

ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ И АЦЕТАЛИ – ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПРОДУКТЫ НЕФТЕХИМИИ ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО СЫРЬЯ (ОБЗОР)

© 2015 г. А. Л. Максимов, А. И. Нехаев, Д. Н. Рамазанов

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: max@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 19.05 2014 г.

Обобщены последние данные по получению простых эфиров, в том числе ацеталей, из возобновляемого сырья и их применению, в том числе в качестве добавок к топливам и смазочным материалам.

Ключевые слова: биосырье, биодизель, простые эфиры, сложные эфиры, глицерин, полиолы, ацетон, леулиновая кислота, ацетализация, добавки к топливам, смазочные материалы.

DOI: 10.7868/S0028242115010104

Использование биосырья для производства химических продуктов привлекает все большее внимание исследователей в связи со стремлением развитых и ряда развивающихся стран (прежде всего, стран Латинской Америки) снизить зависимость от углеводородных ископаемых ресурсов и обеспечить уменьшение выбросов диоксида углерода в атмосферу. Производство ныне применяемых биотоплив (биоэтанол, биодизель) в общемировом масштабе влияет на сельскохозяйственное производство, рыночные цены на продовольствие, окружающую среду и продовольственную безопасность [1]. В связи с этим биотоплива на основе целлюлозы, не оказывающие отрицательного воздействия на продовольственную безопасность, имеют в будущем лучшие перспективы. В России имеются необходимые предпосылки для производства биотоплив из непищевого сырья: 23% лесов нашей планеты Земля [2].

Требованиям, предъявляемым в настоящее время к альтернативным топливам в значительной мере соответствуют простые эфиры. Один из видов таких эфиров – ацетали широко используются в органическом синтезе для защиты карбонильных групп органических молекул от действия оснований, реагентов Гриньяра, алюмогидрида лития, окислителей [3, 4], в парфюмерии в качестве душистых веществ [5–8], как добавки к продуктам питания и напиткам [9, 10], в фармацевтике [11–13], а также в полимерной химии [14]. В последнее время ацетали глицерина предлагаются в качестве добавок, улучшающих свойства моторных топлив [15–20].

Положительным качеством простых эфиров является возможность их получения из возобновляемых источников (биомасса, отходы сельского

и лесного хозяйства, пищевой промышленности и др.). Наличие в составе эфиров кислорода позволяет значительно улучшить экологические показатели двигателей, работающих на этих альтернативных моторных топливах. Важно отметить, что некоторые простые эфиры имеют весьма высокие как октановые, так и цетановые числа [21] и, кроме того, хорошие смазывающие свойства и низкую температуру застывания, а также уменьшают вредные выбросы при сгорании моторных топлив [22].

Первоначально к ацеталам относили производные альдегидов $RCH(OR^1)(OR^2)$, а аналогичные производные кетонов $R_2C(OR^1)(OR^2)$ именовались кеталами, однако в настоящее время в номенклатуре IUPAC для обоих классов соединений рекомендуется название “ацетали” [23], которое мы и будем использовать.

Для получения ацеталей требуется два компонента: спирт (желательно полиол) и карбонильное соединение (альдегид или кетон). В качестве полиола удобно использовать глицерин. На мировом рынке может возникнуть большой избыток глицерина, который образуется в качестве побочного продукта (10% по массе) в производстве биодизельного топлива (1-го поколения) переэтерификацией растительных масел метанолом. Следовательно, цены на глицерин уменьшились и, как ожидается, будут ниже, чем на пропиленгликоль или сорбит. В связи с этим в последнее время глицерину пытаются найти новые виды применения [24–26], в том числе получение на его основе добавок к топливам [27, 28]. Масштабы и возможности применения глицерина в качестве источника энергии отражены в новом обзоре [29].

Из возобновляемого растительного сырья можно получать и соединение с карбонильной функцией: левулиновую (4-оксопентановую) кислоту [30], легко получаемую из гексозосодержащих отходов лесоперерабатывающих [2] и сельскохозяйственных производств, в частности, из пшеничной соломы [31]. Показано, что целлюлоза гидролизуеться до глюкозы, которая затем превращается в левулиновую кислоту в присутствии брэнстедовских и льюисовских кислотных катализаторов, нанесенных на твердую поверхность. В частности, полифторированный полимер «нафион» рекомендуется в качестве катализатора для использования в проточном реакторе [32]. Термохимические расчеты превращения глюкозы в левулиновую кислоту выполнены методами G4 и G4MP2 [33]. Левулиновую кислоту и ее эфиры можно получать сольволизом 5-(хлорметил)фурфурала, образующимся с высоким выходом из сахаров, целлюлозы или лигноцеллюлозного сырья [34]. Описано превращение фурфуролового спирта в левулиновую кислоту [35]. Изучена кинетика кислотного гидролиза целлюлозы до левулиновой кислоты [36]. Различные пути получения левулиновой кислоты из целлюлозосодержащего сырья обобщены в подробном недавно опубликованном обзоре [37]. Весьма привлекательно не только для исследователей, но и для химической промышленности, что левулиновая кислота — ключевое соединение для синтеза различных органических веществ [38].

1. ПОЛУЧЕНИЕ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ

1.1. Синтез простых эфиров вида ROR и ROR'

Наиболее общий классический способ получения симметричных простых эфиров — действие на первичные спирты сильных кислот [39], например, серной. Поэтому диэтиловый эфир еще называют серным эфиром. Простые эфиры синтезируют с выходом 92–98% нагреванием первичных спиртов в присутствии Nafion-H при 145–150°C в атмосфере азота [40]. Предложен способ получения диоктилового эфира из октанола-1 в присутствии $\text{Cu}(\text{acac})_2\text{-CBr}_4$ при 195–200°C в течение 8–12 ч при мольном соотношении $\text{Cu}(\text{acac})_2/\text{CBr}_4/\text{октанола-1} = 1/5/100$ [41]. Эфиры можно получать из спиртов на гетерополикислотах [42, 43], на $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ [44], в реакторе с цеолитными мембранами [45]. Но чаще всего синтетики в качестве катализатора предпочитают использовать кислотные ионообменные смолы [46–50].

Циклические простые эфиры — производные тетрагидрофурана — можно получать гидрированием фурфурола [51], который, в свою очередь, удобно производить кислотным гидролизом гемцеллюлозной биомассы [52].

1.1.1. Диметиловый эфир (ДМЭ)

Диметиловый эфир получают дегидратацией метанола при 300–400°C и 2–3 МПа в присутствии гетерогенных катализаторов — алюмосиликатов (степень превращения метанола в диметиловый эфир — 60%) и цеолитов (селективность процесса близка к 100%) [53–56]. Экономически более выгодно производить ДМЭ из синтез-газа, поскольку капитальные и эксплуатационные затраты меньше. ДМЭ получают из синтез-газа на полифункциональных катализаторах при 200–250°C и давлении 7–9 МПа; степень превращения метанола в диметиловый эфир 59–88% [57–63]. Предложено получать ДМЭ из синтез-газа непосредственно на морских месторождениях нефти и газа [64].

Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН (Москва) — один из ведущих мировых центров по изучению получения и свойств ДМЭ. Сотрудники Института разработали способы получения ДМЭ как из метанола [65], так и из углеводородных газов через синтез-газ [66–68].

Компания Obertron (США) разработала модульную, смонтированную на салазках, установку для производства ДМЭ. Мелкомасштабный вариант выбран специально, чтобы фермеры могли перерабатывать возобновляемое сырье: животные, пищевые и сельскохозяйственные отходы, что позволяет предотвратить выбросы метана в атмосферу и превратить отходы в топливо, сгорающее без выделения вредных веществ [69].

2. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ АЦЕТАЛЕЙ

1.1.2. Метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ) и трет-амилметиловый эфир (ТАМЭ)

МТБЭ синтезируют взаимодействием метанола либо с трет-бутанолом [70, 71], либо с изобутиеном [72–75], что реализовано в промышленном масштабе. В качестве гетерогенных катализаторов предложены оксидные катализаторы как кислотного (оксиды алюминия, железа, никеля, ванадия и других металлов в присутствии минеральных кислот — серной, азотной, фосфорной и др.), так и основного характера (оксид магния в присутствии гидроксида калия), активированные угли с функциональными сульфо- и карбоксильными группами, органополибденовые соединения, минеральные и гетерополикислоты и их соли на твердом носителе, ионообменные смолы и синтетические цеолиты (например, ZSM-1 и ZSM-11), активность которых повышается с увеличением их кислотности. Последние требуют проведения процесса при более высоких температурах и более низких объемных скоростях подачи сырья, (что снижает производительность установки) и периодической регенерации прокаливанием (что существенно усложняет технологию процесса). Ближайший родственник МТБЭ — ТАМЭ — получа-

ется из метанола и смеси *трет*-пентенов на вышеперечисленных катализаторах [76–80]. Кинетическая модель синтеза ТАМЭ описана в [81].

1.2. Простые эфиры полиолов

В литературе имеются данные, главным образом, по получению *трет*-бутиловых эфиров глицерина взаимодействием глицерина с изобутиленом [82]. Поскольку почти нет экспериментальных сведений о физико-химических свойствах *трет*-бутиловых эфиров глицерина, авторы [82] сделали расчеты по программе Chem & Bio Office Desktop 2010, чтобы предсказать их свойства.

В качестве катализаторов синтеза *трет*-бутиловых эфиров глицерина из изобутилена были испытаны серная кислота [83], *n*-толуолсульфокислота [84], силикагель, функционализированный пропил- и аренсульфоновыми кислотами [85], перфторсульфоновый катализатор Nuflon® [86], катионит Амберлист-15 [87] и β -цеолит [88, 89], из *трет*-бутанола – катиониты [90–94], цеолиты [89, 93, 94], Nafion, γ -Al₂O₃ [91, 92]. В случае катионитов значительное увеличение конверсии наблюдается при повышении температуры. Амберлист-15 показал лучшие результаты по конверсии глицерина при 110°C, в то время как на амберлисте-16 достигнута лучшая селективность по диэфирам. Катализатор Nafion активен лишь при более высоких температурах, а каталитическая активность γ -Al₂O₃ оказалась весьма мала даже при высоких температурах. Более высокие выходы три-*трет*-бутиловых эфиров глицерина достигнуты на Амберлисте, модифицированном Ag⁺ и Al³⁺ [95]. Активность и селективность, достигнутая на мезоструктурных образцах силикагеля, функционализированных сульфоновыми кислотами, сравнима или даже превышает таковые для коммерческих SO₃H-содержащих смолы типа Амберлист и Нафион [85].

В работе [96] представлено глубокое исследование свойств цеолитных катализаторов различных типов, в том числе и цеолита-бета. Высокая активность цеолита-бета в реакции этерификации глицерина *трет*-бутанолом связана с высокой поверхностной концентрацией брэнстедовских активных центров и подходящей кислотностью, а также оптимальным размером пор. Цеолит типа ZSM, также обладающий удовлетворительной кислотностью, демонстрирует меньшую активность вследствие более узких пор, что, безусловно, является важнейшим фактором из-за объемистости молекул *трет*-бутиловых эфиров глицерина. Активность и селективность цеолита HY можно существенно повысить путем предварительной обработки лимонной или азотной кислотой [97]. Вода тормозит реакцию, поскольку конкурирует с глицерином и *трет*-бутанолом за

адсорбцию на активных центрах, что требует удаления воды из реакционной массы [98].

Изучена возможность использования метода реактивной дистилляции для получения *трет*-бутиловых эфиров глицерина [99, 100]. Выполнена систематическая оптимизация этерификации глицерина *трет*-бутанолом для разработки процесса получения его *трет*-бутиловых эфиров в качестве добавок к дизельным топливам [101]. Масс-, ЯМР-, ИК- и Раман-спектры 1-, 1,3- и 1,2,3-*трет*-бутилглицериновых эфиров приведены в [102].

Румынские исследователи представили дизайн и экономические показатели установки этерификации глицерина *трет*-бутанолом с использованием 400 кг катионита Амберлист-15 в качестве катализатора при расходе глицерина 2.15 кмоль/ч. Общая годовая стоимость установки 536000 USD, срок окупаемости 10 лет [103].

1-О-Алкил-диглицериновые эфиры могут быть синтезированы из метиловых сложных эфиров и триглицеридов жирных кислот двумя способами: каталитическим восстановительным алкилированием при давлении водорода 50 бар в присутствии Pd/C и кислотного сокатализатора, а также перэтерификацией до соответствующего моноглицерида на BaO/Al₂O₃ с последующим восстановлением до простого моноэфира глицерина под давлением H₂ на Pd/C в присутствии катионита Амберлист-35 [104].

Главный продукт реакции глицерина с бензиловым спиртом на цеолите- β и Амбелисте-35 – мооноэфир, а на *n*-толуолсульфокислоте и монтмориллоните K-10 – диэфира глицерина. Кроме того, во всех опытах наблюдали образование дибензилового эфира [105]. Все пять возможных метиловых эфиров глицерина образуются при взаимодействии глицерооксида натрия с метилсульфатом в глицерине [106]. Этиловые эфиры глицерина с наибольшей селективностью образуются при 160°C [107]. Полиглицерины получают на смешанных оксидах Mg и Al [108].

Разветвленные октиловые эфиры диолов, возникающих при переработке биомассы, можно получать действием октана-1 на диолы, в то время как линейные эфиры образуются при теломеризации бутадиена с диолами с последующим гидрированием непредельных фрагментов C₈ [109].

2.1. Общие методы получения ацеталей

Реакция обратимого присоединения спиртов по карбонильной группе с образованием ацеталей давно является предметом широкого изучения [110–113]. Общий метод получения ацеталей состоит во взаимодействии карбонильного соединения со спиртом в присутствии чаще всего кислотных катализаторов. В качестве катализаторов испытано множество разнообразных веществ:

серная и соляная кислоты, кислоты Льюиса ($ZnCl_2$, $FeCl_3$ [114, 115]; $AuCl_3$ [116]), $Fe_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$ [117], $Zr(SO_4)_2/\gamma-Al_2O_3$ [118], и фосфаты Sn, Ti, Zr [119], *n*-толуолсульфокислота [120–122], гетерополикислоты и их соли [123–130], аскорбиновая кислота [131], иод [132], дифосфиновые комплексы Pt(II), Pd(II) и Rh(III) [133, 134]. Было показано, что активности Pt- и Pd-комплексов примерно равны, в то время как на Rh-катализаторе скорости реакций существенно меньше [135].

Для катализа используются также серная кислота на ZrO_2 и TiO_2 [136–139], H_2SO_4 на активированном угле [140], $Fe_2O_3/S_2O_8^{2-}$ [141], промотированный ZrO_2 [142], монтмориллонит с ионами церия [143–145], кислые цеолиты [146–148], цеолиты Y содержащие Mg^{2+} , Ce^{3+} , La^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} [144, 145], кремнийсодержащие мезопористые материалы [149–151], алкоксиды алюминия [152]. Запатентованы способы получения ацеталей на твердых кислотных [153] и на жидкофазных кислотных катализаторах [154].

