

- Energy Sector // Proceedings of the 1st National Engineering Technology Conference (NETeC2008), Zaria, 1st–4th april 2008. Book of proceedings. P. 21.
114. *Makarfi Y.I.* Bioethanol conversion on zeolite catalyst: effect of water to ethanol ratio // XVIII International Conference on Chemical Reactors CHEMREACTOR-18., Malta, 29th september–3-d october 2008.: abstracts. P. 477.
115. *Makarfi Y.I.* Ethanol Conversion to toluene over HZSM-5 // 21st NAM, San Francisco California. June 7–12, 2009: abstracts. P. 34.
116. *Tretyakov V. Ph.* Formation of alkyl benzenes during ethanol conversion over HZSM-5 Zeolites // VIII international Conference, Mechanisms of catalytic reactions. Novosibirsk Russia, June 29-july 2, 2009: book of abstracts. Vol. 2. P. 74.
117. *Makarfi Y.I.* Effects of temperature and speed velocity on product distribution of ethanol conversion over HZSM-5 zeolites // 42nd IUPAC world chemistry congress, Glasgow 2–7th August, 2009: abstracts. P. 432.
118. *Макарфи Ю.И., Трушин А.А., Третьяков В.Ф.* Распределение газовых продуктов при конверсии этанола на цеолитных катализаторах // I Международная конференция Российского химического общества им. Д.И. Менделеева. Ресурс- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности, Москва, 2009. С. 48.
119. *Макарфи И.Ю.* Конверсия этанола и водноэтанольных смесей на промышленном катализаторе HZSM-5 // Вестник МИТХТ. 2009. Т. 4. № 5. С. 52.
120. *Makarfi Y.I.* Conversion of Bioethanol over zeolites // Chemical Engineering Journal. 2009. Vol. 154. P 396.

УДК 541.128 + 542.943.7 +
+ 662.754

ПЕРЕРАБОТКА ПРОДУКТОВ БИОМАССЫ В ЭНЕРГОНОСИТЕЛИ В ПРИСУТСТВИИ НАНОРАЗМЕРНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ И МЕМБРАННО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

© 2010 г. **М.В. Цодиков**¹,
А.В. Чистяков¹, **Ф.А. Яндиева**¹,
В.В. Жмакин¹, **А.Е. Гехман**²,
И.И. Моисеев²

¹ Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

² Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

Введение

На недавно прошедшем конгрессе Eurocat-09, посвященном проблемам устойчивого развития общества, было отмечено, что в ближайшем столетии

автомобильный парк будет потреблять, главным образом, органические виды топлив, базирующиеся на углеводородных продуктах [1].

Поэтому разработка стратегии рационального использования сырья является одной из важнейших задач в энергетике сегодняшнего дня и ближайшего будущего. В рамках этой концепции для получения важнейших энергоносителей, таких как водород и компоненты органических топлив, особое внимание уделяется разработке эффективных процессов, ориентированных на использование органических сырьевых источников, альтернативных углеродсодержащим природным депозитам. Особая роль отводится органическим источникам энергоносителей, получаемым из возобновляемой биомассы [1–5]. Анализ показывает, что органи-

Цодиков М.В. – докт. хим. наук, профессор, зав. лабораторией каталитических нанотехнологий Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН (119991, Москва, Ленинский проспект, 29). Тел.: (495) 955-43-04. E-mail: tsodikov@ips.ac.ru.

Чистяков А.В. – мл. науч. сотрудник того же института. Тел.: (495) 955-42-22. E-mail: chistyakov@ips.ac.ru.

Яндиева Ф.А. – канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник того же института. Тел.: (495) 955-43-47. E-mail: yand@ips.ac.ru.

Жмакин В.В. – аспирант того же института. Тел.: (495) 955-42-22.

Гехман А.Е. – докт. хим. наук, чл-корр РАН, зав. лабораторией металло-комплексного катализа Учреждения Российской Академии Наук Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (119991, г. Москва, Ленинский проспект, 31). Тел.: (495) 955-48-65. E-mail: gekhman@igic.ras.ru.

Моисеев И.И. – докт. хим. наук, академик РАН, гл. науч. сотрудник того же института. Тел.: (495) 955-43-04. E-mail: imois@mail.ru.

