

УДК 547.426.1, 547.264

## ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКАЯ КОНВЕРСИЯ ГЛИЦЕРИНА С *n*-БУТИЛОВЫМ СПИРТОМ

© 2016 г. В. О. Самойлов, Д. Н. Рамазанов, А. И. Нехаев, А. Л. Максимов

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

*E-mail: samoilov@ips.ac.ru*

Поступила в редакцию 12.02.2015 г.

Настоящая работа посвящена этерификации глицерина *n*-бутиловым спиртом при 140°C в присутствии в присутствии сульфокатионитов и цеолитных катализаторов в реакторе автоклавного типа. Показано, что стирол-дивинилбензольные ионообменные смолы являются эффективными катализаторами получения *n*-бутиловых эфиров глицерина: конверсия глицерина составляет ок. 98% при селективности по *n*-бутиловым эфирам ок. 88 мол. % (140°C, 5 ч, 5 мас. % катализатора Amberlyst 36, 10 мас. % глицерина в *n*-бутаноле). Цеолиты типов  $\gamma$  и  $\beta$  в  $H^+$ -форме демонстрируют сопоставимую удельную активность (конверсия глицерина не более 25% в аналогичных условиях) в сочетании с повышенной селективностью в отношении ди-*n*-бутиловых эфиров глицерина (до 28%).

**Ключевые слова:** глицерин, простые эфиры, сульфокатиониты, зеленая химия.

**DOI:** 10.7868/S0028242116010068

Конверсия биоглицерина в продукты с высокой добавленной стоимостью является важным вопросом производства биотоплив и “зеленых” аналогов продуктов нефтехимии (petrochemicals substituents). Одним из возможных путей дериватизации глицерина является получение простых эфиров. Интригующую перспективу открывает использование *n*-бутилового спирта, который может быть получен из углеводсодержащего сырья растительного происхождения. Простые эфиры глицерина и *n*-бутилового спирта могут быть получены полностью из растительных компонентов, что делает их экологически чистыми соединениями, при разложении не образующими опасных веществ, и полностью углерод-нейтральными при сгорании.

Простые эфиры глицерина обладают рядом интересных физико-химических свойств. В-первых, простые эфиры глицерина представляют интерес в качестве растворителей (протонные – моно- и диэфиры и апротонные – триэфиры) для лакокрасочных материалов и процессов тонкого органического синтеза, характеризующихся высокой растворяющей способностью, биоразлагаемостью, приемлемыми вязкостью, диэлектрической проницаемостью и поверхностным натяжением [1]. Кроме того, простые эфиры глицерина могут быть перспективными компонентами топлив: значительное число исследований посвящено влиянию добавок простых эфиров глицерина (в том числе циклических) на показатели качества моторных топлив [2–5]. В зависимости от

структуры заместителя простые эфиры глицерина могут быть октанповышающими компонентами бензинов [2] или компонентами дизельных топлив. Диметилвые эфиры глицерина обладают цетановым числом ок. 58 [6]; логично предположить, что для *n*-бутилглицеринов это число будет существенно выше. Простые эфиры глицерина обладают также определенной поверхностной активностью [1] и могут представлять интерес как перспективные гидротропы [7]. В этом случае ключевыми преимуществами являются: амфифильность, возможность получения как протонных, так и апротонных алкилглицериновых растворителей, возможность “настройки” физико-химических свойств растворителя путем замены заместителей и, наконец, биоразлагаемость, имеющая критическую важность для моющих средств. Некоторые простые эфиры глицерина активно используются как компоненты косметических средств [8]. Описанные выше области применения роднит между собой высокая добавленная стоимость продукта (несопоставимая с компонентами моторных топлив), будь то ПАВ или октанповышающая добавка.

Ранее сообщалось об успехах в получении простых эфиров глицерина с этанолом [9], *трет*-бутанолом [10], бензиловым спиртом [11], 1-пентанолом, 1-гексанолом, 1-октанолом и 1-додеканолом [12, 13]. В той же работе [13] кратко описан ряд экспериментов с *n*-бутанолом в присутствии сульфокатионитов, обладающих высокой активностью и селективностью в отношении этерифи-

Таблица 1. Свойства использованных катализаторов

Катализатор	Кислотность, ммоль Н <sup>+</sup> /г	Уд. площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г	Объем пор, см <sup>3</sup> /г	Средний диаметр пор, нм	Si/Al
Цеолит β-25	1.2	680	0.62	—	12.5
Цеолит β-40	0.8	750	0.58	—	20.0
Amberlyst 35*	5.4	50	0.20	24.0	—
Amberlyst 36*	5.4	33	0.20	24.0	—
Amberlyst 70*	2.7	36	—	22.0	—

\* Свойства сульфокатионитов приведены для сухого состояния.

