

УДК 547.426.1, 547.422.22, 547.284.3, 542.951.2, 665.7.038.5

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГЛИЦЕРИНА С АЦЕТОНОМ В ПРИСУТСТВИИ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

© 2015 г. Д. Н. Рамазанов, А. Джумбе¹, А. И. Нехаев, В. О. Самойлов,
А. Л. Максимов, Е. В. Егорова¹

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

¹*Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова*

E-mail: ramazanov-d@mail.ru

Поступила в редакцию 04.06.2014 г.

Изучена ацетализация глицерина ацетоном в присутствии этиленгликоля на катионитах КУ-2, амберлист 70 и цеолитах- β и γ . Показано, что скорости превращения глицерина и этиленгликоля на катионитах существенно ниже, чем на цеолитах. На цеолите- β скорости превращения полиолов ниже, чем на цеолите- γ . Найден условия для полного превращения глицерина в ацеталь. Проведена оценка числа оборотов (TN) на одном кислотном центре, например на цеолите- γ для глицерина TN = 640 мин⁻¹. Энергия активации для этиленгликоля составляет 19.9 кДж/моль, глицерина – 46.2 кДж/моль.

Ключевые слова: ацетализация, глицерин, этиленгликоль, цеолиты, катиониты.

DOI: 10.7868/S002824211502015X

Получение компонентов моторных топлив с улучшенными экологическими характеристиками из биосырья – одно из возможных направлений расширения сырьевой базы современной топливной промышленности [1, 2].

Продукты взаимодействия спиртов с карбонильными соединениями – ацетали – представляют собой разновидность простых эфиров, которые 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], как добавки к напиткам и продуктам питания (эмульгаторы) [6], в фармацевтике в качестве растворителя [7]. В последнее время ацетали полиолов – глицерина и сахаров – предлагаются в качестве добавок, улучшающих свойства моторных топлив [8–18].

Простые эфиры во многих отношениях являются более предпочтительными компонентами топлив, чем спирты. Основные преимущества заключаются в более высокой окислительной стабильности, теплоте сгорания, а также более благоприятном межфазном распределении в системе вода–топливо. Важное свойство разновидности простых эфиров – ацеталей – возможность их получения из возобновляемых источников (биомасса, отходы сельского и лесного хозяйства, пищевой промышленности и др.). Наличие в составе эфиров кислорода позволяет значительно улуч-

шить экологические показатели двигателей, работающих на этих альтернативных моторных топливах. Следует отметить, что некоторые простые эфиры имеют весьма высокие октановые и цетановые числа [19], обладают низкой температурой застывания, отличаются хорошей смазывающей способностью, а также уменьшают вредные выбросы при сгорании моторных топлив [20].

Удобный спирт для получения ацеталей – глицерин. На мировом рынке возник большой избыток глицерина, образующегося в качестве побочного продукта (10% по массе) в производстве биодизельного топлива переэтерификацией растительных масел метанолом. Поэтому глицерину пытаются найти новые применения [21], в том числе получать на его основе добавки к топливам [22].

Ранее нами было исследовано превращение глицерина в золькеталь – ацеталь глицерина и ацетона – при действии избытка ацетона [23]. Известно, что глицерин и ацетон плохо смешиваются, что создает определенные трудности в ацетализации глицерина ацетоном. В настоящей работе исследовано взаимодействие глицерина с ацетоном в присутствии этиленгликоля для преодоления массообменных ограничений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы: глицерин и ацетон (осч, “Химмед”, Россия), этиленгликоль (чда, “Химмед”, Россия).
Катализаторы: катионо-обменные смолы КУ-2-8

(ОАО “Полифлок”, Россия) и Амберлист 70 (А-70) (Rohm & Haas), цеолиты-β (Zeolyst CP811T1) и Y (Zeolyst CBV 760). Все катализаторы применяли в кислой форме. Характеристики большинства катализаторов приведены в [23].