ческая сухая компонента биомассы, получаемая из бытовых отходов и основных продуктов биоферментации, таких как биоспирты, может не только составить весомую долю в производстве основных энергоносителей, но и существенно оздоровить окружающую среду [3]. Этанол, производство которого достигает 70 млрд. л/год и продолжает увеличиваться, сегодня рассматривается как наиболее перспективный и экологически чистый сырьевой источник для решения этих задач [2–5]. Столь быстро развивающаяся отрасль получения этанола вызвана тем, что более 85 % от его общего производства уже используется на технические нужды и, в том числе, в качестве добавки к моторным топливам [3].

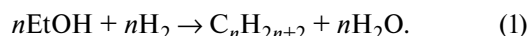
В связи с развитием процессов получения биодизеля 1-го поколения из растительных масел, ожидается большое количество выделяемого глицерина, что позволяет рассматривать этот ценный продукт как перспективный сырьевой источник [3, 5].

По ряду причин этанол и, тем более, глицерин, не могут быть использованы в качестве моторного топлива в двигателях внутреннего сгорания [3].

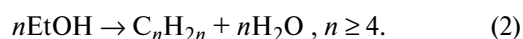
Поэтому актуальна проблема разработки эффективных процессов переработки этих видов сырьевых источников в алифатические углеводороды и водород, традиционно являющиеся наиболее ценными энергоносителями.

В настоящей работе представлены результаты каталитического синтеза алифатических углеводородов и водородсодержащего газа из этанола, глицерина и уксусной кислоты, являющихся первичными продуктами переработки биомассы.

В последнее десятилетие были открыты реакции, в которых этанол может превращаться в алифатические углеводороды по трем маршрутам [5, 6]. Первый маршрут превращения — реакция восстановительной дегидратации с образованием алканов, углеродный скелет которых более, чем вдвое превышает углеродный остов этанола:

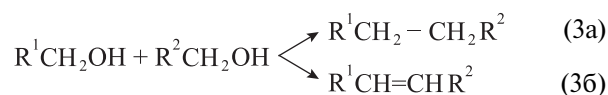


Согласно другой реакции, этанол превращается в олефины, углеродный скелет которых также более чем в два раза превосходит углеродный остов исходного спирта:



И, наконец, третий маршрут, в котором идут реакции кросс-конденсации углеродного остова

разных спиртов с образованием алканов и олефинов [6];



Главная особенность этих реакций — прохождение в инертной среде; водород, потребляемый на образование алканов, выделяется в реакционную зону в результате параллельных реакций, идущих с выделением водорода из части этанола [6]. Селективность в образовании алканов, олефинов, а также углеводородов с разветвленной или линейной структурой существенно зависит от используемого катализатора. Выход же алифатических углеводородов зависит не только от состава катализатора, но и от способа и условий его приготовления.

Согласно [6], в присутствии каталитической композиции из водородаккумулирующего интерметаллида $[\text{TiFe}_{0,95}\text{Zr}_{0,03}\text{Mo}_{0,02}]\text{H}_{0,18}/\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$, алюмоплатинового катализатора и оксида магния этанол превращается в алкановую фракцию C_5 — C_{16} , содержащую более 90 % разветвленных алканов [6].

Известный алюмоплатиновый катализатор (АП-64) проявляет селективность в образовании алкановой фракции C_3 — C_{10+} лишь после предварительного 10—12-ч восстановления при 450 °C [7]. На рис. 1 представлен состав алкановой фракции, полученной из этанола в присутствии АП-64 после длительного восстановления.

Изучение генезиса катализатора методами XAFS-спектроскопии и термопрограммированной десорбции аммиака показало, что при длительной активации водородом происходят превращения активных компонентов и реорганизация поверхности катали-

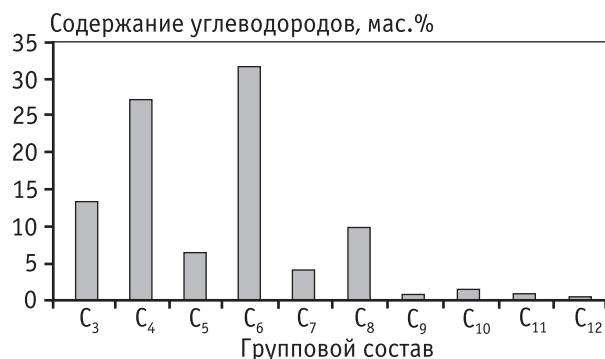


Рис. 1. Состав фракции алканов C_{3+} превращения этанола в присутствии АП-64

затора: образуются кластеры Pt_2Al интерметаллида и существенно повышается кислотность поверхности [7]. Такие превращения активных компонентов на алюмоплатиновом катализаторе, приводящие к формированию наноразмерных кластеров интерметаллидов, были отмечены ранее [8–10]. Механизм их образования еще мало понятен, однако, установлено, что сильное взаимодействие платиновых центров с оксидом алюминия происходит на пятикоординированных полиэдрах оксида алюминия, легко образуемых на поверхности оксида при термической обработке [11].

