

**ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ / CHEMICAL SCIENCES**

Обзорная статья / Review

УДК 662.767+661.188+661.72+547.722

DOI: <http://dx.doi.org/10.21285/2227-2925-2018-8-1-19-34>**ОКСИГЕНАТНЫЕ ДОБАВКИ К ТОПЛИВУ  
НА ОСНОВЕ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО СЫРЬЯ**

© Л.А. Опарина\*, Н.А. Колыванов\*, Н.К. Гусарова\*, В.Н. Сапрыгина\*\*

\*Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН,  
664033, Российская Федерация, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1.\*\*Иркутский национальный исследовательский технический университет,  
664074, Российская Федерация, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83.

*Основной мировой тенденцией улучшения экологических и эксплуатационных свойств автомобильных бензинов является использование многофункциональных добавок, главным образом, оксигенатов – кислородсодержащих веществ (спиртов, кетонов, эфиров и др.). Целью настоящего обзора является анализ литературных и патентных данных по синтезу кислородсодержащих соединений на основе возобновляемого сырья. В качестве последнего рассматривается, в основном, непищевое сырье (лигноцеллюлоза, глицерин) и сельскохозяйственные и бытовые отходы (солома, опилки, биомасса, биогаз). Рассмотрены и обобщены данные по применению оксигенатов в качестве добавок для улучшения эксплуатационных характеристик моторных топлив. Показано, что использование таких оксигенатов расширяет ресурсы топлив, часто позволяет повысить их качество и снизить токсичность продуктов сгорания. В обзоре проанализированы как традиционные добавки (спирты и эфиры), так и компоненты топлив второго поколения – производные глицерина, фурана и фенола.*  
**Ключевые слова:** спирты, эфиры и ацетали, производные глицерина, производные фурана, производные фенолов, оксигенатные добавки к топливу.

**Формат цитирования.** Опарина Л.А., Колыванов Н.А., Гусарова Н.К., Сапрыгина В.Н. Оксигенатные добавки к топливу на основе возобновляемого сырья // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2018. Т. 8, N. 1. С. 19–34. DOI: 10.21285/2227-2925-2018-8-1-19-34

**OXYGENATE FUEL ADDITIVES ON THE BASIS OF RENEWABLE RAW MATERIALS**

L.A. Oparina\*, N.A. Kolyvanov\*, N.K. Gusarova\*, V.N. Saprygina\*\*

\*A.E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry SB RAS,  
1 Favorskogo str., Irkutsk, Russian Federation. 664033\*\*Irkutsk National Research Technical University,  
83 Lermontov street, Irkutsk, Russian Federation, 664074

*The main global trend in the improvement of ecological and operational properties of motor fuels is the application of multipurpose additives, mainly, oxygenates, i.e. oxygen-containing substances (alcohols, ketones, ethers, etc.). The purpose of this review is to analyze the literature and patent data on the synthesis of oxygen-containing compounds based on renewable raw materials. The latter is mainly concerned with non-food raw materials (lignocellulose, glycerin) as well as agricultural and domestic waste (straw, sawdust, biomass, biogas). The data on the use of oxygenates as additives for improving of the operational properties of motor fuels are reviewed and summarized. It is shown that the application of such oxygenates prolongs operational life of fuels, often improves their quality and decreases toxicity of the combustion products. Both traditional additives (alcohols and ethers) and the components of second-generation fuels - derivatives of glycerol, furan and phenol - are analyzed in the review.*

**Keywords:** alcohols, ethers, acetals, glyceriol derivatives, furan derivatives, phenol derivatives, oxygenate additives to fuel

**For citation.** Oparina L.A., Kolyvanov N.A., Gusarova N.K., Saprygina V.N., Trofimov B.A. Oxigenate fuel additives on the basis on renewable raw materials. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya* [Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology]. 2018, vol. 8, no. 1, pp. 19–34 (in Russian). DOI: 10.21285/2227-2925-2018-8-1-19-34

**ВВЕДЕНИЕ**

Современные автомобили требуют высокооктанового топлива с антидетонационными свойствами, характеризующимися моторным октановым числом 92, 95 и 98. Высокие антидетонационные характеристики достигаются либо глубоким модифицированием бензинов с использованием процессов каталитического крекинга, изомеризации, алкилирования или с помощью введения в топливо специальных высокооктановых добавок.

Основной мировой тенденцией улучшения экологических и эксплуатационных свойств автомобильных бензинов является использование многофункциональных добавок, главным образом, оксигенатов – кислородсодержащих веществ (спиртов, кетонов, эфиров и др.). Наличие кислорода в молекуле оксигенатного топлива позволяет снизить вредные выбросы по оксиду углерода на 30%, а по несгоревшим углеводородам – на 15% [1]. В США и ЕС содержание в бензине оксигенатов в количестве не менее 2% массовых долей в пересчете на кислород обязательно. На протяжении более 20 лет основным оксигенатом являлся метил-*трет*-бутиловый эфир (МТБЭ), способствующий более полному сгоранию топлива и повышающий антидетонационные свойства бензина (октановое число по исследовательскому методу 115–135 ед.) [2]. Мировое производство МТБЭ из метанола и изобутилена находится на уровне 20 млн т/год [2]. Однако в 2000 году Международное агентство по изучению рака и Агентство по охране окружающей среды, оценив воздействие МТБЭ на качество воздуха и воды, сочли его опасным для здоровья [3]. В

настоящее время из-за токсичности и экологической опасности он уже запрещен во многих странах.

В последние годы исследователи все чаще обращают внимание на оксигенатные добавки на основе возобновляемого сырья. Использование таких оксигенатов расширяет ресурсы топлив, часто позволяет повысить их качество и снизить токсичность продуктов сгорания. Бензины с оксигенатами характеризуются улучшенными мощными свойствами, характеристиками горения, при сгорании образуют меньше оксида углерода и углеводородов. Оксигенаты на основе возобновляемого сырья иногда рассматривают не только как добавки, но и как альтернативу нефтяному бензину.

**СПИРТЫ**

Наиболее доступными оксигенатами являются алифатические спирты C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>. За рубежом (США, Германия, Франция, Канада, Швеция, Бразилия) MeOH, EtOH, *i*-BuOH и их смеси активно испытывают и применяют в качестве оксигенатных добавок к нефтяному топливу. Спирты обладают высокими антидетонационными свойствами, но более низким теплосодержанием по сравнению с бензином (таблица). В то же время добавки спиртов уменьшают содержание вредных веществ в выхлопах на 30% [1].

**Метанол** повышает октановое число бензина, улучшает процесс сгорания топлива и обладает очень высокой теплотой испарения. Для его производства можно использовать самое разнообразное возобновляемое сырье, способное превращаться в синтез-газ (биомасса, биогаз, сельскохозяйственные и древесные отходы) [5].

**Физические и химические свойства спиртов [4]****Physical and chemical properties of alcohols [4]**

Спирт	MeOH	EtOH	<i>n</i> -PrOH	<i>i</i> -PrOH	<i>n</i> -BuOH	<i>i</i> -BuOH	<i>s</i> -BuOH	<i>t</i> -BuOH	<i>n</i> -AmOH	<i>i</i> -AmOH
ОЧИ <sup>а</sup>	111	109	104	106	98	105	105	105	78	94
ОЧМ <sup>б</sup>	101	90	89	99	85	90	93	89	74	84
Т. кип. °С	64	78	97	82	117	108	100	82	138	132
Q <sup>в</sup> , МДж/кг	19,9	27,7	30,7	30,4	33,2	33,1	32,9	32,7	34,8	35,4
О, %	50,0	34,7	26,6	26,6	21,6	21,6	21,6	21,6	18,1	18,1

Примечание. <sup>а</sup>Октановое число по исследовательскому методу. <sup>б</sup>Октановое число по моторному методу. <sup>в</sup>Теплота сгорания.

Благодаря высокому октановому числу, позволяющему увеличить степень сжатия до 16, метанол используется для заправки гоночных мотоциклов и автомобилей. Основное преимущество бензино-метанольных топлив — уменьшение содержания оксидов азота, оксида углерода и других вредных веществ в выхлопных газах автомобилей. В то же время наличие в нем большого количества кислорода (около 50%) делает его химически агрессивным ко всем металлам. Высокая теплота испарения (1183 кДж/кг) снижает температуру в камере сгорания столь значительно, что применять его для работы бензинового двигателя затруднительно, особенно при пуске. Поэтому в бензин его добавляют только как антидетонатор в количестве не более 3%. Смесь MeOH и насыщенных спиртов C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, называемая алканольным топливом, превосходит по своему качеству метанол и может использоваться непосредственно как моторное топливо, так и в качестве добавки к бензину. Применение бензино-метанольной смеси БСМ-15, состоящей из 78% бензина А-76, 7% изобутана и 15% метанола, на автомобиле «Волга» ГАЗ-3110 обеспечивает снижение расхода бензина на 14% по сравнению с бензиновым вариантом (чистый А-76) [6]. Бензино-метанольные смеси используются в Германии, Италии, Японии, Польше, Франции и Индии [7].

Термическая эффективность метанола и дизельного топлива сопоставимы [8]. При использовании MeOH содержание несгоревшего топлива в продуктах сгорания в 2-3 раза выше, чем в случае дизельного топлива, однако концентрация NO<sub>x</sub> в 2 раза ниже. При работе двигателя на метаноле не происходит образования дыма. Однако, несмотря на ряд очевидных преимуществ, метанол редко используется как добавка к топливу из-за высокой токсичности. Большее распространение получили метиловые эфиры.

**Биоэтанол** получается ферментативным гидролизом возобновляемых источников сырья, таких как пшеница, сахарная свекла, кукуруза, а также лигноцеллюлозное сырье (солома и древесина) и отходы пищевой промышленности [1, 7, 8]. Разрабатываются процессы, в которых совмещаются несколько технологических стадий, необходимых для получения биоэтанола.