В качестве предшественника карбонильного соединения можно использовать вторичные спирты, которые окисляются *in situ* в присутствии рениевого катализатора и этиленгликоля [155]. Китайские исследователи опубликовали два обзора, в которых представлены экспериментальные методы и условия реакций по синтезу ацеталей на катализаторах различного типа [156, 157]. Недавно появился всеобъемлющий обзор, касающийся синтеза симметричных и смешанных ацеталей с использованием соединений переходных металлов в качестве катализаторов [158].

Механизм реакции образования ацеталей в присутствии катализаторов с кислотными свойствами изложен в работах [3, 9, 120]. Предполагается протонирование кислородного атома карбонильной группы [9], для осуществления которого достаточно наличия на поверхности катализатора кислотных центров средней и слабой силы [150]. Проанализированы связь между строением и реакционной способностью, а также рассмотрены механизмы реакций образования ацеталей, катализируемых соединениями переходных металлов [158].

Силикагель, содержащий гидрохлорид-аминопропильные группы, оказался эффективным катализатором для быстрого превращения карбонильных соединений в соответствующие ацетали с высокими выходами и при мягких условиях [159]. Этот катализатор имеет на поверхности слабые кислотные центры. Он особенно полезен в случае соединений, неустойчивых в кислой среде.

Было установлено [116], что из фторированных β -цеолитов с различным модулем (15, 30, 50 и 100) наибольшей активностью обладает цеолит с отношением Si/Al равным 50. Адсорбционные свойства поверхности катализатора имеют важное значение для стабилизации переходного со-

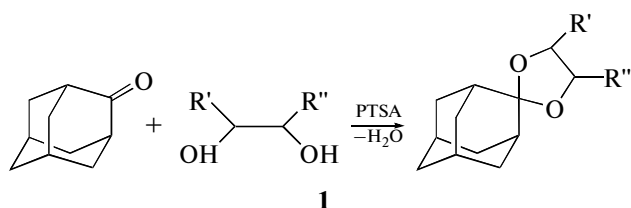
стояния [146, 148]. Высокая гидрофильность поверхности снижает скорость реакции образования ацеталей. Дело в том, что гидрофобность цеолитов, связанная с высоким содержанием кремния, препятствует проникновению воды внутрь пор, тем самым защищая кислотные центры [160]. Особая важность соответствия размера и формы молекулы полиола и пор цеолита установлена [161] в результате сравнения цеолитов MFI, Y, бета и морденита.

В работе [145] утверждается, что монтмориллониты – наиболее активные катализаторы для получения ацеталей. Размер молекул карбонильных субстратов является одним из определяющих факторов в этой реакции. Ряд активности для кетонов следующий: циклогексанон > 4-нитроацетофенон > ацетофенон > 4-метоксибензофенон > бензофенон. В ароматических карбонильных соединениях электронные свойства заместителей также сильно влияют на реакционную способность ацетофенонов и бензальдегидов. Замещенные бензальдегиды по активности в реакции получения ацеталей располагаются в следующий ряд: 4-нитробензальдегид > бензальдегид > 4-метоксибензальдегид. Из приведенного ряда следует, что наличие электронно-акцепторных групп благоприятствует реакции. Исследование времени жизни катализаторов показывает, что монтмориллонит более устойчив к дезактивации. Это может быть объяснено улучшением транспорта реагирующих субстратов к активным центрам благодаря большему размеру пор по сравнению с микропористой структурой цеолитов.

Поскольку получение ацеталей – реакция обратимая, для смещения равновесия используется, во-первых, большой избыток одного из реагентов, чаще всего спирта [162]. Во-вторых, для удаления воды применяются азеотропная отгонка воды с органическими растворителями или жидкостная экстракция [162–165].

Предложен промышленный процесс получения циклических ацеталей в реакторе с моделированным движущимся слоем, позволяющий довести до конца превращение альдегида и спирта в ацеталь [166]. Ацеталь и вода разделяются селективной адсорбцией. Реактор состоит из связанных между собой колонн, заполненных смесью твердых кислот: катализаторов и адсорбентов, эффективных не только для катализа реакции между альдегидами и спиртами, но и для отделения воды от ацетала. В качестве твердых кислот предлагается использовать ионообменные смолы, цеолиты, алюмосиликаты и гидротальциты. Эти вещества катализируют взаимодействие альдегида и спирта и в то же время адсорбируют воду из реакционной смеси.

Ацетали адамантанона (1) образуются с высокими выходами в присутствии *n*-толуолсульфокислоты при микроволновой активации и без растворителя [167]:



В сверхкритическом CO_2 в присутствии твердого кислотного катализатора получены ацетали бензальдегида и ацетона с этиленгликолем с выходами 20 и 18% соответственно. Взаимодействие осуществляли при давлении 200 атм, температуре 100°C (бензальдегид) или 150°C (ацетон), соотношении этиленгликоль : карбонильное соединение равно 1 : 2 [168]. Как видно, использование данного типа неполярного растворителя не позволяет достигать высоких выходов целевых продуктов.

Предпринимаются попытки (пока неудачные) получения ацеталей без использования катализаторов. Так, при проведении взаимодействия глицерина с ацетоном в сверхкритическом состоянии при температурах ниже 508 К (критическая температура для ацетона) скорость образования золькетала (2) весьма мала, а выше этой температуры резко ускоряется полимеризация глицерина и его разложение до акролеина [169].

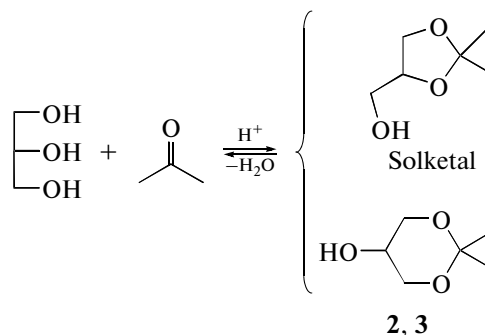
2.2. Получение ацеталей глицерина

Трансацетализацией глицерина с 1,1-диэтоксизетаном на катионите Amberlyst-15 синтезированы четыре циклических ацетала глицерина и ацетальдегида [170].

Ацетализация глицерина формальдегидом осуществлялась в присутствии различных кислот, например, H_2SO_4 , как с растворителем (рефлюкс бензола), так и без него [171–173] или *n*-толуолсульфокислоты при кипении бензола с выходом 90% [174, 175]. Ацетализация в присутствии LiBr и *n*-толуолсульфокислоты дает смесь диоксолана и диоксана в соотношении 60 : 40, а при действии HCl – 44 : 56 [176]. Проведено кинетическое изучение реакции между глицерином и формальдегидом [177].

При взаимодействии глицерина и ацетона образуются ацеталь с пятичленным циклом, так называемый золькеталь (4-гидрокси-2,2-диметил-1,3-диоксолан) (2) (основной продукт) и ацеталь с шестичленным циклом (2,2-диметил-1,3-диоксанол-5) (3) (минорный продукт). Золькеталь оценивается как умеренно ядовитое вещество [178, 179]. Он образуется из глицерина и ацетона в равновесной реакции, причем, константа равновесия неблагоприятна для получения продукта с высоким выходом. Сместить равновесие в сторону образования золькетала можно применением большого избытка одного из реагентов (предпочтительно ацетона) или путем удаления

побочного продукта ацетализации – воды, которая вызывает обратную реакцию. Для удаления воды в реакционную смесь добавляют вещества, образующие азеотропы: хлороформ и петролейный эфир [180–182]. Однако использование таких веществ весьма нежелательно с точки зрения чистоты продукта и (особенно в случае хлороформа) по экологическим причинам. Таким образом, использование избытка ацетона для удаления воды – наилучшее решение, используемое в ряде работ [183, 184].



Описан непрерывный процесс синтеза золькетала (2) методом противоточной дистилляции [184]. Ацетон в этом процессе подается в нижнюю часть реактора и выполняет три функции: реагента, средства для перемешивания, улучшающего массоперенос, агента для удаления воды. Глицерин подается в верхнюю часть реактора, в котором поддерживается температура выше точки кипения ацетона. Ацетон и вода, образующаяся в реакции, непрерывно отгоняются. В качестве катализатора используют катионообменные смолы типа Amberlyst, на которых минимально как образование простых эфиров конденсацией двух молекул глицерина, так и получение продуктов альдольной и кротоновой конденсации ацетона. Оптимальная температура реакции равна 70°C . Весьма важно, что можно применять влажный глицерин. Согласно расчетам, для получения конечного продукта чистотой 99% понадобится 10 стадий со временем пребывания в реакторе 30 мин на каждой. Рабочий цикл в целом составляет 7.5 ч.

Высокая селективность при выходе золькетала 90% достигается при использовании мембранного реактора для удаления воды [185]. В этой работе синтез золькетала изучен с использованием твердого катализатора (монтмориллонит K10) и с применением мембраны из цеолита NaA, чтобы непрерывно удалять воду, образующуюся в реакции. Цеолит NaA очень хорошо подходит для этой цели, так как он имеет низкое отношение Si/Al и поры малого размера. Наблюдалось значительное увеличение превращения глицерина уже после первого часа реакции в мембранном реакторе по сравнению с обычным реактором. Дополнительным преимуществом использования цеолитного мембранного реактора в этом процессе является возможность снижения отношения аце-

тон/глицерин от 20 : 1 до 2 : 1 без применения дополнительного растворителя для удаления воды путем азеотропной перегонки.

Кроме того обнаружено, что синтезу золькетала не мешает присутствие метиловых эфиров жирных кислот, полученных путем переэтерификации подсолнечного масла. Это позволяет получать золькеталь непосредственно в смеси глицерина с биодизелем, что значительно упрощает производственную схему [185]. Эта же группа исследователей предложила также объединить в одном реакторе реакции с участием уничтожающих друг друга реагентов, так называемые реакции типа “волк – ягненок”. В данном случае реакция “волк” – переэтерификация растительных масел, катализируемая основаниями, а реакция “ягненок” – получение ацеталей, катализируемое кислотами. Чтобы “волк” не съел “ягненка”, применили твердые кислоты и основания. В качестве кислотного гетерогенного катализатора использовали Nafion NR-50, а основным гетерогенным катализатором был 1,5,7-триаза-бицикло[4.4.0]децен-5, связанный с полистиролом (TBD-PS) [186]. Выяснилось, что ацетон лучше вводить в реактор не сразу, а после достижения равновесия реакции переэтерификации. При этом удается добиться 80%-ного выхода метиловых эфиров жирных кислот (биодизеля) и 77%-ного выхода золькетала. Сочетание с удалением воды через цеолитную мембрану [185] позволяет создать эффективный процесс одновременного производства биодизеля и золькетала. Хороших значений по выходу и селективности для золькетала можно добиться также в реакторе периодического действия с шестикратным избытком ацетона, который испаряют вместе с водой в вакууме на второй стадии процесса [187].

В качестве катализаторов для синтеза ацеталей глицерина были исследованы фосфорная кислота [188], катиониты, цеолиты, ионные жидкости, кислые оксиды алюминия [189]. Конверсия глицерина на различных катализаторах приведена в табл. 1.

Добиться 90%-ного и выше превращения глицерина удается как с использованием гомогенных катализаторов (*n*-толуолсульфокислота [190, 191]), так и на гетерогенных каталитических системах (гетерополикислоты [193], катиониты [189], цеолиты [198–200]). Высокая конверсия глицерина наблюдается на катионитах типа Amberlyst [192, 197] и на функционализированных сульфоновыми кислотами мезоструктурных оксидах кремния [187]. На катализаторах Nb₂O₅ [194], MoO₃/SnO₂ [195] и Hf-TUD-1, полученном из SiO₂, HfO₂ и триэтанолamina [196], степень превращения глицерина несколько меньше (табл. 1). Данные табл. 1 свидетельствуют, что рост отношения ацетон/глицерин в приведенных примерах ведет к увеличению выхода золькетала для всех катализаторов, причем наибольший выход

достигается в случае цеолитов-бета. Для более гидрофильных катализаторов наблюдается высокая концентрация адсорбированной воды, что смещает равновесие в сторону исходных веществ и снижает выход золькетала. Для гидрофобных катализаторов величина адсорбции глицерина оказывается, напротив, слишком мала. Максимальная активность достигается при оптимальном соотношении поверхностных концентраций ацетона и глицерина.

Цеолитсодержащие катализаторы проявляют максимальную активность при низких температурах, когда давление паров ацетона невелико. Выход составляет 40–62%, что существенно выше, чем для катализаторов на основе полимеров при этой температуре [199]. Для полимеров процесс адсорбции ацетона и глицерина связан с набуханием и ведет к росту скорости вплоть до 70°C [201]. В случае катализатора на основе фторированного полимера Nafion низкая полярность фторсодержащих цепей может определять низкую адсорбцию глицерина, что является причиной снижения выхода целевого продукта. При температурах выше 70°C для всех катализаторов выход ацетала существенно уменьшается, что, по-видимому, связано с резким снижением содержания ацетона в жидкой фазе [199]. Согласно данным [16] уже при 75°C количество ацетона в жидкой фазе составляет не более 12%, в то время как при 70°C – более 65% при исходном соотношении ацетон/глицерин равном 2.

Для цеолитов значение величины адсорбированного ацетона во многом связано с величиной полярности его поверхности, которая даже при сравнимых модулях существенно ниже для цеолита-бета, чем для цеолита Y [161, 202]. Высокая каталитическая активность β-цеолита в синтезе ацеталей связана, по-видимому, с большим модулем и достаточной гидрофобностью поверхности. Известно [203], что с ростом величины модуля цеолита происходит снижение силы и концентрации кислотных центров. Более высокая гидрофильность поверхности цеолита Y ведет к удерживанию части воды внутри пор, что снижает его активность в реакциях этерификации при низких температурах [204]. По-видимому, вследствие этого максимальная активность достигается для цеолита-бета с отношением Si/Al = 20, более низкой активностью обладает Si/Al = 12.5.