Pd-содержащий катализатор, нанесенный на $\gamma-Al_2O_3$ из ацетата палладия, после восстановления проявляет, как и алюмоплатиновый катализатор, селективность в образовании алкановой фракции. Однако содержание разветвленных алканов существенно выше по сравнению с алюмоплатиновым катализатором: составляет 25 % [12]. При нанесении Pd—Zn каталитических компонентов на поверхность $\gamma-Al_2O_3$ из биметаллического ацетатного комплекса состава $Pd_2M(OOCMe)_4H_2O$ (здесь M — Zn, Co, Ni; Me — метильная группа) [13] формируется катализатор, в присутствии которого этанол превращается в алкан-олефиновую фракцию C_5-C_{10+} , выход которой составляет 50 %, из которых более половины (т.е. > 25 %) приходится на разветвленные углеводороды.

Выход, мас.%, продуктов превращения этанола (алканы/олефины) на Pd-, Zn-содержащих системах:

Катализатор	Pd	Zn	Pd—Zn
C_1	12,21/—	0,51/—	3,38/—
C_2	20,17/—	10,42/28,35	25,58/—
C_3-C_{10}	27,03/2,39	12,96/28,90	18,53/30,96

Превращение этанола на Zn/ $\gamma-Al_2O_3$ приводит к образованию 70 % олефиновой фракции, выход которой составляет 40 %. Таким образом, изменяя состав катализатора, можно направленно изменять селективность превращения этанола [8].

Было найдено, что использование гетерометаллических предшественников, содержащих активные компоненты, сближенных в рамках единой структуры, существенно влияет на повышение активности и селективности каталитических систем в получении олефиновых углеводородов. Из рис. 2 видно, что в присутствии Ta—Re/ $\gamma-Al_2O_3$ каталитической системы, полученной нанесением биметаллического алкоксидного комплекса $Ta_4O_2(OM)_{14}(ReO_4)_2$

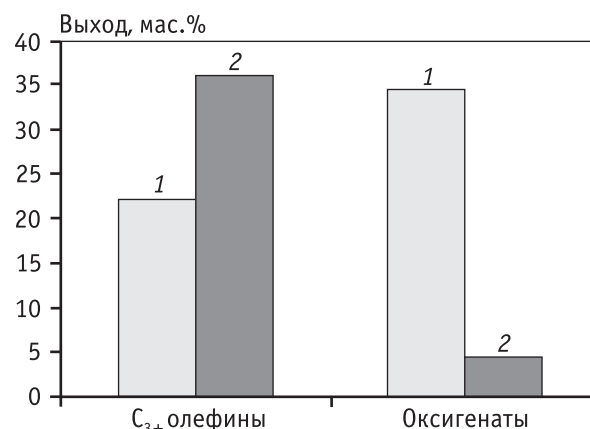


Рис. 2. Выход углеводородов и оксигенатов на Ta—Re/ $\gamma-Al_2O_3$ -катализаторах, полученных из 1 — смеси (Re+Ta монометаллической) и 2 — биметаллического (Re—Ta) комплексов

[14], выход олефиновой фракции составляет ~35 %, тогда как в присутствии катализатора такого же состава, но полученного нанесением смеси алкоксидов тантала и рения, выход олефиновой фракции не превышает ~20%. При этом селективность процесса снижается в результате возрастания выхода оксигенатов (см. рис. 2).

Похожий эффект увеличения выхода алкан-олефиновой фракции наблюдается и при использовании каталитической Pd—Zn-системы, полученной из гетерометаллического комплекса-предшественника. Однако снижение селективности в образовании углеводородов в присутствии катализатора, полученного из смеси монометаллических ацетатных комплексов палладия и цинка, обусловлено увеличением выхода этан-этиленовой фракции (рис. 3).

