

QUANTUM CHEMICAL STUDY OF THE PROCESS OF CLEANING BIOFUEL FROM FREE FATTY ACIDS USING IONIC LIQUIDS AT THE MOLECULAR LEVEL

Sailau Zh.A.^{1*}, Almas N.Zh.², Toshtay K.¹, Aldongarov A.A.³

¹Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

²Astana IT University, Nur-Sultan, Kazakhstan

³L.N. Gumilyov Eurasian National University, Nur-Sultan, Kazakhstan

*e-mail: sailau.online@gmail.com

Abstract: *Introduction.* Among alternative sources of energy, such as solar, wind, and hydrogen energy, biofuel occupies a special place because it has a few useful properties. Compared to the current price of gasoline, the price of biofuel is very low. During its use, biofuel releases less greenhouse gases into the environment and is less flammable. However, in order to support biofuel, it is necessary to purify its composition from unnecessary glycerol, methanol, and free fatty acids. Free fatty acids in biofuel are flammable and pollute car engines. Various ionic liquids have been developed for the purification of biofuel. One of them is 1-butyl-3-methylimidazolium dicyanamide. *The purpose of this work* is to study the state of purification of free fatty acids in biofuel by 1-butyl-3-methylimidazolium dicyanamide at the molecular level using chemical quantum calculations. *Methodology.* HyperChem PM3 method was used for quantum chemical calculations of chemical structures, molecular electrostatic potentials, molecular orbitals, bond distances, and energies. *Results.* During the study of bond energy, bond length, and structure of free fatty acids in biofuel using 1-butyl-3-methylimidazolium dicyanamide, it was found that there is a strong chemical bond between ionic liquid and free fatty acid. It is known that free fatty acids in biofuels chemically bond with hydrogen atoms close to nitrogen in ionic liquids. *Conclusion.* This research will contribute to the rational design of ionic liquids and will help advance research related to the purification of biofuels from free fatty acids.

Keywords: 1-butyl-3-methylimidazolium dicyanamide, ionic liquid, free fatty acids, biofuel, extraction

<i>Sailau Zhassulan Askhatuly</i>	<i>3rd year PhD student, e-mail: sailau.online@gmail.com, ORCID ID: https://orcid.org/0000-0001-5222-6827</i>
<i>Almas Nurlan Zhumabekuly</i>	<i>1st year postdoctoral attendee, e-mail: n.almas@astanait.edu.kz, ORCID ID: https://orcid.org/0000-0003-2183-3389</i>
<i>Tostay Kainaubek</i>	<i>PhD, Senior Lecturer, e-mail: kainaubek.toshtay@gmail.com, ORCID ID: https://orcid.org/0000-0003-1182-7460</i>
<i>Aldongarov Anuar Akylkhanovich</i>	<i>PhD, Associated Professor, e-mail: enu-2010@yandex.kz, ORCID ID: https://orcid.org/0000-0001-7784-0524</i>

Citation: Sailau Zh.A., Almas N., Toshtay K., Aldongarov A.A. Quantum chemical study of the process of cleaning biofuel from free fatty acids using ionic liquids at the molecular level. *Chem. J. Kaz.*, 2022, 3(79), 71-80. DOI: <https://doi.org/10.51580/2022-3/2710-1185.80>

ИОНДЫҚ СҰЙЫҚТЫҚТАР АРҚЫЛЫ БИООТЫН ҚҰРАМЫН БОС МАЙ ҚЫШҚЫЛДАРЫНАН ТАЗАРТУ ПРОЦЕССИН МОЛЕКУЛАЛЫҚ ДЕНГЕЙДЕ КВАНТТЫҚ ХИМИЯЛЫҚ ЖОЛМЕН ЗЕРТТЕУ

Сайлау Ж.А.^{1*}, Алмас Н.Ж.², Тоштай Қ.¹, Алдонгаров А.А.³

¹Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, Алматы, Қазақстан

²Astana IT University, Нұр-Сұлтан, Қазақстан

³Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия Ұлттық Университеті, Нұр-Сұлтан, Қазақстан