Кислотно-катализируемая реакция глицерина с ацетоном была изучена в присутствии примесей, которые могут присутствовать в сыром глицерине производства биодизеля. Это в основном метанол, вода и хлорид натрия, в разных количествах. Результаты показали, что метанол имеет незначительное влияние на превращение глицерина, в то время как добавление хлорида натрия и воды приводит к резкому снижению выхода золькетала. Природа кислотного катализатора также влияет на взаимодействие глицерина с ацетоном в присутствии приме-

Таблица 1. Конверсия глицерина при взаимодействии с ацетоном на различных катализаторах

№№	Катализатор	Условия реакции	Конверсия глицерина, %	Примечание	Ссылка
1	<i>n</i> -Толуолсульфокислота	Глицерин : ацетон 1 : 3 (моль), 56°C, 2 ч	100	–	190
2	<i>n</i> -Толуолсульфокислота	Глицерин : ацетон 1 : 6 (моль), 56°C, 2 ч	75	–	191
3	<i>n</i> -Толуолсульфокислота	Глицерин : ацетон 1 : 4 (моль), 56°C, 2 ч	56	–	191
4	<i>n</i> -Толуолсульфокислота	Глицерин : ацетон 1 : 2 (моль), 56°C, 2 ч	10	–	191
5	AcOH	Глицерин : ацетон 1 : 2 (моль), 56°C, 3 ч	40	–	192
6	Ac ₂ O	Глицерин : ацетон 1 : 2 (моль), 56°C, 3 ч	90	–	192
7	H ₂ SO ₄ /Al ₂ O ₃	Глицерин : ацетон 1 : 2 (моль), 56°C, 3 ч	20	–	192
8	H ₂ SO ₄ /ZrO ₂	Глицерин : ацетон 1 : 2 (моль), 56°C, 3 ч	20	–	192
9	Функционализированные сульфоновыми кислотами мезоструктурные оксиды кремния	Глицерин : ацетон 1 : 6 (моль), 70°C, 30 мин	89.5	Определены статистическая и технологическая модели процесса	187
10	Гетерополикислоты	Глицерин : ацетон 1 : 12 (моль), 70°C, 2,5 ч	100	Снижение каталитической активности от 1-го до 4-го цикла на 10–13%	193
11	Nb ₂ O ₅	Глицерин : ацетон 1 : 3 (моль), 70°C, 6 ч	80	Снижение каталитической активности от 1-го до 4-го цикла на 7%	194
12	MoO ₃ /SnO ₂	Глицерин : ацетон 1 : 1 (моль), 25°C, 2,5 ч	70	–	195
13	Hf-TUD-1 (получен из HfO ₂ , SiO ₂ , триэтанолamina)	Глицерин : ацетон 1 : 1 (моль), <i>трет</i> -бутанол, 80°C, 6 ч	65	–	196
14	Nafion	Глицерин : ацетон 1 : 1.2 (моль), 56°C, 3 ч	45	–	192
15	Катионит Amberlist-36	Глицерин : ацетон 1 : 1.5 (моль), CH ₂ Cl ₂ , 40°C, 8 ч	88	–	197
16	Катионит Amberlist-15	Глицерин : ацетон 1 : 2 (моль), 70°C, 1 ч	95	–	198
17	Катионит Amberlist	Глицерин : ацетон 1 : 1.2 (моль), 56°C, 3 ч	45	–	192
18	Катионит Amberlist	Глицерин : ацетон 1 : 4 (моль), 65–75°C, 3 ч	80	–	192
19	Катионит КУ-2	Глицерин : ацетон 1 : 2 (моль), 60°C	55	В проточном реакторе; средняя конверсия за 4 ч	199
20	Катионит КУ-2	Глицерин : ацетон 1 : 6 (моль), 60°C	85	В проточном реакторе; средняя конверсия за 4 ч	199
21	Катионит Dowex DR 2030	Глицерин : ацетон 1 : 4 (моль), 20°C, 15 мин	95	С рециркуляцией непрореагировавшего глицерина	189
22	Кислый цеолит Zeosorb A3	Глицерин : ацетон 1 : 3 (об.), 25–50°C	100	Удаление воды молекулярными ситами, рециркуляция непрореагировавших реагентов	200
23	Цеолит-бета Zeolyst CP811T1	Глицерин : ацетон 1 : 2 (моль), 35°C	62	В проточном реакторе; средняя конверсия за 4 ч	199

сей. Катионообменная смола Amberlyst-15 в кислой форме более чувствительна к содержанию воды, чем бета-цеолит [198].

Переацетализация глицерина с метилалем (ацеталь формальдегида и метанола) посредством реак-

тивной дистилляции в присутствии Amberlyst-15 – удобный путь получения золькетала, ибо при этой реакции выделяется не вода, ведущая обратную реакцию, а метанол [205]. Трифлат (трифторметансульфонат) индия прекрасно катализирует переаце-

Таблица 1. Окончание

№№	Катализатор	Условия реакции	Конверсия глицерина, %	Примечание	Ссылка
24	Цеолит-бета Zeolyst CP814E	Глицерин : ацетон 1 : 2 (моль), 35°C	60	В проточном реакторе; средняя конверсия за 4 ч	199
25	Цеолит HY	Глицерин : ацетон 1 : 2 (моль), 35°C	21	Глицерин : ацетон 1 : 2 (моль), 35°C	199
26	Цеолит-бета Zeolyst CP811Ti	Глицерин : ацетон 1 : 6 (моль), 35°C	85	В проточном реакторе; средняя конверсия за 4 ч	199
27	Цеолит-бета Zeolyst CP814E	Глицерин : ацетон 1 : 6 (моль), 35°C	82	В проточном реакторе; средняя конверсия за 4 ч	199
28	Цеолит HY	Глицерин : ацетон 1 : 6 (моль), 35°C	37	В проточном реакторе; средняя конверсия за 4 ч	199
29	Цеолит-бета	Глицерин : ацетон 1 : 2 (моль), 70°C, 1 ч	90	В проточном реакторе; средняя конверсия за 4 ч	198

тализацию ациклических ацеталей глицерином с получением циклических ацеталей [206]. Изучена кинетика образования ацеталей глицерина переацетализацией с 1,1-диэтоксиэтаном [207].

Гидролиз золькетала протекает значительно быстрее, чем ацетала формальдегида и глицерина. При 80°C и молярном соотношении вода/ацеталь 5 : 1 на катионите Amberlyst гидролиз золькетала происходит почти полностью, в то время как ацеталь формальдегида и глицерина превращается лишь примерно на 40% [208]. Следовательно, золькеталь будет легко разлагаться в окружающей среде, особенно в воде. Более высокая реакционная способность золькетала по отношению к гидролизу связана с промежуточным образованием третичного карбокатиона, в то время как в случае ацетала формальдегида и глицерина гидролиз происходит путем прямого нуклеофильного замещения.

Теоретические расчеты показывают [208], что золькеталь термодинамически более устойчив, чем его изомер с шестичленным циклом. В случае ацетала формальдегида и глицерина, напротив, более устойчив изомер с шестичленным циклом.

Описано получение золькетала и его простых [189, 209–211], в том числе бензилового [191], и сложных [189] эфиров. Этерификация золькетала

диалкилкарбонатами протекает селективно на K_2CO_3 [212].

В реакции глицерина с бензальдегидом образуется смесь 5- и 6-членных циклических ацеталей в соотношении 40:60 [197]. В случае фурфурола и его 5-замещенных производных с электронодонорными заместителями (CH_3 , Cl , OH) это соотношение составляет 61–68/32–39, а для 5-нитрофурфурола – 85/15 [195].

2.3. Ацетали других полиолов

Среди доступных полиолов, получаемых из возобновляемого растительного сырья, важное место занимают сахара. Недавно вышел хороший обзор по синтезу сахаров гидролизом гемицеллюлоз – основы клеточных оболочек растений [213]. Предложено много способов получения ацеталей сахаров [214–217]. В частности, ацетали сахаров различного типа образуются с высокими выходами в присутствии иридиевого комплекса [215], солей меди [216], хлорида или фторида сурьмы [217].

Данные по ацетализации сахаридов на различных гетерогенных катализаторах приведены в

Таблица 3. Выход продуктов ацетализации ксилита (55°C, 6 ч [199])

Катализатор	Соотношение ацетон/ксилит (моль)	Выход ацеталей, %
KY-2 в H^+ форме	6	48
$SiO_2/25\%-\Phi 4CF$	6	47
$\Phi 4CF$	6	19
$\Phi 4CF$	12	41
Цеолит-бета Zeolyst CP811Ti	6	48
Цеолит-бета Zeolyst CP811Ti	12	53
Цеолит-бета Zeolyst CP814E	6	12

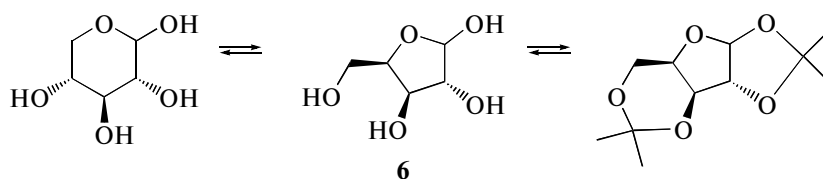
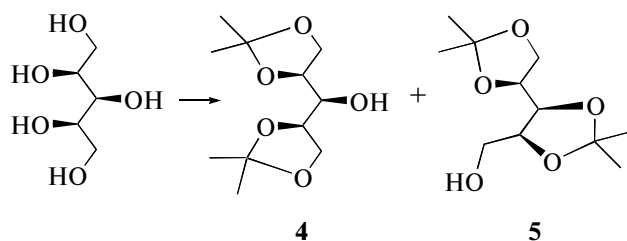
Таблица 2. Ацетализация чистых моносахаридов. Ацетон/пентоза = 5; 50°C [218]

Катализатор	Конверсия в диацеталь, в %		
	глюкоза	арабиноза	ксилоза
SO_4^{2-}/TiO_2	18	28	35
SO_4^{2-}/Al_2O_3	5	8	12
SO_4^{2-}/SiO_2	35	44	65
$H_xCs_yPW_{12}O_{40} \cdot x + y = 3$	1	4	5
HY	29	42	62
KY-2	12	15	25

таблице 2. Было показано [218], что в этом случае активность максимальна для сульфатированного оксида кремния и цеолита Y. Выходы составляли более 60% для ксилозы, несколько меньше для других сахаридов. Для пентоз, выделенных из гидролизата гемицеллюлозы, скорость реакции существенно падает из-за дезактивации катализатора продуктами гидролиза сырья (выход составлял не более 10%).

Синтез ацеталей ксилита (4) и (5) при шести- и двенадцатикратном избытке ацетона в присутствии катионита КУ-2, фторированного полимера Ф4СФ типа “Nafion” и различных модификациях цеолита-бета исследован в работе [199] (табл. 3).

Образование соответствующих ацеталей для ксилита может быть представлено следующей схемой:



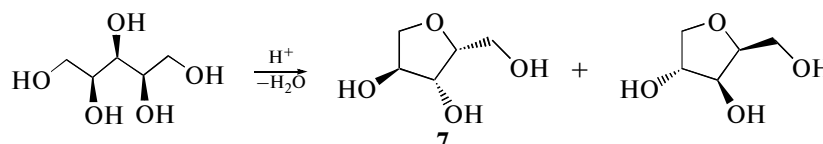
Реакция протекает в несколько стадий через образование энергетически невыгодной фуранозной формы ксилозы, что, с учетом очень низкой растворимости субстрата в ацетоне, существенно замедляет процесс и требует проведения реакции в течение 48 ч. Кроме того, существенное значение при исследовании реакций сахаров с применением твердых кислотных катализаторов имеют диффузионные ограничения [219, 220]. Для катионита КУ-2 и нанесенного полимера Ф-4СФ уже за 2 ч при мольном отношении ацетон/ксилоза равном трем выход составлял 20%, когда для других катализаторов он не превышал нескольких процентов. Для цеолитов-бета выход был невысок и не превышал 34% за 48 ч даже в опытах с удалением воды с использованием отгонки ацетона. Для цеолита Y выход составлял около 55%. По-видимому, как и в

Согласно данным ЯМР-спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии наблюдалось образование двух возможных ацеталей (4) и (5) в примерно равных долях. Общий выход ацеталей приближается к 50% за 48 ч при применении всех исследованных катализаторов и отношении ацетон/ксилит равном шести и проведении реакции в кипящем ацетоне. Причем после проведения реакции для достижения максимального выхода необходима периодическая отгонка ацетона или использование осушителя для удаления воды из кипящего ацетона. В последнем случае высокие выходы продукта достигаются за 5 ч проведения реакции. Следует отметить, что цеолит-бета Zeolyst CP811T1 демонстрирует активность даже несколько превышающую активность катионитов. Цеолит Zeolyst CP814E с меньшим отношением Si/Al показывает существенно меньшую активность, по-видимому, из-за неоптимальных поверхностных концентраций реагентов.

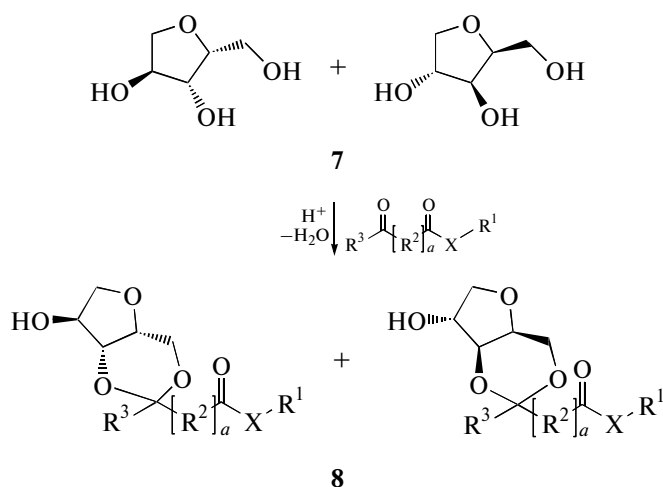
Для синтеза ацетала ксилозы использовали шестикратный избыток ацетона. Основным продуктом, согласно данным ЯМР, является ацеталь (6) со структурой фуранозы, селективность по которому близка к 100% [199]:

случае других превращений сахаров, катализируемых цеолитами [221], больший выход в последнем случае определяется большим размером пор цеолита и в меньшей степени адсорбционными свойствами поверхности.

Перспективными полиолами для синтеза ацеталей могут стать ангидропентитолы – продукты кислотной дегидратации 1,2,3,4,5-пента-пентанолов, в частности, ксилита. Ксилит производится в промышленности гидрированием ксилозы, которая легко получается гидролизом непищевой биомассы, содержащей пентозаны: початков кукурузы, соломы, жома тростника, отходов древесины и производства бумаги. Дегидратация ксилита в кислой среде дает рацемическую смесь 1,4-ангидропентитолов, называемую “ксилитан” (7).



Обработка ксилитана (7) оксокарбоксилатами приводит к ацеталам с шестичленными циклами (8) [222].



$a = 0-12$, $X = O$ или NR ,

$R^1 = H$, катион металла, органический катион, алкил, алкенил, арил или полимерный остаток,

$R^2 = CH_2$, алкилметилен или диалкилметилен,

$R^3 = H$, алкильная или алкенильная группа с 1–18 атомами углерода, арил или алкарил,

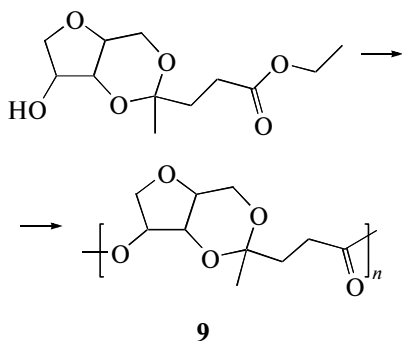
один из R^4 и $R^5 = CH_2$, алкилметилен или диалкилметилен, другой – ковалентная связь,

один из R^6 и $R^7 = CH_2$, алкилметилен или диалкилметилен с тем условием,

что R^5 и R^6 не являются одновременно ковалентными связями,

$R^8 = H$ или кислотная группа, имеющая алкил, алкенил, арил или аралкил.