Данные по изучению структуры катализаторов методом XAFS-спектроскопии и РФЭС показали,

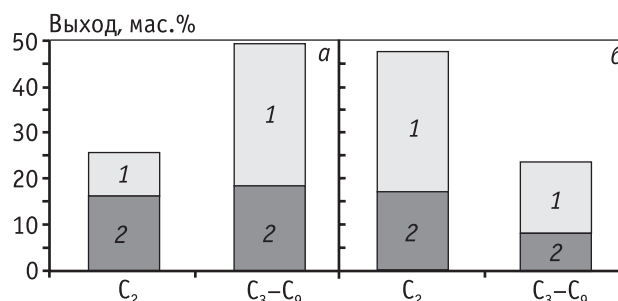


Рис. 3. Выход и состав углеводородов, полученных из этанола в присутствии катализатора, приготовленного из алкоксидного биметаллического комплекса (а) и смеси ацетатных комплексов палладия и цинка (б); 1 — олефины, 2 — алканы

что при нанесении активных компонентов из биметаллических предшественников формируются высокодисперсные активные компоненты ($\langle d \rangle \approx 5-8$ нм), распределенные в непосредственной близости один от другого на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. В отличие от этого при формировании активных компонентов из смеси монометаллических комплексов эффекты межатомного взаимодействия от разных металлов значительно слабее, при этом дисперсность металлсодержащих компонентов, распределенных на поверхности носителя, значительно ниже [15].

Согласно [6], при превращении этанола совместно с цикlopентанолом в жидких продуктах реакции впервые было обнаружено до 15 % этилзамещенных цикlopентанов. В образовании олефинов по реакции (3б) в присутствии Ta—Re/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализатора выход углеводородной фракции существенно выше при добавлении к этанолу бутанола, пропанола и глицерина — наиболее реакционноспособного сореагента по сравнению с бутанолом и н-пропанолом.

При каталитическом превращении смеси этанола и глицерина в присутствии Ta—Re-содержащего катализатора выход олефиновой фракции достигает 60 %, из них содержание разветвленных олефинов составляет 50 %. Как видно из рис. 4 продукты превращения этанола состоят, главным образом, из

олефинов. Степень включения глицерина достигает 90 %.

Сореагент влияет на групповой состав углеводородных продуктов. В продуктах превращения этанола доминируют углеводороды с четным числом углеродных атомов (рис. 4, а). При добавлении глицерина возрастает наряду с углеводородами, содержащими четное число углеродных атомов, содержание углеводородов с нечетными атомами углерода (рис. 4, б).

В табл. 1 представлены данные по выходу углеводородов фракции $\text{C}_3\text{—C}_{10}$, а также по содержанию в этой фракции разветвленных углеводородов. Как видно, содержание разветвленных алифатических углеводородов во фракции $\text{C}_3\text{—C}_{10}$ зависит от используемого катализатора. В присутствии промышленного Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализатора содержание разветвленных алканов $\text{C}_3\text{—C}_{10}$ не превышает 10 %, на Cu-катализаторе содержание разветвленных структур возрастает до 15 %, на Re-системах их содержание составляет уже 50 % и, наконец, в присутствии сложной композиции, состоящей из интерметаллида, Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и MgO содержание изоалканов составляет более 90 %. Весьма важным оказался результат по хромато-масс-спектрометрическому анализу изоалканов C_6 (состав разветвленных олефинов определяли после их гидрирования). Практически во всех экспериментах содержание симметричного мо-

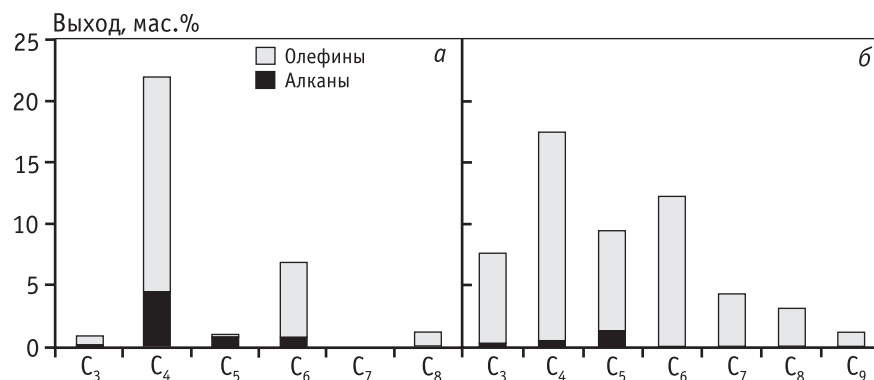


Рис. 4. Выход и состав продуктов превращения этанола (а) и смеси этанола с глицерином (б) в присутствии Ta—Re/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализатора

Таблица 1

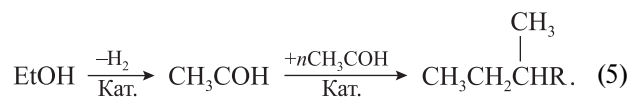
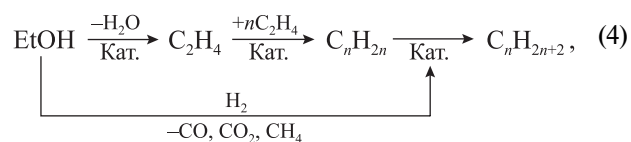
Выход и содержание разветвленных углеводородов $\text{C}_3\text{—C}_{10}$

Выход продуктов, мас. %	Pt	[TiFe _{0,95} Zr _{0,03} Mo _{0,02}]H _{0,02} /Pt/Al ₂ O ₃ /MgO	Cu	Re—W	Re—Ta
$\text{C}_3\text{—C}_{10}$, из них	38,1	27,3	58,95	31,5	35,9
алканов	36,5	20,1	0,23	5,95	0
олефинов	1,6	7,2	58,72	25,56	35,90
Содержание изоструктур во фр. $\text{C}_3\text{—C}_{10}$, мас %	10	90	15	48	53

нометилзамещенного пентана составляет более 90 %. Но из данных по концентрациям в равновесной смеси, рассчитанной по термодинамическим параметрам, следует, что концентрация более устойчивого 2-метилпентана составляет 60 % против 40 % менее устойчивого 3-метилпентана [16]. Этот результат указывает, что смесь образуемых разветвленных углеводородов не равновесна и, скорее всего, не является результатом реакции изомеризации.

С целью изучения механизма образования углеводородов из этанола было исследовано влияние добавок к этанолу наиболее вероятных интермедиатов процесса, таких как ацетальдегид и этилен, всегда присутствующих в продуктах превращения спиртов. Оказалось, что этилен заметно потребляется при превращении этанола в присутствии алюмоплатинового катализатора, увеличивая выход линейных алканов с четным числом углеродных атомов, тогда как ацетальдегид практически не влияет на выход алкановой фракции. И, наоборот, при использовании Re-содержащих биметаллических каталитических систем (W—Re; Ta—Re) ацетальдегид потребляется в реакции превращения этанола, давая монометилзамещенные олефины и алканы, добавленный же этилен практически не влияет на выход углеводородной фракции.

Полученные результаты позволяют предположить, что углеводородная фракция может быть образована в результате олигомеризации этилена или альдольной конденсации ацетальдегида, образуемых из этанола в результате реакций, соответственно, дегидратации и дегидрирования, идущих на начальных стадиях процесса:



Косвенно подтверждают высказанное предположение составы продуктов реакций, близкие к предполагаемым, согласно предложенным маршрутам превращения этанола в углеводороды в присутствии исследуемых катализаторов.

Как видно из табл. 1 и 2 в присутствии алюмоплатинового катализатора доминирует реакция олигомеризации этилена, приводящая к преимущественному образованию линейных углеводородов с четным числом углеродных атомов, тогда как в присутствии Re-содержащих катализаторов из 50 % разветвленных структур доминируют тримометилзамещенные углеводороды.

Водород, всегда образующийся из части этанола, потребляется на гидрирование олефиновых продуктов в присутствии Pt- и Pd-содержащих активных компонентов, обладающих, как известно, повышенной гидрирующей активностью. В присутствии W- и Ta-содержащих компонентов, не обладающих гидрирующей активностью, из этанола образуется, главным образом, олефиновая фракция.

Одним из возможных объяснений образования углеводородов с разным содержанием разветвленных структур является доля вклада реакций олигомеризации и альдольной конденсации интерме-

Таблица 2

Отношение выходов углеводородов во фракции C₄–C₁₀, полученных из этанола с введенным дополнительно либо этиленом, либо ацетальдегидом (доб) к выходу углеводородов из этанола (эт)

Отношение выходов углеводородов	Pt			Re–W		
	Количество добавленного этилена, ммоль			Количество добавленного ацетальдегида, ммоль		
	0	15	60	0	45	180
C _{4доб} /C _{4эт}	1,00	1,96	2,06	1,00	1,68	1,94
C _{5доб} /C _{5эт}	1,00	1,00	1,00	1,00	1,37	2,22
C _{6доб} /C _{6эт}	1,00	0,88	1,23	1,00	1,62	2,79
C _{7доб} /C _{7эт}	1,00	1,00	1,00	1,00	0,90	1,50
C _{8доб} /C _{8эт}	1,00	1,15	1,75	1,00	1,46	3,44
C _{9доб} /C _{9эт}	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,22
C _{10доб} /C _{10эт}	1,00	1,91	2,33	1,00	1,88	8,49

диатов, образуемых из этанола на рассматриваемых каталитических системах.

