

СОВРЕМЕННЫЕ АСПЕКТЫ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ВОЗОБНОВЛЯЕМОЙ ВЫСОКОЭНЕРГОНАСЫЩЕННОЙ БИОМАССЫ В МОТОРНЫЕ ТОПЛИВА И ДРУГИЕ ЦЕННЫЕ ПРОДУКТЫ

Трусов Л.И.¹, Гордиенко А.А.^{1,2}, Прокудина Н.А.^{1,2}

¹Ассоциация делового сотрудничества в области передовых комплексных технологий «АСПЕКТ» (119571, г. Москва, пр. Вернадского, 86), e-mail: gordienkooa@mail.ru

²ГОУ ВПО «Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова» (119571, г. Москва, пр. Вернадского, 86)

В работе представлен обзор исследований по переработке возобновляемого липидного сырья в энергоемкие и другие ценные продукты. На основании анализа состава и физико-химических свойств растительного сырья отмечена перспективность высокопродуктивных микроводорослей в качестве источника возобновляемой высокоэнергонасыщенной биомассы. Рассмотрены основные процессы переработки насыщенных и ненасыщенных жирных кислот, входящих в состав растительной биомассы, выделены их положительные и отрицательные стороны. Предложено селективное каталитическое окисление олефиновой связи мононенасыщенных жирных кислот в качестве стадии комплексной переработки липидов микроводорослей. Высокое содержание в микроводорослях мононенасыщенных жирных кислот благоприятствует осуществлению процесса селективного каталитического окисления олефиновой связи с помощью экологически чистых окислителей в мягких условиях. Представленные экспериментальные данные являются основой для проведения дальнейших работ по гетерогенизации процесса селективного каталитического окисления липидов.

Ключевые слова: возобновляемая биомасса, микроводоросли, липиды, ненасыщенные жирные кислоты, каталитическая конверсия, селективное окисление.

ADVANCES OF CATALYTIC PROCESSING OF A RENEWABLE HIGH ENERGY BIOMASS TOWARDS LIQUID FUELS AND OTHER VALUABLE COMMODITIES

Trusov L.I.¹, Gordienko A.A.^{1,2}, Prokudina N.A.^{1,2}

¹Association for Advanced Technologies ASPECT (119571, Moscow, pr. Vernadskogo, 86), e-mail: gordienkooa@mail.ru

²M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies (119571, Moscow, pr. Vernadskogo, 86)

An overview of catalytic processing of a renewable high energy biomass towards liquid fuels and other valuable commodities has been presented. Microalgae is the most likely to be a promising renewable source due one's composition and physicochemical features. Primary processing of lipid biomass consisting of saturated and unsaturated fatty acids has been viewed, and one's advantages and disadvantages being noted. Selective catalytic oxidative cleavage of the olefin bond of monounsaturated fatty acids has been offered as a step of the complex processing microalgae. High content of monounsaturated fatty acids in microalgae is favourable to the catalytic selective oxidative cleavage of olefin bond to proceed with environment friendly oxidants in mild conditions. The experimental data presented promote further study on heterogeneous catalytic selective lipid oxidation.

Key words: renewable biomass, microalgae, lipids, unsaturated fatty acids, catalytic selective oxidation.

Введение

Еще с середины XX века в фокусе внимания научной общественности стоят проблемы топливно-энергетической сферы, связанные с истощением природных запасов нефти – источника традиционных жидких моторных топлив. Выходом из сложившейся ситуации является переход на возобновляемые источники сырья. В силу роста разведки крупных нефтяных месторождений и усовершенствования процессов нефтепереработки ископаемые моторные топлива являются более дешевыми в сравнении с биотопливом [16]. Сейчас, когда дешевая нефть подходит к своему истощению, а разведка труднодоступной нефти требует больших капиталовложений, использование биоэнергии становится оправданным [3; 8].

Таким образом, человечество неизбежно должно менять сырьевую базу первичных энергоресурсов, увеличивая долю возобновляемых источников энергии. На 3-й Общероссийской конференции «Государственная политика в области энергоэффективности и энергосбережения» (Москва, 26 апреля 2012 г.) отмечено, что топливо, произведенное из возобновляемой биомассы, это не альтернативное топливо, но топливо будущего – «Топливу быть!».

Целью настоящей работы является проведение анализа научных работ, связанных с переработкой возобновляемой растительной биомассы в моторные топлива и другие ценные продукты.

