

УДК 547.422.4/.5

## ПРОСТЫЕ АЛКИЛОВЫЕ ЭФИРЫ ГЛИЦЕРИНА КАК КОМПОНЕНТЫ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ

© 2024 г. В. А. Лаврентьев<sup>1, \*</sup>, М. У. Султанова<sup>1</sup>, Д. Н. Рамазанов<sup>1</sup>,  
В. О. Самойлов<sup>1</sup>, Т. И. Столоногова<sup>2</sup>, Ю. В. Кожевникова<sup>2</sup>,  
Е. А. Чернышева<sup>2</sup>, В. М. Капустин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Москва, 119991, Россия

<sup>2</sup>Российский государственный университет нефти и газа им. И. М. Губкина,  
Москва, 119991, Россия

\*E-mail: lavrentev@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 1 октября 2024 г.

После доработки 26 ноября 2024 г.

Принята к публикации 26 декабря 2024 г.

Исследование посвящено характеристике простых алкиловых эфиров глицерина с низшими спиртами (метилловым и этиловым) в качестве компонентов (био)дизельных смесей. Синтезированные диметилловые (ДМЭГ) и диэтиловые (ДЭЭГ) эфиры глицерина охарактеризованы как чистые вещества по основным физическим свойствам. В качестве базовых топлив были использованы дизельные фракции нефтяного происхождения ( $V_0$  и  $V_1$  как аналоги летнего и зимнего топлив), а также рапсовый биодизель  $V_{100}$ . По основным показателям качества топлив (плотность, вязкость, низкотемпературные свойства, температура вспышки, фракционный состав, окислительная стабильность) были исследованы три серии смесей: 1) смеси ДМЭГ/ДЭЭГ с  $V_0$  и  $V_1$  (5 и 10 мас.%); 2) смеси ДМЭГ/ДЭЭГ с  $V_{100}$  (5–40 мас.%); 3) смеси  $V_0$  и  $V_1$  с содержанием возобновляемого компонента 20 мас.%, где в составе последнего содержание эфиров менялось от 0 до 50%. Охарактеризовано повышение плотности и вязкости смесей и улучшение низкотемпературных свойств при добавлении эфира, что определяет возможность применения этих соединений в качестве компонентов дизельных топлив<sup>1</sup>.

**Ключевые слова:** глицерин, дизельное топливо, биодизель, возобновляемые компоненты топлив, простые эфиры глицерина

DOI: 10.31857/S0028242124060088, EDN: MFCFSL

Последние годы явили биотопливному рынку новые технологии и новые типы технологий, включая производство синтетического изопарафинового топлива (HVO) из жирового сырья. Вместе с тем, несмотря на интенсивное развитие, биотопливо на основе метиловых эфиров жирных кислот (FAME) остается одним из основных компонентов, вовлекаемых в состав дизельных топлив. Сложившаяся ситуация сохранилась в том числе на фоне обновления европейской директивы о возобновляемых

источниках энергии (European Renewable Energy Directive), обозначившей нежелательность использования пищевых масел для производства топлива: на смену маслам пищевого качества пришли использованные растительные масла и другие богатые жиром отходы; при переходе к этим биотопливам III поколения основным источником сырья должны стать триглицериды, культивируемые посредством микроводорослей. Таким образом, традиционная структура производства, предполагающая трансэтерификацию триглицеридного сырья и образование побочного глицерина, имеет все шансы сохраниться в дальнейшем — наряду с проблемой

<sup>1</sup>Дополнительные материалы доступны в электронном виде по DOI статьи: 10.31857/S0028242124060088

утилизации биоглицерина. Как следствие, пути превращения биоглицерина в компонент топлива по-прежнему привлекают к себе значительное внимание в силу следующих причин: 1) побочный глицерин не является пищевым ресурсом, что относит биотопливный компонент на его основе к категории “advanced” (продвинутый); 2) перенасыщенный рынок глицерина предопределяет избыточное предложение и, следовательно, низкую стоимость и широкую доступность; 3) экономическая эффективность реализации глицерина влияет на общую рентабельность биодизельного производства; 4) производимый в количествах, пропорциональных количеству главного продукта, глицерин требует утилизации адекватного масштаба.

Разработанные за последние годы пути превращения глицерина в липофильные производные (простые и сложные эфиры, кетали, ацетали) суммированы в недавних обзорах [1–3]. Среди простых эфиров глицерина большое количество работ посвящены *трет*-бутиловым эфирам (ТБЭГ), получаемым в реакциях с изобутиленом или *трет*-бутиловым спиртом: эти соединения рассматривались в качестве потенциальных добавок к дизельному топливу [4], причинами чего являются главным образом высокая липофильность этих соединений и относительно простой синтез.

Основными источниками изобутилена традиционно являются процессы каталитического крекинга нефтяных фракций, пиролиза и дегидрирования изобутана, что определяет невозобновляемую природу этого соединения. Тем не менее новый виток интереса к ТБЭГ сопряжен с возможностью переработки частиц целлюлозы бытовых твердых отходов с получением изобутилена [5] (дегидратацией возобновляемого изобутанола), что открывает возможность к полностью возобновляемым ТБЭГ. Известно, что эти соединения в качестве добавок положительно влияют на свойства биодизельного топлива (в частности, на его низкотемпературные свойства) [4], а также улучшают характеристику выхлопа [6]; в составе бензинов добавки ТБЭГ повышают октановое число и способствуют стабилизации этанолсодержащих бензинов от расслоения при пониженных температурах [7–9]. Эфирам с иными алкильными заместителями к сегодняшнему дню было уделено значительно меньшее внимание. Влияние эфиров с заместителями  $C_3-C_5$  на свойства бензинов и дизельных

топлив описано в ряде работ [10, 11]; применительно к эфирам с низшими спиртами объем доступной информации ограничивается несколькими работами, не позволяющими сформировать целостной картины.

В работе Pinto et al. [12] описан синтез этиловых эфиров глицерина и их влияние на низкотемпературные свойства биодизельного топлива (без характеристики влияния на прочие свойства). Работа Chang et al. [13] постулирует возможность применения метиловых эфиров в качестве добавок к дизельным топливам, описывая лишь базовые физические свойства этих соединений и способ их синтеза. Несколько больше информации приведено в работе [14], сообщающей, помимо закономерностей сверхкритического синтеза, о действии добавок эфиров на некоторые свойства биодизельного топлива.