Поликонденсацией (8) с диолами, диаминами или двухосновными кислотами можно получать полимерные продукты. При действии изопропоксида титана при 200–230°C, 16–0.1 мм рт. ст. в течение 32 ч ацеталь (7) превращается в бледно-желтое прозрачное твердое вещество (9) с высокой температурой стеклования $T_g = 105.3^\circ C$ и $M_n = 11\,300$ [222].



2.4. Ацетали на основе левулиновой кислоты

Одна из трудностей получения ацеталей левулиновой кислоты и полиолов состоит в том, что в присутствии кислотных катализаторов полиолы и левулиновая кислота или ее сложные эфиры вступают не только в реакцию ацетализации по кетогруппе, но и в реакцию этерификации по карбоксильной группе (или переэтерификации по сложной эфирной группе).

Селективность образования левулиновых ацеталей существенно возрастает при применении низких концентраций кислотных катализаторов [223]. Менее чем через 1 час взаимодействия селективность по ацеталам составляла более 98% при конверсии 99%. Гетерогенные кислотные катализаторы показывают меньшую селективность по сравнению с гомогенными. Эта работа также показала, что устойчивость ацеталей к гидролизу сильными кислотами напрямую зависит от их структуры. В некоторых случаях гидролиз ацетала идет количественно, тогда как в других случаях ацеталь довольно устойчив к гидролизу. В отсутствие сильных протонных кислот по устойчивости к гидролизу ацеталь похож на сложный эфир и намного устойчивее ангидрида.

Как правило, ацетали левулиновых эфиров обладают очень низкой температурой замерзания, высокой температурой кипения и высокой термической стабильностью. Например, ацеталь этиллевулината и глицерина имеет точку замерзания ниже $-60^\circ C$, вязкость 37–40 сП при $25^\circ C$, температуру кипения $286^\circ C$ при нормальном давлении и устойчив до $300^\circ C$ [224].

Обработка ксилитана (7) сложными эфирами левулиновой кислоты приводит к ацеталам с шестичленными циклами (8) [222].

Производные левулиновых ацеталей могут быть синтезированы с помощью этерификации либо по гидроксильной группе ацетала, либо по карбоксилу, которую удобно проводить с исполь-

зованием традиционных коммерчески доступных катализаторов поликонденсации при температуре 200–230°C. Эти реакции осуществляются с высокой конверсией и, как правило, не требуется последующей очистки для выделения конечных продуктов. Получение амидов ацеталей левулиновой кислоты и глицерина описано в [225].

Синтез высоковязких олигомерных ацеталей из левулиновой кислоты и глицерина проводят при температуре 210°C и давлении 5 мм рт. ст. в течение 3–9 ч [226]. В качестве катализатора используют оксид сурьмы, *n*-толуолсульфокислоту и кислотную ионную жидкость: хлорид 1-(1-пропилсульфо)-3-метилимидазолия. Левулиновая кислота может взаимодействовать с глицерином как по карбонильной, так и по карбоксильной группе, поэтому исходные вещества берут в мольном соотношении 1 : 1, чтобы добиться наибольшей степени олигомеризации. Полученные линейные олигомеры устойчивы до 275°C. Они содержат три типа концевых фрагментов: кетонный, ацетальный и сложноэфирный. Дендримерные или разветвленные олигомеры не обнаружены. Средняя степень олигомеризации наибольшая в случае оксида сурьмы и составляет 9.8. Увеличение времени реакции не дает существенного эффекта [226].

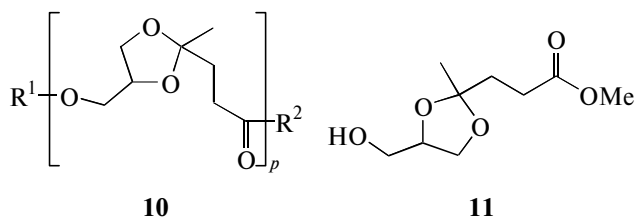
Предложен непрерывный способ получения ацетала этиллевулината и глицерина или пропиленгликоля путем контактирования полиола с этиллевулиноматом последовательно в трех реакторах [227]. Режим работы 1-го реактора: 95°C, 80 мм рт. ст., подача сырья 26.3 кг/ч, соотношение этиллевулинат : пропиленгликоль 79 : 21 (мас.), подача катализатора – водного раствора серной кислоты – 20–60 ppm; в случае глицерина: 85–93°C, 70–80 мм рт. ст., подача сырья 31.8–40.8 кг/ч, соотношение этиллевулинат : глицерин 82 : 18 (мас.), подача катализатора – водного раствора серной кислоты – 20–60 ppm. Режим работы 2-го реактора: 100°C, 61 мм рт. ст., подача сырья 27.7 кг/ч; в случае глицерина: 94–100°C, 30 мм рт. ст., подача сырья 27.2–36.3 кг/ч. Режим работы 3-го реактора: 106°C, 30 мм рт. ст.; в случае глицерина: 98–105°C, 20–25 мм рт. ст.

Образующийся ацеталь, исходные и побочные продукты подвергаются фракционированию последовательно в двух дистилляционных колоннах. Режим работы 1-ой колонны: 90–110°C, 5–10 мм рт. ст., подача сырья 27.2–36.3 кг/ч; в случае глицерина: 90–110°C, 5–10 мм рт. ст., подача сырья 18.1–22.7 кг/ч. Режим работы 2-й колонны: 100–120°C, 5–10 мм рт. ст., подача сырья 9.1–18.1 кг/ч; в случае глицерина: 130–140°C, 4–8 мм рт. ст., подача сырья 13.6–15.9 кг/ч. В результате получают ацеталь этиллевулината и пропиленгликоля чистотой 99.8%, ацеталь этиллевулината и глицерина – 99.6%. В числе примесей обнаружены полиол, вода, кислоты, этиллевулинат, высокомолекулярные побочные продукты. Обработка реакционной смеси после 3-го реактора (до перегонки) карбонатом бария

улучшает стабильность ацетала при длительном хранении.

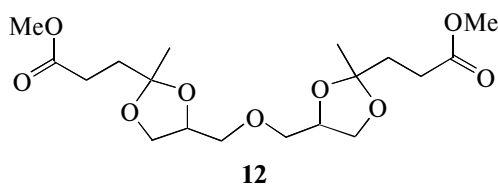
Ацетали этилового эфира левулиновой кислоты и глицерина можно получать с выходами на глицерин до 100% и селективностью по ацеталам до 100% при температурах 80–110°C, мольном соотношении этиллевулинат : глицерин 1.2–5.3, давлении 30 мм рт. ст., продолжительности взаимодействия 20 мин. Для успешного проведения реакции вполне достаточно количества катализатора (конц. серной или соляной кислоты), в 20×10^3 раз меньшего (моль) количества взятого в реакцию глицерина [228].

При кипячении левулиновой кислоты с глицерином в *n*-гептане в присутствии серной кислоты с обратным холодильником и насадкой Дина-Старка в течение 36 ч образуется полимерный аддукт (**10**), очень вязкий, коричневатый, похожий на мед ($R^1 = H$; карбоксильный углерод; $R^2 = OH$; кислородный атом глицерина) [229, 230].



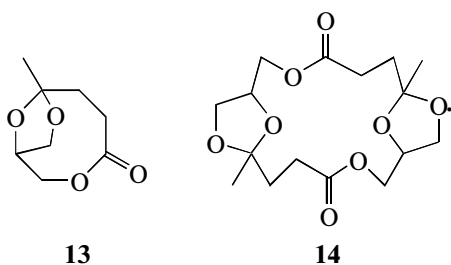
Обработка аддукта (**10**) метанолом в присутствии метоксида натрия при комнатной температуре приводит к прозрачной, слегка желтоватой жидкости, не имеющей запаха – ацеталу метиллевулината с глицерином (**11**), который существует в виде двух стереоизомеров в приблизительно одинаковых количествах.

Цис-изомер чистотой 93% удалось выделить пятикратной перегонкой на дистилляционной колонке с падающей пленкой. В масс-спектрах обоих стереоизомеров имеются одинаковые пики с наибольшим m/z 189 и пики с максимальной интенсивностью m/z 117. Отличия: в масс-спектре стереоизомера с меньшим временем удерживания (*цис*) второй по интенсивности пик имеет m/z 99, а стереоизомер с большим временем удерживания (*транс*) – m/z 43. В реакционной смеси содержится также около 3% простого эфира (**12**) – продукта межмолекулярной дегидратации (**11**):

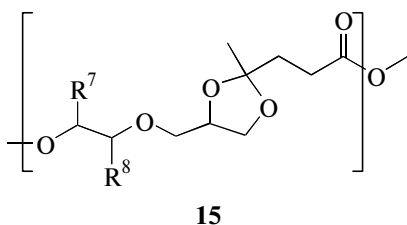


Нагревание полимера (**10**) при температуре 300°C и давлении 0.08 мм рт. ст. приводит к образованию смеси бициклического лактона 7-метил-

3,8,10-триоксабицикло[5.2.1]деканона-4 (13) и ди-
 лактона (14), содержащей 62% (13) и 34% (14).



Взаимодействием ацеталей левулиатов и гли-
 церина с эпоксидами α -олефинов с последующей
 обработкой реакционной смеси триметил-пропан-
 ом и изопропоксидом титана при 200–220°C полу-
 чают полимерные продукты (15) (R^7 или $R^8 = H$; дру-
 гой = линейный алкил C_6-C_{30}):



3. ПРИМЕНЕНИЕ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ

3.1. Традиционные направления применения

Простые эфиры, главным образом, диэтило-
 вый эфир и тетрагидрофуран применяются в ка-
 честве растворителей в лабораторной практике.
 ДМЭ используется в качестве метилирующего
 агента и растворителя-экстрагента [231]. Изопр-
 опилглицериновый эфир предлагают использо-
 вать в качестве антиперспиранта [232] и как со-
 ставную часть дезодорантов [233]. Диоктиловый
 эфир – хороший эмульгент (вещество, смягчаю-
 щее кожу). Поэтому входит в состав косметиче-
 ских средств и фармацевтических эмульсий (кре-
 мы, лосьоны, бальзамы, кондиционеры) [234,
 235]. Простые эфиры глицерина находят широ-
 кое применение в медицине [236, 237].

Ацетали издавна используются в органиче-
 ском синтезе для защиты карбонильных групп
 органических молекул от действия оснований,
 реагентов Гриньяра, алюмогидрида лития, окис-
 лителей [3, 4], ибо они легко образуются и легко
 расщепляются [238]. Как правило, ацетали рас-
 щепляются в очень слабых кислых условиях, к ко-
 торым может относиться даже обработка сухим
 сульфатом магния [239]. Некоторые ацетали име-
 ют потенциальное преимущество, поскольку они
 расщепляются в отсутствие кислот [240]. Возмо-
 жно решение обратной задачи: защищать гидрок-
 сильные группы полиолов карбонильными со-
 единениями [241].

Благодаря малой токсичности, совместимости
 с биологическими средами и, в некоторых случа-
 ях, приятным запахом, широко распространено
 применение ацеталей в парфюмерии в качестве
 компонентов душистых композиций [5–8, 167]
 или предшественников душистых веществ [242],
 в фармацевтике [11–13], как добавок к продуктам
 питания и напиткам [9, 10]. В частности, ацетали
 ванилина предлагаются в качестве сенсорных
 стимуляторов вкуса и аромата в напитках и пище-
 вых продуктах, в составах для ежедневной обра-
 ботки посуды и полости рта, поскольку они под-
 черкивают ощущения острого, теплого и холод-
 ного [243].

Ацеталь глицерина и формальдегида имеет
 разнообразное применение: как малотоксичный
 растворитель для инъекций ветеринарных препа-
 ратов, для внутримышечных инъекций; в каче-
 стве связующего, пластификатора, растворителя
 для красителей и медленно испаряющегося рас-
 творителя для инсектицидов [24].

Золькеталь (2) – универсальный растворитель,
 пластификатор, удобный агент для растворения и
 суспендирования фармацевтических препаратов
 [244, 245].

Ацетали сложных эфиров левулиновой кисло-
 ты и ангидропентитолов (8), их производные и
 полимеры на их основе могут использоваться для
 получения различных композиций, содержащих
 полимеры, сшиватели, поверхностно-активные
 вещества, растворители, катализаторы, красите-
 ли, наполнители, добавки и вспомогательные ве-
 щества. Такие композиции могут применяться
 для чистки, обезжиривания, склеивания, получе-
 ния различных покрытий, в качестве чернил и
 средств личной гигиены [222].

3.2. Применение простых эфиров в качестве топлив и добавок к топливам

Среди простых эфиров важное промышленное
 значение приобрели диметилловый эфир [246],
 метил- и этил-трет-бутиловый эфиры, а также
 трет-амилметилловый эфир.

Диметилловый эфир может применяться в ка-
 честве перспективного дизельного топлива. По
 теплотворной способности ДМЭ в полтора раза
 уступает нефтяному дизельному топливу, зато по
 остальным показателям его преимущества оче-
 видны. Во-первых, оно экологически чисто, т.к.
 не содержит серы, а концентрация оксидов азота
 в выхлопных газах во много раз меньше, чем в вы-
 хлопных газах бензина. Во-вторых, двигатели, ра-
 ботающие на ДМЭ, легко запускаются даже при
 очень низких температурах, что является большим
 плюсом при наших климатических условиях.

ДМЭ имеет цетановое число 55, что выше, чем
 у нефтяного дизельного топлива (38–53). Он не
 токсичен и не является канцерогеном, при его

сгорании не образуется сажа. Двигатель меньше шумит.

ДМЭ легко превращается в бензин, характеризующийся повышенными экологическими характеристиками (преобладание разветвленных углеводородов) и минимальным содержанием нежелательных примесей (сера отсутствует, содержание бензола на уровне 0.1% при норме н/б 1%, содержание непредельных углеводородов – 1%, что обеспечивает высокую стабильность бензина) [247]. Кроме того, ДМЭ обладает нулевыми значениями потенциала озоноразрушения и потенциала глобального потепления, в связи с чем не попадает под контроль Монреальского и Киотского протокола [248].

Компания Volvo Trucks провела сравнительные исследования восьми альтернативных видов топлива по следующим критериям: воздействие на окружающую среду, энергоэффективность, использование земель, топливный потенциал, адаптирование к автомобилю, стоимость, топливная инфраструктура. Каждый вид топлива испытывался на соответствующем типе двигателя – с воспламенением от искры (бензиновый) или от сжатия (дизель). Итоги отражены в таблице 4 [249].