Источники возобновляемого сырья

Под возобновляемой высокоэнергонасыщенной биомассой в данной работе подразумеваются растительные масла (таблица 1). Их состав представлен липидами насыщенных (пальмитиновая (C_{16:0}) и стеариновая (C_{18:0})) и ненасыщенных (мононенасыщенные пальмитолеиновая (C_{16:1}) и олеиновая (C_{18:1}) и полиненасыщенные линолевая (C_{18:2}) и линоленовая (C_{18:3})) жирных кислот [2]. Благодаря высокой продуктивности, способности к росту в пресной, соленой воде или промышленных стоках, поглощению CO₂ с выделением кислорода, отсутствию угрозы продовольственной безопасности микроводоросли являются сегодня наиболее перспективным сырьевым источником [3; 8].

Таблица 1 – Возобновляемые высокоэнергонасыщенные источники растительного сырья [18]

Биомасса	Выход масла, л/га	Требуемые земельные участки, (Мга)²
Кукуруза	172	1540
Соя	446	594
Канола	1 190	223
Ятрофа	1 892	140
Кокосовый орех	2 689	99
Пальмовые семена	5 950	45
Микроводоросли *	58 700 – 136 900	2 – 4.5

* 30 - 70% масла на сухую биомассу.

Кислотный состав микроводорослей, определяемый условиями их выращивания [1]. Так, например, в состав микроводорослей *Desmodesmus* sp из беломорского гидроида входят в основном мононенасыщенные олеиновая (C_{18:1}, 50-60%) и пальмитолеиновая (C_{16:1}, 0-15%) и насыщенная пальмитиновая (C_{16:0}, 25-30%) кислоты; полиненасыщенные линолевая

(C_{18:2}) и линоленовая (C_{18:3}) кислоты входят в незначительных (менее 10 %) количествах [12]. Такие жирные кислоты являются подходящими прекурсорами для получения жидких моторных топлив.

Трансэтерификация как способ получения эфирного биодизеля

Первоначальный подход к получению жидких моторных топлив из триглицеридов жирных карбоновых кислот заключался в проведении процесса метанольной трансэтерификации (рисунок 1, где R – алкильная часть различных жирных кислот) с получением их метиловых эфиров, именуемых как биодизель [14; 26]. Стоит отметить, что изначально этим термином описывали дизельное топливо, содержащее чистое растительное масло и смесь обычного дизеля с эфирами растительного или животного жиров [31]. В настоящее время «биодизелем» называют топливо, содержащее моноалкильные эфиры жирных карбоновых кислот, полученных из растительных масел или животных жиров, маркируемое «B100» [15].

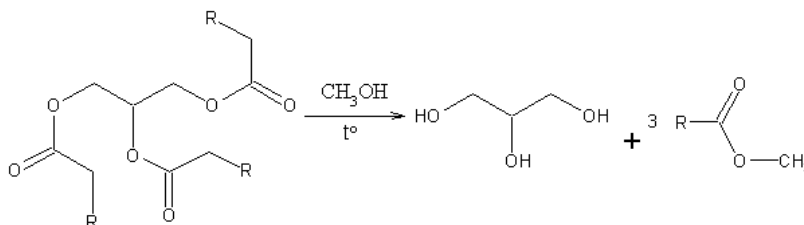


Рисунок 1 – Метанольная трансэтерификация триглицеридов

Преимуществами эфирного биодизеля являются высокое цетановое число (56-58% против 50-52% у нефтяного дизтоплива), биологическая безвредность, отсутствие серы, хорошие смазочные характеристики. Основными недостатками эфирного топлива являются его нестабильность в отношении окисления и нагревания вследствие присутствия олефиновой связи, образование отложений в топливной системе и камере сгорания, склонность к поглощению воды и гидролизу эфирной связи с образованием коррозионных кислот. Кроме того, эфирный биодизель является хорошим органическим растворителем и взаимодействует с выполненными из органических материалов деталями двигателя: уплотнениями, прокладками и др., - приводя к таким нежелательным процессам, как утечка топлива [23], а в продуктах сгорания обнаруживается повышенное содержание оксидов азота [49]. Проблема нестабильности к окислению была решена путем гидрирования олефиновых связей ненасыщенных жирных кислот, которое проводится при повышенных давлении и температуре на гетерогенных катализаторах, содержащих благородные металлы Pt и Pd [37]. Однако проблема коррозивности оставалась нерешенной.