Идея использования EtOH в качестве добавки к топливу не нова: еще в 1934 г. в Европе было произведено 2,65 млн м<sup>3</sup> бензино-этанольных смесей [11]. Зона наибольшей эффективности этанола как антидетонатора находится в пределах до 10 об.%. В настоящее время этиловый спирт в смеси с бензином эффективно используется в качестве топлива для двигателей внутреннего сгорания. С 2004 г. действует ГОСТ Р 52201-2004 на «Бензолы»,

содержащие, наряду с бензином, 5-10% этанола, - аналоги американского «газохода».

**Изопропанол**, как и EtOH, характеризуется высокими значениями ПДК и ОЧ. *i*-PrOH обладает хорошей физической стабильностью в смесях с бензинами, а также обеспечивает физическую стабильность неабсолютированных бензино-этанольных смесей [12]. Добавка 6% *i*-PrOH повышает ОЧМ прямогонной фракции бензина на 13, а ОЧИ - на 17 пунктов.

**Биобутанол** может полностью заменить бензин в двигателях внутреннего сгорания. По техническим характеристикам BuOH превосходит EtOH: теплота сгорания на 25% больше, чем у этанола и на 10% больше, чем у бензина. Он безопасен в использовании, так как в 6 раз меньше испаряется, чем этанол, и в 13,5 раз менее летуч, чем бензин; не вызывает коррозию [9]. BuOH имеет низкое давление насыщенного пара и его смесь с бензином не столь гигроскопична. Он обеспечивает лучшую экономию топлива, чем бензино-этанольные смеси. BuOH также обеспечит более низкий выброс парниковых газов в атмосферу. Однако технологически получение этого вида топлива сложнее, чем получение биоэтанола. Одним из первых и главных способов получения биобутанола является ферментация сахаров клетками *Clostridium acetobutylicum*, приводящая к образованию смеси ацетон-бутанол-этанол. По прогнозам аналитиков, биобутанол может стать важной частью рынка горючего для транспорта. Однако в настоящее время его производство находится на начальной стадии разработки.

Показана возможность использования в составе бензинов не только чистого BuOH, но и гидрогенизата, состоящего из смеси спиртов и их эфиров (52% бутиловые спирты, 20% спирты C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>, 16% - их простые и сложные эфиры) [13]. Октановое число гидрогенизата на 18 пунктов превышает показатель бензина каталитического риформинга (114 единиц по исследовательскому методу) и практически по всем параметрам соответствует ГОСТ Р 51105-97.

Предложена топливная композиция экологически чистого высокооктанового бензина, которая наряду с традиционными высокооктановыми компонентами (изомеризат, бензин каталитического крекинга) содержит бензин прямой перегонки и гидрогенизат производства бутиловых спиртов [14]. Использование этой добавки позволяет существенно снизить содержание ароматических и олефиновых углеводородов в топливе и повышает октановое число по моторному методу до 100 единиц. Полученные топливные композиции отвечают техническим требованиям к бензинам марок «Премиум Евро-95» и «Супер Евро-98».

Выявлено качественное улучшение тягово-скоростных свойств автомобилей при работе на

топливных смесях нефтяного бензина со спиртами С<sub>1</sub>-С<sub>8</sub> [15]. При этом улучшаются также и экологические характеристики автомобильного бензина. При устойчивых оборотах холостого хода содержание углеводородов в отработанных газах снижается в 1,5 раза, а СО – в 2,4 раза.

Несмотря на низкое цетановое число и высокую теплоту испарения биодизель и биоспирты остаются наиболее важными альтернативными видами топлива для использования в дизельных двигателях [16-18]. Вследствие низкой полярности и высокой гидрофобности спирты С<sub>4</sub>-С<sub>8</sub> легко смешиваются с дизелем и биодизелем. Было исследовано влияние топливных смесей, приготовленных на основе нефтяного дизеля, биодизеля и 1-пентанола, на характеристики работы одноцилиндрового двигателя и выбросы выхлопных газов [18]. Установлено, что добавки AmOH (5-20%) уменьшают вязкость и цетановое число с 53,6 до 46,8. При высоких концентрациях спирта растет температура выхлопных газов и возрастает удельный расход топлива на торможение. В то же время при оптимальной концентрации добавки (5-7%) в топливной смеси улучшают показатели токсичности отработанных газов, выбросов продуктов неполного сгорания и дымности.

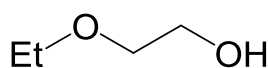
### ЭФИРЫ И АЦЕТАЛИ

Среди оксигенатов, используемых в качестве добавок к моторным топливам, наибольшее распространение получают простые и сложные эфиры, а также ацетали.

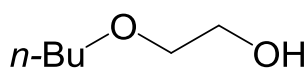
Один из важнейших представителей простых эфиров - метил-*трет*-бутиловый эфир MeOBu-*t* - получается взаимодействием метанола с изобутиленом в присутствии кислых ка-

тализаторов (70–90 °С, 0,7–1,2 МПа, ионообменные смолы в кислой форме) [7]. МТБЭ все еще широко применяется в производстве бензинов как высокооктановый компонент (октановое число по исследовательскому методу 115–135 ед.) и как оксигенат, способствующий более полному сгоранию моторного топлива без образования твердого нагара на стенках цилиндров двигателя внутреннего сгорания и предотвращению коррозии металлической поверхности. Максимальное законодательное содержание МТБЭ в бензине в странах ЕС составляет 15%, в России в среднем составе бензина *Регуляр–92* содержание МТБЭ не превышает 12%, а *Премиум Евро–95* и *Супер Евро–98* – 5% [19]. Добавление 10–15% МТБЭ увеличивает октановое число бензина в среднем на 6–12 ед. [7]. В настоящее время очень остро стоит вопрос экологической безопасности применения МТБЭ, в связи с чем в качестве альтернативной добавки рассматриваются его гомологи – этиловый и бутиловый эфиры *трет*-бутанола. Другим кандидатом для замены МТБЭ считается диизопропиловый эфир [20, 21]. Он получается при гидратации пропилена на гетерогенных катализаторах, характеризуется высоким октановым числом (ОЧИ 110), низким давлением паров и высокой теплотворной способностью (38100 кДж/кг).

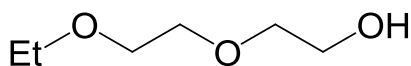
Активно изучается применение других эфиров в качестве добавок к бензину и дизельному топливу. На примере ряда моноэфиров гликолей показано [19], что антидетонационная активность целлозольвов (ЭЦ, БЦ) и карбитолов (ЭК, БК) в виде 1%-ной добавки к прямогонной бензиновой фракции выше, чем у МТБЭ. Это выражается в повышении ОЧИ исходного бензина с 82,1 до 87,7-90,0 и 85,2 единиц, соответственно.



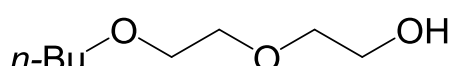
ЭЦ



БЦ



ЭК

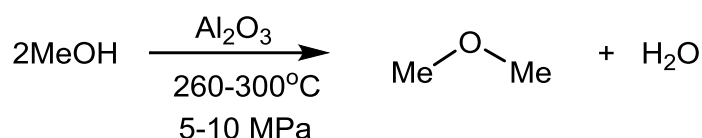
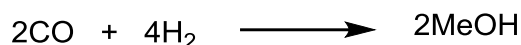


БК

По антидетонационной эффективности испытанные оксигенатные добавки располагаются в ряду: бутилкарбитол > этилкарбитол > этилцеллозольв > бутилцеллозольв. БК при концентрации в исходном бензине 3% повышает его октановое число (по исследовательскому методу) до 92,9 ед., что по основным физико-химическим и эксплуатационным свойствам соответствует требованиям ГОСТ Р

51105-97 к моторному топливу АИ-92 и ГОСТ Р 51866-2002 к моторному топливу Регуляр-92 [19].

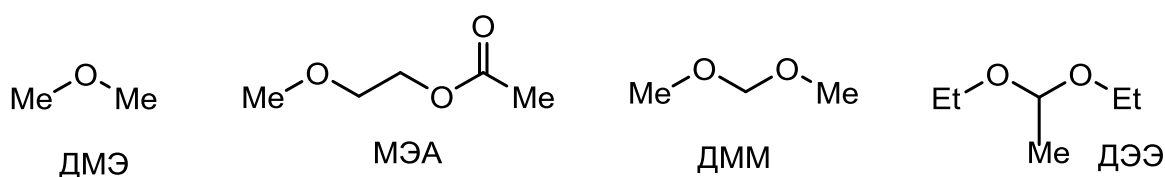
Прекрасным дизельным топливом является диметиловый эфир (ДМЭ). Муниципальный парк некоторых городов в Дании и Швеции уже переведен на ДМЭ [1]. Технология получения ДМЭ основана на дегидратации метанола или непосредственно на конверсии синтез-газа [22].



В сравнении с нефтяным дизельным топливом ДМЭ имеет более высокое цетановое число (55-60), низкую температуру кипения (-25 °С) и воспламенения (235 °С), что в совокупности способствует существенному снижению выбросов сажи и окислов азота и серы [22]. В отличие от метанола он не токсичен. Высокие пусковые характеристики позволяют использо-

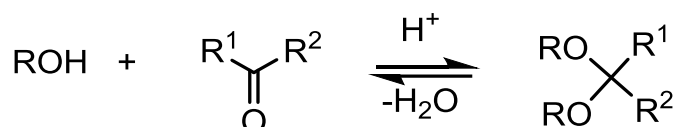
вать ДМЭ в условиях низких температур.

При испытании на двигателе топливных смесей на основе дизеля и биодизеля с добавками 2-метоксиэтилацетата (МЭА) (до 15%) наблюдалось существенное снижение плотности дыма, содержания продуктов неполного сгорания и CO<sub>2</sub> по сравнению с исходным дизельным топливом [23].



Ацетали относят к категории малоопасных химических веществ. Техническими результатами их использования в качестве автомобильных топлив является повышение фазовой стабильности при контакте с водой, повышение детонационной стойкости и теплоты сгорания, устранение социальных и экономических огра-

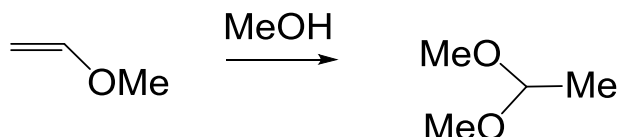
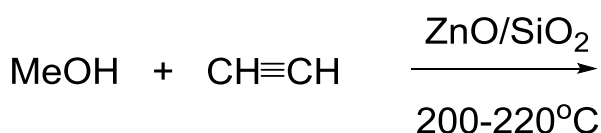
ничений на производство автомобильного оксигенатного топлива и расширение ассортимента моторных топлив. Общий метод получения ацеталей состоит во взаимодействии карбонильного соединения со спиртом в присутствии катализаторов (кислоты Бренстеда и Льюиса, гетерополиокислоты, металлокомплексы) [24].