Олефины, образующиеся из спиртов, — ценные предшественники для получения органических компонентов топлив, а также многих важных кислородсодержащих продуктов органического синтеза, получаемых, например, в процессах карбонилирования/гидрокарбонилирования. В связи с этим создание не зависящих от нефтяного сырья и природного газа автономных процессов получения органических продуктов сопряжено с разработкой эффективных процессов получения водорода и синтез-газа также из продуктов биомассы.

Нами были разработаны пористые мембранно-каталитические системы, проявляющие высокую активность в углекислотном и паровом риформинге продуктов, вырабатываемых из биомассы. Одно из теоретических обоснований интенсификации эндотермических процессов: во внутреннем объеме каталитических каналов мембраны усиливается взаимодействие молекул паров субстратов с активными центрами поверхности, существенно улучшающее массо- и теплообмен [17, 18].

Пористые мембранно-каталитические носители готовили методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [19]. Внутренняя поверхность каналов пористых мембран модифицирована небольшим количеством Pd-содержащих моно- и биметаллических активных компонентов. На рис. 5 представлен общий вид этих мембран.

Нанесено каталитических компонентов, мас. %: 0,023 Pd (а), 0,007—0,014 Pd—Co (б), 0,015—0,03 Pd—Zn (в).

Нанесение активных компонентов осуществлялось алкоксометодом из алкоксидных и ацетатных мо-

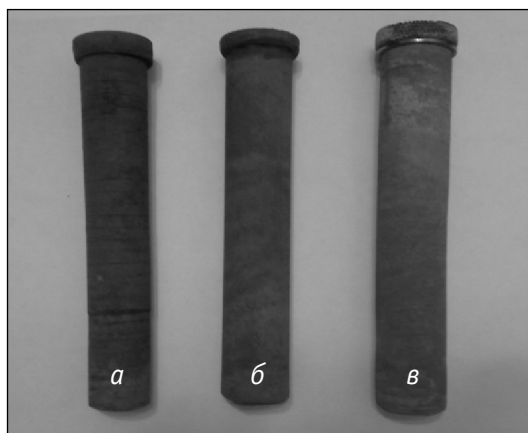


Рис. 5. Общий вид мембранно-каталитической системы

но- и биметаллических комплексов [20]. По существу, такая мембрана, содержащая до 10^7 каталитических пор со средним размером 3 мкм на 1 см^2 поверхности, представляет «ансамбль» нанореакторов. Данные СЭМ и ПЭМ, снабженные станцией высокоэнергетического рентгеновского микроанализа внутренней поверхности среза показали, что частицы активных компонентов характеризуются однородным распределением и средним размером 15—20 нм [20].

В присутствии Pd—Co-содержащего катализатора интенсивно идет углекислотный риформинг этанола и смеси, состоящей из этанола и глицерина, в синтез-газ. Из рис. 6 видно, что производительность по синтез-газу при условном времени контакта 0,1 с составляет до 16000 и 25000 л/(дм³_{мембр.}·ч) при использовании соответственно, этанола и смеси этанола с глицерином.

Мембранно-каталитическая система также проявляет высокую активность при паровом риформинге этанола и уксусной кислоты. В этих опытах отношение пар:субстрат $\approx 13:14$ бралось близким к получаемому в процессе ферментации, чтобы избежать энергоемкой стадии выделения органического субстрата. Практически полная конверсия, как и в