ДМЭ может применяться для получения олефинов [250–257] и бензина [66, 258–261]. По состоянию на 2010 г., есть множество опытных заводов по всему миру [262], однако крупное промышленное производство ДМЭ до сих пор не создано, что связано с более высокой стоимостью ДМЭ по сравнению с нефтяным дизельным топливом.

МТБЭ применялся в США как добавка к бензину с 1979 г., с целью замены тетраэтилсвинца и увеличения октанового числа. МТБЭ способствует полному сгоранию топлива и уменьшению выбросов выхлопных газов. Большинство НПЗ выбрало МТБЭ из числа других оксигенатов в первую очередь из-за хороших показателей смешивания и низкой стоимости. Однако в 2005 г. 25 штатов США приняли закон, запрещающий использование МТБЭ [263]. Это было вызвано попаданием МТБЭ в питьевую воду из-за утечек из подземных хранилищ и заключением, что МТБЭ является потенциальным канцерогеном в высоких дозах [264]. Тем не менее, во всем мире производство МТБЭ [265] было постоянным на уровне около 18 млн. т/год (2005 г.) за счет азиатских производителей. Масштабы применения ТАМЭ существенно меньше из-за более высокой стоимости. Недавно китайские исследователи предложили использовать МТБЭ в процессе очистки от сернистых соединений [266, 267].

Трет-бутиловые эфиры глицерина улучшают характеристики моторных топлив [82]. В частности, добавление трет-бутиловых эфиров глицерина в дизельное топливо уменьшает выбросы твердых частиц [268] и понижает вязкость и температуру помутнения биодизеля [269, 270].

Таблица 4. Сопоставление альтернативных видов топлив (большее количество баллов соответствует лучшему результату)

Топливо	Баллы	Тип двигателя
ДМЭ	28.5	Сжатие
Метанол	27.5	Искровый
Синтетическое дизтопливо	26.5	Сжатие
Сжиженный газ	23	Сжатие
Сжатый природный газ	22.5	Искровый
Водород + биогаз	21	Искровый
Биодизель (В-100)	19	Сжатие
Этанол	17.5	Искровый

Простые эфиры с *n*-алкильными радикалами могут повышать качество дизельных топлив [50]. Полагают, что циклические простые эфиры – производные тетрагидрофурана – перспективные компоненты топлив [271]. Этерификация бензина каталитического крекинга глицерином приводит к повышению октанового числа на 2 пункта [272], а этанолом – на 7 пунктов [273].

Ацетали обладают способностью существенно улучшать качество моторных топлив [274–278]. Золькеталь, например, обладает октановым числом смешения 98 [279]. В смеси с этанолом он позволяет значительно повышать октановые числа бензинов. В частности, при добавлении только 10% этанола октановое число бензина АИ-80 возрастает на 1.7, а при дополнительном введении 10% золькетала – на 9.4 единицы. Весьма важно, что для полученного таким образом топлива температура расслоения оказывается ниже –30°C [280].

В качестве высокооктанового компонента для моторных топлив предлагают смесь ацеталей следующего состава, (мас. %): 4,4-диметил-1,3-диоксан 44.1–63.5; 4,5-диметил-1,3-диоксан 27.0–45.0; 4-этил-1,3-диоксан 7.5–8.9, которую получают взаимодействием изобутена и линейных бутенов бутан-бутиленовой фракции с формальдегидом в присутствии серной кислоты при температуре 45–80°C и давлении около 15 атм в течение 5–12 ч [281]. Добавление к бензину АИ-80 ацеталей ацетона и сахаров совместно с этиловым спиртом обеспечивает весьма существенный прирост октанового числа, который достигает 20 единиц (табл. 5).

Золькеталь и ацетали ацетона и сахаров – фазовые стабилизаторы этилового спирта и воды в бензине (табл. 6). Дело в том, что в условиях высокой влажности и значительных колебаний суточных и сезонных температур происходит накопление воды в топливе, что делает систему спирт – бензин фазово неустойчивой даже при использовании абсолютного (безводного) спирта. Таким образом, добавление ацеталей делает возможным применение спирта-ректификата, содержащего 4% воды, в каче-

Таблица 5. Октановые числа бензина АИ-80 с добавками этилового спирта и ацеталей ацетона и сахаров [282]

Сахар	Ацеталь, г/л	Этанол, мл/л	Октановое число (моторный метод)
Арабиноза	60	100	90.6
Арабиноза + глюкоза	+20 + 40	150	94.8
Глюкоза	40	200	95.8
Смесь сахаров из гидролизатов биомассы	100	100	99.6

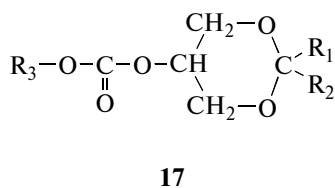
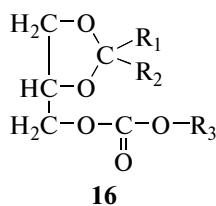
Таблица 6. Стабилизирующая способность добавок ацеталей к спирто-бензиновым композициям с 10%-ным содержанием этанола [282]

Полиол	Содержание ацетала в композиции, %	Температура расслоения, °С
Глицерин	0	-10.4
	1	-11
	10	ниже -30
Арабиноза	1	-16.2
	10	ниже -30
Смесь сахаров из гидролизатов биомассы	1	-16.5
	10	ниже -30

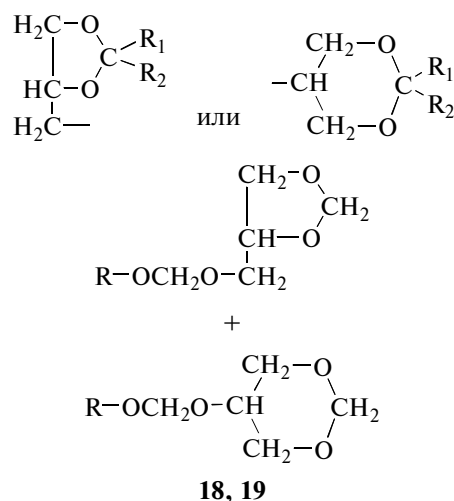
стве компонента автомобильного топлива в климатических условиях России [282].

В отличие от углеводов, которые, в зависимости от своего строения, имеют либо высокие октановые, либо высокие цетановые числа, простые эфиры, к которым относятся ацетали, одновременно обладают высокими октановыми и цетановыми числами (последние значительно выше, чем у углеводов) [21]. Расчеты по методу Хартри-Фока и теории функционала плотности показывают, что цетановые числа простых эфиров определяются скоростью иницирования самовоспламенения [283]. Проведено теоретическое изучение реакций воспламенения простых эфиров [284].

Золькеталь в количестве 1–5% значительно увеличивает окислительную стойкость бензинов [16]. Ацетали снижают склонность топлив к смолообразованию, улучшают смазывающие свойства и понижают температуру застывания дизельных топлив [17, 285–288]. Кроме того, добавки ацеталей к моторным топливам уменьшают вредные выбросы при их сжигании [289, 290], в частности, вещества (16), (17) [291] и (18), (19) [292] снижают выброс твердых частиц при сгорании дизельных топлив:



где R_1 и $\text{R}_2 = \text{H}$, углеводородный радикал C_1-C_{20} или вместе образуют циклический простой эфир; $\text{R}_3 = \text{R}_1$ и R_2 (исключая H) или представляет собой



где R = этил.

Ацетильное производное золькетала по свободной гидроксильной группе улучшает показатели вязкости, температуры вспышки и устойчивости к окислению биодизеля [15]. Этерификация золькетала, а также ацеталей глицерина и метилэтилкетона и циклопентанона по свободной гидроксильной группе уксусным или масляным ангидридом в присутствии серной кислоты приводит к продуктам, улучшающим хладотекучесть биодизельного топлива [19]. Проведено сравнение влияния ацеталей глицерина, ацетатов глицерина и сложных эфиров разветвленных жирных спиртов на хладотекучесть пальмового

биодизеля [293]. С помощью дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа оценены температура кристаллизации, термическая стабильность и испаряемость смесей биодизельного топлива со сложными эфирами золькетала и жирных кислот [294].

Поскольку ацетали значительно улучшают разнообразные свойства моторных топлив, их предлагают использовать в качестве добавок к дизельному топливу [295] в количестве от 1% до 40% [296].

Замена гидроксила в золькетале на *трет*-бутоксигруппу способствует лучшему растворению добавки в углеводородных топливах [297, 298].

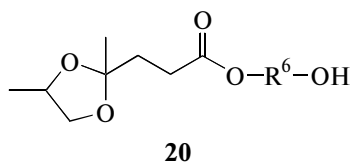
3.3. Ацетали – компоненты смазывающих материалов

Ацетали рекомендуют для применения в качестве противоизносных добавок в смазочных композициях [299].

Поскольку наличие сложноэфирных групп придает топливным композициям более высокие смазывающие свойства по сравнению с нефтяными топливами [300], ацетали глицерина этерифицируют по свободной гидроксильной группе [19].

Превращением алкиллевулинатов в ацетали получают смазочные материалы с ценными свойствами [301]. Действием полиацеталей на терполимеры получают карбоксилсодержащие добавки к топливам и смазочным маслам [302].

Производное левулиновой кислоты (**20**) с $R^6 = (CH_2)_4$, полученное из ацетала этиллевулината и 1,2-пропандиола взаимодействием с 1,4-бутандиолом в присутствии изопророксида титана при 200°C может значительно улучшать качество смазочных материалов, поскольку по значению показателя пенообразования и температуре застывания удовлетворяет нормам ASTM D892 IP 146 и ASTM D97 соответственно [303].



3.4. Другие возможности применения простых эфиров

ДМЭ используется как косметическое средство, в качестве хладагента [231], компонента аэрозольных смесей [304]. Диоктиловый эфир – вещество, смягчающее кожу, входит в состав косметических средств и фармацевтических эмульсий (кремы, бальзамы, лосьоны, кондиционеры) [234, 235].

Химические структуры левулиновых ацеталей уникальны по разнообразию функциональных

групп. Наличие простых и сложных эфирных, а также в некоторых случаях гидроксильных функций в левулиновых ацеталях приводит к “сбалансированной гидрофильности”, что проявляется в широком интервале растворимости. Ацеталь этиллевулината глицерина смешивается как с водой, так и с ароматическими углеводородами и некоторые маслами (например, касторовым маслом). Огромные растворяющие способности делают алкиллевулиновые ацетали незаменимыми растворителями в различных составах на углеводородной и водной основе, таких как моющие средства, лосьоны, краски [301]. Еще одно важное свойство этих соединений – низкое содержание летучих органических веществ – характеристика, необходимая для соблюдения современных жестких нормативов по защите окружающей среды.

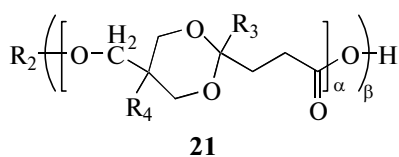
Селективная ацетализация алкиллевулинатов позволяет разрабатывать новые мономеры и вещества, которые могут использоваться как растворители, пластификаторы [305], реактопласты и термопласты [301, 306]. Ацетали сложных эфиров левулиновой кислоты придают полимерным материалам уникальные и ценные свойства. Например, более 25 производных левулиновых ацеталей представляют собой великолепные пластификаторы для ПВХ, превосходящие по многим показателям традиционные фталаты. В частности, аддукты ацетала левулиновой кислоты и 1,2-пропиленгликоля с бутандиолом-1,4 представляют собой прекрасные пластификаторы для органических полимерных композиций [307].

Полимерные ацетали сложных эфиров левулиновой кислоты и глицерина могут использоваться как пластификаторы для поливинилхлорида, полиэфирных и полисахаридных полимеров [229]. Наиболее предпочтительны в качестве пластификаторов для поливинилхлорида ацетали, в которых гидроксильные группы заменены на сложноэфирные.

Следует особо подчеркнуть, что левулиновые ацетали имеют широкий спектр экономически выгодного использования в разнообразных композиционных материалах, поскольку они термически и химически устойчивы и могут быть легко функционализированы. Все эти качества делают левулиновые ацетали важными строительными блоками для материалов будущего [301].

Из ацетала этиллевулината и 1,1,1-триметилпропана взаимодействием с пропандиолом-1,3 в присутствии изопророксида титана при 200–210°C в течение 33 ч получен полиэфир со средними значениями молекулярной массы $M_n = 2200$ и $M_w = 5500$, вязкостью 7000 сП при 80°C [308]. Гомополиэфир ацетала этиллевулината и 1,1,1-триметилпропана (**21**), синтезированный при 200–240°C и 4.8–0.25 мм рт. ст. в присутствии тетрабутоксид титана в течение 115 ч, имеет $M_n =$

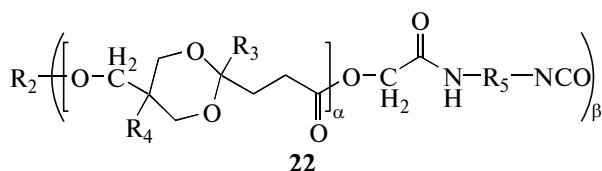
= 6300 и $M_w = 43\,500$. Важно, что для промышленного применения полученные вещества не требуют обезвоживания и могут содержать около 10% воды.



R_2 = алкилен, циклоалкилен или аралкилен с 2–36 атомами С и с гидроксильной группой, связанной с насыщенным атомом С,

R_3, R_4 = Н или алкильная группа с 1–12 атомами С, $\alpha = 1–100, \beta = 2–10$.

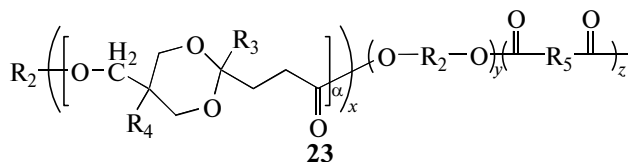
Такие полиэфиры могут служить основой для получения полиуретанов (22).



R_2 = алкилен, циклоалкилен или аралкилен с 2–36 атомами С и с гидроксильной группой, связанной с насыщенным атомом С,

R_3, R_4 = Н или алкильная группа с 1–12 атомами С, R_5 = органическая группа, полученная при удалении изоцианатной группы из органического диизоцианата, имеющего молекулярную массу 112–1000, $\alpha = 1–100, \beta = 2–10$.

Полиэфиры со структурой (23) получают, например, взаимодействием ацетала этиллевулината и 1,1,1-триметилолпропана с диметилтерефталатом и бутандиолом-1,4 при 200–220°C, 40–1 мм рт. ст. в присутствии тетрабутоксид титана в течение 111 ч. Образуется весьма вязкий продукт, который не растворяется полностью ни в тетрагидрофуране, ни в хлороформе. Растворимая часть продукта имеет $M_n = 2500$ и $M_w = 35\,000$.