Аппаратура и методика экспериментов. Эксперименты по ацетализации глицерина и этиленгликоля ацетоном производили с использованием установок, включающей в себя стеклянный термостатированный реактор объемом 30 мл, обратный холодильник и магнитную мешалку с регулятором числа оборотов. Реакцию проводили в течение 60 мин в интервале температур 35–65°C при активном перемешивании ($N = 6$ об/с) и при атмосферном давлении. Концентрация этиленгликоля 1.12 моль/л, ацетона 12.75 моль/л, количество катализатора 5.0×10^{-3} г (0.037 мас. %). В опытах по совместной ацетализации этиленгликоля и глицерина концентрация глицерина составляла 0.81 моль/л, этиленгликоля – 1.05 моль/л, ацетона – 12.00 моль/л. Условия конкурентной реакции: концентрации глицерина и этиленгликоля по 0.82 моль/л, ацетона – 12.00 моль/л, температура 40°C.

Анализ продуктов. Количественный анализ продуктов реакции ацетализации проводили на хроматографе Кристалюкс 4000 М с ПИД. Колонка – Supelcowax (30 м × 0.25 мм), газ-носитель гелий (деление потока 1 : 90). Режим температурного программирования – 70°C (выдержка 3 мин), от 70 до 250°C – скорость подъема температуры 10°C/мин, выдержка при 250°C (9 мин). Для количественного анализа применяли калибровочные смеси с точно известным содержанием ацетала.

Строение продуктов реакции определяли с помощью хроматомасс-спектрометрии на приборе Finnigan MAT 95 XL (капиллярная колонка Varian VF-5ms, длина 30 м, внутренний диаметр 0.25 мм, толщина фазы 0.25 мкм, газ-носитель – гелий, режим работы: температура инжектора 270°C, начальная температура печи хроматографа 30°C, затем изотерма в течении 5 мин с последующим нагревом со скоростью 10°C/мин до 300°C; режим работы масс-спектрометра: энергия ионизации 70 эВ, температура источника 230°C, сканирование в диапазоне 20–800 Да со скоростью 1 с/декаду масс, разрешение 1000). Для идентификации компонентов использовали референсные масс-спектры, представленные в базе данных NIST/EPA/NIH 11. Расчет содержания компонентов проводили, исходя из площадей хроматографических пиков на хроматограмме по полному ионному току, без коррекции по эффективности ионизации.

Для установления структуры компонентов, чьи масс-спектры не были представлены в масс-спектральной базе данных, применяли триметилсилилирование. Дериватизацию проводили с помощью коммерчески доступного бис(триметилсилил)трифторацетамида с 1% добавкой триметилхлорсилана (БСТФА, Aldrich, USA). Для реакции 10 мкл ис-

ходной смеси смешивали с 100 мкл дериватизирующего агента. Полученную смесь нагревали до 100°C, охлаждали, разбавляли 1 мл хлористого метилена (чда, Химмед), после чего анализировали методом хроматомасс-спектрометрии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что глицерин и ацетон не смешиваются, что создает определенные трудности в ацетализации глицерина ацетоном (далее в тексте “ацетализация”). Для решения данной проблемы нами был использован этиленгликоль. Гетерогенная система – глицерин (0.014 моль) и ацетон (0.204 моль) – при внесении 0.018 моль этиленгликоля становится гомогенной. В наших условиях этиленгликоль выступает и как растворитель, и как реагент. С превращением этиленгликоля в ходе реакции в роли растворителя выступают уже сами продукты ацетализации этиленгликоля (I) и глицерина (II). В этой связи отсутствие растворителя, от которого после реакции нужно избавляться, делает процесс ацетализации привлекательным с точки зрения “зеленой” химии. Продукты взаимодействия представлены на схеме:

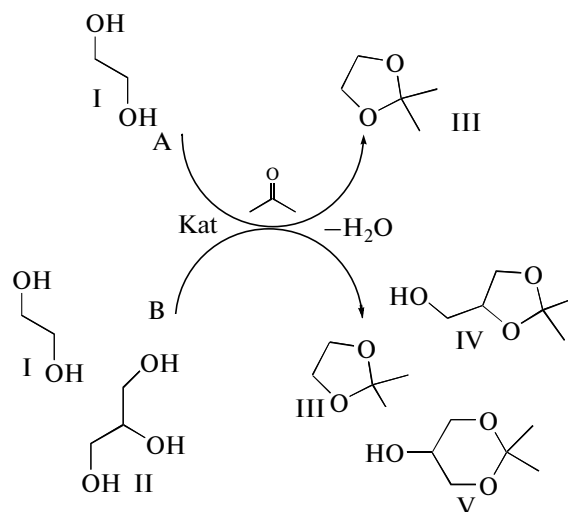


Схема. Ацетализация полиолов.