Гидрооблагораживание – способ получение «зеленых» моторных топлив

Дальнейшие научно-исследовательские поиски по созданию биотоплива нового поколения привели к разработке процессов, позволяющих получать углеводородные

моторные топлива, идентичные по своему химическому составу нефтяным, - «зеленые» моторные топлива.

Так, основой «зеленого» дизельного топлива нового поколения являются насыщенные углеводороды с числом атомов углерода до 18, полученные гидрированием и деоксигенацией – декарбоксилированием / декарбонилированием либо гидрогенолизом - свободных жирных кислот или их производных (триглицеридов, солей, метиловых эфиров) [33; 36; 46]. При этом получается высокоцетановый «зеленый» дизель, пригодный для использования в существующих двигателях внутреннего сгорания. Схематично указанный процесс представлен на рисунке 2.

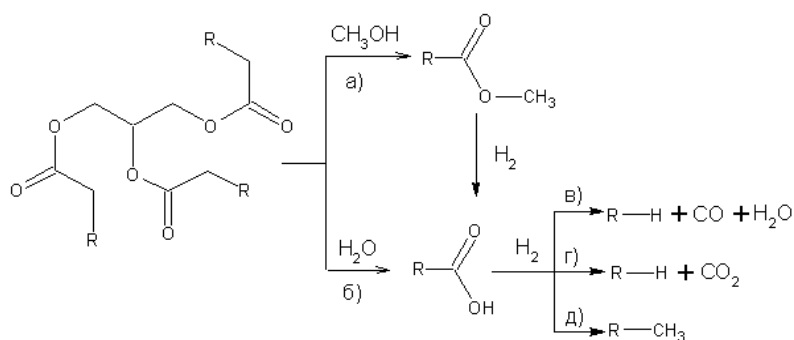


Рисунок 2 – Схема процесса получения «зеленого» дизеля: а) трансэтерификация; б) гидролиз; в) декарбонилирование; г) декарбоксилирование; д) гидрогенолиз

Проведение подобного процесса характеризуется высокими температурами (до 450 °С) и давлением (до 15 МПа), которые могут осуществляться на катализаторах, в состав которых входят металлы группы VIII и/или VIA, нанесенные на мезопористые оксидные материалы (Al₂O₃, SiO₂, Cr₂O₃, MgO, TiO₂) или углеродные носители (активированный уголь, углеродные волокна, углеродные нанотрубки и пр.). Особенно предпочтительными катализаторами являются Pd/C и Pt/C [9].

Однако получаемое топливо характеризуется неудовлетворительными низкотемпературными свойствами из-за высокого содержания линейных длинноцепочечных углеводородов.

Использование гидрокрекинга (рисунок 3) позволяет получать жидкие при нормальных условиях углеводороды, содержащие не более 10 атомов углерода (биокеросин) [20; 35], и тем самым улучшить низкотемпературные свойства «зеленого» дизеля [5; 6; 43]. В результате гидропроцесса вместе с парафинами образуются летучие *изо*-парафины, ароматические, а также ненасыщенные органические соединения. Процесс гидрокрекинга обычно проводят при температуре около 500 °С и давлении около 10 МПа. Основными недостатками процесса являются повышенный расход водорода, а также широкий спектр продуктов, в том числе побочных.