Предложен высокоэффективный вариант получения автомобильного топлива на основе ацеталей, полученных из спиртов C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> и формалина, ацетальдегида, ацетона или метилэтилкетона [25]. Синтез осуществляется в жидкой фазе при атмосферном давлении (-10 ÷ 120 °С) на гетерогенных катализаторах (катиониты КУ 2-8, ФИБАН К-1, сульфуголь СК). Низкокипящие ацетали (с т. кип. 40 ± 5 °С – 170 ± 10 °С) используются в качестве топлива или компонентов топ-

лива для двигателей с искровым зажиганием, а высококипящие (170 ± 10 °С – 330 ± 20 °С) используются в качестве топлива или компонента топлива для дизельных двигателей.

Разработан альтернативный способ получения 1,1-диметоксиэтана из ацетилен и MeOH (200–220 °С) [26]. Реакция протекает на аморфном катализаторе, полученном нанесением ZnO на SiO<sub>2</sub>, через образование метилвинилового эфира.



Удовлетворительные показатели по расходу топлива и уровню выбросов получены при работе дизельного двигателя на топливной смеси, содержащей до 30% 1,1-диметоксиметана (ДММ) [27, 28]. Применение 1,1-диэтоксиметана (ДЭЭ) в смеси с низкокипящим бензином

(80–120 °С) увеличивает его ОЧ на 25–40 единиц [29].

В отличие от углеводов, которые, в зависимости от своего строения, имеют либо высокие октановые, либо высокие цетановые числа, простые эфиры и ацетали одновременно

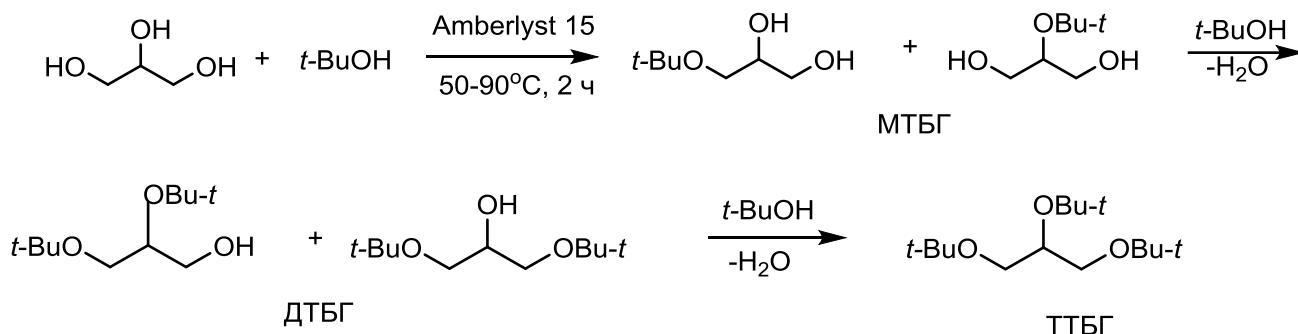
обладают высокими октановыми и цетановыми числами (последние значительно выше, чем у углеводов) [24], что определяется скоростью инициирования самовоспламенения [30].

### ПРОИЗВОДНЫЕ ГЛИЦЕРИНА

Биодизель (метилвые эфиры жирных кислот) является альтернативным топливом на основе возобновляемого сырья. При его получении из растительных масел или животных жиров выделяется большое количество глицерина. С целью утилизации возрастающих запа-

сов глицерина разрабатываются и совершенствуются рациональные подходы к его химической модификации, основанные на реакциях алкилирования, ацилирования и ацетализации. Продукты таких реакций рассматриваются как перспективные компоненты дизельных и бензиновых топлив.

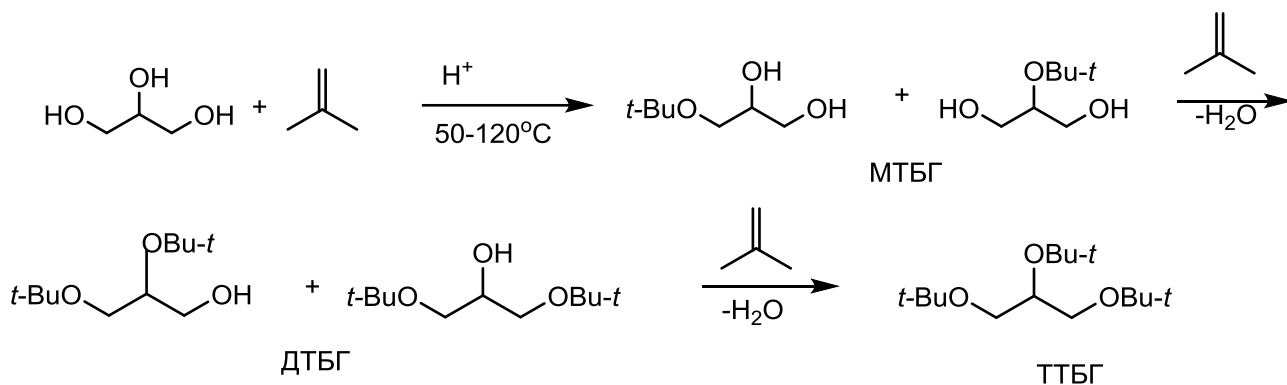
Алкилирование глицерина *трет*-бутиловым спиртом в присутствии кислотных катализаторов приводит к смеси моно- (МТБГ), ди- (ДТБГ) и три-*трет*-бутилглицериновых эфиров (ТТБГ) [31, 32].



МТБГ имеет низкую растворимость в дизельном топливе, тогда как ДТБГ и ТТБГ содержат большое количество кислорода (23,5 и 18,5%, соответственно) и имеют высокое ОЧ (ОЧИ 112-128, ОЧМ 91-99) [33]. Наиболее эффективными катализаторами образования ДТБГ- и ТТБГ являются ионообменные смолы в Н-форме (Amberlyst 15) [31, 32].

Алкилирование глицерина изобутиленом традиционно протекает в присутствии кислот

( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 4- $\text{MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ ), катионитов и цеолитов в Н-форме. Высокую активность демонстрируют коммерческие  $\text{SO}_3\text{H}$ -содержащих смолы типа Амберлист и Нафион и сульфокислотные катализаторы на носителях. Гетерогенный катализатор, привитый на частично карбонизированные оболочки арахиса, термоустойчив, работает более 5 циклов без потери активности [34]. Подробный анализ катализаторов этого процесса приведен в обзоре [3].

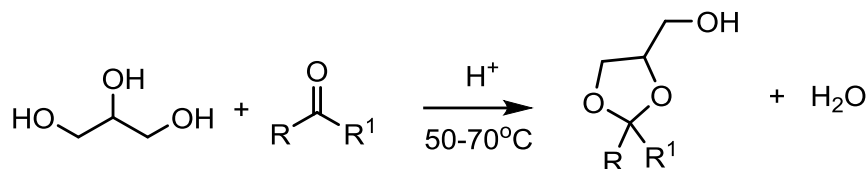


*трет*-Бутиловые эфиры глицерина улучшают характеристики моторных топлив [35]. При добавлении их к биодизельным топливам на 5 градусов снижается точку помутнения и на 8% уменьшается вязкость [31]. Кроме того, добавки эфиров глицерина оказывают положительное влияние на сжигание дизельного топлива [32]. Включение 30–40% смеси 1,3- и 1,2-МТБГ, 1,2-ДТБГ и ТТБГ в стандартное ароматическое дизельное топливо приводит к значи-

тельному уменьшению выбросов твердых частиц, углеводов, СО и альдегидов [36] и понижает вязкость и температуру помутнения биодизеля [37, 38].

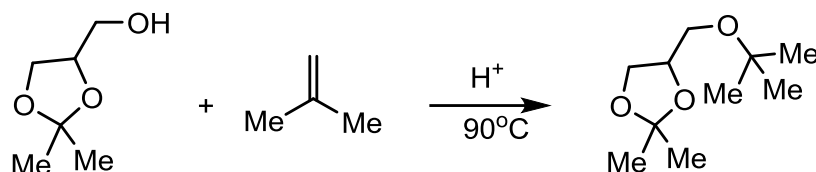
При взаимодействии глицерина с уксусной кислотой (5%  $\text{ArSO}_3\text{H/SBA-15}$ , 125 °С, 4 ч [39]) или диметилсульфатом ( $\text{NaOH}$ , 70 °С, 24 ч [40]) также образуются смеси эфиров, растворимые в углеводородах и придающие топливным смесям фазовую стабильность.

О перспективах использования циклических ацеталей как компонентов моторных топлив и масел свидетельствуют публикации в научной и патентной литературе середины прошлого века [41]. Добавление 1,3-диоксоцикланов в дизельные топлива уменьшает выброс в атмосферу вредных веществ с выхлопными газами, а при добавлении 3% 4,4-диметил-1,3-диоксана в бензин теплота сгорания их увеличивается на 1–3% [42]. Смесь 1,3-диоксанов, по-

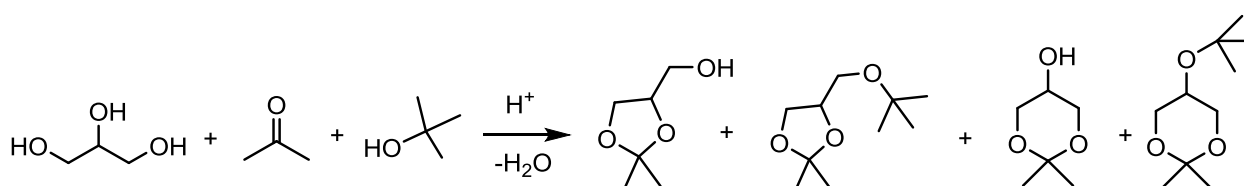


2,2-Диметил-4-гидроксиметил-1,3-диоксолан (золькеталь) - ацеталь глицерина и ацетона имеет октановое число 98 и является весьма перспективной добавкой к топливам [24, 46].