Ацетализация этиленгликоля ацетоном (реакция А, см. схему). Нами исследовано влияние природы катализатора на ацетализацию этиленгликоля. Для этого был испытан ряд катализаторов: цеолит-β CP811T1, цеолит-Y CBV 760, амберлист 70 (А-70) и КУ-2-8. Цеолиты – удобные гетерогенные кислотные катализаторы. Их кислотность подтверждается в частности тем, что коммерческие цеолиты в спектрах ¹H ЯМР дают сигнал около 4 м.д., соответствующий протонам, образующим брэнстедовские кислотные центры [24, 25].

При взаимодействии I с ацетоном в изученных условиях образуется единственный продукт реакции – ацеталь этиленгликоля (2,2-диметил-1,3-диоксан) (III). Для конверсии I оптимальной оказалась температура 50–55°C.

Таблица 1. Конверсия и число каталитических циклов TN (мин^{-1}) в совместной ацетализации этиленгликоля (I) и глицерина (II) ацетоном на различных катализаторах *

Катализатор	Цеолит- β	Цеолит- γ	КУ-2	А-70
Конверсия, %; TN, мин^{-1}				
Конверсия (I)	30.0	38.0	6.0	1.6
Конверсия (II)	18.0	28.0	7.1	3.0
TN (I)	249.6	1122.1	13.5	7.7
TN (II)	109.4	640.8	12.2	12.0

Условия эксперимента, концентрация реагентов (моль/л): глицерин – 0.81, этиленгликоль – 1.05, ацетон – 12.00. Катализатор – 5.0×10^{-3} г, температура 40°C , время реакции 5 мин. * Ошибка в определении числа оборотов реакции не превышает 5%.

Ряд активности катализаторов ацетализации имеет следующий вид: КУ-2-8 < А-70 < цеолит- β < цеолит- γ . Конверсия I на цеолите- γ уже через 5 мин при 50°C превышает 90% и в течение часа составляет 93%, на цеолите- β за это же время не превышает 90%, в то время как на катионитах лишь к 30 мин преодолевает 60%-ный уровень. Скорости реакции к 60 мин у всех катализаторов падают по сравнению с первоначальной скоростью и фактически выравниваются. Для цеолита- γ и цеолита- β скорость реакции ацетализации I по сравнению с первоначальной к 60 мин падает в 11.8 и 11.3 раз соответственно, а для А-70 и КУ-2 скорость реакции во времени существенно не меняется. Цеолит- γ проявил высокую активность и в реакциях ацилирования тиофена [26] и бензофурана [27].

Падение скорости связано как со снижением концентрации реагентов, так и с выделением воды – побочного продукта реакции, которая может, во-первых, блокировать активные центры катализаторов [28], во-вторых, участвовать в протекании обратной реакции. Влажный амберлист, как показали латышские исследователи, оказался неактивен в реакции этерификации глицерина спиртами [29].

Для оценки числа каталитических циклов на одном кислотном центре нами были проведены расчеты числа оборотов реакции (TN, turnover number) – количества молекул, превращающихся за единицу времени на одном активном центре с учетом концентрации кислотных центров для разных катализаторов. Данные о концентрации кислотных центров для большинства катализаторов взяты из работы [23], для цеолита- γ CBV 760 – из [30], для катионита А-70 – из [31]. Хотя не все кислотные центры катализаторов участвуют в реакции, значения TN используют для ориентировочной оценки активности различных катализаторов и в жидкофазных реакциях [32].

Совместная ацетализация этиленгликоля и глицерина ацетоном (реакция В, см. схему). Продукты реакции – III, ацеталь глицерина – золькеталь (2,2-диметил-4-гидроксиметил-1,3-диоксалан) (IV) и изомер золькетала (2,2-диметил-5-гидрокси-1,3-

диоксан) (V); других продуктов реакции не зарегистрировано. Селективность образования V на всех изученных катализаторах не превышала 9%.

Конверсия и число каталитических циклов TN (мин^{-1}) в совместной ацетализации I и II на различных катализаторах представлены в табл. 1. Наиболее активным катализатором по числу каталитических циклов в ацетализации полиолов оказался цеолит- γ .