Сведения о действии добавок производных глицерина на свойства чистого биодизельного топлива тем не менее имеют ограниченное значение: основная часть биодизельного топлива используется для добавления в топливо нефтяного происхождения. Таким образом, более целесообразным представляется исследование влияния добавок на основе глицерина при их совместном с биодизельным топливом вовлечении в нефтяное топливо.

Метанол и этанол, используемые для получения метиловых (FAME) и этиловых (FAEE) жирных кислот соответственно, могут быть попутно применены и для синтеза компонентов топлива на основе глицерина [15–20]. Поскольку глицерин образуется в количестве около 10 мас.% в расчете на биодизельное топливо, при его количественном превращении в диметиловые (диэтиловые эфиры) на каждую тонну топлива может быть получено 130 (160) кг эфирной добавки. На основании предыдущих работ можно предположить, что эфирная добавка будет улучшать низкотемпературные свойства биодизеля, что может быть особенно актуально для зимних периодов в регионах с холодным климатом. В таком случае целесообразно применять эфирную добавку к биодизельному топливу только в зимний период. При шестимесячной продолжительности этого периода максимальное содержание добавки в биодизельном топливе может составлять 260/320 кг/т биодизеля для ДМЭГ/ДЭЭГ, что составляет 20.6/24.2 мас.% соответственно. Таким образом, воздействие эфирных доба-

вок на свойства топлива следует рассматривать в концентрациях по меньшей мере до 20 мас.%. Предлагаемая концепция отражена на рис. 1: получаемый в качестве отхода глицерин превращается в эфирную добавку, используемую для улучшения низкотемпературных свойств смесей, содержащих биодизель в зимний период/холодном климате. Предлагаемая схема может рассматриваться как разновидность “glycerol-free” получение биодизеля. Обычно в таких случаях в качестве реагентов предлагают использовать метилацетат (получение триацетата вместо глицерина) или диметилкарбонат (получение глицеринкарбоната) [21]; в данном случае задача решается при помощи метанола или этанола. Следует отметить, что возможность извлечения добавленной стоимости из побочного глицерина напрямую воздействует на экономические показатели биодизельного производства, вследствие чего возможность получения ценных продуктов на его основе может положительно отразиться на доступности возобновляемых топлив.

Цель настоящей работы — описание воздействия добавок диметиловых и диэтиловых эфиров глицерина на основные свойства (био) дизельных смесей. В исследовании были сформулированы следующие задачи:

— получение синтетических образцов эфиров глицерина;

— описание влияния добавок эфиров на плотность, вязкость и низкотемпературные свойства исходного биодизеля;

— описание влияния добавок эфиров на основные свойства исходного дизельного топлива нефтяного происхождения;

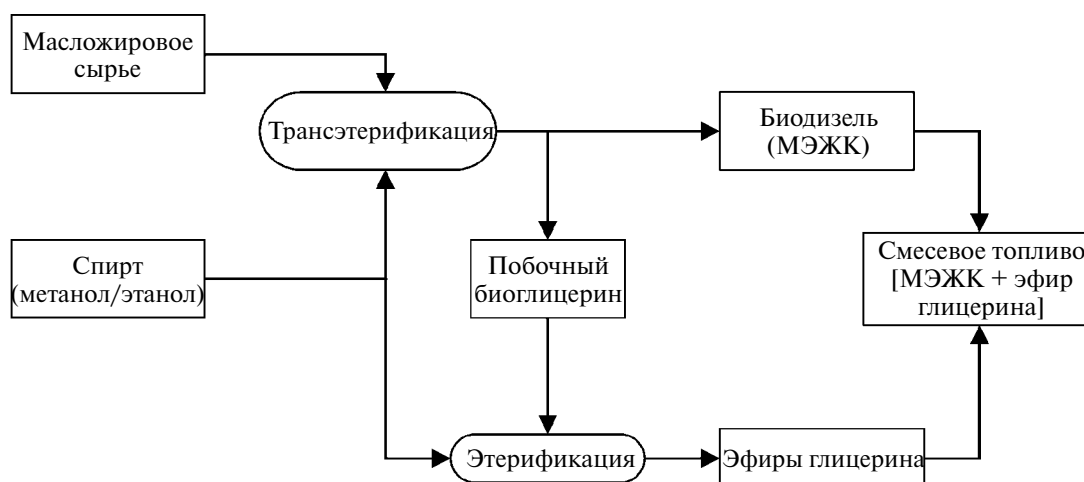
— описание влияния добавок эфиров на основные свойства смеси биодизеля и дизельного топлива нефтяного происхождения (трехкомпонентная смесь).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*Реагенты.* Материалы, использованные в препаративных синтезах простых эфиров глицерина, перечислены в табл. 1. Коммерчески доступные реагенты были использованы без дополнительной очистки.

**Таблица 1.** Реагенты и катализаторы, использованные в исследовании

Наименование	Чистота	Производитель
Метанол	> 99%	Carl Roth, Германия
Этанол	96%, абсолютный	
Глицерин		
Натрий	ч.д.а.	Компонент- Реактив, Москва, Россия
NaOH		
Эпихлоргидрин	98%	Abcr, Germany
Amberlyst 36 wet (ионообменная смола)	—	Rohm&Haas, Chauny, France



**Рис. 1.** Блок-схема процесса переработки масложирового сырья с получением метилового эфира жирных кислот (МЭЖК) и эфиров глицерина.

### Синтез алкиловых эфиров глицерина

Детальное описание синтетических методик было приведено ранее авторами в работе [22].

**Синтез 1,3-диэтиловых эфиров глицерина (ДЭЭГ).** В двугорлую круглодонную колбу, оснащенную обратным холодильником, делительной воронкой и магнитной мешалкой, загрузили этиловый спирт (902.9 г, 20 моль), после чего добавляли металлический натрий (143.8 г, 6.3 моль) в виде тонких сплюснутых стружек. После полного растворения натрия колбу нагревали до 45–50°C и по каплям через капельную воронку добавляли эпихлоргидрин (133.0 г, 1.4 моль). По мере введения эпихлоргидрина реакцию продолжали в течение 1 ч при перемешивании. По окончании реакции реакционную смесь отфильтровывали для отделения образовавшегося NaCl; непрореагировавший этанол отделяли от растворенного NaCl на роторном испарителе (остаточное давление 20 мм рт. ст., температура бани 80–90°C). Образовавшуюся смесь воды, этанола и эфиров разделяли вакуумной ректификацией (остаточное давление 20 мм рт. ст., флегмовое число 3–4) с получением изомерной смеси ДЭЭГ в кубе колонны. Основной компонент смеси — 1,3-диэтиловый эфир глицерина.