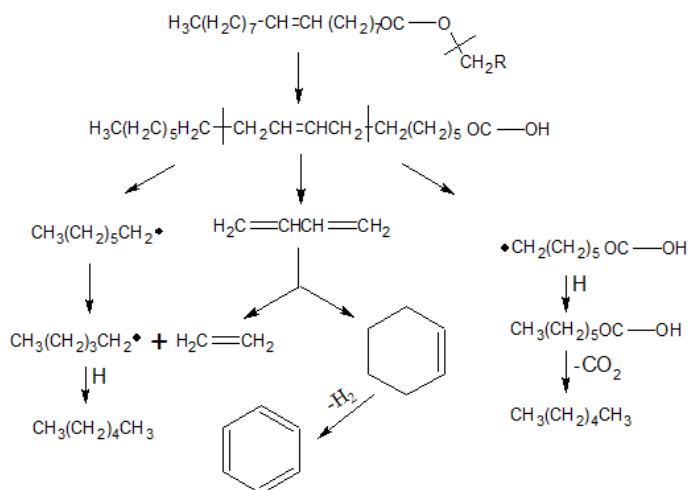


Рисунок 3 – Гидрокрекинг растительного сырья

Каталитическое селективное окисление

Альтернативой каталитическому гидрокрекингу является селективное окислительное расщепление с участием экологически чистых окислителей: озона [27; 42], кислорода [28; 38; 41], пероксида водорода [25; 32; 39; 41; 44; 47]. Продуктами реакции окислительного расщепления ненасыщенных жирных кислот являются одно- и двухосновные карбоновые кислоты с укороченной карбоновой цепью, которые в настоящее время находят широкое применение в фармацевтике, косметологии, агрохимии, а также как пластификаторы, пленки, смазочные и коррозионно-защитные материалы.

Проведение жидкофазного каталитического окислительного расщепления не требует больших энергозатрат – оно протекает в мягких условиях: при температурах не выше 85 °С и атмосферном давлении [32]. Промежуточные соединения, через которые протекает процесс окислительного расщепления по молекулярному механизму – эпокси- и дигидроксикислоты (рисунок 4, А и Б соответственно) – представляют также большой практический интерес для использования в качестве присадок и смазочных материалов. Эпоксиды растительных масел являются строительными блоками для получения химических интермедиатов, лежащих в основе разнообразной потребительской продукции. Эпоксидированные масла используются в качестве поливинилхлоридных пластификаторов и стабилизаторов, растворителей для красок, интермедиатов в производстве полиуретан-полиолов, а также как компоненты смазочных и адгезионных материалов [22].

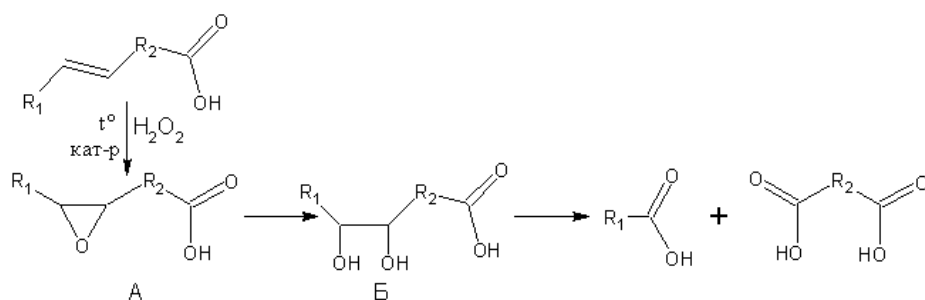


Рисунок 4 – Окислительное расщепление ненасыщенных жирных кислот

Проведение данных превращений с высокой селективностью и большими выходами осуществимо на гомогенных катализаторах: гетерополисоединениях W, Mo, V [6; 45; 46], комплексах Ru и Re [24; 29; 30]. Однако трудности, связанные с отделением гомогенного катализатора от жидких продуктов реакции, являются стимулом для разработки твердофазных катализаторов. Одним из наиболее удачных примеров является титан-силикатный катализатор (TS-1) [19]. Несмотря на ряд жестких требований, предъявляемых к твердофазным катализаторам для жидких реакционных сред [17; 45], предпринимаются дальнейшие попытки гетерогенизации процесса жидкофазного окисления с использованием нанесенных катализаторов [4; 13; 21].