Для цеолитов число оборотов снижается с увеличением времени реакции, в отличие от катионитов А-70 и КУ-2, где TN во времени существенно не меняется, оставаясь низким. Снижение TN во времени для цеолитных катализаторов объясняется изменением константы равновесия реакции (расходование реагентов и накопление продуктов). Для сульфокатионитов подобная закономерность не наблюдается: скорость реакции на цеолитах существенно выше, а, следовательно, и достижение равновесия системы во времени происходит быстрее. Кроме того, образование воды может влиять на процесс не только в соответствии с законом действующих масс: адсорбция воды на активных центрах катализатора может обратимо дезактивировать их, выводя из процесса. Известно также явление уменьшения площади поверхности и числа брэнстедовских кислотных центров цеолитов за счет блокирования пор продуктами реакции, как было показано в работе [33] на примере реакции II с *трет*-бутанолом. Разница в реакционной способности I и II на цеолите- β и цеолите- γ связана как с большими геометрическими размерами молекулы II и большим размером пор цеолита- γ , так и с тем фактом, что глицерин хуже адсорбируется на цеолитах, чем этиленгликоль [34]. В случае же катионитов подтверждается вывод работы [23], что цеолиты более активны при низких температурах, а катиониты – при более высоких.

Заметное различие значений числа оборотов реакции на один активный центр (TN) для цеолитных и сульфокатионитных катализаторов может быть объяснено, исходя из существенных различий в свойствах поверхностей катализаторов: цеолиты обладают высокими удельными площадями по-

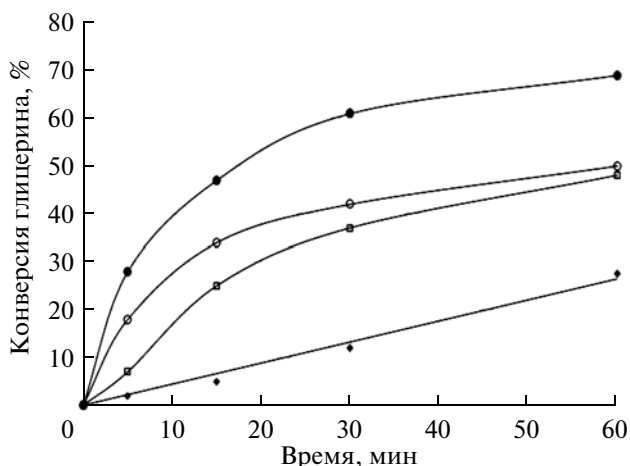


Рис. 1. Влияние природы катализатора на конверсию глицерина в смеси с этиленгликолем. Условия эксперимента, концентрация реагентов (моль/л): глицерин – 0.81, этиленгликоль – 1.05, ацетон – 12.00; $T = 40^{\circ}\text{C}$. Катализатор – 5.0×10^{-3} г: ● – цеолит- γ , ○ – цеолит- β ; □ – Amberlyst 70; ◆ – КУ-2.

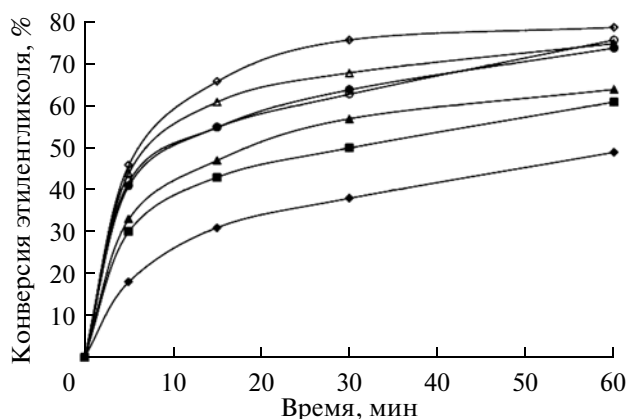


Рис. 2. Влияние температуры на превращение этиленгликоля в смеси с глицерином. Условия эксперимента, концентрация реагентов (моль/л): глицерин 0.81, этиленгликоль – 1.05, ацетон – 12.00. Катализатор – цеолит- β 5.0×10^{-3} г: ◆ – 35°C ; ■ – 40°C ; ▲ – 45°C ; ● – 50°C ; ○ – 55°C ; ◇ – 60°C ; △ – 65°C .