Простые и сложные эфиры золькетала лучше растворяются в углеводородных топливах, а также улучшают хладотекучесть дизеля [47]. Для замены гидроксила в золькетале на *трет*-бутоксигруппу предложены два варианта. Первый способ включает две стадии [48].



Второй способ заключается во взаимодействии глицерина с ацетоном и *t*-BuOH на кислотном гетерогенном катализаторе (катионит



В этих условиях достигается полная конверсия глицерина с образованием золькетала и продукта его этерификации в качестве основных продуктов (содержание в продуктах 83-88%).

Были изучены параметры качества биодизеля в присутствии оксигенатных добавок на основе глицерина на соответствие Европейскому стандарту EN 14214 [50]. Лучшую эффективность показали добавки на основе *трет*-бутиловых эфиров глицерина, которые понижали температуру застывания и точку закупоривания холодного фильтра, не влияя на другие важные параметры качества биодизеля.

Установлен синергетический эффект при-

лученная взаимодействием бутан-бутиленовой фракции с формальдегидом ( $H_2SO_4$ , 45–80 °С, 5 атм), увеличивает октановое число моторных топлив [43].

Ацетали глицерина существенно улучшают качество моторных топлив [44]. Они легко образуются из глицерина и альдегидов или кетонов в условиях кислого катализа с азеотропной отгонкой реакционной воды [45].

На первой стадии происходит взаимодействие глицерина с альдегидом или кетоном при комнатной температуре в присутствии кислотного катализатора ( $4-MeC_6H_4SO_3H$ ) с образованием ацеталей и кеталей. На второй стадии циклоацетали, выделенные после фракционной перегонки, этерифицируют третичным олефином (автоклав, избыток изобутилена,  $4-MeC_6H_4SO_3H$ , 90 °С).

KУ-2, фторированный катионит Ф-4СФ, цеолиты  $\beta$ -Zeolyst или Y к кислой форме) в проточном реакторе при температуре 35-55 °С [49].

роста ОЧ при совместном использовании в топливных композициях спиртов и циклоацеталей [51]. При добавлении только 10% этанола октановое число бензина АИ-80 возрастает на 1,7, а при дополнительном введении 10% золькетала – на 9,4 единицы. Температура расслоения таких топливных композиций ниже – 30 °С.

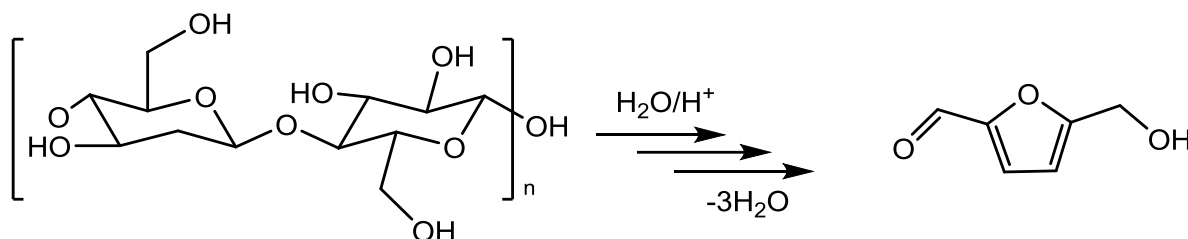
Октаноповышающая способность оксигенатных добавок выявлена на модельных системах гептан – изооктан в соотношении 1:4 (ОЧ 80) и чистом гептане (ОЧ 0). Показано, что синергетический октаноповышающий эффект циклических кеталей проявляется в присутствии спиртов различного строения.

Поскольку ацетали значительно улучшают разнообразные свойства моторных топлив, их предлагают использовать в качестве добавок к дизельному топливу в количестве от 1% до 40% [52].

### ФУРАНЫ

В последние годы все большее внимание в качестве перспективных компонентов моторных топлив второго поколения привлекают производные фурана. Переработка растительных уг-

леводов, на долю которых приходится ~2/3 всей ежегодно возобновляемой биомассы открывает прямой путь получения соединений фуранового ряда, генетически тесно связанных с простейшими сахарами [53]. Фурфурол является основным продуктом гидролиза пентозанового сырья, которое, кроме лиственных пород деревьев, представлено, отходами сельского хозяйства. Дегидратация гексоз приводит к образованию 2-гидроксиметилфурфуrolа (ГМФ).



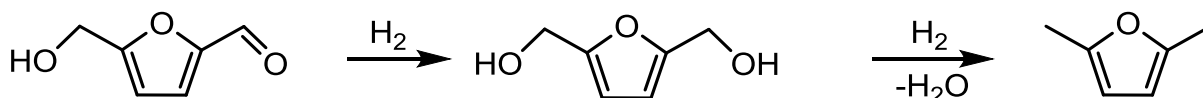
Фурфурол и ГМФ, наряду с традиционными сферами использования, являются прекурсорами для синтеза компонентов топлив нового поколения [53, 54].

Стартуя от полисахаридного сырья, можно получить различные химические интермедиаты. В настоящее время развиваются методы эффективного гидролиза полисахаридов до простых сахаров, например, комбинированный кислотный и ферментативный гидролиз [55]. В качестве катализаторов дегидратации углеводов используются ионообменные смолы, цеолиты, минеральные (фосфорная и серная) и органические кислоты. Предложен эффективный каталитический метод получения 5-гидроксиметилфурфуrolа из глюкозы в ионных жидкостях и микроволновом излучении с выходом 90% [56]. Катализатор  $\text{CrCl}_3$  играет ключевую роль не только в дегидратации глюкозы, но и в гид-

ролизе целлюлозы, поэтому позволяет осуществлять прямое превращение целлюлозы в 5-гидроксиметилфурфуrol с выходом до 60%.

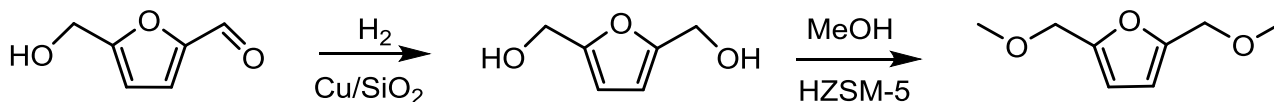
В ближайшем будущем ГМФ и его производные способны стать альтернативным сырьем, позволяющим в значительной мере заменить невозобновляемые источники углеводов в химической промышленности [57]. Взаимодействием ГМФ с глицерином, бутанолом или другими спиртами в присутствии кислотных катализаторов получены смеси ацеталей и продуктов О-алкилирования – потенциальные добавки к дизельному топливу.

Эффективной добавкой и альтернативой натуральному бензину считается 2,5-диметилфуран, основной метод получения которого заключается в гидрировании ГМФ на гетерогенных катализаторах, преимущественно рутениевых [58–60].



Бис(алкоксиметил)фураны являются потенциальными кандидатами альтернативного дизельного топлива, потому что они стабильны, имеют низкие точки замерзания и высокие цетановые числа. Селективным гидрированием

ГМФ на гетерогенном катализаторе  $\text{Cu/SiO}_2$  получен бис(гидроксиметил)фуран, гидроксильные группы которого легко подвергаются О-алкилированию. Так, в присутствии HZSM-5 бис(гидроксиметил)фуран реагирует с  $\text{MeOH}$ , образуя диметилловый эфир.



Этот процесс можно совместить в одну стадию, если проводить гидрирование в спирте в присутствии  $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$  и катионита Amberlyst-15 [61].

Бис(метоксиметил)фуран полностью смешивается с дизельным топливом, его точка воспламенения, точка закупорки холодного филь-



тра и температура кипения удовлетворяют требованиям, предъявляемым к дизельному топливу. Цетановое число фуранового эфира составляет 80, что намного выше, чем у нефтяного дизеля (около 45) [62].

### БИОТОПЛИВО ИЗ ЛИГНИНА

Лигнин – второй по распространенности растительный полимер. При гидрогенизации древесины и лигнина образуются мономерные фенольные производные. В настоящее время интенсивно изучаются вопросы комплексной переработки растительного сырья и утилизации лигнина [63–65], причем большое внимание сфокусировано на методах химической переработки в органические продукты и жидкое топливо [66]. Бионефть, полученная в результате быстрого пиролиза растительной биомассы, представляет собой смесь органических кислородсодержащих соединений (25–45% O), включающую углеводы, фенолы, спирты, сложные эфиры, фураны, альдегиды и т.д. [67]. Многие из этих компонентов могут быть использованы как оксигенатные добавки как к бензину, так и дизельному топливу [68]. Практически все соединения фенольного ряда показывают ОЧИ на уровне фурановых соединений (111–166) и могут в небольших концентрациях использоваться как антидетонаторы [19, 68]. Добавка анизола

***Благодарность:** Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН «Фундаментальные аспекты химии углеродной энергетики» (проект №0342-2015-0034).*

PhOMe к бензину (5%) повышает его октановое число на 4 единицы [19]. Недавно установлена возможность использования арилвиниловых эфиров в качестве добавок, повышающих детонационную стойкость бензинов [69].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время масштабы промышленного органического синтеза настолько велики, что становится актуальной проблема ограниченности природных ресурсов нефти и газа, необходимых для удовлетворения его потребностей. В связи с этим актуально использование природного возобновляемого сырья для получения ключевых соединений, в том числе и для создания альтернативного топлива. При сжигании единицы биооксигенатного компонента выделяется такое же количество углекислого газа, которое поглощается в процессе роста биомассы, необходимой для его получения, следовательно, сохраняется природный баланс. Сегодня наиболее экономически целесообразным и экологически благоприятным является использование в качестве оксигенатных добавок к топливу спиртов и эфиров. Но в перспективе можно ожидать существенного расширения применения в качестве оксигенатов производных глицерина и фурана.

