

© 2011 г. **Д.Ю. Мурзин**¹,
И.Л. Симакова²

¹ Университет Або Академи, Турку (Финляндия)

² Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск (Россия)

Чем обусловлена переработка биомассы в топливо и химикаты ?

Правительства разных стран в последнее время направляют значительные материальные ресурсы на использования локально доступной биомассы для получения энергии, снижения выбросов CO₂ и уменьшения зависимости от нефти [1]. Преимущества использования биомассы находят все большее понимание среди промышленников и политиков в Финляндии и других странах Европы в связи с непростой ситуацией в лесобумажной промышленности. Низкая доходность и большое количество производственных мощностей переработки древесины в пульпу, превосходящее реальные потребности, заставляют рассматривать, древесину как источник сырья для топлива и химикатов, что, конечно, приведет к увеличению конкурентоспособности лесной отрасли. В странах не богатых лесами источником биомассы может служить растительная биомасса.

Природные запасы источника топлива и химикатов – нефти, согласно современным взглядам, в течение ближайших 40–50 лет будут исчерпаны. Нефть дорожает, и даже при ее наличии использование альтернативного сырья – угля или биомассы будет более выгодно.

В настоящее время на нефтеперерабатывающих заводах нефть разгоняют на фракции, подвергаемые дальнейшей переработке. Лигноцеллюлозное сырье, также может быть подвержено фракционированию, при этом химикаты и топливо, получаемые из биомассы, будут нейтральны по отношению к выбросам CO₂.

Первое поколение биотоплива производится из растительного сырья, углеводов и масел, которые

могут использоваться и для производства продуктов питания. Возникающая при этом дилемма довольно сложна, так как получение биоэтанола из зерна не только аморально по мнению многих потенциальных пользователей и производителей, но и удорожает продукты питания. В мире миллионы людей страдают от голода, поэтому использование продуктов питания как сырья для биотоплива первого поколения может быть только временным.

Отметим, что транспортный сектор потребляет около 28 % всей энергии [1], при этом выбор топлива не такой уж большой. Биотопливо может вообще не понадобиться, если будут внедрены альтернативные автомобильные двигатели. Предпринимаются попытки использования так называемого возобновляемого электричества, солнечной энергии для автомобилей. Примеры альтернативных автомобилей уже существуют. Пока опыт использования электромобилей не велик и, вероятно, еще нескоро откажутся от использования жидкого топлива из нефти, маловероятно, что и авиационное топливо (также из нефти) будет заменено альтернативным.

В случае применения альтернативных источников энергии, например, солнечной, нефти, возможно, будет достаточно не только для авиационного топлива, но и для химикатов.

Химическая промышленность в настоящее время использует 5–10 % от общего потребления нефти и газа, поэтому даже при увеличении в будущем потребности в химикатах, нефти может быть достаточно. Возобновляемое же сырье может быть даже дешевле, чем нефть.

В связи с тем, что первое поколение топлива и химикатов, получаемое из биомассы, например, биоэтанол из кормового зерна, имеет много недостатков, большое внимание в мире уделяется разработке следующих поколений биотоплива и химикатов из лигноцеллюлозной древесной и растительной биомассы, не представляющей пищевой ценности для человека [1–3].

Мурзин Д.Ю. – докт. хим. наук, профессор, Åbo Akademi University (Турку, Финляндия). E-mail: dmurzin@abo.fi.

Симакова И.Л. – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник, зав. группой катализаторов на углеродных носителях ИК СО РАН (Новосибирск, Россия). Тел.: (383) 326-95-31. E-mail: simakova@catalysis.ru.



Рис. 1. Автомобиль с газогенераторным двигателем – применение биомассы в качестве моторного топлива – в годы второй мировой войны (архив проф. А. Холмена, Тронхейм, Норвегия)

Из-за важности этой темы в последнее время появились сотни статей и десятки обзоров, обсуждающие как biorefineries, не совсем точно называемые «биоНПЗ», так и отдельные аспекты переработки биомассы [4–20] (английский термин отражает переработку или рафинирование биомассы, не включая при этом слово «нефть», которое присутствует в русском варианте).

Применение биомассы как топлива, так и в производстве химикатов не является чем-то новым. Еще Р. Дизель, разрабатывая двигатель, использовал для него масла растительного происхождения, а во вре-

мя второй мировой войны древесная биомасса применялась в качестве топлива (рис. 1), а, например, химическая промышленность Швеции основывалась на древесном сырье.

С открытием нефтяных месторождений, нефть заменила не только биомассу, но и уголь, который в некоторых странах Европы, например, в Германии, до конца 1950-х годов оставался основным сырьем.

Древесная биомасса

Лигноцеллюлоза – волокнистый материал, состоящий из клеточных стенок растений и включающий целлюлозу (≈ 40 мас.%), гемицеллюлозу (≈ 25 мас.%) и лигнин (рис. 2).

Целлюлозы на нашей планете около 700 млрд т, это самый распространенный на Земле органический материал, что и определяет интерес к нему как к источнику возобновляемого сырья. Каждый год возобновляется около 40 млрд т биомассы, однако только 200 млн т поступают на переработку. Целлюлоза и гемицеллюлоза – полисахариды. Целлюлоза – линейный полисахарид, построенный из гликозидных звеньев. Звенья D-глюкозы в целлюлозе соединены β -1,4-гликозидными связями, что приводит к формированию кристаллической структуры целлюлозы с внутри- и межмолекулярными водородными связями.

В целлюлозе не так много пространства вокруг гликозидного (мостикового) кислорода (рис. 3), и доступ гомогенного или гетерогенного катализатора к этой связи ограничен. Количество мономеров глюкозы может достигать 15 тыс., средняя молекулярная масса – $(3\div 5) \cdot 10^5$ г/моль. Целлюлоза растворима в довольно необычных растворителях: концентрированном растворе ZnCl_2 , а также ионных жидкостях [5]. Более широкому применению целлюлозы будет способствовать разработка экономически конкурентоспособных технологий.

Гемицеллюлоза состоит из нескольких мономеров (рис. 4, 5). Например, арабиногалактан лиственницы (рис. 4) в качестве скелетной основы имеет связанную

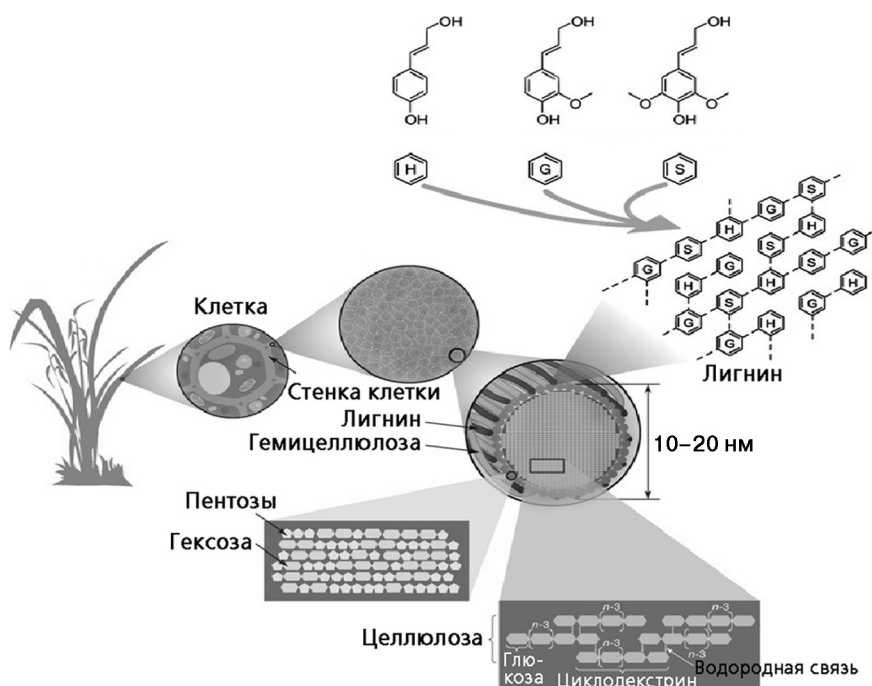


Рис. 2. Структура лигноцеллюлозной биомассы [4]

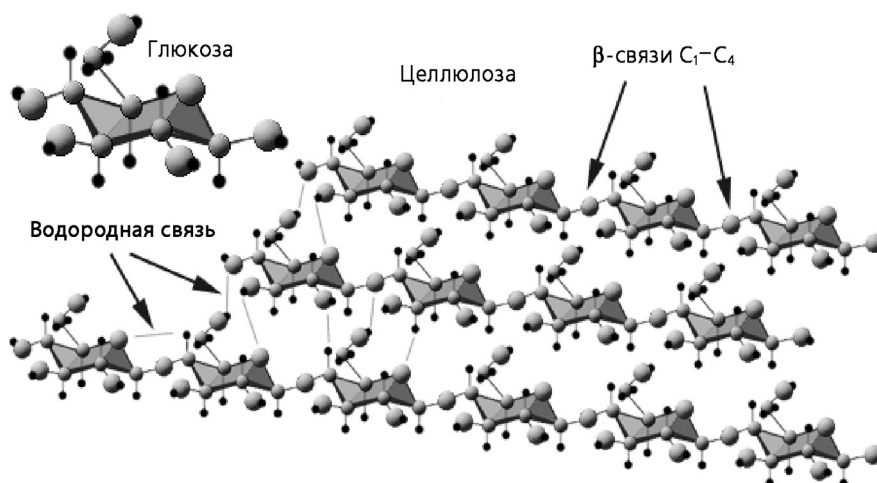


Рис. 3. Структура целлюлозы

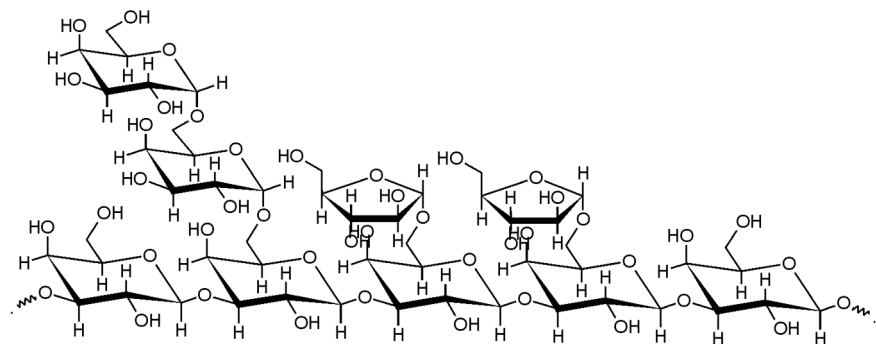


Рис. 4. Структура арабиногалактана

(1, 3) β -галактопиранозу и в разветвлении имеющую звенья D-галактопиранозы, L-арабинофуранозы и D-глюкороновой кислоты. Среднее соотношение галактозы, арабинозы и глюкороновой кислоты в арабиногалактанах приблизительно 5 : 1 : 0,08, а молекулярная масса – $(2+10) \cdot 10^4$ г/моль. Углеводы C_6 в гемицеллюлозе состоят, кроме глюкозы, из маннозы и галактозы, углеводы C_5 в дополнение к арабинозе включают и ксилозу.

Стерическая заслоненность из-за наличия боковой цепи и присутствие аксиальных гидроксильных групп в разных сахарах гемицеллюлозы препятствуют формированию кристаллической структуры, способствуя взаимодействию с разными компонентами биомассы, в том числе с целлюлозой.

Как только структура полисахарида (целлюлозы или гемицеллюлозы) разрушается, получаемые сахара могут быть превращены в полезные химические вещества гомогенным, гетерогенным или ферментативным катализом.

В состав лигноцеллюлозы кроме полисахаридов входит лигнин (см. рис. 2), – трехмерный полимер, состоящий из звеньев пропилфенола. Будучи встро-

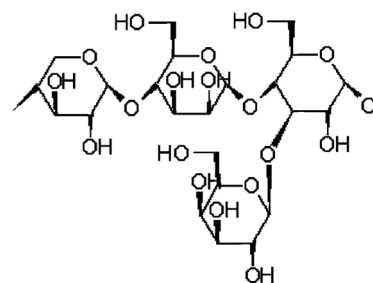


Рис. 5. Углеводы в гемицеллюлозе: ксилоза–(1,4) β -манноза–(1,4) β -глюкоза–(1,3) α -галактоза

ен в структуру клеточной сетки, лигнин является не только связующим, но и антибактериальным веществом, защищающим лигноцеллюлозу от микроорганизмов.

Кроме полимеров, лигноцеллюлоза содержит протеины и так называемые экстрагенты – жирные кислоты, терпены, стильбены, лигнаны и неорганические компоненты, включая металлы.

Технологии переработки биомассы

Общий подход к переработке биомассы представлен на рис. 6. Поскольку структура биомассы отличается от состава нефти, являющейся сегодня базой для производства топлив и химикатов, то вполне понятно, что технологии переработки биомассы отличаются от широко используемых на НПЗ. Отметим, что в целом соотношение кислорода с углеродом в лигноцеллюлозной биомассе близко к единице, что неблагоприятно для производства моторных топлив, которые используют углеводороды в качестве сырья. Однако небольшое количество кислорода в топливе благоприятно для бензинового двигателя, поэтому стратегия использования биомассы для моторных топлив должна включать стадии существенного (но не абсолютного) удаления кислорода.

Многие полупродукты химической промышленности содержат кислород, например, соотношение углерода с кислородом в метаноле, уксусной кислоте и этиленгликоле близко к таковому для биомассы, а для других важных химикатов оно может составлять от 0,3 до 0,6. Таким образом, эти вещества не требуют очень высокой степени удаления кислорода.

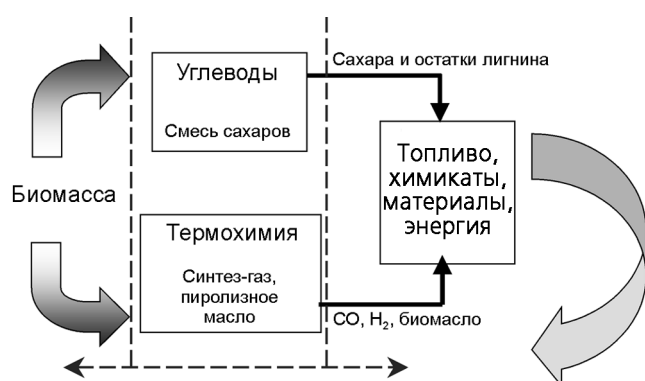


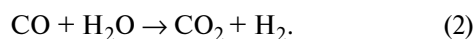
Рис. 6. Концептуальная переработка биомассы

Газификация

Основные процессы переработки биомассы можно условно поделить на два класса. Первый основан на газификации или пиролизе биомассы при довольно высоких температурах, тогда как второй использует относительно мягкие условия и включает гидролиз в качестве ключевой стадии. При газификации в присутствии кислорода или воздуха идет реакция окисления с образованием CO , H_2 и H_2O .



Получаемый синтез-газ характеризуется неблагоприятным соотношением CO с водородом, если последующей стадией процесса переработки биомассы должен быть синтез по Фишеру–Тропшу с $\text{CO} : \text{H}_2 = 0,5$, поэтому перед стадией Фишера–Тропша целесообразно проводить реакцию сдвига водяного газа



Реакции Фишера–Тропша и ее практическое применение с использованием в качестве сырья угля рассмотрены в [21], поэтому мы не будем останавливаться подробно на ней, упомянем только те процессы газификации, где может использоваться в качестве сырья биомасса.

В 2009 г. фирмы «Neste» и «Stora Enso» запустили демонстрационную установку мощностью 656 т/год с дальнейшими планами пуска уже коммерческой установки в 2016 г. мощностью 100 тыс. т/год. В декабре того же года французское агенство по атомной и альтернативной энергии объявило о планах строительства пилотной установки по переработке биомассы в жидкое топливо (дизель, керосин и нафта) мощностью 75 тыс. т/год по лесному и сельскохозяйственному сырью и 23 тыс. т/год по продукту.

Таблица 1

Состав газа, мас.%, полученного после газификации биомассы в потоке при 950–1200 °C (А), в циркулирующем кипящем слое: Б – под давлением при 850–900 °C, В – «Güssing» при 550–850 °C

Компонент	А	Б	В
CH_4	< 0,1	8,18	9–11
C_2 -фр.	0,0	1,61	2–3
C_3 -фр.	0,0	0,0	0,5–1
CO	50	10,82	22–25
CO_2	14	21,05	20–5
H_2	27	13,56	38–40
N_2	4	8,05	1,2–2,0
H_2O (пар)	35,84	40	
H_2S	0,12	0,01	~ 0,15
S org.	< 0,1	Н. о.	~ 0,03
HCl	Н. о.	0,00	Н. о.
NH_3	0,4	0,29	0,1–0,2
HCN	0,3	Н. о.	Н. о.
C_6H_6	Н. о.	0,26	Н. о.
C_{10}H_8	Н. о.	0,27	Н. о.

Отметим, что состав продуктов после газификации зависит от типа газификации. В качестве примера приведем состав газа для нескольких реакторов (табл. 1).

Одна из важных стадий всей технологии газификации с последующими ступенями конверсии водяного газа и реакции Фишера–Тропша – очистка газов после газификации, которая естественно влияет на эффективность последующих каталитических превращений. Газы после газификации содержат довольно большое количество примесей, как органических так и неорганических, изначально присущих биомассе, поэтому очистка газов очень сложна, несмотря на опыт по очистке разных газовых смесей от CO_2 .

Отметим, что не только древесная биомасса может быть подвержена газификации/пиролизу, но и сырье, получаемое при низкотемпературной обработке биомассы с использованием химических реагентов, например, так называемый черный щелок (black liquor) – водный раствор многокомпонентной смеси органических и минеральных веществ, образующийся при варке целлюлозы. На рис. 7 пред-

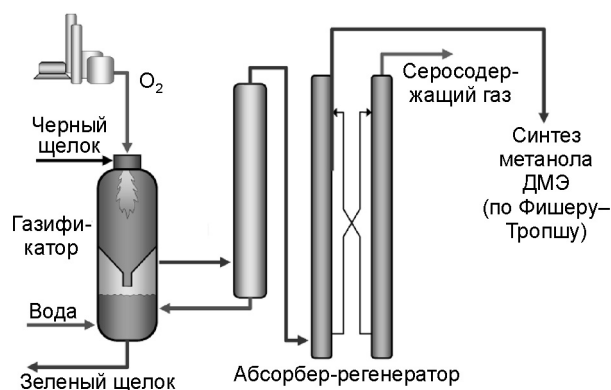


Рис. 7. Схема газификации черного щелока CHEMREC

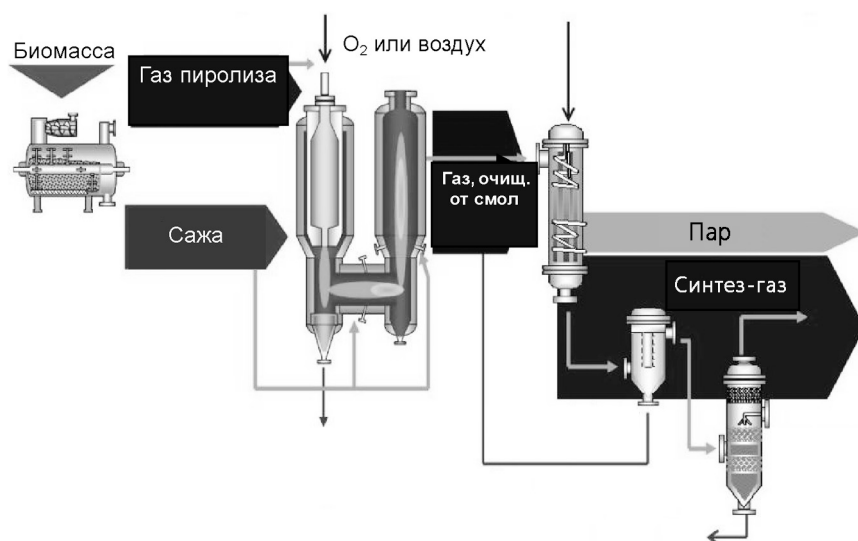


Рис. 8. Технология CHOREN переработки биомассы [22]

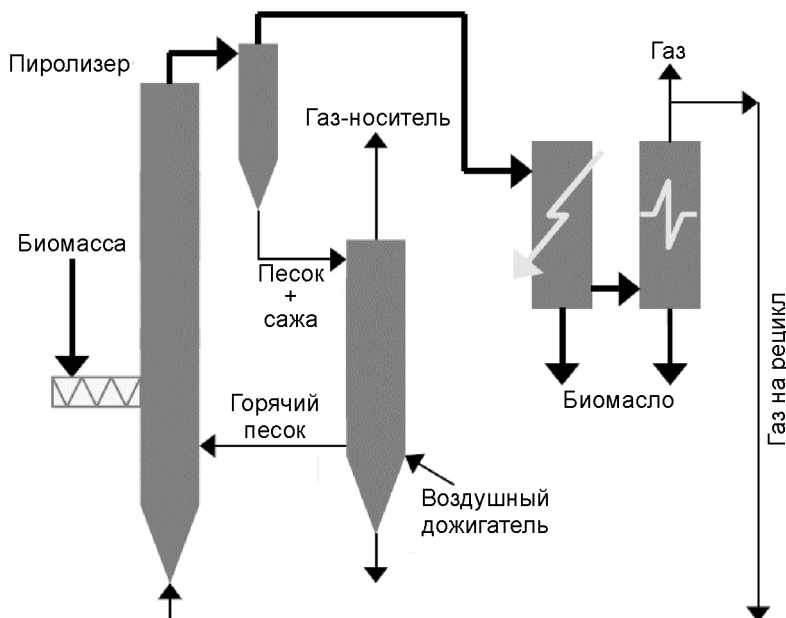


Рис. 9. Пиролиз биомассы в реакторе кипящего слоя с циркуляцией

ставлена схема газификации черного щелока для производства синтез-газа с последующим синтезом диметилового эфира. Демонстрационная установка была запущена в Питео (Швеция) в сентябре 2010 г.