верхностей и были использованы в виде мелкодисперсного порошка (диаметр пор ок. 0.69 нм, площадь поверхности $725 \text{ м}^2/\text{г}$ для цеолита- β и 0.74 нм и $629 \text{ м}^2/\text{г}$ для цеолита- γ), в то время как зерна сульфокатионитов (диаметр пор 22 нм, диаметр зерен около 0.5 мм, удельная площадь поверхности $36 \text{ м}^2/\text{г}$ для А-70 и $15 \text{ м}^2/\text{г}$ для КУ-2) имеют небольшую поверхность, диффузия и адсорбция на которой затруднена. Дополнительным фактором, переводящим катализ на сульфокатионитах в диффузионную область, является большая гидрофобность стирол-дивинилбензольной матрицы ионита.

Кинетические кривые превращения II в присутствии I на различных катализаторах (рис. 1) показывают, что цеолитные катализаторы активнее катионитов.

На конверсию I и II существенное влияние оказывает температура (рис. 2 и 3). Превращение I и II в рассмотренном интервале температур достигает максимума при 60°C . При этом скорость превращения I в присутствии II после 5 мин реакции так же падает, как и в реакции с одним полиолом, независимо от температуры. Оптимальная температура для превращения как I, так и II в их совместной ацетализации в присутствии цеолита- β – 60°C (рис. 2, 3). Для образования V за 5 мин реакции оптимальной температурой оказалась 50°C , при этом селективность по V составила 8.7%. Как видно из представленных результатов, даже при низких температурах скорость ацетализации высокая.

Наибольшая конверсия II (исходная концентрация 0.81 моль/л) наблюдается при концентрации этиленгликоля 1.05 моль/л. При внесении II скорость превращения I заметно падает во всем

интервале температур (например, снижается в 4 раза при 35°C и в 2 раза при 65°C).

Зависимость логарифма скорости превращения полиолов от обратной температуры в присутствии цеолита- β и значения энергии активации реакций приведены на рис. 4 и в табл. 2, соответственно. Так, энергия активации ацетализации этиленгликоля ацетоном в интервале температур 308–333 К для отрезка 5 мин реакции составляет $E_{\text{акт}} = 10.6 \text{ кДж/моль}$. Сравнивая значения энергии активации в реакции совместной ацетализации со зна-

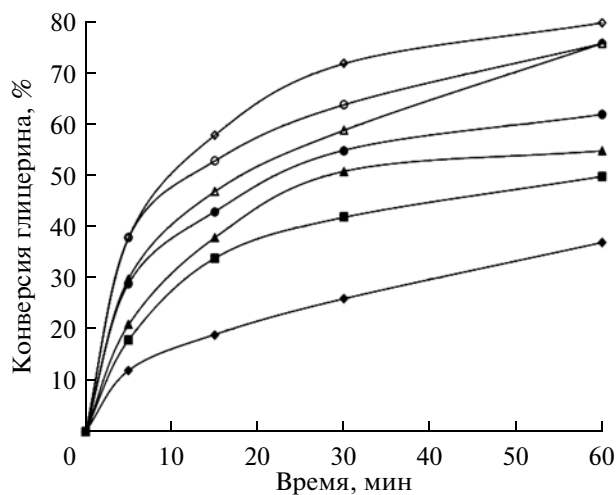


Рис. 3. Влияние температуры на превращение глицерина в смеси с этиленгликолем. Условия эксперимента, концентрация реагентов (моль/л): глицерин – 0.81, этиленгликоль – 1.05, ацетон – 12.00; катализатор – цеолит- β 5.0×10^{-3} г: ◆ – 35°C , ■ – 40°C , ▲ – 45°C , ● – 50°C , ○ – 55°C , ◇ – 60°C ; △ – 65°C .