Получен 1,3-диэтоксипропан-2-ол, 178 г, 86%;  $T_{\text{кип.}} = 192\text{--}195^\circ\text{C}$ . Обнаружено (%): C — 56.64; H — 10.85. Рассчитано для  $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_3$  (%): C — 56.73; H — 10.88. Согласно данным ГХ-ПИД, содержание целевого соединения в смеси составило 98.6%. Масс-спектр ионизации электронами полученного вещества совпал с масс-спектром, представленным в базе данных NIST 20.

**Синтез 1,3-диметиловых эфиров глицерина (ДМЭГ).** В двугорлую круглодонную колбу, оснащенную обратным холодильником, капельной воронкой и магнитной мешалкой, поместили метанол (2082.6 г, 65 моль) и гидроксид натрия (244 г, 6.3 моль). После полного растворения щелочи колбу нагрели до 45–50°C и по каплям через капельную воронку добавили эпихлоргидрин (413.3 г, 4.4 моль). По мере введения эпихлоргидрина реакция продолжалась в течение 1 часа при перемешивании. По окончании реакции реакционную смесь отфильтровали для отделения образовавшегося NaCl; метанол и ДМЭГ отделили с помощью роторного испарителя (остаточное давление 20 мм рт. ст., температура бани 70–80°C). Полученную смесь ДМЭГ и метанола

отделяли вакуумной ректификацией (остаточное давление 20 мм рт. ст., флегмовое число 3–4) с получением изомерной смеси диметиловых эфиров глицерина (423 г). Основным компонентом смеси был 1,3-диметиловый эфир глицерина.

Получен 1,3-диметоксипропан-2-ол, 423 г, 81%.  $T_{\text{кип.}} = 164\text{--}167^\circ\text{C}$ . Обнаружено, %: C — 50.07; H — 10.12. Рассчитано для  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_3$  (%): C — 49.98; H — 10.07. Согласно данным ГХ-ПИД, содержание целевого соединения в смеси составило 99.2%. Масс-спектр ионизации электронами полученного вещества совпал с масс-спектром, представленным в базе данных NIST 20.

Анализ изомерного состава и чистоты проводили с помощью ГХ-ПИД прибор Кристаллюкс-4000М, капиллярная колонка ГХ Supelco Nukol ( $30 \times 0.25 \times 0.25$ ), газ-носитель гелий (приложение А).

### Базовые топлива

В качестве моделей нефтяного дизельного топлива использовались летнее базовое топливо  $B_0$  и зимнее базовое топливо  $B_1$ . Обе фракции представляли собой гидроочищенные дизельные фракции без присадок, отобранные на нефтеперерабатывающих заводах России. Исходный биодизель  $B_{100}$  был приобретен у ООО “Биодизель” (Омск, Россия). Базовые топлива  $B_0$ ,  $B_1$  и  $B_{100}$  были охарактеризованы по основным свойствам в ходе исследования (см. раздел “Результаты и их обсуждение”).

**Методы определения свойств дизельных топлив.** Методы, использованные для определения свойств рассматриваемых дизельных топлив, приведены в табл. 2.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Добавки эфиров глицерина и базовые топлива

Основные свойства образцов диэфиров, использованных в качестве добавок, представлены в табл. 3. По температуре кипения диэфиры глицерина соответствуют интервалу кипения дизельных топлив. Вязкости эфиров также имеют тот же порядок, что и типичные вязкости дизельных топлив. Высокая массовая доля кислорода (32–40 мас.%) определяет значение плотности, значительно более высокое по сравнению с углеводородным топливом. С позиции температур

Таблица 2. Методы определения показателей качества дизельных смесей

Свойства	Метод испытания	Воспроизводимость метода (единицы)	Оборудование
Плотность	ASTM D4052	$\pm 1.2 \text{ кг/м}^3$	Вибрационный плотномер ВИП-2МР, Термэкс, Россия
Вязкость	ASTM D445	$\approx 0.02 \text{ мм}^2/\text{с}$	Капиллярный вискозиметр ВПЖ-4, Термэкс, Россия
Фракционный состав	ASTM D86	$\pm 5^\circ\text{C}$	АРНП-ПХП, Промхимприбор, Россия
Окислительные свойства	ISO 12205	$\pm 12.9 \text{ мг/м}^3$	Термостат LT-830, ЛОИП, Россия
Предельная температура фильтруемости (ПТФ)	EN116	$\pm 1^\circ\text{C}$	ПТФ-ЛАБ-12, ЛОИП, Россия
Температура помутнения ( $T_{\text{пом.}}$ )	ASTM D6749	$\pm 1^\circ\text{C}$	ТПЗ-ЛАБ-12, ЛОИП, Россия
Температура застывания ( $T_{\text{заст.}}$ )	ASTM D7683	$\pm 1^\circ\text{C}$	
Смазывающая способность	ISO 12156-1	$\pm 63 \text{ }\mu\text{м}$	HFRR, PCS Instruments, Великобритания
Температура вспышки ( $T_{\text{всп.}}$ )	ISO 2719	$\pm 2.9^\circ\text{C}$	ТВЗ-ЛАБ-12, ЛОИП, Россия
Теплотворная способность	ASTM D4809	$\pm 100 \text{ кДж/кг}$	Калориметр бомбовый ИКА С200, ИКА, Германия
Испытания на медной пластинке	ISO 2160	—	—

Таблица 3. Основные физические свойства эфиров (описаны нами в работе [22])

Наименование добавки	Мол. масса	$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	Плотность при $20^\circ\text{C}$ , $\text{кг м}^{-3}$	Кинематическая вязкость при $20^\circ\text{C}$ , $\text{мм}^2 \text{с}^{-1}$	Доля кислорода, мас. %
ДМЭГ	120	164–167	–114	1021.8	4.15	39.95
ДЭЭГ	148	192–195	–105	950.3	4.16	32.39

плавления, имеющих очень низкие значения (ниже  $-100^\circ\text{C}$ ), можно рассчитывать на определенное улучшение низкотемпературных свойств топлива при добавлении эфиров в топливо. В то же время, помимо собственной температуры плавления, добавки способны растворять парафин или солюбилизовать микрокристаллы, образующиеся при охлаждении топлива, что связано с низкотемпературными свойствами топлива. В целом измеренные нами основные свойства эфирных добавок хорошо соотносятся с ранее описанными Chang [13] и Leal-Duaso [23].