На рис. 8 приведена схема процесса фирмы CHOREN, которая подразумевает низкотемпературное частичное окисление (пиролиз) частично осушенной биомассы (до 15–20 % влаги) в присутствии кислорода или воздуха при $t = 400\text{--}500\text{ }^{\circ}\text{C}$ с последующей высокотемпературной газификацией.

Отметим, что пиролиз биомассы может проводиться как предварительная стадия перед газификацией, так и отдельно.

Наибольшей мощностью характеризуются установки пиролиза фирм «Ensyn» (4 т/ч, циркуляционный кипящий слой) и «Dynamotive» (8 т/ч, кипящий слой).

Пиролиз может проводиться в реакторе кипящего слоя с циркуляцией (рис. 9), при этом состав продуктов зависит от времени пребывания в реакторе. Длительный контакт приводит, в основном, к газообразным продуктам, тогда как так называемый быстрый пиролиз с 1–2-с контактами позволяет получить до 75 % так называемого биомасла. Особенность последнего в том, что в его состав входит большое количество кислот [23–25], поэтому pH этого масла довольно низкий (2,5), получаемый продукт неустойчив, подвергается превращениям при хранении, и в дополнение к этому имеет низкую энергетическую ценность (17 МДж/кг).

Использование биомасла напрямую в качестве моторного топлива невозможно. Один из путей переработки биомасла может быть связан с его утилизацией для получения электроэнергии. Альтернативными могут стать дальнейшие каталитические превращения, например, с использованием цеолитов [25] или паровой риформинг биомасла [26].

Попытки использовать каталитический пиролиз [23, 24] приводят к незначительному изменению состава биомасла по сравнению с термическим пиролизом, что объясняется низкой эффективностью взаимодействия твердого сырья с твердым катализатором. При каталитическом пиролизе с использованием, например, цеолитов в качестве катализаторов происходят: сначала – термический пиролиз, затем – каталитическое превращение паров. Получаемое при таком каталитическом пиролизе биомасло содержит приблизительно 200 продуктов, что отражает сложный состав используемого сырья.

Деполимеризация

Деполимеризация биомассы не требует таких жестких условий (высоких температур) как пиролиз или газификация. Промышленную варку древесины ведут при 150–180 °С, что приводит к делигнификации, т.е. разложению лигнина и гемицеллюлозы. Гидролиз гемицеллюлозы в присутствии минеральных кислот возможен и при более низких температурах (100–110 °С) [27], гидролиз же кристаллической целлюлозы значительно затруднен.

Кислотный гидролиз гемицеллюлозы возможен в присутствии гомогенных и гетерогенных катализаторов [28]. Так, кислотный гидролиз арабиногалактана и галактоглюкоманнана был изучен в присутствии ионно-обменных смол, которые активны при $pH = 3$, 100 °С и позволяют осуществить селективное отщепление (рис. 10) только арабинозы, что не достигается при использовании минеральных кислот.

Гидролиз может проводиться в присутствии кислот или оснований [29, 30], а также ферментов [31], обеспечивая в последнем случае высокую селективность. Ферментативный гидролиз характеризуется высокой стоимостью ферментов и недостаточной активностью, тогда как использование минераль-

ных кислот неизбежно ведет к коррозии аппаратуры и требует увеличения стоимостных затрат для принятия специальных мер по ее предотвращению. Гомогенный катализ, кроме того, сопряжен с рекуперацией катализатора.

Ферментативный катализ требует применения высокоспецифичных целлюлаз и является, по сути, гетерогенным процессом, зависящим от таких физико-химических свойств, как кристалличность, степень полимеризации, поверхность, присутствие лигнина и гемицеллюлозы, если в качестве сырья не используется целлюлоза. Все это, как отмечалось, приводит к невысокой скорости реакции.

Обзор процессов гидролиза целлюлозы в присутствии минеральных кислот дан в [9]. Отметим, что использование разбавленной серной кислоты в гидролизе целлюлозы до глюкозы было реализовано еще в годы первой мировой войны. Впоследствии использовались и другие минеральные кислоты, такие как соляная и плавиковая. Кроме коррозии, необходимости рекуперации кислот, нейтрализации отходов, удаления продуктов деградации, существует проблема вторичного превращения сахаров, приводящего к низкой селективности по сахарам из-за последовательной реакции дегидратации, ухудшению качества исходного сырья для ферментации и повышению затрат. Так как скорости гидролиза целлюлозы и деструкции глюкозы близки, то одним из способов понизить вклад деструкции может быть совмещение гидролиза с другими процессами, например, с гидрированием, приводящим к образованию сахарных спиртов, намного более стабильных, чем сахара.

Гидролитическое гидрирование. Концепция проведения гидролиза совместно с гидрированием была высказана еще А.А. Баландиным с сотр., которые исследовали гидролитическое гидрирование целлюлозы [32] на нанесенных Ru, Pd и Pt-катализаторах в присутствии фосфорной и серной кислот, геми-

целлюлозы [33] и даже древесины [34], однако в последнее время произошел настоящий ренессанс реакции уже без использования разбавленных растворов кислот, с применением только воды.

В 2006 г. П. Деле и А. Фукуока [35] указали на возможность проведения этой реакции в воде, что послужило началом серии работ [36–42] с использованием разных катализаторов, в которых кис-

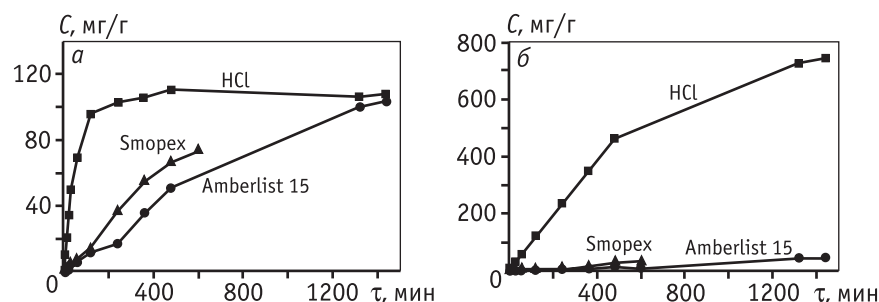


Рис. 10. Гидролиз арабиногалактана с отщеплением арабинозы (а), галактозы (б) в присутствии минеральных кислот и гетерогенных катализаторов [28]

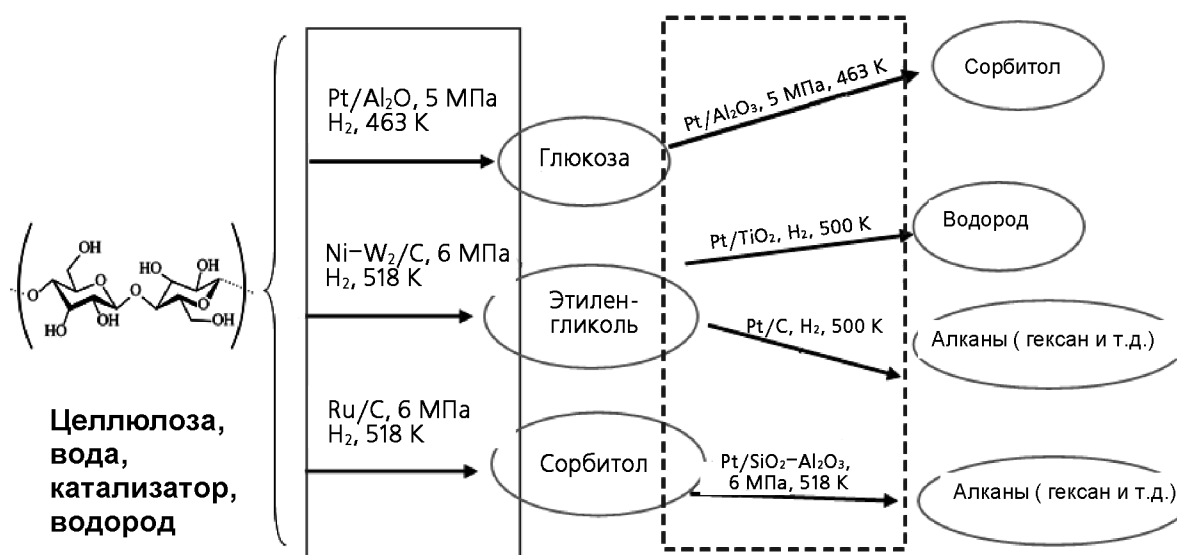


Рис. 11. Примеры совмещенных процессов с использованием гидролиза целлюлозы в качестве первой стадии

лотная функция носителя, ускоряющая гидролиз, сопряжена с металлической, обеспечивающей гидрирование. Наряду с Ru/C, Pt/SiO₂–Al₂O₃, промотированный никелем карбид титана также показал высокую активность в воде при 160–220 °C и высоком давлении водорода (рис. 11).

Кроме целлюлозы, гидролитическому гидрированию могут быть подвержены и смеси целлюлозы и гемицеллюлозы (например, ксилана) [43]. При этом получают сорбитол и, соответственно, продукт гидрирования ксилозы – ксилитол (рис. 12).

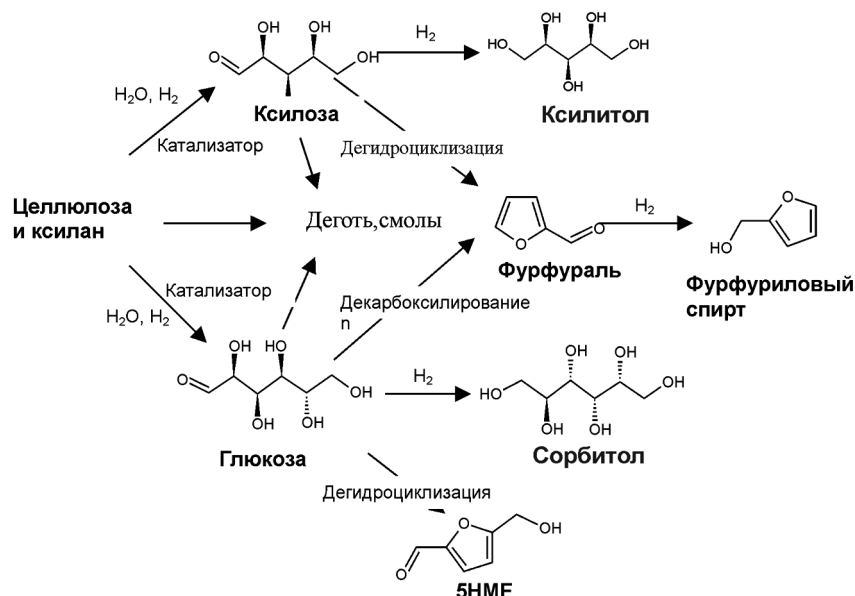


Рис. 12. Схема каталитических превращений при гидролитическом гидрировании смеси целлюлозы и ксилана

Ферментация. Для получения биоэтанола из лигноцеллюлозной биомассы возможно проведение этих двух процессов гидролиза и ферментации раздельно, при этом особое внимание должно быть уделено тому, чтобы побочные вещества, получаемые при гидролизе, не влияли отрицательно на микроорганизмы, применяемые при ферментации. Такими ингибиторами дрожжей ферментации являются фурфурол, гидроксиметилфурфурол, органические кислоты и фенолы, получаемые в значительных количествах при использовании разбавленных кислот, требующих температур до 200 °C. Возможно удаление этих ингибиторов с помощью активированного угля.

Использование концентрированных кислот позволяет снизить температуру, приводя к уменьшению количества побочных продуктов – ингибиторов брожения сахаров до этилового спирта. Основным недостатком проведения гидролиза в присутствии высококонцентрированных кислот – необходимость ее отделения от продуктов, например, с использованием мембранных технологий или хроматографического разделения, что естественно приводит к увеличению стоимости.

Использование концентрированных кислот позволяет снизить температуру, приводя к уменьшению количества побочных продуктов – ингибиторов брожения сахаров до этилового спирта. Основным недостатком проведения гидролиза в присутствии высококонцентрированных кислот – необходимость ее отделения от продуктов, например, с использованием мембранных технологий или хроматографического разделения, что естественно приводит к увеличению стоимости.

Неудивительно, что прилага-

ются усилия для совмещения гидролиза целлюлозы и ферментации. Так шведская фирма «Sekab Ab» эксплуатирует пилотную установку производства биоэтанола из древесной щепы по однокаскадному принципу совмещения гидролиза и ферментации. Одним из основных преимуществ такого оформления процесса (помимо упрощения) является низкая концентрация сахаров в реакторе, которые ингибируют ферменты брожения.

Каталитические превращения этанола подробно обсуждены недавно [44], поэтому в данном обзоре эти реакции не рассматриваются.

Биобутанол, как и биоэтанол, может быть получен не только из химического сырья гидрированием масляного альдегида — продукта гидроформилирования пропилена, но и переработкой сахара или крахмала сельскохозяйственных растительных культур (биобутанол I поколения), а также целлюлозы растений.

В первой половине XX века биобутанол производили из кукурузы или патоки ферментацией с помощью бактерий *Clostridium acetobutylicum*, в результате получался ацетон, бутанол и этанол (процесс АБЭ) [45]. Побочными продуктами ферментации АБЭ являются водород, изопропанол, уксусная, молочная, пропионовая и масляная кислоты, а также диоксид углерода и липиды. Необходимость разделения основных продуктов ферментации и удаления побочных продуктов влияла на себестоимость биобутанола.

(Био)бутанол может заменять бензин в качестве топлива даже в большей степени, чем этанол, благодаря своим физическим свойствам, экономичности, безопасности, а также ввиду того, что его использование не требует модернизации двигателей автомобилей.

По сравнению с этанолом, бутанол может быть смешан в более высоких пропорциях с бензином и использоваться в существующих автомобилях без модификации системы формирования воздушно-топливной смеси. Теплотворная способность бутанола сравнима с бензином и на 30 % выше этанола, при этом бутанол безопаснее в использовании, поскольку в шесть раз меньше испаряется, чем этанол и в 13,5 раз менее летуч, чем бензин.

Небольшая компания «Butyl Fuel» из США в 2009 г. построила пилотную установку для производства бутанола по технологии, устраняющей получение нежелательных продуктов, включая уксусную, молочную, пропионовую кислоты, ацетон, изопропанол и этанол, с получением углекислого газа, водо-

рода, масляной кислоты и бутанола. Этот процесс удваивает выход бутанола на единицу сырья.

Из крупных фирм отметим «Du Pont» и «British Petroleum», объявивших о партнерстве в производстве биобутанола. Планируется инвестировать 400 млн долл. в строительство установки, на которой сначала будут производить этанол, а потом приступят к выпуску биобутанола.

Как было отмечено, производство биобутанола было практически свернуто в развитых западных странах в 1960 гг., тогда как в СССР еще в течение ряда лет работали установки по методу АБЭ [45].

Молочная кислота упоминалась как нежелательный побочный продукт ферментации при получении спиртов, однако она может быть целевым продуктом гомолактической ферментации глюкозы $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2 CH_3CH(OH)COOH$.

Около половины мирового производства молочной кислоты осуществляется микробиологическим методом, основанным на сбраживании таких ценных сахаросодержащих растительных субстратов, как рафинадная патока, меласса, кристаллическая сахароза, сахарный сироп и др., что существенно отражается на себестоимости конечного продукта.

В России молочная кислота промышленным способом вырабатывается только на Задубровском заводе [46] из сахарозосодержащего сырья. Его производительность 2 тыс. т 40 %-ной молочной кислоты в год, потребность же промышленности в молочной кислоте около 5 тыс. т в год. В стране полностью отсутствует производство солей молочной кислоты для пищевых целей, потребность в которых составляет свыше 1000 т в год и будет расти в будущем. А пока на рынке России наряду с дешевой 80 %-ной молочной кислотой реализуются 60 %-ный лактат натрия и 5-водный лактат кальция голландского производства.

Отечественные биотехнологи прилагают значительные усилия для создания высокоэффективных и ресурсосберегающих технологий производства молочной кислоты с целью замены дорогостоящих и дефицитных источников углеводов более дешевым и доступным сырьем, например, такими отходами перерабатывающей промышленности и сельского хозяйства как молочная сыворотка, а также отходы переработки яблок, выжимки и нестандартное яблочное сырье. Это позволит обеспечить промышленность пищевой молочной кислотой высокого качества. На базе дешевой молочной кислоты, а также ее лактатов, могут быть разработаны перспективные

технологии синтеза пропиленгликоля, получаемого из продуктов нефтесинтеза.

Переработка сахаров в топливо и ключевые интермедиаты (platform chemicals)

Общая структура переработки целлюлозы и гемицеллюлозы представлена на рис. 13. Получаемые в результате гидролиза сахара могут быть в дальнейшем переработаны с применением гетерогенного катализа в производные — спирты в результате гидрирования или кислоты по реакции окисления. Более детально реакции с участием взятой в качестве примера арабинозы описаны на рис. 14. Реакции

гидрирования и окисления спиртов рассмотрены в обзоре [8], где показано, что наиболее активны в реакциях гидрирования сахаров нанесенные Ru-катализаторы [47], тогда как при окислении сахаров недавно большую популярность получили нанесенные Au-катализаторы [48–50]. При этом реакция является структурно чувствительной, и скорость ее зависит от размера кристаллитов золота (рис. 15) [50]. Фундаментальные причины структурной чувствительности и кинетические модели, описывающие зависимости, аналогичные приведенной на рис. 15, обсуждены недавно с использованием термодинамической модели, предложенной В.Н. Пармоном [51] и Д.Ю. Мурзиным [52, 53].

Глюкоза и продукт ее гидрирования — сорби-

тол могут быть переработаны в водород, синтез-газ, алкены и оксигенаты, при использовании водяного риформинга (рис. 16), изначально разработанного для получения водорода [11, 54–56]. Кроме глюкозы и сорбитола могут быть использованы другие оксигенаты: глицерин, этиленгликоль и метанол. Реакция в основном происходит на нанесенных Pt-катализаторах, в качестве носителя могут использоваться оксиды алюминия, титана и циркония. Палладий менее активен, а родий, рутений и никель более селективны при получении алканов, чем водород [11], что связано с разной способностью металлов расщеплять C–O и C–C-связи. Кислотность носителя также важна, поскольку один из многих маршрутов реакции, приводящий к образованию алканов, может рассматриваться как последовательность стадий дегидратации и гидрирования. Общая схема превращений намного более сложная (рис. 17) [57], и в данной реакции образуется большое число продуктов (рис. 18).

Выход гексана может быть увеличен при использовании водорода, однако в любом случае число атомов углерода в алканах

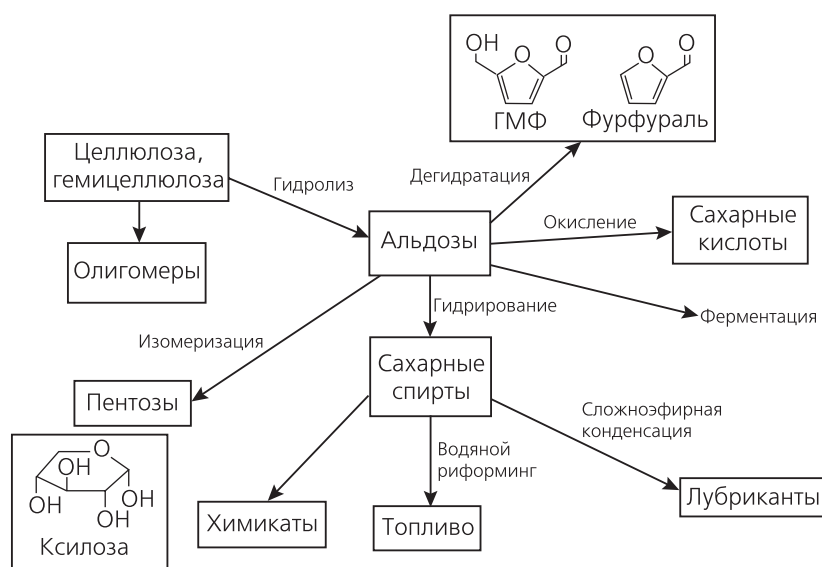


Рис. 13. Схема превращений целлюлозы и гемицеллюлозы

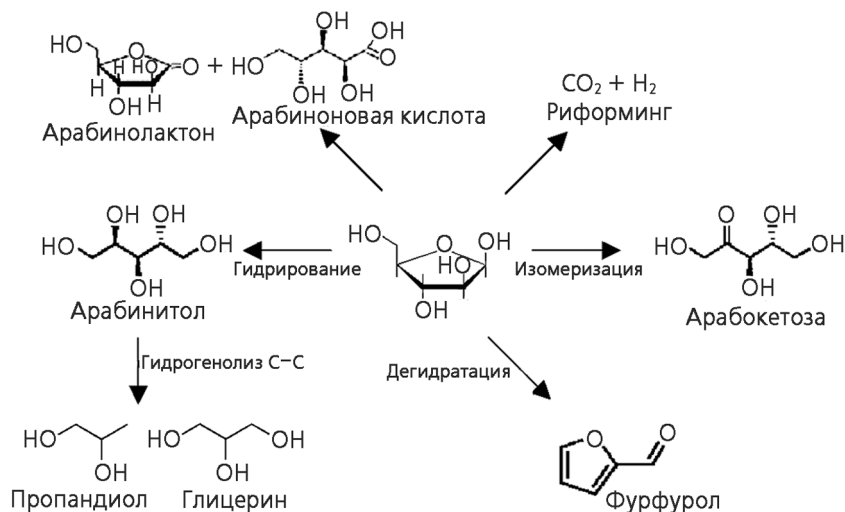


Рис. 14. Каталитические превращения арабинозы

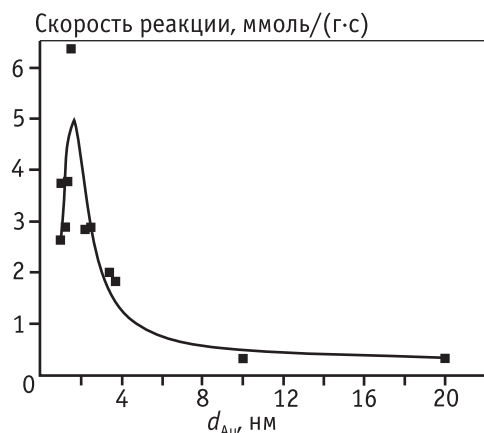


Рис. 15. Скорость реакции окисления арабинозы в зависимости от размера (d) кластеров золота

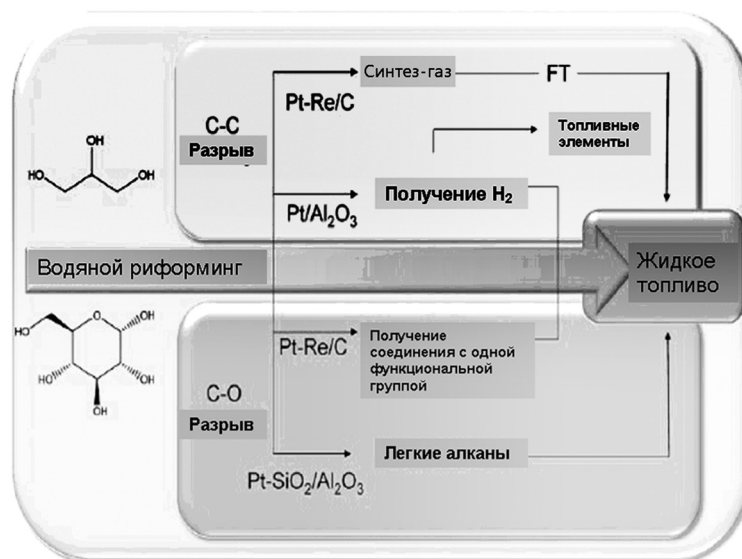


Рис. 16. Водяной риформинг сахаров и полиолов

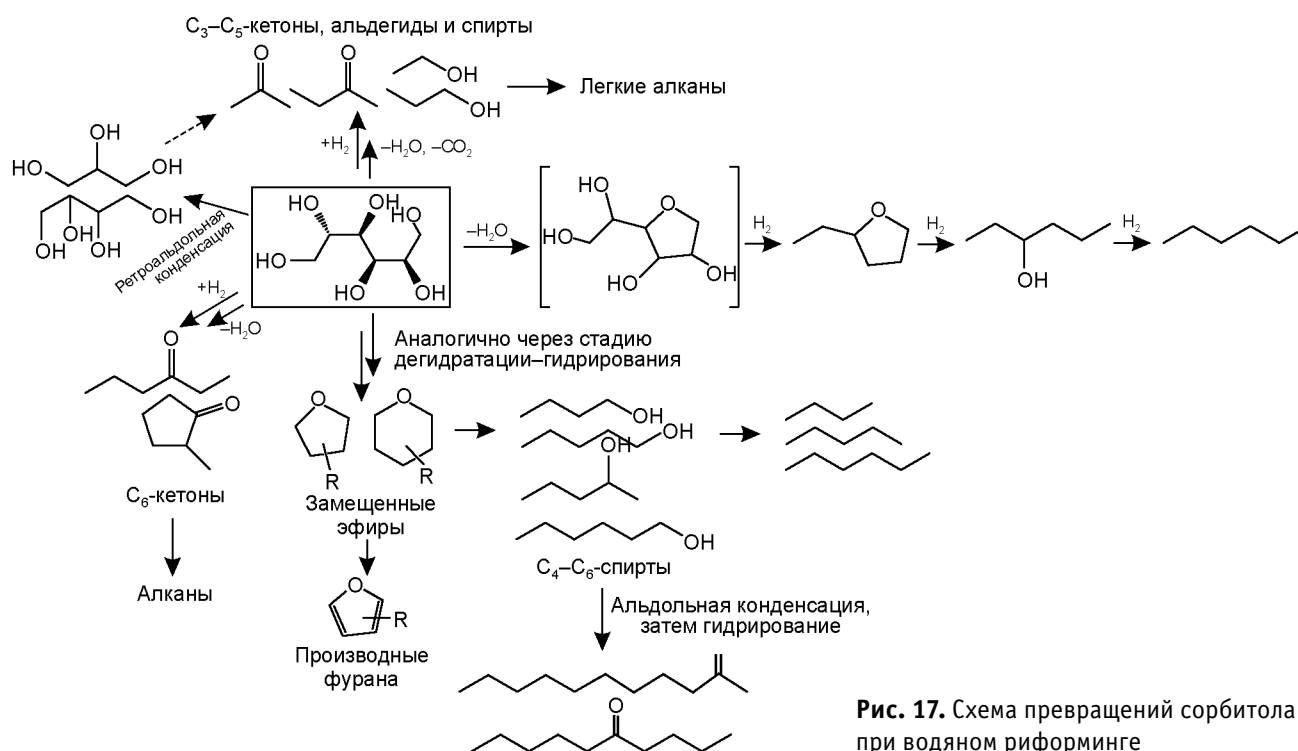
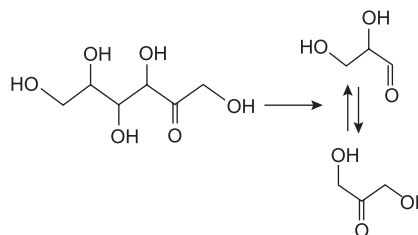


Рис. 17. Схема превращений сорбитола при водяном риформинге

теоретически не может превысить шести, что недостаточно для использования продукта водяного риформинга полиолов в качестве моторного топлива. Возможно и расщепление цепи в результате ретроальдольной конденсации (РАК). [11]. Пример РАК фруктозы:



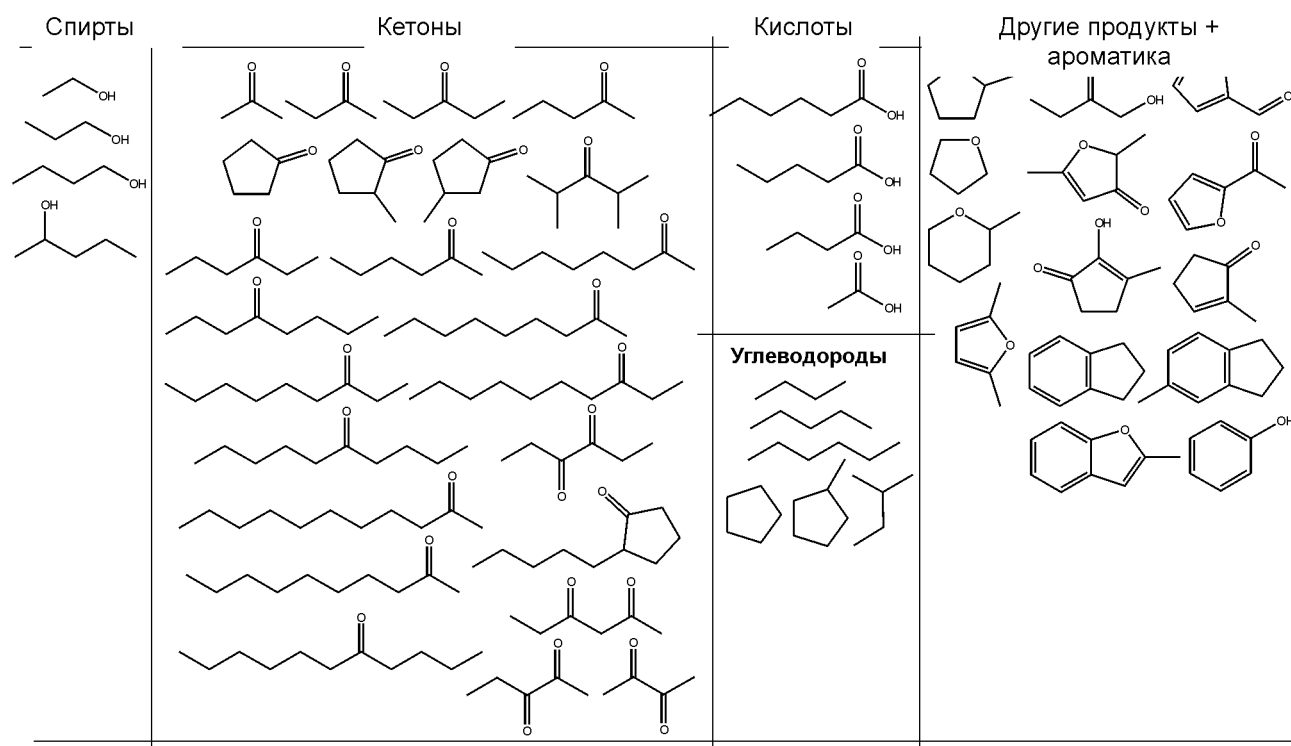


Рис. 18. Основные продукты водяного риформинга сорбитола

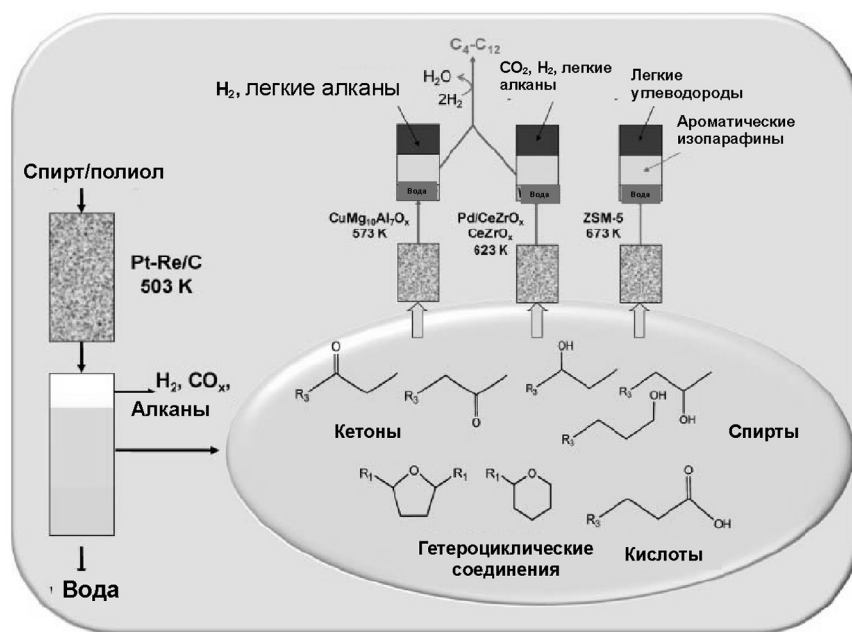


Рис. 19. Получение алканов из сахаров и полиолов [11]

В присутствии Pt–Re-катализатора на углеродном носителе (рис. 19) можно частично удалять кислород с получением кетонов, вторичных спиртов, гетероциклов и карбоновых кислот. Альдольная конденсация кетонов с применением основных катализаторов MgAlO_x , Pd-MgO/ZrO_2 , La/ZrO_2 ,

Mg/TiO_2 и кетонизация карбоновых кислот, например, на CeZrO_x с последующим гидрированием может быть эффективной стратегией получения алканов, пригодных в качестве жидких топлив (рис. 20). Детальный анализ возможностей и катализаторов как водяного риформинга, так и последующей кетонизации и альдольной конденсации дан Дж. А. Думесиком с сотр.

Основное количество работ в этой области посвящено превращениям сорбитола и низких полиспиртов, в частности этленгликоля. Работ по использованию пентоз и C_5 -полиспиртов существенно меньше [58], тем не менее и эти субстраты, получаемые из

гемицеллюлоз, могут быть использованы в водяном риформинге [11, 58].

И сахара, и полиолы, получаемые из биомассы, а также некоторые их производные могут стать ключевыми интермедиатами, вокруг которых возможны так называемые платформы. К таким соединениям

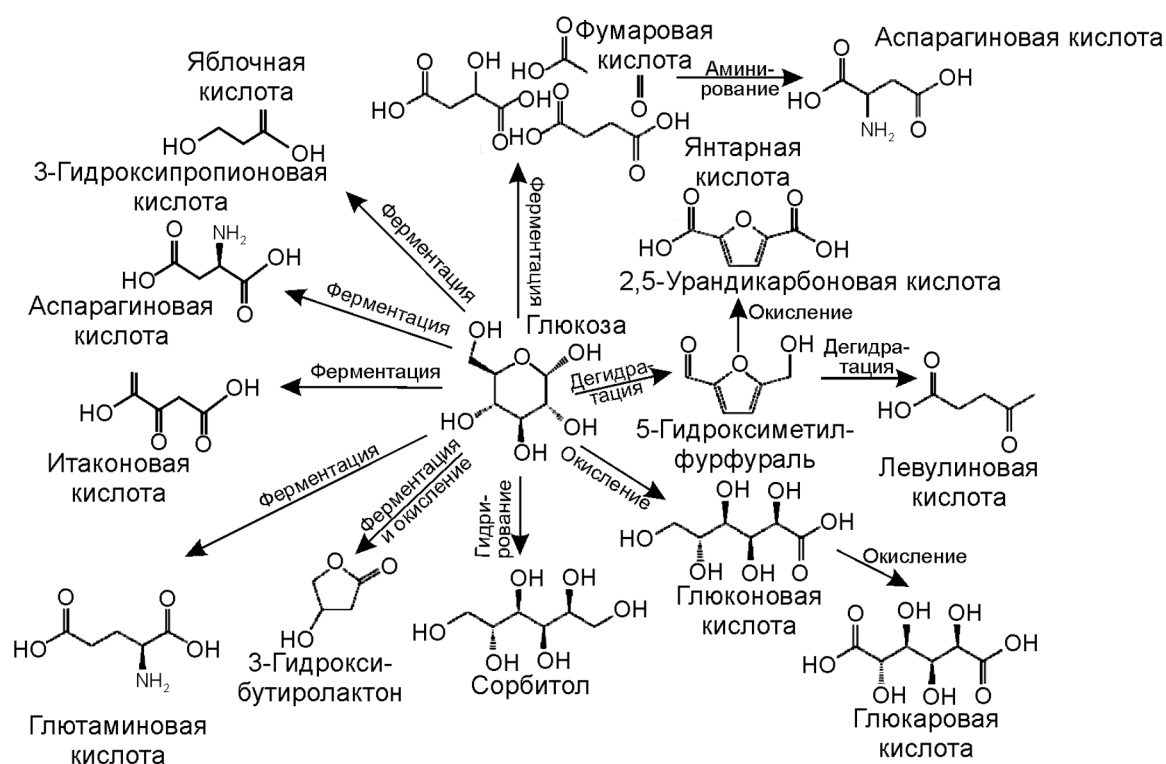


Рис. 20. Каталитические превращения глюкозы [2]

относятся левоулиновая, янтарная, фумаровая, молочная, 3-гидроксипропионовая кислоты, глицерин, сорбитол и ксилитол. Подробный анализ использования этих веществ и некоторых их превращений дан в [10, 27].

В настоящем обзоре невозможно обсудить все каталитические превращения этих ключевых интермедиатов, приведем для примера только некоторые каталитические превращения с использованием глюкозы как исходного субстрата (рис. 20, 21). Естественно, рис. 21 не включает все возможные превращения, так, например, левулиновая кислота может быть превращена в метилтетрагидрофуран, который может быть смешан с бензином до 70 % без модификации двигателя. Хотя прямой путь превращения левулиновой кислоты в метилтетрагидрофуран возможен, синтез через γ -валеролактон с последующими гидрированием в 1,4-пентандиол и дегидратацией представляется [11] более экономичным. Синтезируется γ -валеролактон через дегидратацию — восстановление или восстановление — дегидратацию при относительно невысоких температурах (100–270 °C) и давлениях 5–15 МПа с использованием как гомогенных, так и гетерогенных катализаторов [59], таких, например, как Ru/C.

Известны работы по однокреакторному синтезу γ -валеролактона, включающему гидролиз/дегидратацию углеводов с последующим гидрированием [60]. Интересна реакция раскрытия цикла в γ -валеролактоне с получением ненасыщенных кислот и последующим гидрированием до насыщенной пентановой кислоты. В качестве катализатора использовался $\text{Pd}/\text{Nb}_2\text{O}_5$, стабильный в водной среде и позволяющий провести обе упомянутые реакции [11]. Как уже указано, кетонизация пентановой кислоты приводит к образованию 5-нонанона и CO_2 : она может быть проведена, например, на катализаторе CeZrO_x при 425 °С и давлениях от 0,1 до 2,0 МПа [61]. Альтернативой такому использованию C_5 -кислот может быть декарбоксилирование на алюмосиликатном катализаторе [62] до бутенов с последующей изомеризацией на более кислотных катализаторах: ионно-обменных смолах [62] или цеолитах [63]. На рис. 22 отражены некоторые каталитические превращения левулиновой кислоты; отметим, что возможны и другие ее превращения [10] с получением ценных химических соединений.

Среди ключевых соединений, получаемых из биомассы, нам хотелось бы более подробно остановиться на молочной (2-гидроксипропионовой) кислоте, име-

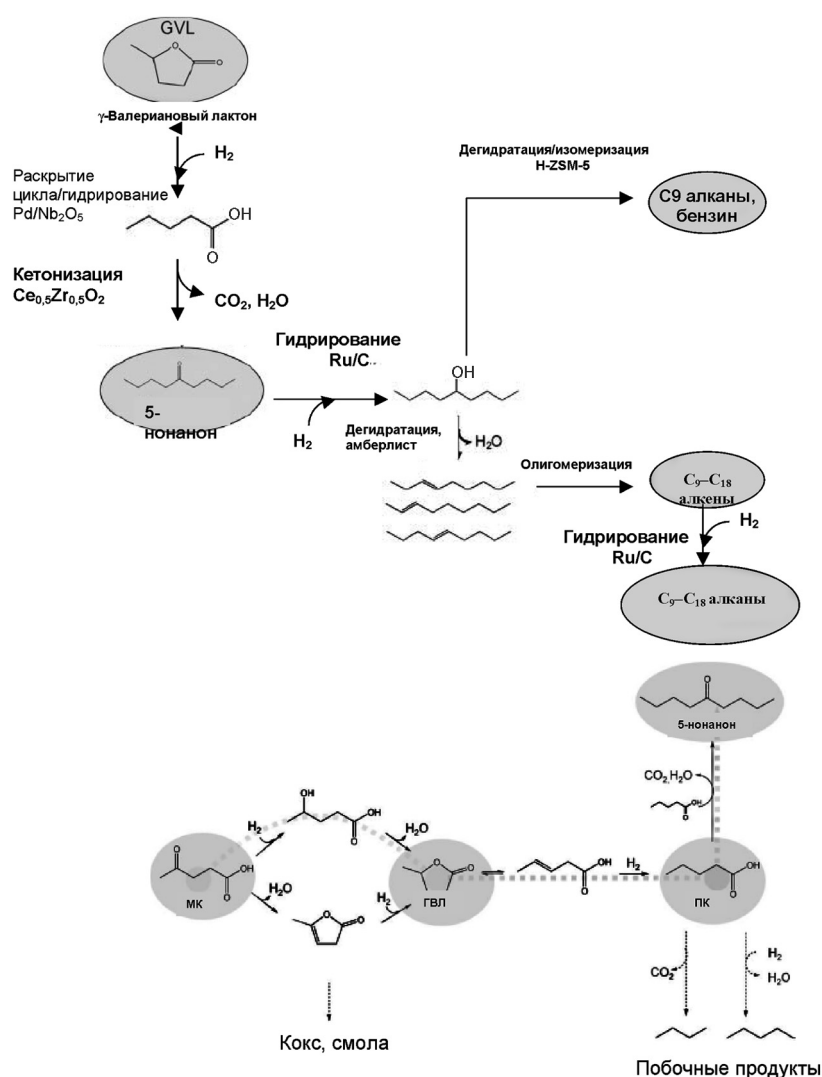
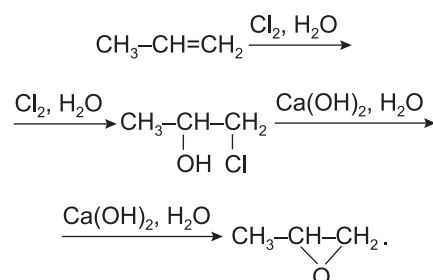


Рис. 21. Синтез компонентов моторного топлива из левоулиновой кислоты (на схеме: МК-молочная кислота, ГВЛ – γ -валеролактон, ПК – пропионовая кислота)

ющей большой потенциал для использования при производстве основных химикатов, в том числе и мономеров. Так, реакция взаимодействия со спиртами приводит к образованию сложных эфиров молочной кислоты, которые могут использоваться в качестве так называемых «зеленых» растворителей. Дегидратация молочной кислоты в акриловую открывает богатый ряд возможностей получения не только эфиров последней, но и полимеров. К сожалению, выход на стадии дегидратации невысок и кислотные катализаторы дезактивируются [62]. Одно из самых перспективных направлений связано с биоразлагаемым пластиком-полилактатом, производимым фирмой «Nature Works». Гидрирование молочной кислоты

приводит к образованию пропиленгликоля, широко применяемому как растворитель и ценный интермедиат, например, для синтеза оксида пропилена. Из-за большой значимости этой реакции рассмотрим более подробно процесс гидрирования.

Традиционно промышленное производство 1,2-пропандиола основано на гидратации пропиленоксида в кислой среде. Пропиленоксид до 1970 г. получали только из хлоргидрина пропилена:



Все попытки получения пропиленоксида прямым окислением пропилена кислородом на серебряном катализаторе оказались безуспешными, поскольку окислению подвергались С—Н-связи метильной группы в аллильном положении к двойной связи.

Несколько позже был разработан альтернативный промышленный метод синтеза пропиленоксида, известный как Halcon-процесс [64]. В Халкон-процессе пропилен окисляется до его оксида под действием трет-бутилгидропероксида или гидроперок-

сида этилбензола (рис. 23). Необходимые гидропероксиды синтезируют окислением изобутана или этилбензола в жидкой фазе кислородом при 120–150 °С и давлении 3,0 МПа. При этом реализуется примерно 25 %-ное превращение углеводорода в гидропероксид.

Далее гидропероксид реагирует с пропиленом в жидкой фазе при 120–140 °С и 3,5 МПа в присутствии катализатора – нафтената молибдена. Два варианта Халкон-процесса показаны на рис. 23. Выход пропиленоксида в расчете на пропилен составляет 90 %. И в том, и в другом варианте на 1 т пропиленоксида образуется около 3 т третичного бутилового спирта и 3,5 т 1-фенилэтанола [64]. Несмотря на то,

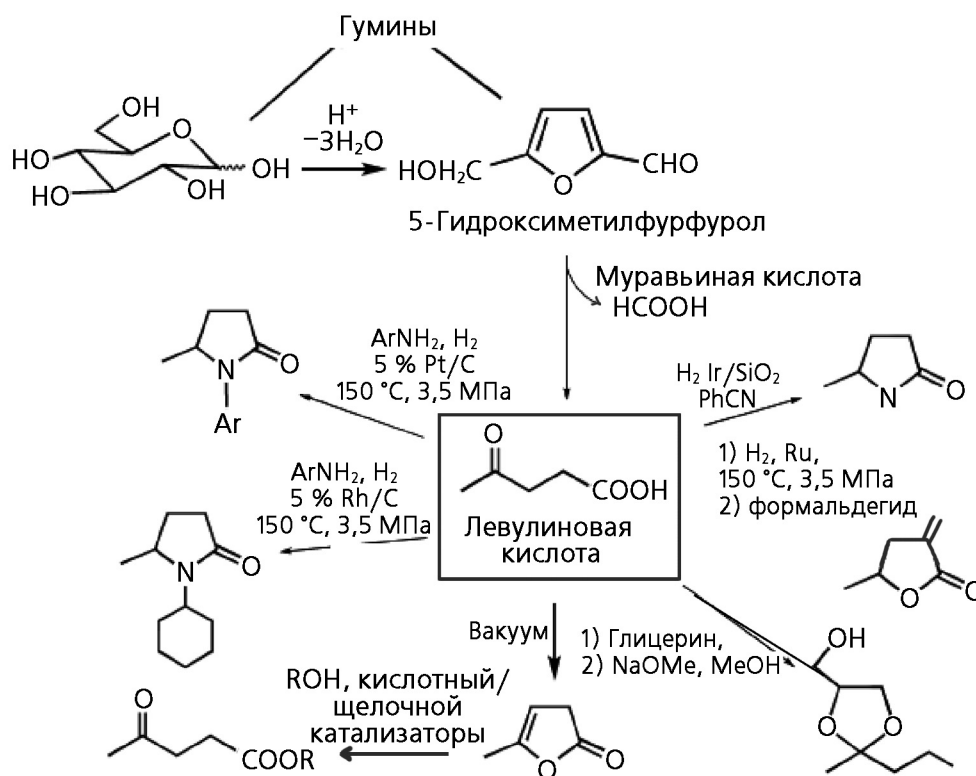


Рис. 22. Синтез и превращения левулиновой кислоты [10]

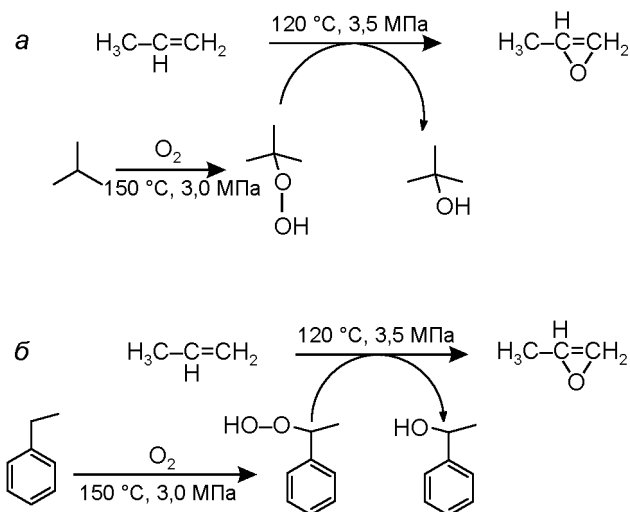


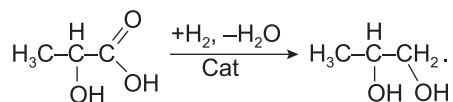
Рис. 23. Варианты (а, б) промышленного синтеза пропиленоксида с использованием органических гидропероксидов

что третичный бутиловый спирт используется для повышения октанового числа бензина и для получения изобутилена, а 1-фенилэтанол – для синтеза стирола, проблема полной утилизации этих побочных продуктов остается весьма актуальной.

Известно несколько возможных путей получения пропиленгликоля. Так, возможно ферментативное превращение сахаров в дигидроксиацетон фосфат, который затем восстанавливают в 1,2-пропандиол. Разные 6-дезоксигексозы, такие как L-рамноза, L-фукоза могут быть превращены в S-пропиленгликоль с использованием некоторых бактерий, но данный процесс экономически невыгоден, так как 6-дезоксигексозы весьма дороги. Другой вариант данного процесса позволяет использовать дешевые глюкозу и ксилосу в присутствии некоторых природных штаммов *Clostridium sphenoides* и *Thermoanaerobacterium hermosaccharolyticum* [65] или рекомбинантной *Escherichia coli* [66].

Еще один вариант – каталитическое гидрирование сахаров и сахарных спиртов (сахароза, ксилитол, сорбитол) на таких катализаторах как Ni/SiO_2 [67], $Ni/SiO_2/Al_2O_3$ [68], Ru/C [69], $Ni-Re/C$ и $Pd-Re/C$ [70]. Общий недостаток данных процессов – их невысокая селективность. В результате получают смеси одноатомных (метанол, этанол), двухатомных (этиленгликоль, пропиленгликоль, бутандиолы) спиртов, глицерина, а также молочной кислоты и лактатов.

Наконец, можно совместить ферментативное брожение сахаров в молочную кислоту [71] с последующим каталитическим гидрированием молочной кислоты в 1,2-пропандиол на разных металлических катализаторах в проточном и стационарном режимах [72, 73]:



Наиболее перспективен способ получения пропиленгликоля из молочной кислоты, особенно ее лактатов, селективным восстановлением карбоксильной группы молочной кислоты в гидроксильную. Экономическая перспективность получения пропиленгликоля из молочной кислоты во многом определяется себестоимостью процесса — стоимо-

стью исходной молочной кислоты. Как отмечено, молочная кислота — привлекательный источник для получения самых разных химикатов — пропиленгликоля, акриловой кислоты и акрилатов [74–76], ацетальдегида [77], 2,3-пентандиона [78–81] и биоразлагаемых полимеров на основе полилактида [82, 83]. Перспективные каталитические процессы переработки молочной кислоты представлены на рис. 24.

Гидрирование молочной кислоты на Re-черни, полученной восстановлением коммерческого гептоксида рения, приводит к достаточно высоким выходам пропиленгликоля [84]. На Ru-катализаторах реакция гидрирования оптически активной L-(+)-молочной кислоты идет при $t \leq 80^\circ\text{C}$ без рацемизации [85]. Аналогичные результаты получены в работе [86], когда процесс проводили при более высокой температуре ($130\text{--}170^\circ\text{C}$), но при сниженном до 3,3 МПа давлении водорода. Пропиленгликоль на Ru-катализаторах образуется при высоком (до 10 МПа) давлении водорода и умеренной ($\approx 150^\circ\text{C}$) температуре, при этом основным побочным продуктом является метан.

Хромит меди, используемый с 1940–50-х гг. [87–89] для получения разных спиртов гидрогенолизом сложных эфиров, в том числе бутил- и этиллактата, в процессе гидрирования молочной кислоты в жидкой фазе показал невысокую активность [90]. Другие катализаторы, такие как Pd/C, Ni/Al₂O₃, предлагаемые для гидрогенолиза сложных эфиров, оказались неактивными в реакции гидрирования молочной кислоты, а никель Ренея, более того, частично растворялся в кислой реакционной смеси [86].

В наиболее мягких условиях молочная кислота восстанавливается в пропиленгликоль в присутствии Cu–Si-катализаторов [73, 91–94]. Одним из авторов обзора [91–94] были изучены каталитические свойства медьсодержащих катализаторов: хромита меди, медноцинкового и медного гид-

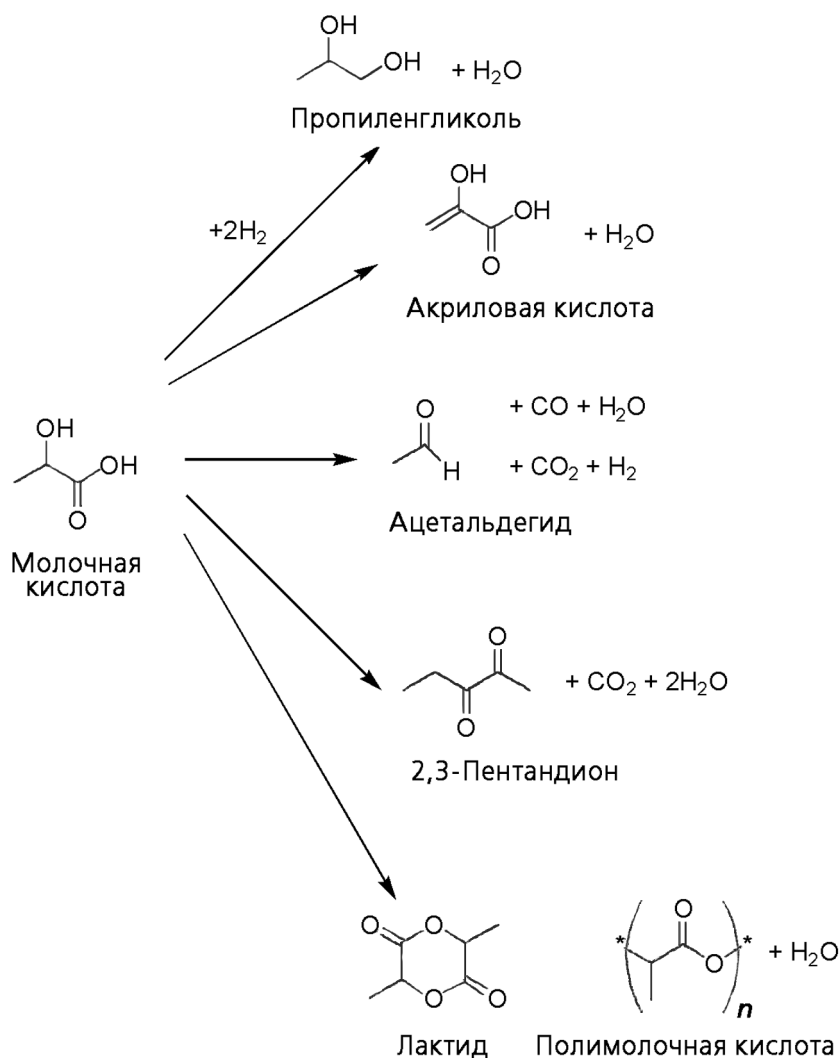


Рис. 24. Перспективные каталитические процессы переработки молочной кислоты

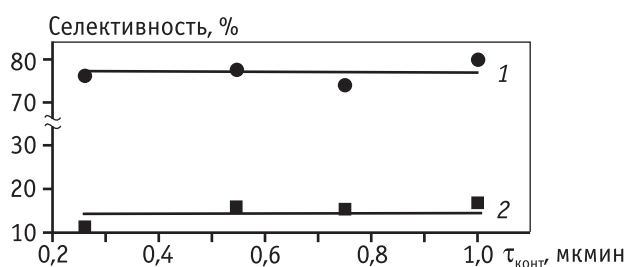


Рис. 25. Гидрирование молочной кислоты с образованием пропиленгликоля (1) и пропионовой кислоты (2) в присутствии Cu/SiO_2

росиликатов. Наиболее высокую активность проявили меднокремниевые катализаторы, имеющие соединение-предшественник со структурой типа хризокolla. Высокая активность обусловлена, по-видимому, образованием стабильных высокодисперсных частиц металлической меди в ходе предварительного восстановления. В присутствии данного катализатора при оптимальных условиях (200°C и $p_{\text{H}_2} = 0,1 \text{ МПа}$) была достигнута высокая селективность образования пропиленгликоля (~75 %) при степени превращения молочной кислоты, близкой к 100 % (рис. 25) [91–94], что значительно превышает конверсию молочной кислоты 7,3 %, достигнутую в этих же условиях [73]. Однако в ходе реакции гидрирования происходит медленная дезактивация медно-кремниевого катализатора из-за достаточно высокой кислотности среды.

Известно, что сложные эфиры карбоновых кислот восстанавливаются до спиртов в более мягких условиях, при меньшей температуре и давлении водорода по сравнению с незамещенными кислотами. Применительно к газофазному процессу гидрогенолиза, преимуществами использования сложных эфиров молочной кислоты являются их химическая неагрессивность, относительно невысокая температура кипения, возможность увеличения концентрации субстрата с сохранением высокой степени превращения, возможное увеличение селективности и

стабильности катализатора вследствие подавления побочных реакций.

При гидрогенолизе метил- и бутиллактата было обнаружено образование соответственно метанола и н-бутанола, а также гидроксиацетона и пропиленгликоля [94]. В условиях реакции не происходило дегидрирования бутанола в бутаналь (рис. 26). Из рис. 27 [94] видно, что степень превращения для алкиллактатов увеличивается с ростом температуры. При этом селективность образования пропиленгликоля в ходе гидрогенолиза бутиллактата несколько выше, чем метиллактата.

Сопоставление данных, полученных в результате исследований гидрогенолиза сложных эфиров молочной кислоты, выполненных с участием одного из авторов, с литературными данными представлены в табл. 2.

В ходе экспериментов по гидрогенолизу лактатов обнаружено, что при увеличении содержания меди до 45,5 мас.% происходит более глубокое превращение как метил- так и бутиллактата (рис. 27, 28), при этом использование бутиллактата предпочтительнее из-за более высокой степени превращения при $t > 180^\circ\text{C}$. К тому же метанол претерпевает нежелательные превращения в присутствии медьсодержащих катализаторов, что ограничивает степень его повторного использования в реакции этерификации

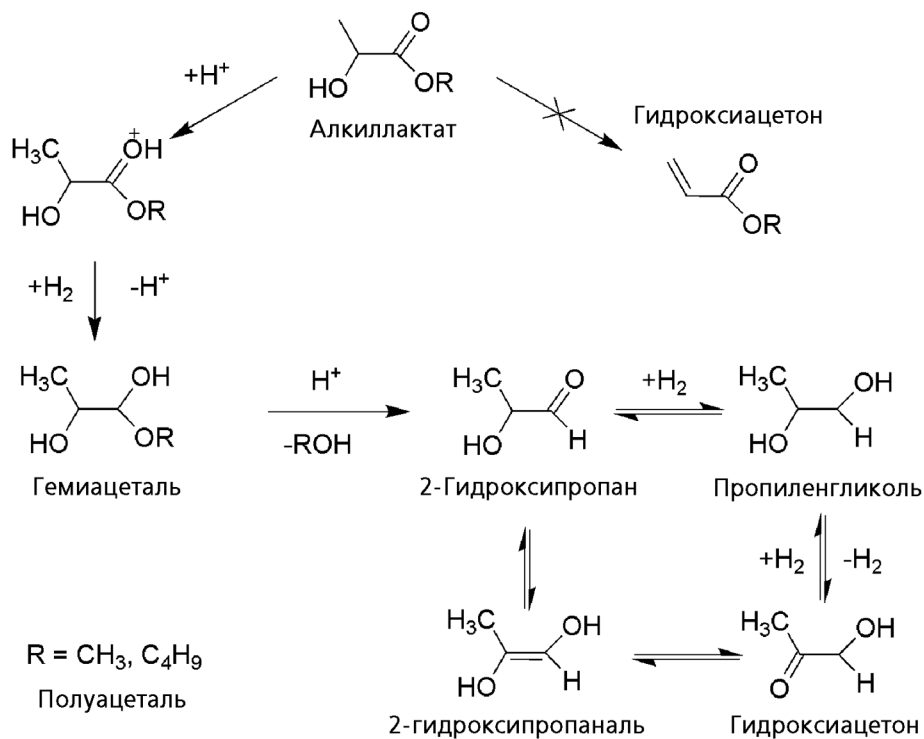


Рис. 26. Схема превращения алкиллактатов в присутствии Cu/SiO_2

Таблица 2

Конверсия эфиров молочной кислоты и селективность образования пропиленгликоля на разных катализаторах (А-конверсия, Б-селективность)

Субстрат – лактат	CuCr ₂ O ₄ ^{*1}		Ru-Sn/γ-Al ₂ O ₃ ^{*2}		CuO-ZnO ^{*3}		Cu/SiO ₂ ^{*4}	
	А	Б	А	Б	А	Б	А	Б
Метил-	–	–	–	–	–	–	98,8	78,3
Бутил-	91	89	–	–	–	–	96,4	80,8
Этил-	–	–	91,5	90,7	37,4	97,7	–	–

^{*1} Автоклав, τ_p = 2 ч, 225 °С, 15–20 МПа.
^{*2} Автоклав, τ_p = 10 ч, 150 °С, 5 МПа.
^{*3} Проточный режим, скорость подачи реагента 1,06 ч⁻¹, 234 °С, 1,6 МПа.
^{*4} Проточный режим, скорость подачи реагента 0,35 ч⁻¹, 200 °С, 0,1 МПа.

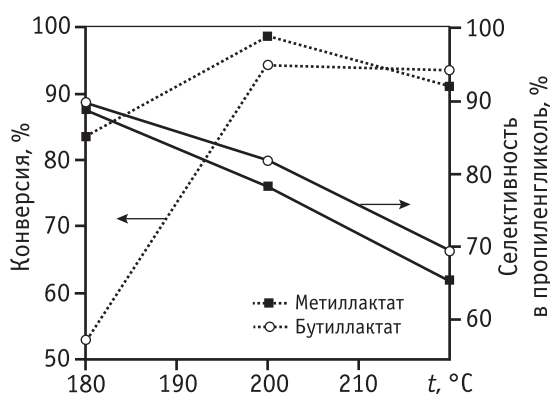


Рис. 27. Сравнение степени превращения и селективности образования пропиленгликоля в сопоставимых условиях. Скорость подачи метиллактата 0,4 мл/ч, бутиллактата 0,6 мл/ч, водорода 10 л/ч, навеска катализатора 0,5 г

молочной кислоты. В исследованных [94] условиях, действительно, количество метанола было несколько ниже, чем количество превращенного метиллактата, что связано, скорее всего, с образованием метилформиата, диметилового эфира и монооксида углерода. Бутанол же, в отличие от метанола, по-видимому, не вступает в побочные реакции дегидрирования.

Наиболее активен Cu-Si-катализатор с содержанием 45,5 мас.% Cu. Сравнение реакционной способности метил- и бутиллактата указывает, что природа алкоксильной группы не влияет заметно на соотношение продуктов. Поэтому для получения пропиленгликоля можно использовать любой из легкокипящих эфиров молочной кислоты, но из-за побочных каталитических превращений метанола использование метиллактата нежелательно. Важно отметить высокую стабильность Cu-Si-катализатора в ходе гидрогенолиза лактатов в пропиленгликоль по сравнению с гидрированием исходной неэтерифицированной молочной кислоты.

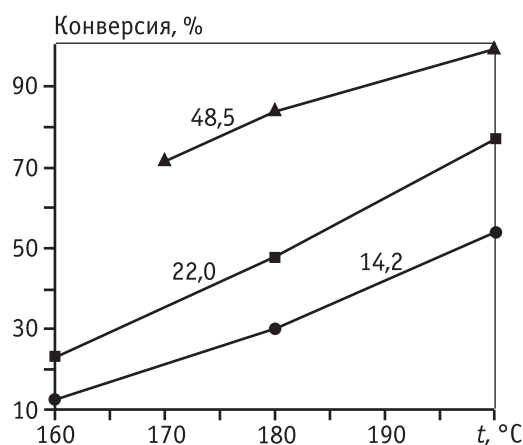


Рис. 28. Влияние содержания меди мас.% (у кривых) на активность Cu-SiO₂ катализатора в реакции гидрогенолиза. Условия реакции: скорость подачи водорода 10 л/ч, скорость подачи метиллактата 0,4 мл/ч

Лигнин

Один из основных составляющих лигноцеллюлозную биомассу – лигнин теоретически может быть каталитически переработан в ценные химикаты. На практике из лигнина в настоящее время получается только ванилин, даже при всем потенциале лигнина – источнике фенолов и ароматических углеводородов. Среди реакций превращения лигнина отметим гидрирование, окисление, крекинг и гидролиз. Детальный и очень полный обзор по каталитическим превращениям лигнина был опубликован совсем недавно [95].

Крекинг или гидрокрекинг лигнина может быть осуществлен на тех же катализаторах, которые используются в нефтепереработке, т.е. непосредственно для крекинга требуются кислотные центры цеолитов, тогда как гидрирующая функция дости-

гается, например, введением в катализатор кобальта, никеля или палладия.

Цеолиты типа HZSM-5 использовались для крекинга в интервале 340–410 °С с образованием последовательно тяжелых низколетучих веществ, летучих алкилароматических соединений, а также кокса и газов [96]. Термокаталитический пиролиз включает крекинг, циклизацию, ароматизацию, изо- и полимеризацию. Активность, селективность и стабильность зависит от типа цеолитов и их кислотности [95].

Гидролиз в присутствии оснований изучался довольно подробно, так как делигнификация [97, 98] является одним из основных процессов получения целлюлозы и бумаги. Отметим, что выбор эффективных каталитических процессов превращения лигнина в ценное химическое сырье — до сих пор нерешенная задача.

Биодизельное топливо

Использование растительного сырья для получения биотоплива, в частности биодизельного, имеет давнюю историю. Первый дизельный двигатель, изготовленный Рудольфом Дизелем в 1900 г., работал на пищевых маслах, в том числе на чистом арахисовом. Такие недостатки, свойственные растительным маслам, как высокая вязкость и низкая стабильность, привели к отказу от натуральных масел в пользу более практичного нефтяного топлива.

Относительно недавно термин «биодизель» был введен применительно к продукту переэтерификации — метиловым эфирам жирных кислот [99–101]. В настоящее время «биодизель» используется для обозначения любого дизельного топлива из возобновляемого сырья.

Подавляющий объем биодизеля производится переэтерификацией (алкоголизом) растительных масел и жиров в результате реакции спирта с триглицеридами в присутствии гомогенного катализатора, обычно кислоты, щелочи или фермента, с получением глицерина и эфиров жирных кислот [99]. Кроме метанола, используемого в основном в промышленности, применяются и другие спирты вплоть до C₅ [99, 102–104]. Описаны также результаты исследований переэтерификации натуральных масел в спиртах в сверхкритическом состоянии [105, 106].

Недостатки топлив, основанных на эфирах жирных кислот, связаны в основном с их химической

нестабильностью и пониженными эксплуатационными характеристиками при низких температурах, что снижает их привлекательность для регионов с холодным климатом, к которым относится и Россия. Необходимость применения гомогенного катализатора приводит к усложнению технологии из-за громоздкого оборудования для отделения гомогенного катализатора от продуктов реакции, что в свою очередь отражается на затратах и, в конечном итоге, на цене биодизеля. Неудивительно, что значительное внимание в наше время уделяется разработке новых методов переэтерификации триглицеридов в присутствии гетерогенных катализаторов [101, 107–109].

Отметим, что в качестве сырья для получения метиловых эфиров жирных кислот могут использоваться не только рапсовое, пальмовое, соевое масла, но и талловое масло, получаемое из экстрагентов лигноцеллюлозной биомассы. В состав таллового масла, кроме жирных кислот, входят смоляные кислоты и стеролы. Как пример использования древесной биомассы для получения биодизеля упомянем производство фирмы «Sunpine» в Питео (Швеция) мощностью 100 тыс. т в год.

Интересной альтернативой такому биодизелю является «зеленый» дизель, получаемый по технологии NExBTL фирмы «Neste Oil» [110]. Процесс включает каталитическое гидрирование растительных масел в соответствующие алканы. Побочное образование глицерина исключается, так как если используются триглицериды (а не только талловое масло), то глицериновый фрагмент триглицерида гидрируется до пропана. В ходе такой реакции происходит гидродезоксигенирование, т.е. полученное дизельное топливо не содержит кислород как в случае биодизеля, полученного переэтерификацией. В отличие от переэтерифицированного биодизеля, имеющего желтый цвет, конечный продукт представляет прозрачный бесцветный парафин с высоким цетановым числом (от 85 до 99) и топливными свойствами даже лучшими, чем у нефтяного дизельного топлива. Химически продукт идентичен традиционному дизельному топливу, поэтому не требуется внесения изменений в конструкцию двигателя. Низкотемпературные свойства (точка помутнения) топлива NExBTL может регулироваться от –5 до –30 °С, применительно к климатическим условиям.

Первый цех, основанный на данной технологии, был построен летом 2007 г. на НПЗ компании «Neste Oil» в Порво (Финляндия), а в 2009 г. в эксплуатацию

был введен второй цех. Годовая производительность каждой установки 190 тыс. т. В ноябре 2010 г. «Neste Oil» был пущен цех по производству возобновляемого дизельного топлива NExBTL в Сингапуре проектной мощностью 800 тыс. т/год, что сделало его крупнейшим предприятием по производству дизельного топлива из возобновляемых источников в мире. Аналогичная установка строится в Роттердаме с предполагаемой датой пуска в 2011 г.

Декарбоксилирование. Чтобы обеспечить конкурентоспособность биодизеля по сравнению с традиционным дизельным топливом, его производство должно быть удешевлено, а топливные свойства конечного продукта необходимо улучшить. n-Парафины, полученные из биологических источников, представляют великолепную основу для дизельных топлив ввиду их высокого цетанового числа и экологических преимуществ. Парафиновые дизельные топлива могут быть произведены из натуральных масел и жиров селективным дезоксигенированием натуральных масел и жиров, а также жирных кислот и их эфиров. Кислород из молекул триглицеридов удаляется методом декарбоксилирования в жидкой фазе и/или декарбонилирования, что приводит к образованию линейных углеводородов (рис. 29) [111–127].

Известно несколько возможных реакций для производства линейных углеводородов из жирных кислот. Жирные кислоты могут быть напрямую декарбоксилированы или декарбонилированы. Прямое декарбоксилирование приводит к отщеплению карбоксильной группы с выделением диоксида углерода и получением парафинового углеводорода, тогда как прямое декарбонилирование приводит

к получению олефинового углеводорода отщеплением карбоксильной группы с образованием CO и H₂O. Жирные кислоты могут также быть декарбонилированы по реакции с водородом; в этом случае прямое гидрирование или не прямое декарбонилирование приводят к образованию линейных углеводородов.

Каталитическое декарбоксилирование возобновляемых продуктов [111–127] проводилось в периодическом, полупериодическом и непрерывном режимах. Полупериодические эксперименты вели в автоклаве при эффективном перемешивании, чтобы уменьшить влияние внешнего массопереноса. Для определения оптимального режима процесса проводили сравнительные эксперименты в периодическом реакторе. По сравнению с полупериодическим режимом в периодическом нет постоянного удаления газовой фазы, поэтому давление не остается постоянным, а несколько увеличивается в ходе реакции из-за образования газообразных продуктов.

Исследовалось [111] несколько катализаторов. Декарбоксилирование стеариновой кислоты изучали на нанесенных металлах (Pd, Pt, Ru, Mo, Ni, Rh, Ir, Ru и Os). Проводились испытания массивных катализаторов (никель Ренея). Наиболее активным и селективным оказался промышленный Pd-катализатор на углеродном носителе. Кроме того, катализаторы Pd/C, в частности на мезопористом углеродном носителе – сибуните были испытаны в реакции декарбоксилирования [127].

Гетерогенная каталитическая дезоксигенация стеариновой кислоты приводит к образованию n-гептадекана (n-C₁₇). Однако в малых количествах также наблюдалось формирование 1-гептадецена (1-C₁₇) и других ненасыщенных C₁₇ продуктов.

При сравнении каталитической активности в дезоксигенировании стеариновой кислоты на разных катализаторах, с очевидностью наблюдается, что наиболее высока активность катализаторов на углеродном носителе. Возможно, такая более высокая активность этих катализаторов связана с их текстурой – развитой пористой системой и высокой удельной поверхностью, которая для углеродных носителей обычно больше, чем для кремне- или глиноземных носителей, что минимизирует дезактивацию катализатора, обусловленную спеканием и/или закоксовыванием. Другое возможное объяснение – свойства углеродных носителей, зависящие от происхождения углерода, – амфотерность и наличие поверхностных функциональных групп,

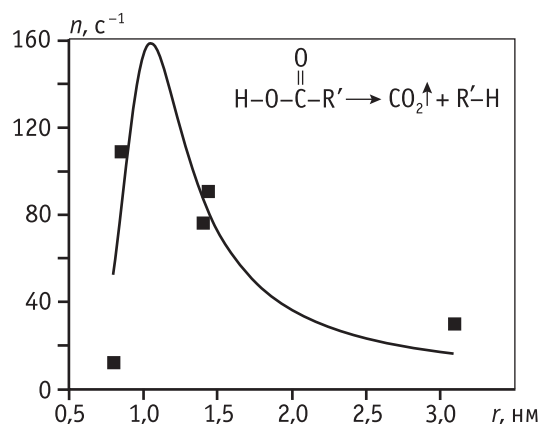


Рис. 29. Декарбоксилирование – эффект дисперсности Pd-частиц на n – число оборотов реакции

которые могут способствовать эффективному прохождению каталитической реакции.

По аналогии с полупериодическим режимом успешно (с высокой активностью и селективностью) дезоксигенирование этилстеарата проводилось и в непрерывном режиме на порошковом катализаторе 5 % Pd/C фирмы Aldrich. Среди продуктов реакции дезоксигенирования наблюдались углеводороды, промежуточные (жирные кислоты) и некоторые побочные соединения. При дезоксигенировании этилстеарата (5 мол.% в гексадекане) при 330 °C был достигнут высокий выход гептадекана, который сохранялся во времени (80 % через 5 ч). Катализатор при этих условиях оставался весьма стабильным и при минимальной дезактивации обеспечивал постоянную селективность образования гептадекана ~ 90 %. Среди побочных продуктов были продукты изомеризации и дегидрирования этилстеарата.

Было изучено влияние длины цепи в жирных кислотах на скорость декарбоксилирования и показано, что для стеариновой и пальмитиновой кислоты скорости реакций сопоставимы [124].

Отметим, что декарбоксилирование представляет структурно-чувствительную реакцию [120]. Была изучена [120] серия катализаторов 1 мас.% Pd на мезопористом носителе — сибуните с разной дисперсностью. Использование такого носителя позволяет исходным органическим субстратам осуществлять свободный доступ к частицам активного металла в порах носителя.

Результаты, представленные на рис. 29, показывают, что кривая специфической каталитической активности имеет максимум, положение которого зависит от размера Pd-частиц. В [120] были приведены данные ТПД и ИК для объяснения наблюдаемых закономерностей.

Декарбоксилирование смеси стеариновой и пальмитиновой кислот в проточном реакторе [121] показало, что 5 мас.% Pd на сибуните с корочковым распределением палладия довольно стабилен при 360 °C в токе аргона или смеси 5 % H₂/Ar. Основными продуктами дезоксигенирования в жидкой фазе были гепта- и пентадекан, что указывает на принципиальную возможность использования данной технологии и в проточном режиме.

Гидрирование. Декарбоксилирование жирных кислот зависит от наличия ненасыщенных связей и ведет к дезактивации, потому что каталитическое гидрирование следует использовать как необходимую стадию перед декарбоксилированием.

Известно много работ, например [128–131], по изучению гидрирования растительных масел, которое используется для повышения стойкости природных масел и жиров к окислению при хранении и переработке. Гидрирование приводит к изменению консистенции и повышению температуры плавления до заданного уровня при минимальном изменении соотношения ненасыщенных и насыщенных кислот в жирнокислотном составе исходного сырья (гидрированные жиры пищевого назначения); изменению консистенции, температуры плавления и содержания насыщенных жирных кислот в гидрируемом сырье (высокоплавкие гидрированные жиры многоцелевого назначения).

В ходе гидрирования одновременно идут реакции миграции двойной связи, цис-, транс-изомеризации двойной связи, осложняя процесс гидрирования (рис. 30).

Свойства гидрированных жиров определяются химическим составом гидрируемого сырья, соотношением скоростей химических превращений в процессе гидрирования, глубиной (степенью) химических превращений сырья. Например, при производстве кондитерских жиров целевыми являются продукты парциального гидрирования триглицеридов жирных кислот с заданным соотношением цис-, транс-изомеров. Традиционная технология гидрирования растительных масел в присутствии Ni-катализаторов характеризуется рядом существенных недостатков: жестким режимом процесса (190–230 °C) с образованием продуктов термического распада жиров (в том числе канцерогенных); большим количеством нежелательных транс-изомеров; невозможностью полного выделения токсичного никеля из конечных продуктов гидрирования. Использование катализаторов на основе металлов Pt-группы позволяет проводить гидрирование в более мягких условиях по сравнению с Ni-системами и получать продукты как пищевого, так и технического назначения. Несомненное преимущество использования катализаторов на основе металлов VIII группы — возможность гидрирования свободных жирных кислот, тогда как Ni-системы не стабильны в кислой среде и образуют с кислотами растворимые соли.

Управление процессом гидрирования с целью получения жиров с заданными свойствами заключается в подборе исходного сырья для гидрирования, катализатора, технологических условий процесса (температуры, давления водорода,

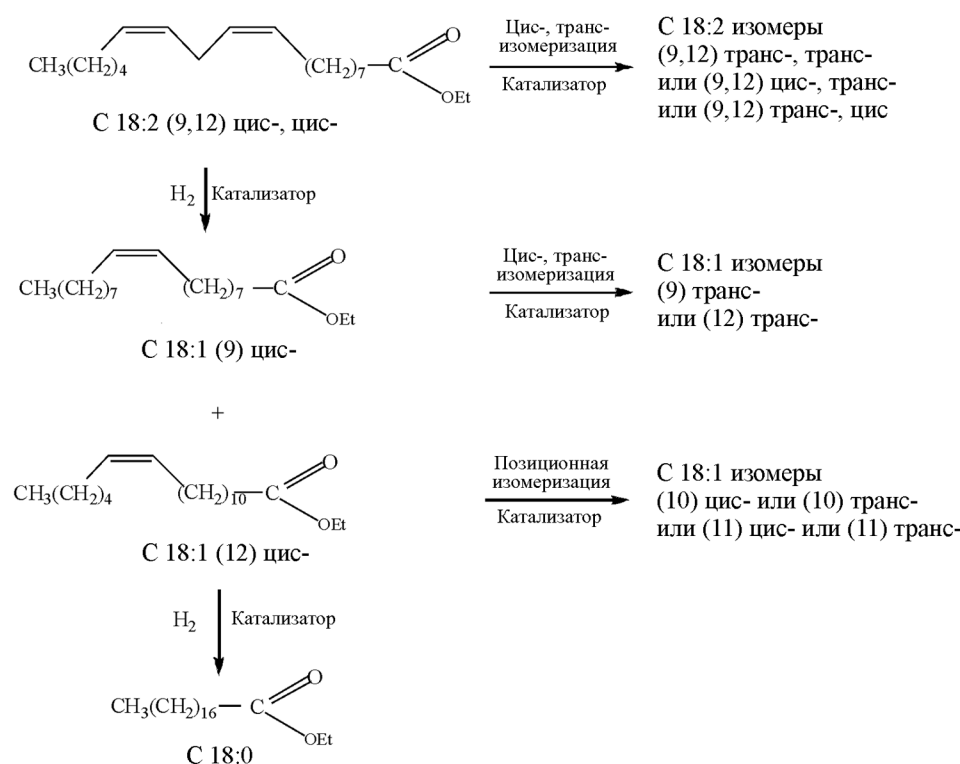


Рис. 30. Схема гидрирования С18 жирных кислот растительных масел

продолжительности контакта сырья с водородом и катализатором, соотношения между скоростями подачи сырья, водорода и катализатора в зону реакции). Комбинируя регулируемые параметры процесса в промышленном масштабе вырабатывают гидрированные жиры (а также гидрированные жирные кислоты) с разными свойствами.

Известен ряд способов гидрирования растительных масел и жиров в присутствии катализаторов на основе переходных металлов (Mo, W, Rh, Ir, Ru, Os, Re, Fe, Co, Ni, Pd, Cu, Ag, Au, Zn, Ga, Gd и др.) [132]. Однако основными в масложировой промышленности являются катализаторы гидрирования на основе никеля (Nyssosel N-222 («Engelhard», в настоящее время «BASF Catalysts»), Pricat 9908 («Johnson Matthey»)). Процесс ведут при 120–220 °С и давлении водорода 0,1–0,9 МПа.

В связи с тем, что никель и его соединения обладают аллергенным и канцерогенным действием, а продукты гидрирования в присутствии Ni-катализатора характеризуются высоким содержанием нежелательных транс-изомеров, большое внимание в последнее время уделяется поиску и разработке катализатора гидрирования растительных масел на основе благородных металлов VIII группы взамен

деляющей в основном удельную поверхность катализатора.

Если поры катализатора достаточно широки, то состав жидкой фазы в них будет мало отличаться от состава гидрируемого сырья у наружной поверхности частиц катализатора. Если диаметр пор сопоставим с размерами гидрируемых молекул, то перенос массы в порах сильно затрудняется. В частности, скорость гидрирования глициридов диненасыщенных кислот на поверхности пор значительно превышает диффузию этих глициридов в поры. При этом селективность гидрирования снижается. С целью повышения селективности гидрирования стремятся создавать катализаторы с широкими порами — диаметром более 2,5 нм.

Известны разные способы получения пищевого саломаса, где катализатором гидрирования является палладий:

— гидрирование растительных масел в присутствии катализатора Pd/Al₂O₃, с частицами размером 10–100 мкм при общей концентрации палладия в масле 0,001 мас.% [137]. Недостатки этого способа — невысокая скорость реакции гидрирования и быстрая дезактивация катализаторов, обусловленная блокировкой активных центров из-за адсорбции

традиционного никелевого.

Анализ литературы показывает, что наиболее активным катализатором при гидрировании растительных масел является Pd-содержащий катализатор на углеродном носителе [133–136]. Эффективность процесса (скорость гидрирования, селективность, степень образования нежелательных транс-изомеров) в присутствии Pd-катализаторов в значительной мере определяется природой используемого носителя — его лиофильностью к компонентам реакции, инертностью к побочным реакциям изо- и олигомеризации, а также развитой пористой системой, опре-

содержащихся в масле примесей натриевого мыла и полярных фосфатидов на полярной поверхности оксида алюминия;

– гидрирование растительных масел при 42–285 °С и давлении водорода 0,1–0,4 МПа в присутствии катализаторов, содержащих от 0,5 до 5,0 % Pd на активном угле, с высокой удельной поверхностью при общей концентрации палладия в масле 0,0005–0,02 мас.% от массы масла [138];

– жидкофазное гидрирование растительных масел и жиров в присутствии Pd-катализатора, представляющего металлический палладий (0,1–4,0 мас.%) на 2–20-нм поры. В применяемом катализаторе в качестве носителя используют углеродный материал с удельной поверхностью транспортных пор 50–500 м²/г, их объемом 0,2–1,7 см³/г и распределением по размерам с максимумом в области 20–200 нм и дополнительным максимумом в области 2–20 нм. Гидрирование проводят при $t = 80 \pm 200$ °С, $p_{H_2} = 0,1 \pm 0,2$ МПа и концентрации катализатора в пересчете на металлический палладий $10^{-4} \cdot (1,5 \pm 5)$ % от массы масла [139]. Недостаток этого высокотемпературного способа – высокое содержание в продуктах гидрирования транс-изомеров, около 48 %, что серьезно ухудшает качество конечных продуктов (маргарина, майонеза, парфюмерных жиров и т.д.), а также недостаточная глубина гидрирования (йодное число снижается всего лишь на 30–40 ед.).

Авторами [139] было исследовано влияние дисперсности палладия и распределения по зерну углеродного носителя на содержание транс-изомеров в продуктах гидрирования и показано, что чем меньше дисперсность палладия и чем больше его

концентрация на периферии зерна углеродного носителя, тем меньше содержание транс-изомеров в продуктах гидрирования (табл. 3). Другими словами, цис-/транс отношение зависит от прочности адсорбции С=С фрагментов жирной кислоты на активном центре металла и общего времени контакта ее молекулы с поверхностью металла.

Как было установлено в ходе изучения кинетических закономерностей реакции гидрирования и изомеризации цис-метилолеата на катализаторах Pd/C, Rh/C, Pt/C, Ru/C и Ir/C активность металлов VIII группы увеличивается в реакциях: гидрирования – $a_{Ir} < a_{Ru} < a_{Pd} < a_{Rh} < a_{Pt}$ (рис. 31), изомеризации – $a_{Ir} < a_{Pt} < a_{Ru} < a_{Rh} < a_{Pd}$ [140]. Соотношение изомеров в ходе реакции отличается от равновесного, что можно объяснить разницей в силе адсорбции субстрата на поверхности металлов VIII группы

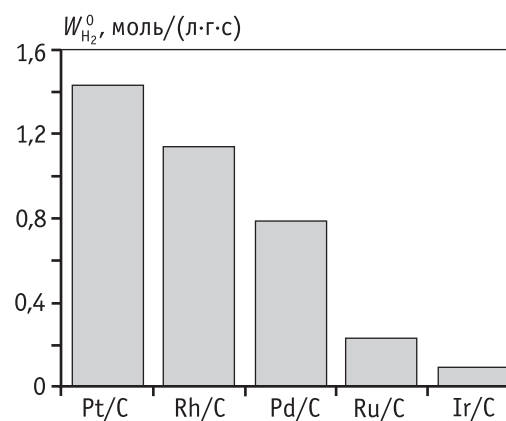


Рис. 31. Влияние природы активного металла катализатора на начальную скорость гидрирования метилолеата, $W_{H_2}^0$; $p_{H_2} = 0,1$ МПа, $p_{N_2} = 0,1$ МПа, $t = 100$ °С, $C_{C_{18:1}} = 0,16$ М, $m_{кат} = 20 \div 100$ мг

Таблица 3

Гидрирование рапсового масла в присутствии 1 % Pd/C. Влияние дисперсности (ds) и концентрационного профиля палладия на соотношение транс-/цис-изомеров

Вещество	Pd/C* (РФЭС), мас. %	ds, нм	Транс/цис С=С	(С – С) (С = С)	Ненасыщенные кислоты, мол. д.	ИЧ
Исх. рапс. масло			0,174	0,07	0,932	108,2
Катализатор:						
А (растертый)	0,28					
А	0,55	1,8	2,7	0,32	0,758	64,9
В	1,21	1,6	1,7	0,65	0,604	51,8
С	0,97	3,5	3,0	0,54	0,649	55,6

*0,114 – теоретическое значение для равномерно распределенного по зерну Pd в 1 мас. %.

и относительной способностью разных металлов обеспечивать β -элиминирование атома водорода от адсорбированных алкильных интермедиатов.

Не будучи самым активным в реакции гидрирования ненасыщенных связей жирных кислот, катализатор Pd/C, тем не менее, достаточно высоко активен и, согласно экспертным оценкам, его стоимость наиболее оптимальна, что делает его особенно привлекательным по сравнению с традиционным Ni-катализатором для промышленного использования. Важно, что в промышленных условиях, как правило, гидрирование жирных кислот и их триглицеридов ведут в условиях диффузионного контроля по водороду, что на практике нивелирует разницу в гидрирующей способности металлов VIII группы, выдвигая на первое место проблемы стабильности, высокой технологичности метода синтеза катализатора, оптимизации стоимости, а также легкости регенерации дорогостоящего благородного металла.

Ряд интересных исследований посвящен моделированию процесса гидрирования растительных масел и исследованию проблем массопереноса [141, 142]. Кинетический анализ реакции гидрирования цис-метилолеата в присутствии Pd-катализатора [143], показал, что, согласно предложенной схеме механизма реакции (рис. 32) стереоселективность в значительной степени зависит от давления водорода и описывается выражением:

$$\frac{r_{\text{Цис}}}{r_{\text{Транс}}} = \frac{k_{+4}\theta_{\text{LproCis}}\theta_{\text{H}}'}{k_{+6}\theta_{\text{LproCis}}} = \frac{k_{+4}\sqrt{K_{\text{H}}p_{\text{H}_2}}}{k_{+6}(1+\sqrt{K_{\text{H}}p_{\text{H}_2}})}$$

Установлено, что вклад реакции изомеризации значительно снижается при росте давления водо-

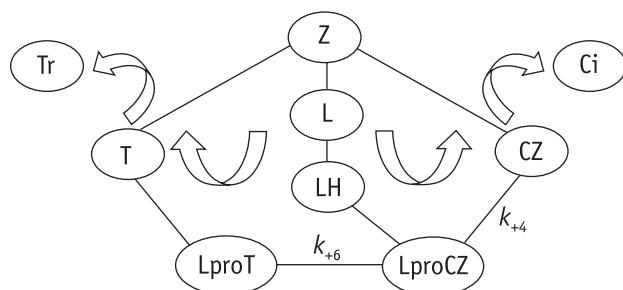


Рис. 32. Схема механизма реакции гидрирования цис-метилолеата, включающая стадию образования полугидрированного про-цис интермедиата, которая предшествует стадии изомеризации; L – метиллинолеат, T – транс-, C – цис-метилолеат

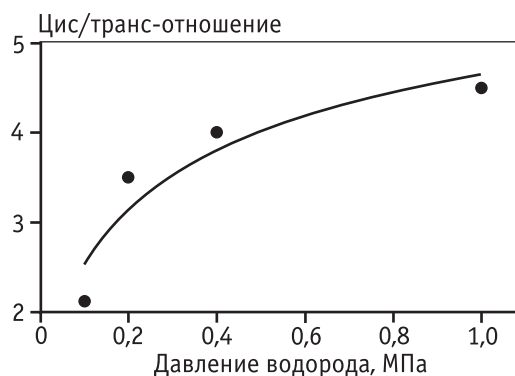


Рис. 33. Влияние давления водорода на соотношение цис/транс-изомеров

рода выше 0,5–0,6 МПа, приближаясь к постоянному значению (рис. 33), что указывает на нецелесообразность осуществления реакции при давлении водорода свыше 0,9–1,0 МПа, что очень важно для технологической стороны промышленной гидрогенизации.

В [144] обсуждается применение нанесенного на углеродную подложку гранулированного Pd-катализатора, эффективного при переработке растительных масел и ДЖК в непрерывном режиме. Гидрирование рапсового или подсолнечного масла было осуществлено в присутствии 1 мас.% Pd на сибуните корочкового типа при потоке 0,5–0,9 т/ч и 180–230 °С, что дало конверсию 80–90 %. Полупромышленные испытания в разных условиях (температура, давление водорода, скорости потоков сырья и водорода) в течение 500 ч привели к наработке более 320 т саломаса коммерческого качества.

Тонкая химия

Объем данного обзора не позволяет детально рассмотреть другие каталитические процессы при переработке биомассы. Катализ в превращениях терпенов, углеводов, стероидов и лигнанов для процессов тонкой химии обсужден в [3, 8, 145, 146]. Хотелось бы остановиться только на душистых веществах (ДВ), получаемых из природного сырья (например, растительных эфирных маслах). Эти вещества широко используются как составные части духов, дезинфектантов, отдушек для пластиков, резин и синтетических моющих средств. Помимо приятного запаха ДВ обладают антисептическими свойствами и используются в медицине для изготовления разных лекарственных препаратов, а также витаминов. Растущий спрос на ДВ намного превышает объем

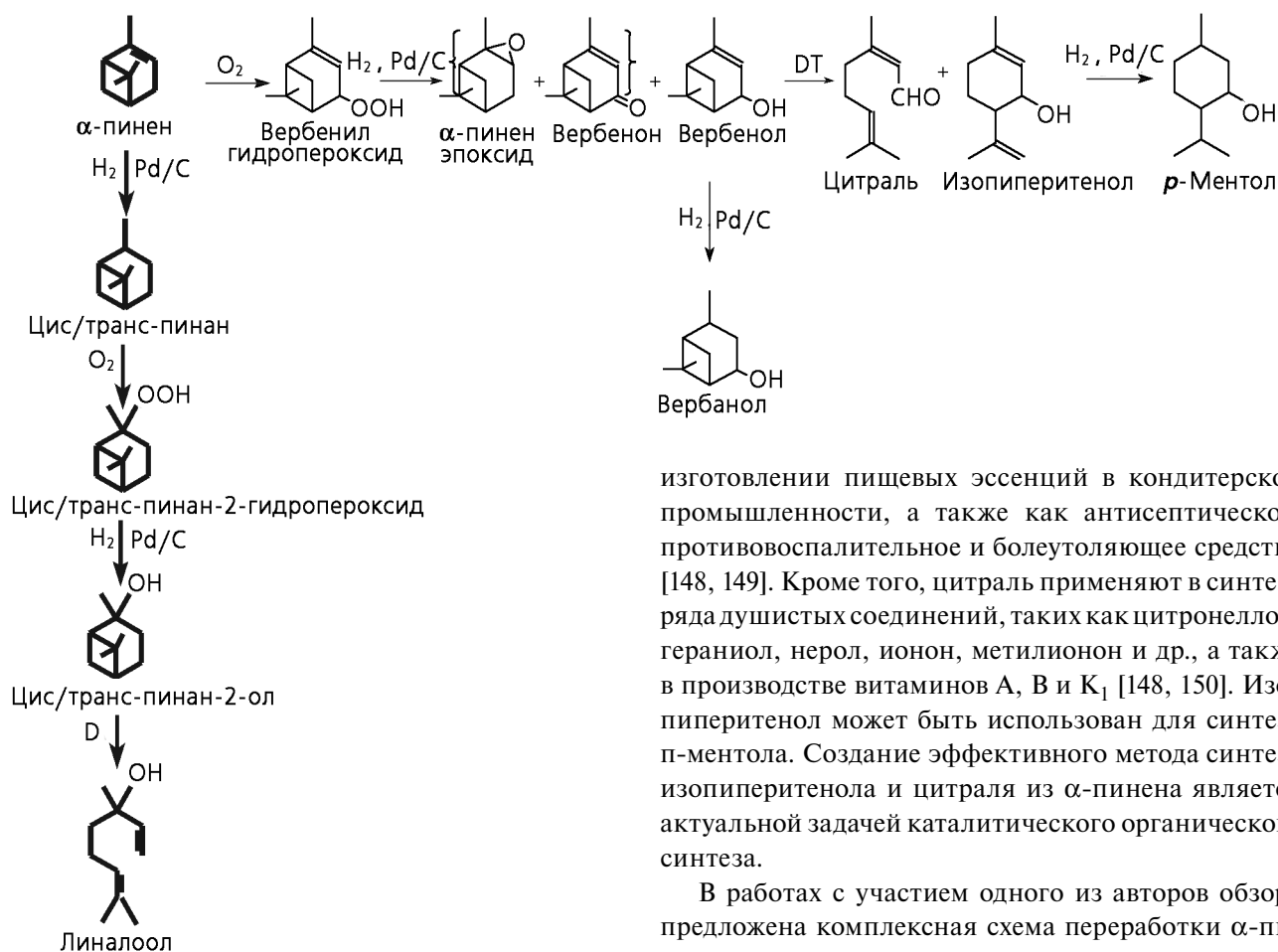


Рис. 34. Схема каталитических превращений α-пинена

производства натуральных эфирных масел. В связи с этим существует потребность в разработке новых способов синтеза ДВ, которые позволят увеличить ассортимент новых отдушек и их количество.

Моноотерпены, α- и β-пинены, являющиеся основными компонентами живичного скипидара (в нем содержится 60–72 % α-пинена и не более 5,0 % β-пинена) — многотоннажного побочного продукта в производстве целлюлозы и канифоли, представляют особый интерес в качестве дешевого и экологически безопасного сырья для получения ряда ДВ, витаминов и лекарственных препаратов. Согласно [147], более 25 % мирового производства α- и β-пинена используется в производстве синтетических ДВ.

Одними из ценных ДВ, получаемых на основе α-пинена, являются изопиперитенол и цитраль. Последний имеет характерный лимонный запах и широко применяется при составлении парфюмерных композиций и отдушек для моющих средств,

изготовлении пищевых эссенций в кондитерской промышленности, а также как антисептическое, противовоспалительное и болеутоляющее средство [148, 149]. Кроме того, цитраль применяют в синтезе ряда душистых соединений, таких как цитронеллол, гераниол, нерол, ионон, метилионон и др., а также в производстве витаминов А, В и К₁ [148, 150]. Изопиперитенол может быть использован для синтеза п-ментола. Создание эффективного метода синтеза изопиперитенола и цитраля из α-пинена является актуальной задачей каталитического органического синтеза.

В работах с участием одного из авторов обзора предложена комплексная схема переработки α-пинена с получением изопиперитенола и цитраля, включающая автоокисление α-пинена молекулярным кислородом, гидрирование образовавшегося гидропероксида α-пинена в присутствии катализатора Pd/C с образованием вербенола, пиролиз которого и дает целевой продукт (рис. 34, горизонтальная цепочка).

Особенность данной схемы в том, что, с одной стороны, в качестве конечных продуктов получают ценные вещества, а с другой — промежуточные (вербенол), конечные (цитраль, изопиперитенол) и сопутствующие (эпоксид α-пинена, вербенон) продукты также являются ключевыми соединениями в цепочках синтеза других ценных ДВ [151–153]. Отметим, что в [154] исследовано дальнейшее превращение цитраля гидрированием в присутствии медьсодержащих катализаторов.

Другое предложенное одним из авторов обзора интересное направление переработки α-пинена начинается со стадии гидрирования с образованием цис- и транс-пинанов (рис. 35) [155, 156] и включает окисление цис- и транс-пинанов молекулярным кислородом до соответствующих пероксидов [157],

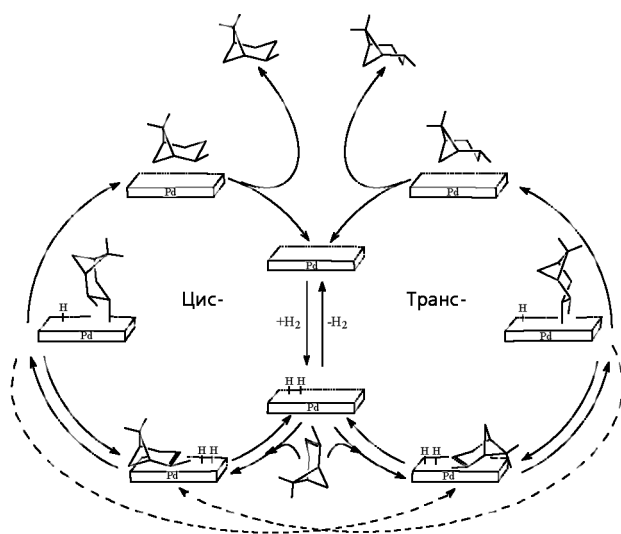


Рис. 35. Схема гидрирования α -пинена в цис- и транс-пинаны

гидрирование с образованием пинанола [158], изомеризация которого приводит к образованию ценного ДВ линалоола [159, 160] (основного компонента бергамота) (см. рис. 34, вертикальную цепочку).

Несмотря на то, что α -пинен – более распространен, использование β -пинена более привлекательно в синтезе ценных ДВ, таких, как лираль, анетол, цитраль и ментол [161] (рис. 36), поскольку позволяет сократить количество стадий синтеза. Объем потребляемого в производстве β -пинена значительно превосходит объем β -пинена, получаемого из живичного скипидара, поэтому большие количества β -пинена производят изомеризацией α -пинена.

Изомеризация β -пинена в α -пинен хорошо известна и осуществляется при использовании ряда катализаторов, однако изомеризация α -пинена в β -пинен изучена недостаточно. Более того, долго считали, что реакция необратима [162–164]. Лишь в 1957 г. Wystrach предположил возможность осуществления обратной реакции и установил, что сложность превращения α -пинена в β -пинен обусловлена неблагоприятной термодинамикой реакции. Наиболее перспективным и экологически безопасным способом

получения β -пинена является каталитическая изомеризация α -пинена в β -пинен, проводимая в присутствии благородных металлов.

Рассмотрение механизмов изомеризации на примере олефинов указывает, что миграция двойной связи идет через полугидрированные интермедиа-ты. При реакции миграции двойной связи в водо-роде селективность по отношению к изомеризации значительно снижается в результате гидрирования двойной связи. Благородные металлы по-разному каталитически активны в реакциях гидрирования и изомеризации, но в оптимальных условиях вклад реакции изомеризации может быть весьма заметным. В ходе реакции с использованием Pd-содержащих катализаторов при низком давлении водорода и повышенной температуре скорость миграции двойной связи в углеводородах выше скорости гидрирования.

В силу высокой реакционной способности терпенов в условиях каталитической гидроизомеризации α -пинена возможно образование большого набора продуктов реакций гидрирования, дегидрирования, миграции двойной связи, скелетной изомеризации и раскрытия пиненового цикла. Практически все продукты этих реакций — ключевые соединения в тех или иных цепочках синтеза ДВ и представляют коммерческую ценность. Селективность образования этих продуктов зависит от природы активного металла и условий проведения реакции. Очевидно, что когда скорость изомеризации значительно выше скорости других реакций, преимущественно образуется β -пинен.

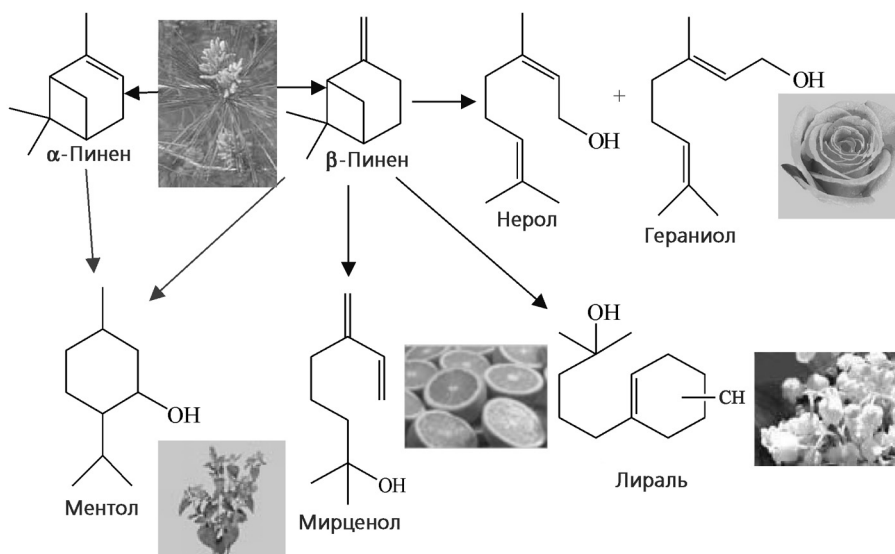


Рис. 36. Схема превращения α -пинена в ДВ

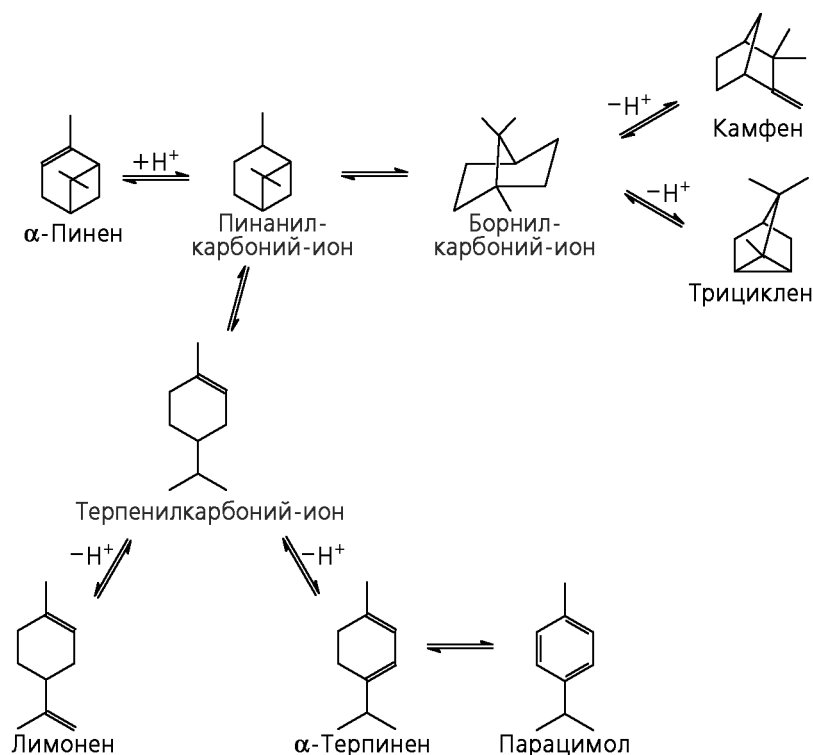


Рис. 37. Схема реакции изомеризации α-пинена в присутствии Au-катализатора [167, 168]

Благородные металлы Pd, Rh, Ru широко известны как катализаторы процессов гидрирования олефинов, однако их изомеризирующая способность изучена мало [165, 166]. Применение золотосодержащих катализаторов в реакциях миграции двойной связи — новая и практически не изученная область исследования. Активность наноразмерных частиц золота в реакциях изомеризации и гидрирования была недавно показана для аллилбензолов и алкенов-1. Одно из исследований посвящено изучению особенностей каталитических превращений α-пинена в восстановительной и инертной средах в присутствии золота, нанесенного на оксиды металлов и углеродный носитель. Изомеризация α-пинена в присутствии Au/Al₂O₃-катализатора, модифицированного щелочью, приводит к селективному образованию камфена [167, 168] и дает возможность изучить условия наиболее селективного образования того или иного терпена, а также сопоставить свойства катализаторов в реакции изомеризации α-пинена (рис. 37).

Некоторые процессы получения продуктов тонкой химии из биомассы рассмотрены в [8], где обсуждаются не только терпены, но и алкалоиды, стероиды, а также продукты из лигнина.

Требования к катализаторам переработки биомассы

В обзоре были рассмотрены некоторые типичные реакции переработки биомассы. Многие из них: окисление, гидрирование, крекинг и др., близки концептуально к процессам, широко известным в нефтепереработке и химической промышленности. Существуют определенные отличия, связанные например, с большим числом функциональных, в том числе гидроксильных групп. Реакции дегидратации, альдольной конденсации, кетонизации, декарбоксилирования, требующиеся для переработки компонентов биомассы, менее распространены в химической и нефтехимической промышленности. Кроме того, реакции в нефтепереработке и нефтехимии часто проводятся в газовой или в жидкой фазе с использованием органических растворителей; каталитические же реак-

ции сахаров и полиспиртов идут в водных растворах, что имеет свои особенности. При проведении реакции с участием кислотных катализаторов на базе алюмосиликатов возникает вопрос об их стабильности, адекватных методах изучения физико-химических свойств, которые отражали бы состояние поверхности в жидкой среде. Активность и селективность катализаторов может определяться примесями и качеством лигноцеллюлозного сырья, существенно зависящего от типа древесной биомассы, включая географическое местонахождение. В связи с этим возникает вопрос о репрезентативности модельных исследований, количестве и выборке биомассы и аналитических подходах в целом.

Несмотря на такие сложности, связанные с неоднородностью сырья, в любом случае для дальнейшего прогресса в применении катализа к переработке биомассы необходимо понимание каталитической химии на молекулярном уровне. Среди методов, широко используемых для изучения каталитических превращений в газофазных реакциях, можно отметить спектроскопию ИК, УФ и Рамана. Кроме того, часто используемые методики в науке о поверхности требуют удаления

влаги. В ходе исследований каталитических превращений биомассы *in situ* вода может распадаться на H^+ и OH^- , что может привести к нежелательным реакциям в условиях анализа [16]. Один из методов, успешно используемых, например, в асимметрическом катализе, — спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения (*attenuated total reflectance IR*) — может быть применена и к реакциям углеводов и их производных.

Не следует забывать, что свойства поверхности могут зависеть от pH раствора, присутствия ПАВ, типа растворителя, ионной силы раствора. Вопросы адекватности измерения поверхностных свойств с использованием ТПД или адсорбции молекул зондов из газовой фазы и соотношения этих свойств с каталитическими измерениями в жидкой фазе очень актуальны.

Рассмотрим выбор катализаторов более конкретно, базируясь, в основном, на аргументации [12]. Подбор носителей для каталитических реакций превращения алканов связан с необходимостью проведения этих процессов при высокой температуре. Неорганические оксиды, (Al_2O_3 или SiO_2) без сомнения, соответствуют таким требованиям. Однако ряд процессов переработки биомассы — окисление спиртов или гидрирование альдегидов, гидролиз и даже гидрогенолиз — могут проходить при $t < 100\text{ }^\circ\text{C}$ в полярных растворителях.

Носители должны быть стабильны при разных pH в высокополярных жидкостях. Таким требованиям соответствуют, например, полимерные носители [169], которые из-за низкой температурной стабильности ($120\text{--}140\text{ }^\circ\text{C}$) могут найти только ограниченное применение в классическом катализе.

Интересная особенность полимерных носителей — возможность иногда их довольно значительного набухания в органических растворителях [170], в водных же растворах набухание может быть несущественным. Кроме полимерных носителей — полистирола [169] и полиэтилена [170], используемых наиболее часто, в некоторых реакциях использовалась целлюлоза [171, 172].

Для превращения углеводов размеры пор микро- и мезопористых носителей, скорее всего, достаточны, тогда как проникновение полимеров или олигомеров биомассы в микропористые материалы проблематично, так что можно ожидать некоторое диффузионное торможение, если, конечно, проникновения не происходит за счет концевых групп. В противном случае катализ происходит на

внешней поверхности. Казалось бы, можно использовать макропористые материалы, однако их поры слишком большие, чтобы снимались стерические затруднения, иногда сопровождающие достижение высокой селективности.

Важная характеристика носителей — их стабильность, особенно гидротермальная, ограничивающая применение некоторых оксидов металлов, мезопористых материалов и цеолитов. Например, оксид алюминия может подвергаться осаждению и растворению в зависимости от среды. Казалось бы, активированные угли обладают такой стабильностью. Однако к сожалению, присутствие большого количества микропор не дает возможности реагентам достичь активных центров. Именно поэтому применение таких материалов как мезопористый сибунит, углеродные нанотрубки и нановолокна в последнее время привлекает особое внимание. Кислотность носителей (катализаторов) может быть недостаточна для некоторых реакций превращения биомассы, в связи с чем поиск новых катализаторов весьма актуален.

Среди новых материалов отметим, например, некоторые, рекомендованные для гидротермального гидрирования целлюлозы [173], — оксиды и карбид вольфрама, сульфатированные кремнеуглеродные нанокомпозиты, молибдат ниобия, тантал-вольфрамовый оксид, гетерополикислоты, фосфид никеля.

Заключение

Переработка биомассы с использованием катализаторов в настоящее время получила дополнительный импульс не только из-за возможного ограничения доступности нефти в обозримом будущем.

При растущих ценах на нефть и нефтепродукты поиск альтернативного сырья имеет большое экономическое значение, поскольку не исключено, что некоторые ценные химикаты могут быть экономически более выгодно произведены из биомассы, а не из нефти.

Для специалистов в области катализа переработка биомассы представляет большой интерес, так как она связана с разработкой каталитических процессов с особым химизмом, отличающимся от традиционных методов препаративного органического синтеза, стимулирует поиск и синтез катализаторов с уникальными свойствами, необходимыми для новых процессов.

Литература

1. *Lange J.P.* Lignocellulose conversion: an introduction to chemistry, process and economics / Catalysis for Renewables. (Ed. Centi G, van Santen R.). Weinheim: Wiley-VCH, 2007.
2. *Chhedha J.N., Huber G.W., Dumesic J.A.* Liquid phase catalytic processing of biomass-derived oxygenated hydrocarbons to fuels and chemicals // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007. Vol. 46. P. 7164.
3. *Corma A., Iborra S., Velty A.* Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals, *Chem. Rev.* 2007. Vol. 10. P. 2411.
4. *Rubin E.M.* Genomics of cellulosic biofuels, *Nature*. 2008. Vol. 454. P. 841.
5. *Kumar Guha S., Kobayashi H., Fukuoka A.* Conversion of cellulose to sugars / Thermochemical Conversion of Biomass to Liquid Fuels and Chemicals, RSC Energy and Environmental Series N1 (Ed. M. Crocker), 2010. P. 345.
6. *Akien G., Qi L., Horvath I.T.* Conversion of carbohydrates to liquid fuels / Thermochemical Conversion of Biomass to Liquid Fuels and Chemicals, RSC Energy and Environmental Series N1 (Ed. M. Crocker), 2010. P. 365.
7. *Murzin D.Yu., Mäki-Arvela P.* Catalytic deoxygenation of fatty acids and their derivatives for the production of renewable diesel / Thermochemical Conversion of Biomass to Liquid Fuels and Chemicals RSC Energy and Environmental Series N1 (Ed. M. Crocker), 2010. P. 496.
8. *Mäki-Arvela P., Holmbom B., Salmi T., Murzin Yu D.* Recent progress in synthesis of fine and specialty chemicals from wood and other biomass by heterogeneous catalytic processes // *Catalysis Reviews Science and Engineering*. 2007. Vol. 49. P. 197.
9. *Rinaldi R., Schueth F.* Acid hydrolysis of cellulose as the entry point into biorefinery schemes // *ChemSusChem*. 2009. Vol. 2. P. 1096.
10. *Bozell J.J., Petersen G.R.* Technology development in the production of biobased products from biorefinery carbohydrates – the US Department of Energy's top 10 revisited // *Green Chem.* 2010. Vol. 12. P. 539.
11. *Martin Alonso D., Bond J.Q., Dumesic J.A.* Catalytic conversion of biomass to biofuels // *Green Chem.* 2010. Vol. 12. P. 1493.
12. *Rinaldi R., Schueth F.* Design of solid catalysts for the conversion of biomass // *Energy Environ. Sci.* 2009. Vol. 2. P. 610.
13. *Bekkum H. van, Maat L.* Fine chemicals from renewables // *Catalysis for Renewables*. G. Centi, R. van Santen. Weinheim: Wiley-VCH, 2007. P. 101.
14. *Claus P., Vogel H.* The role of chemocatalysis in the establishment of the technology platform «renewable resources» // *Chem. Eng. Technol.* 2008. Vol. 31. P. 678.
15. *Fernando S., Adhikari S., Chandrapal C., Murali N.* Biorefineries: Current status, challenges, and future direction, *Energy Fuels*. 2006. Vol. 20. P. 1727.
16. *Lin Yu.-C., Huber G.W.* The critical role of heterogeneous catalysis in lignocellulosic biomass conversion // *Energy Environ. Sci.* 2009. Vol. 2. P. 68.
17. *Clark J.H., Deswarte F.I., Farmer T.J.* The integration of green chemistry into future biorefineries // *Biofuels, Bioproducts, Biorefining*. 2008. Vol. 3. P. 72.
18. *Petrus L., A. Nordermeer M.* Biomass to biofuels, a chemical perspective // *Green Chem.* 2006. Vol. 8. P. 861.
19. *Simonetti D.A., Dumesic J.A.* Catalytic production of liquid fuels from biomass-derived oxygenated hydrocarbons: catalytic coupling at multiple length scales // *Catalysis Reviews*. 2009. Vol. 51. P. 441.
20. *Huber G.W., Iborra S., Corma A.* Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts and engineering // *Chem Rev.* 2006. Vol. 106. P. 4044.
21. *Bell D.A., Towler B.F., Fan M.* Substitute natural gas and Fischer Tropsch synthesis // *Coal Gasification and Its Applications*. 2011. P. 373.
22. <http://www.choren.com/en/carbo-v/carbo-v/>, 6.02.2011.
23. *Aho A., Kumar N., Eränen K., Salmi T., Hupa M., Murzin Yu D.* Catalytic pyrolysis of biomass in a fluidized bed reactor: influence of acidity of H-beta zeolite // *ICHEME, part B, Process Safety Environ. Protection*. 2007. Vol. 85. P. 47.
24. *Aho A., Kumar N., Eränen K., Salmi T., Hupa M., Murzin Yu D.* Catalytic pyrolysis of woody biomass in a fluidized bed reactor: influence of the zeolite structure // *Fuel*. 2008. Vol. 87. P. 2493.
25. *Aho A., Kumar N., Eränen K., Ziolek M., Lashkul A., Decyk P., Salmi T., Holmbom B., Hupa M., Murzin D.Yu.* Catalytic upgrading of woody biomass derived pyrolysis vapours over iron modified zeolites in a dual –fluidized bed reactor // *Fuel*. 2010. Vol. 89. P. 1992.
26. *Basagiannis A.C., Verykios X.E.* Steam reforming of the aqueous fraction of bio-oil over structured Ru/MgO/Al₂O₃ catalysts // *Catalysis Today*. 2007. Vol. 127. P. 256.
27. *Kusema B.T., Xu C., Mäki-Arvela P., Willför S., Holmbom B., Salmi T., Murzin D.Yu.* Kinetics of acid hydrolysis of arabinogalactans // *Int. J. Chem. React. Eng.* 2010. № 8, A44: 1.
28. *Kusema B.T., Hilpmann G., Tonnov T., Mäki-Arvela P., Willför S., Holmbom B., Salmi T., Murzin D.Yu.* Kinetics of acid hydrolysis of arabinogalactans // *Catal. Letters*. 2011. Vol. 141. P. 408.
29. *Sjöström E.* Wood Chemistry, Fundamental and Applications, 2-nd ed. London. Acad. Press, 1993.

30. *Bobleter O.* Polysaccharides, (Ed. S. Dumitriu), Marcel Dekker, New York, 2005. P. 893.
31. *Wyman C.E., Decker S.R. Himmel M.E., Viikari L.* In Polysaccharides, 2-nd ed., (Ed. S. Dumitriu), Marcel Dekker, New York, 2005. P. 995.
32. *Барышева Г.С.* Гидролитическое гидрирование целлюлозы. 1959. Т. 128. С. 839.
33. *Васюнина Н.А., Чепиги С.В., Барышева Г.С.* Гидролитическое гидрирование гемицеллюлозы // Сб. науч. тр. ГосНИИ гидролизный и сульфитно-спиртовой промышленности. 1964. № 12. С. 80.
34. *Васюнина Н.А., Баландин А.А., Чепиги С.В., Барышева Г.С.* Каталитическое гидрирование дерева и других природных материалов // Российский химический биллетень. 1960. № 9. С. 1419.
35. *Fukuoka A., Dhepe P.L.* Catalytic conversion of cellulose into sugar alcohols // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006. Vol. 45. P. 5161.
36. *Yan N., Zhao C., Luo C., Dyson P.J., Liu H., Kou Y.* Cellulose conversion into polyols catalyzed by reversibly formed acids and supported ruthenium clusters in hot water // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007. Vol. 46. P. 7636.
37. *Ji N., Zhang T., Zheng M., Wang A., Wang H., Wang X., Chen J.G.* One-step conversion of cellobiose to C₆-alcohols using a ruthenium nanocluster catalyst // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. Vol. 128. P. 8714.
38. *Ji N., Zhang T., Zheng M.* Direct catalytic conversion of cellulose into ethylene glycol using nickel-promoted tungsten carbide catalysts // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008. Vol. 47. P. 8510.
39. *Jolle V., Chambon F., Rataboul F., Cabioc A., Pinel C., Guillon E., Essaem N.* Non-catalyzed and Pt/ γ -Al₂O₃-catalyzed hydrothermal cellulose dissolution-conversion: influence of the reaction parameters and analysis of the unreacted cellulose // *Green Chem.* 2009. Vol. 11. P. 2052.
40. *Deng W., Tan X., Fang W., Zhang Q., Wang Y.* Conversion of cellulose into sorbitol over carbon nanotubes- supported ruthenium catalyst // *Catal. Lett.* 2009. Vol. 133. P. 167.
41. *Zhang Y., Wang A., Zhang T.* A new 3D mesoporous carbon replicated from commercial silica as a catalyst support for direct conversion of cellulose into ethylene glycol // *Chem. Commun.* 2010. Vol. 46. P. 862.
42. *Zheng M.-Y., Wang A.-Q., Ji N., Pang J.F., Wang X.-D., Zhang T.* Transition metal–tungsten bimetallic catalysts for the conversion of cellulose into ethylene glycol // *ChemSusChem.* 2010. Vol. 3. P. 63.
43. *Käldström M., Kumar N., Murzin D.Yu.* Valorization of cellulose over metal supported mesoporous materials // *Catalysis Today.* 2011. Vol. 167. P. 91.
44. *Третьяков В.Ф., Макаревич Ю.И., Талышинский Р.М., Французова Н.А., Третьяков К.В.* Каталитические превращения биоэтанола. Обзор // *Вестник МИТХТ.* 2010. № 5. С. 5.
45. *Zverlov V.V., Berezina O., Velikodvorskaya G.A., Schwarz W.H.* Bacterial acetone and butanol production by industrial fermentation in the Soviet Union: use of hydrolyzed agricultural waste for biorefinery // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2006. Vol. 71. P. 587.
46. *Волкова Г.С.* Исследование процессов ферментации отходов переработки сельскохозяйственного сырья с помощью кислотообразующих бактерий для получения молочной кислоты и ее производных: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Москва, 2002.
47. *Sifontes Herrera V.A., Oladele O., Kordas K., Eränen K., Mikkola J.-P., Murzin D.Yu., Salmi T.* Sugar hydrogenation over a Ru/C catalyst // *Journal of Chemical Technology and Biotechnology.* 2011. Vol. 86. P. 658.
48. *Murzin D.Yu., Tokarev A.V., Kordas K., Karhu H., Mikkola J.-P., Murzin D.Yu.* D-Lactose oxidation over gold catalysts // *Catalysis Today.* 2008. Vol. 131. P. 385.
49. *Smolentseva E., Kusema B.T., Beloshapkin S., Estrada M., Vargas E., Murzin D.Yu., Castillon F., Fuentes S., Simakov A.* Selective oxidation of arabinose to arabinonic acid over Pd–Au catalysts supported on alumina and ceria // *Applied Catalysis A. General.* 2011. Vol. 392. P. 69.
50. *Simakova O.A., Kusema B., Campo B., Leino A.-R., Kordas K., Pitchon V., Mäki-Arvela P., Murzin D. Yu.* Structure sensitivity in L-arabinose oxidation over Au/Al₂O₃ // *Journal of Physical Chemistry C.* 2011. Vol. 115. P. 1036.
51. *Parmon V.N.* Thermodynamic analysis of the effect of the nanoparticle size of the active component on the adsorption equilibrium and the rate of heterogeneous catalytic processes // *Doklady Physical Chemistry.* 2007. Vol. 413. P. 42.
52. *Murzin D.Yu.* Thermodynamic analysis of nanoparticle size effect on catalytic kinetics // *Chemical Engineering Science,* 2009, Vol.64, 1046.
53. *Murzin D.Yu.* Size dependent heterogeneous catalytic kinetics // *Journal of Molecular Catalysis . A. Chemical.* 2010. Vol. 315. P. 226.
54. *Huber G.W., Cortright R.D., Dumesic J.A.* Renewable alkanes by aqueous-phase reforming of biomass derived oxygenates // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004. Vol. 43. P. 1549.
55. *Cortright R.D., Davda R.R., Dumesic J.A.* Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water // *Nature.* 2002. Vol. 418. P. 964.
56. *Huber G.W., Shabaker J.W., Dumesic J.A.* Raney Ni-Sn catalyst for H₂ from biomass-derived hydrocarbons // *Science.* 2003. Vol. 300. P. 2075.