В целях унификации процесса переработки липидного сырья с использованием одного и того же катализатора нами были выполнены исследования по селективному окислительному расщеплению мононенасыщенных жирных кислот, олеиновой и пальмитолеиновой, составляющих основу липидов микроводорослей, на перспективном для деоксигенации карбоновых кислот катализаторе Pd/C [9]. В качестве углеродного носителя использован мезопористый Сибунит [11]. Содержание палладия составляет 0.1-5.0 масс. %. Жидкофазное окисление выполняли на воздухе с помощью 30%-ного водного раствора пероксида водорода при 80 °C и атмосферном давлении в колбе с обратным холодильником. Сопоставление данных по конверсии олефиновой связи олеиновой и пальмитолеиновой кислот (йодное титрование, газо-жидкостной хроматографический анализ) с результатами физико-химических методов анализа катализаторов Pd/Сибунит (рентгено-фазовый анализ состава, удельная площадь общей поверхности и поверхности палладия по физадсорбции азота при -196 °C и хемосорбции CO при 35 °C соответственно, модельная температурно-программированная реакция окисления водорода) позволило идентифицировать активные в окислительном расщеплении центры – металлический палладий, прочно связанный с носителем. Согласно данным хромато-масс спектрометрического (m/z : 141, 87, 74, 55, 43 и m/z : 185, 152, 111, 74, 55 соответственно) и газо-жидкостного хроматографического (на соответствие временам удерживания стандартов) анализов продуктами парциального окисления являются пеларгоновая и азелаиновая кислоты, дальнейшая деоксигенация которых позволит получить углеводороды с карбоновой цепью в от 6 до 9 атомов углерода. По данным хромато-масс спектрометрического (m/z : 201, 187, 157, 155, 69) анализа и ^1H (δ , ppm: 3.57 and 2.65) и ^{13}C (δ , ppm: 74.57) ЯМР присутствует также дигидроксистеариновая кислота - промежуточное соединение, образующееся по молекулярному механизму.

Полученные данные стимулируют проведение дальнейшей работы по гетерогенизации процессов переработки растительного сырья в энергоемкие и другие ценные продукты с

возможностью получения и выделения как конечных (одно- и двухосновных кислот), так и промежуточных продуктов (эпокси- и гидроксикислот), имеющих целевое назначение.

Заключение

На основе анализа различных видов энергонасыщенной биомассы показано, что высокопродуктивные микроводоросли являются наиболее перспективным возобновляемым источником растительного сырья. Высокое содержание в микроводорослях мононенасыщенных жирных кислот благоприятствует осуществлению процесса селективного каталитического окисления олефиновой связи с помощью экологически чистых окислителей в мягких условиях. Представленные экспериментальные данные являются основой для проведения дальнейших работ по гетерогенизации процесса селективного каталитического окисления липидов.

Работа поддержана государственным контрактом № 16.526.11.6003 Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2012 годы».

Список литературы

1. Барашков Г.К. Сравнительная биохимия водорослей. - М. : Пищевая промышленность, 1972. – С. 336.
2. ГОСТ 30623-98. Масла растительные и маргариновая продукция. Метод обнаружения фальсификации : Межгос. стандарт. Введ. 01.01.2000 г. - М., 1998. – С. 18.
3. Давыдова Е., Гартен Б., Пасхин Н. Развитие топливного рынка ЕС: биодизельное топливо – возобновляемый энергетический ресурс // Масложировая промышленность. – 2005. – № 4. - С. 2-4.
4. Заломаева О.В., Иванчикова И.Д., Холдеева О.А. и др. Экологически чистые методы получения витаминов и функционализированных хинонов // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2008. – Т. 52, № 1. – С. 57-66.
5. Кихтянин О.В. [и др.] Способ получения дизельного топлива : патент РФ № 2261266 С10G11/05, 27.09.2005.
6. Kikhtyanin O.V., Rubanov A.E., Ayupov A.B. et al. Hydroconversion of sunflower oil on Pd/SAPO-31 catalyst // Fuel. – 2010. – Vol. 89, № 10. – P. 3085-3092.
7. Kozhevnikov V., Mulder G.P., Steverink-de Zoete M.C. et al. Epoxidation of oleic acid catalyzed by peroxy phosphotungstate in a two-phase system // J. Mol. Catal. A Chem. – 1998. – Vol. 134. – P. 223–228.
8. Моисеев И.И., Тарасов В.Л., Трусов Л.И. Эволюция биоэнергетики. Время водорослей // Химический журнал. – 2009. – № 12. - С. 24-29.