Для приготовления топливных смесей были использованы два основных базовых топлива. Если первым базовым топливом, не содержащим биодизельного компонента ( $B_0$ ), была гидроочищенная фракция летнего дизельного топлива, полученная из нефти, то в качестве второго компонента был использован образец биодизельного топлива, полученного на основе рапсового масла (см. жирнокислотный состав в табл. В.1, приложение В). В качестве дополнительного

компонента для отдельных исследований низкотемпературных свойств была использована гидроочищенная фракция зимнего дизельного топлива В1 (табл. С.1, приложение С).

**Смеси биодизельного топлива и эфиров.** Для смесей типа [биодизель + эфирная добавка] была оценена зависимость плотности, кинематической вязкости, ПТФ, температуры помутнения и замерзания смеси от состава топлива. Все эти показатели в первую очередь характеризуют низкотемпературные свойства. Оценка расширенного перечня свойств в соответствии с ГОСТ 53605-2009 для смесей такого типа нецелесообразна, поскольку соответствующие стандарту смеси должны содержать не менее 96.5 мас.% метиловых эфиров жирных кислот. Поскольку плотность самих эфирных добавок значительно превышает плотность базового топлива  $B_{100}$  ( $889 \text{ кг/м}^3$ ), с увеличением концентрации эфира наблюдалось линейное возрастание плотности. Плотность товарных дизельных топлив нормирована действующими стандарта-

**Таблица 4.** Зависимость плотности и вязкости топлива  $B_{100}$  (FAME) от количества добавок ДМЭГ/ДЭЭГ

Содержание эфира в $B_{100}$ , мас.%	Плотность при 20°C, кг/м <sup>3</sup>		Вязкость при 40°C, мм <sup>2</sup> /с	
	ДМЭГ	ДЭЭГ	ДМЭГ	ДЭЭГ
0	889.5		5.410	
5	895.1	892.1	4.966	5.184
10	899.7	894.5	4.749	4.791
15	905.0	896.7	4.402	4.645
20	910.3	900.0	4.081	4.304
40	933.9	911.8	3.353	3.570

ми (например, 820–845 кг/м<sup>3</sup> для летних топлив по ГОСТ 32511-2013), поэтому при вовлечении добавок на основе производных глицерина их повышенная плотность должна быть учтена во избежание получения продукта, не отвечающего спецификации. Вязкость топлива также заметно снижалась с увеличением доли эфирной добавки (табл. 4), при этом характер зависимости был нелинейным. Более низкая вязкость топлива благоприятнее сказывается на процессе впрыска топлива, обеспечивая образование высокодисперсных капель. С учетом того, что вовлечение FAME в состав топлив обычно сопровождается повышением вязкости топлива, низкие собственные значения вязкости эфиров глицерина могут считаться положительными качествами этих потенциальных добавок [24].

Добавление эфиров глицерина к биодизельному топливу сопровождалось улучшением низкотемпературных свойств (табл. 5): ранее о способности смесей этиловых эфиров глицерина снижать  $T_{\text{пом.}}$  и  $T_{\text{заст.}}$  топлива FAME, полученных из соевых бобов и таллового масла, сообщалось в работе Pinto et al. [12]. Снижение с увеличением концентраций добавки наблюдалось по всем трем показателям (ПТФ,  $T_{\text{пом.}}$  и  $T_{\text{заст.}}$ ) для всех концентраций. Вместе с тем изменение показателей хотя и детектировалось четко, выходя за рамки сходимости метода, но имело относительно небольшую величину. Наибольший инкремент в изменении свойств наблюдался при добавлении 40 мас.% ДЭЭГ: ПТФ снизилось с –6.0 до –8.5°C,  $T_{\text{пом.}}$  — с 1.0 до –3.5°C,  $T_{\text{заст.}}$  — с –4.0 до –7.5°C. Между действием метилового и этилового диэфиров существенной разницы не наблюдалось.

Полученные данные по влиянию добавок на низкотемпературные свойства могут быть

сопоставлены с литературными. Так, в работе Pinto et al. [12] смесь, состоящая из 65% моноэтилового, 19% диэтилового и 16% триэтилового эфира глицерина, вовлекалась в состав биодизельного топлива в количестве 0.5–1.0 об.%. Снижение  $T_{\text{пом.}}$  и  $T_{\text{заст.}}$  при этом составляло 4–5°C, что значительно выше наблюдаемых нами инкрементов. Вместе с тем полученные нами данные по метиловым эфирам соотносятся с данными работы [14]: добавление смеси метиловых эфиров в количествах 3–10 об.% вызывало снижение  $T_{\text{пом.}}$  на 1.5°C. Наблюдаемое нами действие добавок эфиров на низкотемпературные свойства топлива  $B_{100}$  также было близким к описанному Melero et al. [4] для *трет*-бутиловых эфиров глицерина. Следует также отметить, что для биодизельных смесей

**Таблица 5.** Действие добавок ДМЭГ и ДЭЭГ на низкотемпературные свойства базового топлива FAME  $B_{100}$ 

Содержание эфира в $B_{100}$ , мас. ом	ПТФ, °C	$T_{\text{п.}}$ , °C	$T_{\text{заст.}}$ , °C
ДМЭГ			
0	–6	1	–4
5	–7	–1	–4
10	–7	–1	–6
15	–9	–2	–6
20	–8	–3	–6
40	–8	–3	–7
ДЭЭГ			
0	–6	1	–4
5	–8	–1	–4
10	–7	–1	–4
15	–10	–2	–4
20	–9	–2	–6
40	–9	–4	–8

$B_{100}$  ни одно из низкотемпературных свойств (ПТФ,  $T_{\text{пом.}}$ ,  $T_{\text{заст.}}$ ) не определяется стандартом ГОСТ 53605-2009.

**Смеси дизельного топлива нефтяного происхождения и эфиров.** Получаемые на основе биоглицерина эфиры могут выступать как самостоятельные добавки дизельного топлива без совместного вовлечения с биодизельным компонентом на основе FAME. Теоретически в этом случае использование таких добавок способно составить некоторую конкуренцию вовлечению FAME, поскольку в этом случае также решается задача получения дизельного топлива с содержанием возобновляемого компонента. При этом можно ожидать, что низкие температуры застывания эфиров обеспечат отсутствие негативного влияния на низкотемпературные свойства формулируемого дизельного топлива по сравнению с типично наблюдаемым при добавлении FAME (особенно богатого эфирами насыщенных жирных кислот).