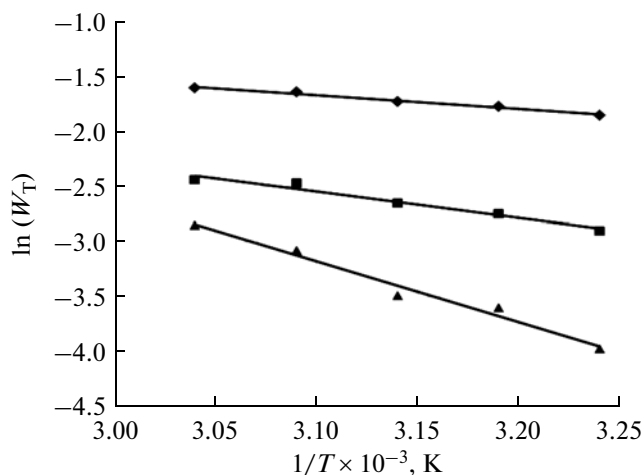


Рис. 4. Зависимость логарифма скорости превращения полиола от обратной температуры в присутствии цеолита- β . Катализатор — цеолит- β 5.0×10^{-3} г; 5 мин реакции: — для этиленгликоля (этиленгликоль \blacklozenge — 1.12 моль/л; ацетон — 12.75 моль/л), \blacksquare — для этиленгликоля (глицерин — 0.81 моль/л; этиленгликоль — 1.05 моль/л; ацетон — 12.00 моль/л), \blacktriangle — для глицерина (глицерин — 0.81 моль/л; этиленгликоль — 1.05 моль/л; ацетон — 12.00 моль/л).

чениями в присутствии одного субстрата (табл. 2), видим, что $E_{\text{акт}}$ для I в совместной реакции выше почти в 2 раза и составляет 19.9 кДж/моль. В случае совместной ацетализации $E_{\text{акт}}$ для II в 2.3 раза выше по сравнению с I.

В ряде работ для реакций ацетализации глицерина и бутанола в условиях, исключающих внутреннюю диффузию, были получены величины $E_{\text{акт}}$, близкие к нашему значению для II. Например, для реакции транс-ацетализации глицерина с 1,1-диэтоксизтаном на катионите Амберлист-15 [35] $E_{\text{акт}}$ составляет 58.6 кДж/моль, для взаимодействия глицерина с ацетальдегидом на Амберлисте-47 — 55.4 кДж/моль [36], для реакции бутанола с ацетальдегидом на Амберлисте-15 — 51.55 кДж/моль [37] и для ацетализации глицерина ацетоном в растворе этанола на Амберлисте-35 — 55.6 кДж/моль [38].

Увеличение $E_{\text{акт}}$ этиленгликоля в совместной реакции, предположительно, связано с изменением структуры раствора: добавление глицерина предо-

ставляет возможность образования большего количества водородных связей, чем в растворе одного лишь этиленгликоля, за счет наличия трех гидроксильных групп в молекуле глицерина. Кроме того, добавление глицерина осложняет массообменные процессы вследствие увеличения вязкости реакционной смеси.

С увеличением концентрации катализатора скорость превращения I и II увеличивается линейно при 40°C, а доля V в продуктах реакции падает. В случае I в присутствии 15 мг катализатора его конверсия достигает за 5 минут 90% и остается неизменной до 60 мин, а конверсия II при этом достигает 100% за 15 мин. Скорость превращения I к 60 мин для цеолита- γ и цеолита- β (катализатор — 5.0×10^{-3} г, 40°C) падает в 6.2 и 6.3 раза соответственно по сравнению с первоначальной скоростью, а для II в случае цеолита- γ в 5.1 раза, на цеолите- β — в 4.1 раза.

Конкурентная ацетализация эквимолярной смеси этиленгликоля и глицерина ацетоном. Аналогичные закономерности наблюдаются и в условиях конкурентной реакции. На рис. 5 представлены результаты конкурентной реакции с 5 мг и 15 мг цеолита- β . Первоначально наибольшую активность показывает I. Конверсия I не превышает 90%, тогда как для II при тех же условиях процесс протекает со 100% превращением.

Активность I в первоначальный момент реакции объясняется размерами молекул I (0.68 нм вдоль и 0.35 нм поперек) и размерами пор цеолита- β (0.69–0.70 нм). Доступ к кислотным центрам более крупных почти шарообразных молекул II (диаметр 0.68 нм) в первоначальный момент ограничен из-за наличия достаточной концентрации более мелких молекул I. Интересный факт, что первоначально более активный I, в отличие от II, не достигает 100%-го превращения, пока не имеет объяснения.

Авторы работы благодарят к.х.н. И.В. Бахтина (Dow Water & Process solutions) за любезно предоставленный образец сульфокатионита Amberlyst 70.

Авторы работы выражают благодарность к.х.н. Р.С. Борисову и Н.Ю. Половкову (ИНХС РАН) за проведение хроматомасс-спектрометрического анализа.

Таблица 2. Экспериментально полученные значения энергии активации

Концентрация реагентов (моль/л)	Полиол	$E_{\text{акт}}$, кДж/моль
<i>Один полиол:</i>		
Этиленгликоль (I) — 1.12 ацетон — 12.75	I	10.6
<i>Смесь полиолов:</i>		
Этиленгликоль (I) — 1.05; глицерин (II) — 0.81 ацетон — 12.00	I II	19.9 46.2

Цеолит- β — 5.0×10^{-3} г. Время реакции 5 мин.

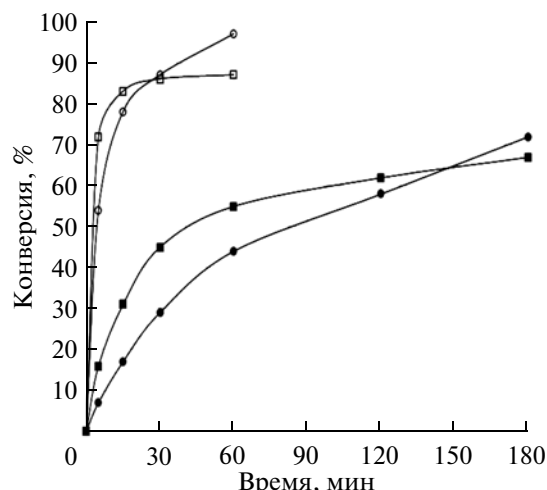


Рис. 5. Конкурентная реакция. Условия эксперимента, концентрация реагентов, моль/л: глицерин – 0.82, этиленгликоль – 0.82, ацетон – 12.00; $T = 40^\circ\text{C}$. ■ – 5 мг цеолита-β, этиленгликоль; ● – 5 мг цеолита-β, глицерин; □ – 15 мг цеолита-β, этиленгликоль; ○ – 15 мг цеолита-β, глицерин.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Программы Президиума РАН № 3 “Энергетические аспекты глубокой переработки ископаемого и возобновляемого углеродсодержащего сырья” (код программы ЗП, код исполнителя Х9717).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Моисеев И.И., Платэ Н.А., Варфоломеев С.Д. // Вестник Рос. Акад. наук. 2006. Т. 76. № 5. С. 427.
2. Варфоломеев С.Д., Моисеев И.И., Мясоедов Б.Ф. // Вестник Рос. Акад. наук. 2009. Т. 79. № 7. С. 595.
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. N.-Y.: Wiley, 1991. V. 4, 2nd ed. P. 212.
5. Burdock G.A. // Fenaroli's Handbook of Flavour Ingredients. N.-Y.: CRC. 1995. V. 2.
6. Ley S.V., Priepke H.W.M. // Angew. Chem. 1994. V. 106. P. 2412.
7. Blickenstaff R.T., Brandstadter S.M., Foster E., Reddy S., Witt R. // Ind. Eng. Chem. Res. 1993. V. 32. № 11. P. 2455.
8. García E., Laca M., Pérez E., Garrido A., Peinado J. // Energy Fuels. 2008. V. 22. № 6. P. 4274.
9. Варфоломеев С.Д., Никифоров Г.А., Вольева В.Б., Макаров Г.Г., Трусов Л.И. // Пат. РФ 2365617. 2009.
10. Варфоломеев С.Д. // Chem. J. 2009. Август. С. 36.
11. Максимов А.Л., Нехаев А.И., Шляхтицев Д.С., Варфоломеев С.Д., Вольева В.Б., Никифоров Г.А. // Нефтехимия. 2010. Т. 50. № 5. С. 339 / Petrol. Chemistry. 2010. V. 50. № 5. P. 325.
12. Mota C.J.A., da Silva C.X.A., Rosenbach N., Jr., Costa J., da Silva F. // Energy Fuels. 2010. V. 24. P. 2733.
13. Silva P.H.R., Goncalves V.L.C., Mota C.J.A. // Biores. Techn. 2010. V. 101. № 15. P. 6225.
14. Monbaliu J.-C.M.R., Winter M., Chevalier B., Schmidt F., Jiang Y., Hoogendoorn R., Kousemaker M.A., Stevens C.V. // Chem. Today. 2010. V. 28. № 4. P. 8.
15. Varfolomeev S.D., Volieva V.B., Usachev S.V., Belostotskaya I.S., Komissarova N.L., Malkova A.V., Nekhaev A.I., Maximov A.L., Makarov G.G. // Catalysis in Industry. 2011. V. 3. № 1. P. 11.
16. De Torres M., Jiménez-osés G., Mayoral J.A., Pires E., de los Santos M. // Fuel. 2012. V. 94. P. 614.
17. Melero J.A., Vicente G., Morales G., Paniagua M., Bustamante J. // Fuel. 2010. V. 89. P. 2011.
18. Volieva V.B., Usachev S.V., Belostotskaya I.S., Komissarova N.L., Malkova A.V., Nekhaev A.I., Maximov A.L., Makarov G.G., Varfolomeev S.D. // In: Progress in Polymer Materials Science. Research, Development and Applications. Eds: G.E. Zaikov, O.V. Stoyanov, E.I. Kulish. Ch. 4. Apple Academic Press. 2013. P. 25. DOI: 10.1201/b14543-5.
19. Грехов Л.В., Марков В.А. // Транспорт на альтернативном топливе. 2010. Т. 3. № 15. С. 8.
20. Arteconi A., Mazzarini A., Di Nicolo G. // Water, Air, Soil Pollut. 2011. V. 221. № 1–4. P. 405.
21. Behr A., Eilting J., Irawadi K., Leschinski J., Lindner F. // Green Chem. 2008. V. 10. P. 13.
22. Rahmat N., Abdullah A.Z., Mohamed A.R. // Renew. Sustain. Energy Rev. 2010. V. 14. P. 987.
23. Максимов А.Л., Нехаев А.И., Рамазанов Д.Н., Ариничева Ю.А., Дзюбенко А.А., Хаджиев С.Н. // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 1. С. 62 / Petrol. Chemistry. 2011. V. 51. № 1. P. 61.
24. Gabrienko A.A., Danilova I.G., Arzumanov S.S., Toktarev A.V., Freude D., Stepanov A.G. // Micropor. Mesopor. Mater. 2010. V. 131. № 1–3. P. 210.
25. Gonzalez M.D., Cesteros Y., Salagre P. // Micropor. Mesopor. Mater. 2011. V. 144. P. 162.
26. Finiels A., Calmettes A., Geneste P., Moreau P. // In: Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals III. M. Guisnet et al. (Editors). Elsevier Science Publishers B.V. 1993. P. 595.
27. Richard F., Drouillard J., Carreyre H., Lemberton L., Pérot G. // In: Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals III. M. Guisnet et al. (Editors). Elsevier Science Publishers B.V. 1993. P. 601.
28. Frusteri F., Arena F., Bonura G., Cannilla C., Spadaro L., Di Blasi O. // Appl. Catal. A. Gen. 2009. V. 367. P. 77.
29. Roze M., Kampars V., Teivena K., Kampare R., Liepins E. // Mater. Sci. Appl. Chem. 2013/28. DOI: 10.7250/msac.2013.011.
30. Pintelon T.R.R. // Dissertation. Universiteit Gent (Belgium). 2006.
31. Guilera J., Bringué R., Ramírez E., Iborra M., Tejero J. // Appl. Catal. A: Gen. 2012. V. 413–414. P. 21.
32. Pariente S., Tanchoux N., Fajula F. // Green Chem. 2008. V. 11. P. 1256.
33. Gonzalez M.D., Cesteros Y., Salagre P. // Appl. Catal. A: Gen. 2013. V. 450. P. 178.
34. Mallon E.E. // Dissertation. University of Minnesota (USA). 2012.
35. Hong X., McGiverton O., Kolah A.K., Orjuela A., Peereboom L., Lira C.T., Milleret D.J. // Chem. Eng. J. 2013. V. 222. P. 374.
36. Agirre I., Güemez M.B., Ugarte A., Requies J., Barrio V.L., Cambra J.F., Arias P.L. // Fuel Proc. Techn. 2013. V. 116. P. 182.
37. Graça N.S., Pais L.S., Silva V.M.T.M., Rodrigues A.E. // Ind. Eng. Chem. Res. 2010. V. 49. P. 6763.
38. Nanda M.R., Yuan Z., Qin W., Ghaziaskar H.S., Poirier M.-A., Xu C.C. // Fuel. 2014. V. 117. P. 470.