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass: A review of variations in process factors and system structure // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2020. V. 134. P. 110305.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110305>
 29. *Xin X., Pang S., de Miguel Mercader F., Torr K. M.* The effect of biomass pretreatment on catalytic pyrolysis products of pine wood by Py-GC/MS and principal component analysis // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2019. V. 138. P. 145–153.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.12.018>

30. Choi H. S., Choi Y. S., Park H. C. Fast pyrolysis characteristics of lignocellulosic biomass with varying reaction conditions // *Renew. Energy*. 2012. V. 42. P. 131–135. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2011.08.049>
31. Damartzis T., Vamvuka D., Sfakiotakis S., Zabaniotou A. Thermal degradation studies and kinetic modeling of cardoon (*Cynara cardunculus*) pyrolysis using thermogravimetric analysis (TGA) // *Bioresour. Technol.* 2011. V. 102. N 10. P. 6230–6238. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.02.060>
32. Uddin M. N., Daud W. M. A. W., Abbas H. F. Effects of pyrolysis parameters on hydrogen formations from biomass: a review // *RSC Adv*. 2014. V. 4. N 21. P. 10467. <https://doi.org/10.1039/c3ra43972k>
33. Ribeiro J., Godina R., Matias J., Nunes L. Future Perspectives of Biomass Torrefaction: Review of the Current State-Of-The-Art and Research Development // *Sustainability*. 2018. V. 10. N 7. P. 2323. <https://doi.org/10.3390/su10072323>
34. Cao Y., He M., Dutta S., Luo G., Zhang S., Tsang D. C. W. Hydrothermal carbonization and liquefaction for sustainable production of hydrochar and aromatics // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2021. V. 152. P. 111722. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111722>
35. Agar D., Wihersaari M. Bio-coal, torrefied lignocellulosic resources — Key properties for its use in co-firing with fossil coal — Their status // *Biomass and Bioenergy*. 2012. V. 44. P. 107–111. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.05.004>
36. Bridgeman T. G., Jones J. M., Williams A., Waldron D. J. An investigation of the grindability of two torrefied energy crops // *Fuel*. 2010. V. 89. N 12. P. 3911–3918. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.06.043>
37. Shankar Tumuluru J., Sokhansanj S., Hess J. R., Wright C. T., Boardman R. D. Review: A review on biomass torrefaction process and product properties for energy applications // *Ind. Biotechnol.* 2011. V. 7. N 5. P. 384–401. <https://doi.org/10.1089/ind.2011.7.384>
38. Pelaez-Samaniego M. R., Yadama V., Garcia-Perez M., Lowell E., McDonald A. G. Effect of temperature during wood torrefaction on the formation of lignin liquid intermediates // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2014. V. 109. P. 222–233. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.06.008>
39. Chen W. H., Cheng W. Y., Lu K. M., Huang Y. P. An evaluation on improvement of pulverized biomass property for solid fuel through torrefaction // *Appl. Energy*. 2011. V. 88. N 11. P. 3636–3644. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.03.040>
40. Saadon S., Uemura Y., Mansor N. Torrefaction in the presence of oxygen and carbon dioxide: the effect on yield of Oil Palm Kernel Shell // *Procedia Chem.* 2014. V. 9. P. 194–201. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2014.05.023>
41. Chen W. H., Lin B. J., Lin Y. Y., Chu Y. S., Ubando A. T., Show P. L., et al. Progress in biomass torrefaction: Principles, applications and challenges // *Prog. Energy Combust. Sci.* 2021. V. 82. P. 100887. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2020.100887>
42. Krysanova K., Krylova A., Zaichenko V. Properties of biochar obtained by hydrothermal carbonization and torrefaction of peat // *Fuel*. 2019. V. 256. P. 115929. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115929>
43. van der Stelt M. J. C., Gerhauser H., Kiel J. H. A., Ptasiński K. J. Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: A review // *Biomass and Bioenergy*. 2011. V. 35. N 9. P. 3748–3762. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.06.023>