При добавлении эфиров к базовому топливу  $B_0$  в целом наблюдался тот же характер изменения основных свойств, что и для биодизеля (табл. 6). Плотность топлива возрастает, причем для смеси с добавкой 10% ДМЭГ превышает максимально допустимое значение ( $845 \text{ кг/м}^3$  в соответствии со стандартом ГОСТ 32511-2013). Вязкость топлива снижается с повышением концентрации добавки, оставаясь при этом внутри диапазона

нормативных значений. Добавки эфиров в общем снижают среднюю температуру кипения топлива без существенного изменения кривой дистилляции; схожий характер был ранее описан для добавок *трет*-бутиловых эфиров глицерина в дизельные топлива [25]. Коррелирующий с фракционным составом показатель “температура вспышки” также меняется в сторону снижения, имеющего максимальное значение в  $16^\circ\text{C}$  для смеси  $B_0$  с 10 мас.% ДМЭГ. Как по показателям фракционного состава, так и по кинематической вязкости все исследованные образцы отвечали нормативам стандарта ГОСТ 32511-2013.

Поскольку исходная фракция  $B_0$  является гидроочищенной (содержание серы менее  $5 \text{ мг/кг}$ ) и одновременно не содержит противозносных присадок, ее показатель смазывающей способности ( $492 \text{ мкм}$ ) превышает максимально допустимое значение ( $460 \text{ мкм}$ ). Введение эфиров глицерина в состав топлива сопровождается улучшением смазывающей способности. Например, для смеси [ $B_0 + 10\% \text{ ДЭЭГ}$ ] средний диаметр пятна износа составлял  $309 \text{ мкм}$ , что отвечает нормативному значению даже с учетом воспроизводимости метода, причем обе эфирные добавки обеспечивали примерно одинаковое улучшение смазывающей способности. Ранее для родственных кислородсодержащих соединений класса эфиров подобный эффект был описан нами для ди-*трет*-бутиловых эфиров глицерина [26]; не-

**Таблица 6.** Действие добавок ДМЭГ и ДЭЭГ на основные свойства летнего дизельного топлива  $B_0$

Смесь	$B_0$ (исходное летнее дизельное топливо)	5 мас.% ДМЭГ	10 мас.% ДМЭГ	5 мас.% ДЭЭГ	10 мас.% ДЭЭГ
Плотность при $20^\circ\text{C}$ , $\text{кг/м}^3$	835.1	840.6	846.6	838.4	843.2
Вязкость при $40^\circ\text{C}$ , $\text{мм}^2/\text{с}$	3.255	2.986	2.893	3.064	2.954
ПТФ, $^\circ\text{C}$	-5.0	-5.0	-7.0	-6.0	-5.0
$T_{\text{пом.}}$ , $^\circ\text{C}$	-1.5	-1.5	2.5	-1.5	-0.5
$T_{\text{заст.}}$ , $^\circ\text{C}$	-8.0	-9.0	-9.0	-9.0	-9.0
$T_{\text{всп.}}$ , $^\circ\text{C}$	77	59	61	71	69
Фракционный состав, % об./ $^\circ\text{C}$					
$T_{\text{н.к.}}$	191	153	147	175	172
$T_{10}$	228	195	179	210	200
$T_{50}$	277	274	270	274	270
$T_{90}$	336	335	334	335	333
$T_{95}$	352	352	351	352	350
Смазывающая способность, $\text{мкм}$	492	385	352	345	309

которое улучшение смазывающей способности наблюдалось также для диалкиловых эфиров [27].

Действие добавок эфиров на низкотемпературные свойства топлива  $B_0$  имеет неоднозначный характер. С одной стороны, по показателям ПТФ и  $T_{заст.}$  для всех смесей топлива  $B_0$  с эфирами наблюдается незначительное уменьшение на 1–2°C; с другой — наблюдается определенное повышение  $T_{пом.}$ , наиболее выраженное для топлива с добавкой 10 мас.% ДМЭГ, для которого увеличение температуры помутнения составило 4°C (табл. 6). Ввиду малого значения инкрементов были проведены дополнительные измерения с использованием зимнего базового топлива  $B_1$  (табл. 7). Было установлено, что изменение ПТФ при введении в состав топливных смесей эфиров глицерина также характеризуется незначительным снижением (1–2°C). При этом в случае зимнего топлива улучшение температуры застывания имеет более высокую величину: например, снижение на 8°C достигается уже при добавлении 5 мас.% ДЭЭГ. В отношении температуры помутнения были получены неожиданные результаты, резко различающиеся для двух добавок. Так, добавление в топливо ДЭЭГ не вызывает практически никакого изменения показателя  $T_{пом.}$ , в то время как добавление ДМЭГ приводит к смесям, имеющим температуру помутнения в интервале 13–15°C. По всей видимости, для этих смесей наблюдаемый эффект вызван относительно высокой гидрофильностью диметилловых эфиров глицерина, неограниченно смешивающихся с водой. Такие производные глицерина, как золькеталь или моно-трет-бутиловый эфир, также имеют ограниченную смешиваемость с дизельными топливами [25, 28]. В этом случае причины помутнения заключаются в снижении растворимости эфира в дизельном топливе при снижении температуры; на точку помутнения также должно действовать содержание воды в смеси (подобно этанолсодержащим бензинам). В самом деле, при внесении в пробу [ $B_1 + 5$  мас.% ДМЭГ] объемом 10 мл микрокапли воды объемом  $\approx 1$  мкл проба моментально помутнела при комнатной температуре. Очевидно, гидрофильность диметилловых эфиров глицерина существенно ниже по сравнению с диметилловыми: в их случае при внесении в топливную смесь микрокапли воды помутнения не наблюдалось. Таким образом, отрицательное влияние добавок диметилловых

**Таблица 7.** Действие добавок ДМЭГ и ДЭЭГ на низкотемпературные свойства зимнего дизельного топлива  $B_1$

Смесь	$B_1$	5 мас.% ДМЭГ	10 мас.% ДМЭГ	5 мас.% ДЭЭГ	10 мас.% ДЭЭГ
ПТФ, °C	–25	–27	–26	–26	–27
$T_{п.}$ , °C	–20	15	13	–20	–21
$T_{з.}$ , °C	–40	–44	–46	–48	–49

эфиров глицерина на температуру помутнения дизельных топлив объясняется их ограниченной смешиваемостью с углеводородами.