кации глицерина. В работе [14] описан катализ реакции на цеолитах β, ZSM-5 и K-10. Сульфокатиониты, представляющие собой сульфированные стирол-дивинилбензолные полимерные матрицы, обладают подходящими кислотной силой, кислотностью и свойствами поверхности для получения простых эфиров из спиртов. С другой стороны, простые эфиры глицерина — как ациклические (например, *трет*-бутиловые), так и циклические (золькеталь) — могут быть получены с высокими селективностями путем катализа на цеолитах типа Y и β [10, 15]. Поэтому цеолитные катализаторы были выбраны объектом нашего исследования наряду с ионообменными смолами.

Основные задачи данной работы — скрининг различных гетерогенных катализаторов в реакции глицерина с *n*-бутанолом и первичное изучение кинетики превращения.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Реактивы.** Глицерин (осч, “Химмед”, Россия). Бутанол-1 (хч, “Компонент-реактив”, Россия).

**Катализаторы.** В работе использовали стирол-дивинилбензолные катионообменные смолы Amberlyst 35 Wet (A-35 wet), Amberlyst 36 Dry (A-36) и Amberlyst 70 (A-70) (Rohm & Haas, Chauny, France) и цеолиты β-25 и β-40 (CP811TL и CP814E, Zeolyst International, Kansas City, Kansas, USA). Катализатор Amberlyst 70 перед использованием сушили в течение 2 ч при 100°C и остаточном давлении 10 мм рт. ст.; катализатор Amberlyst 35 wet использовали как в сухом виде (A-35 dry) после аналогичной сушки, так и в виде “как есть” (A-35 wet, 51–57 мас. % воды); Amberlyst 36 Dry, содержащий ок. 2–3% влаги, использовали без дополнительной осушки. Цеолиты в аммонийной форме переводили в Н<sup>+</sup>-форму прокаливанием при 550°C. Свойства катализаторов приведены в табл. 1.

**Аппаратура и методика экспериментов.** Эксперименты в реакторе периодического действия проводили в стандартных условиях. В автоклав из нержавеющей стали (внутренний объем 20 мл) за-

гружали 6 мл смеси глицерина с *n*-бутиловым спиртом (10 мас. % глицерина), 250 мг гетерогенного катализатора (ок. 5 мас. % на сырье) и магнитную мешалку. Закрытый автоклав ставили на глицериновую баню с начальной температурой 200 ± 5°C и включали перемешивание; этот момент принимали за начало реакции. Через 15 мин после начала реакции температура бани стабилизировалась на уровне 160 ± 5°C, какой и оставалась до конца эксперимента. При этом температура внутри автоклава, измеряемая термопарой, к 20 мин протекания реакции стабилизировалась на уровне 140 ± 2°C. Продолжительность экспериментов составляла от 15 мин до 8 ч. Стандартные условия эксперимента: температура реакции 140°C, навеска катализатора 5 мас. %, продолжительность эксперимента 4 ч. Скрининг образцов катализаторов проводили в стандартных условиях. По окончании времени эксперимента автоклав охлаждали холодной водой, катализат декантировали и анализировали методами ГЖХ и ГХ/МС.

**Анализ продуктов.** Анализ продуктов реакции проводили на хроматографе Кристалюкс 4000 М с ПИД. Колонка — Supelcowax 10 (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.

Состав и строение продуктов реакции определяли с помощью хромато-масс-спектрометрии на приборе Finnigan MAT 95 XL (колонка Varian VF-5ms, 30 м × 0.25 мм), газ-носитель — гелий, режим работы: температура инжектора 270°C, начальная температура печи хроматографа 30°C, выдержка 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 хроматографи-

ческих пиков на хроматограмме по полному ионному току, без коррекции по эффективности ионизации.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При взаимодействии глицерина с *n*-бутиловым спиртом при 140°C происходит образование моно-*n*-бутиловых эфиров глицерина (м-ГНБЭ), которые на второй ступени превращаются в ди-*n*-бутиловые эфиры (ди-ГНБЭ).