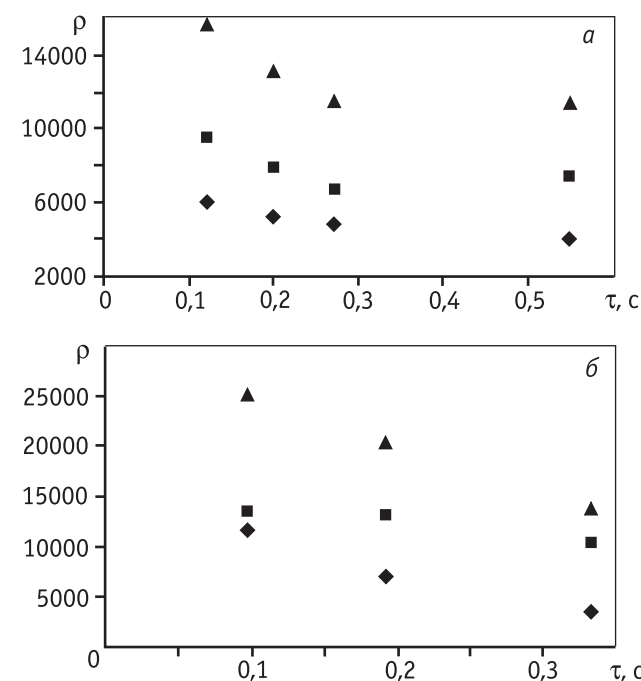


Рис. 6. Удельная производительность (ρ), л/(дм³_{мембр.}·ч), мембранно-каталитической системы в углекислотном риформинге этанола (а) и смеси этанола и глицерина (б); Pd—Co-катализатор; 650 °С, τ — условное время контакта: ◆ — H₂, ■ — CO₂, ▲ — (H₂ + CO₂)

Рис. 7. Схема получения топливных компонентов и водородсодержащего газа

углекислотном риформинге, достигается при 650 °С. Производительность по выходу водорода составляет 600 и 400 л/(дм³_{мембр.}·ч).

При паровом риформинге используемых субстратов селективность по водороду (в расчете на образуемые следы CO, C₂H₄ и CH₄) достигает более 99 %.

Поэтому разрабатываемый способ может быть эффективно использован в компактных топливных электрохимических установках для выработки электроэнергии.

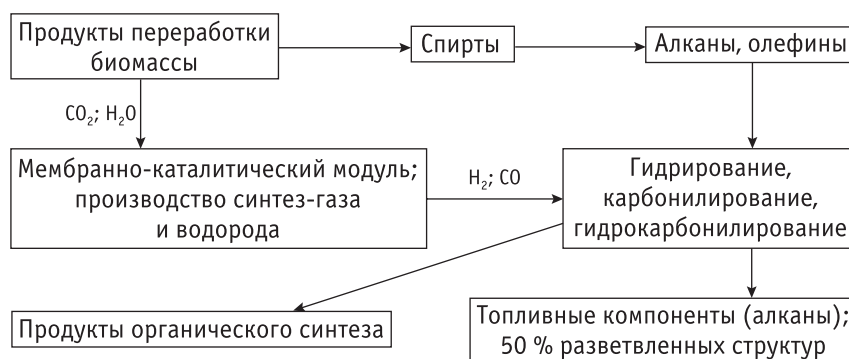
Заключение

Вовлечение продуктов биомассы в инфраструктуру химических производств с целью получения важнейших энергоносителей — одна из приоритетных и перспективных задач в области биокатализа — направлена на рациональное природопользование и решается ведущими исследовательскими центрами мира [21].

Приведенные данные — результаты лабораторных фундаментальных исследований, проводимых в ИНХС РАН совместно с ИОНХ РАН, показывают, что в каталитических реакциях восстановительной дегидратации и конденсации углеводородного остова этанола, а также превращения смеси этанола с другими биоспиртами, возможно получение алифатических углеводородов, являющихся ценными компонентами моторных топлив и сырьем для продуктов органического синтеза. Разработаны каталитические системы, в присутствии которых выход алифатических углеводородов из этанола приближается к теоретически возможному (60 %).

Использование оригинальных мембранно-каталитических систем позволяет осуществлять углекислотный и паровой риформинг этих же первичных продуктов возобновляемой биомассы в водород и синтез-газ с высокой производительностью при умеренных температурах и исчерпывающей конверсии сырья.

Эффективное использование биоспиртов и диоксида углерода по двум рассмотренным направлениям позволяет предложить перспективную прин-



ципальную схему (рис. 7), демонстрирующую возможность производства энергоносителей, а также сырья для получения многих важных соединений органического синтеза из основных первичных продуктов возобновляемой биомассы, получаемых в малоэнергоемких процессах ее переработки.

Технология, согласно приведенной схеме, может быть реализована как на нефтехимических производствах по получению топливных компонентов, так и на предприятиях по получению биоэтанола. Возможно также использование отдельных ее узлов с целью создания мобильных установок по получению водорода или синтез-газа, например, как было упомянуто, интегрированных с топливными элементами в малогабаритных энергетических станциях.

Можно надеяться, что приведенная схема получения топливных компонентов и водородсодержащего газа, альтернативных нефтяному сырью и природному газу, будет реализована в технологии получения энергоносителей на базе возобновляемой биомассы.

Авторы выражают благодарность РФФИ за финансовую поддержку работы (Проекты РФФИ 09-03-12060-офи_м; 08-03-92496-НЦНИЛ_а; 09-03-00133-а) и грант Президента РФ по поддержке ведущих научных школ России НШ-1733.2008.3.

Литература

1. Fierro, J.L.G. In Proceedings of the Europecat IX. Abstracts. Salamanca, Spain, 2009. KN-10. P. 108.
2. Charle D. // Science (Biofuels), 2009. Vol. 324. P. 587.
3. Варфоломеев С.Д., Моисеев И.И., Мясоедов Б.Ф. // Вестник Российской Академии Наук. 2009. Т. 79. № 7. С. 595.
4. Sheldon R.A. In Proceedings of the Europecat IX. Abstracts. Salamanca, Spain, 2009. Vol. 7. P. 107.

5. Tsodikov M.V., Kugel V.V., Yandieva F.A. et al. // Pure Applied Chemistry, 2004. Vol. 76. № 9. P. 1769.
6. Tsodikov M.V., Yandieva, F.A. Kugel V.Ya. et al. // Catalysis Letters 2008. Vol. 121. № 3-4. P. 199.
7. Яндиева Ф.А., Цодиков М.В., Чистяков А.В. и др. // Кинетика и Катализ. 2010. Т. 51. № 4. С. 552.
8. Stadelmann P. // Ultramicroscopy, 1987. Vol. 21. P. 131.
9. Zhong X., Zhu J., Liu J. // Catalysis. 2005. Vol. 236. P. 9.
10. Petraszek A., Costa P.D., Markues R. et al. // Catalysis Today. 2007. Vol. 119. P. 187.
11. Kwarck J.H., Hu J., Mei D. et al. // Science. 2009. Vol. 325. P. 1670.
12. Tsodikov M.V., Chistyakov A.V., Yandieva F.A. et al. // Abstracts of VIII International Conference «Mechanisms of Catalytic Reactions», June 29—July 2, 2009. Novosibirsk. P. 106.
13. Kozitsyna N.Yu., Nefedov S.E., Dolgushin F.M. et al. // «Heterodimetallic PdII-based carboxylate-bridged complexes: Synthesis and structure of single-crystalline PdII—M (M = MnII, CoII, NiII, CuII, ZnII, NdIII, EuIII, CeIV) acetates» // Inorg. Chim. Acta. 2006. Vol. 359. P. 2072.
14. Shcheglov P.A., Drobot D.V. // Chem. Mater. 2002. Vol. 14. P. 2378.
15. Kriventsov V.V., Kochubey D.I., Novgorodov B.N. et al. // Digest reports of the XVII international synchrotron radiation conference (SR-2008), June, 15—20. 2008, Novosibirsk. P. 7.
16. Olah G.A., Moluar A. Hydrocarbon Chemistry. New York: Wiley. 1995. P. 527.
17. Курчатова И.М., Лагунцов Н.И., Цодиков М.В. и др. // Кинетика и катализ, 2008. Т. 39. № 1. С. 120.
18. Хасин А.А. // РХЖ, общества им. Д.И. Менделеева. 2003, Т. XLVII. С. 36.
19. Пат. 2325219 (РФ) от 27 мая 2008 г.
20. Цодиков М.В. Тезисы докладов Международного форума по нанотехнологиям «Rusnanotech 09», 6—8 октября, Москва, 2009. С. 264.
21. Gallezot P. In Proceedings of the Europecat IX. Abstracts. Salamanca, Spain, 2009. PL 6. P. 102.

УДК 665.644.0973

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА СИНТЕЗА ЦИКЛИЧЕСКИХ КЕТАЛЕЙ НА ОСНОВЕ ГЛИЦЕРИНА И НИЗШИХ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ—ВЫСОКООКТАНОВЫХ БИОДОБАВОК К МОТОРНОМУ ТОПЛИВУ

© 2010 г. С.Д. Варфоломеев¹,
В.Б. Вольева¹, С.В. Усачев¹,
И.С. Белостоцкая¹,
Н.Л. Комиссарова¹,
А.В. Малкова¹, А.И. Нехаев²,
А.Л. Максимов², Г.Г. Макаров¹

¹ Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва

² Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

Введение

Производство основных видов жидкого биотоплива — биодизельного и биоэтанола — сопровождается образованием значительных количеств полиолов (глицерина в производстве биодизельного

топлива, пятиатомных моносахаридов в производстве биоэтанола), которые в рамках существующих технологий не находят полного применения, хотя использованию глицерина в последнее десятилетие