9. Мурзин Д.Ю., Кубицкова И., Сноре М., Мяки-Арвела П., Мюллюойя Ю. Способ промышленного получения углеводов : патент РФ № 2397199, С10G3/00, 20.02.2009.
10. Пай З.П., Толстикова А.Г., Бердникова П.В и др. Каталитическое окисление олефинов и спиртов пероксидом водорода до моно- и дикарбоновых кислот в двухфазной системе // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2005. – № 8. – С. 1794-1801.
11. Плаксин Г.В. Пористые углеродные материалы типа сибунита // Химия в интересах устойчивого развития. – 2001. – № 9. – С. 609-620.
12. Соловченко А.Е., Чивкунова О.Б., Семенова Л.Р. и др. Влияние стрессов на содержание пигментов и жирных кислот липидов в клетках микроводоросли *Desmodesmus sp* из беломорского гидроида // Физиология растений. – 2013. – Т. 60, № 3. – С. 1-10.
13. Таран О.П. Полянская Е.М., Огородникова О.Л. и др. Катализаторы на основе углеродного материала «Сибунит» для глубокого окисления органических экотоксикантов в водных растворах. (2) Жидкофазное пероксидное окисление в присутствии окисленных углеродных катализаторов // Катализ в промышленности. – 2011. – Т. 11, № 1. – С. 50-59.
14. Antolin G., Tinaut F.V., Briceno Y. et al. Optimization of Biodiesel Production by Sunflower Oil Transesterification // *Biores. Technol.* – 2002. – Vol. 83, № 2. – P. 111-114.
15. ASTM D 6751-03a 2005. Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels.
16. Бойлс Д. Биоэнергия. Технология, термодинамика, издержки [пер. с англ. М.Ф. Пушкарева ; под. ред. Е.А. Бирюковой]. - М. : Агропромиздат, 1987. – С. 152.
17. Centi G., Misono M. New possibilities and opportunities for basic and applied research on selective oxidation by solid catalysts: an overview // *Catalysis Today.* – 1998. – Vol. 41, № 4. – P. 287-296.
18. Christi Y. Biodiesel from microalgae // *Biotech. Adv.* – 2007. – Vol. 25. – P. 294–306.
19. Clerici M.G., Ingallina P. Epoxidation of Lower Olefins with Hydrogen Peroxide and Titanium Silicalite // *J. Catal.* – 1993. – Vol. 140. – P. 71-83.
20. Demibras A. Fuel Conversional Aspects of Palm Oil and Sunflower Oil // *Energy Sources.* – 2003. – Vol. 25. – P. 457–466.
21. Gaspar H., Andrade M., Pereira C. et al. Alkene epoxidation by manganese(III) complexes immobilized onto nanostructured carbon CMK-3 // *Catalysis Today.* – 2012. – Vol. 203. – P. 103-110.
22. Gunstone F.D., Padley F.B. *Lipid Technologies and Applications.* – New York : Marcel Dekker, 1997. – P. 834.

23. Hancsok J., Krar M., Magyar S. et al. Investigation of the production of high cetane number bio gas oil from pre-hydrogenated vegetable oils over Pt/HZSM-22/Al₂O₃ // *Microporous and Mesoporous Mat.* – 2007. – Vol. 101. – P. 148-152.
24. Herrmann W.A., Fischer R.W., Marz D.W. Methyltrioxorheniumas catalyst for olefin oxidation // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 1991. - Vol. 30. – P. 1638–164.
25. Ho C.-M., Yu W.-Y., Che C.-M. Ruthenium nanoparticles supported on hydroxyapatite as an efficient and recyclable catalyst for mcis-dihidroxylation and oxidative cleavage of alkenes // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2004. – Vol. 43. – P. 3303-3307.
26. Huber G.W., Iborra S., Corma A. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering // *Chem. Rev.* – 2006. – Vol. 106. – P. 4044-4098.
27. Khan M.L., Tomkinson J.F., Colin S.B., Mairi J. Oxidative cleavage of unsaturated oils and products obtained therefrom // US Patent 6,768,029 B1 C07C 45/00, 27.07.2004.
28. Kiriara M. Aerobic oxidation of organic compounds catalyzed by vanadium compounds // *Coord. Chem. Rewiews.* – 2011. – Vol. 255, № 19-20. – P. 2281–2302.
29. Klaas M.R. gen., Bavaj P., Warwel S. Transition-metal catalyzed oxidative cleavage of unsaturated fatty acids // *Eur. J. of Lip. Sci. and Technol.* – 1995. – Vol. 97. – P. 359-367.
30. Klaas M.R. gen., Warwel S. Symmetrical Wax Esters by One-Step Re₂O₇-Catalyzed Oxidation of Fatty Alcohols with Hydrogen Peroxide // *Eur. J. of Lip. Sci. and Technol.* – 1995. – Vol. 97, № 7-8. – P. 250-252.
31. Knothe G., Dunn R.O., Bagby M.O. Biodiesel: the use of vegetable oils and their derivatives as alternative diesel fuels // *Fuels and Chemicals from Biomass. Amer. Chem. Soc.* – 1997. – P. 172–208.
32. Kuckritz A., Martin A. Oxidation of unsaturated fatty acid derivatives and vegetable oils // *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* – 2008. – Vol. 110. – P. 812–824.
33. Lestari S., Maki-Arvela P., Bernaset H. et al. Catalytic Deoxygenation of Stearic Acid in a Continuous Reactor over a Mesoporous Carbon-Supported Pd Catalyst // *Energy and Fuels.* – 2009. Vol. 23. – P. 3842–3845.
34. Li Y. Biofuels from microalgae // *Biotechnol. Prog.* - 2008, 24 815-820.
35. Maher D., Bressler D.C. Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals // *Biores. Technol.* – 2007. – Vol. 98. – P. 2351–2368.
36. Maki-Arvela P., Kubickova I., Snare M. et al. Catalytic Deoxygenation of Fatty Acids and Their Derivatives // *Energy and Fuels.* – 2007. – Vol. 21, № 1. – P. 30-41.
37. McArdle S., Curtin T., Leahy J.J. Hydrogenation of sunflower oil over platinum supported on silica catalysts: Preparation, characterisation and catalytic activity // *App. Catal. A.* – 2010. – Vol. 382. – P. 332-338.