*e-mail: sailau.online@gmail.com

Түйіндеме: *Kіріспе.* Күн, жел, сутегі энергиясы сияқты баламалы энергия көздерінің арасында биоотын ерекше орын алады, себебі ол бірқатар пайдалы қасиеттерге иеленеді. Қазіргі бензин бағасымен салыстырғанда биоотынның бағасы өте төмен. Қолданыс барысында биоотын қоршаған ортаға парникті газдарды аз шығарады және аз тұтанғыш. Дегенмен, биоотынды қолдау үшін оның құрамын қажетсіз глицерин, метанол, бос май қышқылдарынан тазарту қажет. Биоотын құрамындағы бос май қышқылдары тұтанғыш және машинаның қозғалтқыштарын ластайды. Биоотынды тазарту үшін қазіргі таңда әртүрлі иондық сұйықтықтар пайда болды. Солардың бірі 1-бутил-3-метилимидазолий дицианамид. *Бұл жұмыстың мақсаты.* 1-бутил-3-метилимидазолий дицианамид арқылы биоотынның құрамындағы бос май қышқылдарын тазарту жағдайын химиялық кванттық есептеулер арқылы молекулалық деңгейде зерттеу. *Әдістемесі.* HyperChem PM3 әдісі химиялық құрылымдарды, молекулалық электростатикалық потенциалдарды, молекулалық орбитальдарды, байланыс қашықтығын және энергияны кванттық химиялық есептеулер үшін қолданылды. *Жұмыстың нәтижелері.* 1-бутил-3-метилимидазолий дицианамид арқылы биоотынның құрамындағы бос май қышқылдарын тазарту жағдайының байланыс энергиясын, байланыс ұзындығын, құрылымын зерттеу барысында, иондық сұйықтық пен бос май қышқылының арасында күшті химиялық байланыс бары анықталды. Биоотын құрамындағы бос май қышқылдары иондық сұйықтықтар құрамындағы азотқа жақын сутегі атомдарымен химиялық байланысатыны белгілі болды. *Қорытынды.* Бұл зерттеу иондық сұйықтарды рационалды дизайнға өз үлесін қосады және биоотынды бос май қышқылдарынан тазартуға байланысты зерттеулерін дамытуға көмектеседі.

Түйінді сөздер: 1-бутил-3-метилимидазолий дицианамид, иондық сұйықтық, бос май қышқылдары, биоотын, экстракция

Сайлау Жасұлан Асхатұлы	3-ші курс докторанты
Алмас Нұрлан Жұмабекұлы	1-ші курс постдокторанты
Тоштай Қайнаубек	PhD доктор
Алдонгаров Ануар Ақылханович	PhD доктор, доцент

1. Кіріспе

Мұнай және көмір отындарының жануы, табиғаттың өзгеруі, ауаның ластану және т.б. қоршаған ортаны қорғау мәселесіне байланысты жаңа отын түрін ойлап табуға бүкіл әлем ниетті. Осыған орай биоотын табиғи газды, көмірді және мұнайды қоса алғанда, мұнай негізіндегі дәстүрлі отындарды алмастыра алатын маңызды биологиялық ыдырайтын отынның бірі болып табылады. Осыған байланысты биодизель – құрамында алкилді күрделі тізбектері бар мұнай негізіндегі отын және негізінен май қышқылының моноэфирлерін алу үшін липидтердің спиртпен әрекеттесуі арқылы өндіріледі. Биодизельді жануарлар майларынан, өсімдік майларынан, майлы микробтық биомассадан, қарағайдан, соядан және т.б.