57. Kirilin A.V., Tokarev A.V., Murzina E.V., Kustov L.M., Mikkola J.-P., Murzin D.Yu. Reaction products and intermediates and their transformation in the aqueous phase reforming of sorbitol // *ChemSusChem*. 2010. Vol. 3. P. 708.
58. Metzger J.O. Production of Liquid Hydrocarbons from Biomass // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006. Vol. 45. P. 696.
59. Heeres H., Handana R., Chunai D., Rasrendra C.B., Girisuta B., Heeres H.J. Combined dehydration/(transfer)-hydrogenation of C6-sugars (D-glucose and D-fructose) to γ -valerolactone using ruthenium catalysts // *Green Chem.* 2009. Vol. 11. P. 1247.
60. Manzer L.E. Catalytic synthesis of α -methylene- γ -valerolactone: a biomass-derived acrylic monomer // *Applied Catalysis A. General*. 2004. Vol. 272. P. 249.
61. Renz M. Ketonization of carboxylic acids by decarboxylation: mechanism and scope // *Eur. J. Org. Chem.* 2005. P. 979.
62. Bond J.Q., Alonso D.M., Wang D., West R.M., Dumesic J.A. Integrated catalytic conversion of γ -valerolactone to liquid alkenes for transportation fuels // *Science*. 2010. Vol. 327. P. 1110.
63. Villegas J.I., Kumar N., Heikkilä T., Lehto V.-P., Salmi T., Murzin D.Yu. Dimerization of 1-butene over beta zeolite // *Topics in Catalysis*. 2007. Vol. 45. P. 187.
64. Рахимов А.И. Химия и технология органических перекисных соединений. М.: Химия, 1979.
65. Cameron D.C., Altaras N.E., Hoffman M.L., Shaw A.J. Metabolic engineering of propanediol pathways // *Biotechnol. Progr.* 1998. Vol. 1. P. 116.
66. Altaras N.E., Cameron D.C. Enhanced production of (R)-1,2-propanediol by metabolically engineered *Escherichia coli* // *Biotechnol. Prog.* 2000. Vol. 16. P. 940.
67. Pat. 3030429 (USA). Process for the direct hydrogenation splitting of saccharose to glycerol and glycols / F. Conradin, G. Bertossa, J. Giesen. 1962.
68. Pat. 4404411(USA). Hydrogenolysis of polyols to ethylene glycol in nonaqueous solvents / M. S Tanikella. 1983.
69. Pat. 5600028 (USA). Method for producing lower polyhydric alcohols and a new ruthenium-based catalyst used in this method / G. Gubitosa, B. Casale. 1997.
70. Pat. 6479713 (USA). Hydrogenolysis of 5-carbon sugars, sugar alcohols, and other methods and compositions for reactions involving hydrogen / T.A. Werpy, J.G. Frye, A.H. Zacher, D.J. Miller. 2002.
71. Litchfield J.H. Advances in microbiological production of lactic acid // *Adv. Appl. Microbiol.* 1996. Vol. 42. P. 45.
72. Varadarajan S., Miller D.J. Catalytic upgrading of fermentation-derived organic acids // *Biotechnol. Prog.* 1999. Vol. 15. P. 845.
73. Cortright R.D., Sanchez-Castillo M., Dumesic J.A. Conversion of biomass to 1,2-propanediol by selective catalytic hydrogenation of lactic acid over silica-supported copper // *Appl. Catal. B: Environmental*. 2002. Vol. 39. P. 353.
74. Pat. 2859240 (USA). Production of acrylates by catalytic dehydration of lactic acid and alkyl lactates / R.E. Holmen. 1958.
75. Pat. 4729978 (USA). Catalyst for dehydration of lactic acid to acrylic acid / R.A. Sawicki. 1988.
76. Pat. 4786756 (USA). Catalytic conversion of lactic acid and ammonium lactate to acrylic acid, C. Paparizos, S.R. Dolhyj, W.G. Shaw. 1988.
77. Mok W.S., Antal M.J. // J. Maitland Formation of acrylic acid from lactic acid in supercritical water // *J. Org. Chem.* 1989. Vol. 54. P. 4596.
78. Gunter G.C., Miller D.J., Jackson J.E. Formation of 2,3-pentanedione from lactic acid over supported phosphate catalysts // *J. Catal.* 1994. Vol. 148. P. 252.
79. Pat. 5731471(USA). Process for the preparation of 2,3-pentanedione / D.J. Miller, J.E. Jackson, R.H. Langford, G.C. Gunter, M.S. Tam, P.B. Kokitkar. 1998.
80. Wadley D.C., Kokitkar P.B., Jackson J.E., Miller D.J. Lactic acid conversion to 2,3-pentanedione and acrylic acid over silica-supported sodium nitrate: Reaction optimization and identification of sodium lactate as the active catalyst // *J. Catal.* 1997. Vol. 165. P. 62.
81. Tam M.S., Craciun R., Miller D.J., Jackson J.E. Reaction and kinetic studies of lactic acid conversion over alkali-metal salts // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998. Vol. 37. P. 2360.
82. Lunt J. Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers // *Polym. Degrad. Stab.* 1998. Vol. 59. P. 145.
83. Tullo A.H. Growing plastics // *Chem. Eng. News*. 2008. Vol. 86. P. 21.
84. Broadbent H.S., Campbell G.C., Bartley W.J., Johnson J.H. Rhenium and its compounds as hydrogenation catalysts. III. Rhenium heptoxide // *J. Org. Chem.* 1959. Vol. 24. P. 1847.
85. Pat. 5731479 (USA). Process for the preparation of optically active alcohols / S. Antons. 1998.
86. Pat. 00/30744 (WO). Condensed phase catalytic hydrogenation of lactic acid to propylene glycol / Z. Zhang, D.J. Miller. 2000.
87. Bowden E., Adkins H. Hydrogenation of optically active compounds over nickel and copper-chromium oxide // *J. Am. Chem. Soc.* 1934. Vol. 56. P. 689.
88. Adkins H., Billica H.R. Effect of ratio of catalyst and other factors upon the rate of hydrogenation // *J. Am. Chem. Soc.* 1948. Vol. 70. P. 3118.
89. Adkins H., Billica H.R. The hydrogenation of esters to

- alcohols at 25–150° // *J. Am. Chem. Soc.* 1948. Vol. 70. P. 3121.
90. Pat. 5731479 (USA). Process for the preparation of optically active alcohols / S. Antons. 1998.
91. Симонов М.Н., Симакова И.Л., Минюкова Т.П., Хассин А.А. Гидрирование молочной кислоты на восстановленных медьсодержащих катализаторах // *Изв. РАН. Сер. химическая*. 2009. № 6. С. 1086.
92. Simonov M.N., Simakova I.L., Parmon V.N. Hydrogenation of lactic acid to propylene glycol over copper-containing catalysts // *React. Kinet. Catal. Lett.* 2009. Vol. 97. P. 157.
93. Pat. 2009103682 (WO). The catalyst and catalytic reduction of hydroxycarboxylic acid to glycols / I.L. Simakova, M.N. Simonov, M.P. Demeshkina, T.P. Minyukova, A.A. Khassin, V.N. Parmon. 2009.
94. Simonov M., Zaikin P., Simakova I. Green continuous-flow method of alkyl lactate hydrogenolysis over silica-supported copper // (в печати).
95. Zakzeski J., Bruijninx P.C.A., Jongerius A.L., Weckhuyzen B.M. Catalytic valorization of lignin // *Chemical Reviews*. 2010. Vol. 110. P. 3552.
96. Huber G.W., Corma A. Synergies between bio- and oil refineries for the production of fuels from biomass // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007. Vol. 46. P. 2.
97. Пен Р., Пен В. Кинетика делигнификации древесины, Красноярск: Кн. изд-во, 1998.
98. Grenman H., Wärnå J., Mikkola J.-P., Sifontes V., Faridim P., Murzin D.Yu., Salmi T. Modelling the influence of wood anisotropy and internal diffusion on delignification kinetics // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2010. Vol. 49. P. 9703.
99. Fukuda H., Kondo A., Noda H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils // *Journal Bioscience and Bioengineering*. 2001. Vol. 91. P. 405.
100. Сноре М., Мäки-Арвела П., Симакова И.Л., Мюллюоя Ю., Мурзин Д.Ю. Обзор каталитических методов производства нового поколения биодизеля из природных масел и жиров // *Сверхкритические флюиды*. 2009. № 4. С. 3.
101. Lestari S., Mäki-Arvela P., Beltrami J., Max Lu G.Q., Murzin D.Yu. Transforming triglycerides and fatty acids to biofuels // *ChemSusChem*. 2009. Vol. 2. P. 1109.
102. Fangrui M., Milford A.H. Biodiesel production: a review // *Bioresource Technology*. 1999. Vol. 70. P. 1.
103. Gerpen J.V. Biodiesel processing and production // *Fuel Processing Technology*. 2005. Vol. 86. P. 1097.
104. Barnwal B.K., Sharma M.P. Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India // *Renewable Sustainable Energy reviews*. 2005. Vol. 9. P. 363.
105. Demirbas A. Potential applications of renewable energy sources, biomass combustion problems in boiler power systems and combustion related environmental issues // *Progress in Energy and Combustion Science*. 2005. Vol. 31. P. 466.
106. Demirbas A. Progress and recent trends in biodiesel fuels // *Energy Conversion and Management*. 2009. Vol. 50. P. 14.
107. Suppes G.J., Dasari M.A., Doskocil E.J., Mankidy P.J., Goff M.J. Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts // *Applied Catalysis A: General*. 2004. Vol. 257. P. 213.
108. Xie W., Peng H., Chen L. Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst // *Applied Catalysis A: General*. 2006. Vol. 300. P. 67.
109. Di Serio M., Tesser R., Pengmei L., Santacesaria E. Heterogeneous catalysts for biodiesel production // *Energy Fuels*. 2008. Vol. 22. P. 207.
110. Kubickova I., Snäre M., Eränen K., Mäki-Arvela P., Murzin D.Yu. Hydrocarbons for diesel fuel via decarboxylation of vegetable oils // *Catalysis Today*. 2005. Vol. 106. P. 197.
111. Snäre M., Kubickova I., Mäki-Arvela P., Eränen K., Murzin D.Yu. Continuous deoxygenation of ethyl stearate – a model reaction for production of diesel fuel hydrocarbons // *Catalysis of Organic Reactions*. 2006. P. 415.
112. Snäre M., Murzin D.Yu. Reply to comment on «Heterogeneous catalytic deoxygenation of stearic acid for production of biodiesel» // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2006. Vol. 45. P. 6875.
113. Snäre M., Kubickova I., Mäki-Arvela P., Eränen K., Murzin D.Yu. Heterogeneous catalytic deoxygenation of stearic acid for production of biodiesel // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2006. Vol. 45. P. 5708.
114. Mäki-Arvela P., Kubickova I., Eränen K., Snäre M., Murzin D.Yu. Catalytic decarboxylation of fatty acids and their derivatives // *Energy and Fuels*. 2007. Vol. 21. P. 30.
115. Snäre M., Kubickova I., Mäki-Arvela P., Eränen K., Wärnå J., Murzin D.Yu. Production of diesel fuel from renewable feeds: kinetics of ethyl stearate decarboxylation // *Chemical Engineering Journal*. 2007. Vol. 134. P. 29.
116. Mäki-Arvela P., Snäre M., Eränen K., Myllyoja J., Murzin D.Yu. Continuous decarboxylation of lauric acid over Pd/C catalyst // *Fuel*. 2008. Vol. 87. P. 3543.
117. Snäre M., Kubickova I., Mäki-Arvela P., Chichova D., Eränen K., Murzin D.Yu. Catalytic deoxygenation of unsaturated renewable feedstocks for production of diesel fuel hydrocarbons // *Fuel*. 2008. Vol. 87. P. 933.
118. Snäre M., Mäki-Arvela P., Simakova I.L., Myllyoja J., Murzin D.Yu. Overview of catalytic methods for production of

- next generation biodiesel from natural oils and fats // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2009. Vol. 3. P. 17
119. *Simakova I.L., Simakova O.A., Mäki-Arvela P., Simakov A.V., Estrada M., Murzin D.Yu.* Deoxygenation of stearic acid over supported Pd catalysts: Effect of metal dispersion // *Applied Catalysis A: General*. 2009. Vol. 355. P. 100.
 120. *Bernas H., Eränen K., Simakova I., Myllyoja J., Mäki-Arvela P., Salmi T., Murzin D.* Deoxygenation of dodecanoic acid under inert atmosphere // *Fuel*. 2010. Vol. 89. P. 2033.
 121. *Lestari S., Simakova I.L., Tokarev A., Mäki-Arvela P., Eränen K., Murzin D.Yu.* Synthesis of biodiesel via deoxygenation of stearic acid over supported Pd/C catalyst // *Catalysis Letters*. 2008. Vol. 122. P. 247.
 122. *Snåre M.* Development of next generation biodiesel technology. Doctoral thesis. Turku, Finland: Ebo Akademi University, 2006.
 123. *Lestari S., Mäki-Arvela P., Simakova I.L., Beltramini J., Lu G.Q. Max, Murzin D.Yu.* Catalytic deoxygenation of stearic acid and palmitic acid in semibatch mode // *Catalysis Letters*. 2009. Vol. 130. P. 48.
 124. *Lestari S., Mäki-Arvela P., Bernas H., Simakova O., Sjöholm R., Beltramini J., Lu G.Q. Max, Myllyoja J., Simakova I.L., Murzin D.Yu.* Catalytic deoxygenation of stearic acid in a continuous reactor over a mesoporous carbon supported Pd catalyst // *Energy Fuels*. 2009. Vol. 23. P. 3842.
 125. *Simakova I., Rozmyslowicz B., Simakova O., Mäki-Arvela P., Simakov A., Murzin D.Yu.* Catalytic deoxygenation of C18 fatty acids over mesoporous Pd/C catalyst for synthesis of biofuels // *Topics in Catalysis*, 2011 (в печати).
 126. *Simakova I., Simakova O., Mäki-Arvela P., Murzin D.Yu.* Decarboxylation of fatty acids over Pd supported on mesoporous carbon // *Catalysis Today*. 2010. Vol. 150. P. 28.
 127. *Mattil K.F., Norris F.A., Stirton A.J., Swern D.* Bailey's Industrial Oil and Fat Products. John Wiley and Sons, N.Y.: (3 ed.). 1964. P. 103.
 128. *Veldsink J.W., Bouma M.J., Schoon N.H., Beenackers A.A.C.M.* Heterogeneous hydrogenation of vegetable oils: literature review // *Catal. Rev. Sci. Eng.* 1997. Vol. 39. P. 253.
 129. *Koetsier W.T.* Hydrogenation of edible oils, technology and applications. In: *Lipid Technologies and Applications* / Eds. F.D. Gunstone, F.B. Padley, Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, Hong Kong, 1997. P. 265.
 130. *Dijkstra A.J.* Revisiting the formation of trans isomers during partial hydrogenation of triacylglycerol oils // *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2006. Vol. 108. P. 249.
 131. *Gray J.I., Russel L.F.* Hydrogenation catalysts – their effect on selectivity // *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1979. Vol. 56. P. 36.
 132. *Ahmad M.M., Priestley T.M., Winterbottom J.M.* Palladium-catalyzed hydrogenation of soybean oil // *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1979. Vol. 56. P. 571.
 133. *Semikolenov V.A., Simakova I.L., Sadovnichij G.V.* New catalyst for vegetable oil hydrogenation // *Chemical Industry (Moscow)*. 1996. Vol. 3. P. 40.
 134. *Belkacemi K., Boulmerka A., Arul J., Hamoudi S.* Hydrogenation of vegetable oils with minimum trans and saturated fatty acid formation over a new generation of Pd-catalyst // *Top. Catal.* 2006. Vol. 37. P. 113.
 135. *Mäki-Arvela P., Kuusisto J., Sevilla E.M., Simakova I., Mikkola J.-P., Myllyoja J., Salmi T., Murzin D.Yu.* Catalytic hydrogenation of linoleic acid to stearic acid over different Pd and Ru supported catalysts // *Applied Catalysis. A. General*. 2008. Vol. 345 (2). P. 201.
 136. Пат. 1830077 (СССР). Способ получения пищевого дезодорированного саломаса / Н.А. Комаров, В.А. Бакланов. 1993.
 137. *Zajcew M.* The hydrogenation of fatty oils with palladium catalyst. III. Hydrogenation of fatty oils for shortening stock // *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1960. Vol. 37. P. 11.
 138. Пат. 2105050 C1 (РФ). Способ получения саломасов жидкофазным гидрированием растительных масел и жиров / В.А. Семиколенов, В.Н. Пармон, И.Л. Симакова, Г.В. Садовничий, З.П. Федеякина, Т.В. Свиридова, И.Е. Карпенко, В.З. Шарф, Е.Ф. Литвин, П.П. Архипов, И.С. Портякова. 1998.
 139. *Simakova O.A., Simonov P.A., Romanenko A.V., Simakova I.L.* Preparation of Pd/C catalysts via deposition of palladium hydroxide onto sibunit carbon and their application to partial hydrogenation of rapeseed oil // *React. Kinet. Catal. Lett.* 2008. Vol. 95. P. 3.
 140. *Deliy I.V., Simakova I.L., Ravasio N., Psaro R.* Catalytic behaviour of carbon supported platinum group metals in the hydrogenation and isomerization of methyl oleate // *Applied Catalysis. A. General*. 2009. Vol. 357. P. 170.
 141. *Grau R.J., Cassano A.E., Baltanas M.A.* Catalysts and network modeling in vegetable oil hydrogenation processes // *Catal. Rev. Sci. Eng.* 1988. Vol. 30. P. 1.
 142. *Beenackers A.A.C.M.* Mass transfer in gas-liquid slurry reactors // *Chem. Eng. Sci.* 1993. Vol. 49. P. 3109.
 143. *Murzin D.Yu., Simakova I.L.* Kinetic aspects of stereoselectivity in hydrogenation of fatty acids // *Journal of Molecular Catalysis A. Chemical*. 2008. Vol. 286. P. 156.
 144. *Simakova I.L., Simakova O., Romanenko A.V., Murzin D.Yu.* Hydrogenation of vegetable oils over Pd on nanocomposite carbon catalysts // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2008. Vol. 47. P. 7219.
 145. *Osadchii S.A., Tolstikov G.A.* Terpene oil as starting material for industrial organic syntheses // *Chemistry for sustainable development*. 1997. Vol. 5. P. 79.

146. *Monteiro J.F., Veloso C.O.* Catalytic conversion of terpenes into fine chemicals // *Topics in Catalysis*. 2004. Vol. 27. P. 169.
147. *Ogloff G.* Scent and fragrances, The fascination of odors and their chemical properties. Berlin etc.: Springer-Verlag, 1990.
148. *Братус И.Н.* Химия душистых веществ. М.: Агропромиздат, 1992.
149. *Машковский М.Д.* Лекарственные средства. М.: Медицина, 1988.
150. *Шнайман Л.О.* Производство витаминов. М.: Пищевая промышленность, 1973
151. *Simakova I.L., Semikolenov V.A.* The catalytic method of verbanol preparation with controlled isomer distribution starting from renewable material α -pinene // *Chemistry for sustainable development*. 2003. Vol. 11. P. 271.
152. *Ancel J.E., Maksimchuk N.V., Simakova I.L., Semikolenov V.A.* Kinetic peculiarities of α -pinene oxidation by molecular oxygen // *Applied Catalysis A: General*. 2004. Vol. 272. P. 109.
153. *Maksimchuk N.V., Simakova I.L., Semikolenov V.A.* Kinetic study on isomerization of verbenol to isopiperitenol and citral // *React. Kinet. Catal. Lett.* 2004. Vol. 82. P. 165.
154. *Deliy I.V., Danilova I.G., Simakova I.L., Zaccheria F., Ravasio N., Psaro R.* Tuning selectivity through the support in the hydrogenation of citral over copper catalysts, Chemical Industries (Boca Raton, FL, United States). 2009. Vol. 123. (Catalysis of Organic Reactions). P. 87.
155. *Ilyna I.I., Simakova I.L., Semikolenov V.A.* Kinetics of the hydrogenation of alpha-pinene to cis- and trans-pinanes on Pd/C // *Kinetics and Catalysis*. 2002. Vol. 43. P. 645.
156. *Simakova I.L., Solkina Yu.S., Deliy I.V., Wärnå J., Murzin D.Yu.* Modeling of kinetics and stereoselectivity in liquid-phase α -pinene hydrogenation over Pd/C // *Applied Catalysis. A. General*. 2009. Vol. 356. P. 216.
157. *Ilyna I.I., Simakova I.L., Semikolenov V.A.* Kinetics of pinane oxidation to pinane hydroperoxide by dioxygen // *Kinetics and Catalysis*. 2001. Vol. 42. P. 41.
158. *Ilyna I.I., Simakova I.L., Semikolenov V.A.* Kinetics of the hydrogenation of pinane hydroperoxide to pinanol on Pd/C // *Kinetics and Catalysis*. 2002. Vol. 43. P. 652.
159. *Semikolenov V.A., Ilyna I.I., Simakova I.L.* Linalool synthesis from α -pinene: Kinetic peculiarities of catalytic steps // *Applied Catalysis. A. General*. 2001. Vol. 211. P. 91.
160. *Semikolenov V.A., Ilyna I.I., Simakova I.L.* Effect of heterogeneous and homogeneous pathways on selectivity of pinane-2-ol to linalool isomerization // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2002. Vol. 182. P. 383.
161. *Torre O., Renz M., Corma A.* Biomass to chemicals: Rearrangement of β -pinene epoxide into myrtanal with well-defined single-site substituted molecular sieves as reusable solid Lewis-acid catalysts // *Applied Catalysis A: General*. 2010. Vol. 380. P. 165.
162. Pat. 1033170 (USA). Isomerization of α -pinene / Glidden Company. 1966.
163. Pat. 3278623 (USA). Alpha pinene isomerization process and product / J.M. Derfer. 1966.
164. Pat. 3325553 (USA). Isomerization of alpha-pinene / J.M. Derfer. 1967.
165. *Deliy I.V., Simakova I.L.* Kinetics and thermodynamics of liquid phase isomerization of α - and β -pinene over Pd/C catalyst // *React. Kinet. Catal. Lett.* 2008. Vol. 95. P. 161.
166. *Deliy I.V., Simakova I.L.* Influence of the nature of VIII group metal on catalytic activity in the reactions of α - и β -pinenes hydrogenation and isomerisation // *Russian Chemical Bulletin*. 2008. Vol. 57. P. 2021.
167. *Simakova I.L., Solkina Yu.S., Moroz B.L., Simakova O.A., Reshetnikov S.I., Prosvirin I.P., Bukhtiarov V.I., Parmon V.N., Murzin D.Yu.* Selective vapour-phase α -pinene isomerization to camphene over Au catalysts // *Applied Catalysis. A. General*. 2010. Vol. 385. P. 136.
168. *Solkina Yu.S., Reshetnikov S., Estrada M., Simakov A.V., Murzin D.Y., Simakova I.L.* Evaluation of gold on alumina catalyst deactivation dynamics during α -pinene isomerization // *Chemical Engineering Journal*. 2011. CEJ-D-11-00027 (в печати).
169. *Mäki-Arvela P., Martin G., Simakova I., Tokarev A., Wärnå J., Hemming J., Holmbom B., Salmi T., Murzin D.Yu.* Kinetics, catalyst deactivation and modeling in the hydrogenation of β -sitosterol to β -sitostanol over micro- and mesoporous carbon supported Pd catalysts // *Chemical Engineering Journal*. 2009. Vol. 154. P. 45.
170. *Lilja J., Murzina E., Grenman H., Vainio H., Salmi T., Murzin D.Yu.* The selective sorption of solvents on sulfonic acid polymer catalyst in binary mixtures // *Reactive and Functional Polymers*. 2005. Vol. 64. P. 111.
171. *Reddy K.R., Kumar N.S.* Cellulose-supported copper(0) catalyst for Aza-Michael addition // *Synlett*. 2006. P. 2246.
172. Pat. 7776777 (USA). Catalyst support using cellulose fibers, preparation method thereof, supported catalyst comprising nano-metal catalyst supported on carbon nanotubes directly grown on surface of the catalyst support, and method of preparing the supported catalyst / H.Y. Kim, S.O. Han, H.S. Kim, N.J. Jeong. 2010.
173. *Vyver S. van de, Geboers J., Jacobs P.A., Sels B.F.* Recent advances in the catalytic conversion of cellulose // *ChemCatChem*. 2011. Vol. 3. P. 82.