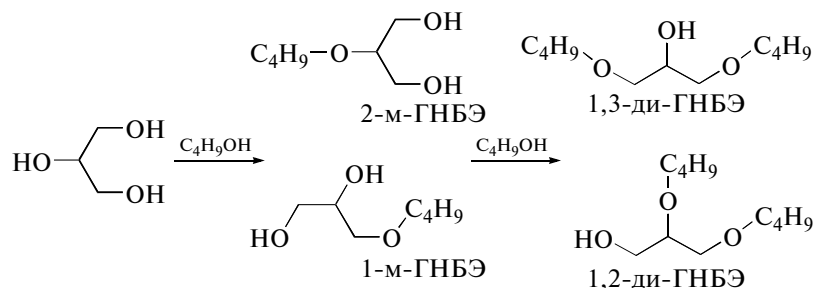
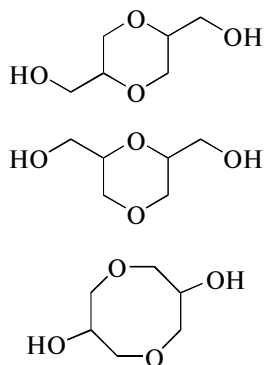


Схема взаимодействия глицерина с *n*-бутиловым спиртом.

Предположительно, часть этих продуктов представлена циклическими диглицеринами различного строения, присутствующими в катализаторах в небольших количествах — обычно до 5 мас. % на сумму глицерина и его производных) и их бутиловыми эфирами:



Образование подобных структур свидетельствует о невысокой реакционной способности бутилового спирта; вероятно, реакция протекает в соответствии с бимолекулярным механизмом. Взаимодействие глицерина с *трет*-бутанолом и бензиловым спиртом, склонными к взаимодействию по мономолекулярному механизму, протекает при значительно более низких температурах (глицерин интенсивно конвертируется уже при 60–70°C) и не приводит к образованию диглицеринов [10,11].

В контакте с кислотным катализатором *n*-бутанол способен элиминировать молекулу воды с образованием бутена-1 (не более 5 мас. % в катализате), который в свою очередь, реагируя с гли-

1-Моноэфир образуется примерно в пятикратном избытке по отношению к 2-моноэфиру (см. Схему). Основным побочный продукт — ди-*n*-бутиловый эфир (ДБЭ), образующийся при межмолекулярной дегидратации *n*-бутилового спирта. Максимальный выход ДБЭ — до 40 мол. %. Кроме того, в составе реакционных смесей обнаружены минорные побочные продукты, точная идентификация которых методом ГХ/МС затруднительна.

цирином, приводит к *втор*-бутиловым эфирам глицерина. Побочные продукты такой структуры также присутствуют в реакционных смесях в малых количествах (не более 3%) наряду с разветвленными изомерами ДБЭ.

Наиболее активными катализаторами в отношении образования ГНБЭ являются сульфокатиониты. Сульфокатиониты А-35, А-36 и А-70 в сухом состоянии обладают близкими удельными активностями в отношении конверсии глицерина (табл. 2), но различной активностью в отношении дегидратации *n*-бутанола в ДБЭ. При этом селективность по ДБЭ в присутствии глицерина тем меньше, чем более плотной структурой обладает смола: наиболее плотной структурой и высокой степенью сшивки обладает А-35, содержащий 20% дивинилбензола, демонстрирующий отношение конверсии глицерина к выходу ДБЭ ( $X_{\text{Gly}}/Y_{\text{DBE}}$ ) равное 6.7. А-36, содержащий меньшее количество дивинилбензола (12%) и обладающий несколько менее плотной структурой, характеризуется отношением  $X_{\text{Gly}}/Y_{\text{DBE}} = 4.8$ . Наконец, А-70, имеющий в составе 8% дивинилбензола, демонстрирует самую высокую относительную активность в отношении ДБЭ. Концентрация *n*-бутанола в объеме на порядок превышает концентрацию глицерина, однако соотношение действующих концентраций реагентов внутри пор и на поверхности гетерогенного катализатора может быть кардинально иным, в результате чего наблюдаются различные селективности каталитического процесса.