44. Pahla G., Ntuli F., Muzenda E. Torrefaction of landfill food waste for possible application in biomass co-firing // *Waste Manag.* 2018. V. 71. P. 512–520. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.10.035>
45. Krysanova K., Krylova A., Kulikova M., Kulikov A., Rusakova O. Biochar characteristics produced via hydrothermal carbonization and torrefaction of peat and sawdust // *Fuel*. 2022. V. 328. P. 125220. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125220>
46. Niu Y., Lv Y., Lei Y., Liu S., Liang Y., Wang D., et al. Biomass torrefaction: properties, applications, challenges, and economy // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2019. V. 115. P. 109395. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109395>
47. Sarvaramini A., Larachi F. Integrated biomass torrefaction — Chemical looping combustion as a method to recover torrefaction volatiles energy // *Fuel*. 2014. V. 116. P. 158–167. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.07.119>
48. Ciolkosz D., Wallace R. A review of torrefaction for bioenergy feedstock production // *Biofuels, Bioprod. Biorefining*. 2011. V. 5. N 3. P. 317–329. <https://doi.org/10.1002/bbb.275>
49. Wang J., Minami E., Kawamoto H. Thermal reactivity of hemicellulose and cellulose in cedar and beech wood cell walls // *J. Wood Sci.* 2020. V. 66. N 1. P. 41. <https://doi.org/10.1186/s10086-020-01888-x>
50. Mašek O., Budarin V., Gronnow M., Crombie K., Brownsort P., Fitzpatrick E., et al. Microwave and slow pyrolysis biochar — Comparison of physical and functional properties // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2013. V. 100. P. 41–48. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.11.015>
51. Lunguleasa A., Spirchez C., Olarescu A. M. Calorific characteristics of larch (*larix decidua*) and oak (*quercus robur*) pellets realized from native and torrefied sawdust // *Forests*. 2022. V. 13. P. 361. <https://doi.org/10.3390/f13020361>
52. Nizamuddin S., Baloch H. A., Griffin G. J., Mubarak N. M., Bhutto A. W., Abro R., et al. An overview of effect of process parameters on hydrothermal carbonization of biomass // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier Ltd. 2017. V. 73. P. 1289–1299. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.122>
53. Medic D., Darr M., Shah A., Potter B., Zimmerman J. An overview of effect of process parameters on hydrothermal carbonization of biomass // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier Ltd. 2017. V. 73. P. 1289–1299. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.07.019>

54. *Phanphanich M., Mani S.* Effects of torrefaction process parameters on biomass feedstock upgrading // *Fuel*. 2012. V. 91. N 1. P. 147–154. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.08.028>
55. *Chen Q., Zhou J., Liu B., Mei Q., Luo Z.* Impact of torrefaction on the grindability and fuel characteristics of forest biomass // *Bioresour. Technol.* 2011. V. 102. N 2. P. 1246–1253. <https://doi.org/10.1007/s11434-010-4292-z>
56. *Wang Y., Qiu L., Zhu M., Sun G., Zhang T., Kang K.* Comparative evaluation of hydrothermal carbonization and low temperature pyrolysis of eucommia ulmoides oliver for the production of solid biofuel // *Sci. Rep. Nature Publishing Group*. 2019. V. 9. N 1. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-38849-4>
57. *Duman G., Balmuk G., Cay H., Kantarli I. C., Yanik J.* Comparative evaluation of torrefaction and hydrothermal carbonization: effect on fuel properties and combustion behavior of agricultural wastes // *Energy and Fuels*. American Chemical Society. 2020. V. 34. N 9. P. 11175–11185. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02255>
58. *Poudel J., Karki S., Oh S.* Valorization of waste wood as a solid fuel by torrefaction // *Energies*. 2018. V. 11. N 7. P. 1641. <https://doi.org/10.3390/en11071641>
59. *Bridgeman T. G., Jones J. M., Shield I., Williams P. T.* Torrefaction of reed canary grass, wheat straw and willow to enhance solid fuel qualities and combustion properties // *Fuel*. 2008. V. 87. N 6. P. 844–856. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.05.041>
60. *Rousset P., Aguiar C., Labbé N., Commandré J.-M.* Enhancing the combustible properties of bamboo by torrefaction // *Bioresour. Technol.* 2011. V. 102. N 17. P. 8225–8231. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.05.093>