заттардан оңай дайындауға болады [1-5]. Бұл жерде биоотынның көптеген артықшылықтары бар, оның ішінде жаңартылатын, азтұтанғыш және дәстүрлі отынмен салыстырғанда арзанырақ, парниктік газдар шығарындыларын азайту және т.б. Дегенмен, кең ауқымда биоотын өндірісінің негізгі мәселесі оның қажетсіз қоспаларын, соның ішінде глицеридтерді, глицеринді, суды, метанолды, сабын/катализаторды, бос май қышқылдарын және т.б. тазартумен байланысты [3-6]. Осыған байланысты биоотын құрамындағы бос майқышқылдарын алып тастау өте маңызды. Бос май қышқылдары биоотын құрамындағы көптеген мәселелерді тудырады, соның ішінде i) өте қатты тұтанғыш зат, ii) машинаның қозғалтқышын коррозияға ұшыратады, iii) және т.б. [6-10]. Қазіргі таңда бос май қышқылдарын биоотыннан алудың көптеген жолдары бар және маңызды жолдардың бірі иондық сұйықтықтар арқылы бос май қышқылдарын биоотыннан алумен байланысты.

Қазіргі қоғамда иондық сұйықтықтар дәстүрлі еріткіштердің жаңа түрі болып табылады. Демек, иондық еріткіштер ғалымдардың үлкен назарында болды, өйткені оның көптеген артықшылықтары бар, соның ішінде табиғи қосылыстардан түзілуі, жоғары тұрақтандыру және экстракциялық потенциалы, биологиялық ыдырайтын, қарапайым дайындау техникасы, төмен құны, тұрақтылығы, төмен ұшқыштығы және т.б. [13]. Иондық сұйықтықтардың өптеген қолданбалары бар, соның ішінде i) тұрақтандыру, ферменттік реакциялар, iii) экстракция, iv) биотрансформация, v) биоактивтілікті арттыру, vi) биоотынды тазарту және т.б. [13-15]. Бір қызығы, биоотыннан бос май қышқылдарын алуға болатын кейбір иондық сұйықтықтар зерттелген [13-17]. Мысалы, бос май қышқылдарын биоотыннан тазарту үшін 1-бутил-3-метилимидазолий дицианамид негізіндегі иондық сұйықтық биоотын құрамындағы бос май қышқылдарын кетіруде тиімді екені анықталды [18-25]. Мысалы, 1-бутил-3-метилимидазолий дицианамид негізіндегі иондық сұйықтық арқылы биоотыннан бос май қышқылдарының 92% экстракцияланды [25]. Бұл бағытта 1-бутил-3-метилимидазолий дицианамид негізіндегі иондық сұйықтығының түзілу механизмін жан-жақты зерттеу және осы иондық сұйықтықтар арқылы биоотыннан бос майқышқылдарын алуда қолдану жағдайын молекулалық деңгейде зерттеу өте маңызды [17-25].

Бұл жерде 1-бутил-3-метилимидазолий дицианамид негізіндегі иондық сұйықтығының молекулааралық түзілуін және олардың биоотыннан бос май қышқылдарын кванттық химиялық есептеу арқылы алу қабілетін зерттейтін боламыз. Кванттық химиялық есептеулер үшін HyperChem бағдарламалық құралының PM3 әдісін енгіздік. Негізінде иондық сұйықтықтарды қалыптастыру және иондық сұйықтықтар арқылы биоотыннан бос май қышқылдарын алу үшін оңтайландырылған құрылымдарды, энергияларды, молекулалық электростатикалық карталарды және молекулалық орбитальдарды зерттедік.

2. Тәжірибелік бөлім

HyperChemPM3 әдісі химиялық құрылымдарды алу, молекулалық электростатикалық потенциалдарды, молекулалық орбитальдарды, байланыс қашықтығын және энергияны есептеу үшін кванттық химиялық есептеулер үшін енгізілді. Және де байланыс энергиясын есептеудің формуласы төменде көрсетілді:

$$E(\text{байланыс}) = E(AB) - (E(A) + E(B))$$

Мұнда иондық сұйықтықтардың есептеу моделі ретінде 1-бутил-3-метилимидазолий дицианамид, бос май қышқылдары үлгісі ретінде линол қышқылы және биоотын үлгісі ретінде метиллинолатты таңдадық. Жасалған модельдеу жүйелері 1-кестеде көрініп тұрғандай, бастапқыда 1-бутил-3-метилимидазолий дицианамид компоненттері және де қоспасы үшін кванттық химиялық есептеулерді орындадық. Осыдан кейін бос май қышқылымен метиллинолаттан тұратын таза үлгіленген биоотынды модельдедік. Соңында иондық сұйықтықтар арқылы биоотыннан бос май қышқылдарын алу процесі үшін кванттық химиялық есептеулер жүргіздік.