Адсорбированная поверхностью катионита влага оказывает значительное влияние на его каталити-

**Таблица 2.** Дегидратация глицерина с *n*-бутанолом в стандартных условиях

Катализатор	$X_G$ , %	$Y_{DBE}$ , мол. %	$X_{Gly}/Y_{DBE}$	$S_M$ , мол. %*	$S_D$ , мол. %*	Удельная активность**	Кислотность, ммоль/г
A-36	94	20	4.8	75	6	17	5.4
A-35 wet	64	5	13.6	77	5	12	5.3
A-35 dry	91	14	6.7	78	4	17	5.3
A-70	49	16	3.2	78	7	18	2.7
$\beta$ -25	24	6	4.2	34	26	17	1.4
$\beta$ -40	16	4	3.9	39	29	20	0.8

\*  $S_M$  – селективность по моно-ГНБЭ,  $S_D$  – селективность по ди-ГНБЭ. Расчет селективностей произведен для превращения глицерина без учета *n*-бутанола; \*\* Конверсия (%), отнесенная к удельному числу кислотных центров катализатора.

**Таблица 3.** Дегидратация глицерина с *n*-бутанолом в стандартных условиях в присутствии A-70

$T$ , °C	$X_G$ , %	$S_M$ , мол. %	$S_D$ , мол. %	$S_E$ , мол. % *	$Y_{DBE}$ , мол. %	$X_{Gly}/Y_{DBE}$
140	18.1	81.9	7.6	89.5	4.7	3.9
160	63.8	80.7	7.1	87.8	18.4	3.5

\* Суммарная селективность по ГНБЭ.

ческую активность. Удельная активность по глицерину для влажного A-35 в 1.4 раза ниже, чем для сухого; в то же время, влажный A-35 обладает минимальной селективностью по ДБЭ. Возможно, молекула глицерина, обладающая значительным сродством к образованию водородных связей, имеет более высокое сродство к адсорбции на гидратированной поверхности (на поверхности набухшего полимера), что определяет повышенную эффективную поверхностную концентрацию глицерина.

Описанные закономерности отличаются (хотя и не противоречат) от описанных в работе [16] закономерностей превращения *n*-бутанола в ДБЭ в отсутствие глицерина на сульфокатионитах. Авторы работы [16] пришли к обоснованному выводу о том, что *n*-бутанол превращается в ди-*n*-бутиловый эфир тем более селективно, чем менее плотной является структура полимера. При катализе сульфокатионитами с очень плотной структурой (A-35) наблюдается повышенная селективность в отношении элиминирования воды с образованием бутена-1. В то же время, A-35 активнее, чем A-36, в реакции глицерина с *трет*-бутанолом и меньше подвержен падению каталитической активности вследствие набухания в воде [17]. Более того, набухание полимера в воде происходит на порядок быстрее, чем в глицерине. Таким образом, более плотная структура сульфокатионита является предпочтительной для обеспечения селективности процесса: вода, образующаяся в процессе реакции, тормозит главным образом образование ДБЭ, не оказывая столь же сильного влия-

ния на образование эфиров глицерина. В случае, когда в реакционной среде отсутствует глицерин, между собой конкурируют реакции образования простого эфира и олефина путем элиминирования воды, из которых в большей степени чувствительна к присутствию воды последняя (исходя из закона действующих масс). Таким образом, сочетание степени сшивки смолы и присутствия влаги в реакционной среде оказывает неодинаковое влияние на конверсию *n*-бутанола в зависимости от присутствия или отсутствия глицерина.

Стирол-дивинилбензолные катализаторы обладают невысокой термической стабильностью: при превышении допустимой температуры процесса резко ускоряются реакции ипсозамещения сульфогрупп, что ведет к снижению каталитической активности. Для смол A-35 и A-36 максимальная рабочая температура составляет 150°C, хлорированная смола A-70 стабильна до 190°C. Если для A-35 и A-36 температура в 140°C, при которой нами исследовалась реакция взаимодействия глицерина с *n*-бутанолом, близка к максимуму, то A-70 обладает “запасом” допустимых температур. Результаты каталитических экспериментов при различных температурах приведены в табл. 3.