***Acknowledgement:** The work was supported by the Program of Presidium of the Russian Academy of Science «Fundamental aspects of carbon energetics» (Project №0342-2015-0034).*

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Брагинский О.Б. Альтернативные моторные топлива: мировые тенденции и выбор для России // Российский химический журнал. 2008. Т. 52, N 6. С. 137–146.
2. Weinberg M., Schulte-Korne E., Peters U., Nierlich F. Methyl-*Tert*-Butyl Ether. In: Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH, 2010, 12 p [https://doi.org/10.1002/14356007.a16\\_543.pub2](https://doi.org/10.1002/14356007.a16_543.pub2)
3. Rahmat N., Abdullah A.Z., Mohamed A.R. Resent progress of innovative and potential technologies for glycerol transformation into fuel additives: A critical review // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2010. vol. 14, pp. 987-1000. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.11.010>.
4. Wilhoit R.C., Zwolinski B.J. Physical and Thermodynamic Properties of Aliphatic Alcohols // Journal of Physical and Chemical References Data. 1973. Vol. 2. Supplement no. 1.
5. Решетилковский В. Альтернативные и возобновляемые ресурсы как сырье для химии и энергетики на основе метанола // Успехи химии. 2013. Т. 82, N 7. С. 624–635. <https://doi.org/10.1070/RC2013v082n07ABEH004391>
6. Сухарев В.Ю., Аншелес В.Р. Бензиново-метанольные смеси – энергоэффективное и экологичное топливо для автомобилей // Вестник Череповецкого государственного университета. 2014. N 3. С. 24-28.
7. Царев А.В., Карпов С.А. Повышение экологических и эксплуатационных характеристик автомобильных бензинов введением оксигенатов // Химическая технология. 2007. Т. 8, N 7. С. 324-328.
8. Кузнецов Б.Н. Моторные топлива из альтернативного нефти сырья // Соросовский образовательный журнал. 2000. Т. 6, N 4. С. 51-56.
9. Варфоломеев С.Д., Ефременко Е.Н., Крылова Л.П. Биотоплива // Успехи химии. 2010. Т. 79, N 6. С. 644–664. <https://doi.org/10.1070/RC2010v079n06ABEH004138>
10. Prasad S., Singh A., Joshi H.C. Ethanol as an alternative fuel from agricultural, industrial and urban residues // Resources, Conservation and Recycling. 2007. vol. 50, no. 1. pp. 1-39. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2006.05.007>
11. Макаров В.В., Петрыкин А.А., Емельянов В.Е., Шамонина А.В., Баранник В.П., Онойченко

С.Н. Спирты как добавки к бензинам // Автомобильная промышленность. 2005. N 8. С. 24-26.

12. Богданов С.Н., Лаврик А.Н., Теремов А.С. Влияние добавок оксигенатов на антидетонационные свойства топлив для автомобильных двигателей с принудительным зажиганием // Вестник Южно-Уральского ГУ. 2008. N 23. С. 86-89.

13. Амирханов М.К., Амирханов К.Ш., Ахметов А.Ф., Белоусова О.Ю., Япаев Р.Ш. Гидрогенизат производства бутиловых спиртов как компонент автомобильных бензинов // Башкирский химический журнал. 2011. Т. 18, N 3. С. 34-36.

14. Пат. № 2493239. Российская Федерация, МПК С10L1/18, С10L1/16, С10L1/04, С10L10/10, С10L10/00. Композиция неэтилированного экологически чистого высокооктанового бензина / А.Ф. Ахметов, К.Ш. Амирханов, М.К. Амирханов, О.Ю. Белоусова, Р.Ш. Япаев; заявитель и патентообладатель ФГБОУ высшего профессионального образования "Уфимский государственный нефтяной технический университет". № RU2012119101A; заявл. 10.05.2012, опубл. 20.09.2013, БИ, 2013, N 26.

15. Цыганков Д.В., Мирошников А.М., Тишков Н.С., Питенев Е.В. Оксигенатные присадки к топливу на основе регионального сырья // Вестник КузГТУ. 2004. N 3. С. 93-94.

16. Yilmaz N., Vigil F.M., Benalil K., Davis S.M., Calva A. Effect of biodiesel-butanol fuel blends on emissions and performance characteristics of a diesel engine // Fuel. 2014. Vol. 135. P. 46–50. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.06.022>

17. Kumara B.R., Saravanan S. Use of higher alcohol biofuels in diesel engines: a review // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2016. vol. 60. pp. 84-115. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.01.085>

18. Yilmaz N., Atmanli A. Experimental assessment of a diesel engine fueled with diesel-biodiesel-1-pentanol blends // Fuel. 2017. vol. 191, pp. 190–197. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.11.065>.

19. Хамидуллин Р.Ф., Харлампида Х.Э., Пучкова Т.Л., Мельник А.Ю., Батрутдинова А.Р., Галиуллина М.М. Оксигенатные добавки к бензиновым фракциям, повышающие октановые числа моторных топлив // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17, N 21. С. 295–300.

20. Ибрагимов Э.А., Абадзаде Х.И., Казимова А.Н., Ибрагимов Р.Г., Рустамов М.И. Диизопропиловый эфир как перспективная оксигенатная добавка для производства высокооктановых бензинов // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. 2014. N 4. С. 13–15.

21. С. R. Chamorro, M. a. C. Martín, M. A. Villamañán, J. J. Segovia, Characterization and modelling of a gasoline containing 1,1-dimethylethyl methyl ether (MTBE), diisopropyl ether (DIPE) or 1,1-dimethylpropyl methyl ether (TAME) as fuel oxygenate based on new isothermal binary vapour–liquid data // Fluid Phase

Equilibria. 2004. vol. 220, pp. 103-110. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2004.02.013>

22. Пат. № 2219988, Российская Федерация, МПК В01J23/885, В01J23/85, В01J23/72, В01J23/80, С07С1/04. Катализатор и способ получения диметилового эфира и метанола из синтез-газа / А.Я. Розовский, Г.И. Лин, В.С. Соболевский; заявитель и патентообладатель Закрытое акционерное общество научно-технический центр «Владипор». № 2001133171/04. заявл. 06.12. 2001. опубл. 27.12. 2003.

23. Yanfeng G., Shenghua L., Hejun G., Tiegang H., Longbao Z. A new diesel oxygenate additive and its effects on engine combustion and emissions // Applied Thermal Engineering 2007. vol. 27, pp. 202-207. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2006.04.021>

24. Максимов А.Л., Нехаев А.И., Рамазанов Д.Н. Простые эфиры и ацетали – перспективные продукты нефтехимии из возобновляемого сырья (Обзор) // Нефтехимия. 2015. Т. 55, N 1. С. 3-24. <https://doi.org/10.7868/S0028242115010104>

25. Пат. № 2605952, Российская Федерация, МПК С10L1/182, С10L1/18, С10L1/06. Автомобильное топливо и способ его получения / Е.В. Григорьева, М.А. Ершов, И.Ф. Хабибулин; заявитель и патентообладатель Акционерное общество «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти» (АО «ВНИИ НП»). № 2010011156. заявл. 27.11. 2008. опубл. 28.01. 2010.

26. Trimm D., Cant N., Lei Y. Oxygenated fuel additives: The formation of methyl vinyl ether and 1,1-dimethoxyethane by catalyzed reaction of acetylene with methanol // Catalyst Today. 2009. vol. 145, pp. 163-168. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.04.015>

27. Zhu R., Wang X., Miao H., Huang Z., Gao J., Jiang D. Performance and Emission Characteristics of Diesel Engines Fueled with Diesel–Dimethoxymethane (DMM) Blends // Energy & Fuels. 2009. vol. 1, no. 23, pp. 286-293. <https://doi.org/10.1021/ef8005228>.

28. Deepanraj B., Sankaranarayanan G., Senthilkumar N., Pugazhvidivu M. Influence of dimethoxymethane addition on performance, emission and combustion characteristics of the diesel engine // International Journal of Ambient Energy. 2016. pp. 1-5. <https://doi.org/10.1080/01430750.2016.1181568>

29. Vagabov M.Z. [et al.]. Use of 1,1-Dimethoxyethane for increasing knocking resistance of automotive gasoline. Patent US, no. 0123550. 2014

30. Abou-Rachid H., Bonneviot L., Xu G., Kaliaguine S., On the correlation between kinetic rate constants in the auto-ignition process of some oxygenates and their cetane number: a quantum chemical study // Journal of Molecular Structure: THEOCHEM. 2003. vol. 621, pp. 293-304. [https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(02\)00676-0](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(02)00676-0)

31. Klepacova K., Mravec D., Hajekova E.,

Bajus M. Etherification of glycerol // *Petroleum and Coal*. 2003. Vol. 45. P. 54–57.

32. Klepacova K., Mravec D., Bajus M. Etherification of glycerol with *tert*-butyl alcohol catalysed by ion-exchange resins // *Chemical Papers*. 2006. vol. 60, pp. 224–230. <https://doi.org/10.2478/s11696-006-0040-x>

33. Wessendorf R. Glycerol Derivatives as Fuel Components // *Erdö Kohle Erdgas Petrochem*. 1995. Vol. 48. P. 138–143

34. Zhao W., Yang B., Yi C., Lei Z., Xu J. Etherification of Glycerol with Isobutylene to Produce Oxygenate Additive Using Sulfonated Peanut Shell Catalyst // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2010. vol. 49, pp. 12399-12404. <https://doi.org/10.1021/ie101461g>

35. Izquierdo J. F., Montiel M., Palés I., Outón P. R., Galán M., Jutglar L., Villarrubia M., Izquierdo M., Hermo M. P., Ariza X. Fuel additives from glycerol etherification with light olefins: State of the art // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2012. vol. 16, pp. 6717-6724 <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.08.005>

36. Haven S.K. [et al.]. System and process for producing biodiesel fuel with reduced viscosity and a cloud point below thirty-two (32) degrees fahrenheit. Patent US no. 5308365. 1994

37. Nouredini H. Process for producing biodiesel fuel with reduced viscosity and a cloud point below thirty-two (32) degrees fahrenheit. Patent US no. 6015440. 2000

38. Nouredini H. System and process for producing biodiesel fuel with reduced viscosity and a cloud point below thirty-two (32) degrees fahrenheit. Patent US no. 6174501. 2001

39. Melero J.A., van Grieken R., Morales G., Paniagua M. Acidic mesoporous silica for the acetylation of glycerol: synthesis of bioadditives to petrol fuel // *Energy Fuels*. 2007. vol. 21, pp. 1782-1791. <https://doi.org/10.1021/ef060647q>

40. 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 Additives for Diesels // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2012. vol. 51, pp. 655-661. <https://doi.org/10.1021/ie201612t>.