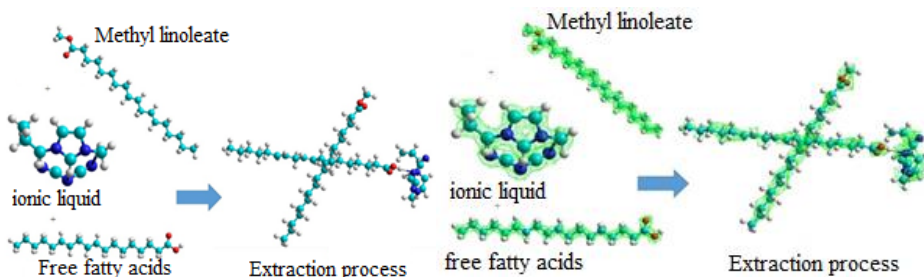
Кесте 1 – Иондық қосылыстар түзілуін және оны биоотыннан бос май қышқылдарын алуда қолдануды зерттеу үшін жобаланған модельдеу жүйесі

1-бутил-3-метилимидазолий	Дицианамид	Линол қышқылы	Метиллинолат	Маңызы
1	-	-	-	Таза 1-бутил-3-метилимидазолий
-	1	-	-	Таза дицианамид
1	1	-	-	Иондық сұйықтық
-	-	1	-	Таза Линол қышқылы
-	-	-	1	Таза Метиллинолат
-	-	1	1	Биоотын
1	1	1	1	Экстракция

Энергияның екінші туындыларының аналитикалық есептеулері арқылы стационарлық нүктелер сәйкесінше олардың потенциалдық энергия беттері үшін ақиқат минимумдер екені расталды.

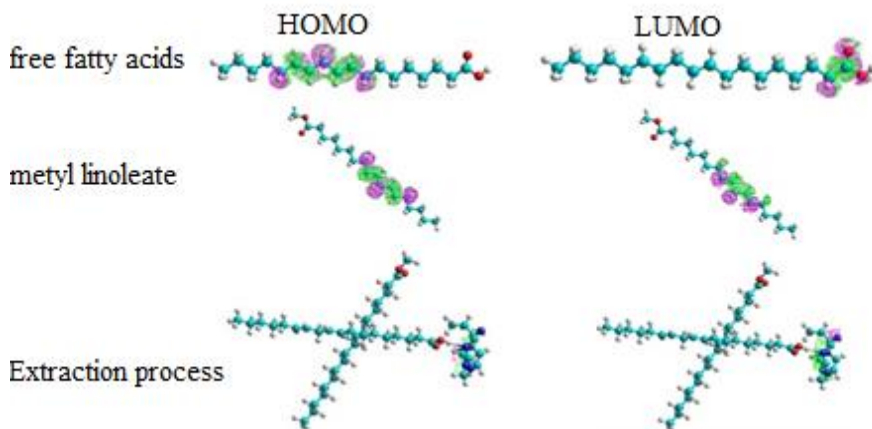
3. Нәтижелер мен талқылау

1-бутил-3-метилимидазолий дицианамид, линол қышқылы, метиллинолаты бар глицериннің қосылыстардың 2D құрылымдары 1-суретте көрсетілген. Бұл бөлімде, дицианамид және 1-бутил-3-метилимидазолий негізіндегі иондық сұйықтығының түзілу механизмін зерттейміз. Бастапқыда, иондық сұйықтықтардың түзілуі үшін, молекулааралық әрекеттесулерді зерттеу үшін 1-бутил-3-метилимидазолий және дицианамид негізіндегі иондық сұйықтықтарды оңтайландырылған



Сурет 5 - Иондық сұйықтықтардың, бос май қышқылының және метиллинолиаттың оңтайландырылған құрылымдарына негізделген кванттық химиялық есептеу. Сұр: сутегі; көгілдір: көміртегі; көк: азот; қызыл: оттегі.