Проблема гетерогенизации этанолсодержащих бензинов [29] при понижении температуры и повышении содержания воды в смеси. Как правило, эта проблема решается совместным вовлечением этанола в бензин с другими соединениями (обычно, спиртами жирного ряда — пропиловыми, бутиловыми и т.д.), которые играют роль соразтворителя. По всей видимости, в данном случае вовлечение диметилловых эфиров глицерина в дизельные топлива также должно сопровождаться наличием третьего компонента, гидрофильность которого занимает промежуточное положение между углеводородным дизельным топливом и добавкой. Наиболее очевидным компонентом такого рода является биодизельное топливо на основе FAME. По остальным рассмотренным свойствам добавление в петродизель 5–10 мас.% добавок на основе эфиров глицерина приводило к улучшению большинства свойств либо не вызывало явного ухудшения качества.

**Трехкомпонентные смеси.** Свойства трехкомпонентных смесей, приготовленных путем добавления в дизельное топливо нефтяного происхождения как биодизеля (FAME), так и эфирных добавок, представлены в табл. 8. Выбранные здесь составы смесей симулируют задачу составления топлива с содержанием возобновляемого компонента 20 мас.% при варьировании состава последнего.

Для ряда показателей характер изменения был полностью аналогичен описанному и обсужденному выше для смесей типа [эфирная добавка + петродизель] (плотность, вязкость, температура вспышки, фракционный состав). В отношении вязкости следует заметить, что повышение содержания эфирной добавки в смеси “компон-



**Таблица 8.** Воздействие добавок ДМЭГ и ДЭЭГ на основные свойства трехкомпонентных смесей с биодизелем  $B_{100}$  и летним дизелем  $B_0$ 

Смесь	$B_0$	$B_{20/0}$	ДМЭГ				ДЭЭГ			
			$B_{18/2}$	$B_{16/4}$	$B_{12/8}$	$B_{10/10}$	$B_{18/2}$	$B_{16/4}$	$B_{12/8}$	$B_{10/10}$
Плотность при 20°C, кг/м <sup>3</sup>	835.1	845.5	847.2	848.6	853.2	853.5	846.3	847.1	848.2	848.4
Вязкость при 40°C, мм <sup>2</sup> /с	3.255	3.588	3.450	3.256	3.120	2.619	3.432	3.366	3.158	3.069
ПТФ, °C	-5.0	-4.0	-4.0	-4.0	-4.0	-8.0	-4.0	-3.5	-4.0	-8.0
$T_{п.}$ , °C	-1.5	-1.5	-0.5	0.0	0.5	0.0	-0.5	-0.5	0.5	0.5
$T_{з.}$ , °C	-8.0	-7.0	-9.0	-10.0	-10.5	-9.0	-9.5	-10.5	-10.0	-9.0
$T_{всп.}$ , °C	77	80	72	68	64	62	76	75	72	71
Окислительная стабильность, г/м <sup>3</sup>	<1	—	—	—	—	17.0	—	—	—	15.5
Фракционный состав, % об./°C										
$T_{н.к.}$	191	180	168	152	144	139	155	157	162	163
$T_{10}$	228	232	217	202	184	179	220	215	205	201
$T_{50}$	277	292	289	285	279	275	287	285	279	276
$T_{90}$	336	248	347	345	343	338	348	346	342	339
$T_{95}$	352	360	359	360	358	353	360	360	356	353

сирует” повышение вязкости, неизбежное при добавлении FAME к углеводородному топливу.

Действие добавок эфира на низкотемпературные свойства имеет иной характер. Так, добавление эфиров в количестве 2–8 мас.% при соответствующем содержании биодизельного компонента в 12–18 мас.% практически не имеет влияния на ПТФ (изменение в пределах 1.5°C), вызывает небольшое ухудшение  $T_{пом.}$  (до 2°C) и снижает  $T_{заст.}$  на 2.0–3.5°C. При увеличении содержания эфирной добавки до 10% (смеси  $B_{10/10}$ ) к эффекту добавляется резкое снижение ПТФ на 4°C (в обоих случаях с -4.0 до -8.0°C). Это позволяет заключить, что введение ДМЭГ в топливо вместе с FAME позволяет компенсировать тенденцию этой добавки к помутнению в результате ограниченной растворимости в петродизеле. Для трехкомпонентных смесей, содержащих ДЭЭГ, изменение показателя  $T_{пом.}$  было незначительным (порядка 1°C).

Так же, как и в случае с двухкомпонентными смесями типа [эфир глицерина + петродизель], нами были проведены дополнительные измерения низкотемпературных свойств трехкомпонентных смесей на основе базового зимнего дизельного топлива  $B_1$  (табл. 9). По всем трем показателям, характеризующим низкотемпературные свойства, введение эфиров глицерина в смеси нефтяного и биодизельного топлива

**Таблица 9.** Воздействие добавок ДМЭГ и ДЭЭГ на низкотемпературные свойства трехкомпонентных смесей биодизеля  $B_{100}$  и зимнего дизельного топлива  $B_1$ 

Смесь	Исходное топливо $B_1$	$B_{20/0}$	ДМЭГ		ДЭЭГ	
			$B_{16/4}$	$B_{10/10}$	$B_{16/4}$	$B_{10/10}$
ПТФ, °C	-25	-28	-28	-27	-28	-29
$T_{п.}$ , °C	-20	-15	-19	-17	-17	-15
$T_{з.}$ , °C	-0	-25	-25	-29	-26	-31

имеет нейтральный или положительный эффект. Например, по показателю ПТФ значимых изменений не наблюдалось для всех рассмотренных составов (интересно, что этот показатель был на 3°C ниже для смеси  $B_{20/0}$  по сравнению с базовым топливом  $B_1$ ).