41. Рахманкулов Д.Л., П.А. Караханов, С.С. Злотский. Технология органических веществ. Т.5. Химия и технология 1,3-диоксациклоалканов. Москва: ВИНТИ, 1979. Применение 1,3-диоксациклоанов. 287 с.

42. Bruno T.J., Lovestead T.M., Huber M.L., Riggs J.R. Comparison of Diesel Fuel Oxygenate Additives to the Composition-Explicit Distillation Curve Method. Part 2: Cyclic Compounds with One to Two Oxygens // *Energy Fuels*. 2011. vol. 56, pp. 2508-2517. <https://doi.org/10.1021/ef2003427>

43. Пат. № 2190610, Российская Федерация, МПК С07D319/06. Способ получения высокооктанового кислородсодержащего компо-

нента моторных топлив / Р.Р. Сафин, В.В. Зорин, А.Ф. Ахметов, Р.Р. Фасхутдинов, С.С. Вершинин, В.М. Гареев, В.П. Баженов, Н.А. Бахтияров, Ф.Р. Расулева; заявитель и патентообладатель ОАО «ЛУКОЙЛ». № 2001101550/04. заявл. 17.01. 2001. опубл. 10.10. 2002.

44. Oprescu E.-E., Stepan E., Dragomir R.E., Radu A., Rosca P. Synthesis and testing of glycerol ketals as components for diesel fuel // *Fuel Processing Technology*. 2013. vol. 110, pp.214-217. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.12.017>

45. Nanda M.R., Zhang Y., Yuan Z., Qin W., Ghaziaskar H.S., Xu Ch. Catalytic conversion of glycerol for sustainable production of solketal as a fuel additive: A review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2016. vol. 56, pp. 1022-1031. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.008>

46. Ilgen O., Yerlikaya, S., Akyurek F.O. Synthesis of Solketal from Glycerol and Acetone over Amberlyst-46 to Produce an Oxygenated Fuel Additive // *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*. 2017. vol. 61, no. 2, pp. 144-148, <https://doi.org/10.3311/PPCh.8895>

47. Torres M.De, Jiménez-osés G., Mayoral J.A., Pires E., Santos M.de los. Glycerol ketals: Synthesis and profits in biodiesel blends // *Fuel*. 2012. vol. 94, pp. 614-616. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.11.062>

48. Kousemaker M.A. [et al]. Method for producing an oxygen-containing compound used as fuel additive, in particular in diesel fuels, gasoline, and rapeseed methyl ester. Patent US no. 20090270643. 2009

49. Пат. № 2522764, Российская Федерация, МПК С10L1/185, С10L1/10, С10L1/04, С10L10/00, С07С43/00. Способ получения оксигенатов, повышающих эксплуатационные свойства топлив для двигателей внутреннего сгорания / А.Л. Максимов, С.Н. Хаджиев, Д.Н. Рамазанов, А.И. Нежаев; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН). № 2522764. заявл. 08.06. 2012. опубл. 02.07. 2014.

50. Merelo J.A., Vicente G., Morales G., Paniagua M., Bustamante J. Oxygenated compounds derived from glycerol for biodiesel formulation: influence on EN 14214 quality parameters // *Fuel*. 2010. vol. 89, pp. 2011-2018. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.03.042>

51. Пат. № 2365617, Российская Федерация, МПК С10L1/02, С10L1/18, С10L10/10. октаноповышающая добавка к бензину / С.Д. Варфоломеев, Г.А. Никифоров, В.В. Вольева, Г.Г. Макаров, Л.И. Трусов; заявитель и патентообладатель Учреждение Российской академии наук Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН (ИБХФ РАН). № 2365617. заявл. 28.05. 2008. опубл. 27.08. 2009.

52. George N.H. [et al.]. Biodiesel glycerol emulsion fuel mixtures. Patent US, no. 9303228. 2014

53. Chheda J.N., Huber G.W., Dumesic J.A. Liquid-phase catalytic processing of biomass-derived oxygenated hydrocarbons to fuels and chemicals // *Angewandte Chemie International Edition*. 2007. vol. 46, pp. 7164-7183. <https://doi.org/10.1002/anie.200604274>

54. Huber G.W., Chheda J.N., Barrett C.J., Dumesic J.A. Production of liquid alkanes by aqueous-phase processing of biomass-derived carbohydrates // *Science*. 2005. vol. 308, pp. 1446-1450. <https://doi.org/10.1126/science.1111166>

55. Wyman C.E., Decker S.R., Himmel M.E., Brady J.W., Scopes C.E., Liikari L. Hydrolysis of cellylos and hemicellulose. In *Polysaccharides*, 2<sup>nd</sup> ed. New York, Marcel Dekker, 2005, pp. 995-1033. <https://doi.org/10.1201/9781420030822.ch43>

56. Li C., Zhang Z., Zhao Z.K. Direct conversion of glucose and cellulose to 5-hydroxymethylfurfural in ionic liquid under microwave irradiation // *Tetrahedron Letters*. 2009. vol. 50, no. 38, pp. 5403-5405. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2009.07.053>

57. Чернышев В.М., Кравченко О.А., Анаников В.П. Конверсия растительной биомассы в фурановые производные и устойчивый доступ (sustainable access) к новому поколению полимеров, функциональных материалов и топлив // *Успехи химии*. 2017. Т. 86, N 5. С. 357-387. <https://doi.org/10.1070/RCR4700>

58. Hu L., Lin L., Liu S. Chemoselective Hydrogenation of Biomass-Derived 5-Hydroxymethylfurfural into the Liquid Biofuel 2,5-Dimethylfuran // *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2014. vol. 53, pp. 9969-9978. <https://doi.org/10.1021/ie5013807>

59. Saha B., Abu-Omar M. M. Current Technologies, Economics, and Perspectives for 2,5-Dimethylfuran Production from Biomass-Derived Intermediates // *ChemSusChem*. 2015. vol. 8, pp. 1133-1142. <https://doi.org/10.1002/cssc.201403329>

60. Bohre A., Dutta S., Saha B., Abu-Omar M. M. Upgrading Furfurals to Drop-in Biofuels: An Overview // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2015. vol. 3, pp. 1263-1277. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b00271>

61. Balakrishnan M., Sacia E.R., Bell A.T. Etherification and reductive etherification of 5-(hydroxymethyl)furfural: 5-(alkoxymethyl)furfurals

and 2,5-bis(alkoxymethyl)furans as potential biodiesel candidates // *Green Chemistry*. 2012. vol. 14, pp. 1626-1634. <https://doi.org/10.1039/C2GC35102A>

62. Cao Q., Liang W., Guan J., Wang L., Qu Q., Zhang X., Wang X., Mu X. Catalytic synthesis of 2,5-bis-methoxymethylfuran: A promising cetane number improver for diesel // *Applied Catalysis A: General*. 2014. vol. 481, pp. 49-53. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.05.003>

63. Alonso D.M., Bond J.Q., Dumesic J.A. Catalytic conversion of biomass to biofuels // *Green Chemistry*. 2010. vol. 12, no. 9, pp. 1493-1513. <https://doi.org/10.1039/c004654j>

64. Pandey M.P., Kim C.S. Lignin Depolymerization and Conversion: A Review of Thermochemical Methods // *Chemical Engineering & Technology*. 2011. vol. 34, no. 1, pp. 29-41. <https://doi.org/10.1002/ceat.201000270>

65. Roberts V.M., Stein V., Reiner T., Lemonidou A., Li X., Lercher J.A. Towards quantitative catalytic lignin depolymerization // *Chemistry*. 2011. vol. 17, no. 21, pp. 5939-5948. <https://doi.org/10.1002/chem.201002438>

66. Zakzeski J., Bruijninx P.C.A., Jongerius A.L., Weckhuysen B.M. The Catalytic Valorization of Lignin for the Production of Renewable Chemicals // *Chemical Review*. 2010. vol. 110, no. 6. pp. 3552-3599. <https://doi.org/10.1021/cr900354u>

67. Zacher A.H., Loarte M.V., Santosa D.M., Elliott D.C., Jones S.B. A review and perspective of recent bio-oil hydrotreating research // *Green Chemistry*. 2014. vol. 16, pp. 491-515. <https://doi.org/10.1039/C3GC41382A>

68. McCormick R.L., Ratcliff M.A., Christensen E., Fouts L., Luecke J., Chupka G.M., Yanowitz J., Tian M., Boot M. Properties of oxygenates found in upgraded biomass pyrolysis oil as components of spark and compression ignition engine fuels // *Energy Fuels*. 2015. vol. 29, pp. 2453-2461. <https://doi.org/10.1021/ef502893g>

69. Опарина Л.А., Высоцкая О.В., Колыванов Н.А., Сапрыгина В.Н., Носова Е.В., Трофимов Б.А. Виниловые эфиры продуктов каталитической деструкции лигнина как потенциальные добавки к топливам // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2016. Т 6, N 3. С. 1-7. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2016-6-3-7-14>.

## REFERENCES

1. Braginskii O.B. Alternative motor fuels: global trends and choices for Russia. *Rossiiskii Khimicheskii Zhurnal* [Russian Chemical Journal]. 2008, vol. 52, no. 6, pp. 137-146. (in Russian)

2. Weinberg M., Schulte-Korne E., Peters U., Nierlich F. Methyl-Tert-Butyl Ether. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH, 2010, 12 p. [https://doi.org/10.1002/14356007.a16\\_543.pub2](https://doi.org/10.1002/14356007.a16_543.pub2)

3. Rahmat N., Abdullah A.Z., Mohamed A.R. Resent progress of innovative and potential technologies for flycerol transformation into fuel additives: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2010, vol. 14, pp. 987-1000. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.11.010>.

4. Wilhoit R.C., Zwolinski B.J. Physical and Thermodynamic Properties of Aliphatic Alcohols. *Journal of Physical and Chemical References*

Data. 1973, vol. 2, Supplement no. 1.

5. Reschetilowski W. Alternative resources for the methanol economy. *Russian Chemical Reviews*. 2013, vol. 82, no. 7, pp. 624–634. <https://doi.org/10.1070/RC2013v082n07ABEH004391>

6. Sukharev V.Yu., Ansheles V.R. Gasoline-methanol mixtures – energy efficient and environmentally friendly fuel for cars. *Vestnik Cherepovetskogo gosudarstvennogo universiteta* [Bulletin of Cherepovets State University]. 2014, no. 3, pp. 24–28. (in Russian)

7. Tsarev A.V., Karpov S.A. Increase of ecological and operational characteristics of automobile gasolines by introduction of oxygenates. *Khimicheskaya tekhnologiya* [Chemical Technology]. 2007, vol. 8, no. 7, pp. 324–328. (in Russian)

8. Kuznetsov B.N. Motor fuels from alternative crude oil. *Sorosovskii obrazovatel'nyi zhurnal* [Soros Educational Journal]. 2000, vol. 6, no. 4, pp. 51–56. (in Russian)

9. Varfolomeev S.D., Efremenko E.N., Krylova L.P. Biofuel. *Uspekhi khimii* [Advances in Chemistry]. 2010, vol. 79, no. 6, pp. 644–654. <https://doi.org/10.1070/RC2010v079n06ABEH004138>. (in Russian)

10. Prasad S., Singh A., Joshi H.C. Ethanol as an alternative fuel from agricultural, industrial and urban residues. *Resources, Conservation and Recycling*. 2007, vol. 50, no. 1, pp. 1–39. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2006.05.007>

11. Makarov V.V., Petrykin A.A., Emel'yanov V.E., Shamonina A.V., Barannik V.P., Onoichenko S.N. Alcohols as additives to gasolines. *Avtomobil'naya promyshlennost'* [Automotive industry]. 2005, no. 8, pp. 24–26. (in Russian)

12. Bogdanov S.N., Lavrik A.N., Terebov A.S. Influence of the oxygenates supplements on the qualities of the antiknock fuels for the automobile spark-ignition engines. *Vestnik Juzhno-Ural'skogo GU* [Bulletin of South Ural State University]. 2008, no. 23, pp. 86–89. (in Russian)

13. Amirkhanov M.K., Amirkhanov K.Sh., Akhmetov A.F., Belousova O.Yu., Yapaev R.Sh. Hydrogenizat production of butyl alcohols as a component of gasoline *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal]. 2011, vol. 18, no. 3, pp. 34–36. (in Russian)

14. Akhmetov A.F. [et al.] *Kompozitsiya neetilirovannogo ekologicheskii chistogo vysokooktanovogo benzina* [Composition of lead-free ecologically clean high-octane petrol]. Patent RF, no. 2493239, 2013.

15. Cygankov D.V., Miroshnikov A.M., Tishkov N.S., Pitenev E.V. Oxygenate additives to fuel based on regional raw materials. *Vestnik KuzGTU* [Bulletin of Kuzbass State Technical University]. 2004, no. 3, pp. 93–94. (in Russian)

16. Yilmaz N., Vigil F.M., Benalil K., Davis S.M., Calva A. Effect of biodiesel-butanol fuel blends on emissions and performance characteristics of a diesel engine. *Fuel*. 2014, vol. 135, pp. 46–

50. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.06.022>.

17. Kumara B.R., Saravanan S. Use of higher alcohol biofuels in diesel engines: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2016, vol. 60, pp. 84–115. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.01.085>.

18. Yilmaz N., Atmanli A. Experimental assessment of a diesel engine fueled with diesel-biodiesel-1-pentanol blends. *Fuel*. 2017, vol. 191, pp. 190–197. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.11.065>.

19. Khamidullin R.F., Kharlampidi Kh.E., Puchkova T.L., Mel'nik A.Yu., Batrutdnova A.R., Galiullina M.M. Oxygenate additives to gasoline fractions, increasing the octane number of motor fuels. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University]. 2014, vol. 17, no. 21, pp. 295–300. (in Russian)

20. Ibragimov E.A., Abadzade Kh.I., Kazimova A.N., Ibragimov R.G., Rustamov M.I. Diisopropyl ether as a promising oxygenate additive for the production of high-octane gasolines. *Mir nefteproduktov. Vestnik neftyanykh kompanii* [World of Oil Products. The Oil Companies' Bulletin]. 2014, no. 4, pp. 13–15. (in Russian)

21. Chamorro C.R., Martín M. a. C., Villamañán M.A., Segovia J.J., Characterization and modelling of a gasoline containing 1,1-dimethylethyl methyl ether (MTBE), diisopropyl ether (DIPE) or 1,1-dimethylpropyl methyl ether (TAME) as fuel oxygenate based on new isothermal binary vapour–liquid data. *Fluid Phase Equilibria*. 2004, vol. 220, pp. 103–110. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2004.02.013>.

22. Rozovskii A.Ya. [et al.] *Katalizator i sposob polucheniya dimetilovogo efira i metanola iz sintez-gaza* [Catalyst and method for producing dimethyl ether and methanol from synthesis gas]. Patent RF, no. 2219988, 2001.

23. Yanfeng G., Shenghua L., Hejun G., Tiegang H., Longbao Z. A new diesel oxygenate additive and its effects on engine combustion and emissions. *Applied Thermal Engineering*. 2007, vol. 27, pp. 202–207. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2006.04.021>.

24. Maksimov A.L., Nekhaev A.I., Ramazanov D.N. Ethers and acetals – promising petrochemical products from renewable raw materials (Review). *Neftekhimiya* [Petrochemistry]. 2015, vol. 55, no. 1, pp. 3–24. <https://doi.org/10.7868/S0028242115010104>. (in Russian)

25. Grigor'eva E.V. [et al.] *Avtomobil'noe top-livo i sposob ego polucheniya* [Automotive fuel and method of its production]. Patent RF, no. 2605952, 2010.

26. Trimm D., Cant N., Lei Y. Oxygenated fuel additives: The formation of methyl vinyl ether and 1,1-dimethoxyethane by catalyzed reaction of acetylene with methanol. *Catalyst Today*. 2009, vol. 145, pp. 163–168. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.04.015>.

27. Zhu R., Wang X., Miao H., Huang Z., Gao J., Jiang D. Performance and Emission Characteristics of Diesel Engines Fueled with Diesel-Dimethoxymethane (DMM) Blends. *Energy & Fuels*. 2009, vol. 1, no. 23, pp. 286–293. <https://doi.org/10.1021/ef8005228>.
28. Deepanraj B., Sankaranarayanan G., Senthikumar N., Pugazhivadivu M. Influence of dimethoxymethane addition on performance, emission and combustion characteristics of the diesel engine. *International Journal of Ambient Energy*. 2016, pp. 1–5. <https://doi.org/10.1080/01430750.2016.1181568>.
29. Vagabov M.Z. [et al.] *Use of 1,1-Dimethoxyethane for increasing knocking resistance of automotive gasoline*. Patent US, no. 0123550, 2014.
30. Abou-Rachid H., Bonneviot L., Xu G., Kaliaguine S., On the correlation between kinetic rate constants in the auto-ignition process of some oxygenates and their cetane number: a quantum chemical study. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*. 2003, vol. 621, pp. 293–304. [https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(02\)00676-0](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(02)00676-0).
31. Klepacova K., Mravec D., Hajekova E., Bajus M. Etherification of glycerol. *Petroleum and Coal*. 2003, vol. 45, pp. 54–57.
32. Klepacova K., Mravec D., Bajus M. Etherification of glycerol with *tert*-butyl alcohol catalysed by ion-exchange resins. *Chemical Papers*. 2006, vol. 60, pp. 224–230. <https://doi.org/10.2478/s11696-006-0040-x>.
33. Wessendorf R. Glycerol Derivatives as Fuel Components. *Erdö Kohle Erdgas Petrochem*. 1995, vol. 48, pp. 138–143.
34. Zhao W., Yang B., Yi C., Lei Z., Xu J. Etherification of Glycerol with Isobutylene to Produce Oxygenate Additive Using Sulfonated Peanut Shell Catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2010, vol. 49, pp. 12399–12404. <https://doi.org/10.1021/ie101461g>.
35. Izquierdo J.F., Montiel M., Palés I., Outón P.R., Galán M., Jutglar L., Villarrubia M., Izquierdo M., Hermo M.P., Ariza X. Fuel additives from glycerol etherification with light olefins: State of the art. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2012, vol. 16, pp. 6717–6724 <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.08.005>.
36. Haven S.K. [et al.] *System and process for producing biodiesel fuel with reduced viscosity and a cloud point below thirty-two (32) degrees fahrenheit*. Patent US, no. 5308365, 1994.
37. Nouredini H. *Process for producing biodiesel fuel with reduced viscosity and a cloud point below thirty-two (32) degrees fahrenheit*. Patent US, no. 6015440, 2000.
38. Nouredini H. *System and process for producing biodiesel fuel with reduced viscosity and a cloud point below thirty-two (32) degrees fahrenheit*. Patent US, no. 6174501, 2001.
39. Melero J.A., van Grieken R., Morales G., Paniagua M. Acidic mesoporous silica for the acetylation of glycerol: synthesis of bioadditives to petrol fuel. *Energy Fuels*. 2007, vol. 21, pp. 1782–1791. <https://doi.org/10.1021/ef060647q>.
40. 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 Additives for Diesels. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2012, vol. 51, pp. 655–661. <https://doi.org/10.1021/ie201612t>.
41. Rakhmankulov D.L., Karakhanov R.A., Zlotskii S.S. *Tekhnologiya organicheskikh veshchestv. Tom 5. Khimiya i tekhnologiya 1,3-dioksatsikloalkanov* [Technology of organic substances. Vol.5. Chemistry and technology of 1,3-dioxacycloalkanes]. Moscow: VINITI Publ., 1979, 287 p.
42. Bruno T.J., Lovestead T.M., Huber M.L., Riggs J.R. Comparison of Diesel Fuel Oxygenate Additives to the Composition-Explicit Distillation Curve Method. Part 2: Cyclic Compounds with One to Two Oxygens. *Energy Fuels*. 2011, vol. 56, pp. 2508–2517. <https://doi.org/10.1021/ef2003427>.
43. Safin R.R. [et al.] *Sposob polucheniya vysokooktanovogo kislorodsoderzhashchego komponenta motornykh topliv* [Method for obtaining a high-octane oxygen-containing component of motor fuels]. Patent RF, no. 2190610, 2002.
44. Oprescu E.-E., Stepan E., Dragomir R.E., Radu A., Rosca P. Synthesis and testing of glycerol ketals as components for diesel fuel. *Fuel Processing Technology*. 2013, vol. 110, pp. 214–217. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.12.017>.
45. Nanda M.R., Zhang Y., Yuan Z., Qin W., Ghaziaskar H.S., Xu Ch. Catalytic conversion of glycerol for sustainable production of solketal as a fuel additive: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2016, vol. 56, pp. 1022–1031. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.008>.
46. Ilgen O., Yerlikaya, S., Akyurek F.O. Synthesis of Solketal from Glycerol and Acetone over Amberlyst-46 to Produce an Oxygenated Fuel Additive. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*. 2017, vol. 61, no. 2, pp. 144–148, <https://doi.org/10.3311/PPch.8895>.
47. Torres M.De, Jiménez-osés G., Mayoral J.A., Pires E., Santos M.de los. Glycerol ketals: Synthesis and profits in biodiesel blends. *Fuel*. 2012, vol. 94, pp. 614–616. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.11.062>.
48. Kousemaker M.A. [et al.] *Method for producing an oxygen-containing compound used as fuel additive, in particular in diesel fuels, gasoline, and rapeseed methyl ester*. Patent US, no. 20090270643, 2009.
49. Maksimov A.L. [et al.] *Sposob polucheniya oksigenatov, povyshayushchikh ekspluatatsionnye svoistva topliv dlya dvigatelei vnutrennego sgoraniya* [A method for producing oxygenates that increase the operational properties of fuels for internal combustion engines]. Patent RF, no. 2522764, 2014.