Сурет 6 - Иондық сұйықтықтардың, бос май қышқылының және метиллинолиаттың молекулалық электростатикалық карталарына негізделген кванттық химиялық есептеулер.



Сурет 7 - Иондық сұйықтықтардың, бос май қышқылының және метиллинолиаттың молекулалық орбитальдарына негізделген кванттық химиялық есептеу.

Кесте 3 – Иондық сұйықтықтардың, бос май қышқылының және метиллинолиаттың түзілу энергиясы. Бірлік: ккал/моль

Бос май қышқылы	Метил линелоат	Иондық сұйықтық	Экстракция
-74160.50	-77595.70	-47814.20	-201037.00

Бірінші бөлімде 1-бутил-3-метилимидазолий және дицианамид негізіндегі иондық сұйықтықтардың түзілуін зерттеуге арналды. Бастапқыда иондық сұйықтықтар ретінде таза 1-бутил-3-метилимидазолийдің, дицианамидтің және олардың қоспасының геометриялық құрылымын құрастырдық және оңтайландырдық. 2-суретте азот атомының қасындағы сутегі атомдары 1-бутил-3-метилимидазолийдің және дицианамидтің арасындағы байланыстырушы агент ретінде әрекет ететінін көруге болады. 1-бутил-3-метилимидазолийдің мен дицианамидтің арасындағы ең қысқа қашықтық 4 Å болды.

Екіншіден, иондық сұйықтықтар ретінде таза 1-бутил-3-метилимидазолийдің және дицианамидтің және олардың қоспасының геометриялық құрылымының молекулалық электростатикалық карталарын зерттедік. Зарядтардың 1-бутил-3-метилимидазолий мен дицианамид арасында орналасқан азот атомының айналасында орналасқанын көруге болады.

Үшіншіден, молекулалық орбитальдары иондық сұйықтықтар ретінде таза 1-бутил-3-метилимидазолийдің және дицианамидтің және олардың қоспасының геометриялық құрылымы үшін ұсынылған. 4-суретте жоғарғы валентті орбиталының негізінен имидазолдың айналасында орналасқанын, ал төменгі валентсіз орбиталдар қалыптасқан иондық сұйықтықтардың цианид тобының айналасында орналасқанын көруге болады.

Төртіншіден, 1-бутил-3-метилимидазолийдің үшін жалпы энергия - 31095.50 ккал/моль, ал дицианамид үшін жалпы энергия -16446.40 ккал/моль болды, ал иондық сұйықтықтың түзілуіне жалпы энергия шамамен -47814.20 ккал/моль болды. Мұнда иондық сұйықтықтардың осы түзілу процесі үшін байланыстыру энергиясын төмендегідей есептеуге болады:

Байланыстыру = -47814.20 ккал/моль – (-31095.50 ккал/моль - 16446.40 ккал/моль) = -272.30 ккал/моль

Бұл жерде, жоғарыда келтірілген есептеуде байқалғандай байланыс энергиясының мәні төмен, құрамдас компоненттерге қарағанда 1-бутил-3-метилимидазолийдің және дицианамидтің негізіндегі иондық сұйықтықтың төмен балку температурасын көрсетеді.

Екінші бөлімде иондық сұйықтықтар арқылы биоотыннан бос май қышқылдарын алумен байланысты. Бастапқыда таза линол қышқылының, метиллинолиаттың және олардың иондық сұйықтықтармен биоотын ретіндегі қоспасының геометриялық құрылымын құрастырдық және оңтайландырдық. 5-суреттен иондық сұйықтықтың линол қышқылы арасындағы байланыстырушы агент ретінде әрекет ететінін анық көруге болады. Иондық сұйықтық пен бос май қышқылы арасындағы ең қысқа қашықтық 2 Å болды.

Екіншіден, иондық сұйықтықпен биоотын ретіндегі таза линол қышқылының, метиллинолиаттың және олардың қоспасының геометриялық құрылымының молекулалық электростатикалық карталарын зерттедік. 6-суретте иондық сұйықтықпен биоотын ретіндегі линол қышқылы, метиллинолеат және олардың қоспасының молекулалық электростатикалық карталарының нәтижелері көрсетілген. Зарядтардың иондық сұйықтық арқылы азоттың айналасында орналасқанын көруге болады.