61. *Funke A., Ziegler F.* Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering // *Biofuels, Bioprod. Biorefining*. 2010. V. 4. N 2. P. 160–177. <https://doi.org/10.1002/bbb.198>
62. *Reza M. T., Lynam J. G., Uddin M. H., Coronella C. J.* Hydrothermal carbonization: Fate of inorganics // *Biomass and Bioenergy*. 2013. V. 49. P. 86–94. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.12.004>
63. *Zhang Y., Jiang Q., Xie W., Wang Y., Kang J.* Effects of temperature, time and acidity of hydrothermal carbonization on the hydrochar properties and nitrogen recovery from corn stover // *Biomass and Bioenergy*. 2019. V. 122. P. 175–182. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.01.035>
64. *Heidari M., Salaudeen S., Arku P., Acharya B., Tasnim S., Dutta A.* Development of a mathematical model for hydrothermal carbonization of biomass: Comparison of experimental measurements with model predictions // *Energy*. 2021. V. 214. P. 119020. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.119020>
65. *Patel N., Acharya B., Basu P.* Hydrothermal carbonization (HTC) of seaweed (macroalgae) for producing hydrochar // *Energies*. 2021. V. 14. N 7. P. 1805. <https://doi.org/10.3390/en14071805>
66. *Basak S., Annappure U. S.* The potential of subcritical water as a «green» method for the extraction and modification of pectin: A critical review // *Food Res. Int.* 2022. V. 161. P. 111849. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2022.111849>
67. *Yang S., Zhang X., Chen L., Sun L., Zhao B., Si H., et al.* Pyrolysis of sawdust with various Fe-based catalysts: Influence of support characteristics on hydrogen-rich gas production. *J. Anal Appl Pyrolysis*. 2019. V. 137. P. 29–36. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.10.021>
68. *Gao P., Zhou Y., Meng F., Zhang Y., Liu Z., Zhang W., et al.* Preparation and characterization of hydrochar from waste eucalyptus bark by hydrothermal carbonization // *Energy*. 2016. V. 97. P. 238–245. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.12.123>
69. *Wang T., Zhai Y., Zhu Y., Peng C., Xu B., Wang T., et al.* Acetic acid and sodium hydroxide-aided hydrothermal carbonization of woody biomass for enhanced pelletization and fuel properties // *Energy & Fuels*. 2017. V. 31. N 11. P. 12200–12208. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b01881>
70. *Zhang S., Sheng K., Yan W., Liu J., Shuang E., Yang M., et al.* Bamboo derived hydrochar microspheres fabricated by acid-assisted hydrothermal carbonization // *Chemosphere*. 2021. V. 263. P. 128093. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128093>
71. *Volpe M., Messineo A., Mäkelä M., Barr M.R., Volpe R., Corrado C., et al.* Reactivity of cellulose during hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass // *Fuel Process. Technol.* 2020. V. 206. P. 106456. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106456>
72. *Güleç F., Riesco L. M. G., Williams O., Kostas E. T., Samson A., Lester E.* Hydrothermal conversion of different lignocellulosic biomass feedstocks — Effect of the process conditions on hydrochar structures // *Fuel*. 2021. V. 302. P. 121166. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121166>
73. *He Q., Cheng C., Raheem A., Ding L., Shiung Lam S., Yu G.* Effect of hydrothermal carbonization on woody biomass: From structure to reactivity // *Fuel*. 2022. V. 330. P. 125586. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125586>
74. *Monedero E., Lapuerta M., Pazo A., Diaz-Robles L.A., Pino-Cortés E., Campos V., et al.* Effect of hydrothermal carbonization on the properties, devolatilization, and combustion kinetics of Chilean biomass residues // *Biomass and Bioenergy*. 2019. V. 130. P. 105387. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.105387>
75. *Hansen L. J., Fendt S., Spliethoff H.* Comparison of fuels and effluents originating from washing and hydrothermal carbonisation of residual biomass // *Waste and Biomass Valorization*. 2022. V. 13. N 4. P. 2321–2333. <https://doi.org/10.1007/s12649-021-01613-9>
76. *Zaichenko V. M., Krysanova K. O., Pudova Y. D., Krylova A. Y.* Transformations of the structural components of sawdust and peat under conditions of

- hydrothermal carbonization and torrefaction // *Solid Fuel Chem.* 2022. V. 56. N 4. P. 259–264.