50. Merelo J.A., Vicente G., Morales G., Paniagua M., Bustamante J. Oxygenated compounds derived from glycerol for biodiesel formulation: influence on EN 14214 quality parameters. *Fuel*. 2010, vol. 89, pp. 2011–2018. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.03.042>

51. Varfolomeev S.D. [et al.]. *Oktanopovyshayushchaya dobavka k benzinu* [Octane-raising additive to gasoline]. Patent RF, no. 2365617, 2009.

52. George N.H. [et al.]. *Biodiesel glycerol emulsion fuel mixtures*. Patent US, no. 9303228, 2014.

53. Chheda J.N., Huber G.W., Dumesic J.A. Liquid-phase catalytic processing of biomass-derived oxygenated hydrocarbons to fuels and chemicals. *Angewandte Chemie International Edition*. 2007, vol. 46, pp. 7164–7183. <https://doi.org/10.1002/anie.200604274>.

54. Huber G.W., Chheda J.N., Barrett C.J., Dumesic J.A. Production of liquid alkanes by aqueous-phase processing of biomass-derived carbohydrates. *Science*. 2005, vol. 308, pp. 1446–1450. <https://doi.org/10.1126/science.1111166>.

55. Wyman C.E., Decker S.R., Himmel M.E., Brady J.W., Scopes C.E., Liikari L. Hydrolysis of cel-lylos and hemicellulose. In: *Polysaccharides*, 2nd ed. New York, Marcel Dekker, 2005, pp. 995–1033. <https://doi.org/10.1201/9781420030822.ch43>

56. Li C., Zhang Z., Zhao Z.K. Direct conversion of glucose and cellulose to 5-hydroxymethylfurfural in ionic liquid under microwave irradiation. *Tetrahedron Letters*. 2009, vol. 50, no. 38, pp. 5403–5405. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2009.07.053>.

57. Chernyshev V.M., Kravchenko O.A., Ananikov V.P. Conversion of plant biomass to furan derivatives and sustainable access to a new generation of polymers, functional materials and fuels. *Uspekhi khimii* [Advances in Chemistry]. 2017, vol. 86, no. 5, pp. 357–387. <https://doi.org/10.1070/RCR4700>. (in Russian)

58. Hu L., Lin L., Liu S. Chemoselective Hydrogenation of Biomass-Derived 5-Hydroxymethylfurfural into the Liquid Biofuel 2,5-Dimethylfuran. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2014, vol. 53, pp. 9969–9978. <https://doi.org/10.1021/ie5013807>.

59. Saha B., Abu-Omar M. M. Current Technologies, Economics, and Perspectives for 2,5-Dimethylfuran Production from Biomass-Derived Intermediates. *ChemSusChem*. 2015, vol. 8, pp. 1133–1142. <https://doi.org/10.1002/cssc.201403329>

60. Bohre A., Dutta S., Saha B., Abu-Omar M.M. Upgrading Furfurals to Drop-in Biofuels: An

Overview. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2015, vol. 3, pp. 1263–1277. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b00271>.

61. Balakrishnan M., Sacia E.R., Bell A.T. Etherification and reductive etherification of 5-(hydroxymethyl)furfural: 5-(alkoxymethyl)furfurals and 2,5-bis(alkoxymethyl)furans as potential bio-diesel candidates. *Green Chemistry*. 2012, vol. 14, pp. 1626–1634. <https://doi.org/10.1039/C2GC35102A>

62. Cao Q., Liang W., Guan J., Wang L., Qu Q., Zhang X., Wang X., Mu X. Catalytic synthesis of 2,5-bis-methoxymethylfuran: A promising cetane number improver for diesel. *Applied Catalysis A: General*. 2014, vol. 481, pp. 49–53. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.05.003>.

63. Alonso D.M., Bond J.Q., Dumesic J.A. Catalytic conversion of biomass to biofuels. *Green Chemistry*. 2010, vol. 12, no. 9, pp. 1493–1513. <https://doi.org/10.1039/c004654j>

64. Pandey M.P., Kim C.S. Lignin Depolymerization and Conversion: A Review of Thermochemical Methods. *Chemical Engineering & Technology*. 2011, vol. 34, no. 1, pp. 29–41. <https://doi.org/10.1002/ceat.201000270>

65. Roberts V.M., Stein V., Reiner T., Lemnidou A., Li X., Lercher J.A. Towards quantitative catalytic lignin depolymerization. *Chemistry*. 2011, vol. 17, no. 21, pp. 5939–5948. <https://doi.org/10.1002/chem.201002438>.

66. Zakzeski J., Bruijninx P.C.A., Jongerius A.L., Weckhuysen B.M. The Catalytic Valorization of Lignin for the Production of Renewable Chemicals. *Chemical Review*. 2010, vol. 110, no. 6, pp. 3552–3599. <https://doi.org/10.1021/cr900354u>.

67. Zacher A.H., Loarte M.V., Santosa D.M., Elliott D.C., Jones S.B. A review and perspective of recent bio-oil hydrotreating research. *Green Chemistry*. 2014, vol. 16, pp. 491–515. <https://doi.org/10.1039/C3GC41382A>

68. McCormick R.L., Ratcliff M.A., Christensen E., Fouts L., Luecke J., Chupka G.M., Yanowitz J., Tian M., Boot M. Properties of oxygenates found in upgraded biomass pyrolysis oil as components of spark and compression ignition engine fuels. *Energy Fuels*. 2015, vol. 29, pp. 2453–2461. <https://doi.org/10.1021/ef502893g>.

69. Oparina L.A., Vysotskaya O.V., Kolyvanov N.A., Saprygina V.N., Nosova E.V., Trofimov B.A. Vinyl ethers of lignin catalytic destruction products as potential fuel additives. *Izvestiya vuzov. Prikladnaya khimiya i biotekhnologiya* [Proceedings of universities. Applied chemistry and biotechnology]. 2016, vol. 6, no. 3, pp. 1–7 (in Russian). <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2016-6-3-7-14>

### **Критерии авторства**

Опарина Л.А., Кольванов Н.А., Гусарова Н.К и Сапрыгина В.Н провели литературный поиск, обобщили результаты и написали рукопись.

### **Contribution**

Oparina L.A., Kolyvanov N.A., Gusarova N.K. and Saprygina V.N. carried out the analysis of literature data, summarized the material and wrote

Все авторы имеют на статью равные авторские права и несут равную ответственность за плагиат.

**Конфликт интересов**

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

**СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ**  
**Принадлежность к организации**

**Людмила А. Опарина**

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского  
СО РАН  
К.х.н., с.н.с.  
oparina@irioch.irk.ru

**Никита А. Колыванов**

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского  
СО РАН  
К.х.н., н.с.  
kolyvanov@irioch.irk.ru

**Нина К. Гусарова**

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского  
СО РАН  
д.х.н., профессор, гл.н.с.  
gusarova@irioch.irk.ru

**Вера Н. Сапрыгина**

Иркутский национальный исследовательский  
технический университет  
К.т.н., доцент кафедры нефтегазового дела  
saprvera@istu.edu

**Поступила 12.07.2017**

the manuscript. All authors have equal author's rights and bear equal responsibility for plagiarism.

**Conflict interests**

The authors declare no conflict of interests regarding the publication of this article.

**AUTHORS' INDEX**  
**Affiliations**

**Ludmila A. Oparina**

A.E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry  
SB RAS  
Ph.D. (Chemistry), Senior Researcher  
oparina@irioch.irk.ru

**Nikita A. Kolyvanov**

A.E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry  
SB RAS  
Ph.D. (Chemistry), Researcher  
kolyvanov@irioch.irk.ru

**Nina K. Gusarova**

A.E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry  
SB RAS,  
Doctor of Chemistry, Professor,  
Chief Researcher

**Vera N. Saprygina**

Irkutsk National Research Technical University  
Ph.D. (Engineering), Associate Professor  
Department of Oil and Gas Engineering  
saprvera@istu.edu

**Received 12 July 2017**