Үшіншіден, жоғарғы валентті орбиталь және төменгі валентсіз орбитальдары линол қышқылының геометриялық құрылымы үшін, метиллинолиаттың және олардың иондық сұйықтықпен биоотын ретіндегі қоспасы үшін ұсынылған. 7-суреттен жоғарғы валентті орбиталы негізінен азот атомының айналасында орналасқанын, ал LUMO қалыптасқан иондық

сұйықтықтың имидазолий тобының айналасында орналасқанын көруге болады.

Төртіншіден, линол қышқылының жалпы энергиясы -74160.50 ккал/моль, ал метиллинолиаттың жалпы энергиясы -77595.70 ккал/моль, ал иондық сұйықтықтың түзілу энергиясы -47814.20 ккал/моль. Иондық сұйықтықпен биоотыннан биоотынды алу процесі -201037.00 ккал/моль шамасында болды. Мұнда иондық сұйықтықтың осы түзілу процесі үшін байланыстыру энергиясын төмендегідей есептеуге болады:

Байланыстыру = -201037.00 ккал/моль – (-47814.20 ккал/моль -77595.70 ккал/моль -74160.50 ккал/моль) = -1466.60 ккал/моль

Бұл жерде жоғарыда келтірілген есептеуде байқалғандай байланыс энергиясының мәні төмен метиллинолаттан линол қышқылын экстракциялаудың қолайлы тиімділігін көрсетеді.

4. Қорытынды

Бұл жұмыста 1-бутил-3-метилимидазолийдің және дицианамид негізіндегі иондық сұйықтықтардың түзілуі, содан кейін иондық сұйықтықтар арқылы биоотыннан бос май қышқылының алынуын кванттық химиялық есептеулер арқылы зерттедік. Жұмысымыздың бірінші бөлігі азот атомының қасындағы сутегі атомдары онтайландырылған құрылымдарға, молекулалық электростатикалық карталарға, молекулалық орбитальдарға және энергияларға сәйкес 1-бутил-3-метилимидазолий мен дицианамид арасында байланыстырушы атом ретінде көрсетті. Жұмысымыздың екінші бөлігі иондық сұйықтықтың ионының бос май қышқылын экстракциялаушы және байланыстырушы агент ретінде әрекет етеді деген қорытындыға келді.

Қазіргі жұмыс иондық сұйықтықтардың биоотыннан бос май қышқылдарын экстракциялау процесін ұтымды жобалауға және жақсартуға көмектесуі мүмкін.

Қаржыландыру: Бұл зерттеуге Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігі Ғылым комитетінің №AP08052504 гранты қолдау көрсетті, және №AP13268877 докторантурадан кейінгі стипендиялық бағдарламасымен қаржыландырылды.

Мүдделер қақтығысы: Авторлар бұл мақалада өзара мүдделер қақтығысының жоқтығын мәлімдейді.

ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ БИОТОПЛИВА ОТ СВОБОДНЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ИОННЫМИ ЖИДКОСТЯМИ НА МОЛЕКУЛЯРНОМ УРОВНЕ

Сайлау Ж.А.^{1*}, Алмас Н.Ж.², Тоштай К.¹, Алдонгаров А.А.³

¹Казахский Национальный Университет имени Аль-Фараби, Алматы, Казахстан

²Astana IT University, Нур-Султан, Казахстан

³Евразийский Национальный Университет имени Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан

*e-mail: sailau.online@gmail.com

Резюме. Введение. Среди альтернативных источников энергии, таких как солнечная, ветровая и водородная энергия, биотопливо занимает особое место, поскольку обладает рядом полезных свойств. По сравнению с нынешней ценой на бензин цена на биотопливо очень низкая. При

использовании биотопливо выделяет меньше парниковых газов в окружающую среду и менее огнеопасно. Однако для поддержки биотоплива необходимо очистить его состав от ненужного глицерина, метанола и свободных жирных кислот. Свободные жирные кислоты в биотопливе легко воспламеняются и загрязняют автомобильные двигатели. Для очистки биотоплива были разработаны различные ионные жидкости. Одним из них является дицианамид 1-бутил-3-метилимидазолия. *Целью данной работы* является изучение состояния очистки свободных жирных кислот в биотопливе дицианамидом 1-бутил-3-метилимидазолия на молекулярном уровне с использованием химических квантовых расчетов. *Методология.* Метод HyperChemPM3 использовался для квантово-химических расчетов химических структур, молекулярных электростатических потенциалов, молекулярных орбиталей, расстояний связей и энергий. *Результаты работы.* При изучении энергии связи, длины связи и структуры свободных жирных кислот в биотопливе с использованием дицианамидом 1-бутил-3-метилимидазолия было установлено, что существует прочная химическая связь между ионной жидкостью и свободной жирной кислотой. Известно, что свободные жирные кислоты в биотопливе химически связываются с атомами водорода, близкими к азоту в ионных жидкостях. *Вывод.* Это исследование будет способствовать рациональному конструированию ионных жидкостей и помогать развитию исследований, связанных с очисткой биотоплива от свободных жирных кислот.

Ключевые слова: дицианамид 1-бутил-3-метилимидазолия, ионные жидкости, свободные жирные кислоты, биотопливо, добыча

<i>Сайлау Жасулан Асхатулы</i>	<i>докторант PhD</i>
<i>Алмасов Нурлан Жумабекович</i>	<i>постдокторант PhD.</i>
<i>Тоштай Кайнаубек</i>	<i>доктор PhD.</i>
<i>Алдонгаров Ануар Акылханович</i>	<i>доктор PhD, доцент</i>

References

- Züttel A., Remhof A., Borgschulte A., Friedrichs O. Hydrogen: the future energy carrier. *Phil. Trans. Royal Soc.*, **2010**, 368(1923), 3329-3342. DOI: 10.1098/rsta.2010.0113
- Su D.S., Centi G.A perspective on carbon materials for future energy application. *J. Energy Chem.*, **2013**, 22(2), 151-173. DOI: 10.1016/S2095-4956(13)60022-4
- Schlögl R. The role of chemistry in the energy challenge. *Chem. Sus. Chem.*, **2010**, 3(2), 209-222. DOI: 10.1002/cssc.200900183
- Crabtree R.H. An organometallic future in green and energy chemistry? *Organometallics*, **2011**, 30(1), 17-19. DOI: 10.1021/om1009439
- Zhou Q., Ma J., Dong S., Li X., Cui G. Intermolecular chemistry in solid polymer electrolytes for high-energy-density lithium batteries. *Adv. Mat.*, **2019**, 31(50), 1902029. DOI: 10.1002/adma.201902029
- Demirbas A. Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections. *Energy Conves. Manag.*, **2008**, 49(8), 2106-2116. DOI: 10.1016/j.enconman.2008.02.020
- Bullen R.A., Arnot T.C., Lakeman J.B., Walsh F.C. Biofuel cells and their development. *Biosens. Bioelectron.*, **2006**, 21(11), 2015-2045. DOI: 10.1016/j.bios.2006.01.030
- Sims R.E., Mabee W., Saddler J.N., Taylor M. An overview of second generation biofuel technologies. *Bioresour. Technol.*, **2010**, 101(6), 1570-1580. DOI: 10.1016/j.biortech.2009.11.046
- Joshi G., Pandey J.K., Rana S., Rawat D.S. Challenges and opportunities for the application of biofuel. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2017**, 79, 850-866. DOI: 10.1016/j.rser.2017.05.185
- Gressel J. Transgenics are imperative for biofuel crops. *Plant Sci. J.*, **2008**, 174(3), 246-263. DOI: 10.1016/j.plantsci.2007.11.009
- Weldekidan H., Strezov V., Town G. Review of solar energy for biofuel extraction. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2018**, 88, 184-192. DOI: 10.1016/j.rser.2018.02.027
- Li P., Sakuragi K., Makino H. Extraction techniques in sustainable biofuel production: A concise review. *Fuel Process. Technol.*, **2019**, 193, 295-303. DOI: 10.1016/j.fuproc.2019.05.009
- Lovejoy K.S., Davis L.E., McClellan L.M., Lillo A.M., Welsh J.D., Schmidt E.N., Sanders C.K., Lou A.J., Fox D.T., Koppisch A.T., Del Sesto R.E. Evaluation of ionic liquids on phototrophic microbes and their use in biofuel extraction and isolation. *J. Appl. Phycol.*, **2013**, 25(4), 973-981. DOI:

10.1007/s10811-012-9907-0

14. Shalaby E.A. Biofuel: sources, extraction and determination. Liquid, gaseous and solid biofuels-conversion techniques. *InTech*, **2013**, 451-78. DOI: 10.5772/51943

15. Sharmila S., Rebecca L.J., Chandran P.N., Kowsalya E., Dutta H., Ray S., Kripanand N.R. Extraction of biofuel from seaweed and analyse its engine performance. *Int. J. Pharm. Technol.*, **2015**, 7(2), 8870-8875. ISSN: 0975-766X

16. Fadeev A.G., Meagher M.M. Opportunities for ionic liquids in recovery of biofuels. *ChemComm.*, **2001**, (3), 295-296. DOI: 10.1039/B006102F

17. Simoni L.D., Chapeaux A., Brennecke J.F., Stadtherr M.A. Extraction of biofuels and biofeedstocks from aqueous solutions using ionic liquids. *Comput. Chem. Eng.*, **2010**, 34(9), 1406-1412. DOI: 10.1016/j.compchemeng.2010.02.020

18. Liu C.Z., Wang F., Stiles A.R., Guo C. Ionic liquids for biofuel production: opportunities and challenges. *Appl. Energy*, **2012**, 92, 406-414. DOI: 10.1016/j.apenergy.2011.11.031

19. Khraisheh M., AlMomani F., Inamdar M., Hassan M.K., Al-Ghouthi M.A. Ionic liquids application for wastewater treatment and biofuel production: A mini review. *J. Mol. Liq.*, **2021**, 337, 116421. DOI: 10.1016/j.molliq.2021.116421

20. Lovejoy K.S., Davis L.E., McClellan L.M., Lillo A.M., Welsh J.D., Schmidt E.N., Sanders C.K., Lou A.J., Fox D.T., Koppisch A.T., Del Sesto R.E. Evaluation of ionic liquids on phototrophic microbes and their use in biofuel extraction and isolation. *J. Appl. Phycol.*, **2013**, 25(4), 973-981. DOI: 10.1007/s10811-012-9907-0

21. Abdellatif F.H.H., Babin J., Arnal-Herault C., David L., Jonquieres A. Grafting cellulose acetate with ionic liquids for biofuel purification membranes: Influence of the anion. *Carbohydr. Polym.*, **2018**, 196, 176-186. DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.05.008

22. Xie H., Zhao Z.K. Biofuel production with ionic liquids. *In Production of Biofuels and Chemicals with Ionic Liquids*, **2014**, 171-193. DOI: 10.1007/978-94-007-7711-8_7

23. Abushammala H., Mao J. A review on the partial and complete dissolution and fractionation of wood and lignocelluloses using imidazolium ionic liquids. *Polymers*, **2020**, 12(1), 195. DOI: 10.3390/polym12010195

24. Pezoa-Conte R., Leyton A., Anugwom I., Von Schoultz S., Paranko J., Mäki-Arvela P., Willfor S., Muszynski M., Nowicki J., Lienqueo M.E., Mikkola, J.P. Deconstruction of the green alga *Ulva rigida* in ionic liquids: closing the mass balance. *Algal Res.*, **2015**, 12, 262-273. DOI: 10.1016/j.algal.2015.09.011

25. Manic M.S., Najdanovic-Visak V., da Ponte M.N., Visak Z.P. Extraction of free fatty acids from soybean oil using ionic liquids or poly (ethyleneglycol)s. *Aiche J.*, **2011**, 57(5), 1344-1355. DOI: 10.1002/aic.12349