С повышением температуры со 140 до 160°C активность A-70 значительно возрастает, при этом почти полностью сохраняется характер распределения продуктов реакции. Несколько большее отношение  $X_{Gly}/Y_{DBE}$ , вероятно, свидетельствует о большей энергии активации образования

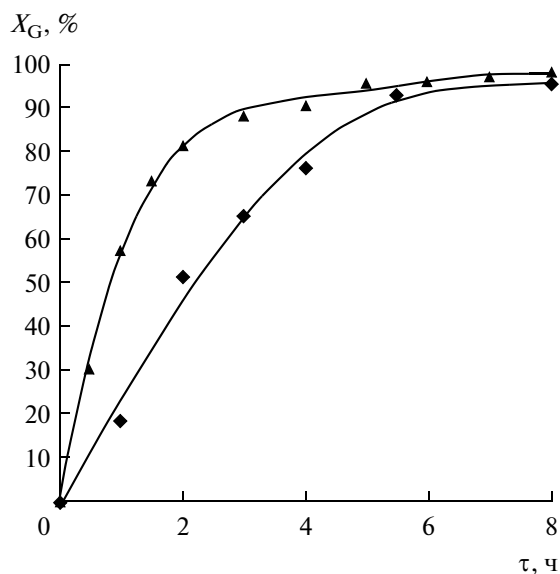


Рис. 1. Кинетические кривые конверсии глицерина при  $T = 140^\circ\text{C}$ , 5 мас. % катализатора.  $\blacklozenge$  — A-70,  $\blacktriangle$  — A-35 dry.

ДБЭ, поскольку повышение температуры значительно влияет именно на это направление конверсии реагентов. В связи с наличием возможности многократного ускорения реакции с сохранением селективности, мы считаем A-70 наиболее перспективным сульфокатионитным катализатором для изучавшейся нами реакции.

Цеолитные катализаторы характеризуются удельными активностями, сопоставимыми с активностями сульфокатионитов, но обладают совершенно иной селективностью. Во-первых, на цеолитах образуется значительно меньше ДБЭ, что, предположительно, связано с наличием узких пор, доступных для молекул *n*-бутанола и недоступных для глицерина; в этих порах может идти образование только ДБЭ либо бутенов. В то же время, при катализе цеолитами наблюдали явление повышенной селективности по диэфирам: при суммарных селективностях по эфирам глицерина до 76 мол. % селективность по диэфирам могла достигать 29%. Возможно, наблюдаемые значения селективности связаны с изучаемой областью малых конверсий, в которой велико значение кинетического фактора. При продолжении реакции селективность по диэфирам несколько снижается в пользу моноэфиров: вероятно, происходит трансалкилирование, зачастую характерное для многоступенчатых реакций. Очень близкие результаты при катализе цеолитом- $\beta$  (силикатный модуль 8.8) ( $T = 140\text{--}190^\circ\text{C}$ ,  $p = 0.5$  МПа, время реакции 4 ч, 9-кратный мольный избыток *n*-бутанола, 10 мас. % катализатора) были получены в работе [14]. Конверсия глицерина при  $140^\circ\text{C}$  не превышала 30%, причем с ее увеличением авторы наблюдали селективности по диэфирам до 32%, что находится в со-

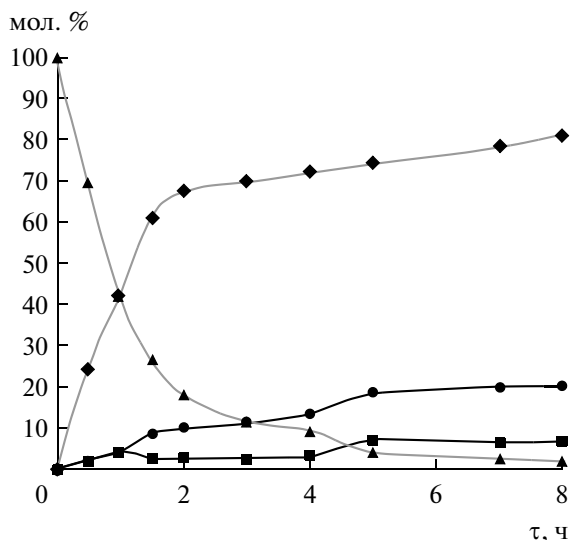
гласовании с результатами, полученными нами. Наконец, фактором, влияющим на селективность каталитической реакции, является гидрофобность поверхности катализатора: именно с ней связана более высокая селективность цеолита- $\beta$  по ди-*трет*-бутиловым эфирам глицерина в сравнении с сульфокатионитами [11].

Селективность реакции по диэфирам и ДБЭ также должна быть связана с эффективными (действующими) концентрациями реагентов внутри пор и на поверхности катализатора, которые определяются рядом факторов: во-первых, неодинаковой скоростью диффузии молекул глицерина и *n*-бутанола, во-вторых, их неодинаковым сродством к адсорбции. Предположение о том, что действующая концентрация *n*-бутанола внутри объема пор и на поверхности цеолитов выше, чем в случае с A-35 и A-36, объясняет повышенную селективность по ДБЭ и ди-ГНБЭ: избыточная действующая масса *n*-бутанола приводит к тому, что глицерин алкилируется многократно; недостаток глицерина к тому же повышает вероятность активного соударения двух молекул бутанола. Поскольку средний диаметр пор цеолита составляет 0.7 нм, доступ внутрь пор в определенной степени затруднен для молекул глицерина, обладающих несколько большим диаметром, чем молекулы *n*-бутанола. Диффузия десорбирующихся молекул ГНБЭ сопряжена с еще большими диффузионными затруднениями, что и определяет повышенную селективность по ДБЭ и ди-ГНБЭ.

Следует отметить, что получение простых эфиров из первичных спиртов на цеолитах и сульфокатионитах хорошо изучено. В работе [18] приведено сравнение энергий активации образования ди-*n*-пентилового эфира из *n*-пентанола. Энергия активации образования простого эфира при катализе цеолитами  $\gamma$  и  $\beta$  несколько выше, чем при катализе сульфокатионитами ( $110 \pm 10$  кДж/моль и  $95 \pm 5$  кДж/моль соответственно); более того, цеолиты проявляют сопоставимую каталитическую активность при более высоких температурах — свыше  $140^\circ\text{C}$  — в то время как сульфокатиониты активны уже при  $120\text{--}130^\circ\text{C}$ . По всей видимости, это связано с более низкой кислотной силой цеолитов: наиболее близкой энергией активации характеризуется морденит — наиболее сильнокислый цеолит.

Сульфокатиониты активнее цеолитов и во взаимодействии глицерина с *трет*-бутанолом (мономолекулярный механизм), позволяя получать больший выход *трет*-бутиловых эфиров глицерина, чем цеолиты  $\gamma$  и  $\beta$  [17]. Наблюдаемая нами повышенная активность сульфокатионитов в сравнении с цеолитами находится в хорошем согласовании с вышеописанными закономерностями.

Кинетика превращения глицерина в смеси с бутанолом на осушенных сульфокатионитах A-35 и A-70 при  $140^\circ\text{C}$  представлена на рис. 1. Конверсия глицерина протекает значительно быстрее на A-35, причем начальное число оборотов на одном



**Рис. 2.** Изменение концентраций компонентов реакционной смеси во времени.  $T = 140^{\circ}\text{C}$ , 5 мас. % A-35 dry.  $\blacklozenge$  — м-ГНБЭ,  $\blacksquare$  — ди-ГНБЭ,  $\blacktriangle$  — глицерин,  $\bullet$  — ДБЭ.

активном центре A-35 превышает число оборотов для A-70 почти вдвое, составляя  $58\text{ ч}^{-1}$  и  $35\text{ ч}^{-1}$  соответственно (рассчитано только для глицерина). Равновесная конверсия глицерина в момент времени 8 ч примерно одинакова для обоих катализаторов.

Изменение концентраций компонентов реакционной смеси при катализе A-35 отображено на рис. 2. Эффектов переалкилирования при катализе сульфокатионитами не наблюдается; скорость образования диэфиров зависит от концентрации моноэфиров в смеси. В момент времени 8 ч реакция все еще далека от термодинамического равновесия, несмотря на почти полную конверсию глицерина. При продолжении реакции следует ожидать образования дополнительных количеств диэфиров глицерина и ДБЭ.

Заметим, что образование ДБЭ необязательно должно рассматриваться как нежелательный побочный процесс. ДБЭ является “зеленым” апробированным растворителем и перспективной добавкой к моторным топливам [19, 20]; кроме того, ДБЭ может быть рециркулирован и использован в качестве алкилирующего агента в смеси с *n*-бутанолом.

В заключение по результатам работы отметим, что сульфокатиониты Amberlyst 35, Amberlyst 36 и Amberlyst 70 показали себя эффективными катализаторами получения *n*-бутилглицеринов из *n*-бутанола и глицерина. Отношение скоростей образования *n*-бутилглицеринов и ди-*n*-бутилового эфира тем выше, чем более плотной является структура смолы; присутствие адсорбированной на полимере влаги также резко увеличивает это соотношение: с 6.7 (A-35 dry) до 13.6 (A-35 wet). Реакция между *n*-бутанолом и глицерином (9 : 1 по массе) в автоклаве в течение 5 ч при  $140^{\circ}\text{C}$  в присутствии сухого A-36 приводит к количе-

ственной конверсии глицерина с селективностью по *n*-бутилглицеринам до 88 мол. %.

Авторы работы благодарят к.х.н. И.В. Бахтина (Dow Europe GmbH, Moscow) за любезно предоставленные образцы сульфокатионитов Amberlyst 35, Amberlyst 36 и Amberlyst 70.

Авторы работы выражают благодарность к.х.н. Р.С. Борису (ИНХС РАН) за проведение хромато-масс-спектрометрического анализа.

Работа выполнена в рамках фундаментальных исследований по теме №9 “Каталитические и термические процессы превращений ископаемого, альтернативного и возобновляемого углеводородного сырья и техногенных отходов” при частичной финансовой поддержке Программы Президиума РАН №3 “Энергетические аспекты глубокой переработки ископаемого и возобновляемого углеродсодержащего сырья” (код программы 3П, код исполнителя X9717).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- García J.I., García-Marín H., Mayoral J.A., Pérez P. // *Green Chem.* 2010. V. 12. P. 426.
- Mota C.J.A., Da Silva C.X.A., Rosenbach N., Costa J., Da Silva F. // *Energy Fuels.* 2010. V. 24. P. 2733.
- Melero J.A., Vicente G., Morales G., Paniagua M., Bustamante J. // *Fuel* 2010. V. 89. P. 2011.
- De Torres M., Jiménez-Osés G., Mayoral J.A., Pires E., De Los Santos M. // *Fuel* 2012. V. 94. P. 614.
- Opreacu E.E., Stepan E., Dragomir R.E., Radu A., Rosca P. // *Fuel Process. Technol.* 2013. V. 110. P. 214.
- Chang J.S., Da Lee Y., Chou L.C.S., Ling T.R., Chou T.C. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012. V. 51. P. 655.
- Moity L., Shi Y., Molinier V., Dayoub W., Aubry J.M. // *J. Phys. Chem. B.* 2013. V. 117. P. 9262.
- Beilfuss W., Gradtke R. // Пат. США № 6956062. 2005.
- Melero J.A., Vicente G., Paniagua M., Morales G., Muñoz P. // *Biores. Technol.* 2012. V. 103. P. 142.
- Klepáčová K., Mravec D., Bajus M. // *Chem. Pap.* 2006. V. 60. P. 224.
- Da Silva C.R.B., Gonçalves V.L.C., Lachter E.R., Mota C.J.A. // *J. Braz. Chem. Soc.* 2009. V. 20. P. 201.
- Gaudin P., Jacquot R., Marion P., Pouilloux Y., Jérôme F. // *Catal. Sci. Technol.* 2011. V. 1. P. 616.
- Gaudin P., Jacquot R., Marion P., Pouilloux Y., Jérôme F. // *Chem. Sus. Chem.* 2011. V. 4. P. 719.
- Nandiwale K.Y., Patil S.E., Bokade V.V. // *Energy Technol.* 2014. V. 2. P. 446.
- Рамазанов Д.Н., Джумбе А., Нехаев А.И., Самойлов В.О., Максимов А.Л., Егорова Е.В. // *Нефтехимия.* 2015. Т. 55. № 5. С. 339 / [*Petrol. Chemistry.* 2015. V. 55. № 5. P. 148].
- Pérez M.A., Bingué R., Iborra M., Tejero J., Cunill F. // *Appl. Catal. A-Gen.* 2014. V. 482. P. 38.
- Klepáčová K., Mravec D., Bajus M. // *Appl. Catal. A-Gen.* 2005. V. 294. P. 141.
- Tejero J., Fité C., Iborra M., Izquierdo J.F., Cunill F., Bingué R. // *Microp. Mesop. Mat.* 2009. V. 117. P. 650.
- Harvey B.J., Meylemans H.A. // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2011. V. 86. P. 2.
- Mascal M. // *Biofuels, Bioprod. Biorefining.* 2012. V. 6. P. 246.