По двум другим показателям низкотемпературных свойств ( $T_{пом.}$  и  $T_{заст.}$ ) добавление биодизеля к углеводородной фракции ухудшало ее свойства: наблюдалось снижение  $T_{пом.}$  и  $T_{заст.}$  на 5 и 15°C соответственно. Введение в состав эфирных добавок позволяло скомпенсировать это ухудшение низкотемпературных свойств. Так, при добавлении 20%  $B_{100}$  была получена смесь с  $T_{пом.} = -15^\circ\text{C}$ , в то время как добавление 16%  $B_{100}$  и 4% ДМЭГ вело к смеси с  $T_{пом.} = -19^\circ\text{C}$ . Для других смесей величина этого эффекта была меньше, но ни для одного из исследованных образцов не было зарегистрировано обратной тенденции:

лишь образец  $B_{10/10}$  с добавкой ДЭЭГ показывал нулевое изменение  $T_{\text{пом.}}$  относительно образца  $B_{20/0}$ . Влияние эфирной добавки на величину  $T_{\text{пом.}}$  было минимально (изменение в пределах  $1^\circ\text{C}$ ) при ее количестве, равном 4% (смеси состава  $B_{16/4}$ , табл. 9). При увеличении количества добавки до 10% (смеси состава  $B_{10/10}$ ) наблюдалось заметное снижение  $T_{\text{пом.}}$  относительно смесей  $B_{20/0}$ , составившее  $4\text{--}6^\circ\text{C}$ . Таким образом, именно в трехкомпонентных смесях на основе зимнего дизельного топлива добавки метиловых и этиловых эфиров глицерина оказывают наиболее эффективное действие, не вызывая ухудшения ни одного из показателей, характеризующих низкотемпературные свойства, и позволяя скомпенсировать их ухудшение, обусловленное введением биодизельного компонента в углеводородную фракцию.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние добавок диметилового и диэтилового эфиров глицерина (1,3-диметоксипропан-2-ол — ДМЭГ; 1,3-диэтоксипропан-2-ол — ДЭЭГ) на основные свойства дизельных топлив различного состава. При вовлечении эфиров глицерина в состав рапсового биодизельного топлива (исходный FAME) в концентрациях 5–40 мас.% наблюдалось аддитивное повышение плотности, снижение вязкости и улучшение низкотемпературных свойств (ПТФ,  $T_{\text{пом.}}$  и  $T_{\text{заст.}}$ ) на  $2\text{--}3^\circ\text{C}$ . Добавление 5–10 мас.% эфиров глицерина к дизельной фракции нефтяного происхождения также сопровождалось изменением плотности, вязкости и других показателей качества; при этом изменение низкотемпературных свойств имело неоднозначный характер: снижению ПТФ и  $T_{\text{заст.}}$  отвечало соразмерное повышение  $T_{\text{пом.}}$ . Добавление 5%-ной эфирной добавки к нефтяному дизельному топливу не сопровождалось заметным ухудшением качества топлива и выходом его за рамки требований стандартов. Наконец, эфиры глицерина были рассмотрены как составляющие трехкомпонентных смесей типа [эфир + FAME + дизель]. Замещение части биодизельного компонента эфирной добавкой позволяет добиться некоторого улучшения низкотемпературных свойств (главным образом, показателя  $T_{\text{заст.}}$ ), а также снижения вязкости топлива. Полученные данные по трехкомпонентным смесям (наилучшие показатели ПТФ и вязкости были представлены в смесях  $B_{10/10}$  для ДМЭГ и ДЭЭГ) позволяют заключить, что характер влияния эфирных добавок

на качество топлива не является препятствием для их применения наряду с биодизельным топливом.

Влияние добавок диметиловых эфиров глицерина на цетановое число дизельных топлив было описано ранее [13]: согласно литературным данным, ЦЧ для ДМЭГ составляет 58 единиц (что близко к типичным значениям ЦЧ для биодизельного топлива на основе МЭЖК), в то время как согласно ГОСТ Р 32511-2013 для товарного топлива ЦЧ должно составлять не менее 51 единицы. Таким образом, при вовлечении диэфиров глицерина в состав дизельных топлив в количествах до 10 об.% следует ожидать минимальных изменений цетанового числа, существенно не меняющих воспламеняемости смеси.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Ю. И. Порукову и Р. С. Борисова (ИНХС РАН) за проведение ГХ-ПИД и ГХ-МС анализов. Экспериментальные работы по исследованию свойств бензиновых смесей проводились с использованием аппаратуры кафедры “Технология переработки нефти” Государственного университета нефти и газа им. И. М. Губкина.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00252, <https://rscf.ru/project/22-13-00252>.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

В. М. Капустин является членом редколлегии журнала “Нефтехимия”, остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Лаврентьев Владимир Александрович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4394-6950>

Султанова Мадина Утимуратовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1588-3486>

Рамазанов Джамалутдин Нажмутдинович, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6281-8858>

Самойлов Вадим Олегович, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2455-8765>

Столоногова Татьяна Игоревна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5286-8985>

Кожевникова Юлия Викторовна, ORCID: <https://orcid.org/0009-0002-9555-6601>

Чернышева Елена Александровна, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3212-3748>

Капустин Владимир Михайлович, д.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1814-5171>

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sedghi R., Shahbeik H., Rastegari H., Rafiee S., Peng W., Nizami A.-S. et al. Turning biodiesel glycerol into oxygenated fuel additives and their effects on the behavior of internal combustion engines: A comprehensive systematic review // *Renew Sustain Energy Rev.* 2022. V. 167. ID112805. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112805>
2. Kaur J., Sarma A.K., Jha M.K., Gera P. Valorisation of crude glycerol to value-added products: Perspectives of process technology, economics and environmental issues // *Biotechnol Reports.* 2020. V. 27. ID e00487. <https://doi.org/10.1016/j.btre.2020.e00487>
3. Olson A.L., Tunér M., Verhelst S. A concise review of glycerol derivatives for use as fuel additives // *Heliyon.* 2023. V. 9. № 1. ID e13041. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e13041>
4. Melero J.A., Vicente G., Morales G., Paniagua M., Bustamante J. Oxygenated compounds derived from glycerol for biodiesel formulation: Influence on EN14214 quality parameters // *Fuel.* 2010. V. 89. № 8. P. 2011–2018. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.03.042>
5. Kowalski Z., Kulczycka J., Verhé R., Desender L., De Clercq G., Makara A., Generowicz N., Harazin P. Second-generation biofuel production from the organic fraction of municipal solid waste // *Front Energy Res.* 2022. V. 10. P. 5143–5144. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2022.919415>
6. Shravan T. Synthesis of Glycerol Based Fuel Additives to Reduce NO<sub>x</sub> Emissions from Diesel Engines Operated on Diesel and Biodiesel fuels by SNCR // Diss. Ph D. TU-Braunschweig, Germany. 2010
7. Samoilov V.O., Borisov R.S., Stolonogova T.I., Zarezin D.P., Maximov A.L., Bermeshev M.V., Chernysheva E.A., Kapustin V.M. Glycerol to renewable fuel oxygenates. Part II: Gasoline-blending characteristics of glycerol and glycol derivatives with C<sub>3</sub>–C<sub>4</sub> alkyl(idene) substituents // *Fuel.* 2020. V. 280. ID118585. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118585>
8. Samoilov V.O., Stolonogova T.I., Ramazanov D.N., Tyurina E.V., Lavrent'ev V.A., Porukova Y.I., Chernysheva E.A., Kapustin V.M. *tert*-Butyl ethers of renewable diols as oxygenated additives for motor gasoline. part I: glycerol and propylene glycol ethers // *Petrol. Chemistry.* 2023. V. 63. № 4. P. 428–436. <https://doi.org/10.1134/S0965544123010061>
9. Bozkurt Ö.D., Yılmaz F., Bağlar N., Çelebi S., Uzun A. Compatibility of di- and tri-*tert*-butyl glycerol ethers with gasoline // *Fuel.* 2019. V. 255. ID115767. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115767>
10. Saengarun C., Petsom A., Tungasmita D.N. Etherification of glycerol with propylene or 1-butene for fuel additives // *Sci World J.* 2017. V. 2017. P. 1–11. <https://doi.org/10.1155/2017/4089036>
11. İkizer B., Oktar N., Dogu T. Etherification of glycerol with C4 and C5 reactive olefins // *Fuel Process Technol.* 2015. V. 138. P. 570–577. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.06.039>
12. Pinto B.P., de Lyra J.T., Nascimento J.A.C., Mota C.J.A. Ethers of glycerol and ethanol as bioadditives for biodiesel // *Fuel.* 2016. V. 168. P. 76–80. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.11.052>
13. Chang J.-S., Lee Y.-D., Chou L.C.-S., Ling T.-R., Chou T.-C. Methylation of glycerol with dimethyl sulfate to produce a new oxygenate additive for diesels // *Ind Eng Chem Res.* 2012. V. 51. № 2. P. 655–661. <https://doi.org/10.1021/ie201612t>
14. Sakdasri W., Ngamprasertsith S., Saengsuk P., Sawan-keaw R. Supercritical reaction between methanol and glycerol: The effects of reaction products on biodiesel properties // *Energy Convers Manag.* 2021. V. 12. ID100145. <https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2021.100145>
15. Veiga P.M., Gomes A.C.L., Veloso C.O., Henriques C.A. Acid zeolites for glycerol etherification with ethyl alcohol: Catalytic activity and catalyst properties // *Appl Catal A Gen.* 2017. V. 548. P. 2–15. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.06.042>
16. Lemos C.O.T., Rade L.L., Barrozo M.A. de S., Cardozo-Filho L., Hori C.E. Study of glycerol etherification with ethanol in fixed bed reactor under high pressure // *Fuel Process Technol.* 2018. V. 178. P. 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.05.015>
17. Melero J.A., Vicente G., Paniagua M., Morales G., Muñoz P. Etherification of biodiesel-derived glycerol with ethanol for fuel formulation over sulfonic modified catalysts // *Bioresour Technol.* 2012. V. 103. № 1. P. 142–151. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.09.105>

18. Jia G., Zhang Y., Liu L., Li Y., Lv B. Gas-phase catalytic dehydration of glycerol with methanol to methyl glyceryl ethers over phosphotungstic acid supported on alumina // *ACS Omega*. 2021. V. 6. № 44. P. 29370–29379.  
<https://doi.org/10.1021/acsomega.1c02891>
19. Yuan Z., Xia S., Chen P., Hou Z., Zheng X. Etherification of biodiesel-based glycerol with bioethanol over tungstophosphoric acid to synthesize glyceryl ethers // *Energy & Fuels*. 2011. V. 25. № 7. P. 3186–3191.  
<https://doi.org/10.1021/ef200366q>
20. Pariente S., Tanchoux N., Fajula F. Etherification of glycerol with ethanol over solid acid catalysts // *Green Chem*. 2009. V. 11. № 8. ID1256.  
<https://doi.org/10.1039/b905405g>
21. Ang G.T., Tan K.T., Lee K.T. Recent development and economic analysis of glycerol-free processes via supercritical fluid transesterification for biodiesel production // *Renew Sustain Energy Rev*. 2014. V. 31. P. 61–70.  
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.11.004>
22. Samoilov V., Lavrentev V., Sultanova M., Ramazanov D., Kozhevnikov A., Shandryuk G., et al. Methyl and ethyl ethers of glycerol as potential green low-melting technical fluids // *molecules*. 2023. V. 28. № 22. ID7483.  
<https://doi.org/10.3390/molecules28227483>
23. Leal-Duaso A., Pérez P., Mayoral J.A., García J.I., Pires E. Glycerol-derived solvents: synthesis and properties of symmetric glyceryl diethers // *ACS Sustain Chem Eng*. 2019. V. 7. № 15. P. 13004–13014.  
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b02105>
24. Pandey R.K., Rehman A., Sarviya R.M. Impact of alternative fuel properties on fuel spray behavior and atomization // *Renew Sustain Energy Rev*. 2012. V. 16. № 3. P. 1762–1778.  
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.11.010>
25. Burger J.L., Baibourine E., Bruno T.J. Comparison of diesel fuel oxygenate additives to the composition-explicit distillation curve method. part 4: alcohols, aldehydes, hydroxy ethers, and esters of butanoic acid // *Energy & Fuels*. 2012. V. 26. № 2. P. 1114–1123.  
<https://doi.org/10.1021/ef2016655>
26. Samoilov V.O., Ramazanov D.N., Nekhaev A.I., Maximov A.L., Bagdasarov L.N. Heterogeneous catalytic conversion of glycerol to oxygenated fuel additives // *Fuel*. 2016. V. 172. P. 310–319.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.01.024>
27. Anastopoulos G., Lois E., Zannikos F., Kalligeros S., Teas C. The tribological behavior of alkyl ethers and alcohols in low sulfur automotive diesel // *Fuel*. 2002. V. 81. № 8. P. 1017–1024.  
[https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(02\)00013-3](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(02)00013-3)
28. Lin C.-Y., Tsai S.-M. Emission characteristics of a diesel engine fueled with nanoemulsions of continuous diesel dispersed with solketal droplets // *J. Environ Sci Heal Part A*. 2020. V. 55. № 3. P. 224–229.  
<https://doi.org/10.1080/10934529.2019.1682366>
29. Johansen T., Schramm J. Low-Temperature Miscibility of Ethanol-Gasoline-Water Blends in Flex Fuel Applications // *Energy Sources. Part A. Recover Util Environ Eff*. 2009. V. 31. № 18. P. 1634–1645.  
<https://doi.org/10.1080/15567030903021897>