R_2 = алкилен, циклоалкилен или аралкилен с 2–36 атомами С и с гидроксильной группой, связанной с насыщенным атомом С, $R_3 = \text{CH}_3, R_4 = \text{H}, \text{CH}_3$ или $\text{C}_2\text{H}_5, R_5$ = остаток органической двухосновной кислоты с молекулярной массой 100–1000, $\alpha = 1–100, x, y, z$ = молярные доли остатков сополимеров, $x + y + z = 1$.

Диацетали сложных эфиров левулиновой кислоты и бутандиола-1,4 или пропандиола-1,3

предлагаются в качестве добавок в разнообразные полимерные композиции [309].

Ацетали сложных эфиров левулиновой кислоты имеют хорошие свойства дисперсантов и улучшают скольжение мелких твердых частиц. Поэтому их предлагают вводить в состав различных пигментов, в том числе полиэфирных и полиуретановых покрытий, чернил, губной помады, косметики [310].

Ацетали левулиновой кислоты и глицерина, полученные взаимодействием левулиновой кислоты с глицерином в присутствии серной кислоты с последующей обработкой этилацетатом в присутствии *трет*-бутоксид калия для перевода в этиловые эфиры, предложено использовать в составах для обезжиривания, удаления краски, приклеивания, покрытий, в качестве пластификаторов для полимерных композиций. Соли этих ацеталей представляют собой превосходные поверхностно-активные вещества [311].

Поскольку ацеталь этиллевулината и пропиленгликоля прекрасно растворяет многие промышленные полимеры, он предлагается как основа моющих композиций [312], а также в качестве коалесцирующего растворителя в составах для получения латексных покрытий [313]. Ацетали сложных эфиров левулиновой кислоты и глицерина или пропиленгликоля могут входить в состав смягчающих композиций для тканей [314].

Вещества (13) и (14) предлагается использовать в качестве пластификаторов в полимерных композициях, в составах для обезжиривания, разбавления и удаления красок, латексных красок, покрытий и клеев. Соединения (15) понижают температуру стеклования поливинилхлорида на 15–30°C [229].

Особый интерес представляют полимеры и сополимеры ацеталей с концевыми гидроксильными группами. Такие полимеры могут найти применение для получения полиуретанов с широким спектром свойств [228].

Сложные эфиры левулиновой кислоты и глицерина, а также различных двухатомных спиртов предлагаются в качестве основы средств для персонального ухода: составов против старения кожи, прыщей, перхоти, облысения, грибковых заболеваний, средств для защиты от воздействия ультрафиолетовых лучей, отпугивания насекомых, красителей для волос, лекарственных веществ [315].

Ацетали этиллевулината и глицерина или 1,2-пропиленгликоля прекрасно смешиваются с маслами душистых растений. Кроме того, они растворяют ванилин, в определенных соотношениях смешиваются с пчелиным воском и твердым парафином. Поэтому их можно использовать как растворители для парфюмерных композиций, в лосьонах для тела, шампунях, массажных маслах, освежителях воздуха, свечах, крас-

ках, лаках, как основу чистящих средств, средств для ухода за мебелью, средств для отпугивания насекомых. Производные леволиновой кислоты позволяют упростить состав композиций и тем самым снизить их стоимость. Важно, что они увеличивают растворимость трудно-растворимых составных частей композиций, что позволяет уменьшить их объем [316].

Поскольку такие ацетали способны растворять вещества различных классов, их предлагают использовать в качестве растворителей и в чистящих составах [317]. Кроме того, эти вещества позволяют уменьшить содержание воды в различных составах для покрытий. В результате уменьшаются вязкость, время сушки, улучшаются текучесть и выравнивание [318].

При лечении заболеваний важная и одновременно весьма трудная задача – доставка медикаментов непосредственно в больной орган. Проникновение лекарственных средств внутрь клеток и органов можно улучшить благодаря применению ацеталей [319]. Известны полимеры, содержащие ацетальные фрагменты [14, 320]. Амфифильный блок-сополимер с таким фрагментом [321] в кислой среде переходит из амфифильного в гидрофильное состояние. Тем самым высвобождаются инкапсулированные гидрофобные молекулы. Полимерные мицеллы, которые хорошо инкапсулируют гидрофобные лекарственные средства и реагируют на изменение значения pH, особенно привлекательны для применения в системах доставки лекарств [322–326].

Из смеси одноатомных спиртов и глицерина взаимодействием с α, β -ненасыщенными карбонильными соединениями (акролеин, кротоновый альдегид, метилвинилкетон) образуются соответствующие ацетали глицерина [327], которые могут быть использованы в качестве новой группы гидрофобных интермедиатов для синтеза хеморазлагаемых ПАВ, которые быстро гидролизуются в кислых водных растворах [328].

Соединения с ацетальными фрагментами предлагается использовать в фотолитографии [329, 330], лечении малярии [331], в производстве алкалоидов [332], для синтеза лактонов со средними и большими кольцами [333]. Ацетали глиоксиловой кислоты с поливиниловым спиртом дают полимеры, из которых можно изготавливать суперабсорбентные гранулы, покрытия и волокна [334].

Ацетали предлагается добавлять в охлаждающие смеси для холодильников [335, 336], в антиобледенительные композиции [337], использовать для удаления органических и неорганических остатков из полупроводников [338], для выделения нуклеиновых кислот [339]. Некоторые ацетали способны образовывать комплексы с металлами, в частности, палладием [340]. Простые эфиры глицерина и других полиолов получают гидрированием промежуточно образующихся ацеталей водородом при 200°C и 71 атм на палла-

диевом катализаторе, нанесенном на кислотный мезопористый углеродный носитель [341].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Простые эфиры, в том числе ацетали – вещества, получаемые из возобновляемого растительного сырья, позволяющие успешно заменить растворители, пластификаторы, реактопласты и термопласты нефтяного происхождения. Ацетали удачно сочетают высокую растворяющую способность, нетоксичность, нелетучесть, благоприятное отношение к окружающей среде и доступную стоимость. Следует отметить возможность легкой модификации этих веществ для изменения физико-химических свойств с целью применения в определенных областях. Производство ацеталей позволит превратить в доходы отходы сельского хозяйства и лесоперерабатывающей промышленности.

К настоящему времени накоплен огромный фактический материал и достигнуты впечатляющие результаты, способствующие производству и применению простых эфиров, включая ацетали. Американская компания Segetis уже производит 136 т/год ацеталей леволиновой кислоты для использования в качестве растворителей, пластификаторов, полиуретанов и термопластиков [342–344]. Инженеры-химики мечтают о заводе будущего (biorefinery), на котором перерабатывают сырье, содержащее целлюлозу, в этиллевулинат. На его основе получают ацетали, которые используют как растворители, пластификаторы, реактопласты, добавки к топливам. Для производства топлив этиллевулинат конденсируют с альдегидами, например, изомасляным альдегидом или этокси-метилфурфуролом. Затем продукты конденсации гидрируют с образованием разветвленных алканов с желаемыми свойствами [345].

Конечно, сделано еще далеко не все и для нахождения наилучших способов получения простых эфиров, и для исследования их практически важных свойств, и для налаживания их крупномасштабного промышленного производства. Важным является изучение экологических характеристик полученных соединений, их влияния не только на выбросы двигателей внутреннего сгорания, но и особенностей их поведения в природной среде. В то же время, на сегодняшнем уровне добычи и стоимости нефти простые эфиры уже могут быть превосходными добавками, улучшающими свойства нефтяных топлив и смазок. В дальнейшем, при сокращении добычи и росте цен на нефть, вполне вероятно, что простые эфиры найдут свое применение в качестве основных компонентов топлив и смазочных материалов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Программы Президиума РАН № 3 “Энергетические аспекты глубокой переработки ископаемого и возобновляемого углеродсодержа-

шего сырья” (код программы ЗП, код исполнителя Х9717).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tokgoz S., Zhang W., Msangi S., Bhandary P. // Agriculture. 2012. V. 2. P. 414.
2. Кузнецов Б.Н., Кузнецова С.А., Тарабанько В.Е. // Рос. хим. ж. 2004. Т. 48. № 3. С. 4.
3. Яновская Л.А., Юфит С.С., Кучеров В.Ф. // Химия ацеталей. М.: Наука, 1975. 275 с.
4. Greene T.W., Wuts P.G.N. // Protective Groups in Organic Synthesis. New York: Wiley, 1991. V. 4. 2nd ed. P. 212.
5. Climent M.J., Vely A., Corma A. // Green Chem. 2002. V. 4. P. 565.
6. Bauer K., Garbe D., Surburg H. // Common Fragrances and Flavour Materials. New York: VCH, 1990. 2nd ed.
7. Arctander S. // Perfumery and Flavour Chemicals. New York: Allured Publishing, 1969. V. I and II.
8. Burdock G.A. // Fenaroli's Handbook of Flavour Ingredients. New York: CRC, 1995. V. 2.
9. Clode D.M. // Chem. Rev. 1979. V. 79. № 6. P. 491.
10. Ley S.V., Priepke H.W.M. // Angew. Chem. 1994. V. 106. P. 2412.
11. Bruns K., Conard J., Steigel A. // Tetrahedron. 1979. V. 35. P. 2523.
12. Dimmock J.R., Smith L.M. // J. Pharm. Sci. 1980. V. 69. № 5. P. 575.
13. Blickenstaff R.T., Brandstadter S.M., Foster E. et al. // Ind. Eng. Chem. Res. 1993. V. 32. № 11. P. 2455.
14. Elliot A.J. // 1,3-Dioxolane Polymers in Comprehensive Heterocyclic Polymers. Oxford: Pergamon Press, 1984. V. 6.
15. García E., Laca M., Pérez E. et al. // Energy Fuels. 2008. V. 22. № 6. P. 4274.
16. Mota C.J.A., da Silva C.X.A., Rosenbach, Jr. N. et al. // Energy Fuels. 2010. V. 24. P. 2733.
17. Silva P.H.R., Gonçalves V.L.C., Mota C.J.A. // Biores. Techn. 2010. V. 101. № 15. P. 6225.
18. Monbaliu J.-C.M.R., Winter M., Chevalier B. et al. // Chem. Today. 2010. V. 28. № 4. P. 8.
19. De Torres M., Jiménez-osés G., Mayoral J.A. et al. // Fuel. 2012. V. 94. P. 614.
20. Melero J.A., Vicente G., Morales G. et al. // Fuel. 2010. V. 89. P. 2011.
21. Грехов Л.В., Марков В.А. // Транспорт на альтернативном топливе. 2010. Т. 3. № 15. С. 62.
22. Arteconi A., Mazzarini A., Di Nicolo G. // Water, Air, Soil Pollut. 2011. V. 221. № 1–4. P. 405.
23. acetals // IUPAC Gold Book.
24. Corma A., Iborra S., Vely A. // Chem. Rev. 2007. V. 107. № 6. P. 2411.
25. Pagliaro M., Ciriminna R., Kimura H. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2007. V. 46. P. 4434.
26. Behr A., Eilting J., Irawadi K. et al. // Green Chem. 2008. V. 10. P. 13.
27. Rahmat N., Abdullah A.Z., Mohamed A.R. // Renew. Sustain. Energy Rev. 2010. V. 14. P. 987.
28. Fan X., Barton R., Zhou Y. // Open Fuels Energy Sci. J. 2010. V. 3. P. 17.
29. Gupta H., Kumar N. // Renew. Sustain. Energy Rev. 2012. V. 16. № 7. P. 4551.
30. Taarning E., Osmundsen C.M., Yang X. et al. // Energy Environ. Sci. 2011. V. 4. P. 793.
31. Chang C., Cen P., Ma X. // Biores. Techn. 2007. V. 98. № 7. P. 1448.
32. Hegner J., Pereira K.C., DeBoef B., Lucht B.L. // Tetrahedron Lett. 2010. V. 51. № 17. P. 2356.
33. Assary R.S., Redfern P.C., Hammond J.R. et al. // J. Phys. Chem. B. 2010. V. 114. № 27. P. 9002.
34. Mascall M., Nikitin E.B. // Green Chem. 2010. V. 12. № 3. P. 3703.
35. González Maldonado G.M., Assary R.S., Dumesic J., Curtiss L.A. // Energy Environ. Sci. 2012. V. 5. P. 6981.
36. Girisuta B., Janssen L.P.B.M., Heeres H.J. // Ind. Eng. Chem. Res. 2007. V. 46. № 6. P. 1696.
37. Ahlqvist J. // VMC-KBC Umeå. Umeå, Sweden, 2014; <http://umu.diva-portal.org/>
38. Тимохин Б.В., Баранский В.А., Елисеева Г.Д. // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 1. С. 80.
39. Общая органическая химия. Т. 2. М.: Химия, 1982. С. 320.
40. Olah G.A., Shamma T., Prakash G.K.S. // Catal. Lett. 1997. V. 46. P. 1.
41. Пат. РФ 2433991. 2011.
42. Varisli D., Dogu T., Dogu G. // Chem. Eng. Sci. 2007. V. 62. P. 5349.
43. Park D.S., Yun D., Choi Y. et al. // Chem. Eng. J. 2013. V. 228. P. 889.
44. Nel R.J.J., de Klerk A. // Ind. Eng. Chem. Res. 2009. V. 48. № 11. P. 5230.
45. Pera-Titus M., Llorens J., Cunill F. // Chem. Eng. Proc. 2009. V. 48. P. 1072.
46. Bringué R., Tejero J., Iborra M. et al. // Top. Catal. 2007. V. 45. № 1–4. P. 181.
47. Casas C., Bringué R., Ramírez E. et al. // Appl. Catal. A: Gen. 2011. V. 396. P. 129.
48. Guilera J., Bringué R., Ramírez E. et al. // Appl. Catal. A: Gen. 2012. V. 413–414. P. 21.
49. Vanoye L., Zanota M.-L., Desgranges A. et al. // Appl. Catal. A: Gen. 2011. V. 394. P. 276.
50. Casas C., Guilera J., Ramírez E. et al. // Biomass Conv. Bioref. 2013. V. 3. P. 27.
51. Lange J.-P., van der Heide E., Buijtenen J.V., Price R. // Chem. Sus. Chem. 2012. V. 5. P. 150.
52. Dutta S., De S., Saha B., Alam M.I. // Catal. Sci. Technol. 2012. V. 2. P. 2025.
53. US Pat. 6740783 B1. 2004.
54. Пат. РФ 2459799. 2012.
55. Пат. РФ 2466980. 2012.
56. US Pat. Appl. 2014/0058137. 2014.
57. US Pat. 5908963. 1999.
58. US Pat. 6458856. 2002.
59. Пат. РФ 2375407. 2009.
60. Пат. РФ 2469017. 2012.
61. US Pat. Appl. 2013/0211147. 2013.
62. US Pat. Appl. 2013/0211148. 2013.
63. US Pat. Appl. 2013/0324622. 2013.

64. US Pat. Appl. 2013/0267615. 2013.
65. Volkov V.V., Novitskii E.G., Dibrov G.A. et al. // Catal. Today. 2012. V. 193. P. 31.
66. Розовский А.Я. // Росс. хим. ж. 2003. Т. 47. С. 53.
67. Пат. РФ 2218988. 2003.
68. Пат. РФ 2220939. 2004.
69. <http://autoeco.info/dme.php>; KrIg 2010-14.
70. US Pat. 4918244 A. 1990.
71. US Pat. 5313006 A. 1994.
72. US Pat. 3979461 A. 1976.
73. US Pat. 5414147 A. 1995.
74. Пат. РФ 2456263. 2012.
75. CN Pat. 103145533 A. 2013.
76. US Pat. 5003112 A. 1991.
77. CA Pat. 2128482 A1. 1995.
78. US Pat. 6232509 B1. 2001.
79. Пат. РФ 2434835. 2011.
80. Пат. РФ 2434933. 2011.
81. Ferreira M.V., Loureiro J.M. // Ind. Eng. Chem. Res. 2004. V. 43. P. 5156.
82. Izquierdo J.F., Montiel M., Palés I. et al. // Renew. Sustain. Energy Rev. 2012. V. 16. P. 6717.
83. WO Pat. 2009/147541 A2. 2009.
84. US Pat. 5476971 A. 1995.
85. Melero J.A., Vicente G., Morales G. et al. // Appl. Catal. A: Gen. 2008. V. 346. P. 44.
86. Frusteri F., Frusteri L., Cannilla C., Bonura G. // Biores. Techn. 2012. V. 118. P. 350.
87. Nouredini H., Dailey W.R., Hunt B.A. // Univ. Nebraska. Papers in Biomaterials. 1998. Paper 18. http://digitalcommons.unl.edu/chemeng_biomaterials/18.
88. Klepáčová K., Mravec D., Kaszonyi A., Bajus M. // Appl. Catal. A: Gen. 2007. V. 328. P. 1.
89. WO Pat. 2009/117044 A2. 2009.
90. US Pat. Appl. 2007/0238905 A1. 2007.
91. Ozbay N., Oktar N., Dogu G., Dogu T. // Int. J. Chem. Reactor Eng. 2010. V. 8. A 18; <http://www.bepress.com/ijcre/vol8/A18>.
92. Пат. РФ 2478091. 2013.
93. Viswanadham N., Saxena S.K. // Fuel. 2013. V. 103. P. 980.
94. Roze M., Kampars V., Teivena K. et al. // Mater. Sci. Appl. Chem. 2013 / 28. doi: 10.7250/msac.2013.011
95. Lee H.J., Seung D., Jung K.S. et al. // Appl. Catal. A: Gen. 2010. V. 390. P. 235.
96. González M.D., Cesteros Y., Salagre P. // Appl. Catal. A: Gen. 2013. V. 450. P. 178.
97. Xiao L., Mao J., Zhou J. et al. // Appl. Catal. A: Gen. 2011. V. 393. P. 88.
98. Frusteri F., Arena F., Bonura G. et al. // Appl. Catal. A: Gen. 2009. V. 367. P. 77.
99. Kiatkittipong W., Intarachoen P., Laosiripojana N. et al. // Comp. Chem. Eng. 2011. V. 35. P. 2034.
100. Vlad E., Bildea C.S. // Chem. Eng. Trans. 2012. V. 29. P. 589.
101. Chang J.-S., Chen D.-H. // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2011. V. 42. P. 760.
102. Jamróz M.E., Jarosz M., Witowska-Jarosz J. et al. // Spectrochim. Acta A. 2007. V. 67. P. 980.
103. Vlad E., Bildea C.S., Bozga G. // Sci. World J. 2012. Article ID 180617. <http://dx.doi.org/10.1100/2012/180617>.
104. Sutter M., Dayoub W., Métaf E. et al. // Green Chem. 2013. V. 15. P. 786.
105. da Silva C.R.B., Gonçalves V.L.C., Lachter E.R., Moita C.J.A. // J. Braz. Chem. Soc. 2009. V. 20. № 2. <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-50532009000200002>.
106. Fairbourne A., Gibson G.P., Stephens D.W. // J. Chem. Soc. 1931. P. 445. DOI: 10.1039/JR9310000445.
107. Melero J.A., Vicente G., Paniagua M. et al. // Biores. Techn. 2012. V. 103. P. 142.
108. García Sancho C., Moreno-Tost R., Mérida Robles J.M. et al. // Catal. Today. 2011. V. 167. № 1. P. 84.
109. Parvulescu A.N., Hausoula P.J.C., Bruijninx P.C.A. et al. // Catal. Today. 2010. V. 158. № 1–2. P. 130.
110. Greenzaid P., Luz Z., Samuel D. // J. Amer. Chem. Soc. 1967. V. 89. № 4. P. 749.
111. Bell J.M., Kubler D.G., Sartwell P., Zepp R.G. // J. Org. Chem. 1965. V. 30. № 13. P. 4284.
112. Guthrie J.P. // Canad. J. Chem. 1975. V. 53. P. 898.
113. Caray F.A., Sundberg R.J. // Adv. Org. Chem. New York: Plenum Press, 1984. Pt. A. P. 417.
114. Greene T.W. // Protective Groups in Organic Chemistry. New York: Wiley, 1981. P. 178.
115. Bornstein J., Bedell S.F., Drummond P.E., Kosoloki C.F. // J. Amer. Chem. Soc. 1956. V. 78. P. 83.
116. Ruiz V.R., Veltz A., Santos L.L. et al. // J. Catal. 2010. V. 271. № 2. P. 351.
117. Li Y., Huang H., Jin H., Xu Y. // J. Jilin Univ. (Sci. Ed.) 1989-02 (кит.).
118. Gao W.-Y., Ren L.-G. // J. Liaoning Univ. Petr. Chem. Techn. 2007-02 (кит.).
119. Patel S.M., Chudasama U.V., Ganeshpure P.A. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2003. V. 194. № 1–2. P. 267.
120. McKenzie C.A., Stocker J.H. // J. Org. Chem. 1955. V. 20. № 12. P. 1695.
121. Wang Qian, Wang Qinzhu, Fang F. et al. // Fine Chemicals. (кит.).
122. Lu B.-L., Zhang H.-X., Yang S.-J. // J. Hubei Norm. Univ. (Natural Sci.) (кит.).
123. Luo Yumei, Luo Yi, Lu B., Yang S. // Chem. Propellants Polym. Mater. (кит.).
124. Yang S.-J., Du X.-X. He L., Sun J.-T. // J. Zhejiang Univ. Sci. B. 2005. V. 6. № 5. P. 3737.
125. Xu Z.-H., Liao W.-L., Wang S. // China Surfact. Deterg. Cosmet. 2005-06 (кит.).
126. Xu Z.-H., Xiong B., Liao W.-L., Wang S. // China Surfact. Deterg. Cosmet. 2006-03 (кит.).
127. Xu Z.-H., Chen D.-K., Huang Y.-X. et al. // Ind. Catal. 2005-10 (кит.).
128. Yang S., Zhang Y., Du X., Merle P.G. // Rare Metals. 2008. V. 27. № 1. P. 89.
129. Tang M.-S., Jiang X.-P., Zhang M. et al. // Fine Chem. Intermed. 2009-03 (кит.).
130. Ma R.-X. // J. Lanzhou Univ. Techn. 2006-05 (кит.).
131. Wen R.-M., You P.-Q., Luo X.-X., Yu S.-X. // Petrochem. Techn. 2002-05 (кит.).
132. Liu C.-S., Zhao C.-F., Luo G.-X. // Chem. Res. Appl. 2004-01 (кит.).

133. *Cataldo M., Nieddu E., Gavagnin R. et al.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 1999. V. 142. № 3. P. 305.
134. *Nieddu E., Cataldo M., Pinna F., Strukul G.* // Tetrahedron Lett. 1999. V. 40. № 38. P. 6987.
135. *Gorla F., Venanzi L.M.* // Helv. Chim. Acta. 1990. V. 73. № 3. P. 690.
136. *Wang J.-Y., Zhang S.-J.* // J. Liaoning Univ. Petr. Chem. Techn. 2006-01 (кит.).
137. *Wang C., Yang X., Qian W.* // Fine Chemicals 1992-03 (кит.).
138. *Lin C.-H., Lin S.D., Yang Y.-H., Lin T.-P.* // Catal. Lett. 2001. V. 73. № 2–4. P. 121.
139. *Shang Q., Liu Q., Xiao G.* // J. Southeast Univ. (Natur. Sci. Ed.). 2011-01 (кит.).
140. *Tian J.-M., Li B., Liu W.-Y.* // Chem. World. 2007-11 (кит.).
141. *Li J.-G., Chen Y., Cai G.-Q., Zhu W.-R.* // Chinese J. Synth. Chem. 2004-03 (кит.).
142. *Reddy P.S., Sudarsanam P., Mallesham B. et al.* // J. Ind. Eng. Chem. 2011. V. 17. P. 377.
143. *Tateiwa J., Hiriuchi H., Uemura S.* // J. Org. Chem. 1995. V. 60. P. 4043.
144. *Thomas B., Prathapan S., Sugunan S.* // Micropor. Mesopor. Mater. 2005. V. 80. № 1–3. P. 65.
145. *Thomas B., Ramu V.G., Gopinath S. et al.* // Appl. Clay Sci. 2011. V. 53. № 2. P. 227.
146. *Corma A., Climent M.J., Garcia H., Primo J.* // Appl. Catal. A: Gen. 1990. V. 59. P. 333.
147. *Algarre F., Corma A., Garcia H., Primo J.* // Appl. Catal. A: Gen. 1995. V. 128. P. 119.
148. *Ballini R., Bosica G., Frullanti B. et al.* // Tetrahedron Lett. 1998. V. 39. P. 1615.
149. *Iwamoto M., Tanaka Y., Sawamura N., Namba S.* // J. Amer. Chem. Soc. 2003. V. 125. № 43. P. 13033.
150. *Climent M.J., Corma A., Iborra S. et al.* // J. Catal. 1996. V. 161. P. 783.
151. *Tanaka Y., Sawamura N., Iwamoto M.* // Tetrahedron Lett. 1998. V. 39. P. 9457.
152. EP 1600449 B1. 2010.
153. US Pat. Appl. 2012/0330032 A1. 2012.
154. US Pat. Appl. 2012/0330033 A1. 2012.
155. *Arterburn J.B., Perry M.C.* // Org. Lett. 1999. V. 1. № 5. P. 769.
156. *Zheng Q., Li Q.* // J. Changde Teachers Univ. 2000-02 (кит.).
157. *Niu M.-J.* // Chem. World. 2006-10 (кит.).
158. *Krompiec S., Penkala M., Szczubiałka K., Kowalska E.* // Coord. Chem. Rev. 2012. V. 256. № 17–18. P. 2057.
159. *Gasparrini F., Giovannoli M., Misiti D., Palmieri G.* // Tetrahedron. 1984. V. 40. № 9. P. 1491.
160. *da Silva C.X.A., Gonçalves V.L.C., Mota C.J.A.* // Green Chem. 2009. V. 11. № 1. P. 38.
161. *Mallon E.E., Bhan A., Tsapatsis M.* // Phys. Chem. B. 2010. V. 114. P. 1939.
162. US Pat. 5362918. 1994.
163. US Pat. 2519540. 1950.
164. US Pat. 4579979. 1986.
165. US Pat. 5527969. 1996.
166. US Pat. 7488851 B2. 2009.
167. *Genta M.T., Villa C., Mariani E. et al.* // Int. J. Cosmetic Sci. 2002. V. 24. P. 257.
168. *Gray W.K., Smail F.R., Hitzler M.G. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 1999. V. 121. № 46. P. 10711.
169. *Royon D., Locatelli S., Gonzo E.E.* // J. Supercr. Fluids. 2011. V. 58. P. 88.
170. *Hong X., McGiveron O., Lira C.T. et al.* // Org. Process Res. Dev. 2012. V. 16. P. 1141.
171. RO Patent 78145B. 1982.
172. *Spasova M.K.* // Coll. Czech. Chem. Commun. 1986. V. 51. P. 1512.
173. *Терегулова Г.Т.* // Ж. прикл. хим. 1991. Т. 64. С. 1591.
174. *Kopp E., Smidt J.* // Ann. 1966. Bd. 693. S. 117.
175. *Radi S., Lazrek H.B.* // Bull. Korean Chem. Soc. 2002. V. 23. P. 437.
176. *Gras J.L.* // Tetrahedron Lett. 1987. V. 28. P. 6601.
177. *Agirre I., García I., Reques J. et al.* // Biomass Bioenergy. 2011. V. 35. P. 3636.
178. *Korting H.C., Schindler S., Hartinger A. et al.* // Life Sci. 1994. V. 55. № 7. P. 533.
179. *Queste S., Michina Y., Dewilde A. et al.* // Green Chem. 2007. V. 9. P. 491.
180. *Barili P.L., Biagi G., Giorgi I. et al.* // J. Heterocycl. Chem. 1991. V. 28. P. 1351.
181. *Misić-Vuković M., Radojković-Velić ković M., Jovanović S.* // J. Serb. Chem. Soc. 1993. V. 58. № 12. P. 1111.
182. Jap. Pat. JP10195067A2. 1998.
183. US Pat. 5917059. 1999.
184. *Clarkson J.S., Walker A.J., Wood M.A.* // Org. Proc. Res. Devel. 2001. V. 5. № 6. P. 630.
185. *Roldán L., Mallada R., Fraile J.M. et al.* // Asia-Pac. J. Chem. Eng. 2009. V. 4. P. 279.
186. *Fraile J.M., Mallada R., Mayoral J.A. et al.* // Chem. Eur. J. 2010. V. 16. P. 3296.
187. *Vicente G., Melero J.A., Morales G. et al.* // Green Chem. 2010. V. 12. P. 899.
188. US Pat. Appl. 2008/0207927 A1. 2008.
189. EP 2 183 238 B1. 2011.
190. *Giraldo S.Y., Rios L.A., Suárez N.* // Fuel. 2013. V. 108. P. 709.
191. *Suriyaprapadilok N., Kitiyanan B.* // Energy Procedia. 2011. V. 9. P. 63.
192. *Varfolomeev S.D., Volieva V.B., Usachev S.V. et al.* // Catalysis in Industry. 2011. V. 3. № 1. P. 11.
193. *Ferreira P., Fonseca I.M., Ramos A.M. et al.* // Appl. Catal. B: Environ. 2010. V. 98. P. 94.
194. *Nair G.S., Adrijanto E., Alsalmé A. et al.* // Catal. Sci. Technol. 2012. V. 2. P. 1173.
195. *Mallesham B., Sudarsanam P., Raju G., Reddy B.M.* // Green Chem. 2013. V. 15. № 2. P. 478.
196. *Li L., Korányi T.I., Sels B.F., Pescarmona P.P.* // Green Chem. 2012. V. 14. P. 1611.
197. *Deutsch J., Martin A., Lieske H.* // J. Catal. 2007. V. 245. № 2. P. 428.
198. *da Silva C.X.A., Mota C.J.A.* // Biomass Bioenergy. 2011. V. 35. № 8. P. 3547.

199. Максимов А.Л., Нехаев А.И., Рамазанов Д.Н. и др. // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 1. С. 62 // Petrol. Chemistry. 2011. V. 51. № 6. P. 61.
200. Kempe J., Kießling G. // Z. Chem. 1986. Bd. 26. № 3. S. 97.
201. Bodamer G.W., Kunin R. // Ind. Eng. Chem. 1953. V. 45. № 11. P. 2577.
202. Yonli A.H., Gener I., Mignard S. // Micropor. Mesopor. Mater. 2010. V. 132. P. 37.
203. Величкина Л.М., Коробицына Л.Л., Восмериков А.В., Радомская В.И. // Ж. физ. химии. 2007. Т. 81. № 10. С. 1814.
204. Goncalves V.L.C., Pinto B.P., Silva J.C., Mota C.J.A. // Catal. Today. 2008. V. 133. P. 673.
205. Hasabnis A., Mahajani S. // Ind. Eng. Chem. Res. 2012. V. 51. № 40. P. 13021.
206. Smith B.M., Kubczyk T.M., Graham A.E. // RSC Adv. 2012. V. 2. P. 2702.
207. Hong X., McGiveron O., Kolah A.K. et al. // Chem. Eng. J. 2013. V. 222. P. 374.
208. Ozorio L.P., Pianzulli R., Mota M.B.S., Mota C.J.A. // J. Braz. Chem. Soc. 2012. V. 23. № 5. P. 931.
209. US Pat. Appl. 2012/0101313 A1. 2012.
210. US Pat. Appl. 2013/0046102 A1. 2013.
211. US Pat. Appl. 2011/0218350 A1. 2011.
212. Selva M., Benedet V., Fabris M. // Green Chem. 2012. V. 14. P. 188.
213. Maki-Arvela P., Salmi T., Holmbom B. et al. // Chem. Rev. 2011. V. 111. № 9. P. 5638.
214. WO Pat. Appl. 2013/004626. 2013.
215. Mandal S., Verma P.R., Mukhopadhyay B., Gupta P. // Carbohydr. Res. 2011. V. 346. № 13. P. 2007.
216. US Pat. 4460767. 1984.
217. US Pat. 4659809. 1987.
218. Максимов А.Л., Нехаев А.И., Шляхтицев Д.С. и др. // Нефтехимия. 2010. Т. 50. № 5. С. 339 // Petrol. Chemistry. 2010. V. 50. N 5. P. 325.
219. Corma A., Iborra S., Miquel S., Prinio J. // J. Catal. 1996. V. 161. P. 713.
220. Chapat J.F., Finiels A., Joffre J., Moreau C. // J. Catal. 1999. V. 185. P. 445.
221. Sheldon R.A., van Bekkum H. Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysis. WILEY-VCH Verlag, 2001.
222. US Pat. Appl. 2012/0157560 A1. 2012.
223. Mullen B.D., Badarinarayana V., Santos-Martinez M., Selifonov S. // Top Catal. 2010. V. 53. P. 1235.
224. WO Pat. Appl. 2009/048874. 2009.
225. US Pat. Appl. 2013/0053564 A1. 2013.
226. Amarasekara A.S., Hawkins S.A. // Eur. Polymer J. 2011. V. 47. P. 2451.
227. US Pat. Appl. 2012/0035376 A1. 2012.
228. US Pat. Appl. 2010/0292491 A1. 2010.
229. US Pat. Appl. 2012/0196947 A1. 2012.
230. US Pat. 8178701 B2. 2012.
231. <http://www.avtogaz.by/dimetilefir.html>
232. US Pat. 6083493. 2000.
233. US Pat. 6096298. 2000.
234. Hill K. // Pure Appl. Chem. 2007. V. 79. № 11. P. 1999.
235. Пат. РФ 2242216. 2004.
236. <http://www.reference.md/files/D005/mD005995.html>.
237. Haynes M.P., Buckley H.R., Higgins M.L., Pieringer R.A. // Antimicrob Agents Chemother. 1994. V. 38. № 7. P. 1523.
238. Ловенталь Х.И.Е. // В кн.: Защитные группы в органической химии. М.: Мир, 1976. Гл. 9.
239. Физер Л., Физер М. Реагенты для органического синтеза. М.: Мир. Т. 1–7. 1970. 1978.
240. Общая органическая химия. М.: Химия, 1982. Т. 2. С. 664.
241. Petursson S. // J. Chem. 2013. Article ID 183049.
242. EP 2024322 B1. 2012.
243. US Pat. 8236970 B2. 2012.
244. Ger. Offen 3447783. 1986.
245. PCT Int. Appl. 8805071. 1988.
246. Крылов И.Ф., Емельянов В.Е. // Мир нефтепродуктов. 2007. № 2. С. 38.
247. Розовский А.Я. // Нефтехимия. 1995. Т. 35. № 3. С. 248 // Petrol. Chemistry. 1995. V. 35. P.
248. Розовский А.Я. // Ж. физ. химии. 1996. Т. 70. № 2. С. 199.
249. <http://autoeco.info/dme.php>; KrIg 2010–14.
250. Абрамова А.В., Кулумбегов Р.В., Горяинова Т.И., Хаджиев С.Н. // Нефтехимия. 2008. Т. 48. № 1. С. 16 // Petrol. Chemistry. 2008. V. 48. № 1. P. 15.
251. Колесниченко Н.В., Яшина О.В., Маркова Н.А., Бирюкова Е.Н., Горяинова Т.И., Кулумбегов Р.В., Хаджиев С.Н. // Нефтехимия. 2009. Т. 49. № 1. С. 45 // Petrol. Chemistry. 2009. V. 49. № 1. P. 42.
252. Колесниченко Н.В., Горяинова Т.И., Бирюкова Е.Н., Яшина О.В., Хаджиев С.Н. // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 1. С. 56. // Petrol. Chemistry. 2011. V. 51. № 1. P. 55.
253. Бирюкова Е.Н., Горяинова Т.И., Кулумбегов Р.В., Колесниченко Н.В., Хаджиев С.Н. // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 1. С. 50 // Petrol. Chemistry. 2011. V. 51. № 1. P. 49.
254. Колесниченко Н.В., Колесникова Е.Е., Китаев Л.Е., Бирюкова Е.Н., Трухманова Н.И., Хаджиев С.Н. // Нефтехимия. 2012. Т. 52. № 3. С. 179 // Petrol. Chemistry. 2012. V. 52. № 3. P. 155.
255. Пат. РФ № 2323777. 2008.
256. Пат. РФ № 2391135. 2010.
257. Пат. РФ № 2445158. 2012.
258. Колесниченко Н.В., Китаев Л.Е., Букина З.М. и др. // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48. № 6. С. 1.
259. Пат. РФ 2442650. 2012.
260. Пат. РФ 2442767. 2012.
261. Колесникова Е.Е., Китаев Л.Е., Бирюкова Е.Н., Колесниченко Н.В., Хаджиев С.Н. // Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 1. С. 37 // Petrol. Chemistry. 2013. V. 53. № 1. P. 33.
262. <http://www.wisegeek.com/what-is-dimethyl-ether.htm>.
263. Website U.S. Department of Energy.
264. <http://www.epa.gov/mtbe/faq.htm#concerns>.
265. Winterberg M., Schulte-Korne E., Peters U., Nierlich F. // "Methyl Tert-Butyl Ether" in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2010, Wiley-VCH, Weinheim. doi:10.1002/14356007.a16_543.pub2.

266. CN Pat. 102898286 A. 2013.
 267. CN Pat. 103193603. 2013.
 268. US Pat. 5308365. 1994.
 269. US Pat. 6015440. 2000.
 270. US Pat. 6174501 B1. 2001.
 271. Lange J.-P., van der Heide E., Buijtenen J.V., Price R. // Chem. Sus. Chem. 2012. V. 5. P. 150.
 272. Kiatkittipong W., Suwanmanee S., Laosiripojana N. et al. // Fuel Proc. Techn. 2010. V. 91. P. 456.
 273. Kiatkittipong W., Wongsakulphasatch S., Tintan N. et al. // Fuel Proc. Techn. 2011. V. 92. P. 1999.
 274. WO Pat. Appl. 2010/011156 A1. 2010.
 275. Agirre I., Barrio V.L., Güemez M.B. et al. // In: Economic Effects of Biofuel Production. Ed. Dos Santos Bernardes M.A. Ch. 15. P. 299–316. INTECH, 2011. 452 p.
 276. US Pat. 8142525 B2. 2012.
 277. Opreacu E.-E., Stepan E., Dragomir R.E. et al. // Fuel Proc. Techn. 2013. V. 110. P. 214.
 278. Sudarsanam P., Malleshram B., Prasad A.N. et al. // Fuel Proc. Techn. 2013. V. 106. P. 539.
 279. Wessendorf R. // Erdöl, Kohle, Erdgas, Petrochem. 1995. Bd. 48. № 3. S. 138.
 280. Пат. РФ 2365617. 2009.
 281. Пат. РФ 2190610. 2002.
 282. Варфоломеев С.Д. // Chem. J. 2009. Август. С. 36.
 283. Abou-Rachid H., Bonneviot L., Xu G., Kaliaguine S. // J. Mol. Struct.: THEOCHEM. 2003. V. 621. № 3. P. 293.
 284. Marrouni K. E., Abou-Rachid H., Kaliaguine S. // Int. J. Quantum Chem. 2008. V.108. № 1. P. 40.
 285. US Pat. Appl. 2003/0167681 A1. 2003.
 286. WO Pat. Appl. 2005/093015 A1. 2005.
 287. SP Pat. 2201894-2002. 2002.
 288. EP 2049623 B1. 2011.
 289. US Pat. 7014668 B2. 2006.
 290. US Pat. Appl. 2003/163949 A1. 2003.
 291. US Pat. Appl. 2004/0025417 A1. 2004.
 292. US Pat. 6890364 B2. 2005.
 293. Giraldo S.Y., Rios L.A., Suárez N. // Fuel. 2013. V. 108. P. 709.
 294. Batista L.N., San Gil R.A.S., Lopes L.B.R., Soares V.L.P. // J. Therm. Anal. Calor. 2011. V. 106. № 3. P. 697.
 295. US Pat. 7321052. 2008.
 296. US Pat. 6890364. 2005.
 297. WO Pat. Appl. 2005/010131 A1. 2005.
 298. US Pat. Appl. 2009/0270643 A1. 2009.
 299. US Pat. Appl. 2012/0129744 A1. 2012.
 300. US Pat. 7652071 B2. 2010.
 301. Lebig C., Mullen B., Mullen T. et al. // In: Renewable Sustain. Polymers. Eds.: Payne G.F., Smith P.B. 2011. V. 1063. Chapter 7. P. 111.
 302. EP 0976811 A1. 2000.
 303. US Pat. Appl. 2012/0122745 A1. 2012.
 304. <http://www.aboutdme.org/index.asp?sid=48>
 305. US Pat. Appl. 2013/0087073 A1. 2013.
 306. <http://www.segetis.com/master/technology.htm>.
 307. US Pat. Appl. 2012/0118201 A1. 2012.
 308. US Pat. Appl. 2011/0319586 A1. 2011.
 309. US Pat. Appl. 2012/0121911 A1. 2012.
 310. US Pat. Appl. 2011/0274634 A1. 2011.
 311. US Pat. 8053468 B2. 2011.
 312. US Pat. Appl. 2012/0040880 A1. 2012.
 313. US Pat. Appl. 2012/0041110 A1. 2012.
 314. US Pat. 8188030 B2. 2012.
 315. US Pat. Appl. 2011/0300083 A1. 2011.
 316. US Pat. Appl. 2011/0274643 A1. 2011.
 317. US Pat. Appl. 2012/0128614 A1. 2012.
 318. US Pat. Appl. 2012/0094135 A1. 2012.
 319. Knothe G., Steidley K.R. // Energy Fuels. 2005. V. 19. P. 1192.
 320. US Pat. Appl. 2013/0085201 A1. 2013.
 321. Lee I., Park M., Kim Y. et al. // Int. J. Pharm. 2013. V. 448. P. 259.
 322. US Pat. Appl. 2013/0059360 A1. 2013.
 323. Binauld S., Stenzel M.H. // Chem. Commun. 2013. V. 49. P. 2082.
 324. US Pat. Appl. 2013/0040905 A1. 2013.
 325. Lim H., Noh J., Kim Y. et al. // Biomacromolecules. 2013. V. 14. P. 240.
 326. Zhang D., Zhang H., Nie J., Yang J. // Polymer Intern. 2010. V. 59. № 7. P. 967.
 327. Piasecki A. // J. Amer. Oil Chem. Soc. 1992. V. 69. № 7. P. 639.
 328. Negm N.A., Tawfik S.M. // In: Surfactants in Tribology. Eds. Bireaw G., Mittal K.L. CRC Press. 2013. V. 3. Ch. 8. P. 147.
 329. US Pat. Appl. 2013/0071560 A1. 2013.
 330. US Pat. Appl. 2013/0071561 A1. 2013.
 331. WO Pat. Appl. 2013/034756. 2013.
 332. US Pat. Appl. 2013/0066080 A1. 2013.
 333. Zhao W., Li Z., Sun J. // J. Amer. Chem. Soc. 2013. V. 135. № 12. P. 4680.
 334. US Pat. Appl. 2013/0065765 A1. 2013.
 335. US Pat. Appl. 2011/0207969 A1. 2011.
 336. WO Pat. Appl. 2013/046822. 2013.
 337. US Pat. 8057694 B2. 2011.
 338. EP 1914296 B1. 2011.
 339. US Pat. 8062843 B2. 2011.
 340. Juliá-Hernández F., Arcas A., Bautista D., Vicente J. // Organometallics. 2012. V. 31. № 9. P. 3736.
 341. EP 0696564 B1. 1998.
 342. Bozell J.J., Petersen G.R. // Green Chem. 2010. V. 12. № 4. P. 539.
 343. Manzer L.E. // Top Catal. 2010. V. 53. P. 1193.
 344. Vennestrom P.N.R., Osmundsen C.M., Christensen C.H., Taarning E. // Angew. Chem. Int. Ed. 2011. V. 50. P. 10502.
 345. US Pat. Appl. 2010/0312028 A1. 2010.
 346. Schobert H.H. // Chemistry of Fossil Fuels and Biofuels. Cambridge Univ. Press. 2013. 480 p.