<https://doi.org/10.3103/S0361521922040103>
77. Zhu G., Yang L., Gao Y., Xu J., Chen H., Zhu Y., et al. Characterization and pelletization of cotton stalk hydrochar from HTC and combustion kinetics of hydrochar pellets by TGA // *Fuel.* 2019. V. 244. P. 479–491. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.02.039>
 78. Shen D. K., Gu S., Luo K. H., Wang S. R., Fang M. X. The pyrolytic degradation of wood-derived lignin from pulping process // *Bioresour. Technol.* 2010. V. 101. N 15. P. 6136–6146.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.02.078>
 79. Monteil-Rivera F., Phuong M., Ye M., Halasz A., Hawari J. Isolation and characterization of herbaceous lignins for applications in biomaterials // *Ind. Crops Prod.* 2013. V. 41. P. 356–364.
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.04.049>
 80. Candelier K., Chaouch M., Dumarçay S., Pétrissans A., Pétrissans M., Gérardin P. Utilization of thermodesorption coupled to GC–MS to study stability of different wood species to thermodegradation // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2011. V. 92. N 2. P. 376–383.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.07.010>
 81. Cao H.-W. A new system of generalized quasi-variational-like inclusions with noncompact valued mappings // *J. Inequalities Appl.* 2012. V. 2012. N 1. P. 41. <https://doi.org/10.1186/1029-242X-2012-41>
 82. Xie C., Chen Y., Li Y., Wang X., Song C. Influence of sulfur on the carbon deposition in steam reforming of liquid hydrocarbons over CeO₂–Al₂O₃ supported Ni and Rh catalysts // *Appl. Catal. A Gen.* 2011. V. 394. N 1–2. P. 32–40.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.12.019>
 83. Mu W., Ben H., Ragauskas A., Deng Y. Lignin pyrolysis components and upgrading — technology review // *BioEnergy Res.* 2013. V. 6. N 4. P. 1183–1204.
<https://doi.org/10.1007/s12155-013-9314-7>
 84. Melkior T., Jacob S., Gerbaud G., Hediger S., Le Pape L., Bonnefois L., et al. NMR analysis of the transformation of wood constituents by torrefaction // *Fuel.* 2012. V. 92. N 1. P. 271–280.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.06.042>
 85. Wang S., Wang K., Liu Q., Gu Y., Luo Z., Cen K., et al. Comparison of the pyrolysis behavior of lignins from different tree species // *Biotechnol. Adv.* 2009. V. 27. N 5. P. 562–567.
<https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2009.04.010>
 86. Huang X., Cao J. P., Zhao X. Y., Wang J. X., Fan X., Zhao Y. P., et al. Pyrolysis kinetics of soybean straw using thermogravimetric analysis // *Fuel.* 2016. V. 169. P. 93–98. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.12.011>
 87. Li C., Zhang J., Yuan H., Wang S., Chen Y. Advance on the pyrolytic transformation of cellulose // *J. Fuel Chem. Technol.* 2021. V. 49. N 12. P. 1733–1752.
[https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(21\)60134-2](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(21)60134-2)
 88. Wang C., Xia S., Yang X., Zheng A., Zhao Z., Li H. Oriented valorization of cellulose and xylan into anhydrosugars by using low-temperature pyrolysis // *Fuel.* 2021. V. 291. P. 120156.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120156>
 89. Zhong D., Zeng K., Li J., Qiu Y., Flamant G., Nzihou A., et al. Characteristics and evolution of heavy components in bio-oil from the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2022. V. 157. P. 111989. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111989>
 90. Zahra H., Sawada D., Kumagai S., Ogawa Y., Johansson L. S., Ge Y., et al. Evolution of carbon nanostructure during pyrolysis of homogeneous chitosan-cellulose composite fibers // *Carbon N. Y.* 2021. V. 185. P. 27–38. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.08.062>
 91. Demitri C., Madaghiele M., Grazia Raucci M., Sannino A., Ambrosio L. Investigating the structure-related properties of cellulose-based superabsorbent hydrogels // *hydrogels — smart materials for biomedical applications* // *IntechOpen.* 2019.
<https://doi.org/10.5772/intechopen.80986>
 92. Cheng X., Tang Y., Wang B., Jiang J. Improvement of charcoal yield and quality by two-step pyrolysis on rice husks // *Waste and Biomass Valorization.* 2018. V. 9. N 1. P. 123–130. <https://doi.org/10.1007/s12649-016-9736-5>
 93. Itabaiiana Junior I., Avelar do Nascimento M., de Souza R. O. M. A., Dufour A., Wojcieszak R. Levoglucosan: a promising platform molecule? // *Green Chem.* 2020. V. 22. N 18. P. 5859–5880.
<https://doi.org/10.1039/D0GC01490G>
 94. Rover M. R., Aui A., Wright M. M., Smith R. G., Brown R. C. Production and purification of crystallized levoglucosan from pyrolysis of lignocellulosic biomass // *Green Chem.* 2019. V. 21. N 21. P. 5980–5989.
<https://doi.org/10.1039/C9GC02461A>
 95. Yu Y., Liu D., Wu H. Characterization of water-soluble intermediates from slow pyrolysis of cellulose at low temperatures // *Energy & Fuels.* 2012. V. 26. N 12. P. 7331–7339. <https://doi.org/10.1021/ef3013097>
 96. Wang S., Guo X., Liang T., Zhou Y., Luo Z. Mechanism research on cellulose pyrolysis by Py-GC/MS and subsequent density functional theory studies // *Bioresour. Technol.* 2012. V. 104. P. 722–728.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.10.078>
 97. 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>
 98. Lu Q., Zhang Y., Dong C., Yang Y., Yu H. The mechanism for the formation of levoglucosenone during pyrolysis of β-d-glucopyranose and cellobiose: A density functional theory study // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2014. V. 110. P. 34–43. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.08.002>
 99. Zhang C., Chao L., Zhang Z., Zhang L., Li Q., Fan H., et al. Pyrolysis of cellulose: Evolution of functionalities and structure of bio-char versus temperature // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2021. V. 135. P. 110416.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110416>
 100. Shen D. K., Gu S. The mechanism for thermal decomposition of cellulose and its main products //

- Bioresour. Technol. 2009. V. 100. N 24. P. 6496–6504. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.06.095>
101. Collard F. X., Blin J. A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2014. V. 38. P. 594–608. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.06.013>
102. Lv G., Wu S. Analytical pyrolysis studies of corn stalk and its three main components by TG-MS and Py-GC/MS // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2012. V. 97. P. 11–18. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.04.010>
103. Peng Y., Wu S. The structural and thermal characteristics of wheat straw hemicellulose // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2010. V. 88. N 2. P. 134–139. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.03.006>
104. Widyawati M., Church T. L., Florin N. H., Harris A. T. Hydrogen synthesis from biomass pyrolysis with in situ carbon dioxide capture using calcium oxide // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2011. V. 36. N 8. P. 4800–4813. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.11.103>
105. Shen D. K., Gu S., Bridgwater A. V. Study on the pyrolytic behaviour of xylan-based hemicellulose using TG-FTIR and Py-GC-FTIR // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2010. V. 87. N 2. P. 199–206. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2009.12.001>
106. Wang Z., Cao J., Wang J. Pyrolytic characteristics of pine wood in a slowly heating and gas sweeping fixed-bed reactor // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2009. V. 84. N 2. P. 179–184. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2009.02.001>
107. Branca C., Di Blasi C., Mango C., Hrablay I. Products and Kinetics of Glucomannan Pyrolysis // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013. V. 52. N 14. P. 5030–5039. <https://doi.org/10.1021/ie400155x>
108. Wu Y., Zhao Z., Li H., He F. Low temperature pyrolysis characteristics of major components of biomass // *J. Fuel Chem. Technol.* 2009. V. 37. N 4. P. 427–432. [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(10\)60002-3](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(10)60002-3)
109. García-Bordejé E., Elisabet P., J Fraile osé M. Parametric study of the hydrothermal carbonization of cellulose and effect of acidic conditions // *Carbon N. Y.* 2017. V. 123. P. 421–432. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.07.085>
110. Sevilla M., Fuertes A. B. The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose // *Carbon N. Y.* 2009. V. 47. N 9. P. 2281–2289. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.04.026>
111. Wang T., Zhai Y., Zhu Y., Li C., Zeng G. A review of the hydrothermal carbonization of biomass waste for hydrochar formation: Process conditions, fundamentals, and physicochemical properties // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2018. V. 90. P. 223–247. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.071>
112. Jia J., Wang R., Chen H., Liu H., Xue Q., Yin Q., et al. Interaction mechanism between cellulose and hemicellulose during the hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass // *Energy Sci. Eng.* 2022. <https://doi.org/10.1002/ese3.1117>
113. Kang S., Li X., Fan J., Chang J. Characterization of // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012. V. 51. N 26. P. 9023–9031. <https://doi.org/10.1021/ie300565d>
114. Wang Y., Hu Y. J., Hao X. et al. Hydrothermal synthesis and applications of advanced carbonaceous materials from biomass: a review // *Adv Compos Hybrid Mater.* 2020. V. 3. P. 267–284. <https://doi.org/10.1007/s42114-020-00158-0>
115. Nakason K., Panyapinyopol B., Kanokkantapong V., Viriya-empikul N., Kraithong W., Pavasant P. Characteristics of hydrochar and hydrothermal liquid products from hydrothermal carbonization of corncob // *Biomass Convers. Biorefinery.* 2018. V. 8. N 1. P. 199–210. <https://doi.org/10.1007/s13399-017-0279-1>
116. Hu L., Zhao G., Hao W., Tang X., Sun Y., Lin L., et al. Catalytic conversion of biomass-derived carbohydrates into fuels and chemicals via furanic aldehydes // *RSC Adv.* 2012. V. 2. N 30. P. 11184. <https://doi.org/10.1039/c2ra21811a>
117. Aida T. M., Ikarashi A., Saito Y., Watanabe M., Smith R. L., Arai K. Dehydration of lactic acid to acrylic acid in high temperature water at high pressures // *J. Supercrit. Fluids.* 2009. V. 50. N 3. P. 257–264. <https://doi.org/10.1039/c2ra21811a>
118. Lu J., Liu Z., Zhang Y., Savage P. E. Synergistic and Antagonistic Interactions during Hydrothermal Liquefaction of Soybean Oil, Soy Protein, Cellulose, Xylose, and Lignin // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2018. V. 6. N 11. P. 14501–14509. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b03156>
119. Latham K. G., Matsakas L., Figueira J., Rova U., Christakopoulos P., Jansson S. Examination of how variations in lignin properties from Kraft and organosolv extraction influence the physicochemical characteristics of hydrothermal carbon // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2021. V. 155. P. 105095. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105095>