38. Mizukami F., Niwa S. Mono- and dibasic acids from liquid phase oxidation of palm oil products // *J. of Oil Palm Research*. – 1999. – Vol. 11, № 1. – P. 53-56.
39. Nouredini H., Kanabur M. Liquid-Phase Catalytic Oxidation of Unsaturated Fatty Acids // *JAOCS*. – 1999. – Vol. 76, № 3. – P. 305-312.
40. Patil V., Tran K.-Q., Giselrod H.R. Towards Sustainable Production of Biofuels from Microalgae // *Int. J. Mol. Sci.* – 2008. - 9 118-1195.
41. Piera J., Backvall J.-E. Katalytische Oxidation von organischen Substraten durch molekularen Sauerstoff und Wasserstoffperoxid ber einen mehrstufigen Elektronentransfer – ein biomimetischer Ansatz // *Angew. Chem.* – 2008. - Vol. 120. – P. 3558 – 3576.
42. Rani M.A., Asim N., Lazim N.A. et al. Ozonolysis of oleic acid over a nano vanadium pentoxide (V_2O_5) catalyst // *Eur. J. of Sci. Res.* – 2008. – Vol. 24, № 3. – P. 428-432.
43. Roberts, IV, W.L., Lamb H.H., Stikeleather L.F., Turner T.L. Process for conversion of biomass to fuel // US Patent 8,350,103 B2 C07C 4/00, 08.01.2013.
44. Santacesaria E., Sorrentino A., Rainoneet F. et al. Double bond oxidative cleavage of monoenic fatty chains // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2000. – Vol. 39. – P. 2766-2771.
45. Sheldon R.A., Arends I.W.C.E., Lempers H.E.B. Liquid phase oxidation at metal ions and complexes in constrained environments // *Cat. Today.* – 1998. – Vol. 41, № 4. – P. 387-407.
46. Snare M., Kubickova I., Maki-Arvela P. et al. Heterogeneous Catalytic Deoxygenation of Stearic Acid for Production of Biodiesel // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2006. – Vol. 45, № 16. – P. 5708-5715.
47. Turnwald S.E., Lorier M.A., Wright L. J. et al. Oleic acid oxidation using hydrogen peroxide in conjunction with transition metal catalysis // *J. of Mat. Sci. Lett.* – Vol. 17. – 1998. - P. 1305-1307.
48. Venturello C., D'Aloisio R., Bart J.C.J., Ricci M. A New peroxotungsten heteropoly anion with special oxidizing properties: synthesis and structure of tetrahexylammonium tetra(diperoxotungsto)phosphate(3-) // *J. Mol. Cat.* – 1985. –Vol. 32, № 1. – P. 107-110.
49. Zones S.I., Ziemer J.N., Santilli D.S., Innes R.A., Holtermann D.L. Hydrocarbon conversion process using zeolite SSZ-32 as catalyst // US Patent 5,300,210 B01J 29/00, 1994.

Рецензенты:

Флид Виталий Рафаилович, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии ГОУ ВПО «Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова», г. Москва.

Носков Александр Степанович, доктор технических наук, заместитель директора Института катализа Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск.