

НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

На правах рукопису

Яковлєва Анна Валеріївна

УДК 66.08:665.753.004.12:662.756.3(043.5)

**ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПАЛИВ ДЛЯ ПОВІТРЯНО-
РЕАКТИВНИХ ДВИГУНІВ, МОДИФІКОВАНИХ
КОМПОНЕНТАМИ РОСЛИННОГО ПОХОДЖЕННЯ**

05.17.07 – хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів

Дисертація на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Науковий керівник
Вовк Оксана Олексіївна,
доктор технічних наук, професор

**Ідентичність всіх примірників дисертації
ЗАСВІДЧУЮ:**

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 26.062.09,
кандидат технічних наук, доцент

Матвєєва І.В.

Київ-2016

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ.....	4
ВСТУП.....	5
РОЗДІЛ 1. СУЧАСНИЙ СТАН ВИРОБНИЦТВА І ВИКОРИСТАННЯ ПАЛИВ ДЛЯ ПОВІТРЯНО-РЕАКТИВНИХ ДВИГУНІВ: АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД, ОБҐРУНТУВАННЯ МЕТИ І ЗАВДАНЬ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	12
1.1. Технології виробництва палив для повітряно-реактивних двигунів.....	12
1.1.1. Виробництво палива для повітряно-реактивних двигунів переробленням нафти	14
1.1.2. Виробництво палива для повітряно-реактивних двигунів переробленням нафтових сланців.....	19
1.1.3 Виробництво палива для повітряно-реактивних двигунів переробленням вугілля	20
1.2. Технічні вимоги до палив для повітряно-реактивних двигунів	22
1.3. Фактори, що зумовлюють потребу в упровадженні альтернативних авіаційних палив	24
1.4. Огляд стану виробництва та використання альтернативних авіаційних палив першого, другого і третього поколінь	30
1.4.1. Технологія виробництва біокеросину.....	32
1.4.2. Виробництво палив для повітряно-реактивних двигунів гідроочищенням жировмісної сировини	33
1.4.3. Виробництво палив для повітряно-реактивних двигунів газифікацією біомаси	34
1.5. Огляд перспективних компонентів рослинного походження для виготовлення авіаційного палива	35
РОЗДІЛ 2. НАУКОВО-МЕТОДИЧНЕ І ТЕХНІЧНЕ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ	40
2.1. Загальна методика проведення досліджень	40
2.2. Характеристика зразків палив, що використовувалися для досліджень	41

2.3. Методика вдосконалення способу виробництва біокомпонентів.....	42
2.4. Методика дослідження складу біокомпонентів.....	44
2.5. Методики дослідження фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей біокомпонентів модифікованих палив для повітряно-реактивних двигунів	45
2.6. Математичне оброблення результатів досліджень	49
РОЗДІЛ 3. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПАЛИВ ДЛЯ ПОВІТРЯНО-РЕАКТИВНИХ ДВИГУНІВ МОДИФІКОВАНИХ БІОКОМПОНЕНТАМИ.....	52
3.1. Технології виробництва біокомпонентів з рослинних (технічних) олій.....	52
3.1.1. Технологія отримання компонентів палив для ПРД гідроочищенням жирів.....	52
3.1.2. Технологія виробництва компонентів палив для повітряно-реактивних двигунів на основі естерів жирних кислот олій	54
3.2. Молекулярна будова, склад проміжних продуктів перероблення технічних олій (біокомпонентів).....	58
3.3. Дослідження впливу естерів жирних кислот ріпакової олії на технічні характеристики палива для повітряно-реактивних двигунів	64
3.4. Модель технологічного процесу виробництва біокомпонентів	67
3.5. Дослідження міжмолекулярної взаємодії у системі «вуглеводневе паливо – естери жирних кислот».....	76
3.6. Дослідження фізико-хімічних властивостей біокомпонентів та модифікованих палив для повітряно-реактивних двигунів	85
3.6.1. Дослідження густини модифікованих палив для повітряно-реактивних двигунів.....	85
3.6.2. Дослідження фракційного складу Дослідження фракційного складу модифікованих палив для повітряно-реактивних двигунів.....	89
3.6.3. Дослідження в'язкості модифікованих палив для повітряно-реактивних двигунів	94
3.6.4. Дослідження теплоти згорання модифікованих палив для повітряно-реактивних двигунів	97

РОЗДІЛ 4. КОМПЛЕКСНА ХАРАКТЕРИСТИКА ПОКАЗНИКІВ ЯКОСТІ НОВИХ АВІАЦІЙНИХ ПАЛИВ РОСЛИННО-МІНЕРАЛЬНОГО ПОХОДЖЕННЯ ТА ТРАДИЦІЙНИХ ПАЛИВ ДЛЯ ПОВІТРЯНО- РЕАКТИВНИХ ДВИГУНІВ.....	104
4.1. Дослідження експлуатаційних властивостей модифікованих палив для повітряно-реактивних двигунів	104
4.1.1 Дослідження низькотемпературних властивостей модифікованих палив для повітряно-реактивних двигунів	104
4.1.2. Дослідження термічної стабільності та характеристик горіння модифікованих палив для повітряно-реактивних двигунів	110
4.1.3. Дослідження протизносних властивостей модифікованих палив для повітряно-реактивних двигунів	113
4.1.4. Дослідження пожежо- та вибухонебезпечності модифікованих палив для повітряно-реактивних двигунів	118
4.1.5. Дослідження корозійної активності модифікованих палив для повітряно- реактивних двигунів	121
4.2. Дослідження екологічних властивостей палив модифікованих палив для повітряно-реактивних двигунів.....	123
4.3. Порівняльна характеристика показників якості модифікованих палив та традиційних палив для повітряно-реактивних двигунів	125
ВИСНОВКИ.....	134
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	136
ДОДАТКИ.....	163

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

AVCAT	– авіаційне газотурбінне паливо типу керосину
ASTM	– американська спілка випробувань матеріалів
AVTAG	– авіаційне газотурбінне паливо широкого фракційного складу
AVTUR	– авіаційне газотурбінне паливо з підвищеною температурою спалаху
BtL	– паливо з біомаси
DTA	– диференційний термічний аналіз
DTG	– диференційна термічна гравіметрія
NEFA	– гідроочищені естери та жирні кислоти.
IATA	– міжнародна асоціація повітряного транспорту
ICAO	– міжнародна організація цивільної авіації
IEA	– міжнародне енергетичне агенство
TG	– термічна гравіметрія
VG	– відпрацьовані гази
ГТД	– газотурбінний двигун
ЕЖК	– естери жирних кислот
ЕЕЖК	– етилові естери жирних кислот
ЕЕЖК(М)	– етилові естери жирних кислот модифіковані
ЖК	– жирна кислота
ЛА	– літальний апарат
МЕЖК	– метилові естери жирних кислот
МЕЖК(М)	– метилові естери жирних кислот модифіковані
НПЗ	– нафтопереробний завод
ЦА	– цивільна авіація
ПАР	– поверхнево-активні речовини
ПММ	– паливно-мастильні матеріали
ПРД	– повітряно-реактивний двигун
ПС	– повітряне судно

ЧКМТ	– чотирикулькова машина тертя
$\Delta H_{\text{вип}}$	– теплота випаровування, Дж/моль
M_T	– момент тертя
P	– навантаження на пару тертя
P_3	– наваження до задирання
Q	– теплота згорання, кДж/кг
T	– температура, °С
$t_{\text{заст}}$	– температура застигання, °С
$t_{\text{сп}}$	– температура спалаху, °С
ρ	– густина, кг/м ³
μ	– коефіцієнту тертя
ν	– кінематична в'язкість, мм ² /с

ВСТУП

Актуальність роботи. Внаслідок вичерпності світових запасів невідновлюваних енергоресурсів спостерігається зниження енергетичної рентабельності видобування та перероблення вуглеводневої сировини. Зростання енергетичних потреб людства та зменшення запасів сировини для забезпечення цих потреб уже в найближчому майбутньому призведуть до загострення світової енергетичної кризи.

Сучасна авіація – один з основних споживачів вуглеводневих палив і, як наслідок, завдає відчутної шкоди довкіллю, адже продукти згорання авіаційних палив є джерелом забруднення атмосфери. Крім того, емісія CO₂ та інших парникових газів роблять вагомий внесок у глобальну зміну клімату. У зв'язку з цим провідні країни світу та міжнародні організації ставлять вимоги до розроблення та впровадження альтернативних авіаційних палив. Відповідно до вимог Міжнародної організації повітряного транспорту викиди CO₂ необхідно скоротити на 50% до 2050 р. Частка авіаційних біопалив має досягти 10% уже до 2017 р.

Беручи до уваги той факт, що сьогодні залежність України від імпорту нафти та нафтопродуктів становить близько 80%, збільшення частки біопалив у енергобалансі держави є одним з пріоритетних завдань Енергетичної стратегії до 2030 р. Відсутність у нашій державі практичного досвіду використання альтернативних авіаційних палив потребує розроблення прогресивних технологій виробництва авіаційних палив з екологічно безпечної, доступної та відносно дешевої відновлюваної сировини. Водночас альтернативні авіаційні палива мають задовольняти низку вимог, пов'язаних з ефективністю, надійністю і довговічністю авіаційної техніки. Таким чином, модифікування палив для повітряно-реактивних двигунів (ПРД) компонентами з вітчизняної сировини рослинного походження та дослідження властивостей нових біопалив є *актуальним науково-прикладним завданням*.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконувалась згідно з планами наукових досліджень кафедри екології Інституту екологічної безпеки та Українського науково-дослідного та навчального центру хімотології і сертифікації паливно-мастильних матеріалів і технічних рідин Національного авіаційного університету в межах науково-дослідних проектів:

- №780-ДБ12 «Методологія і технологія розробки та упровадження біологічних палив і мастильних матеріалів для авіаційної техніки» (2012–2014 рр., номер державної реєстрації 0112U002049);

- №933-ДБ14 «Розробка проекту технічного регламенту щодо вимог до авіаційного бензину, палива для реактивних двигунів» (2014 р.);

- №940-ДБ14 «Підвищення енергоощадності та екологічності авіаційної і наземної техніки впровадженням альтернативних моторних палив» (2014–2015 рр., номер державної реєстрації 0114U001597);

- №994-ДБ15 «Підвищення екологічної безпеки авіаційної техніки впровадженням альтернативних моторних палив» (2015–2016 рр., номер державної реєстрації 0115U002469).

Мета і завдання дослідження. Метою роботи є вивчення впливу естерів ріпакової олії вітчизняного походження на властивості палив для повітряно-реактивних двигунів.

Для досягнення поставленої мети вирішувались такі *завдання*:

1. Обґрунтування раціонального вибору та способу виділення біокомпонентів на основі метилових естерів жирних кислот та етилових естерів жирних кислот ріпакової олії для модифікування складу палив для ПРД;

2. Дослідження хімічного складу та молекулярної будови біокомпонентів з метою встановлення можливості їх застосування для модифікування складу палив для ПРД;

3. Встановлення природи і ролі міжмолекулярної взаємодії у системі «вуглеводневе паливо – естери жирних кислот» для пояснення механізму взаємодії

та обґрунтування впливу біокомпонентів на фізико-хімічні, експлуатаційні та екологічні властивості модифікованих палив для ПРД.

4. Обґрунтування критеріїв вибору біокомпонентів для розроблення модифікованого палива для ПРД без внесення конструкційних змін до авіаційних двигунів та з урахуванням вимог стандартів;

5. Обґрунтування відповідності розроблених композицій модифікованих палив сучасним вимогам до палив для ПРД.

Об'єкт дослідження – модифікування складу палив для ПРД компонентами рослинного походження.

Предмет дослідження – фізико-хімічні, експлуатаційні та екологічні властивості палив для ПРД, модифікованих компонентами рослинного походження.

Методи дослідження. В основу науково-методичного забезпечення досліджень покладено використання методів математичної статистики, хроматографічного аналізу хімічного складу, стандартних методик дослідження фізико-хімічних і експлуатаційних властивостей палив для ПРД, термогравіметричного методу дослідження термічної стійкості, аналітичного методу визначення емісії відпрацьованих газів. Експериментальні дослідження обробляли з використанням комп'ютерних програм Mathcad 15, Grapher 8, Avogadro та Jmol.

Наукова новизна отриманих результатів.

1. Обґрунтовано властивості естерів, придатних для модифікування палив для ПРД, і технологічні умови їх виділення з продуктів перероблення рослинних олій.

2. Встановлено, що механізм взаємодії у системі «вуглеводневе паливо – естери жирних кислот» зумовлений дисперсійними та індукційними силами міжмолекулярної взаємодії. Про це свідчить зменшення енергії системи на 31–69,3 кДж/моль, що має спадну залежність зі збільшенням частки естерів. Зі збільшенням довжини вуглеводневого радикала та кількості подвійних зв'язків зростає поляризованість молекул естерів та, як наслідок, внесок дисперсійного компонента в загальну міжмолекулярну взаємодію у системі.

3. Отримано нові результати щодо впливу метилових та етилових естерів жирних кислот C_{16} – C_{25} на властивості вуглеводнів керосино-газойлевої фракції.

Показано, що підвищення густини, в'язкості, температури застигання палив для ПРД при модифікуванні естерами жирних кислот пояснюється зростанням енергії дисперсійної взаємодії між молекулами вуглеводневого палива та естерами жирних кислот. Доведено можливість використання естерів жирних кислот для модифікування складу палив для ПРД у кількості до 30%.

4. Отримано емпіричні поліноміальні рівняння методом лінійного регресійного аналізу, що описують вплив метилових та етилових естерів жирних кислот на фізико-хімічні властивості палив для ПРД. Ці аналітичні залежності дозволяють оптимізувати процеси компаундування вуглеводневого палива з компонентами рослинного походження та виробляти модифіковані палива для ПРД із заданими властивостями.

Практичне значення отриманих результатів.

1. Запропоновано спосіб удосконалення біокомпонентів на основі метилових і етилових естерів жирних кислот ріпакової олії. Визначено, що вакуумне фракціонування за тиску 0,4–0,7 кПа знижує температури кипіння естерів до 135–226 °С, що дозволяє очистити естери та уникнути їх термічного розкладу і в результаті поліпшити їх фізико-хімічні характеристики (патент України № 95751).

2. Запропоновано використання компонентів, одержаних із сировини рослинного походження для модифікування палив для повітряно-реактивних двигунів (патент України № 104822).

3. Досягнуто поліпшення експлуатаційних властивостей палив для ПРД при їх модифікуванні біокомпонентами у кількості до 30%: підвищення змашувальної здатності на 63,73 і 64,7 %, підвищення температури спалаху на 9,19 і 6,93 % при компаундуванні з етиловими та метиловими естерами жирних кислот відповідно.

4. Доведено поліпшення екологічних властивостей палив для ПРД при їх модифікуванні біокомпонентами у кількості до 30%: зниження вмісту SO₂ у продуктах згорання палив на 19,8 та 22,08%, а також зниження вмісту CO₂ на 3,002 та 2,87% при компаундуванні з етиловими та метиловими естерами жирних кислот відповідно.

5. Запропоновано рецептури палив для ПРД, модифікованих біокомпонентами з поліпшеними експлуатаційними та екологічними характеристиками.

6. Розроблено проект Технічного регламенту щодо вимог до авіаційних палив та реактивних двигунів.

Теоретичні та експериментальні дослідження, проведені автором, дозволили створити і впровадити у виробництво:

- «Концепцію розроблення та упровадження нових екологічно безпечних палив» у Державній авіаційній службі України під час підготовки Плану дій України щодо зменшення викидів CO₂ від діяльності авіаційної галузі (акт від 14.06.2013 р.);

- технологічну схему отримання компонентів палив для ПРД із сировини рослинного походження у ТОВ «Паливно-альтернативні технології» (акт від 20.03.2014 р.);

- компонент палив для ПРД, одержаний із сировини рослинного походження у ТОВ «Паливно-альтернативні технології» (акт від 20.03.2014 р.);

- рецептуру альтернативного палива для ПРД у ТОВ «Паливно-альтернативні технології» (акт від 08.10.2015 р.);

- багатофункціональну добавку для покращення протизносних властивостей палив у ТОВ «КСМ Протек» (акт від 15.10.2015 р.);

Основні результати дисертаційної роботи включено до курсу дисциплін: «Технології переробки природних енергоносіїв», «Хімотологія» та «Рециклінг та утилізація транспортних засобів», що викладаються студентам НАУ (акт від 01.10.2012 р., акт від 15.11.2013 р., акт від 15.10.2015 р., акт від 17.06.2016 р.).

Особистий внесок здобувача полягає в аналізі літературних джерел, загальній постановці проблеми, плануванні й особистому виконанні експериментальних досліджень та узагальненні їх результатів; визначенні й участі в обґрунтуванні напрямів практичної реалізації результатів досліджень; формулюванні основних висновків. Внесок автора у вирішення завдань, що виносяться на захист, є основним.

Визначення мети, завдань та черговості проведення досліджень, планування етапів виконання роботи, обговорення отриманих результатів, написання статей і тез доповідей на конференціях здійснювали разом з науковим керівником.

Автор висловлює глибоку вдячність професорам С.В. Бойченку, В.А. Волошинцю, С.В. Зайченку, а також старшому науковому співробітнику М.В. Охріменку за наукові консультації та цінні поради.

Апробація результатів дисертації. Положення роботи доповідалися та обговорювалися на 8 міжнародних наукових конференціях: VIII науково-практичній конференції «Екологічна безпека. Проблеми та шляхи вирішення» (м. Алушта, 2012 р.); V Світовому конгресі «Aviation in the XXI-st century. Safety in aviation and space technologies» (м. Київ, 2012 р.); IV Міжнародній науково-технічній конференції «Альтернативные источники сырья и топлива» (м. Мінськ, 2013 р.), Світовому конгресі World Congress on Petrochemistry and Chemical Engineering (м. Сан-Антоніо, 2013 р.); VII науково-технічній конференції «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості» (м. Львів, 2014 р.); V Міжнародній науково-технічній конференції «Проблеми хімотології. Теорія та практика раціонального використання традиційних і альтернативних паливно-мастильних матеріалів» (м. Київ, 2014 р.); I Міжнародному симпозіумі «International Simposium on Sustainable Aviation» (м. Стамбул, 2015 р.), 19-й Міжнародній конференції молодих учених «Science – future of Lithuania. Transport engineering and management» (м. Вільнюс, 2016 р.).

Публікації. Основні результати дисертаційної роботи опубліковано у 20 друкованих працях: 9 статей у наукових фахових виданнях (6 з яких значаться у переліку наукових видань ДАК України), 2 патенти, 1 свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір і тези 8 доповідей.

Структура дисертації. Дисертація складається зі вступу, 4 розділів, висновків, списку використаних джерел (256 найменувань) та 12 додатків. Повний обсяг дисертації викладено на 177 сторінках друкованого тексту, містить 50 рисунків, 25 таблиць.

РОЗДІЛ 1

СУЧАСНИЙ СТАН ВИРОБНИЦТВА І ВИКОРИСТАННЯ ПАЛИВ ДЛЯ ПОВІТРЯНО-РЕАКТИВНИХ ДВИГУНІВ: АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД, ОБҐРУНТУВАННЯ МЕТИ І ЗАВДАНЬ ДОСЛІДЖЕННЯ

Україна традиційно є однією з авіаційних держав світу. Вона має потужні конструкторський і виробничий комплекси, багаті авіаційні традиції, вагомі сучасні надбання з розроблення і випуску повітряних суден (ПС) [1]. За даними державної авіаційної адміністрації сьогодні в Україні налічується понад 653 ПС, що об'єднано у 88 авіакомпаній. На території України функціонують 36 аеропортів, у 17 з яких відкрито міжнародні пункти пропуску [2].

Більшу частина парку ПС цивільної авіації (ЦА) обладнано ПРД. Натепер потреби України у паливі для ПРД забезпечуються в основному за рахунок імпорту; незначна кількість палива виробляється на вітчизняних нафтопереробних заводах (НПЗ) [1–4].

1.1. Технології виробництва палив для повітряно-реактивних двигунів

Палива для ПРД в усьому світі класифікуються за такими показниками, як випаровуваність (межі википання), займистість (температура спалаху) та прокачуваність (температура кристалізації). Основні вимоги до палив для ПРД формують: Міжнародна організація повітряного транспорту (International Air Transport Association – IATA), американська спілка випробувань матеріалів (American Society of Test Materials – ASTM), англійська специфікація (DERD) та «контрольний перелік» («Check List») [1, 2, 5, 6].

Найбільш поширене у світі паливо для ПРД має міжнародну назву Aviation Turbine Fuel – Kerosine type (AVTUR) – авіаційне газотурбінне паливо типу керосину. Виділяють дві марки цього виду палива: Jet A (AVTUR-40) та Jet A-1 (AVTUR-50). Широкофракційне паливо, у склад якого, окрім керосинової фракції, входить бензинова фракція позначається як Aviation Turbine Fuel – Wide Cut

(AVTAG), де буква G (gasoline) вказує на наявність бензину. Відповідною йому маркою палива є Jet B. Паливо більш вузького фракційного складу називють Aviation Turbine Fuel – High flash Point – Kerosine Type (AVCAT). Йому відповідає паливо марки AVCAT-48 [4, 6].

На більшості вітчизняних ПС передбачено використання трьох основних марок палива для ПРД: РТ, ТС-1 та Jet A-1 [1–5].

Паливо ТС-1 (вищого та першого сортів) – паливо для дозвукової та надзвукової авіації з обмеженою тривалістю польоту [1–5].

Паливо РТ (вищого сорту) є термостабільним паливом для теплонапружених двигунів літаків з подовженою тривалістю надзвукового польоту. Воно повністю відповідає вимогам, що ставляться до реактивних палив найвищої категорії якості. Більш того, є універсальним, так як може використовуватися як дозвуковою так і надзвуковою авіацією [1 – 5].

Паливо Jet A-1 (ДЖЕТ А-1) – керосинове нафтове паливо, що може використовуватися для більшості ПРД. Воно є термостабільним паливом, а отже придатним для теплонапружених двигунів літаків з подовженою тривалістю надзвукового польоту [1–5]. Це паливо має дещо вищу температуру спалаху та температуру самозаймання, що робить його значно безпечнішим у використанні порівняно з іншими видами авіаційного палива [2, 6]. Цей вид палива застосовується в усьому світі і відповідає вимогам міжнародних стандартів ASTM, DEF STAN, IATA Guidance Material та NATO [4 – 6].

У працях [1–8] детально розглянуто і проаналізовано основні нормативні документи, що регламентують якість палива для ПРД у більшості країн світу. Так, загальновизнаними стандартами на паливо марки Jet A-1 є DEF STAN 91-91 [9], ASTM D1655 [10], ASTM D7566 [11]. На території України нині чинними є три стандарти на паливо для ПРД: ДСТУ 4796:2007 (паливо Jet A-1) [12], ГСТУ 320.00149943.007-97 (паливо РТ) [13], ГСТУ 320.00149943.011-99 (паливо ТС-1) [14]. На території Російської Федерації діють стандарти ГОСТ 10227-86 [15] та ГОСТ 12308 [16], також уведено у дію стандарт ГОСТ Р 52050-2003 [17] (додатки 1, 2). Відповідно до вимог стандартів країн пострадянського простору сировиною для

вироблення палив для ПРД є виключно нафта. Утім, в основних міжнародних стандартах уже регламентовано застосування синтетичного авіаційного керосину, одержаного з різних видів відновлюваної та невідновлюваної сировини [1, 3, 8].

На сучасному етапі розвитку основною сировиною для виробництва авіаційних палив, так само як і інших видів палива, усе ще залишається нафта [18, 19]. У деяких країнах поширення набувають палива, що одержують переробленням такої сировини, як вугілля, природний газ та горючі сланці [3–8, 20]. Головним чином це зумовлено наявністю певних сировинних ресурсів на території країни-виробника палива.

1.1.1. Виробництво палива для повітряно-реактивних двигунів переробленням нафти

Традиційно дослідженнями технологій перероблення нафти та виробництва авіаційних палив на території колишнього Радянського Союзу займалися такі вчені як О.Ф. Аксенов, А.А. Братков, Є.П. Серьогін, А.Ф. Горенков, С.В. Бойченко, С.Л. Яновський та ін. Серед представників далекого зарубіжжя слід відзначити Дж.Е. Тоттена, П.В. Кіркліна, П.Дейвіда, М.О. Евона.

Традиційно палива для ПРД одержують прямою перегонкою; застосовуються також методи деструктивного перероблення нафти [3–7]. У працях А.А. Браткова детально викладено первинні або підготовчі технологічні процеси, що проходить нафта на місцях її видобутку та безпосередньо на переробних підприємствах. Основним їх призначенням є видалення супутніх речовин, що забезпечує захист обладнання від корозії та вихід високоякісної продукції [21].

Далі нафта розділяється на фракції. Палива для ПРД є середньодистилятними нафтовими фракціями з межами википання 140–280 °С [3–8, 21]. Вони містять вуглеводні різних класів, гетероатомні сполуки та неорганічні домішки. На атмосферних трубчастих установках нафта розділяється на велику кількість фракцій, серед яких бензинові, дизельні, керосинові, лігроїнові, та ін. Залежно від складу перероблюваної нафти, устаткування підприємства та необхідного

співвідношення кінцевих продуктів межі википання фракцій відрізняються і кількість фракцій, що використовуються для реактивного палива є різною [21–23].

Фракції прямої перегонки нафти піддають очищенню від сполук, що погіршують якість палива [3, 21–26]. Для видалення нафтових кислот, фенолів, а також сірководню та меркаптанів застосовують лужне очищення [21–23]. А.А. Братков звертає увагу, що видалення нафтових кислот призводить до погіршення протизношувальних властивостей палив. Тому, по можливості, лужне очищення застосовують якнайменше. Для видалення меркаптанів частіше використовують такі процеси: плюмбітне очищення, очищення хлоридом міді та процес «Мерокс», що описано у праці [23].

Ефективним методом видалення з палив гетероатомних сполук є гідроочищення – каталітичне очищення у присутності водню та каталізатора [23]. У працях Г.Ф. Большакова, К.О. Глебовскої, О.О. Литвинова викладено недоліки цього методу, а саме: зменшується вихід рідких продуктів та збільшується витрата водню. Крім того, разом з небажаними речовинами видаляються також сполуки, що є природними інгібіторами окиснення, та поверхневоактивні речовини (ПАР), що поліпшують протизношувальні властивості палива. У зв'язку з цим у гідроочищенні палива додають антиокисні та протизношувальні присадки, або ж змішують гідроочищений компонент (до 70%) з фракцією прямої перегонки [3, 4, 21 – 24].

Процес гідродearоматизації досягається збільшенням жорсткості режиму гідроочищення і призводить до часткового гідрування ароматичних вуглеводнів [23]. Вихід рідких продуктів у процесі гідродearоматизації становить 94–95%. Цей процес майже не застосовують, оскільки виявилось можливим у деяких випадках підвищувати допустимий вміст ароматичних вуглеводнів у паливі [4, 21, 22].

Із праць Е.Д. Радченка, Я.М. Ліхтерової, В.А. Хавкіна відомо, що для збільшення виходу з нафти світлих нафтопродуктів з більш високою якістю застосовують вторинні процеси переробленням нафти [24]. Для цього переробляють нафтопродукти деструкцією важких вуглеводнів на більш легкі. Такі процеси відомі як деструктивні [4]. У праці С.В. Бойченка [4] зазначено, що вони включають у себе термічні процеси, основу яких становить здатність органічних сполук розпадатися

та хімічно змінюватися під впливом високих температур (термічний крекінг, вісбкрекінг, коксування, піроліз). Застосовують термокаталітичні процеси, що ґрунтуються на використанні різних каталізаторів для пришвидшення хімічних реакцій (каталітичний крекінг, риформінг, платформінг, гідрокрекінг, гідрування, гідрогенізація, полімеризація, алкілування, сульфування та ін.) [3, 4, 24, 25].

Одним з процесів деструктивного перероблення нафти є гідрокрекінг, який застосовують для отримання реактивних палив з висококиплячих вакуумних дистилятів нафти [24, 26, 27]. Каталізатори гідрокрекінгу дозволяють виробляти з важких дистилятів реактивне та дизельне паливо без застосування процесу депарафінізації. Палива для ПРД, одержані у результаті гідрокрекінгу мають температуру початку кристалізації нижче за мінус 60°C і містять небагато ($\approx 10\%$) ароматичних вуглеводнів. Для зниження схильності палив до окиснення і підвищення протизношувальних властивостей вводять відповідні присадки [25].

У процесі глибокого гідрування одержують реактивне паливо з керосиново-газойлевих дистилятів прямої перегонки відбірної нафти або продуктів каталітичного крекінгу, що містять понад 60% ароматичних вуглеводнів [24, 26]. Це дозволяє виробляти паливо, що містить переважно циклани з високою густиною, низьким вмістом сірки, алкенів та фактичних смол. Однак у таке паливо необхідно додавати протиокисні присадки.

Паливо ТС-1 виготовляють прямогонним, найчастіше це фракція сірчистих нафт, що википає у межах 140–250°C, або сумішевим [1, 2, 6, 21]. В останньому випадку у прямогонну фракцію нафти можуть додаватися гідроочищений або гідродемеркаптанізований компоненти, а також гідродепарафінізована керосинова фракція (рис. 1.1). Процеси гідроочищення та демеркаптанізації використовують за підвищеного вмісту загальної та меркаптанової сірки, гідродепарафінізацію – для гідроконверсії та поліпшення низькотемпературних властивостей керосинових фракцій. Із праць С.В. Бойченка, М.Е. Резникова, Г.К. Старостенка відомо, що гідроочищення застосовують тоді, коли у керосинових дистилятах вміст загальної та меркаптанової сірки не відповідає вимогам стандарту, демеркаптанізацію – коли лише вміст меркаптанової сірки не відповідає вимогам стандарту.

Паливо РТ одержують гідроочищенням прямогонної фракції 135–280°C з різноманітних нафт, а також додаванням різноманітних присадок до гідродепарафінізованої прямогонної керосинової фракції (рис. 1.2) [1, 2, 6, 21, 22]. Як сировину для гідроочищення використовують дистилати, з яких неможливо виробити паливо ТС-1 через підвищений вміст загальної та меркаптанової сірки. Під час гідроочищення з нафтового дистилату видаляються агресивні та нестабільні сполуки, що містять сірку, азот та кисень, при цьому підвищується термічна стабільність, а також знижується корозійна агресивність палива [24, 25, 27].



Рис. 1.1. Технологічна схема виробництва палива марки ТС-1

Паливо Jet A-1 одержують очищенням прямогонних компонентів та гідрогенізаційними компонентами фракції з межами википання 205–300°C з додаванням пакета функціональних присадок [25–28]. Технологічні процеси виробництва палив марки Jet A-1 схематично зображено на рис. 1.3.



Рис.1.2. Технологічна схема виробництва палива марки РТ



Рис.1.3. Технологічна схема виробництва палива марки Jet A-1

1.1.2. Виробництво палива для повітряно-реактивних двигунів переробленням нафтових сланців

В останні десятиріччя в науковій літературі значна увага приділяється виробництву палива для ПРД з нафтових сланців. Хоча в Україні ця технологія не набула поширення через відсутність природних покладів сировини, проте досить ґрунтовно її розглянуто у працях В.Я. Чабанного, С.О. Магопця. Нафтові сланці являють собою тверді осадові породи, складені здебільшого з карбонатних та силікатних мінералів, до складу яких входить твердий органічний матеріал кероген, що містить ароматичні, поліциклічні, а також органічні кисне- та сірковмісні сполуки [20]. Основу процесу перероблення сланців становить їх суха перегонка в реторті, що може проводитися як на поверхні після їх видобутку, так і безпосередньо під землею в місцях природного залягання пластів [20, 29]. Основною перевагою підземного перероблення горючих сланців є те, що цей процес не потребує їх видобування, транспортування до установки сухої перегонки і видалення зольної частини, що залишається у вигляді відходів.

Як відомо з праць С. Фроста, Трет'якова та інших дослідників натеper набула поширення технологія перероблення горючих сланців, що включає фракціонування, сповільнене коксування і гідрокрекінг. Технологію зображено на рис. 1.4 [29–32]. У реторті горючий сланець піддається піролізу за температури 480–540°C, внаслідок чого розкладається з утворенням пари сланцевої смоли (10–30%), газового бензину (1,0–1,5%), пірогенетичної води та паливного газу [20]. Надалі сланцева смола, що містить 20–25% фенолів, парафінові, аліфатичні, нафтеніві та ароматичні вуглеводні може бути дистильована як традиційна нафта.

Сланцева смола є добре придатною для виробництва середньодистилятних палив – дизельного та керосинового. Вона вирізняється високою густиною, середнім вмістом сірки, азоту та ненасичених вуглеводнів. Виробництво реактивного палива з нафтових сланців потребує гідроочищення для зменшення вмісту органічних сполук та поліпшення його властивостей. Для цього використовуються такі додаткові процеси, як вісбрекінг, каталітичне гідроочищення або гідрокрекінг. Загалом,

виробництво палива з нафтових сланців задовільної якості потребує глибшої переробки і більших витрат, ніж виробництво палива з нафти [32–34].

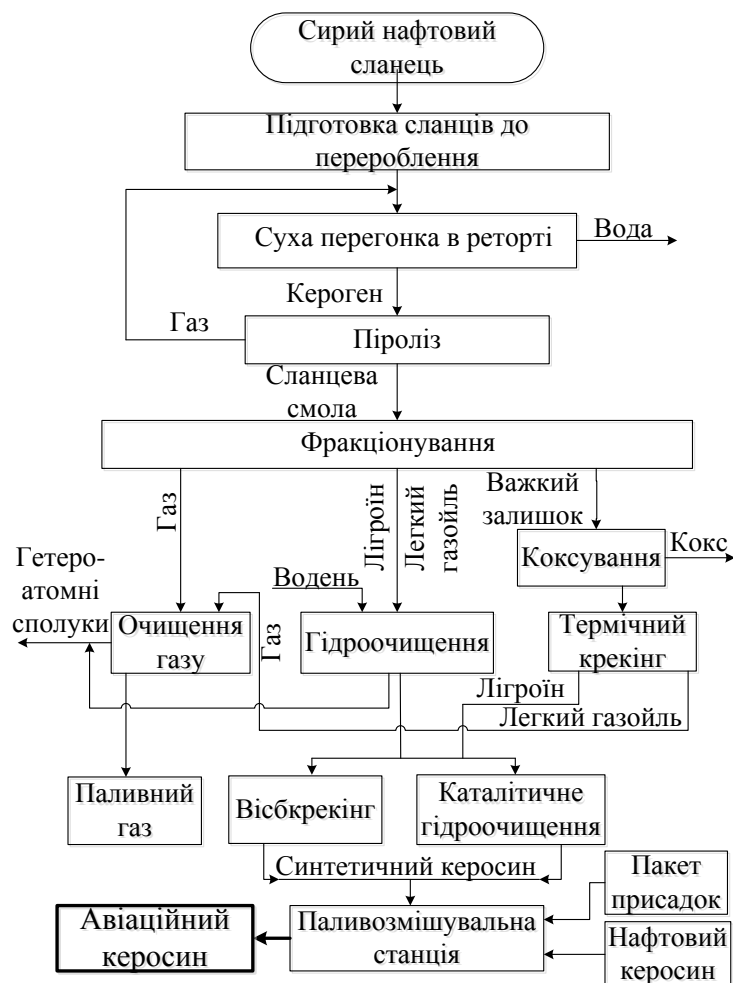


Рис. 1.4. Процес виробництва авіаційного палива переробленням сланців

Як відзначають В.Я. Чабанний та С.О. Магопєць паливо для ПРД, вироблене переробленням нафтових сланців має середній вміст ароматичних вуглеводнів (10–25%), не викликає проблем, пов'язаних зі змащувальними властивостями та має високий рівень стабільності у процесі довготривалого зберігання [3, 20, 35].

1.1.3. Виробництво палива для повітряно-реактивних двигунів переробленням вугілля

Відомою ще з часів Другої Світової війни є технологія виробництва авіаційного палива методом або процесом Фішера–Тропша (ФТ-процес) [3, 9, 35–38]. Основною

сировиною є кам'яне та буре вугілля. Крім того, досить успішно використовуються природний газ та біомаса [10]. Особливості перебігу ФТ-процесу та основні його етапи детально розглянуто в працях І.Ф. Крилова, В.Є. Ємельянова та ін. [36, 37]. Загальний вигляд основних стадій ФТ-процесу показано на рис. 1.5 [3].

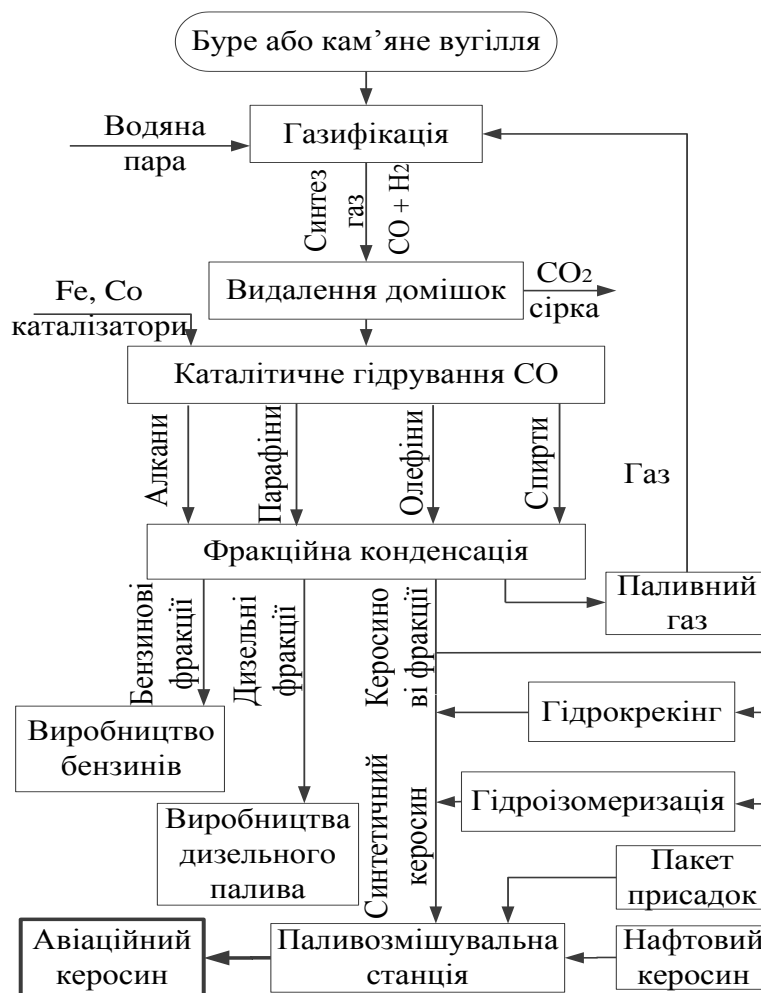


Рис. 1.5. Схема виробництва авіаційного палива газифікацією вугілля

На першій стадії у результаті процесу газифікації вугілля одержують синтез-газ, що представляє собою суміш водню та монооксиду вуглецю ($\text{CO} + \text{H}_2$). Синтез-газ, що виходить з вугільного газифікатора, містить велику кількість вуглекислого газу та газоподібних домішок, таких як сірка. Другою важливою стадією є видалення цих небажаних речовин з потоку синтез-газу. Цей процес пов'язаний зі значними викидами CO_2 в атмосферу. Третя стадія – каталітичний процес гідрування монооксиду вуглецю з наступним утворенням суміші рідких вуглеводнів: алканів,

олефінів, парафінів, спиртів та ін. Змінюючи умови перебігу реакції, можна варіювати співвідношення одержуваних фракцій [36, 37]. Після завершення ФТ-процесу синтезовані фракції вуглеводнів проходять процеси оброблення, подібні до технологій виробництва палив з нафтової сировини.

У випадку використання в технології виробництва авіаційних палив ФТ-процесом природного газу технологічна схема виробництва палив є подібною до схеми з використанням вугілля, за винятком відсутності першої підготовчої стадії газифікації вугілля [3, 37, 39].

Як відзначають І. Говард-Сміт та Дж. Вернер синтезовані фракції вирізняються майже нульовим вмістом сірковмісних гетероатомних сполук. У складі палив, одержаних ФТ-процесом, переважають парафінові вуглеводні; на відміну від традиційного керосину ароматичні вуглеводні майже відсутні [35, 39]. Як наслідок, вони мають значно нижчу схильність до нагароутворення, а також є більш термостабільними. Крім того, авіаційне паливо, одержане переробленням вугілля, має вищу теплоту згорання, а його витрати під час польоту є меншими. Однак результати проведених експериментів свідчать [35, 37], що таке паливо має дещо гіршу змащувальну здатність, що потребує введення присадок.

1.2. Технічні вимоги до палив для повітряно-реактивних двигунів

Стрімкий розвиток авіаційної галузі зумовлює необхідність покращення та удосконалення авіаційної техніки. Так, нові літальні апарати (ЛА) вирізняються більшою економічністю, поліпшеними масовими характеристиками, надійністю та ресурсом силових установок ПРД [1, 4–7, 39]. Одну з провідних ролей у забезпеченні надійності та ефективності роботи двигуна і відповідного ЛА відіграє якість палива та мастильних матеріалів (ПММ) [40, 41].

Сучасні палива для ЦА мають задовольняти певні вимоги, пов'язані з економічністю, надійністю та довговічністю роботи авіаційної техніки [3, 4, 40, 41]. А в останні десятиріччя особливої популярності та гостроти набуває така вимога, як екологічна безпечність палива [1, 40–42].

Надійна та довговічна робота ЛА забезпечується, якщо паливо має такий фракційний склад, що підтримує стабільний процес згорання у всіх режимах роботи двигуна і не викликає утворення парових пробок у паливній системі під час висотних польотів, якщо паливо та продукти його згорання не справляють шкідливого впливу на деталі паливної системи та двигуна, а також якщо паливо забезпечує надійну роботу двигуна у широкому діапазоні зовнішніх умов (температура, тиск, вологість та ін.) [4, 5, 7].

Економічна робота ЛА забезпечується у випадку, коли паливо, має низьку ціну, високу теплоту згорання та високу густину, має такий хімічний та груповий склад, що зумовлює найбільш повний процес згорання, а також низьку випаровуваність у разі висотних польотів і тривалого зберігання [4, 5, 7, 40].

Розглядаючи екологічну безпечність палива, слід зазначити, що воно має справляти найменший вплив на навколишнє середовище на всіх етапах його експлуатації (виробництва, транспортування, зберігання, заправки ПС та ін.) [1, 43, 44]. Особливо гостро стоїть питання з викидами продуктів згорання палива в атмосферу, їх об'ємами та хімічним складом. Крім того, палива мають бути безпечними та негативного не впливати на організм людини [44, 45].

Утім, реальні палива зазвичай не мають повного комплексу бажаних властивостей. Більш того, поліпшення в процесі виробництва певних характеристик палива може спричиняти погіршення комплексу інших його властивостей [4, 5, 7]. Тому в процесі виробництва палив одним з головних завдань є надання їм тих властивостей, що максимально забезпечують задоволення найбільш важливі вимоги до них.

Серед загальних технічних вимог, що ставляться до палив для ПРД, можна виділити такі [3, 5, 7]:

- високий рівень випаровуваності, що забезпечує надійну займистість і повноту згорання палива;
- задовільні низькотемпературні властивості, що забезпечують надійне прокачування палива за від'ємної температури;

- хімічна й термічна стабільність з мінімальною схильністю до утворення відкладень у паливній системі двигуна;
- відсутність негативного впливу на металеві й неметалеві деталі паливних систем двигуна, устаткування для зберігання і транспортування палива;
- добра змащувальна здатність, що виключає підвищене зношування тертьових деталей паливних агрегатів;
- оптимальний рівень електропровідності, що запобігає електризації палива і забезпечує безпеку перекачування та зливальних-наливальних операцій з паливом;
- відсутність токсичних компонентів, домішок і присадок, вміст мінімальної кількості сірчистих сполук, не утворюють екологічно небезпечних продуктів згорання.

1.3. Фактори, що зумовлюють потребу в упровадженні альтернативних авіаційних палив

Як відомо [3, 46], натеper основними джерелами енергоресурсів є нафта (~40% світового енергоспоживання), природний газ (~23%), кам'яне та буре вугілля (~20%); значно менша частка належить атомній енергетиці (~6%), гідроенергетиці (~2,5%), біопаливам (~4%) та іншим альтернативним видам енергії. Водночас світові потреби в енергоресурсах невинно зростають. Так, якщо за даними World Oil Outlook 2010 світова потреба у первинних енергоресурсах у 2010 р. складала 229,9 млн б.н.е.⁶/добу, то вже до 2030 р. вона має зрости до 322,9 млн б.н.е.⁶/добу [47]. З огляду на вичерпність основних енергоресурсів їх частка в загальному балансі буде поступово зменшуватись (табл. 1.1).

Сьогодні існує безліч думок щодо майбутнього розвитку нафтовидобувної галузі [8, 40, 46, 47], проте всі вони сходяться в одному – нафта є невідновлюваним енергоресурсом і в недалекому майбутньому людство постане перед проблемою неможливості забезпечити свої енергетичні потреби за рахунок нафти. Так, Міжнародне енергетичне агентство (IEA) прогнозує, що світових запасів нафти вистачить приблизно на 40–45 років, природного газу – на 50–70 років, вугілля на

200–400 років [3]. На думку деяких учених, людство буде забезпечене нафтою ще протягом найближчих 120 років, за більш оптимістичними прогнозами світових запасів нафти та природного газу вистачить ще приблизно на 250 років [1, 3, 47, 48].

Таблиця 1.1

Прогноз світового паливно-енергетичного балансу на 2010 – 2050 рр, %

Види енергоресурсів	Роки			
	2010	2020	2030	2050
Нафта	35 – 39	30	29 – 31	28 – 29
Природний газ	24 – 25	29	29 – 30	28 – 30
Вугілля	18 – 19	17	19 – 21	22 – 24
Інші (у тому числі біопаливо)	13 – 14	24	22 – 23	20

Особливо гостро постало питання стрімкого підвищення цін на нафту та інші викопні енергоресурси. Передусім це спричинено дефіцитом первинних енергоносіїв та одночасним зростанням попиту на них. Крім того, вартість цін на енергоресурси зумовлюється витратами на їх видобування. Так, ще у 70-х XIX ст. ученими було введено поняття енергетичної ефективності. Вперше для опису та розрахунку ефективності видобутку та використання тих чи інших ресурсів Ч. Холл запропонував ідею енергетичної рентабельності – EROEI (Energy Returned On Energy Invested), тобто відношення отриманої енергії до енергії, витраченої на видобуток (виробництво) енергії [49]. Так, коли $EROEI = 1$, для отримання одиниці енергії з видобутої сировини було витрачено таку саму кількість енергії. Тільки за умов, що EROEI більша від 1, виробництво є прибутковим. Вивчаючи праці Ч. Холла та його однодумців (Д. Мерфі, Дж. Джонса, Р.Хейнберга, А.Н. Соколова, А.Н. Голоскокова) [49–53], доходимо висновку, що рентабельність видобутку викопних енергоресурсів за останні 75–85 років істотно зменшилася. Для нафти за різними даними EROEI знизилася у 6–9 разів (табл. 1.2). Як зазначає Д. Мерфі підвищення цін на нафту безпосередньо пов'язано зі зниженням його EROEI.

Як бачимо, потреба в заміні нафти, з якої виробляють понад 90% усіх моторних палив та інших вичерпних енергоресурсів альтернативною сировиною набуває дедалі більшої актуальності.

Таблиця 1.2

Значення EROEI для деяких видів енергоресурсів

Вид енергоресурсів	Розрахунковий рік	Значення EROEI
Нафта і газ	1930	>100
	1970	30
Видобуток нафти у США	1970	20
	2013	11
Загальносвітовий видобуток нафти	1990	35
	2000	30
	2013	17
Видобуток нафти з наднизьких глибин морського дна	2013	> 10
Виробництво нафти з нафтових сланців	2013	1,5
Виробництво нафти з бітумінозних пісків	-	2 – 4
Вугілля	1930	>100
	1970	30
Природний газ	2005	10

Поряд із ситуацією, що склалася у нафтовидобувній та нафтопереробних галузях, особливе занепокоєння викликає стан навколишнього природного середовища, невпинно погіршується [1, 37, 39, 43–45, 54]. Ідеться насамперед про глобальне потепління, що інтенсифікується у результаті процесів видобування енергоресурсів, їх перероблення та використання [54, 55].

Основними продуктами згорання енергоресурсів, у тому числі й авіаційних палив, є CO₂ та H₂O. На планеті існує певна кількість вуглекислого газу, що перебуває у стані динамічної рівноваги [37, 39]. Виробництво палив пов'язано з видобутком із надр землі викопних джерел енергії, що призводить до збільшення кількості CO₂ в атмосфері. Результатом є підвищення глобального парникового ефекту на планеті. Так, за даними Програми ООН з охорони довкілля (United Nations Environment Programme – UNEP) близько трьох четвертих усіх антропогенних викидів вуглекислого газу за останні 20 років стали результатом видобутку та спалення нафти, природного газу та вугілля [57]. Сьогодні концентрація CO₂ в атмосфері становить близько 400 ppm (0,04%), що вдвічі більше ніж було до початку промислової революції XVIII ст.. За нинішніх темпів розвитку концентрація CO₂ в атмосфері до 2050 р. може досягати 500 ppm (0,05%) [1, 37, 57].

Водночас ІЕА повідомляє, що частка викидів вуглекислого газу в результаті діяльності авіаційного транспорту становить близько 2% (рис. 1.6) і найближчим часом може досягнути 3% [58].

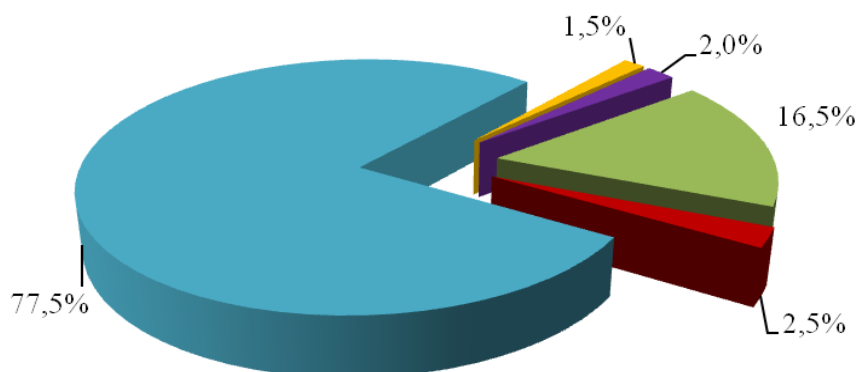


Рис. 1.6. Частка викидів CO₂ від авіаційного транспорту порівнянл з іншими видами транспорту: 1,5% – міжнародна авіація; 2% – міжнародний морський транспорт; 16,5% –автомобільний транспорт; 2,5% – інші види транспорту; 77,5% – інші джерела енергії

Такий стрімкий приріст вмісту вуглекислого газу в атмосфері зумовлено активним розвитком авіаційної галузі. Світовий обсяг пасажирських авіаперевезень щорічно зростає на 4–5% [2, 3, 37]. За даними Державної корпорації цивільної авіації КНР Commercial Aircraft Corporation of China (COMAC) сьогодні світовий повітряний пасажирський парк налічує 18 тис. 202 ПС. За прогнозами до 2031 р. кількість ПС збільшиться вдвічі і становитиме близько 37 тис. [2]. Розширення парку ПС та збільшення кількості виконаних польотів веде до зростання кількості споживання авіаційних палив. Так, за даними аналітичного сайту www.indexmundi.com у світі щоденно виробляється та споживається близько 5,5 тис. барелей палива для ПРД. Протягом 10-річного періоду (1992 – 2002 рр.) рівень споживання палив для ПРД зріс на 21% [59].

Окрім вуглекислого газу продукти згорання палив містять низку речовин, що негативно впливають на стан навколишнього середовища. Як свідчать праці О.І. Запорожця, Г.М. Франчука, С.В. Бойченка відпрацьовані гази (ВГ) ЛА містять близька 200 шкідливих речовин, основними з яких є вуглекислий газ, оксиди сірки, метан, чадний газ, сажа, оксиди азоту, неспалені вуглеводні та ін. (табл. 1.3) [1, 43–45, 60].

Таблиця 1.3

Склад відпрацьованих газів ПРД

№ з/п	Сполука	Механізм утворення	Вплив на навколишнє середовище
1	CO ₂	Вуглекислий газ є продуктом повного згорання авіаційного палива. Вуглець палива окиснюється киснем повітря до CO ₂	Вуглекислий газ є основним парниковим газом з довготривалим життєвим (50–200 рр.). Його частка від загальних викидів ПРД становить приблизно 70%. Розсіюючись в атмосфері CO ₂ спричиняє пряме нагрівання тропосфери під дією сонячного випромінювання
2	H ₂ O	Водяна пара є іншим продуктом повного згорання палива. У процесі горіння водень окиснюється до H ₂ O	Становить близько 29% усіх відпрацьованих газів ПРД. Не спричиняє негативної дії на стан навколишнього середовища
3	CO	Чадний газ утворюється у результаті неповного згорання авіаційного палива за нестачі кисню у паливо-повітряній суміші	CO негативно впливає на всі живі компоненти екосистем. В організмі людини блокує доступ кисню до тканин, спричиняє серцево-судинні захворювання
4	NO _x	Оксиди азоту утворюються під час потрапляння повітря у зону горіння з високими температурою та тиском, де молекулярний азот з'єднується з киснем з утворенням NO _x .	NO _x спричиняють утворення фотохімічного смогу та руйнування озонового шару у верхніх шарах атмосфери. В організмі людини викликають подразнення слизових оболонок, ураження ЦНС
5	C _x H _y	Вуглеводні викидаються внаслідок неповного згорання палива в умовах нестачі кисню у паливо-повітряній суміші	Вуглеводні є джерелами забруднень довкілля канцерогенними речовинами. В організмі людини C _x H _y чинять канцерогенний, мутагенний, наркотичний та інші токсичні ефекти
6	SO _x	Оксиди сірки утворюються внаслідок окиснення сірковмісних сполук авіаційних палив киснем повітря у процесі горіння.	Оксиди сірки у вологому повітрі утворюють водні розчини сірчаної кислоти, що потрапляють на поверхню землі, знижуючи родючість ґрунту та руйнуючи хлорофілу врослинах. SO _x спричиняють корозію металів, знижують стійкість лакофарбувальних покриттів, міцність металів, будівель
7	Сажа, тверді частинки палива		Фракції частинок до 10 мкм утримуються в атмосфері, знижують прозорість повітря, зменшують доступ ультрафіолетової радіації та погіршують мікроклімат певних регіонів. В організмі людини тверді частинки впливають на дихальну систему, слизові оболонки

Кількісний та якісний склад ВГ ЛА визначають екологічні характеристики авіаційних палив [1, 5, 7, 21–24, 43–45]. Більшою мірою вони залежать від вмісту гетероатомних сполук та ароматичних вуглеводнів у паливі. Інакше кажучи екологічні властивості авіаційних палив і відповідно викидів ПС зумовлюються якістю нафти. Це питання детально розглянуто авторами С.В. Бойченком, О.І. Запорожцем, В.М. Еріхом, М.Г. Расіною, Л.С. Яновським та іншими у працях [1, 5, 7, 37, 39, 61]. Крім того, у процесі виробництва авіаційного палива з природного газу кількість утворюваних парникових газів у 1,8, а з вугілля у 2–2,4 рази більше ніж у результаті перероблення нафти. Перероблення бітумінозного вугілля супроводжується значними викидами метану, що також належить до парникових газів. Утім, у процесі згорання палива, одержаного з природного газу, викидів сірки немає [37, 39].

Такий вплив авіаційного транспорту на навколишнє середовище змушує міжнародні організації, з одного боку, підвищувати екологічні вимоги до авіаційних палив, а з другого боку пропагувати впровадження альтернативних екологічно безпечних палив. Міжнародна асоціація повітряного транспорту (ІАТА) поставила завдання щодо зниження рівня викидів CO_2 від авіатранспорту на 50% до 2050 р.у [8]. У планах ІАТА передбачається, щоб до 2017 р. 10% палив для ПРД належало біопаливам. Резолюція Європарламенту про зменшення наслідків діяльності авіації для кліматичних змін (INI/2005/2249) закликає сприяти введенню біопалив, що допоможе знизити наслідки для кліматичних змін [62]. Водночас Європейська комісія затвердила політику щодо зниження рівня CO_2 на 60 % до 2050 р., а частка низковуглецевих палив у авіації має досягти 40% до 2050 р.

Особливу увагу питанням екологізації авіації традиційно приділяє Міжнародна організація цивільної авіації (ІСАО). На 38-й сесії асамблеї ІСАО, що відбулася в листопаді 2013 р., висунуто пропозицію щодо «...збирання інформації про розвиток альтернативних видів палива в авіації ... та оцінювання прогресу на шляху до досягнення глобальних завдань сучасної цивільної» [2, 3]. Результатом було створення робочої групи з альтернативних палив, основними завданнями якої є огляд та аналіз альтернативних палив, сировини, умов, технологій та обсягів їх

виробництва. Отже, пошук методів і технологій виробництва альтернативних авіаційних палив з відновлюваної сировини було визнано одним з ключових напрямів у вирішенні питань енерго-, ресурсозбереження та екологічної безпеки в авіації.

Як відомо, Україна належить до енергозалежних країн. Проаналізувавши статистичні звіти про стан енергетичної галузі України, бачимо, що сьогодні її залежність від імпорту нафти та нафтопродуктів становить близько 80% [18, 19, 40, 41, 63]. Ситуація у галузі авіапаливозабезпечення є ще більш незадовільною. Так, ще 4–5 років тому в Україні працювали три НПЗ (Одеський НПЗ, Лисичанський НПЗ та Кременчуцький НПЗ), що виробляли палива для ПРД марок ТС-1 і РТ та забезпечували потреби держави в авіаційному паливі [18, 19]. Натепер, у зв'язку з політичною та економічною ситуацією, працює лише Кременчуцький НПЗ, що виробляє паливо марки РТ. Як наслідок – основна частина авіаційного палива імпортується в Україну виробниками з Польщі, Литви, Білорусі.

Беручи до уваги сучасний стан паливно-енергетичного комплексу, зокрема галузей нафтоперероблення та авіапаливозабезпечення, нагальним є упровадження та реалізація заходів, спрямованих на раціональне використання та економію ПММ [41, 63]. Як відзначено в Енергетичній стратегії України до 2030 року збільшення частки альтернативних палив є одним з першочергових завдань сучасного паливно-енергетичного комплексу [64], може стати інструментом для зменшення залежності України від імпорту нафтопродуктів з одного боку та розширення сировинної бази для виробництва авіаційних палив, з другого.

1.4. Огляд стану виробництва та використання альтернативних авіаційних палив першого, другого і третього поколінь

Пошук та розширення сировинної бази, розроблення прогресивних технологій виробництва альтернативних палив та їх раціонального використання на транспортних засобах, зокрема в авіації, є одними з пріоритетних завдань сьогодення. Беручи до уваги незадовільний стан навколишнього природного

середовища, а також ситуацію, що складається у паливно-енергетичному комплексі, необхідним є використання відновлюваної екологічно безпечної та дешевої сировини [2, 3, 19, 64–68]. Серед основних переваг відновлюваної енергії сучасні дослідники відзначають її природне походження, швидкість відновлення, відсутність додаткових викидів CO₂ в атмосферу, менший вплив на довкілля, легкість біодеградації у природному середовищі [43–45, 64, 67]. Водночас авіаційні палива з відновлюваної сировини мають задовольняти вимоги, до економічності надійності та довговічності роботи авіаційної техніки [1, 3–7].

Наразі існує велике різноманіття відновлюваної сировини або біомаси для виробництва альтернативних палив. У працях С. Віно, Д. Лорне та М.-Ф. Шабрелі запропоновано класифікацію сировини відповідно до її хімічної природи: лігноцелюозна біомаса, біомаса з високим вмістом жирів (рослинні олії, тваринні жири), біомаса з високим вмістом цукрів та крохмалю (картопля, кукурудза, цукрові буряки та ін.) [64, 69, 70]. Очевидно, що кожний вид сировини потребує певної технології її перероблення. Деякі з них уже широко поширені, а деякі перебувають лише на стадії розроблення. Відповідно до складності та ступеня зрілості технології класифікують за поколіннями [69, 70].

Біопаливо першого покоління, що сьогодні є широко доступним для використання, виробляють з традиційних сільськогосподарських культур. Так, паливо на основі жировмісної сировини виробляють естерифікацією таких традиційних олійних культур, як ріпак, соняшник, соя та ін.. Етанол виробляють ферментацією цукрів або крохмалю, які містяться у рослинній біомасі [67–72].

Біопаливо другого покоління виробляють переробленням рослинного матеріалу, зокрема лігноцелюлози. Сировина є доступною у великих кількостях у різних формах: деревина, сіно, рослинні відходи. Паливо другого покоління не є конкурентом харчової галузі. Наразі вивчаються два основні процеси перероблення сировини: біохімічна та термохімічна конверсія [67–69, 72–77].

Біопаливо третього покоління передбачає застосування вже відомих технологій для нових видів жировмісної сировини, що не конкурують з харчовою

промисловістю (ятрофа, рижій), а також для олій, що виробляються мікроводоростями [67–69, 72, 73].

1.4.1. Технологія виробництва біокеросину

Однією з перших, хто розпочав дослідження та розроблення альтернативних авіаційних палив, була група вчених з Бразилії під керівництвом доктора Е. Паренте [78, 79]. Ще у 1980-х роках вони запропонували використовувати біокеросин як альтернативу традиційному нафтовому паливу для ПРД. Технологія виробництва біокеросину передбачає процес переестерифікації різноманітних рослинних олій або тваринних жирів за наявності метилового спирту та лужного каталізатора та з наступним виділенням певної фракції [79–81]. У технічних звітах NASA та Boeing відзначено позитивний вплив нового палива на характеристики роботи двигунів ПС. Крім того, відзначено поліпшення екологічних властивостей порівняно з традиційними паливами для ПРД [80, 81].

Проте згодом ця технологія була розкритикована як науковцями, так і потенційними споживачами біокеросину. У працях Дж. Хільмана, Р. Страттона вказується на незадовільні низькотемпературні властивості біокеросину [82, 83]. Пізніше вчені висловили думку [83–86] щодо нераціональності використання біокеросину. Передусім це було пов'язано із сировиною, що використовувалася для виробництва біокеросину. Так, соняшник, соя, ріпак є в першу чергу сільськогосподарськими культурами і надалі можуть становити конкуренцію харчовій промисловості [65, 66].

Від часу перших розробок альтернативних авіаційних палив було проведено безліч експериментальних досліджень і запропоновано технології, що дозволяють виробляти високоякісне паливо для ПРД біологічного походження.

Сьогодні більшість вчених сходяться на думці, що найперспективнішими серед існуючих технологій є дві [82–84]:

- *biomass to liquid (BtL)* – паливо з біомаси;

- *hydroprocessed esters and fatty acids (HEFA)* – гідроочищені естери та жирні кислоти.

Слід відзначити, що наразі описані вище технології були визнані не лише вченими, а й виробниками та експлуатантами авіаційної техніки. Американською спілкою випробувань матеріалів – *American Society for Test Material (ASTM)* – їх визнано поки що єдиними технологіями, за якими можуть виготовлятися компоненти палив для ПРД з нетрадиційної сировини. Ці компоненти відповідають вимогам міжнародного стандарту ASTM D7566 [11]. Згідно з цим стандартом такі компоненти можна змішувати з традиційним паливом для ПРД у кількості до 50%. Палива отримані за даними технологіями, належать до альтернативних палив другого покоління [84].

1.4.2. Виробництво палив для повітряно-реактивних двигунів гідроочищенням жировмісної сировини

Як відзначають С. Веларде, І. Гомез вироблення біокомпонентів технологією *HEFA* є надто складним багатостадійним процесом. На першій стадії сировина (водорості, різноманітні рослинні олії, жири тваринного походження) пресуються для виділення жирів [85, 86]. Надалі жири проходять процеси гідрогенізації та деоксигенації моно-, ди- та тригліцеридів жирних кислот, вільних жирних кислот та ефірів жирних кислот з наступним застосуванням процесів, що є типовими для перероблення традиційної нафти, а саме: гідроочищення, гідрокрекінгу, гідроізомеризація, полімеризація, ізомеризація, а також фракціонування. Результатом є гідрогенізований синтетичний парафіновий керосин, що може додаватися до традиційного нафтового палива для ПРД у кількості до 50% [85–88].

Такий компонент являє собою синтетичні керосинові фракції і як відзначають вчені [88], не містить сірки та ароматичних вуглеводнів. Його низькотемпературні властивості можуть регулюватися відповідно до місцевого клімату шляхом підвищення жорсткості режиму гідроочищення або додаткового каталітичного оброблення. Загалом такі палива є дуже якісними, мають властивостями, що подібні

до традиційних палив для ПРД [87–89]. Ще однією з переваг технології є можливість використання відходів виробництва. Так, тверді залишки, що утворюються на стадії первинного оброблення сировини (шрот, луска, рослинне стебло), можуть слугувати для виробництва твердого органічного палива, виготовлення добрив, або ж корму для тварин [85–90].

Проте описаний компонент палива має певні недоліки. За хімічною будовою він є сумішшю синтетичних парафінових вуглеводнів, а отже, потрапляючи у навколишнє середовище, має життєвий цикл, аналогічний до традиційних нафтопродуктів і справляє негативний вплив на об'єкти довкілля [84].

1.4.3. Виробництво палив для повітряно-реактивних двигунів газифікацією біомаси

Технологія *BtL* є ще однією загальноприйнятою технологією виробництва біокомпонентів авіаційного палива. Принципово ця технологія є подібною до процесу виробництва синтетичного авіаційного керосину методом ФТ-синтезу з бурого чи кам'яного вугілля та природного газу [72–77, 82–84]. Як сировина використовують різноманітні види біомаси, такі як відходи деревини, соломі, залишки рослин тощо. На початковій стадії сировина піддається розщепленню за високих температур – піролізу. Далі з одержаної рідкої маси одержують синтез-газ, що є основою ФТ-процесу [82–84, 90, 91]. У деяких працях відзначається, що керосин, одержаний за технологією *BtL*, є повністю синтетичним і за своїми властивостями подібний до палива для ПРД, виробленого з вугілля [82, 90–93].

Безперечно головною перевагою такої технології є її невибагливість до сировини. Для виготовлення палива може використовуватися будь-яка рослинна біомаса. Завдяки такому природному походженню наприкінці повного життєвого циклу палив для ПРД з біомаси сумарна кількість викинутого в повітря вуглекислого газу буде знижуватися.

Автори у своїх працях [72–77, 82, 83, 88–90] згадують також про порівняно нові технології, що наразі перебувають на стадії розроблення. Одна з них – *Alcohol-to-jet*

(авіаційне паливо зі спиртів) передбачає процес ферментації целюлози та цукрів. Відходи сільськогосподарської промисловості (солома, трава, залишки деревини та ін.) перероблюються різноманітними мікробами, дріжджами або бактеріями у паливо для ПРД безпосередньо або через реакції конверсії спиртів. На думку авторів [74–76], така технологія потенційно є дешевшою ніж розглянуті вище: по-перше, сировина для виробництва є легкодоступною та недорогою, а по-друге, процес виробництва не потребує великих затрат енергії.

Ще однією новою технологією є піроліз біомаси (промислових, побутових або сільськогосподарських відходів), що передбачає її нагрівання до високих температур з подальшим отриманням жировмісної сировини [90, 91]. Надалі вона переробляється у паливо для ПРД. Окрім виробництва біопалива, перевагою цієї технології є вирішення проблеми поводження з відходами, що в разі звичайного розкладання є джерелом додаткових викидів CO₂ в атмосферу [90–94].

1.5. Огляд перспективних компонентів рослинного походження для виготовлення авіаційного палива

Різноманіття технологій забезпечує можливість виробництва альтернативних палив для ПРД з використанням багатьох видів сировини. Серед асортименту сировини натеper найбільш перспективними вчені вважають рослини з високим вмістом олій, водорості та деякі види промислових і побутових відходів.

Рижій належить до енергетичних культур з високим вмістом олії. Основними споживачами її сьогодні є виробники біопалив [85, 86, 95, 96]. Зазвичай рижій використовують у сільському господарстві як сівозмінну культуру, що попереджає зниження родючості земель та забезпечує підвищення стійкості інших культур до хвороб і шкідників. Крім того, рижій є невибагливим до кліматичних умов, тобто не потребує ретельного обробітку та догляду. Відповідно до праці [97] насіння рижію містить 40–50% олії, що забезпечує вихід олії близько 1250 л/га. Ще однією перевагою цієї культури є можливість використання шроту (побічного продукту процесу екстракції олії) як корму для сільськогосподарських тварин та птиці. На

думку вчених, такі характеристики рижію забезпечуватимуть «сталість» процесу виробництва авіаційних біопалив, не створюючи конкуренції харчовій промисловості [95–98]. Ця культура набула поширення на території США, Канади та деяких країн Європи. В Україні виробництво рижію не розвинено і перебуває на початковій стадії. Проте, як прогнозують деякі експерти [97], обсяги виробництва рижію в Україні у найближчі роки стрімко зростатимуть.

Ріпак протягом останніх 10–15 років був основною сільськогосподарською культурою для виробництва біопалив [2, 84, 99–102]. Протягом 2000 – 2010 рр. провідними виробниками ріпакової олії були Канада, США і такі європейські країни як Німеччина, Франція, Чехія, Польща, Велика Британія. За хімічним складом та основними технічними характеристиками ріпакова олія є придатною для виробництва альтернативних палив [101–104]. Тепер постало питання про доцільність вирощування ріпаку як біопаливної сировини. У своїх працях [85, 102, 10] Ц. Веларде, П. Праг, Б. Сінг звертають увагу на те, що культура ріпаку є вибагливою до умов вирощування, потребує постійного внесення добрив та іншого догляду, істотно виснажує ґрунт на територіях, що традиційно використовувалися агропромисловими комплексами. Аналізуючи дані, вчені дійшли висновку, що ріпак становить конкуренцію потребам харчової промисловості, а процес виробництва та використання біопалив не є сталим [37, 39, 85, 100]. Проводилися числені дослідження щодо селекціонування культур ріпаку з поліпшеними фізико-хімічними та агрономічними характеристиками. Виконані роботи дозволили підвищити вміст олії в насінні та урожайність культури, тим самим збільшивши середній вихід олії до 1201–1301 л/га. Виведено низькоерукові сорти з жирнокислотним складом олії, що є оптимальним саме для виробництва біопалив. Крім того, удалося підвищити стійкість культур до шкідників, кліматичних умов або інших несприятливих умов, а отже, зменшити собівартість виробництва олії і палива [105, 106]. Зважаючи на це, відмова від ріпаку як біопаливної сировини не є обґрунтованою. Отже можливість виробництва альтернативних палив для ПРД з ріпакової олії потребує подальших досліджень.

Слід зазначити, що для України ріпак є типовою культурою, а протягом останніх 8–10 років спостерігалось масове його виробництво. Найбільш стрімке нарощування обсягів виробництва ріпаку відбувалося у період 2004–2008 рр., що збігалось з ростом світового попиту на ріпакову олію як сировину для виробництва біопалив. Площі посівів ріпаку в 2011 р. склали понад 1,1 млн га [105], а середня врожайність становила 15–17 ц/га. Протягом цих років в Україні ріпак вирощувався виключно для експорту, його внутрішнє перероблення майже не проводилося. Лише в останні роки відзначався деякий спад у експорті ріпаку та підвищення внутрішніх об'ємів його перероблення [99, 105]. Це дає підстави розглядати ріпакову олію як найбільш перспективну сировину для виробництва біопалив для ПРД.

Ятрофа вирощується для одержання неїстівної олії, що використовується для виробництва біопалив. Вміст олії в насінні становить 30–40% [109]. З досліджень Н. Карелса, М. Суджата, Б. Бахадуря відомо, що за своїми фізико-хімічними властивостями олія ятрофи є добре придатною для виробництва альтернативних палив [98, 108–110]. Ця культура не є вибагливою до якості ґрунту і може давати великі врожаї на сухих необроблюваних територіях, лишаючи родючі землі для потреб сільського господарства. Фактором, що обмежує повсюдне використання ятрофи, є можливість її вирощування лише у теплому кліматі.

Водорості сьогодні визнаються вченими як найбільш перспективна сировина для виробництва великих обсягів авіаційних біопалив. Ці мікроскопічні рослини можна вирощувати в солоних або прісних водах, забруднених водних об'єктах, водоймах у пустелях та інших незаселених територіях [111]. У процесі життєдіяльності водорості споживають CO₂, що робить їх надзвичайно ефективним інструментом для поглинання вуглецю, що потрапляє в атмосферу в результаті спалювання викопних видів палив. Перевагою використання мікроводоростей для виробництва біопалив є швидкість їх зростання. За даними Е. Нелсон мікроводорості здатні виробляти до 15 разів більше олії з одного квадратного кілометра ніж інші енергетичні культури [110, 111]. Ще однією перевагою водоростей, як відзначають Р.А. Дженсен, Н. Бассам, є можливість вирощувати їх на низькопродуктивних землях, що не використовуються під сільське господарство

[110–112]. Однак на цьому етапі розвитку не цілком вирішено питання щодо розроблення оптимальних технологій перероблення олій одержаних з водоростей. За прогнозами вчених [95–98, 111, 113] цей процес потребує щонайменше 8–10 років.

Галофіти – трав'янисті рослини, що об'єднані в окрему групу завдяки можливості їх росту на солоних ґрунтах (солончаках, інших територіях з доступом морських вод) [112–114]. Використання такого виду сировини є досить перспективним з погляду на ідею про сталість альтернативних авіаційних палив. Адже, на думку вчених, близько 20–25% земної поверхні не використовується у сільському господарстві через підвищений рівень солоності ґрунтів [98–103]. Типовими прикладами галофітів є сукулентні кущоподібні рослини, що поширені у тропічних прибережних смугах. Вони багаті на ненасичені жирні кислоти, містять в тригліцеридах понад 90% вуглецевих ланцюгів. Загалом вирощування галофітів є важливим компонентом системи, спрямованої на зменшення кількості парникових газів. Використання цих рослин як сировини для виробництва авіаційних біопалив поки що перебуває на етапі дослідження, але можуть широко впроваджуватися вже через 2–4 роки [95–98, 111, 115].

Побутові та промислові відходи в останні роки також вважаються перспективною сировиною для виробництва авіаційних біопалив [92, 97]. Наразі активно будуються заводи, на яких у результаті складних технологічних процесів перероблюються в паливо такі види відходів, як вироби з деревини, папір, залишки деревооброблення, сільськогосподарські відходи, побічні продукти тваринництва, деякі промислові відходи, харчові та побутові відходи, комунальні стоки та деякі інші. Однією з переваг такого використання відходів є можливість забезпечити виробництво біопалив з рослинної сировини безвідходним. Крім того, перероблення відходів на альтернативні палива, на думку вчених [95–97, 102–104] є одним зі шляхів вирішення проблеми утилізації сміття, що нагромаджуються на звалищах.

Висновки до розділу 1

Огляд літературних джерел дозволив провести огляд та систематизувати асортимент і класифікацію палив для ПРД, що використовуються у світі та в Україні зокрема. Розглянуто традиційні технології виробництва палив для ПРД з таких видів

невідновлюваної сировини, як нафта, нафтові сланці, кам'яне вугілля та природний газ. Автори численних публікацій одностайні в тому, що натеper усі існуючі технології виробництва палив для ПРД є надто енергозатратними. Процеси видобутку та перероблення викопної сировини інтенсифікують антропогенне навантаження на навколишнє середовище, передусім через викиди вуглекислого газу та інших шкідливих речовин в атмосферу, а також через неконтрольоване виснаження природних ресурсів.

Наведено перелік технічних вимог до якості сучасних авіаційних палив, при цьому звернено увагу на те, що в останні роки особливу увагу приділяють підвищенню вимог до їх екологічної безпеки.

Аналіз опублікованих даних дав змогу висвітлити фактори, що зумовлюють необхідність розроблення та впровадження альтернативних палив для ПРД, серед яких вичерпність запасів нафти та інших невідновлюваних енергоресурсів, зниження енергетичної рентабельності виробництва та перероблення традиційних джерел енергії, сучасний стан вітчизняної енергетичної галузі, глобальне потепління, що інтенсифікується процесами видобування, перероблення та використання енергоресурсів, а також викиди відпрацьованих газів, що негативно впливають на стан атмосфери.

Аналіз численних публікацій зарубіжних авторів дозволив систематизувати перспективні технології та сировину для виробництва альтернативних авіаційних палив, а також висвітлити переваги та недоліки наявних технологій. У результаті проведеного аналізу зроблено висновок, що в умовах сучасного стану вітчизняної економіки, зокрема галузі авіапаливозабезпечення, найбільш перспективною та доступною технологією виробництва альтернативних авіаційних палив є компаундування вуглеводневих палив для ПРД з продуктами перероблення рослинних олій на основі естерів жирних кислот.

Таким чином, основною метою та завданням дисертаційної роботи є розроблення технології отримання компонентів палив для ПРД з вітчизняної сировини рослинного походження та дослідження властивостей нових екологічно безпечних палив для ПРД.

РОЗДІЛ 2

НАУКОВО-МЕТОДИЧНЕ І ТЕХНІЧНЕ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ

З метою розв'язання поставлених завдань (обґрунтування раціонального способу виділення біокомпонентів на основі метилових та етилових естерів жирних кислот ріпакової олії для модифікування складу палив для ПРД, дослідження хімічного складу та молекулярної будови біокомпонентів, встановлення природи і ролі міжмолекулярної взаємодії у системі «вуглеводневе паливо – естери жирних кислот» для пояснення впливу біокомпонентів на фізико-хімічні, експлуатаційні та екологічні властивості модифікованих палив для ПРД, обґрунтування критеріїв вибору біокомпонентів для розроблення модифікованого палива для ПРД без внесення конструкційних змін до авіаційних двигунів та з урахуванням вимог стандартів, доведення відповідності розроблених композицій модифікованих палив сучасним вимогам до палив для ПРД), розроблено алгоритм виконання дисертаційних досліджень.

2.1. Загальна методика проведення досліджень

Для якомога раціонального та ефективного виконання поставлених завдань визначено загальну схему проведення наукових досліджень (рис 2.1). На етапі складання плану роботи враховано специфіку об'єкта досліджень, проаналізовано значний обсяг літератури з галузі методології проведення наукових досліджень, вивчено існуючі методи вирішення завдань такого характеру [116, 117].

Наукове дослідження має прикладний, експериментальний характер, проте для досягнення поставленої мети потребує неабиякого теоретичного підґрунтя. Тому на етапах виконання роботи застосовувалися як емпіричні, так і теоретичні методи наукового пізнання [116–118]. На етапах вивчення сучасного стану виробництва палив для ПРД, оцінювання сировинного потенціалу для виробництва біопалив, вибору технології виробництва біокомпонентів та методів її удосконалення використано монографічний метод, метод аналізу статистичних даних,

систематизації, порівняння. Розроблено метод вдосконалення технології виробництва біокомпонентів методом вакуумного фракціонування. На етапах дослідження властивостей біокомпонентів та їх сумішей з традиційним нафтовим паливом для ПРД застосовано стандартні методики визначення фізико-хімічних та експлуатаційних показників палив для ПРД.

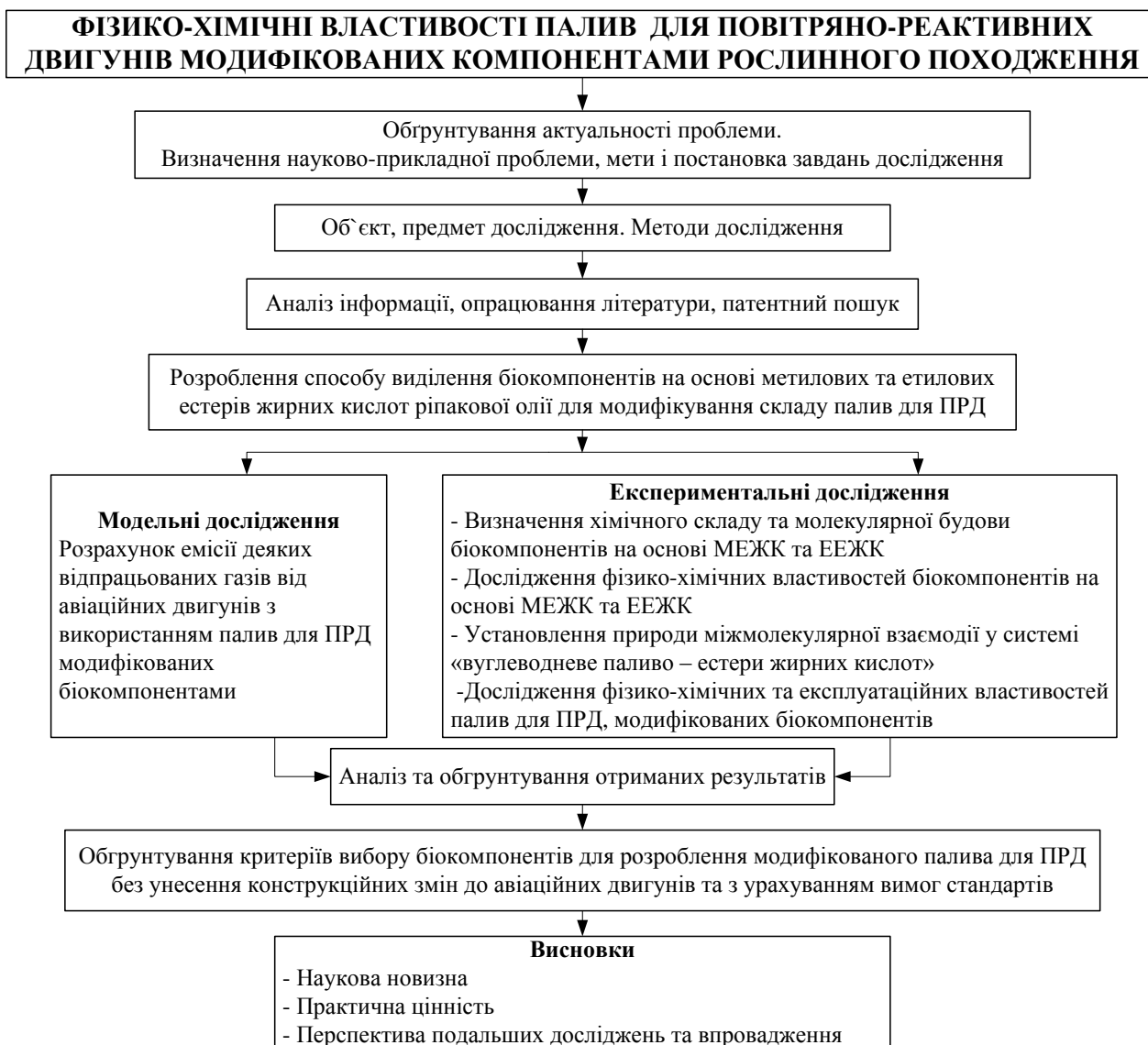


Рис 2.1. Загальна схема проведення наукових досліджень

2.2. Характеристика зразків палив, що використовувалися для досліджень

Для проведення експериментальних досліджень використовували нафтове паливо для ПРД марки Jet A-1 виробництва концерну «ORLEN» (м. Плок, Польща), якість якого відповідає вимогам стандартів ДСТУ 4796, ASTM D1655 [10, 12].

Для модифікування палив для ПРД використовували біокомпоненти на основі МЕЖК ріпакової олії виробництва концерну «ORLEN» (м. Плок, Польща), якість яких відповідає вимогам стандартів EN 14214 [118], ASTM D6751 [119]. Крім того, для одержання біокомпонентів за запропонованим в роботі способом використовували метилові (МЕЖК) та етилові (ЕЕЖК) естери жирних кислот ріпакової олії, виготовлених у відділі каталітичного синтезу Інституту біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України.

2.3. Методика вдосконалення способу виробництва біокомпонентів

З метою поліпшення якості біокомпонентів та наближення їх властивостей до властивостей нафтових палив для ПРД застосовано метод вакуумної дистиляції [120]. Весь комплекс операцій, пов'язаних з процесом вакуумної перегонки зображено у вигляді схеми (рис. 2.2)

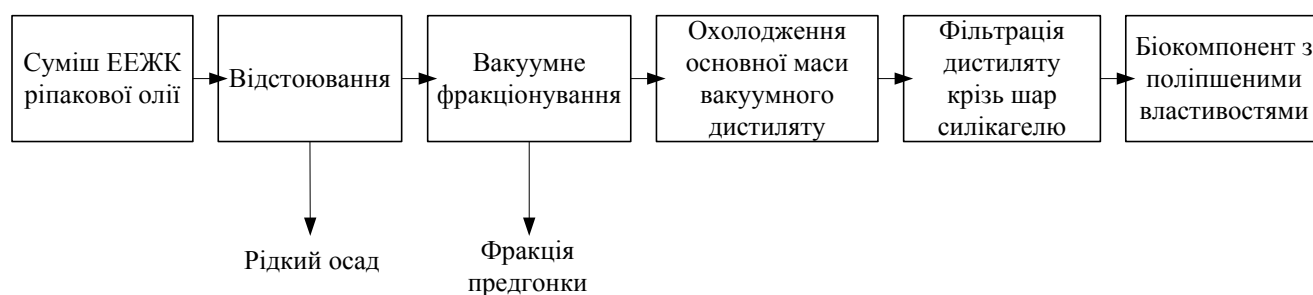


Рис. 2.2. Схема вакуумної дистиляції

Вакуумну дистиляцію проводили на установці для вакуумної перегонки (рис. 2.3) з використанням масляного вакуумного насоса. Такий тип насосів забезпечує стабільну роботу вакуумної системи, підтримує постійний залишковий тиск на рівні 3–5 мм рт. ст. (0,4–0,6 кПа) і зручний у застосуванні [120, 121]. Установку для вакуумної дистиляції збирали з дотриманням відповідних правил безпеки [121].

Для забезпечення рівномірного процесу кипіння при фракціонуванні під вакуумом використовували скляний капіляр 2, що забезпечує проникнення у шар рідини повітря. Для можливості відбору окремо фракцій предгонки та основного

дистиляту застосовували так званий «павук» 5. За його допомогою можна відібрати декілька фракцій цільових продуктів. Швидкість перегонки під вакуумом регулювали інтенсивністю обігріву перегонної колби 1. Чим менша ця швидкість, тим вищою буде якість дистиляції [122]. Оптимальним є, коли до прийомної колби 6 потрапляє 1–2 краплі за секунду.

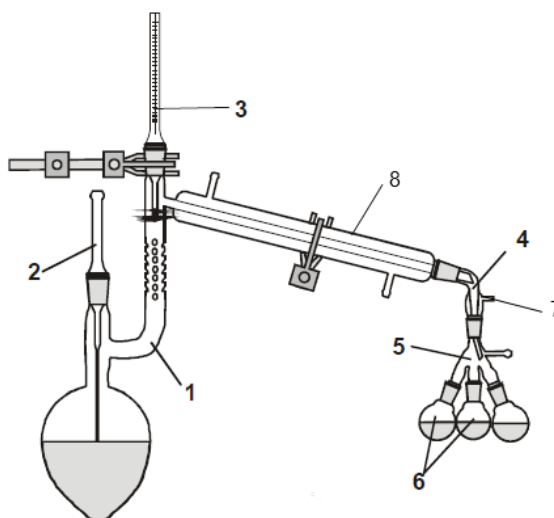


Рис. 2.3. Лабораторна установка для вакуумного фракціонування:
1 – Колба Кляйзена з насадкою; 2 – капіляр; 3 – термометр; 4 – алонж;
5 – павук; 6 – прийомні колби; 7 – відвод до вакуумної системи; 8 – холодильник

Експериментальні значення температур кипіння естерів жирних кислот (ЕЖК) ріпакової олії визначали наступним чином: залишковий тиск у системі визначали за показаннями вакуумметра, температури кипіння естерів за зниженого тиску – за показаннями термометра 3. Потім на номограмі тиск – температура (рис. 2.4) прямою лінією сполучали точки, що відповідали отриманим значенням і, відповідно, отримували температуру кипіння за атмосферному тиску [121 – 123].

Суміш ЕЖК ріпакової олії перед вакуумним фракціонуванням відстоювали протягом 1–2 діб для осідання механічних домішок, гліцерину, моно- та дигліцеридів, мил тощо. Надалі утворений осад відділяли. Перед початком фракціонування вимірювали масу продукту, яку поміщали у перегонну колбу. Після завершення процесу вимірювали окремо масу фракції передгонки, масу основного дистиляту, масу неперегнаного залишку та вираховували втрати від перегонки. Ці дані використали для розрахунку матеріального балансу.

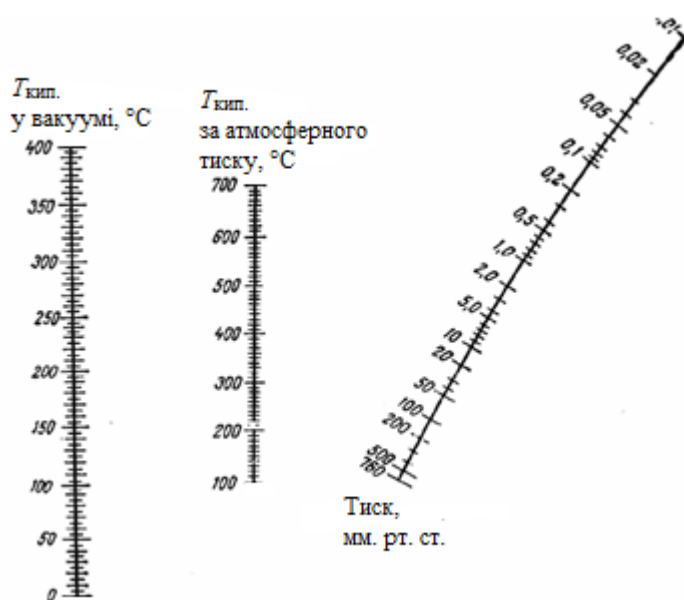


Рис. 2.4. Номограма тиск – температура

Надалі вакуумний дистилат, що одержували в результаті фракціонування охолоджували до температури навколишнього середовища, у разі потреби фільтрували крізь шар силікагелю та поміщали у скляну посудину, що закривається, для подальшого зберігання.

2.4. Методика дослідження складу біокомпонентів

Хроматографічний аналіз біокомпонентів проводили на хроматографі Х'юлетт–Паккард HP 5890 з мас-селективним детектором HP 5971A-HP1034В та комп'юторною базою даних мас-спектрів. Для розділення ЕЖК на компоненти застосовували кварцеву капілярну колонку довжиною 25 м, діаметром 0,2 мм з метилфенілсиліконом як нерухомою фазою. Проби для аналізу в хромато-мас-спектрометр вводилися за температури 170 °С з подальшим нагріванням до 280 °С зі швидкістю 7 °С/хв. Останню температуру витримували стабільною до закінчення аналізу. У процесі хроматографічного розділення зразків фіксували мас-спектри речовин хроматографічних піків, за допомогою яких і проводили ідентифікацію. В основу ідентифікації покладено порівняння отриманих мас-спектрів з

комп'ютерною базою даних, а також основні мас-спектральні аналітичні характеристики дисоціативного розпаду молекулярних іонів.

2.5. Методики дослідження фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей біокомпонентів модифікованих палив для повітряно-реактивних двигунів

Фізико-хімічних та експлуатаційні властивості біокомпонентів та їх суміші із традиційним паливом для ПРД визначали з використанням стандартних методів (табл. 2.1) [124–131].

Таблиця 2.1

Стандартні методики дослідження фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей палив

№ з/п	Показник	Метод випробування	Засіб вимірювання
1	Густина	ASTM D4052 Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter [124] Стандартний метод визначення густини, відносної густини та густини API рідин за допомогою цифрового ареометра	Прилад для визначення густини та концентрації «Anton Paar» модель DMA 4500M
2	Фракційний склад	ASTM D86 Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure [125] Стандартний метод перегонки нафтопродуктів за атмосферного тиску	Автоматичний аналізатор фракційного складу «Herzog Optidist»
3	Кінематична в'язкість	ASTM D445 Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity) [126] Стандартний метод визначення кінематичної в'язкості прозорих та непрозорих рідини (та розрахунок динамічної в'язкості)	Автоматичний прилад для визначення в'язкості «Herzog Low temperature viscometer» модель HVU 482
4	Нижча теплота згорання	ASTM D4809 Test Method for Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels by Bomb Calorimeter (Precision Method) [127] Стандартний метод визначення теплоти згорання рідких вуглеводневих палив у калориметричній бомбі (точний метод)	Калориметрична система для визначення вищої теплоти згорання «ІКА» модель С200

Продовження Таблиці 2.1

№ з/п	Показник	Метод випробування	Засіб вимірювання
5	Температура спалаху в закритому тиглі	ASTM D93 Test Methods for Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester [128] Стандартний метод визначення температури спалаху методом Пенського-Мартенса в закритому тиглі	Автоматичний прилад для визначення температури спалаху в закритому тиглі «Herzog Flash point tester Pensky-Martens» модель HFP 339
6	Температура початку кристалізації	ГОСТ 5066–91 (ИСО 3013–74) Топлива моторные. Методы определения температуры помутнения, начала кристаллизации и кристаллизации (метод Б) [129] Палива моторні. Метод визначення температури помутніння, початку кристалізації і кристалізації (метод Б)	Установка для визначення низькотемпературних властивостей нафтопродуктів, модель УТФ 70
7	Частка ароматичних вуглеводнів	ГОСТ 6994–74 Нефтепродукты светлые. Метод определения ароматических углеводородов [130] Нафтопродукти світлі. Метод визначення ароматичних вуглеводнів	-
8	Масова частка загальної сірки	ГОСТ 19121–73 Нефтепродукты. Метод определения содержания серы сжиганием в лампе Нафтопротдукти. Метод визначення вмісту сірки спалюванням у лампі [131]	-
9	Випробування на мідній пластинці	ASTM D130 Test Method for Corrosiveness to Copper from Petroleum Products by Copper Strip Test [132] Стандартний метод визначення корозійної агресивності нафтопродуктів (проба на мідну пластинку)	-

Методика дослідження термічної стійкості модифікованих палив для ПРД. Термічний аналіз біокомпонентів, палива для ПРД та їх сумішей проводили на дериватографі Q–1500D системи «Паулік–Паулік–Ердей» з реєстрацією аналітичного сигналу втрати маси і теплових ефектів за допомогою комп'ютера. Зразки аналізували в динамічному режимі зі швидкістю нагрівання 8 °С/хв в атмосфері повітря; маса зразків становила 0,2 г. Еталонною речовиною був алюміній оксид. Аналіз кривих термічної гравіметрії (TG) та диференційної термічної

гравіметрії (DTG) дозволяє визначити та дослідити втрату маси зразків у процесі їх нагрівання, а криві диференційного термічного аналізу (DTA) дозволяють визначити температурні інтервали термічних ефектів, що відбуваються під час нагрівання зразків. Аналіз дає змогу зробити висновки про термічну стійкість палив, що є важливим для характеристики процесу горіння і термічної стабільності.

Методика дослідження протизносних властивостей біокомпонентів та їх сумішей з паливом для ПРД. Протизносні властивості зразків палива досліджували за допомогою чотирикулькової машини тертя (ЧКМТ) Т-02U, що складається з випробувального приладу та системи контролю. Випробувальний прилад показано на рис. 2.5; він включає в себе корпус, двигун, що регулює навантаження на пару тертя, привід, чашу для розміщення кульок та основу. Пара тертя (рис. 2.6) складається з трьох нижніх кульок, встановлених в затискач з навантаженням відповідної сили, прикладеної до верхньої кульки, що обертається із заданою швидкістю [133].

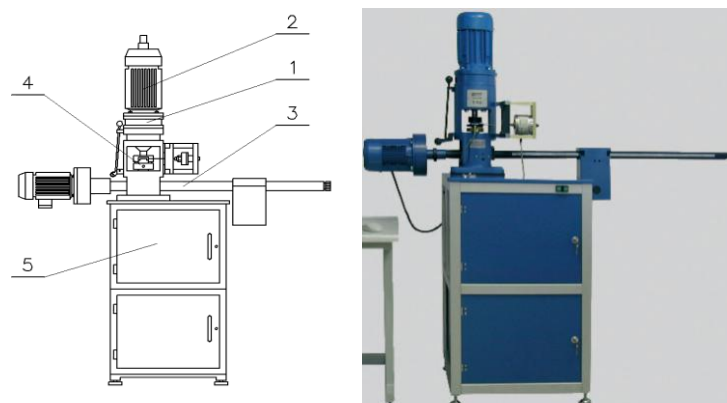


Рис. 2.5. ЧКМ Т-02U: 1 – корпус, 2 – двигун, 3 – привід, регулюючий навантаження на пару тертя, 4 – чаша для розміщення кульок, 5 – основа

Для випробувань було використано типові шарикопідшипники діаметром 1/2 дюйма. Підшипники виготовлені з підшипникової сталі GCR15 з твердістю 60–65 HRC. Механічна система дозволяє збільшувати лінійне навантаження, що прикладається до пари тертя під час випробування. Система контролю складається з блока керування з мікропроцесором, асинхронним контролером двигуна та комп'ютера з відповідним програмним забезпеченням [133].

Випробування проводилися в умовах поступового збільшення навантаження. Швидкість обертання під час випробувань становила 500 об/хв за швидкості збільшення навантаження 409 Н/с. Температура зразків палив на початку дослідження становила $60 \pm 0,5$ °С. Задирання пари тертя відбувалося тоді, коли перевищувався граничний момент тертя $M_T = 10$ Нм. Ця величина визначається за міцністю верхньої кульки у парі тертя. Значення моменту тертя M_T та лінійно зростаючого навантаження P фіксували під час тесту.

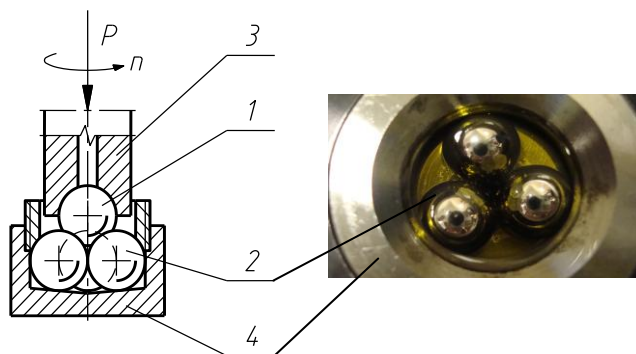


Рис. 2.6. Пара тертя ЧКМТ: 1 – верхня кулька; 2 – нижні кульки; 3 – пружинний затиск; 4 – чаша для розміщення кульок

Принцип методу полягає у визначенні навантаження задирання та граничного навантаження до задирання, прикладених до пари тертя (рис. 2.7) [133]. Навантаження P у точці 1, де значення моменту тертя починає різко зростати, називається навантаженням задирання і позначається як P_3 . Точка 2 є точкою задирання; у цей момент досягається граничний момент тертя M_T , що дорівнює 10 Нм. Навантаження P в точці 2 є граничним навантаженням задирання $P_{гр.н}$.

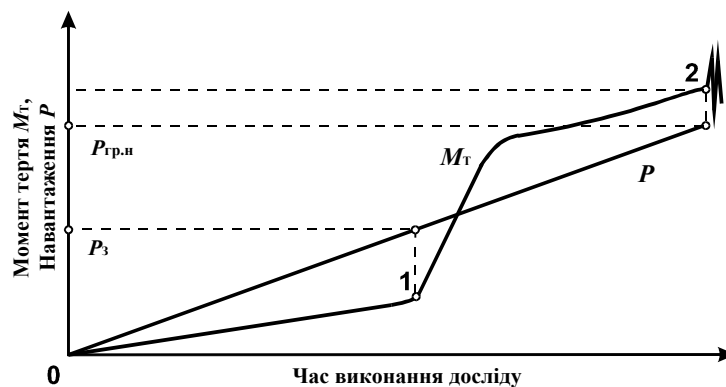


Рис. 2.7. Принцип визначення навантаження задирання P_3 і граничного навантаження до задирання $P_{гр.н}$: 1 – точка ініціації задирання; 2 – точка задирання

Отже, зразок палива з найбільшим прикладеним навантаженням задирання вважається таким, що має кращі протизносні властивості. Інакше кажучи, це означає, що гранична плівка цього зразка палива продемонструвала найбільш високу стійкість до руйнування.

2.6. Математичне оброблення результатів досліджень

Для оброблення експериментальних даних досліджень фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей палив застосовували лінійний регресійний аналіз. Даний аналіз досить часто використовують у хімічних дослідженнях для виявлення та аналізу впливу факторів на досліджуваний параметр [134, 135]. Залежно від кількості досліджуваних факторів обрано такі рівняння регресії у загальному вигляді:

– для двох факторів

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{1,2}x_1x_2;$$

– для трьох факторів

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{1,2}x_1x_2 + b_{1,3}x_1x_3 + b_{1,2,3}x_1x_2x_3,$$

де \hat{y} – вибіркова оцінка для вихідного параметра;

$x_1, x_2 \dots$ – значення факторів;

b_0 – вільний член, що дорівнює виходу параметра при $x = 0$;

b_1, b_2, b_3 – коефіцієнти регресії відповідних факторів, що вказують на вплив того чи іншого фактора на досліджуваний параметр;

$b_{1,2}, b_{1,3}, b_{2,3}$ – коефіцієнти регресії при добутку факторів, що свідчать про наявність взаємодії між факторами;

$b_{1,2,3}$ – коефіцієнт регресії, що вказує на потрійну взаємодію факторів.

Необхідна кількість проведення дослідів m визначалася за формулою:

$$m = 2^i;$$

де i – кількість досліджуваних факторів.

Розрахунок коефіцієнтів регресії виконували за наступними формулами:

$$b_0 = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \bar{y}_m x_0^m;$$

$$b_i = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \bar{y}_m x_i^m;$$

$$b_{ij} = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \bar{y}_m x_i^m x_j^m,$$

де \bar{y}_m – середнє значення вихідного параметра у -му варіанті;

x_i^m – значення даного фактора у m -му варіанті;

$x_i^m x_j^m$ – значення добутку факторів у -му варіанті.

Після знаходження значень коефіцієнтів регресії записували рівняння регресії та проводили статистичний аналіз рівняння регресії. Спочатку розраховували дисперсію відтворюваності та дисперсію коефіцієнтів регресії. Для цього розраховували порядові дисперсії за формулою

$$S^2(y_m^k) = \frac{\sum (\bar{y}_m - y_m^k)^2}{k - 1},$$

де k – кількість паралельних дослідів.

Визначали дисперсії відтворюваності як середнє арифметичне значення порядових дисперсій:

$$S^2(y) = \frac{\sum S^2(y_m^k)}{m}.$$

Визначали дисперсію середнього значення

$$S^2(\bar{y}) = \frac{\sum S^2(y)}{k}.$$

Встановлювали дисперсію коефіцієнтів регресії за формулою

$$S^2(b_i) = \frac{S^2(\bar{y})}{m}.$$

Знаючи $S^2(\bar{y})$, визначаємо похибку коефіцієнтів регресії:

$$S(b_i) = \sqrt{S^2(b_i)}.$$

Надалі виконували перевірку вагомості коефіцієнтів регресії за нерівністю

$$b_i > S(b_i)t_\alpha(f).$$

Значення коефіцієнта Стюдента t для заданої достовірності $\alpha=95\%$ та кількості степенів вільності $f = m(k - 1)$ вибирали з довідкових даних [135, 135]. Якщо для будь-якого з факторів нерівність не виконується, то відповідний фактор вважають не значущим і виключають його з рівняння регресії.

Статистичне оброблення результатів експериментальних досліджень виконували з використанням комп'ютерної програми Mathcad 15.

Побудову графічного матеріалу виконували за допомогою комп'ютерних програм Mathcad 15, Grapher 8, ChemDraw Ultra 11.0, Chem3D Pro 11.0, Avogadro, Jmol та MS Visio.

РОЗДІЛ 3

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПАЛИВ ДЛЯ ПОВІТРЯНО-РЕАКТИВНИХ ДВИГУНІВ, МОДИФІКОВАНИХ БІОКОМПОНЕНТАМИ

3.1. Технології виробництва біокомпонентів з рослинних (технічних) олій

Аналіз літератури дає підстави зробити висновок, що сьогодні для умов України виробництво біопалив для ПРД з відновлюваної жировмісної сировини рослинного походження є найбільш перспективним. У працях [43, 57, 66, 136] обґрунтовано потенціал виробництва альтернативних екологічно безпечних авіаційних палив з рослинних (технічних олій). На території України окрім ріпаку вирощуються такі олійні культури, як соняшник та соя; в останні роки набуває популярності виробництво рижю [98, 99]. Із праць В.Г. Семенова, В.І. Кириченка, Є.М. Данкевича, Г. Ковтуна відомо, що в Україні існує достатній досвід виробництва біопалив, зокрема біодизелю, як з ріпакової, так і з соняшnikової олій [137–141]. Проте, зважаючи на низку факторів (обсяги вирощування, галузь використання олій, їх фізико-хімічні властивості [66, 135], а також забезпечення сталості біопалив), найбільш доцільною сировиною для виробництва біопалив для ПРД слід вважати ріпакову олію [140–141].

3.1.1. Технологія виробництва компонентів палив для повітряно-реактивних двигунів гідроочищенням олій

Однією з найбільш прогресивних технологій виробництва біокомпонентів палив для ПРД з жировмісної рослинної сировини є гідроочищення різноманітних олій та жирів [88–90, 142]. Ця технологія складається з декількох стадій (рис. 3.1).

На початковій стадії жировмісна сировина очищується від різноманітних домішок традиційними способами очищення олій [143].

Надалі олії, що являють собою тригліцериди і містять невелику кількість вільних жирних кислот гідрогенізуються, завдяки чому перетворюються на коротші парафінові вуглеводні дизельної фракції. Завдяки взаємодії з воднем

відбувається деоксигенація молекул олій, а олефіни перетворюються на парафіни. Усунення атомів кисню підвищує теплоту згорання палива, а видалення олефінів підвищує його термічну та окисну стабільність [142].

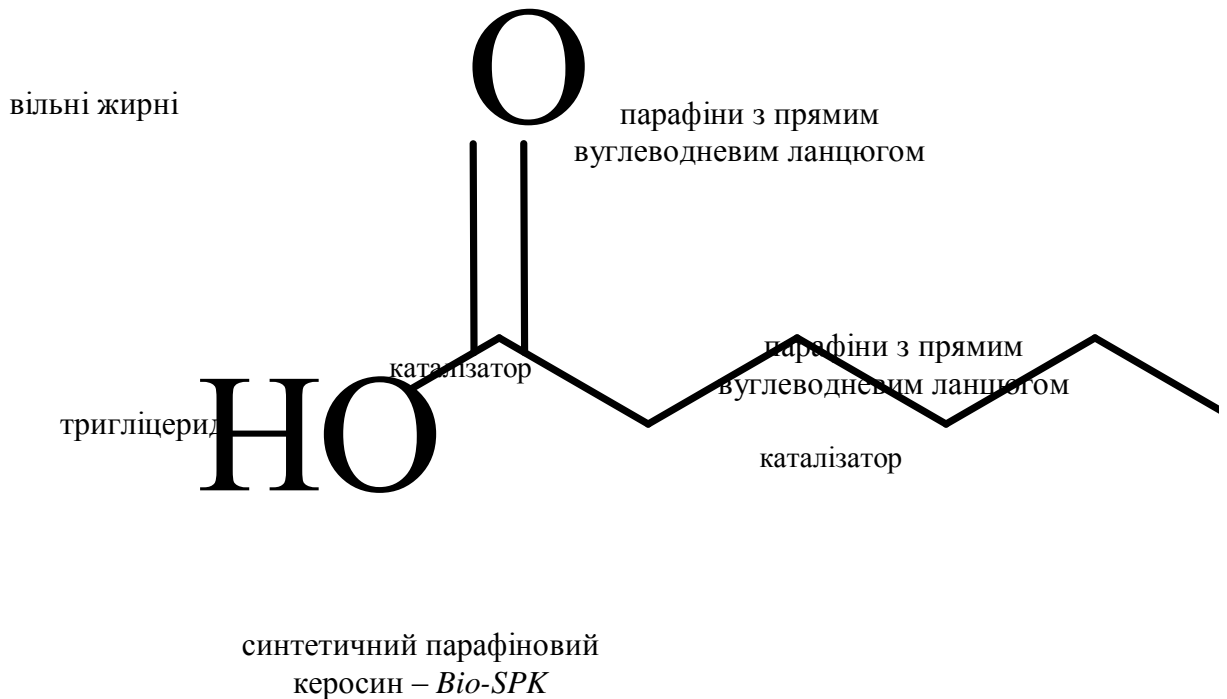


Рис. 3.1. Схема виробництва біокомпонентів палив для ПРД гідроочищенням жирів та олій

На останній стадії одержані вуглеводні піддаються процесам гідроочищення, гідрокрекінгу, гідроізомеризації, а також полімеризації. У результаті дизельні вуглеводневі ланцюги розриваються на більш короткі та розгалужені молекули, що є типовими для керосинових фракцій. Кінцевим продуктом є синтетичний парафіновий керосин (*Bio-SPK*); він містить молекули, аналогічні тим, що наявні в нафтовому паливі для ПРД [142].

Біомпонент палив для ПРД, одержаний цією технологією, є визнаним виробниками та експлуатантами ПС, і згідно зі стандартом ASTM D 7655 [11] може додаватися до традиційного нафтового палива у кількості до 50%. Серед переваг такого компонента розробники технології Дж. Кіндер, Т. Рамес та інші [142] зазначають те, що його якість не залежить від виду та властивостей вихідної сировини. Проте описаний компонент палива має певні недоліки. За хімічною

будовою він є сумішшю синтетичних парафінових вуглеводнів, що містяться в традиційному нафтовому паливі для ПРД, а отже, потрапляючи у навколишнє середовище, має життєвий цикл, аналогічний до традиційних нафтопродуктів, і справляє негативний вплив на об'єкти довкілля.

Технологія виробництва біокомпонентів палив для ПРД гідроочищенням жирів та олій зазвичай реалізується на обладнанні, типовому для нафтопереробних підприємств [144]. Реалізація технології у промислових масштабах потребує наявності на підприємстві великих обсягів сировини для забезпечення його безперервної роботи. Інакше кажучи, упровадження розглянутої технології потребує будівництва заводу з виробництва такого типу біокомпонентів, що за своїми масштабами буде аналогічним нафтопереробним підприємствам.

Беручи до уваги сучасний стан економіки України, технологія виробництва біокомпонентів палив для ПРД гідроочищенням жирів та олій є нерентабельною і важко впроваджуваною.

3.1.2. Технологія виробництва компонентів палив для повітряно-реактивних двигунів на основі естерів жирних кислот олій

Технологія отримання компонентів палив для ПРД з олій полягає в реакції їх переестерифікації простим спиртом (реакція алкоголізу). Як зазначають у своїх працях С.А. Нагорнов, К.І. Патриляк, М.Б. Степанов, М.В. Охріменко натепер, алкоголіз вважається найбільш ефективним порівняно з іншими типами реакцій переестерифікації [141, 144, 146–150].

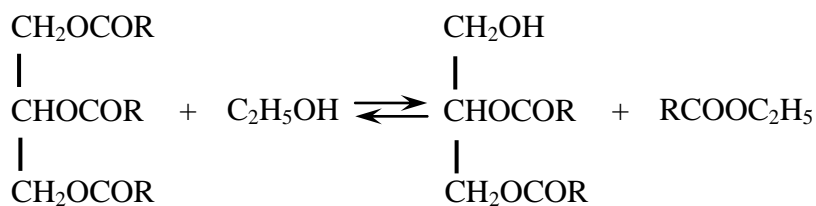
Основним компонентом олій є повні складні естери гліцерину та вищих аліфатичних (жирних) кислот – триацилгліцериди [151]. Властивістю складноестерної групи триацилгліцеридів є її здатність вступати у реакції обміну кислотними або спиртовими групами – реакції переестерифікації. У результаті реакції між складним естером та простим спиртом утворюються нові складні ЕЖК та вільний гліцерин (рис. 3.2).



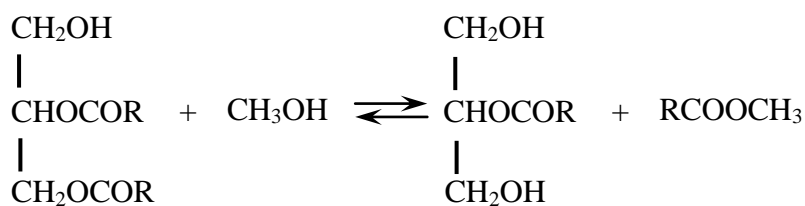
Рис. 3.2. Схема естерифікації триацилгліцеридів простим спиртом (етанолом)

Утворені складні естери містять спиртовий радикал та радикал кислоти вихідного естеру. Таким чином, під час реакції відбувається перехід ацильних радикалів естеру до молекули спирту. Ця реакція каталізується як кислотами, так і основами [144, 147]. Переестерифікація складається з ряду послідовних реакцій з дигліцеридами та моногліцеридами як проміжними продуктами. Першою стадією є утворення дигліцеридів і естерів, другою – моно гліцеридів і естерів, третьою – утворення естерів і гліцерину. Усі ці стадії є зворотними, а тому використовують надлишок спирту для забезпечення перебігу реакції в бік утворення естерів. Зазвичай для проведення реакції алкоголізу використовуються метиловий або етиловий спирти, рідше може використовуватися бутиловий спирт [140, 141, 144, 146–150]. Нижче подано схему алкоголізу тріацилгліцеридів, що перебігає послідовно за три стадії, у випадку, коли агент переестерифікації – метанол [144].

Триацилгліцерид + метиловий спирт \longrightarrow діацилгліцерид + метиловий естер жирної кислоти:

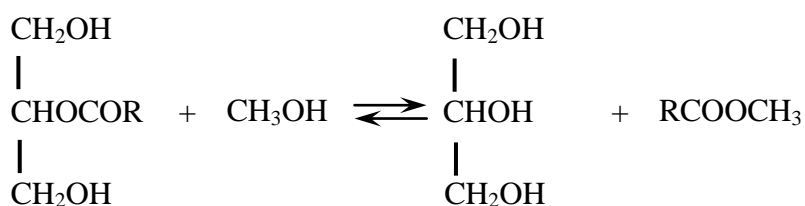


Діацилгліцерид + метиловий спирт \longrightarrow моноацилгліцерид + метиловий естер жирної кислоти:

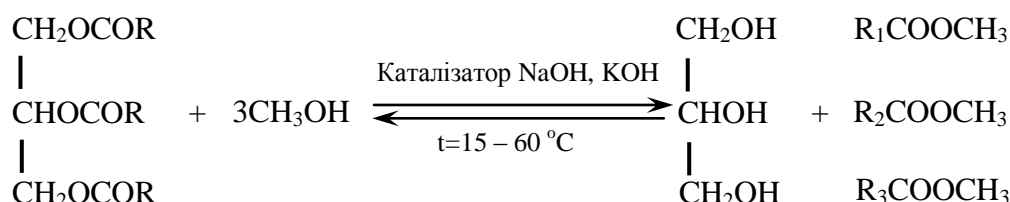


Моноацилгліцерид + метиловий спирт \longrightarrow гліцерин + метиловий естер

жирної кислоти:

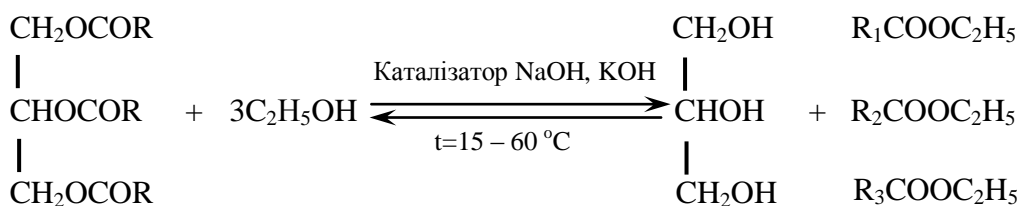


Сумарне рівняння реакції алкоголізу:



де R_1 , R_2 , R_3 – радикали жирних кислот, що розрізняються як кількістю атомів вуглецю, так і кількістю подвійних зв'язків.

Сумарне рівняння реакції алкоголізу з використанням етанолу перебігає аналогічно:



Технологія отримання ЕЖК з олій в останні 10–15 років набула значного поширення, більшою мірою для виробництва біодизелю [152–157]. Натепер вона є добре відпрацьованою і успішно реалізується як у лабораторних умовах, так і на промислових встановках різного масштабу. Існує досить багато способів та методів оптимізації параметрів виробництва ЕЖК, які детально описано у працях В.Г. Семенова, М.Б. Степанова, К.І. Патриляка [141, 149, 153] та ін. Загалом усі ці способи мають на меті одержання високоякісного біопалива, що відповідає сучасним вимогам. Так, сьогодні в Україні якість МЕЖК олій та жирів регламентується державним стандартом ДСТУ 6081:2009 [158], ЕЕЖК олій та жирів – ДСТУ 7178:2010 [159].

Для одержання біокомпонентів до складу палив для ПРД нами запропоновано спосіб, розроблений Інститутом біоорганічної хімії та нафтохімії

НАН України [149]. Суть його полягає у спеціальній попередній підготовці спирту та чітко встановлених параметрах, що забезпечують мимовільне розділення реакційної суміші на естерову та гліцеринову частини. Принципова блок-схема одержання ЕЖК алкоголізом олій складається з таких етапів (рис. 3.3).

Перший етап передбачає підготовку вихідної сировини. Для одержання ЕЖК олія, що використовується, має бути належної якості: бути профільтрованою, не містити механічних домішок або забруднень, мати певні фізико-хімічні характеристики, зазначені в ДСТУ 4492, ДСТУ 4534, ГОСТ 8988 [160–162]. Окрім того, готується спирт як агент переестерифікації, тобто оптимізуються його якісні показники до рівня, що відповідає вимогам технології.

На другому етапі готують розчин каталізатора переестерифікації – алкоголяту лужного металу (найчастіше натрію або калію), зазвичай розчиняючи у всьому об'ємі вихідного спирту розраховану згідно з регламентом наважку луку.

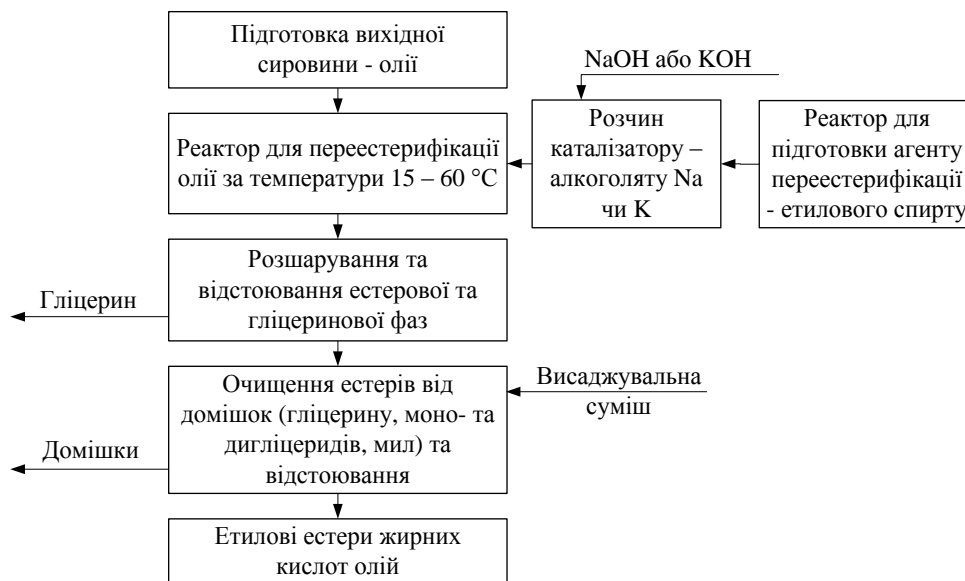


Рис. 3.3. Принципова блок-схема одержання ЕЖК олій методом алкоголізу

Наступним етапом є власне акоголіз олії. Олія завантажується у реактор, куди при постійному перемішуванні додається спирт з розчиненим каталізатором. Реакція алкоголізу перебігає за температури 15–60 °С. Внаслідок перебігу цільової реакції утворюються естери та вивільнюється гліцерин.

По закінченні перемішування реакційну суміш відправляють на відстоювання. Упродовж певного проміжку часу, що залежить від того, які спирт

та олію взято, відбувається самовільне розшарування з утворенням двох фаз – естерової та гліцеринової.

Заключним етапом є очищення естерів, відгонка з естерового шару надлишкового неконвертованого спирту, якщо це потрібно, та утилізація або подальше перероблення гліцеринової фази.

Розглядаючи переваги технології слід відзначити, що вона є досить простою для реалізації і дозволяє виробляти продукцію з відносно не високою собівартістю. Так, обладнання підприємства з виробництва біокомпонентів може обиратися залежно від необхідної кількості кінцевого продукту. Існуюче обладнання дозволяє виробляти в середньому 1–10 т продукції на добу [154–158]. Крім того, для реалізації технології потрібно лише три основні компоненти, вартість яких є істотно нижчою порівняно з нафтовою сировиною. Гліцерин як побічний продукт технології широко використовується у медичній, косметичній, харчовій, лакофарбовій та інших галузях промисловості, що робить виробництво майже безвідходним. Ще однією перевагою є використання відновлюваної сировини – олії та спирту (за умови використання етанолу), що у свою чергу забезпечує «сталість» процесу одержання біокомпонентів [85, 136].

3.2. Молекулярна будова, склад проміжних продуктів перероблення технічних олій (біокомпонентів)

Біокомпоненти є продуктами взаємодії повних складних естерів гліцерину і вищих аліфатичних (жирних) кислот (триацилгліцеридів) та простого спирту – метанолу або етанолу. За молекулярною будовою вони є складними естерами, до складу яких входить залишок жирної кислоти (ЖК) та простого спирту. Радикали ЖК є різними за кількістю атомів вуглецю та кількістю подвійних зв'язків [150]. Загальні формули МЕЖК та ЕЕЖК можна представити так:

де R – радикал жирної кислоти.

Кількісний та якісний вміст жирнокислотних залишків залежить від вихідної сировини, тобто олії. Жирнокислотний склад олій є досить неоднорідним і може варіюватися у межах одного виду олії до кількох відсотків [67, 98, 102, 103]. Як зазначають Б.Н. Тютюнников, Ф.Ф. Гладкий та інші дослідники така неоднорідність жирнокислотного складу олій зумовлена умовами вирощування рослин (кліматом, ґрунтовим покривом, наявністю добрив, рівнем зволоження), видовим та сортовим різноманіттям [152, 164–166]. Так, сьогодні з метою більш ефективного використання олій у різних галузях промисловості шляхом селекції виводяться сорти високоолійних рослин, що відрізняються підвищеним, або навпаки зниженим вмістом тієї чи іншої ЖК.

Літературні джерела подають лише орієнтовні або усереднені дані про жирнокислотний склад олій і відповідно естерів, одержаних на їх основі [152, 164]. За необхідності точного визначення складу естерів у кожному окремому випадку використовують хроматографічний аналіз.

Методом хроматографічного аналізу встановлено, що досліджувані біокомпоненти є сумішшю естерів ненасичених та в невеликій кількості насичених ЖК. Повний склад досліджуваних естерів наведено в таблицях 3.1, 3.2., з яких видно, що продукти переестерифікації ріпакової олії містять естери кислот C_{14} – C_{23} . Біокомпоненти приблизно на 80% складені трьома естерами ненасичених ЖК (октадеценової (олеїнової) – 52,6%, октадекадієнової (лінолевої) – 21,1%, октадекатрієнової (ліноленової) – 7,2%). У незначній кількості (~8%) наявні естери насичених ЖК. Решта сполук є естерами ненасичених ЖК, вміст яких в основному не перевищує 1%.

Таблиця 3.1

Хімічний та елементний склад МЕЖК

№ з/п	Назва сполуки	Хімічна формула	Молекулярна маса	Вміст естерів, % (мас.)	Вміст С, %	Вміст Н, %	Вміст О, %
1	МЕ тетрадеканової кислоти	$C_{15}H_{30}O_2$	242	0,024	0,0432	0,00726	0,00768
2	МЕ гексадецененової кислоти	$C_{17}H_{32}O_2$	268	0,200	0,408	0,0645	0,0639
3	МЕ гексадеканової кислоти	$C_{17}H_{34}O_2$	270	6,200	12,659	2,125	1,983
4	МЕ гептадецененової кислоти	$C_{18}H_{34}O_2$	282	0,047	0,096	0,017	0,0150
5	МЕ октадецененової (олеїнової) кислоти	$C_{19}H_{36}O_2$	296	52,60	120,038	19,086	16,826
6	МЕ октадекадієнової (лінолевої) кислоти	$C_{19}H_{34}O_2$	294	21,110	48,175	7,234	6,573
7	МЕ октадекатрієнової (ліноленової) кислоти	$C_{19}H_{32}O_2$	292	7,200	16,431	2,322	2,3
8	МЕ ектадеканової (стеаринової) кислоти	$C_{19}H_{38}O_2$	298	1,900	4,336	0,689	0,607
9	МЕ нонадецененової кислоти	$C_{20}H_{38}O_2$	310	1,118	2,686	0,428	0,358
10	МЕ нонадеканової кислоти	$C_{20}H_{40}O_2$	312	0,245	0,589	0,099	0,078
11	МЕ ейкозенової кислоти	$C_{21}H_{40}O_2$	324	1,251	3,155	0,504	0,400
12	МЕ ейкозанової кислоти	$C_{21}H_{42}O_2$	326	0,454	1,145	0,192	0,145
13	МЕ генейкозенової кислоти	$C_{22}H_{42}O_2$	338	4,200	11,098	1,779	1,343
14	МЕ генейкозанової кислоти	$C_{22}H_{44}O_2$	340	0,124	0,328	0,055	0,036
15	МЕ 13-докозенової (ерукової) кислоти	$C_{23}H_{44}O_2$	352	2,500	6,906	1,108	0,799
16	МЕ докозанової кислоти	$C_{23}H_{46}O_2$	354	0,216	0,598	0,096	0,069
17	МЕ тетракозенової кислоти	$C_{25}H_{48}O_2$	380	0,087	0,261	0,042	0,028
18	МЕ тетракозанової кислоти	$C_{25}H_{50}O_2$	382	0,087	0,261	0,043	0,028
19	Інші МЕ			0,437	0,747	0,204	0,139
20	Сума			100	230,305	36,095	34,679
Склад МЕЖК, %					76,493	11,988	11,519

Примітка: МЕ – метилові естери

Таблиця 3.2

Хімічний та елементний склад ЕЕЖК

№ з/п	Назва сполуки	Хімічна формула	Молекулярна маса	Вміст естерів, % (мас.)	Вміст С, %	Вміст Н, %	Вміст О, %
1	ЕЕ тетрадеканової кислоти	$C_{16}H_{32}O_2$	256	0,024	0,046	0,0077	0,00767
2	ЕЕ гексадецененої кислоти	$C_{18}H_{34}O_2$	282	0,200	0,432	0,0685	0,0639
3	ЕЕ гексадеканової кислоти	$C_{18}H_{36}O_2$	284	6,200	13,404	2,249	1,984
4	ЕЕ гептадецененої кислоти	$C_{18}H_{38}O_2$	296	0,047	0,102	0,018	0,0150
5	ЕЕ октадецененої (олеїнової) кислоти	$C_{20}H_{38}O_2$	310	52,60	126,345	20,146	16,826
6	ЕЕ октадекадієнової (лінолевої) кислоти	$C_{20}H_{36}O_2$	308	21,110	50,710	7,659	6,573
7	ЕЕ октадекатрієнової (ліноленової) кислоти	$C_{20}H_{34}O_2$	306	7,200	17,281	2,467	2,3
8	ЕЕ ектадеканової (стеаринової) кислоти	$C_{20}H_{38}O_2$	312	1,900	4,564	0,728	0,607
9	ЕЕ нонадецененої кислоти	$C_{22}H_{40}O_2$	324	1,118	2,6954	0,450	0,358
10	ЕЕ нонадеканової кислоти	$C_{22}H_{42}O_2$	326	0,245	0,647	0,104	0,078
11	ЕЕ ейкозенової кислоти	$C_{22}H_{42}O_2$	338	1,251	3,306	0,529	0,400
12	ЕЕ ейкозанової кислоти	$C_{22}H_{42}O_2$	340	0,454	1,199	0,192	0,145
13	ЕЕ генейкозенової кислоти	$C_{23}H_{44}O_2$	352	4,200	11,60	1,862	1,343
14	ЕЕ генейкозанової кислоти	$C_{23}H_{46}O_2$	354	0,124	0,343	0,055	0,036
15	ЕЕ 13-докозенової (ерукової) кислоти	$C_{24}H_{46}O_2$	366	2,500	7,207	1,159	0,799
16	ЕЕ докозанової кислоти	$C_{24}H_{48}O_2$	368	0,216	0,622	0,100	0,069
17	ЕЕ тетракозенової кислоти	$C_{26}H_{50}O_2$	394	0,087	0,271	0,044	0,028
18	ЕЕ тетракозанової кислоти	$C_{26}H_{52}O_2$	396	0,087	0,271	0,045	0,028
19	Інші ЕЕ			0,437	1,135	0,212	0,139
20	Сума			100	242,18	38,095	34,679
Склад ЕЕЖК %					76,894	12,095	11,011

Примітка: ЕЕ – етилові естери

Кількісний та якісний вміст певних ЕЖК, тобто склад біокомпонента, безпосередньо визначають його фізико-хімічні властивості. Головним чином властивості естерів залежать від молекулярної будови радикалів ЖК, з яких вони утворені. Згідно з даними [122, 144, 153, 164–166] ненасичені ЖК наявні в рослинних оліях частіше ніж насичені (близько 4/5 від загального вмісту).

ЕЖК являють собою нерозгалужені вуглеводневі ланцюги з кількістю атомів вуглецю у кислотних радикалах 14–24 та молекулярною масою в межах 240–380. У результаті реакції естерифікації триацилгліцериду простим спиртом молекула естеру містить радикал ЖК з карбонільною групою $-C=O$ (ацильний або кислотний залишок) та радикал спирту, поєднаний атомом кисню з карбонільною групою [122, 153]. Інакше кажучи, естери є похідними ЖК, у яких гідроксил $-OH$ карбоксильної групи заміщений спиртовим радикалом з гідроксильним атомом кисню:

де R_1, R_2, R_3 – радикали ЖК;

R – радикал простого спирту.

Із праць [153, 164] відомо, що в ацильних залишках кут валентного зв'язку між атомами вуглецю для насичених зв'язків становить 110° (що відповідає sp^3 -гібридизації атомів вуглецю, які утворюють лише σ -зв'язки). Завдяки цьому насичені ацили мають пряму форму (рис. 3.4). Відповідно естери насичених ЖК розміщуються у просторі у вигляді прямих незігнутих ланцюгів [153].

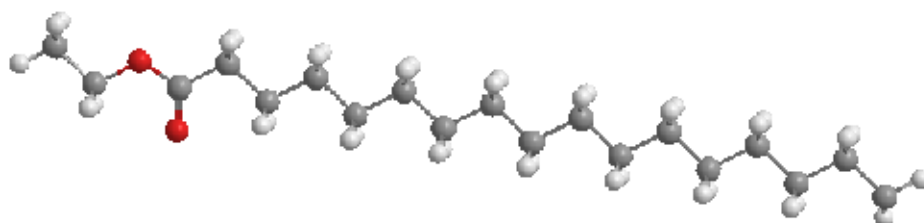


Рис. 3.4. Просторова формула естеру насиченої ЖК

Для ненасичених подвійних зв'язків (що відповідає sp^2 -гібридизації атомів вуглецю, які утворюють як σ -зв'язки, так і π -зв'язки) кут валентного зв'язку між атомами вуглецю становить 120° . Наявність в ацилах подвійного зв'язку обмежує обертання sp^2 -гібридизованих атомів вуглецю відносно один одного, що зумовлює існування ненасичених ЖК у вигляді геометричних ізомерів. Майже у всіх ненасичених ЖК, що наявні в оліях, подвійні зв'язки перебувають у *цис*-конфігурації [153, 164, 166]. Наявність *цис*-подвійних зв'язків впливає на форму молекули ЖК, а отже і на форму естеру цієї кислоти: робить її зігнутою та менш компактною (рис. 3.5) [153]. З цієї причини молекули естерів ненасичених кислот у *цис*-формі займають більший об'єм, а при утворенні кристалів укладаються не так щільно, як *транс*-ізомери. Ацили ненасичених ЖК у *транс*-конфігурації (рис. 3.6) в оліях трапляються дуже рідко [152, 156].

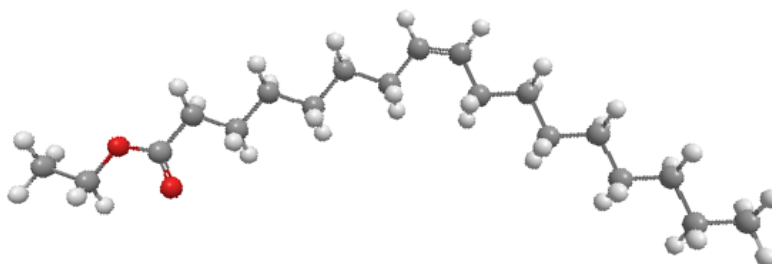


Рис. 3.5. Просторова формула естеру ненасиченої ЖК у *цис*-конфігурації

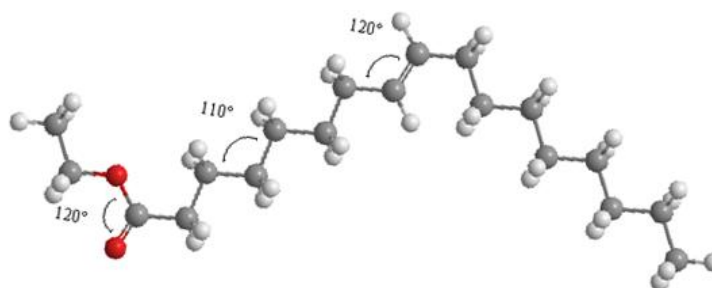


Рис. 3.6. Просторова формула естеру ненасиченої ЖК у *транс*-конфігурації

Загалом будова ацильних радикалів впливає на фізичні та хімічні властивості естерів [152–154, 164, 166–168]. Зі збільшенням довжини вуглеводневого ланцюга компактність взаємного розміщення молекул зменшується – густина естерів зменшується. В естерах ненасичених ЖК за однакової кількості атомів вуглецю, зростання кількості ізольованих подвійних

зв'язків призводить до підвищення їх густини. Чим вищий ступінь ненасиченості кислотних радикалів, тим більшою є густина естерів [154, 156].

Кількість атом вуглецю та наявність подвійних зв'язків у молекулах впливає і на в'язкість естерів. Для сполук з більшою кількістю подвійних зв'язків в'язкість є меншою. Зі збільшенням довжини ацильних радикалів ЖК в'язкість естерів зростає. В'язкість естерів є помітно меншою ніж в'язкість відповідних ЖК завдяки відсутності в естерів асоціації в карбоксильній групі [152, 154, 164–167].

Зі збільшенням кількості вуглецевих атомів у радикалі ЖК та зі зменшенням у ньому кількості подвійних зв'язків температури плавлення та застигання естерів підвищуються [122, 152–154]. Температура плавлення естерів ненасичених ЖК є нижчою порівняно з естерами насичених жирних кислот з однаковою кількістю атомів вуглецю в молекулі. Для ненасичених естерів з однаковою довжиною вуглеводневого ланцюга температура плавлення та застигання знижується зі збільшенням кількості подвійних зв'язків. Загалом температура застигання естерів знижується у ряду насичені – *транс*-ізомери – *цис*-ізомери.

Збільшенн довжини вуглеводневого ланцюга зумовлює підвищення температури кипіння ЕЖК. Етилові естери мають дещо вищу температуру кипіння ніж метилові естери відповідних ЖК. Це зумовлюється наявністю додаткової метиленової групи у радикалі етилового спирту. Під час кипіння естери не утворюють азеотропних сумішей [154, 164–167].

3.3. Дослідження впливу естерів жирних кислот ріпакової олії на технічні характеристики палива для повітряно-реактивних двигунів

Як було зазначено, найбільш поширеною сировиною для виробництва біопалив на основі ЕЖК на території України є ріпакова олія [66, 136]. Тому для дослідження основних фізико-хімічних властивостей біокомпонентів використали МЕЖК та ЕЕЖК ріпакової олії з визначеними характеристиками (табл. 3.3).

Таблиця 3.3

Фізико-хімічні властивості естерів жирних кислот олій

№ з/п	Найменування показника	МЕЖК ріпакової олії	ЕЕЖК ріпакової олії
1	Густина за $t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, кг/м^3	887	873
2	В'язкість за $t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{мм}^2/\text{с}$	8,34	7,62
3	Температура застигання, $^{\circ}\text{C}$	мінус 17	мінус 16
4	Температура спалаху, $^{\circ}\text{C}$	37,5	38
5	Температура кипіння, $^{\circ}\text{C}$	63 – 355	78 – 366

Аналіз компонентного складу ЕЕЖК ріпакової олії показав, що в продукті містяться такі супутні речовини: вільний спирт, гліцерин, продукти неповної переестерифікації (моно-, дигліцериди), а також натрієві або калієві солі жирних кислот (табл. 3.4). Наявність подібних речовин унеможлиблює використання біокомпонентів подібної якості у складі палив для ПРД.

Таблиця 3.4

Компонентний склад суміші ЕЕЖК ріпакової олії

№ з/п	Компоненти	Вміст, %
1	Загальний вміст естерів	83,8
2	Моногліцериди	1,1
3	Дигліцериди	0,8
4	Тригліцериди	0,73
5	Гліцерин, спирт та домішки	13,57

Значна кількість гліцерину свідчить про неповноту перебігу реакції переестерифікації та неповне перетворення жирів в естери. Наявність вільного гліцерину може спричинити закупорювання фільтрів паливної системи ПС, нагромадження його на дні паливних баків [169].

Наявність у ЕЖК залишків каталізатора – гідроксиду натрію або калію або їх солей може призводити до утворення відкладень на деталях двигунів.

Етанол (температура кипіння $78\text{ }^{\circ}\text{C}$) та метанол (температура кипіння $63\text{ }^{\circ}\text{C}$) спричиняють зниження температури початку кипіння палив для ПРД, що під час

експлуатації ПС негативно впливає на процеси сумішоутворення та горіння [169, 170].

Вміст води в ЕЖК є недопустимим, оскільки вода може бути джерелом корозії, а також середовищем для розвитку мікроорганізмів [4, 5, 169, 170].

Таким чином, біокомпоненти, одержані за відомою технологічною схемою (рис. 3.3), не можуть бути безпосередньо використані у складі палив для ПРД., що зумовило пошуки способів вироблення біокомпонентів вищої якості.

Сьогодні багатьма вченими ведуться дослідження з розроблення способів підвищення якості біопалив. Із праць С.А. Нагорнова, Д.С. Дворецького відомий спосіб модифікування біопалив, суть якого полягає у додаванні до них складних естерів органічних аліфатичних кислот та спиртів меншої молекулярної маси [144]. Такий спосіб досить ефективний, проте основною складністю є забезпечення достатньої кількості сировини для реалізації цього способу у промислових масштабах.

Авторами В.І. Кириченком, В.В. Кириченком запропоновано метод трансетерифікації олій, що передбачає реакцію подвійного обміну між триацилгліцеридами олій та низькомолекулярними естерами – алкіл-ацетатами [137, 138]. Результати досліджень показують, що одержані біопродукти мають задовільні низькотемпературні властивості. Проте, окрім цільового продукту вони містять значну кількість небажаних компонентів. Загалом у працях авторів недостатньо висвітлено питання економічної ефективності цього методу.

На підставі аналізу досвіду вітчизняних та закордонних учених у виробництві біопалив на основі рослинних олій сформульовано низку вимог до процесу одержання біокомпонентів:

- повне перетворення тригліцеридів у естери;
- повне видалення вільного гліцерину, що виділяється у процесі етерифікації;
- повне видалення залишків каталізатора;
- повне видалення спирту, що використовується як агент переестерифікації;
- відсутність вільних жирних кислот та продуктів неповної переестерифікації.

Так, процес, що відповідатиме зазначеним вимогам, дозволить виробляти біокомпоненти, придатні для модифікування палив для ПРД.

3.4. Модель технологічного процесу виробництва біокомпонентів

Виходячи зі сформульованих вимог до якості біокомпонентів, можна припустити, що підвищення чистоти естерів олій дозволить вирішити питання сумісності біопалива та ПРД. Для досягнення цієї мети у роботі запропоновано використовувати метод термічної перегонки, що широко й ефективно застосовується у сучасній хімічній технології для очищення та розділення різноманітних хімічних речовин [120]. Процес розділення речовин перегонкою ґрунтується на різних температурах кипіння окремих речовин, що входять до складу розділюваної суміші. Найбільш доступною та простою у реалізації є атмосферна перегонка [121, 123]. Використання сучасного обладнання дозволяє підтримувати температурний режим до 400–450 °С навіть у лабораторних умовах.

Проте, із праць [171, 172], присвячених дослідженню фракційного складу та термічної стабільності ЕЖК, відомо, що для більшості естерів олій температура кипіння є вищою ніж температура їх термічного розкладу. У зв'язку з цим під час перегонки відбуваються ізомеризація, полімеризація та піроліз естерів з утворенням нетекучого залишку та смол.

Для уникнення процесів термічної деструкції набули поширення такі методи термічної перегонки, як перегонка під вакуумом, молекулярна дистиляція та перегонка на тонких плівках [120, 123, 171, 172]. Перегонка під вакуумом або вакуумне фракціонування є найпростішим у реалізації. Принцип цього методу подібний атмосферній перегонці і відрізняється наявністю обладнання для зниження тиску в системі.

Таким чином, для досягнення максимально повної перегонки естерів та уникнення їх термічного розкладу запропоновано проводити процес вакуумної дистиляції за пониженого тиску [171].

З метою розроблення та обґрунтування процесу вакуумної дистиляції використано основи хімічної термодинаміки [173–175]. Під процесом кипіння розуміють випаровування рідини з усього її об'єму. Із підвищенням температури швидкість випаровування рідини з поверхні зростає, що спричиняє швидке підвищення тиску насиченої пари [176]. Коли тиск насиченої пари рідини досягає нормального тиску 101,3 кПа, розпочинається процес кипіння. Температура, за якої виконується ця умова, називається нормальною температурою кипіння [173]. Відповідно, змінюючи зовнішній тиск, можна змінювати температуру кипіння рідини. Залежність тиску насиченої пари рідини від температури та залежність температури кипіння від зовнішнього тиску описується рівнянням Клапейрона–Клаузіуса. Рівняння у вигляді

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{ф.н.}}{T\Delta V_{ф.н.}}, \quad (3.1)$$

застосовується до будь-якого двофазового рівноважного переходу в однокомпонентній системі. Для процесу переходу рідина – пар рівняння Клапейрона–Клаузіуса може бути записано як:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{вип.}}}{RT^2}, \quad (3.2)$$

що в інтегральній формі має вигляд:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \right). \quad (3.3)$$

Для добору оптимальних умов процесу вакуумного фракціонування ЕЖК будували залежність температури їх кипіння від зовнішнього тиску. Рівняння (3.1)–(3.3) є справедливими лише для однокомпонентних систем. Тому розрахунок залежності і розраховували для кожного індивідуального естеру, що входить до складу суміші МЕЖК. Оскільки, всі естери є речовинами аналогічної будови, криві температур кипіння від зовнішнього тиску були розраховані для естерів, що містяться у суміші у найбільшій кількості і становлять загалом близько 98,5% МЕЖК. Вмістом окремих естерів, кількість яких становила менше ніж 0,5% знехтували. Для розрахунку залежності за рівнянням (3.3) визначали значення T_1 . За значення T_2 брали температуру кипіння естерів за нормального

тиску P_2 , значення P_1 задавали в діапазоні 0,001–100 кПа. Значення теплоти випаровування $\Delta H_{\text{вип}}$ є індивідуальним для кожної речовини і наведено у відповідних довідниках та статтях (табл. 3.5) [177–179]. Загалом можна зробити висновок, що їх теплоти випаровування має малий діапазон: 57500–67700 Дж/моль для МЕЖК та 58600–69300 Дж/моль для ЕЕЖК. Аналогічно розраховували криві кипіння індивідуальних естерів, що входять до складу суміші ЕЕЖК.

Таблиця 3.5

Термодинамічні властивості ЕЖК для процесу випарування за нормального тиску

Назва сполуки	$T_{\text{кип.}}$, °C	$\Delta H_{\text{вип.}}$, Дж/моль	Назва сполуки	$T_{\text{кип.}}$, °C	$\Delta H_{\text{вип.}}$, Дж/моль
МЕ гексадецевої кислоти	341,4	58500	ЕЕ гексадецевої кислоти	357,2	60300
МЕ пальмітинової кислоти	332,1	57500	ЕЕ пальмітинової кислоти	342,2	58600
МЕ олеїнової кислоти	351,4	59600	ЕЕ олеїнової кислоти	385,9	63500
МЕ лінолевої кислоти	373,3	62100	ЕЕ лінолевої кислоти	388,3	63700
МЕ ліноленової кислоти	364,4	61100	ЕЕ ліноленової кислоти	374,4	62200
МЕ стеаринової кислоти	355,5	60100	ЕЕ стеаринової кислоти	356	60100
МЕ нонадецевої кислоти	383,7	63200	ЕЕ нонадецевої кислоти	388,4	63800
МЕ нонадеканової кислоти	362,8	60900	ЕЕ нонадеканової кислоти	359,1	60500
МЕ ейкозенової кислоти	402,2	65300	ЕЕ ейкозенової кислоти	416,5	67000
МЕ генейкозенової кислоти	416,8	67000	ЕЕ генейкозенової кислоти	-	-
МЕ ерукової кислоти	422,9	67700	ЕЕ ерукової кислоти	436,8	69300
МЕ докозанової кислоти	398,0	64900	ЕЕ докозанової кислоти	387,8	63700

Примітка: МЕ – метилові естери, ЕЕ – етилові естери.

За результатами розрахунків будували діаграми фазової рівноваги МЕЖК (рис. 3.7) та ЕЕЖК (рис. 3.8). Температури кипіння МЕЖК мають досить вузький діапазон, що за нормального тиску становить близько 332–423 °C. Відомо [180, 181], що МЕЖК зберігають термічну стабільність за температур нижчих за 270 °C. У температурному діапазоні від 270–275 °C до 400 °C відбуваються

процеси *цис-транс*-ізомеризації подвійних зв'язків у ацильних радикалах естерів. За температур 300–375 °С відбуваються процеси полімеризації естерів з утворенням гексенових кілець за реакцією Дільса–Адлера. За температур 360–400 °С і вище відбувається піроліз естерів з утворенням насичених естерів меншої молекулярної маси (C_5 – C_{14}) та н-алканів (C_8 – C_{15}). Загалом на кінетику термічного розкладу МЕЖК впливає не тільки температура, але й час високотемпературного впливу.

Температури кипіння ЕЕЖК є дещо вищими і лежать у діапазоні 343–458 °С (рис. 3.8). Це можна пояснити наявністю додаткової метиленової групи у спиртових радикалах естрів і відповідно збільшенням їх молекулярної маси. Через вплив високих температур в ЕЕЖК відбуваються процеси подібні до МЕЖК: *цис-транс*-ізомеризація за температур 275–400 °С, полімеризація за температур 300–425 °С, піроліз за температур вищих за 350 °С [182, 183].

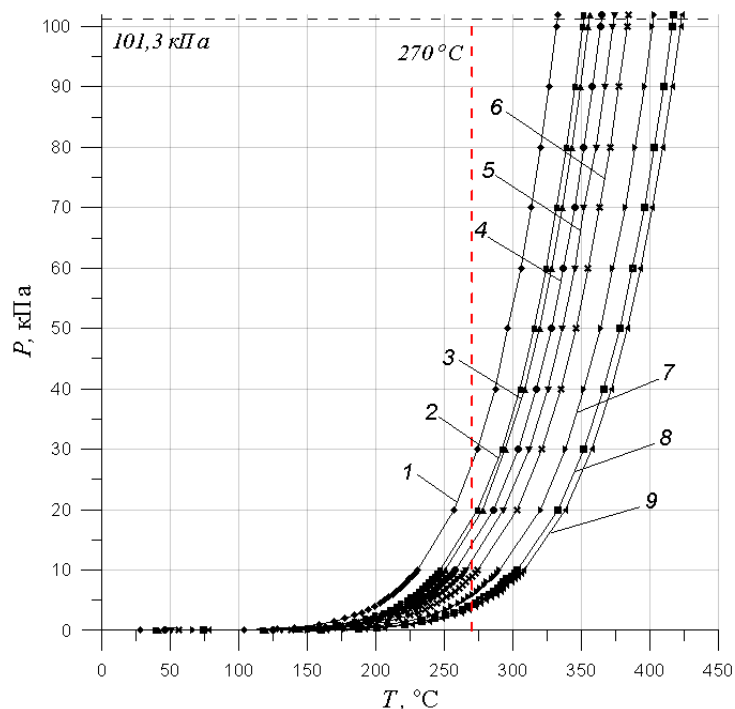


Рис. 3.7. Діаграма фазового переходу рідина – пар для метилових естерів кислот: 1 – пальмітинової; 2 – олеїнової; 3 – стеаринової; 4 – ліноленової; 5 – лінолевої; 6 – нонадеценової; 7 – ейкозенової; 8 – генейкозенової; 9 – ерукової

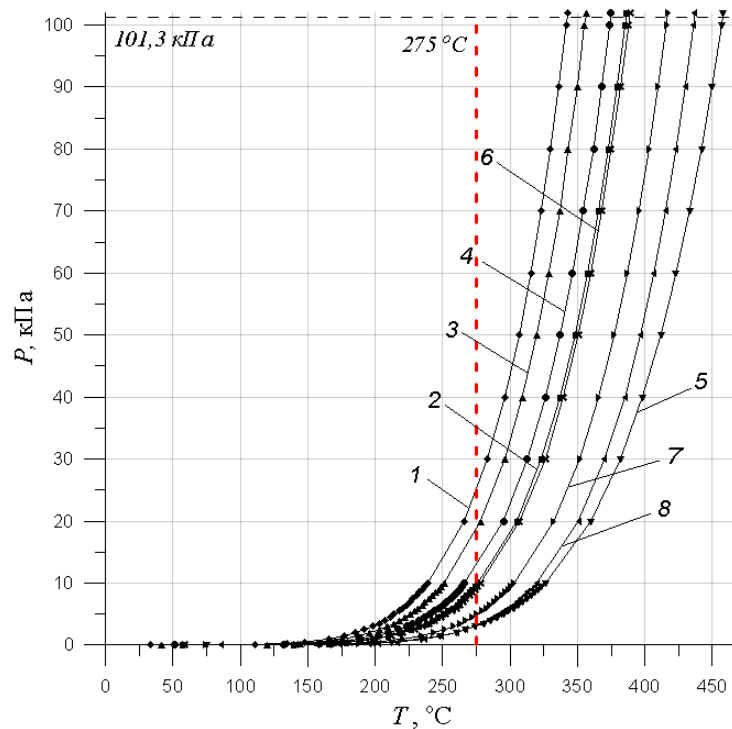


Рис. 3.8. Діаграма фазового переходу рідина – пар для етилових естерів кислот: 1 – пальмітинової; 2 – олеїнової; 3 – стеаринової; 4 – ліноленової; 5 – лінолевої; 6 – нонадеценної; 7 – ейкозенової; 8 – ерукової.

Із наведених діаграм видно, що температури кипіння естерів за атмосферного тиску містяться за умовною лінією їх термічного розкладу (позначено червоною лінією на графіках). Відповідно до даних термічного розкладу розглянутих естерів тиск у системі має бути зниженим на стільки, щоб забезпечувати перегонку МЕЖК до температури 270 °С та ЕЕЖК – до 275 °С. При цьому чим менший буде тиск, тим менший буде час нагрівання естерів до точки кипіння і відповідно час високотемпературного впливу.

Беручи до уваги технічні характеристики лабораторної установки, запропоновано проводити вакуумну перегонку за тиску 0,4–0,7 кПа. Проведення процесу у такому діапазоні дозволяє досягти істотного зниження температур кипіння естерів. Розрахований діапазон температур кипіння МЕЖК становить: початок кипіння у межах 135–149 °С, кінець кипіння – 195–211 °С (рис. 3.9). Для ЕЕЖК температурний діапазон перегонки становить: початок кипіння 142–156 °С, кінець кипіння – 210–226 °С (рис. 3.10). Такі умови перебігу процесу дозволяють дистилювати ЕК та уникнути їх температурного розкладу [183].

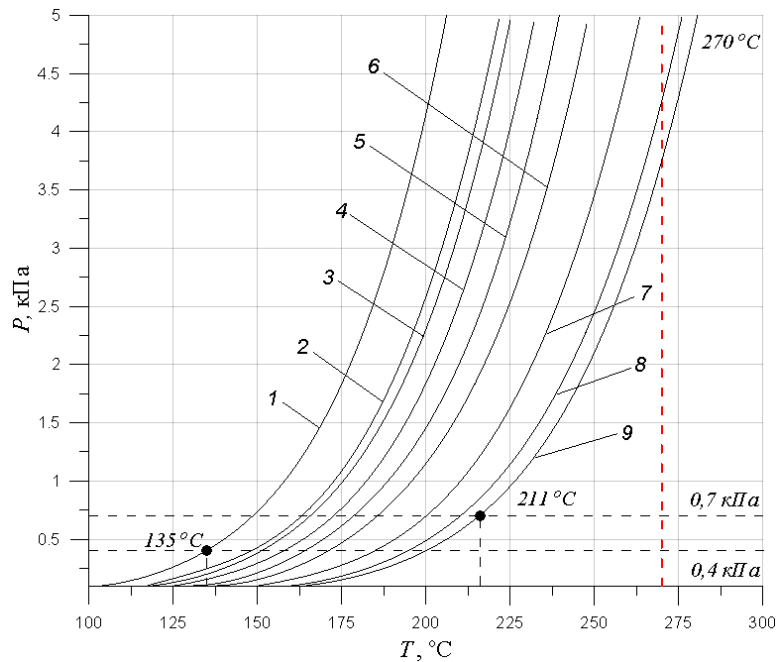


Рис. 3.9. Діаграма фазового переходу рідина – пар для метилових естерів кислот у діапазоні 0,001 – 5 кПа: 1 – пальмітинової; 2 – олеїнової; 3 – стеаринової; 4 – ліноленої; 5 – лінолевої; 6 – нонадеценової; 7 – ейкозенової; 8 – генейкозенової; 9 – ерукової.

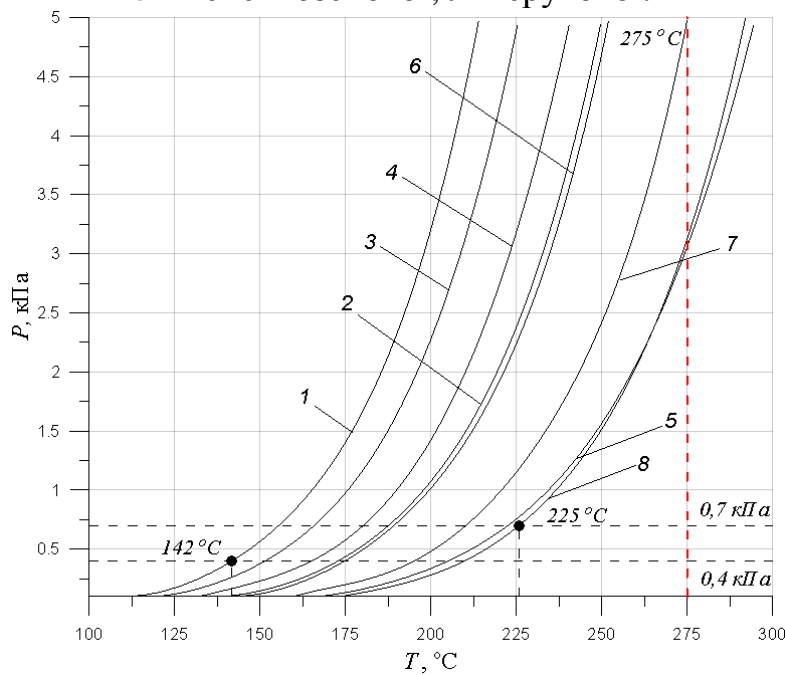


Рис. 3.10. Діаграма фазового переходу рідина – пар для етилових естерів кислоту діапазоні 0,001 – 5 кПа: 1 – пальмітинової; 2 – олеїнової; 3 – стеаринової; 4 – ліноленої; 5 – лінолевої; 6 – нонадеценової; 7 – ейкозенової; 8 – ерукової.

Загалом можна виділити три основні стадії процесу вакуумного фракціонування:

- відділення метанолу (етанолу) на початковій стадії перегонки;
- виділення ЕЖК;

- відділення нетекучого залишку, що залишається після завершення процесу перегонки.

Основний продукт, одержаний у результаті вакуумної перегонки, надалі фільтрують; це є останньою стадією вироблення біокомпонентів. Детальний опис установки вакуумної дистиляції та етапи запропонованого нами способу вдосконалення біокомпонентів детально викладено у розділі 2. Удосконалену схему процесу вироблення біокомпонентів показано на рис. 3.11 [183].

Ефективність запропонованого методу вдосконалення властивостей ЕЖК ріпакової олії ілюструють таблиці 3.6 –3.8, у яких наведено компонентний склад МЕЖК та ЕЕЖК, одержаних традиційним та удосконаленим способами, а також фізико-хімічні властивості зазначених продуктів. Зовнішній вигляд зразків ЕЖК, досліджених в дисертаційній роботі, показано на рис. 3.12

Таблиця 3.6

Компонентний склад ЕЕЖК, одержаних традиційним та удосконаленим способами

№ з/п	Компоненти	Суміш ЕЕЖК	Суміш ЕЕЖК після вакуумного фракціонування	Суміш ЕЕЖК	Суміш ЕЕЖК після вакуумного фракціонування
1	Загальний вміст естерів, %	82,3	< 99%	83,8	< 99%
2	Моногліцериди, %	1,84	–	1,1	–
3	Дигліцериди, %	0,82	–	0,8	–
4	Тригліцериди, %	1,13	–	0,73	–
5	Гліцерин, спирт та домішки, %	13,91	> 1%	13,57	> 1%

Як видно з даних, наведених у таблиці, суміші МЕЖК та ЕЕЖК після очищення майже не містять таких небажаних компонентів, як спирт, гліцерин, моно-, дигліцеридів, вільних ЖК та інших супутніх речовин, а отже істотно підвищується якість кінцевого продукту.

Із таблиць 3.7 та 3.8 бачимо, що в результаті вакуумної дистиляції МЕЖК та ЕЕЖК були змінені деякі фізико-хімічні властивості, зокрема густина МЕЖК та ЕЕЖК знизилася на 0,69 і 0,9 %, кінематична в'язкість – на 3,54 і 19,3%,

температура застигання – на 15,6 і 11,76 % відповідно. За рахунок видалення спиртів температура спалаху МЕЖК та ЕЕЖК значно підвищилася і досягла значень, типових для ЕЖК.

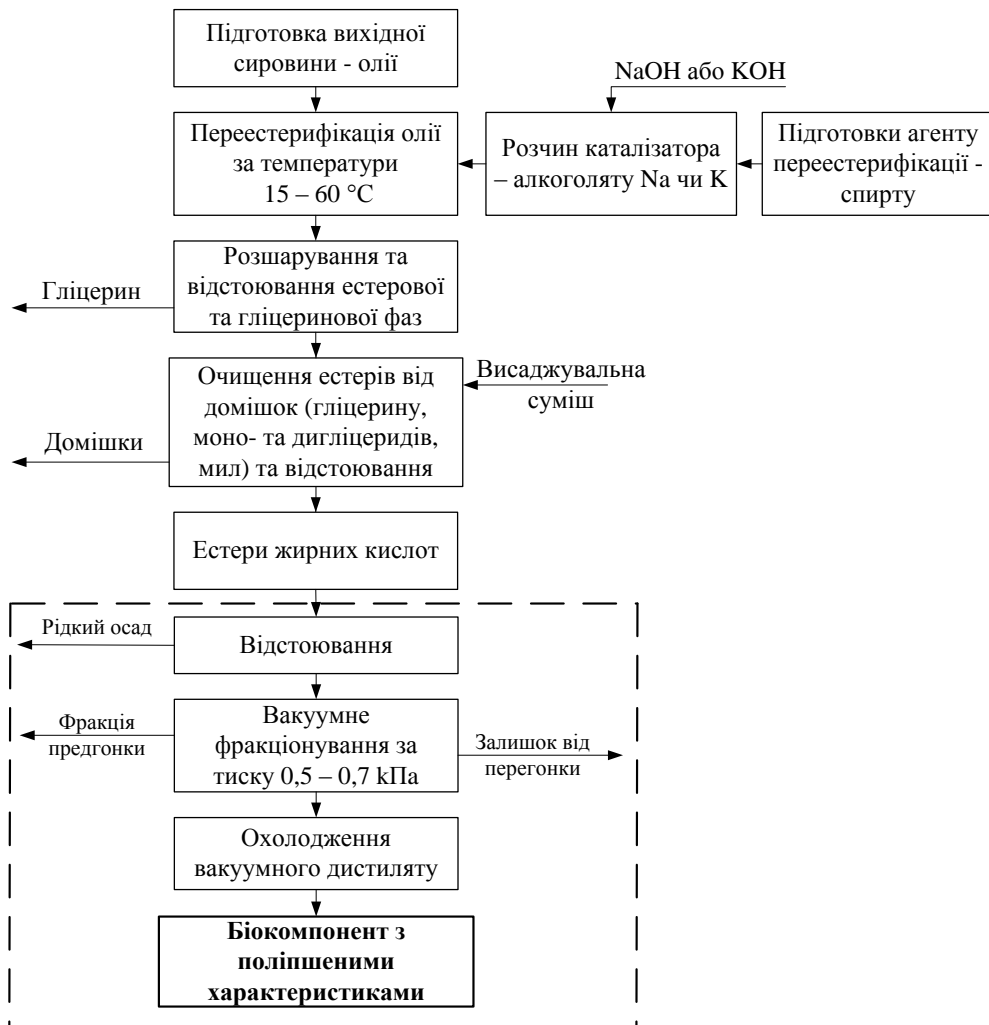


Рис. 3.11. Удосконалена схема вироблення біокомпонентів вакуумною дистиляцією

Таблиця 3.7

Фізико-хімічні властивості ЕЕЖК, одержаних традиційним та удосконаленим способами

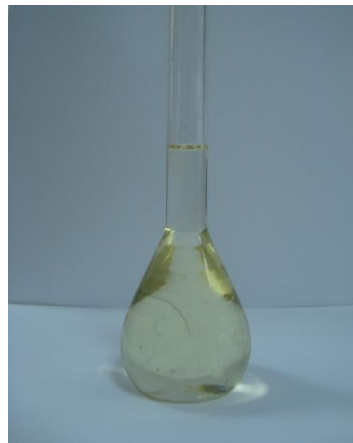
№ з/п	Найменування показника	Суміш ЕЕЖК	Суміш ЕЕЖК після вакуумного фракціонування	Зміна показників, %
1	Густина за $t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{кг}/\text{м}^3$	873	867	- 0,69
2	Кінематична в'язкість за $t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{мм}^2/\text{с}$	7,62	7,35	- 3,54
3	Температура застигання, $^{\circ}\text{C}$	-	мінус18,5	- 15,6
4	Температура спалаху, $^{\circ}\text{C}$	38	170	+ 347,4

Фізико-хімічні властивості ЕЕЖК, одержаних традиційним та удосконаленим способами

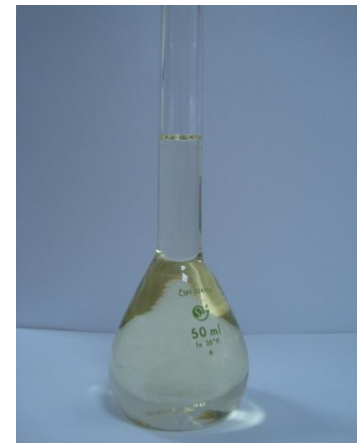
№ з/п	Найменування показника	Суміш МЕЖК	Суміш МЕЖК після вакуумного фракціонування	Зміна показників, %
1	Густина за $t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, кг/м^3	887	879	- 0,9
2	Кінематична в'язкість за $t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{мм}^2/\text{с}$	8,34	6,73	- 19,3
3	Температура застигання, $^{\circ}\text{C}$	мінус 17	мінус 19	- 11,76
4	Температура спалаху, $^{\circ}\text{C}$	37,5	167	+ 345,3



а



б



в

Рис. 3.12. Зовнішній вигляд зразків біокомпонентів: а – МЕЖК, б – МЕЖК після вакуумної перегонки, в – ЕЕЖК після вакуумної перегонки

Удосконалення процесу вироблення біокомпонентів на стадії вакуумної дистиляції дозволило уникнути термічної деструкції ЕЖК і забезпечити високий рівень очищення від побічних продуктів процесу переестерифікації олій та продуктів термічного розкладу естерів. Це дає підстави припустити, що одержані ЕЖК можна використовувати як компоненти для модифікування палив для ПРД [184–186].

3.5. Дослідження міжмолекулярної взаємодії у системі «вуглеводневе паливо – естери жирних кислот»

Для дослідження та встановлення закономірностей впливу одержаних компонентів рослинного походження на фізико-хімічні властивості нафтового палива для ПРД необхідним є ґрунтовний аналіз механізмів компаундування (змішування) палив для ПРД та біокомпонентів, а також природи міжмолекулярної взаємодії у системі «вуглеводневе паливо – естери жирних кислот». Така потреба зумовлена тим, що це питання недостатньо висвітлено у вітчизняній та зарубіжній науковій літературі. Так, у працях [187–189] наводяться дані про розчинність триацилгліцеридів рослинних олій у деяких полярних розчинниках. У працях закордонних науковців [188–194] наводяться дані про розчинність біодизельних та дизельних палив у різноманітних органічних розчинниках. Проте інформація щодо взаємної розчинності ЕЖК та вуглеводнів керосино-газойлевої фракції перероблення нафти (паливо для ПРД) в сучасній літературі не висвітлена. Отже, зазначене питання потребує вивчення та систематизації. Зразки модифікованих палив для ПРД можна розглядати на макрорівні як двокомпонентну систему, у якій кожен з компонентів (паливо для ПРД та біокомпонент) перебувають у рідкому стані за нормальних умов. Водночас на мікрорівні модифіковане паливо для ПРД є багатокомпонентною системою, до складу якої входять парафінові, нафтеніві, ароматичні вуглеводні, насичені та ненасичені ЕЖК.

З метою дослідження та аналізу процесів компаундування (змішування) вуглеводневих палив та ЕЖК використано основи фізичної хімії: процеси міжмолекулярної взаємодії, колоїдної хімії та теорію розчинів [173].

Розчинення є складним фізико-хімічним процесом. На думку прихильників фізичної теорії [195], розчинення є рівномірним розподілом частинок розчиненої речовини по всьому об'єму розчинника. Згідно з хімічною теорією [196] розчини – це системи, утворені частинками розчинника, розчиненої речовини і нестійких хімічних сполук, що утворюються між ними через водневий зв'язок або

електростатичні сили взаємодії. У сучасній теорії розчинів процес розчинення розглядається як взаємодія між частинками різної полярності [173–175].

Із праць [122, 173, 174] відомо, що в основу процесів розчинення (змішування) речовин покладено процес сольватації – взаємодії частинок розчинника з частинками розчинюваної речовини. У процесі розчинення частина енергії виділяється внаслідок розривання зв'язків між молекулами розчинюваної речовини, а частина поглинається під час утворення нових зв'язків між молекулами розчинника та розчиненої речовини. Тобто процес розчинення визначається міжмолекулярною взаємодією компонентів системи. До міжмолекулярної взаємодії належать сили ван-дер-ваальсової взаємодії та водневі зв'язки [173].

Для аналізу процесу розчинення ЕЖК у вуглеводневому паливі необхідно встановити наявність та роль зазначених сил між молекулами ЕЖК. Як було зазначено, молекула естерів являє собою радикал жирної кислоти з карбонільною групою $-C=O$, що сполучена гідроксильним атомом кисню з радикалом спирту [122, 144].

Наявність атомів кисню свідчить про здатність молекул до утворення водневих зв'язків. Так, вони можуть бути акцепторами водневого зв'язку. Водночас атоми водню у молекулах естерів пов'язані міцними ковалентними зв'язками з атомами вуглецю у кислотних та спиртових радикалах і не здатні бути донорами водневого зв'язку [122]. З цього випливає, що водневі зв'язки між молекулами ЕЖК не утворюються, а молекули не здатні до взаємної асоціації через водневі зв'язки.

Молекули естерів можуть утворювати водневі зв'язки лише з іншими молекулами, будучи акцепторами такого зв'язку. Це пояснює розчинність естерів з кількістю атомів вуглецю в ацильних залишках до 5 у воді та спиртах, у полярних молекулах яких атоми водню вступають у взаємодію з електронегативними атомами кисню. Проте зі зростанням довжини вуглеводневого ланцюга розчинність естерів у полярних розчинниках знижується.

Водневий зв'язок є окремим випадком диполь-дипольної або орієнтаційної ван-дер-ваальсової взаємодії. Основу орієнтаційної взаємодії (сили Кізома) становить здатність до орієнтації одних молекул відносно інших, протилежними за знаком зарядами [173].

Електронегативність атомів кисню (3,5) в молекулі є більшою за електронегативність вуглецю (2,5). Неподілені пари електронів кисню зміщують електронну густину сусідніх атомів Карбону, набуваючи частково негативного заряду (індукційний ефект). У свою чергу карбонільний атом вуглецю набуває частково позитивного заряду.

Як результат молекула естеру є полярною, має сталий електричний момент диполу. Така особливість будови молекул ЕЖК пояснює їх здатність до орієнтаційної взаємодії.

Молекула естеру складається з двох частин: полярної – гідрофільної та неполярної – гідрофобної. Відповідно гідрофільна частина молекули здатна до орієнтаційної взаємодії [173]. Водночас ацильні радикали є неполярними (гідрофобними) і до орієнтаційної взаємодії не здатні. Між ними виникають сили дисперсійної взаємодії (сили Лондона). Ці сили зумовлені виникненням миттєвих диполів внаслідок зміщення електронної густини електронних оболонок, що перебувають у постійному русі відносно ядер [173]. Постійний рух електронів спричиняє несиметричність перерозподілу зарядів у молекулах і в частинках виникають миттєві диполі. Таким чином, неполярні молекули можуть на якийсь

момент ставати полярними. Загалом дисперсійна взаємодія залежить від здатності молекул до деформації та відстані між ними.

У просторовій електростатичній моделі молекули (рис 3.13) можна побачити її полярну частину, де зосередження негативного заряду зображено червоним кольором, а позитивного – відповідно синім. Неполярний ацильний радикал зображено зеленим кольором.

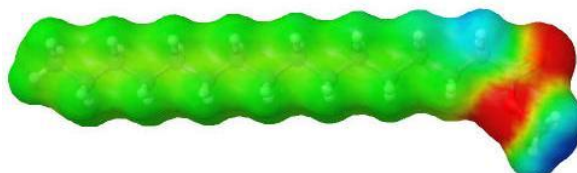


Рис. 3.13. Просторова електростатична модель ЕЖК

Розміщуючись у просторі, молекули естерів орієнтуються протилежними за знаками зарядами, при цьому між полярними частинами молекули утворюються диполь-дипольні зв'язки. Між гідрофобними ацильними радикалами виникають сили дисперсійної взаємодії. Причому, чим довший радикал, тим більша площа його контакту і відповідно площа для утворення сил дисперсійної взаємодії. З цього випливає, що зі збільшенням довжини вуглеводневого ланцюга зростає сила міжмолекулярної взаємодії. Важливим є те, що зі збільшенням вуглеводневого ланцюга сили дисперсійної взаємодії починають переважати над орієнтаційними і молекула естеру набуває гідрофобних властивостей (стає нерозчинною у полярних розчинниках).

Наявність подвійних зв'язків у ацилах ЕЖК справляє істотний вплив на їх міжмолекулярну взаємодію і відповідно на фізико-хімічні властивості естерів. Кут валентного подвійного зв'язку між атомами вуглецю становить 120° на відміну від одинарного (110°), що робить форму молекули більш зігнутою. Відстань між «зігнутими» ацильними радикалами є більшою ніж у випадку прямих (насичених), що послаблює сили дисперсійної взаємодії між молекулами [144, 156, 166].

Окрім орієнтаційної та дисперсійної між молекулами естерів може виникати індукційна взаємодія – коли неполярні частини молекули поляризуються під впливом електричного поля полярної частини молекули і набувають індукованого дипольного моменту.

Встановлено, що сили дисперсійної взаємодії між молекулами естерів переважають. Енергія дисперсійної взаємодії може бути виражена формулою Лондона [173]:

$$E_{\text{дисп}} = -\frac{3I \alpha^2}{4 d^6}, \quad (3.4)$$

де I – енергія іонізації молекули;

α – коефіцієнт, що відображає здатність молекули до поляризації;

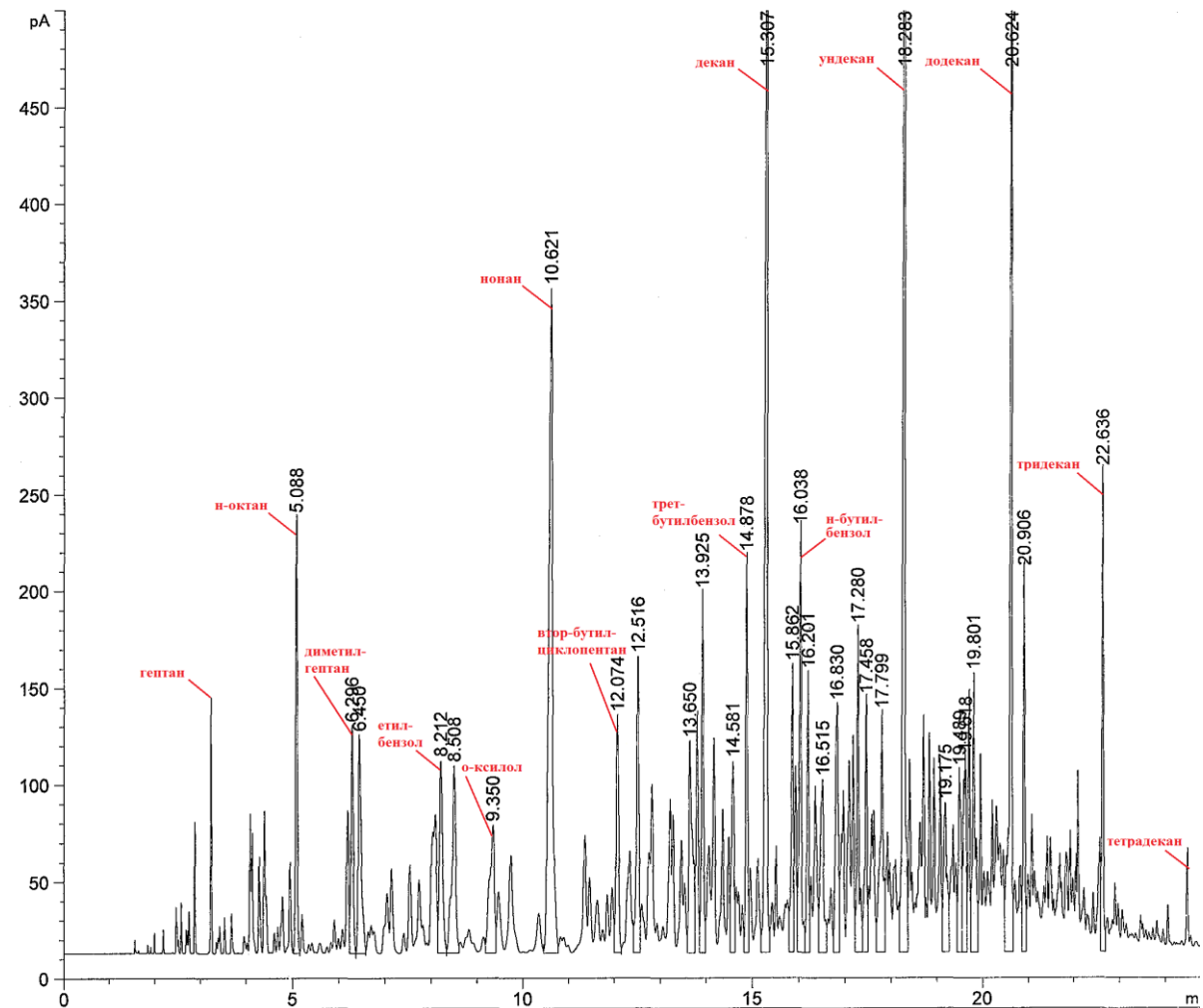
d – відстань між миттєвими диполями.

Із формули (3.4) випливає, що зі зростанням здатності молекул до поляризації α , тобто зі збільшенням їх розмірів, енергія їх взаємодії зростає. При цьому енергія іонізації I молекул естерів зі збільшенням їх лінійних розмірів змінюється неістотно [195–198] і загалом не впливає на величину енергії дисперсійної взаємодії.

	Здатність до поляризації α				
	→				
Метиллові естери	$C_{16}H_{31}OOCH_3$ $32,7 \cdot 10^{-24} \text{см}^3$	$C_{18}H_{35}OOCH_3$ $36,4 \cdot 10^{-24} \text{см}^3$	$C_{19}H_{35}OOCH_3$ $38,3 \cdot 10^{-24} \text{см}^3$	$C_{20}H_{37}OOCH_3$ $40,1 \cdot 10^{-24} \text{см}^3$	$C_{22}H_{41}OOCH_3$ $43,8 \cdot 10^{-24} \text{см}^3$
Етилові естери	$C_{16}H_{31}OOC_2H_5$ $34,6 \cdot 10^{-24} \text{см}^3$	$C_{18}H_{35}OOC_2H_5$ $38,2 \cdot 10^{-24} \text{см}^3$	$C_{19}H_{35}OOC_2H_5$ $40,0 \cdot 10^{-24} \text{см}^3$	$C_{20}H_{37}OOC_2H_5$ $41,9 \cdot 10^{-24} \text{см}^3$	$C_{22}H_{41}OOC_2H_5$ $45,6 \cdot 10^{-24} \text{см}^3$

З робіт О.Ф. Аксьонова, С.В. Бойченка, В.М. Еріха та інших дослідників відомо, що палива для ПРД являють собою керосино-газойлеву фракцію перегонки нафти, що містить в основному парафінові, нафтеніві та ароматичні вуглеводні C_5 – C_{16} [4, 5, 169, 170, 199]. Для дослідження механізму взаємодії між молекулами керосино-газойлевої фракції та ЕЖК було проведено хроматографічний аналіз палива для ПРД. Це дозволило встановити його компонентний склад та виокремити вуглеводні, що є найбільш характерними для

цього виду палива (рис. 3.14). Отримані експериментальні дані цілком підтверджують теоретичні відомості.

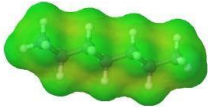
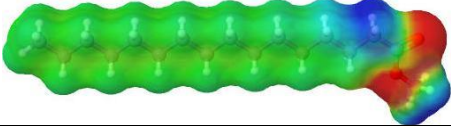
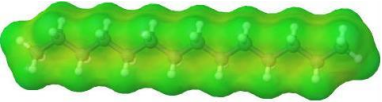
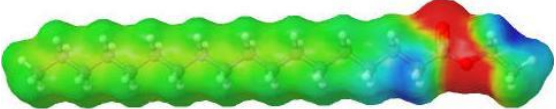
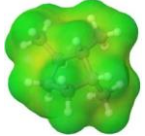
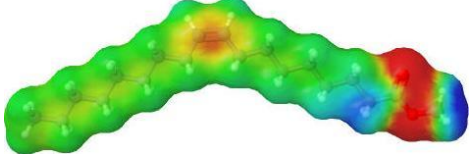
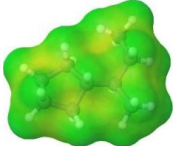
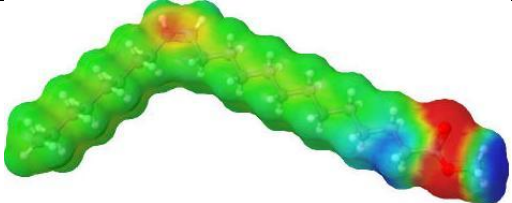
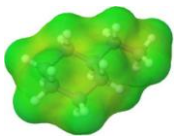
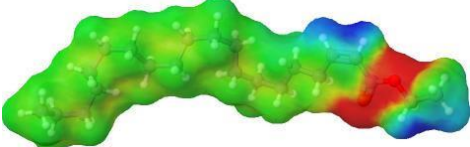
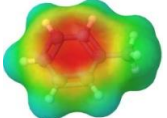
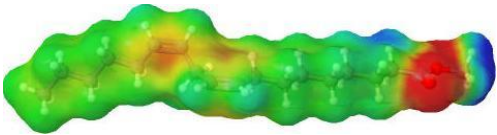
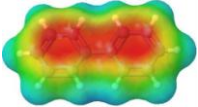
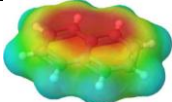
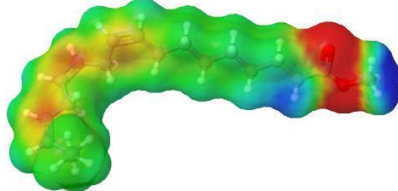
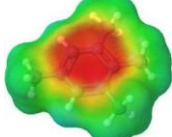


3.14. Хроматограма палива для ПРД марки Jet A-1

Вуглеводні палива для ПРД можна умовно поділити на дві групи: неполярні та неполярні, але здатні до поляризації – парафіно-нафтенів та ароматичні вуглеводні. Деякі парафіни, а також нафтени можуть давати незначний наведений дипольний момент [200].

Просторові електростатичні моделі типових молекул вуглеводневого палива та ЕЖК ріпакової олії наведено в табл. 3.9. Молекули вуглеводнів мають менші розміри порівняно з молекулами естерів, відповідно меншу здатність до поляризації та енергію дисперсійної взаємодії.

Порівняння просторових електростатичних моделей молекул палива
для ПРД та ЕЖК

Вуглеводневе паливо для ПРД		Біокомпоненти	
Сполука	Просторова електростатична модель сполуки	Сполука	Просторова електростатична модель сполуки
Парафінові вуглеводні		Насичені естери	
Гептан		Метил пальмітат	
Тетра-декан		Етил стеарат	
Нафтенові вуглеводні		Ненасичені естери з одним подвійним зв'язком	
Три-метил-цикло-пентан		Метил олеат	
Втор-бутил-цикло-пентан		Метил ерукат	
Етил-цикло-гексан		Етил ейкозеноат	
Ароматичні вуглеводні		Ненасичені естери з двома подвійними зв'язками	
Толуол		Метил лінолеат	
Біфеніл			
		Ненасичені естери з трьома подвійними зв'язками	
Нафта-лін		Метил ліноленат	
Тетра-метил-бензол			

Встановлено, що у процесі компаундування вуглеводневого палива для ПРД та ЕЖК взаємне змішування компонентів відбувається під дією індукційної та дисперсійної сил ван-дер-ваальсової взаємодії, серед яких переважає дисперсійний компонент. Зі збільшенням частки естерів у системі «вуглеводневе паливо – естери жирних кислот» спостерігається зростання міжмолекулярної взаємодії. Про це свідчить підвищення теплот випаровування її компонентів:

Теплота випаровування ΔH		
	→	
Вуглеводні палива для ПРД 31 – 47 кДж/моль	Метиллові естери 57,5 – 67,7 кДж/моль	Етилові естери 58,6 – 69,3 кДж/моль

Це пояснюється збільшенням внеску дисперсійного компонента в загальну міжмолекулярну взаємодію у результаті підвищення поляризованості молекул системи. Індукційна взаємодія у системі відбувається за рахунок поляризації карбоксильними групами естерів нафтових та ароматичних вуглеводнів палива для ПРД.

Зі збільшенням частки естерів у системі «вуглеводневе паливо – естери жирних кислот» енергія системи зменшується на 31–69,3 кДж/моль. Зниження загальної енергії у системі пояснює вплив ЕЖК на фізико-хімічні властивості модифікованих палив для ПРД.

Проведений аналіз характеру міжмолекулярної взаємодії ЕЖК, вуглеводнів палива для ПРД та їх сумішей дає змогу стверджувати, що у процесі компаундування (змішування) палива для ПРД та ЕЖК утворюється гомогенна система, у якій кожний з компонентів подрібнений до розмірів молекул. Взаємодія між компонентами системи відбувається під дією електростатичних сил міжмолекулярної взаємодії (ван-дер-ваальсових сил) [201, 202]. При цьому хімічної взаємодії між компонентами системи не відбувається.

Під час приготування зразків модифікованих палив було відзначено, що вуглеводневе паливо для ПРД змішується з біокомпонентами необмежено у будь-яких співвідношеннях. У процесі зберігання системи не розшарувалися,

осадження компонентів не спостерігалось, тобто системи характеризувалися агрегативною стійкістю.

3.6. Дослідження фізико-хімічних властивостей біокомпонентів та модифікованих палив для повітряно-реактивних двигунів

Провідну роль у забезпеченні надійності та ефективності роботи ПРД і відповідного самого ЛА відіграє якість палива та ПММ. Сучасні авіаційні палива мають задовольняти вимоги до економічності, екологічності, надійності та довговічності роботи авіаційної техніки.

3.6.1. Дослідження густини модифікованих палив для повітряно-реактивних двигунів

Густина палива для ПРД є однією з основних його фізичних характеристик; визначається відношенням маси палива m до об'єму V , що він займає. Густина безпосередньо впливає на горючість палива – процеси випаровування, сумішоутворення, повноту згорання палива, його питому витрату. Необхідна густина палива для ПРД забезпечує надійність паливної системи двигуна [4, 5, 7].

Густина палива для ПРД залежить від його хімічного та фракційного складу. Збільшення вмісту важких фракцій, ароматичних вуглеводнів, а також зменшення вмісту парафінових вуглеводнів зумовлюють підвищення густини палива [169].

Густина палива відіграє важливу роль для оцінювання його енергетичних властивостей, зокрема енергоємності та теплоти згорання. Характеризуючи горючість палива, зазвичай використовують поняття питомої (масової) теплоти згорання [4, 169, 199]. Масова теплота згорання визначається хімічним складом палива і зростає зі збільшенням відносної кількості атомів водню у молекулі вуглеводнів. Так, серед компонентів палив для ПРД максимальну теплоту згорання мають алкани, потім циклани, далі ароматичні вуглеводні. Зазвичай з підвищенням температури кипіння питома теплота згорання палив знижується.

Під поняттям «енергоємність» розуміють об'ємну теплоту згорання Q_o , що визначається як добуток масової теплоти згорання Q_m та густини палива ρ :

$$Q_o = Q_m \cdot \rho;$$

На відміну від масової теплоти згорання значення густини ароматичних вуглеводнів є найвищими і з підвищенням температури википання зростає. Таким чином, збільшення вмісту ароматичних вуглеводнів зумовлює збільшення густини та підвищення температури кипіння палив для ПРД, і, як наслідок, збільшення їх енергоємності [21, 24].

Експлуатаційний зміст енергоємності полягає у такому: дальність польоту ПС є прямо пропорційною до його енергоємності. Тобто використання палива з підвищеною об'ємною теплотою згорання без погіршення масової теплоти згорання (паливо з підвищеною густиною) дає змогу забезпечити більший запас енергії на борту ПС, а отже, більшу протяжність польоту [2, 169, 199]. Утім, якщо немає потреби виконувати польоти на максимальну довжину, доцільно використовувати паливо з вищою теплотою згорання та нижчою густиною, що дозволяє збільшити корисну вантажопідйомність судна.

Крім того, густина палива має важливе значення під час обліку палива [4, 5, 7]. Оскільки на різних етапах обігу палива його можна обліковувати у одиницях об'єму або маси, значення густини використовують для їх перерахунку:

$$m = \rho \cdot V;$$

Біокомпоненти – МЕЖК та ЕЕЖК ріпакової олії – мають значно вищі значення густини порівняно з нафтовим паливом для ПРД (табл. 3.10). Такі значення густини естерів зумовлюються їх хімічною будовою. На відміну від вуглеводнів нафтових палив для ПРД, що містять від 5 до 16 атомів вуглецю, ацильні радикали молекул естерів містять у середньому 15–26 атомів вуглецю [203, 204]. Така довжина молекул естерів є причиною виникнення більш міцних сил дисперсійної взаємодії між ними і, як наслідок, їх вищої, порівняно з паливом для ПРД, густини. Як видно з табл. 3.10, густина ЕЕЖК є дещо нижчою ніж МЕЖК. Це можна пояснити наявністю додаткової групи CH_2 у спиртових

радикалах етилових естерів, за рахунок чого зменшується компактність взаємного розміщення молекул естерів.

Таблиця 3.10

Густина досліджених зразків палив

№ з/п	Позначення зразка палива	Густина, кг/м ³
1	Паливо для ПРД марки Jet A-1	794,03
2	МЕЖК ріпакової олії	882,92
3	МЕЖК(М) ріпакової олії	883,68
4	ЕЕЖК(М) ріпакової олії	876,58

На підставі дослідження впливу зразків біокомпонентів на зміну густини палив для ПРД (рис. 3.15) встановлено, що залежність густини має адитивний характер і зображується прямою. Густина модифікованих палив підвищується зі збільшенням вмісту біокомпонентів, що відбувається через посилення дії сил дисперсійної взаємодії між молекулами вуглеводнів та ацильними радикалами естерів, з одного боку, та виникненню сил індукційної взаємодії між вуглеводнями палива для ПРД та карбоксильними групами естерів, з другого. Ацильні радикали молекул естерів містять у середньому 15–25 атомів вуглецю, що зумовлює великі значення енергії взаємодії між молекулами естерів і, відповідно, їх густини [203–206].

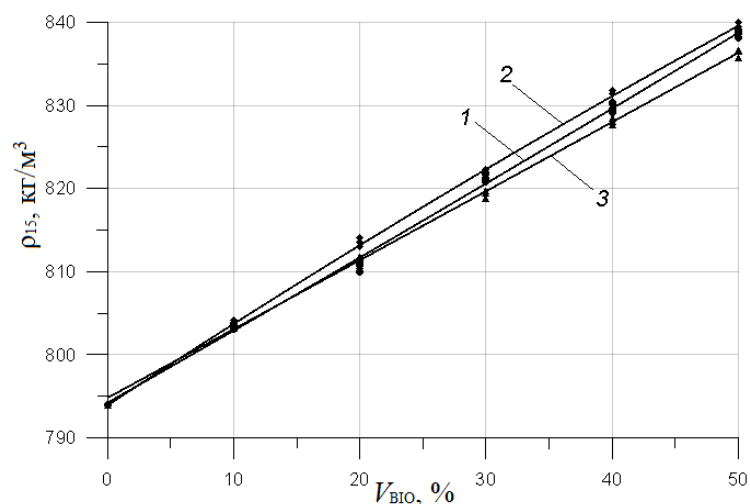


Рис. 3.15 Залежність зміни густини зразків палива для ПРД марки Jet A-1 від вмісту біокомпонентів за температури 15 °С: 1 – паливо для ПРД + МЕЖК; 2 – паливо для ПРД + МЕЖК(М); 3 – паливо для ПРД + ЕЕЖК(М)

Встановлено, що палива, модифіковані етиловими естерами, мають дещо нижчі значення густини. ЕЕЖК мають меншу густину порівняно з МЕЖК, що відповідно впливає і на густину модифікованих палив для ПРД.

За результатами математичного оброблення отриманих експериментальних даних виведено рівняння регресії, що описують залежність густини ρ модифікованих палив для ПРД від концентрації біокомпонентів c :

для біокомпонента МЕЖК:

$$\rho_1 = 794,04 + 0,872c + 6,482 \cdot 10^{-4}c^2;$$

для біокомпонента МЕЖК(М):

$$\rho_2 = 793,92 + 0,983c - 1,159 \cdot 10^{-3}c^2;$$

для біокомпонента ЕЕЖК(М):

$$\rho_3 = 794,542 + 0,874c - 7,821 \cdot 10^{-4}c^2.$$

У працях [1, 7] наводяться дані про значення діапазону та рекомендовану густину деяких марок палив для ПРД (табл. 3.11).

Таблиця 3.11

Діапазон та рекомендована густина деяких марок палив для ПРД, кг/м³

Марка палива	Вимоги стандартів	Діапазон значень	Рекомендоване значення
Jet A-1	770 – 840 (за $t=15$) °C 775 – 840	794 – 799	–
PT	> 775	777 – 782	778
TC-1	> 775	775 – 785	779,6

Із праць А.А. Браткова, Є.П. Серьогіна, О.О. Литвинова відомо, що для поліпшення енергетичних характеристик палив, а саме їх енергоємності, розроблялися палива, що мали більшу густину та вищі температури кінця кипіння [21, 24, 61, 170]. Проте це обмежувалося негативним впливом на випаровуваність палива та його низькотемпературні властивості. Можна припустити, що додавання біокомпонентів до палив для ПРД буде розширювати діапазон температур кипіння аналогічно до розглянутого досвіду. Таким чином, наступним

етапом дослідження є вивчення фракційного складу зразків сумішевих рослинно-мінеральних палив для ПРД.

3.6.2. Дослідження фракційного складу модифікованих палив для повітряно-реактивних двигунів

Палива для ПРД є сумішшю вуглеводнів різноманітної будови, завдяки чому не мають точно визначеної температури кипіння, і випаровуються у широкому діапазоні температур [199].

Фракційний склад палива характеризує вміст у ньому фракцій, що википають у певних температурних межах. Згідно з нормативними документами [10–17] необхідним є визначення температур початку кипіння, википання 10, 50, 90 та 98% (об.) або кінця кипіння палив для ПРД. Ці дані дають змогу оцінити експлуатаційні властивості палива та роботу паливної системи: випаровуваність палива, схильність до утворення парових пробок, повноту згорання палива, відсутність димлення та нагароутворення у камері згорання [4, 5, 7, 199].

Оскільки, біокомпоненти також є сумішшю органічних сполук, для них характерний певний діапазон температур кипіння. Вони належать до іншого класу органічних сполук, що відрізняються від нафтових вуглеводнів і між собою за будовою, молекулярною масою і температурою кипіння [172, 203, 204].

Досліджено фракційний склад біокомпонентів: МЕЖК, модифікованих МЕЖК та модифікованих ЕЕЖК ріпакової олії (рис. 3.16). Оскільки біокомпоненти на відміну від традиційного палива для ПРД містять сполуки лише одного класу, їх діапазон температур кипіння є надто вузьким. Із праць [144, 207–209] відомо, що ці температури можуть варіюватися у межах 280–390 °С і залежать від жирнокислотного складу вихідної сировини, тобто олії.

Криві фракційного складу зразків ЕЖК показують, що діапазон їх температур кипіння істотно відрізняється від фракційного складу палив для ПРД. Згідно з працями [10–14] температури кипіння палив для ПРД марок ТС-1 та РТ перебувають у межах 135–280 °С, марки Jet A-1 – 150–300 °С, а температури

кипіння естерів – у межах 315–355 °С. Відмінності у фракційному складі вуглеводневого палива та біокомпонентів зумовлюються їх хімічним складом та молекулярною будовою складових компонентів [207–209].

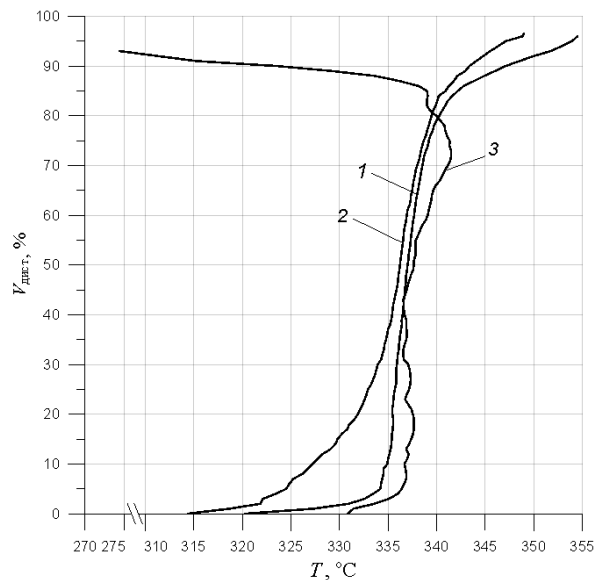


Рис. 3.16. Фракційний склад зразків біокомпонентів: 1 – МЕЖК; 2 – МЕЖК(М); 3 – ЕЕЖК(М)

Отримані дані свідчать про досить однорідний склад досліджених біокомпонентів. Із зображених кривих видно, що основний об'єм естерів жирних кислот (близько 75–80%) википає у значно вужчому температурному інтервалі, що становить близько 20–25 °С: МЕЖК ~ 334–343 °С, модифіковані МЕЖК ~ 320–345 °С. Це пояснюється тим, що досліджені біокомпоненти на ~80% складені естерами олеїнової, лінолевої, ліноленової кислот. Ще ~10% припадає на естери генейкозенової та гексадеканової кислот.

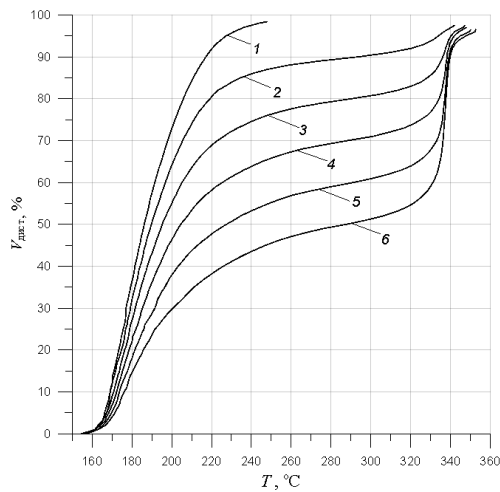
Відзначено відмінність кривої температур кипіння ЕЕЖК(М) від кривих МЕЖК та МЕЖК(М). Для метилових естерів спостерігається постійне поступове підвищення температур кипіння. На відміну від них кипіння етилових естерів є нерівномірним і супроводжується періодичним зниженням температури кипіння. Температура початку кипіння ЕЕЖК є дещо вищою (331 °С) порівняно з МЕЖК (320 °С) та модифікованими МЕЖК (314 °С), що можна пояснити наявністю додаткової метиленової групи в спиртових радикалах етилових естерів і, як наслідок, вищими теплотами їх випаровування порівняно з метиловими естерами [170]. Максимальна температура кипіння ЕЕЖК становила 342 °С. Водночас з

графіка видно, що температура кінця кипіння біокомпонента характеризується значним зниженням температури до 274 °С. Такий ефект очевидно зумовлюється термічною деструкцією ЕЖК, що перебігає з утворенням продуктів меншої молекулярної маси, що відповідно мають нижчі температури кипіння. Наявність у молекулах етилових естерів додаткової метиленової групи, як було зазначено, зумовлює підвищення температур їх кипіння, що перевищує температуру термічного розкладання молекул [170, 172, 204]. Нижча температура кінця кипіння МЕЖК(М) (348 °С) порівняно з МЕЖК (354 °С) пояснюється тим, що під час модифікування МЕЖК вакуумним фракціонуванням відділялися найбільш важкокиплячі фракції біокомпонентів.

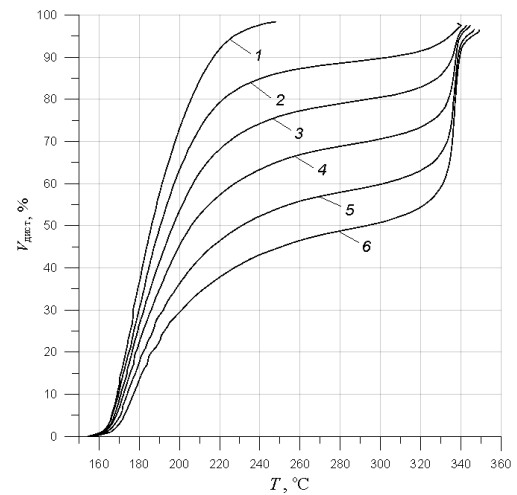
Досліджено вплив біокомпонентів на фракційний склад модифікованих палив для ПРД (рис. 3.17 *а, б, в*). Дослідження проводили для зразків палив з вмістом біокомпонентів МЕЖК, МЕЖК(М) та ЕЕЖК(М) у паливі для ПРД марки Jet A-1 у кількості 10, 20, 30, 40 і 50%.

Загалом з наведених графіків видно, що модифікування вуглеводневого палива для ПРД біокомпонентами суттєво впливає на його фракційний склад, розширюючи у бік кінця кипіння. Отримані криві свідчать, що інтервали температур кипіння палив для ПРД та естерів жирних кислот не співпадають навіть частково. Підвищення температур кипіння модифікованих палив пояснюється значно міцнішими міжмолекулярними зв'язками між молекулами естерів, як наслідок, вищими значеннями теплот випаровування естерів: 57,5–67,7 кДж/моль для МЕЖК; 58,6–69,3 кДж/моль ЕЕЖК у порівнянні з вуглеводнями палив для ПРД – 31–47 кДж/моль.

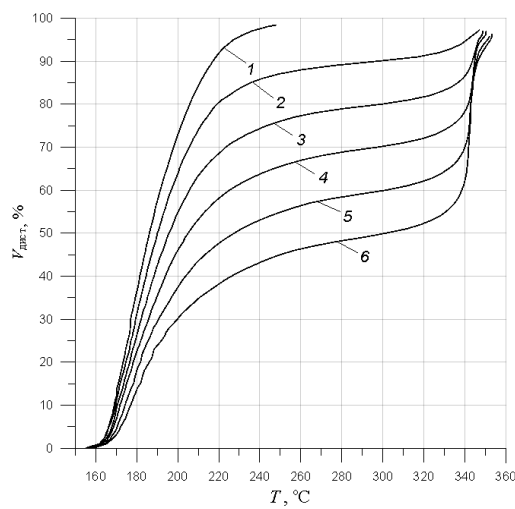
У процесі фракціонування зразків сумішевих палив спостерігалось наступне: частина об'єму суміші, що відповідає вмісту в ній палива для ПРД, відганялася відповідно до кривої температур кипіння палива для ПРД, надалі температура рідини стрімко зростала, і по досягненню температури кипіння естерів перегонка протікала відповідно до кривої температур кипіння естерів. Збільшення вмісту біокомпоненту на кожні 10% об'єму суміші відповідно збільшувало вихід висококиплячих фракцій, що ілюструється графіками (рис. 3.17 *а, б, в*).



а



б



в

Рис. 3.17. Фракційний склад палива для ПРД марки Jet A-1, модифікованого МЕЖК (а), МЕЖК(М) (б) та ЕЕЖК (в): 1 – паливо для ПРД Jet A-1; 2 – Jet A-1+10%; 3 – Jet A-1+20%; 4 – Jet A-1+30%; 5 – Jet A-1+40%; 6 – Jet A-1+50%.

Слід також зазначити, що під час дистиляції сумішей палива для ПРД та модифікованих ЕЕЖК коливань температури, на відміну від чистого біокомпонента, не спостерігалось. Різкого зниження температури на завершальній стадії дистиляції також не відзначено.

У хімотології фракційний склад є одним з основних показників, за яким характеризують випаровуваність палив для ПРД. Випаровуваність є однією з найважливіших характеристик палив, що визначає їх здатність переходити з рідкого стану в пароподібний. Оцінювання випаровуваності палив для ПРД ще

проводять за такими показниками, як тиск насиченої пари та повна теплота випаровування [199, 210]. Випаровуваність впливає на межі стабільного горіння, повноту згорання, нагароутворення.

Випаровуваність палив для ПРД чинить неоднозначний вплив на експлуатаційні властивості ПС. В умовах висотних польотів випаровуваність впливає на втрати палива від випаровування у паливних баках, що зумовлюється зниженням атмосферного тиску. Крім того, випаровуваність палив зростає під час набору висоти з підвищенням температури внаслідок аеродинамічного нагрівання [5, 7, 61]. Підвищена випаровуваність негативно впливає на роботу паливних насосів в умовах висотних польотів і спричиняє утворення парових пробок у паливних системах ПРД. Зі збільшенням вмісту в паливах легкокиплячих фракцій підвищується тиск насиченої пари [199, 210]. Тобто чим легший фракційний склад палива, тим більшою є його випаровуваність і навпаки. У процесі експлуатації палив для ПРД відзначено, що підвищення випаровуваності негативно позначається на їх пожежонебезпечності [61, 169, 170].

Розширення фракційного складу в результаті модифікування палив для ПРД ЕЖК, головним чином у бік кінця кипіння забезпечить зменшення вмісту легкокиплячих фракцій, знизивши таким чином його випаровуваність. Це у свою чергу дозволить зменшити втрати палив від випаровування, знизити можливість утворення парових пробок, а також підвищити його пожежну безпеку.

Утім, чим легший фракційний склад та вищий тиск насиченої пари, тим кращі пускові властивості палив для ПРД. Так, палива з високою випаровуваністю здатні забезпечувати запуск ПРД на бідніших сумішах порівняно з паливами з нижчою випаровуваністю. Крім того, підвищення випаровуваності палив сприяє підвищенню повноти згорання палива, а також зниженню нагароутворення у камерах згорання [5, 7, 21, 24, 61]. Дослідження модифікованих палив показали, що температури початку кипіння та википання 10% (об.), що характеризують випаровуваність та пускові властивості палив лежать у межах значень, встановлених стандартами на паливо марки та Jet A-1 [10–12]. Таким чином, застосування модифікованих палив не повинно чинити

негативного впливу на запуск ПРД. Проте температури кінця кипіння сумішевих палив (до 355 °С) значно перевищують норми встановлені стандартами (до 300 °С). Таке обважчення фракційного складу за рахунок збільшення густини модифікованих палив дозволить підвищувати їх енергоємність. Крім того, проаналізувавши вимоги нормативної документації на палива марок Т6, Т8-В, Jr-5, Jr-8 (додаток 3), що характеризуються підвищеними температурами кінця кипіння, можна дійти висновку, що біокомпоненти можуть використовуватися і для модифікування палив обважненого фракційного складу [210].

3.6.3. Дослідження в'язкості модифікованих палив для повітряно-реактивних двигунів

Стабільна робота паливних систем ПРД за низьких температур багато в чому залежить від текучості палив для ПРД, що вимірюється в'язкістю – властивістю рідини чинити опір деформації її об'ємів зовнішніми силами. Цей опір існує завдяки силам притягіння між молекулами палива. Загалом в'язкість зменшується з підвищенням температури та дещо підвищується з підвищенням зовнішнього тиску [24].

В'язкість палив являє собою усереднене значення в'язкостей усіх його компонентів. В'язкість вуглеводнів палив для ПРД залежить від структури молекул, їх взаємодії та незначною мірою від їх молекулярної маси. Ароматичні вуглеводні мають найбільшу в'язкість, парафіно-нафтеніві – найменшу. Відповідно з підвищенням вмісту ароматичних вуглеводнів в'язкість палив для ПРД зростає [21, 24, 169, 170].

В'язкість безпосередньо впливає на прокачуваність палив по паливній системі ПС. Використання високов'язких палив може зумовлювати зменшення продуктивності підкачувальних паливних насосів, зниження тиску вприскування та погіршення якості розпилення. Відомо [24, 210], що зі збільшенням в'язкості палив для ПРД перепад тиску, що створюється підкачувальним насосом, зменшується, а споживана потужність двигуна зростає.

Підвищення в'язкості за від'ємних температур впливає і на роботу паливних фільтрів. Причому відомо, що порушення їх роботи викликано не високими значеннями в'язкості безпосередньо, а їх забиванням кристалами льоду або високоплавких вуглеводнів. Підвищення в'язкості палив за від'ємних температур позначається на роботі паливних форсунок: знижується ступінь розпилення палива, збільшується розмір мікрокрапель; це призводить до погіршення випаровуваності та повноти згорання палива [61, 169, 170].

Занадто низькі значення в'язкості палив для ПРД також є не бажаними. Надмірно тонке розпилення палива спричиняє місцеве перенасичення паливно-повітряної суміші і, як результат, звуження діапазону стабільної роботи камери згорання. Крім того, низькі значення в'язкості негативно позначаються на протизносних властивостях палив для ПРД [24, 214, 215].

Біокомпоненти на основі МЕЖК та ЕЕЖК ріпакової олії мають значно вищі значення в'язкості порівняно з нафтовими паливами для ПРД (табл. 3.12).

Таблиця 3.12

Кінематична в'язкість палива для ПРД та зразків біокомпонентів

№ з/п	Позначення зразка палива	В'язкість за $t=20^{\circ}\text{C}$, $\text{мм}^2/\text{с}$
1	Паливо для ПРД марки Jet A-1	1,5004
2	МЕЖК ріпакової олії	7,2017
3	МЕЖК(М) ріпакової олії	6,7341
4	ЕЕЖК(М) ріпакової олії	7,271

Причиною цього, як зазначалося вище, є їх хімічна будова. Довжина ланцюга визначає великий розмір сполук, що зумовлює більшу енергію їх міжмолекулярної взаємодії [154, 157, 173]. Крім того, біокомпоненти приблизно на 80% складені естерами ненасичених жирних кислот з одним та двома подвійними зв'язками, що додатково підвищує їх в'язкість.

В'язкість, як і густина, є властивістю за якою досить точно можна характеризувати сили міжмолекулярної взаємодії в паливі [24, 217]. Чим більша енергія міжмолекулярної взаємодії палив, тим вища їх в'язкість. Це пояснює сильнішу залежність в'язкості естрів від температури (рис. 3.18).

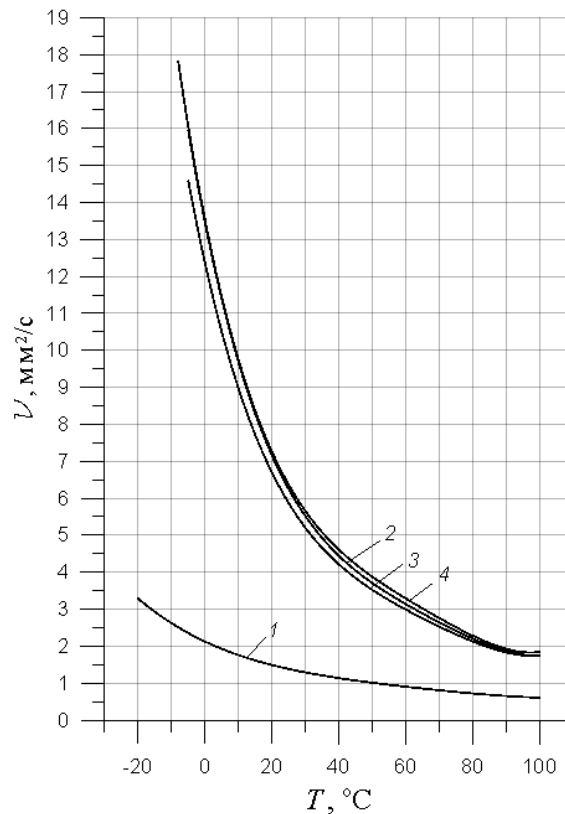


Рис. 3.18. Вплив температури на в'язкість: 1 – паливо для ПРД Jet A-1; 2 – МЕЖК; 3 – МЕЖК(М); 4 – ЕЕЖК(М)

Таку в'язкісно-температурну залежність естерів можна пояснити тим, що зі зниженням температури енергія теплового руху і рухомість молекул зменшуються, відповідно посилюється асоціація та зміцнюються зв'язки між молекулами естерів. З подальшим зниженням температури асоціація посилюється, а в'язкість естерів поступово збільшується. Молекули вуглеводнів не містять карбоксильних груп у своєму складі та характеризуються значно меншими розмірами, внаслідок чого між ними діють лише дисперсійні сили взаємодії, енергія якої є значно меншою порівняно з такою для молекул естерів [173, 204]. Відзначено, що ЕЕЖК(М), мають дещо вищі значення в'язкості (крива 4) завдяки наявності додаткової CH_2 групи у спиртовому радикалі. Найвищі значення в'язкості характерні для МЕЖК, причиною чому є наявність у них естерів з високою молекулярною масою та довжиною вуглеводневого ланцюга, що не були відділені під час вакуумної перегонки.

Надалі досліджували вплив ЕЖК на в'язкість модифікованих палив для ПРД (рис. 3.19) за температури 20 °С.

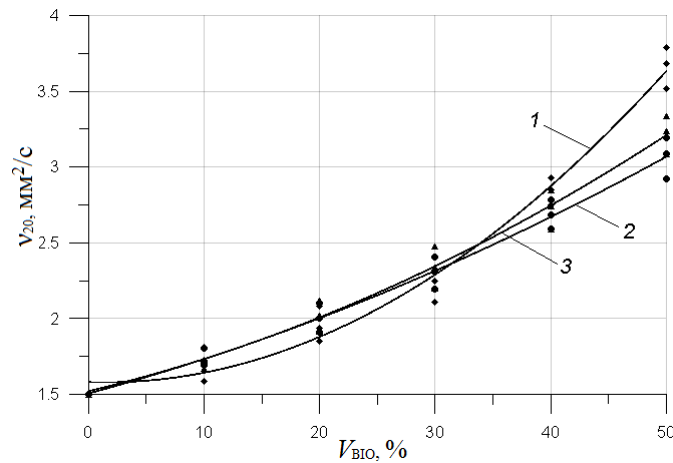


Рис. 3.19. Залежність зміни в'язкості зразків палив від вмісту біокомпонента за температури 20 °С: 1 – паливо для ПРД Jet A-1+МЕЖК; 2 – паливо для ПРД Jet A-1+МЕЖК(М); 3 – паливо для ПРД Jet A-1+ЕЕЖК(М)

Встановлено, що модифікування палив для ПРД біокомпонентами зумовлює підвищення його кінематичної в'язкості. Вважаємо, що це пояснюється виникненням сил міжмолекулярної взаємодії між молекулами вуглеводнів та молекулами естерів [216, 217, 218]. Виведено поліноміальні рівняння та запропоновано математичні моделі, що описують залежність кінематичної в'язкості ν модифікованих палив для ПРД від концентрації біокомпонентів c :

для біокомпонента МЕЖК:

$$\nu_1 = 1,542 + 5,759 \cdot 10^{-4}c + 8,308 \cdot 10^{-4}c^2;$$

для біокомпонента МЕЖК(М):

$$\nu_2 = 1,499 + 0,02c + 2,295 \cdot 10^{-3}c^2;$$

для біокомпонента ЕЕЖК(М):

$$\nu_3 = 1,508 + 0,019c + 3,119 \cdot 10^{-4}c^2.$$

3.6.4. Дослідження теплоти згорання модифікованих палив для повітряно-реактивних двигунів

Теплота згорання є одним з найважливіших фізико-хімічних показників якості палива, що характеризує його енергетичні властивості [220–222].

Основним призначенням під час використання палива у двигуні є перетворення його хімічної енергії в теплову для максимального підігріву повітря,

що надходить в турбіну та реактивну сопло ПС. Процес виділення тепла з палива перебігає в основному у камері згорання. Основне призначення палива в двигуні – забезпечення підведення тепла до повітря, щоб підвищити його температуру та збільшити його об'єм порівняно з тим, що він мав після стиснення у компресорі. Чим більше нагрітий газ, що потрапляє в турбіну, тим робота розширення стає більшою за роботу стиснення [21, 223, 224]. Отже, для підігріву необхідної кількості повітря і, як наслідок, отримання бажаних тягових характеристик двигуна доцільно використовувати найбільш енергоємне паливо. З цього випливає, що чим вища теплота згорання палива, тим менша питома витрата палива і тим економічніший двигун.

Вплив теплоти згорання палива на тягово-економічні характеристики двигуна є досить вагомим. Зазвичай горючість палива оцінюють за двома способами: на одиницю маси – питома (масова) теплота згорання і на одиницю об'єму – об'ємна теплота згорання (енергоємність). Стандартною величиною для характеристики палив для ПРД є масова теплота згорання [21, 24, 61, 223].

Теплота згорання палива визначається його елементним складом: чим більше у складі палива водню, тим вища є теплота згорання. Окрім елементного складу, теплота згорання палива залежить від будови вуглеводнів, що входять до його складу. Так, для вуглеводнів різної будови енергія розриву внутрішньомолекулярних зв'язків також є різною [61, 169, 170]. Серед компонентів палив для ПРД максимальну теплоту згорання мають алкани, потім циклани, далі ароматичні вуглеводні.

Відомості про елементний склад палива дають змогу розрахувати його теплоту згорання. У розрахунку *вищої теплоти згорання* Q_v враховують тепло конденсації пари води, що утворюється під час згорання. У процесі конденсації води виділяється 2500 кДж/кг енергії. Як відомо [223], під час роботи двигуна теплота конденсації парів не використовується, тому для характеристики палива використовують *нижчу теплоту згорання* Q_n . Її значення менше за вищу на теплоту конденсації парів води. Так, знаючи, що під час згорання 1 кг палива утворюється 9 кг води $Q_n = Q_v - 2500 \cdot 9[H] = Q_v - 22500[H]$.

Нижча теплота згорання палива для ПРД, біокомпонентів та зразків сумішевих палив досліджувалася за методикою ASTM D4809 [127]. Методом ізопериболічної калориметрії визначалася вища теплота згорання зразків палив. Надалі відповідно до методики розраховували нижчу теплота згорання за формулою:

$$Q_H = Q_B - 25(9H + W),$$

де Q_H – нижча теплота згорання, кДж/кг;

Q_B – вища теплота згорання, кДж/кг;

H – масова частка водню у паливі, % (мас.).

Для розрахунку нижчої теплоти згорання палива для ПРД використано статистичні дані про вміст водню у паливі із праць [5, 7, 61]. Вміст водню у біокомпонентах розраховано за даними їх хроматографічного аналізу (табл. 3.1, 3.2). Елементний склад палива для ПРД та ЕЖК наведено у табл. 3.13.

Таблиця 3.13

Елементний склад палива для ПРД та зразків біокомпонентів

№ з/п	Позначення зразка палива	Вміст елементів у паливі, %			
		C	H	S	O
1	Паливо для ПРД марки Jet A-1	84,975	14	0,025	-
2	МЕЖК ріпакової олії	76,564	12,013	0,0071	11,423
3	МЕЖК(М) ріпакової олії	76,4897	11,988	0,0066	11,5157
4	ЕЕЖК(М) ріпакової олії	76,889	12,095	0,0085	11,0075

Результати вимірювання та розрахунків теплоти згорання палива для ПРД та зразків біокомпонентів наведено в таблиці 3.14.

З наведених даних бачимо, що теплота згорання палива для ПРД цілком задовольняє вимоги, встановлені нормативними документами (не менше ніж 42800 кДж/кг) [10–12]. Теплота згорання біокомпонентів є нижчою на 5700–6000 кДж/кг, що пояснюється відмінностями елементного складу біокомпонентів: ЕЖК містять у своєму складі ~12% водню, у той час, як паливо для ПРД – 14%. Крім того, до складу ЕЖК входить 11–11,5% кисню, якого майже немає у нафтовому паливі. Серед зразків біокомпонентів найвищу теплоту згорання мають ЕЕЖК.

Молекули ЕЕЖК містять на одну групу CH_2 більше порівняно з МЕЖК [204, 220].

Завдяки цьому масова частка водню є більшою, а кисню – навпаки меншою.

Таблиця 3.14

Теплота згорання палива для ПРД та зразків біокомпонентів

№ з/п	Позначення зразка палива	Вища теплота згорання, кДж/кг	Нижча теплота згорання, кДж/кг
1	Паливо для ПРД марки Jet A-1	46368	43218
2	МЕЖК ріпакової олії	40018	37315
3	МЕЖК(М) ріпакової олії	39828	37131
4	ЕЕЖК(М) ріпакової олії	40271	37550

Досліджено *нижчу теплоту згорання* Q_n зразків модифікованих палив для ПРД. Встановлено, що модифікування вуглеводневого палива для ПРД біокомпонентами призводить до зниження масової теплоти згорання (рис. 3.20).

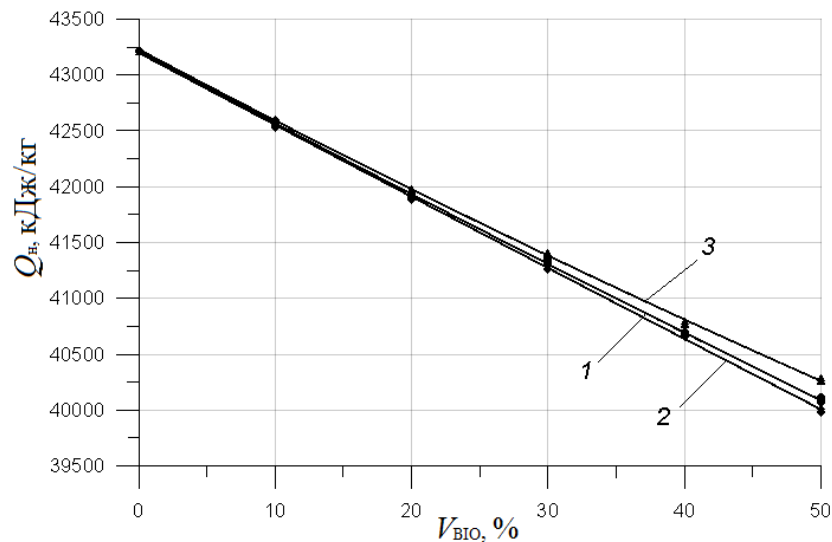


Рис 3.20. Залежність зміни масової теплоти згорання зразків палив від вмісту біокомпонента: 1 – паливо для ПРД Jet A-1+МЕЖК; 2 – паливо для ПРД Jet A-1+ МЕЖК (М); 3 – паливо для ПРД Jet A-1+ЕЕЖК(М)

Залежність зміни нижчої теплоти згорання Q_n модифікованих палив зі збільшенням концентрації біокомпонентів c має адитивний характер і може бути описана поліноміальними рівняннями

для біокомпонента МЕЖК:

$$Q_{n1} = 4,322 \cdot 10^4 - 65,202c + 0,053c^2;$$

для біокомпонента МЕЖК(М):

$$Q_{H2} = 4,322 \cdot 10^4 - 65,596c + 0,031c^2;$$

для біокомпонента ЕЕЖК(М):

$$Q_{H3} = 4,322 \cdot 10^4 - 65,349c + 0,102c^2. \quad (9)$$

Додатковою енергетичною характеристикою палив для ПРД є *об'ємна теплота згорання* Q_o (*енергоємність*), що достатньою мірою впливає на дальність польоту [169, 199]. Так, використання палива зі збільшеною об'ємною теплою згорання (паливо з більшою густиною) дає можливість заливати в баки ПС кількість палива, що перевищує його розрахункову масу. Це дозволяє збільшити запас енергії на борту ПС і відповідно протяжність польоту і водночас потребує зменшення корисного навантаження [199]. Взаємозв'язок масової та об'ємної теплоти згорання можна подати таким виразом:

$$Q_o = Q_m \rho.$$

Беручи до уваги, що густина сумішевих палив збільшується з підвищенням вмісту біокомпонентів, цікаво було дослідити, як це позначається на їх об'ємній теплоті згорання. Результати розрахунків показано на рис. 3.21.

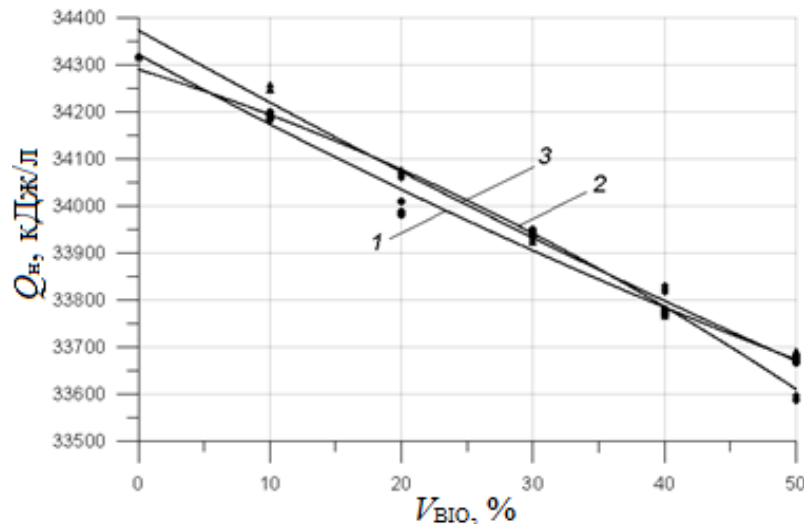


Рис 3.21. Залежність зміни об'ємної теплоти згорання зразків палив від вмісту біокомпонента: 1 –паливо для ПРД Jet A-1+МЕЖК; 2 – паливо для ПРД Jet A-1+ МЕЖК (М); 3 – паливо для ПРД Jet A-1+ЕЕЖК(М)

Енергоємність ЕЖК також є нижчою порівняно з паливом для ПРД. Проте завдяки більшій густині біокомпонентів різниця значень їх енергоємності та

палива для ПРД є не значною і становить близько 1370–1500 кДж/л. Залежність об'ємної теплоти згорання Q_0 палив для ПРД від концентрації ЕЖК є мас адитивний характер.

Результати досліджень показали, що модифікування палив для ПРД знижує їх теплоту згорання. У зв'язку з тим, що ЕЖК та модифіковані палива мають вищу густину, доцільним є аналіз зміни масової та об'ємної теплоти згорання зі збільшенням вмісту естерів у паливі для ПРД (рис 3.22 *а, б, в*).

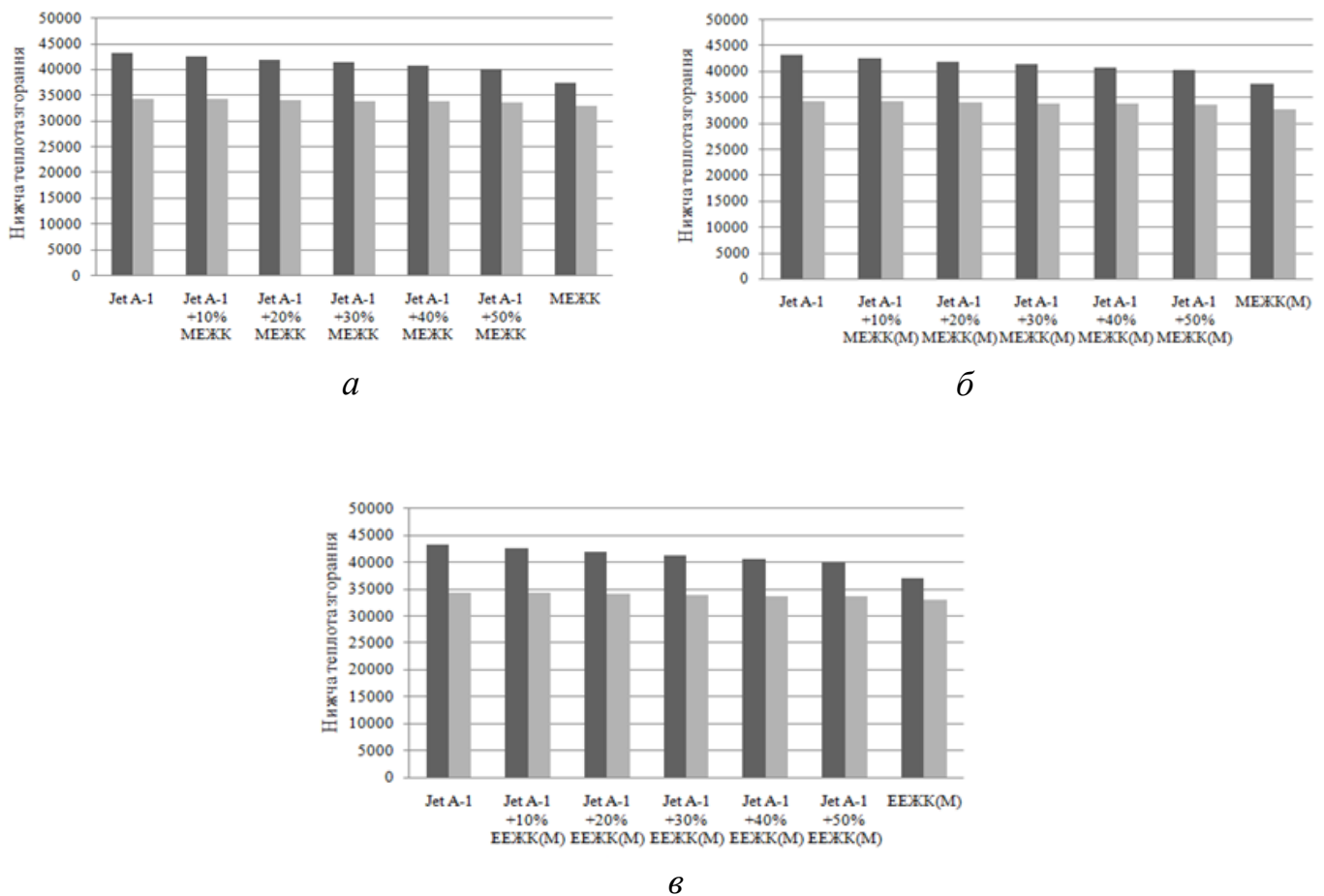


Рис. 3.22. Залежність теплоти згорання та енергоємності палива для ПРД при модифікуванні *а* – МЕЖК; *б* – МЕЖК(М); *в* – ЕЕЖК(М):

■ – масова теплота згорання, кДж/кг; ■ – енергоємність, кДж/л

З наведених діаграм видно, що завдяки підвищеній густині ЕЖК зниження енергоємності модифікованих палив є незначним і перебуває в межах 1,8–2,1 % при додаванні біокомпонентів у кількості 50 %. Збільшення густини зразків сумішевих палив майже компенсує невисоку їх масову теплоту згорання. У результаті об'ємна теплота згорання сумішей перебуває на рівні з нафтовим паливом для ПРД.

Висновки до розділу 3

У результаті проведених у цьому розділі досліджень було спосіб одержання біокомпонентів на основі МЕЖК та ЕЕЖК, придатних для модифікування палив для ПРД. Побудовою кривих випаровування індивідуальних естерів обґрунтовано технологічні умови виділення біокомпонентів з продуктів перероблення рослинних олій [199].

На підставі отриманих даних про компонентний склад та молекулярну будову біокомпонентів обґрунтовано результати досліджень їх основних фізико-хімічних властивостей.

З метою пояснення впливу біокомпонентів на властивості палив для ПРД досліджено механізм взаємодії компонентів у системі «вуглеводневе паливо – естери жирних кислот», що полягає у дії дисперсійних та індукційних сил міжмолекулярної взаємодії, серед яких переважає саме дисперсійний компонент. Завдяки цьому паливо для ПРД змішується з біокомпонентами необмежено у будь-яких співвідношеннях, а система характеризується фізичною стабільністю та агрегативною стійкістю.

Наведено результати досліджень фізико-хімічних властивостей модифікованих палив для ПРД. Показано, що під час модифікування палив для ПРД біокомпонентами закономірно збільшуються значення густини, в'язкості, розширюється фракційний склад палив, що пояснюється підвищенням енергії дисперсійної взаємодії між молекулами вуглеводневого палива та ЕЖК.

Наведено результати досліджень теплоти згорання та енергоемності модифікованих палив для ПРД. Показано, що за модифікування палив для ПРД біокомпонентами відбувається закономірне зниження теплоти згорання, що зумовлюється зменшенням частки водню та наявністю значної кількості кисню в ЕЖК.

РОЗДІЛ 4

КОМПЛЕКСНА ХАРАКТЕРИСТИКА ПОКАЗНИКІВ ЯКОСТІ НОВИХ
АВІАЦІЙНИХ ПАЛИВ РОСЛИННО-МІНЕРАЛЬНОГО ПОХОДЖЕННЯ
ТА ТРАДИЦІЙНИХ ПАЛИВ ДЛЯ ПОВІТРЯНО-РЕАКТИВНИХ ДВИГУНІВ

4.1. Дослідження експлуатаційних властивостей модифікованих палив для повітряно-реактивних двигунів

Під експлуатаційними властивостями розуміють об'єктивні особливості палив для ПРД, що проявляються під час їх використання безпосередньо у двигунах, механізмах, системах у процесі їх експлуатації. Усі експлуатаційні властивості певним чином пов'язані з комплексом фізико-хімічних властивостей та показників якості палив для ПРД [4, 21]. У межах дисертаційної роботи досліджено експлуатаційні властивості, що, на нашу думку, є визначальними (ідентифікаційними) для контролю якості модифікованих палив для ПРД.

4.1.1 Дослідження низькотемпературних властивостей модифікованих палив для повітряно-реактивних двигунів

Низькотемпературні властивості палив для ПРД характеризують їх поведінку за від'ємних температур [5, 7]. До них ставляться жорсткі вимоги. Це можна пояснити тим, що в умовах експлуатації ПРД зазвичай доводиться працювати за дуже низьких температур, особливо у зимовий період. У літній період паливо також може сильно охолоджуватися в умовах висотних польотів на дозвукових реактивних літаках. Причиною цього є те, що температура навколишнього повітря на висоті 9–12 км досягає мінус 50–70 °С [61, 211, 214].

З охолодженням палив для ПРД порушується нормальна робота системи подачі палива. Найбільш часто це виражається забиванням паливних фільтрів, що може супроводжуватися аваріями та катастрофами. З охолодженням палива також знижується ефективність розпилення паливних форсунок та погіршується робота

підкачувальних паливних насосів. Із праць В.М. Зрєлова, В.А. Піскунова, О.О. Літвінова відомо, що фільтрувальна здатність палив за низьких температур залежить від фракційного складу, хімічного складу та вмісту води [24, 212, 215].

Загалом низькотемпературні властивості палив характеризуються комплексом фізико-хімічних явищ, що виникають у них за температури нижчої ніж 0 °С. За низьких температур виникають нерозчинні осади органічної природи, що впливають на роботу паливної системи. Основними причинами їх виникнення є різке зниження розчинності у паливі деяких його компонентів зі зниженням температури та фазові переходи. Такі осади являють собою композицію з аморфних та кристалічних речовин. До аморфної частини належать високомолекулярні гетероорганічні сполуки та солі органічних кислот, до кристалічної – вуглеводні, що мають високу температуру кристалізації [5, 7].

Основним джерелом низькотемпературних осадів у паливі для ПРД є кристалізація вуглеводнів палива з досягненням температури початку кристалізації. Під час кристалізації молекули вуглеводнів утворюють кристали, впорядковано розміщуючись один навпроти одного на певних відстанях. Зі зниженням температури концентрація кристалів збільшується, паливо поступово втрачає текучість і замерзає. Із досягненням температури застигання спостерігається повне помутніння палива. Більш глибоке охолодження призводить до затверднення палива, що за зовнішнім виглядом нагадує парафін [5, 7].

Відповідно до нормативної документації на палива для ПРД низькотемпературні властивості нормуються температурою початку кристалізації та вмістом мил нафтових кислот. Крім того, низькотемпературні властивості палив оцінюють за їх в'язкістю за від'ємних температур [21, 24]. У цій роботі низькотемпературні властивості палив для ПРД оцінювалися за температурою застигання та в'язкістю за від'ємних температур.

Біокомпоненти на основі метилових та етилових естерів ріпакової олії розрізняються значно вищими значеннями температури застигання порівняно з нафтовими паливами для ПРД (табл. 4.1). Такі високі температури застигання

біокомпонентів зумовлюються хімічною будовою молекул та силами ван-дер-ваальсової взаємодії, що існують між ними. Довжина вуглеводневого ланцюга ($C_{15}-C_{25}$) визначає великий розмір сполук, завдяки чому енергія зв'язків між молекулами є значно вищою у паливах для ПРД [173, 203, 204, 209].

Таблиця 4.1

Температура застигання палив для ПРД та біокомпонентів

№ з/п	Позначення зразка палива	Температура застигання, °С
1	Паливо для ПРД марки Jet A-1	- 59
2	МЕЖК ріпакової олії	- 15
3	МЕЖК(М) ріпакової олії	- 19
4	ЕЕЖК(М) ріпакової олії	- 18,5

Завдяки існуванню сил міжмолекулярної взаємодії швидкість хаотичного руху молекул ЕЖК є незначною. Зі зниженням температури їх асоціація швидко зростає: з одного боку, через зменшення теплового руху молекул, що послаблює зв'язки між ними, а з другого – через зниження рухомості молекул естерів, що «переплітаються» між собою. З подальшим зниженням температури в'язкість стає настільки великою, що естери застигають і втрачають рухливість [216, 225]. Певний вплив на температуру застигання справляє будова молекул біокомпонентів. Наявність подвійних зв'язків у молекулах естерів робить їх форму зігнутою, що ускладнює їх щільне взаємне розміщення [209].

Як показали результати досліджень, модифікування біокомпонентами підвищує температуру застигання палив для ПРД (рис. 4.1). За концентрації біокомпонентів до 30% (об.) їх вплив на температуру застигання є відносно незначним. За малих концентрацій біокомпонентів вони рівномірно розподілені в об'ємі вуглеводневого палива і перебувають на відстанях, недостатніх для їх взаємодії. З подальшим підвищенням вмісту естерів температура застигання підвищується, і поступово наближається до значень характерних для чистих ЕЖК. Для пояснення такого ефекту використано праці Г.І. Фукса, присвячених аналізу міжмолекулярної взаємодії та властивостей нафтопродуктів [216, 225, 228]. Зі

збільшенням вмісту біокомпонентів у паливі понад 30% вміст порівняно великих молекул естерів стає достатнім для їх асоціації: з одного боку, завдяки дії фізичних сил притягання, а з другого – через «зчеплення» або «зачеплення» ланцюгів молекул [228]. Особливу роль у процесі «зачеплення» відіграють саме ненасичені естери зігнутої форми. Таким чином, асоціаційовані молекули естерів ініціюють утворення структури у системі «вуглеводневе паливо – ЕЖК».

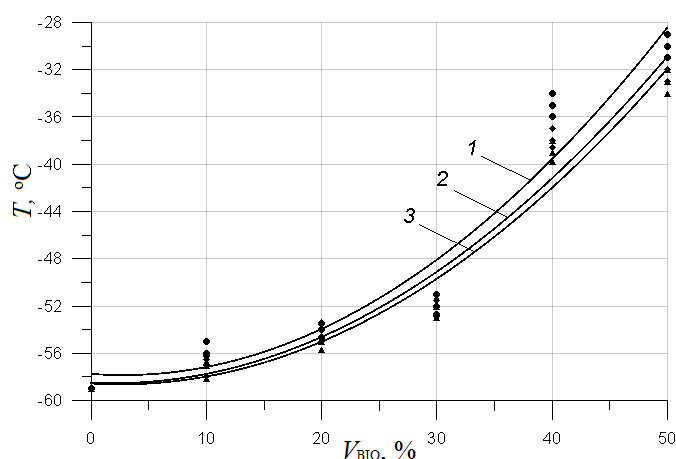


Рис. 4.1. Залежність температури застигання зразків палив для ПРД від вмісту біокомпоненту 1 – паливо для ПРД +МЕЖК; 2 – паливо для ПРД + МЕЖК(М); 3 – паливо для ПРД +ЕЕЖК(М)

У праці В.М. Еріха, М.Г. Расіної, М.Г. Рудіна [61] описано явище утворення комплексів включення н-алканів у молекули карбаміду, або аддуктів. Припускаємо, що зі зниженням температури в модифікованих паливах спостерігається аналогічне явище: малі за розмірами молекули вуглеводневого палива сполучаються з окремими молекулами або сукупністю асоційованих між собою молекул естерів, що сприяє асоціації вуглеводнів та його застигання.

Виведено поліноміальні рівняння та запропоновано математичні моделі, що описують залежність температури застигання $t_{\text{заст}}$ модифікованих палив для ПРД від концентрації біокомпонентів c :

- для біокомпонента МЕЖК

$$t_{\text{заст}1} = -58,5 - 0,025c + 0,013c^2;$$

- для біокомпонента МЕЖК(М)

$$t_{\text{заст}2} = -58,714 - 0,017c + 0,011c^2;$$

- для біокомпонента ЕЕЖК(М)

$$t_{\text{заст } 3} = -58,714 - 0,037c + 0,011c^2.$$

Із праць [169, 170] відомо, що причиною зниження прокачуваності палива за низьких температур є значне підвищення в'язкості палив. Для оцінювання в'язкості модифікованих палив за низьких температур, тобто їх прокачуваності, методом лінійного регресійного аналізу визначено взаємний вплив температури та концентрації біокомпонентів на досліджувану характеристику (рис. 4.2 а-в).

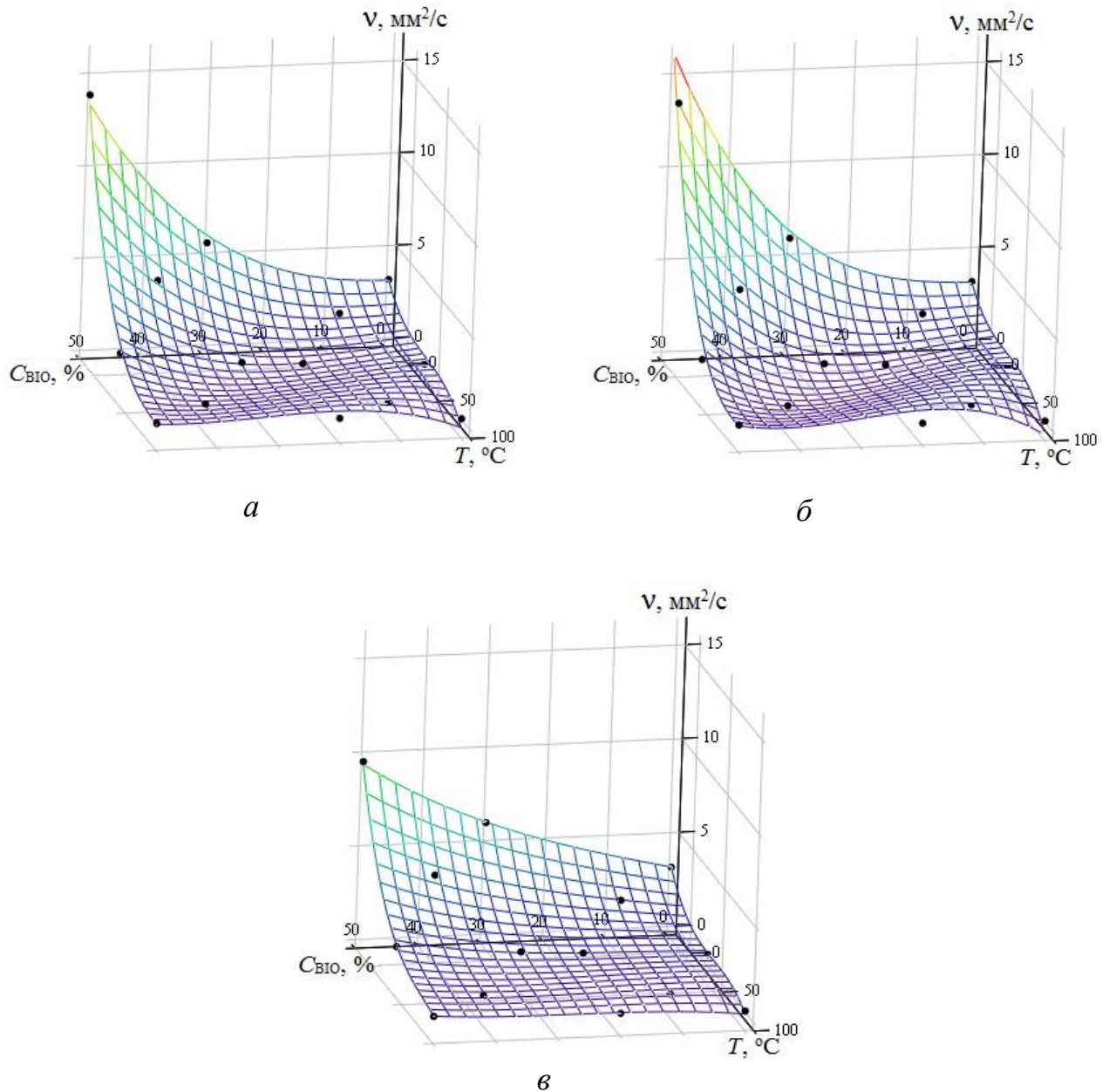


Рис.4.2. Залежність в'язкості палив для ПРД від зовнішньої температури та вмісту біокомпонента: а – МЕЖК; б – МЕЖК(М); в – ЕЕЖК(М) у модифікованих паливах

Таким чином, підвищення концентрації естерів та зниження температури є факторами, що сприяють асоціації молекул модифікованих палив насамперед за рахунок збільшення кількості зіткнень (контактів) молекул естерів, а зниження температури є фактором, що зміцнює зв'язки асоційованих молекул внаслідок зниження швидкості теплового руху молекул. і, як наслідок, призводить до зростання в'язкості та температури застигання. Виведено поліноміальні рівняння третього порядку, що описують взаємний вплив температури t та концентрації біокомпонентів c на в'язкість ν модифікованих палив для ПРД:

- для біокомпонента МЕЖК

$$\begin{aligned} \nu_1 = & 2,361 \cdot 10^{-5} - 6,095 \cdot 10^{-6}t + 7,708 \cdot 10^{-4}c - 0,037 t c - 7,784 \cdot \\ & \cdot 10^{-4}t^2 - 5,334 \cdot 10^{-5}c^2 + 2,179 t^2c^2 - 0,024t^3 + 5,85 \cdot 10^{-4}c^3 + \\ & + 4,817 \cdot 10^{-5}t^3c^3; \end{aligned} \quad (4.1)$$

- для біокомпонента МЕЖК(М)

$$\begin{aligned} \nu_2 = & 3,178 \cdot 10^{-5} - 7,146 \cdot 10^{-6}t + 8,053 \cdot 10^{-4}c - 0,033 t c - 8,835 \cdot \\ & \cdot 10^{-4}t^2 - 7,269 \cdot 10^{-5}c^2 + 2,228 t^2c^2 - 0,021t^3 - 1,031 \cdot 10^{-3}c^3 + \\ & + 9,149 \cdot 10^{-5}t^3c^3; \end{aligned} \quad (4.2)$$

- для біокомпонента ЕЕЖК(М)

$$\begin{aligned} \nu_3 = & 1,252 \cdot 10^{-5} - 6,075 \cdot 10^{-6}t + 9,171 \cdot 10^{-4}c - 0,046 t c - 1,312 \cdot \\ & \cdot 10^{-3}t^2 - 1,24 \cdot 10^{-5}c^2 + 1,967 t^2c^2 + 0,044t^3 - 1,272 \cdot 10^{-4}c^3 + \\ & + 1,662 \cdot 10^{-5}t^3c^3; \end{aligned} \quad (4.3)$$

Коефіцієнти рівнянь(4.1)–(4.3) свідчать про наявність як впливу окремих факторів так і про їх взаємний вплив.

Із праць [24, 61, 211] відомо, що криві залежності в'язкості палив для ПРД від їх температури змінюються у зоні низьких температур досить стрімко. Наведені тривимірні моделі показують, що навіть незначне підвищення температури спричиняє істотне зменшення їх в'язкості. Для уникнення потенційних проблем з розпиленням модифікованих палив за знижених температур можна збільшувати тиск палива перед форсунками. Це технічне рішення досить давно відоме [21, 24] і успішно використовується у процесах експлуатації ПРД. Це дозволяє досягати необхідної тонкості розпилення та достатньої якості сумішоутворення у камері згорання.

4.1.2. Дослідження термічної стабільності та характеристик горіння модифікованих палив для повітряно-реактивних двигунів

З метою дослідження та порівняння термічної стабільності та характеристик горіння модифікованих авіаційних палив для ПРД проведено їх термогравіметричний аналіз. Термогравіметричні криві (TG), побудовані на рис. 4.3 (*a–ж*), показують втрату маси зразків у процесі їх нагрівання, диференційні термогравіметричні криві (DTG) відповідають залежності швидкості втрати маси зразків від температури, кривим диференційного термічного аналізу (DTA) відповідає різниця температур між зразком і еталоном за відповідної температури. Порівняння кривих DTA та TG досліджених зразків показано на рис. 4.4 та 4.5

Втрата маси зразків в області температур 20–260 °C, яка супроводжується появою неглибокого ендотермічного ефекту на кривих DTA зразків *a–e*, відповідає виділенню летких сполук, які входять до складу палива ПРД.

Інтенсивна втрата маси зразків *a–ж* в області температур 100–260 °C може відповідати частковому випаровуванню компонентів, їх термічній та термоокисній деструкції. У цьому температурному інтервалі на кривих DTA зразків виникає екзотермічний ефект. Зі збільшенням вмісту в зразках ЕЕЖК величина екзоефекту зростає, а його максимум зміщується в область вищих температур, що свідчить про підвищення термічної стійкості зразків (рис. 4.4).

Поява екзотермічного ефекту на кривих DTA зразків за температур вищих 266 °C відповідає згоранню органічної складової зразків. Слід відзначити, що зі збільшенням вмісту ЕЕЖК у зразках модифікованих палив величина теплового ефекту згорання збільшується. T , °C

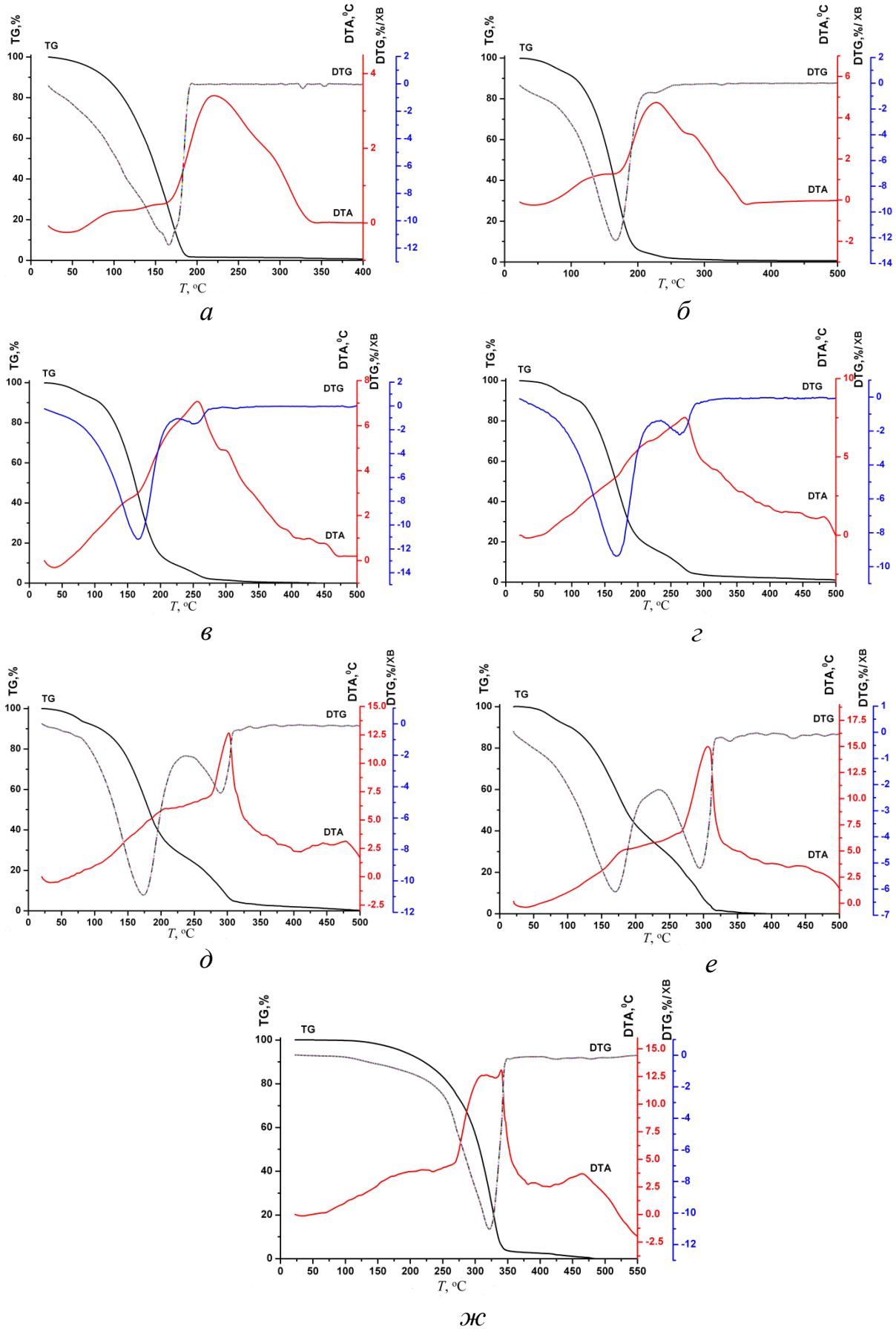


Рис. 4.3. Термограми зразків палив: *а* – паливо для ПРД марки Jet A-1; *б* – Jet A-1+10% ЕЕЖК; *в* – Jet A-1+20% ЕЕЖК; *г* – Jet A-1+30% ЕЕЖК; *д* – Jet A-1+40% ЕЕЖК; *е* – Jet A-1+50% ЕЕЖК; *ж* – ЕЕЖК

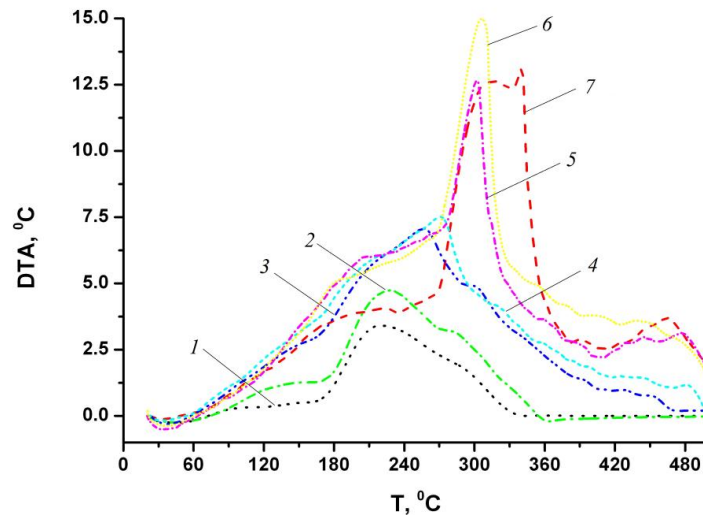


Рис. 4.4. Криві DTA зразків палив: 1 – паливо для ПРД марки Jet A-1; 2 – Jet A-1+10% ЕЕЖК; 3 – Jet A-1+20% ЕЕЖК; 4 – Jet A-1+30% ЕЕЖК; 5 – Jet A-1+40% ЕЕЖК; 6 – Jet A-1+50% ЕЕЖК; 7 – ЕЕЖК $T, ^\circ\text{C}$

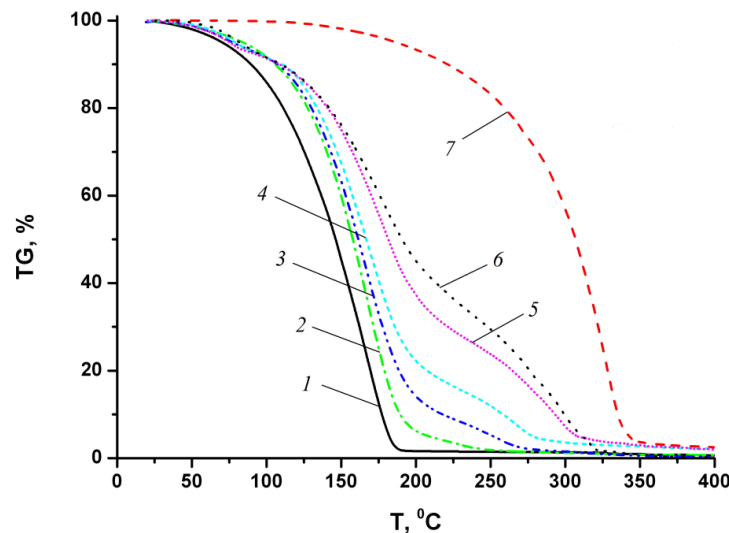


Рис. 4.5. Втрати маси зразків палив у процесі їх нагрівання: 1 – паливо для ПРД марки Jet A-1, 2 – Jet A-1+10% ЕЕЖК, 3 – Jet A-1+20% ЕЕЖК, 4 – Jet A-1+30% ЕЕЖК, 5 – Jet A-1+40% ЕЕЖК, 6 – Jet A-1+50% ЕЕЖК, 7 – ЕЕЖК

Порівняння кривих TG зразків показано на рис. 4.5. Найменш термостійким є вуглеводневе паливо для ПРД. У процесі нагрівання воно найбільш інтенсивно втрачає масу. Найвищу термостійкість проявляє ЕЕЖК, він характеризується найменш інтенсивною втратою маси. З аналізу кривих TG випливає, що зі збільшенням вмісту в зразках біокомпонента їх термічна стійкість підвищується. Можна зробити висновок, що зі збільшенням частки біокомпонентів термічна стійкість модифікованих палив для ПРД зростатиме [229, 230].

4.1.3. Дослідження протизносних властивостей модифікованих палив для повітряно-реактивних двигунів

З робіт Л.С. Яновського, М.Ф. Дубовкіна відомо, що протизносні властивості палив для ПРД визначають надійність та ресурс роботи паливних агрегатів ПС, зокрема їх пар тертя [5, 7]. Ці пари працюють у режимах тертя кочення, тертя ковзання і комбінованого тертя за різних навантажень, температур, тиску, швидкості відносного руху в умовах рідкого та граничного змащування.

Змащувальні властивості палив залежать від їх хімічного складу, в'язкості, термоокиснювальної стабільності, вмісту механічних домішок, наявності ПАР [7, 169, 170]. За високих питомих навантажень зазвичай спостерігається напіврідке тертя, коли поверхні тертя не повністю розділені паливом. У такому випадку протизносні властивості палив для ПРД визначаються:

- 1) в'язкістю палива, що забезпечує гідродинамічний ефект розділення поверхонь тертя шаром рідини;
- 2) наявністю у паливі ПАР, що утворюють на поверхні тертя абсорбційний шар високої міцності, що розділяє поверхні тертя і тим самим зменшує коефіцієнт тертя та знос деталей [199, 211].

Як зазначено у працях [231–238] застосування ЕЖК позитивно позначається на змащувальних властивостях дизельних палив. В той же час автори [215, 232–234] лише поверхово зазначають про поліпшення змащувальних властивостей авіаційних палив, компаундованих з ЕЖК.

Дослідження протизносних властивостей проводили для палива для ПРД, біокомпонентів, а також модифікованих палив для ПРД. Криві моменту тертя M_T , навантаження на пару тертя P та коефіцієнту тертя μ , що вимірювалися під час дослідів показано на рис. 4.6–4.9. Критерієм оцінювання протизносних властивостей палив є навантаження задирання P_3 .

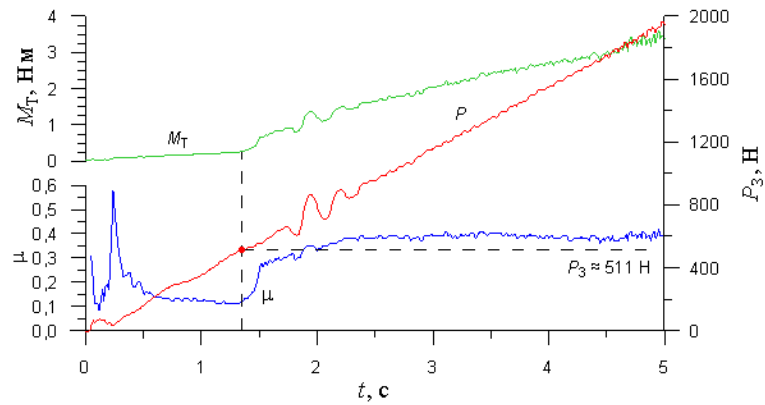


Рис. 4.6. Залежність зміни сили навантаження на пару тертя P , моменту тертя M_T та коефіцієнта тертя μ від часу проведення дослідів t для палива Jet A-1;
 P_3 – навантаження задирання

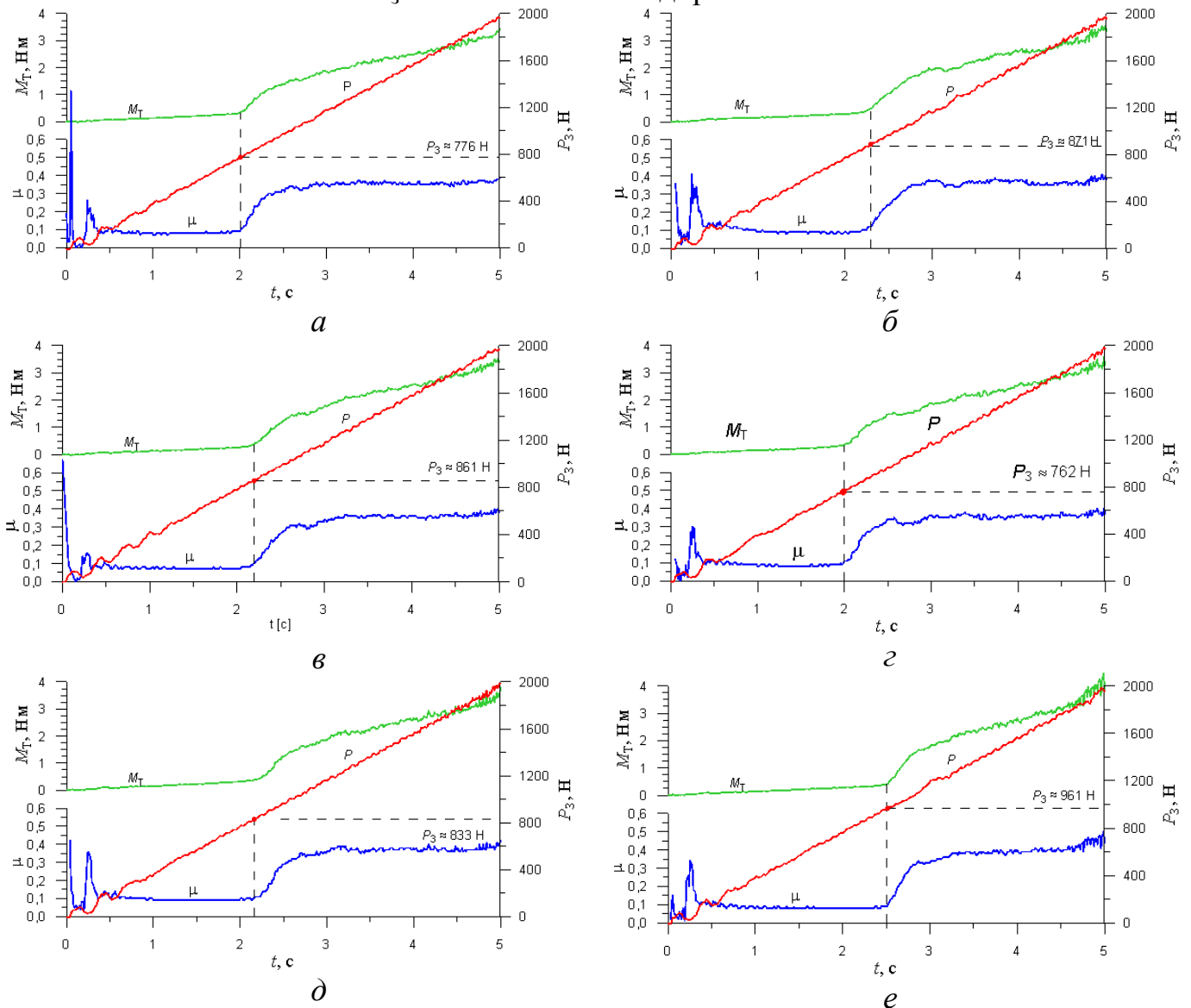


Рис. 4.7. Залежність зміни сили навантаження на пару тертя P , моменту тертя M_T та коефіцієнта тертя μ від часу проведення дослідів t для зразків палив:
a – Jet A-1+МЕЖК10; *б* – Jet A-1+МЕЖК20; *в* – Jet A-1+МЕЖК30;
г – Jet A-1+МЕЖК40; *д* – Jet A-1+МЕЖК50; *е* – МЕЖК; P_3 – навантаження задирання

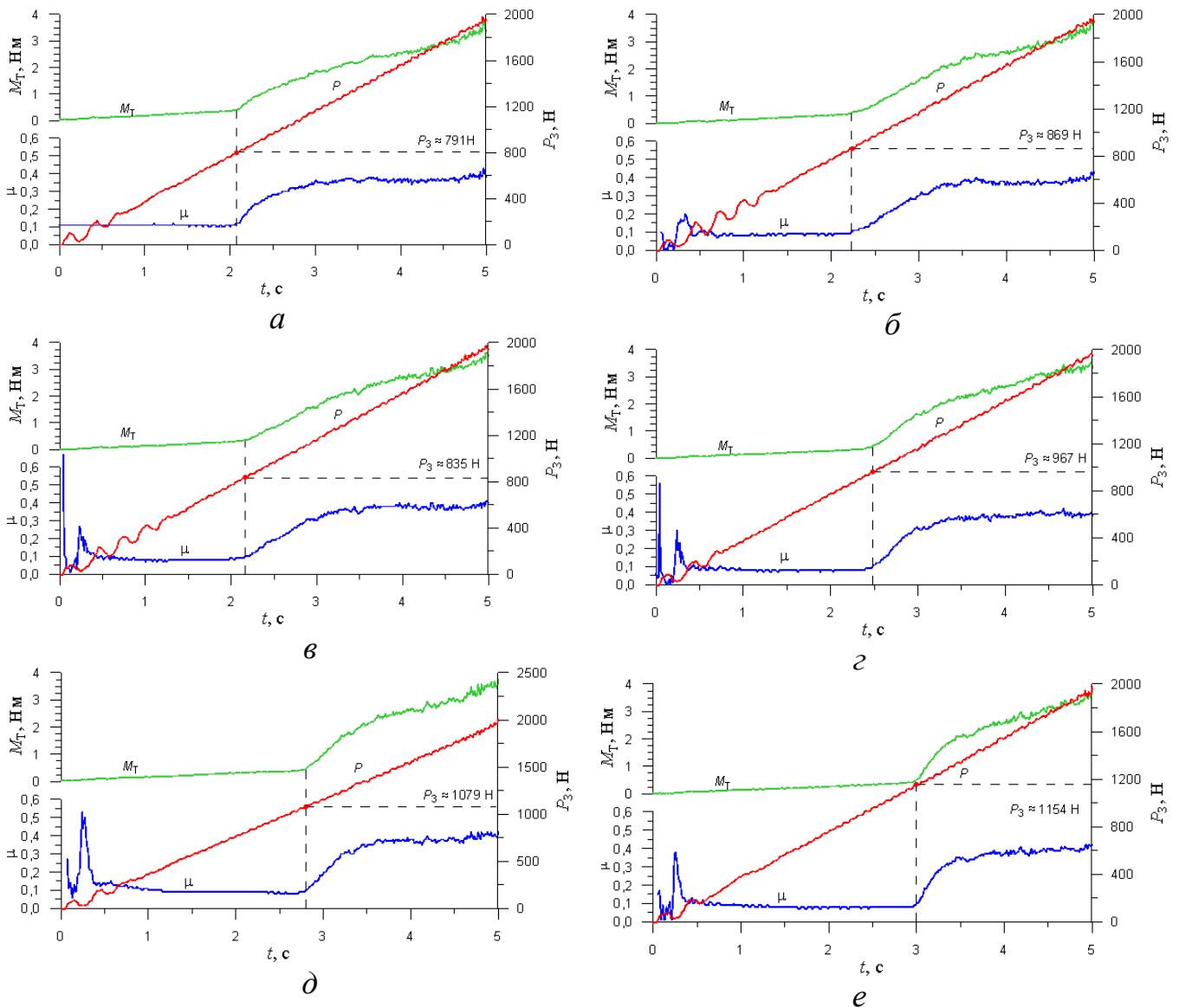


Рис. 4.8. Залежність зміни сили навантаження на пару тертя P , моменту тертя M_T та коефіцієнту тертя μ від часу проведення дослідів t для зразків палив: a – Jet A-1+МЕЖК(М)10; b – Jet A-1+МЕЖК(М)20; $в$ – Jet A-1+МЕЖК(М)30; $г$ – Jet A-1+МЕЖК(М)40; $д$ – Jet A-1+МЕЖК(М)50; e – МЕЖК(М); P_3 – навантаження задирання

За результатами опрацювання експериментальних даних визначено залежність навантаження задирання P_3 пари тертя в середовищі досліджених зразків модифікованих палив для ПРД марки Jet A-1 від вмісту біокомпонентів (рис. 4.10).

З наведених результатів видно, що традиційне паливо для ПРД марки Jet A-1 продемонструвало найнижчі значення навантаження задирання – 511 Н. Максимальні значення навантаження задирання зафіксовано для двох видів біокомпонентів: 961 Н – для МЕЖК ріпакової олії і 1154 Н – для модифікованих

МЕЖК ріпакової олії. Модифіковані ЕЕЖК ріпакової олії показали дещо нижче значення порівняно з попередніми зразками. Загалом отримані дані свідчать, що збільшення частки біокомпонентів у модифікованих паливах для ПРД підвищує їх протизносні властивості.

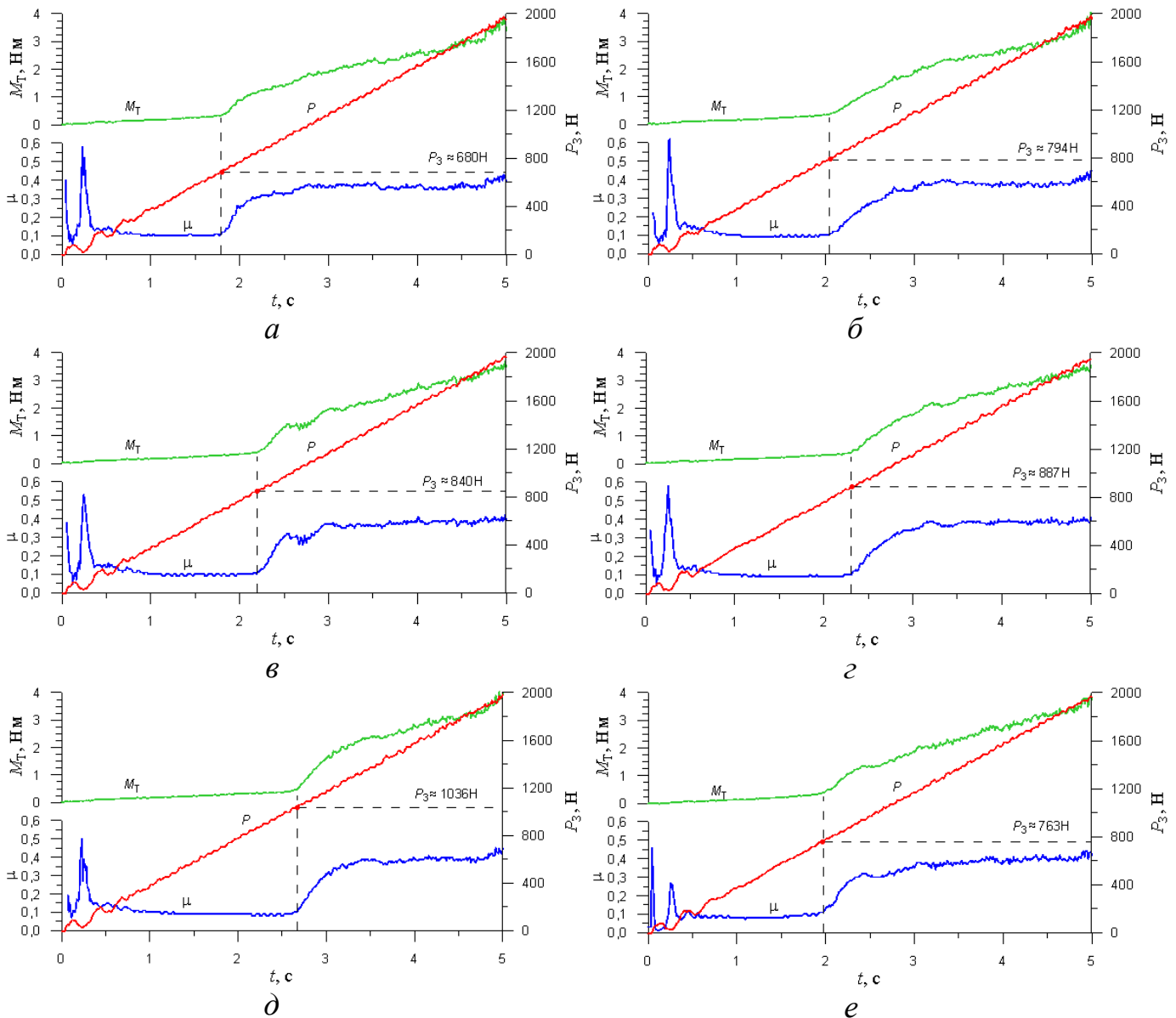


Рис. 4. Залежність зміни сили навантаження на пару тертя P , моменту тертя M_T та коефіцієнту тертя μ від часу проведення дослідів t для зразків палив: a – Jet A-1+ЕЕЖК(М)10; $б$ – Jet A-1+ЕЕЖК(М)20; $в$ – Jet A-1+ЕЕЖК(М)30; $г$ – Jet A-1+ЕЕЖК(М)40; $д$ – Jet A-1+ЕЕЖК(М)50; e – ЕЕЖК(М); P_3 – навантаження задирання

У працях авторів [169, 170] показано, що протизносні властивості палив для ПРД визначаються їх в'язкістю та наявністю ПАР. ПАР у паливі зумовлюють його поверхневу активність, тобто здатність палива або його компонентів сорбуватися

на поверхні металу, утворюючи граничну плівку і таким чином запобігати сухому тертю деталей. Контактуючи з багатоконпонентною рідиною – паливом, поверхні металів адсорбують речовини, які зменшують їх поверхневий натяг [239, 240]. Фізичний механізм адсорбції на поверхні твердих тіл пояснюється електростатичною взаємодією полярних молекул з електричним полем іонів металів, що утворюють тверду поверхню пар тертя [239, 244].

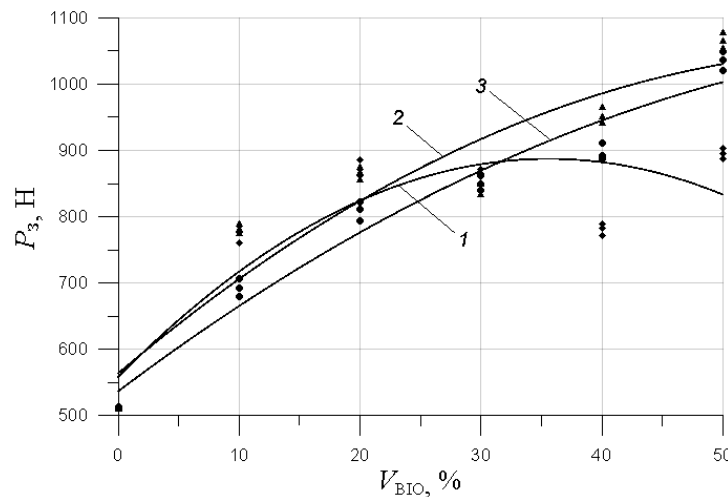


Рис. 4.10. Залежність навантаження задирання пари тертя в середовищі досліджених зразків модифікованих палив для ПРД марки Jet A-1 від вмісту біокомпонентів: 1 – паливо для ПРД +МЕЖК; 2 – паливо для ПРД + МЕЖК(М); 3 – паливо для ПРД +ЕЕЖК(М)

Вуглеводні, палива для ПРД є неполярними і, як наслідок, майже не захищають пари тертя від зносу. До речовин, що природно містяться в паливі і вважаються ПАР, належать смоли, органічні кислоти та інші кисневмісні сполуки, сірко-органічні та азот-органічні сполуки. Наявність цих речовин небажана з погляду термостабільності та корозійних властивостей палива [240, 241].

Нв відміну від вуглеводнів, що містяться у паливі для ПРД, ЕЖК є природними ПАР, що зумовлюється наявністю в їх молекулах карбоксильної групи. У своїх працях [225, 228, 241] Г.І. Фукс відзначає, що здатність до зменшення тертя такими речовинами, як естери не пов'язана з їх в'язкістю, а залежить від їх природи, довжини алкільного радикала їх молекул. Змащувальна здатність ЕЖК має адсорбційну природу: наявність атома кисню в карбоксильній групі молекул естерів зумовлює їх здатність сорбуватися на поверхні твердих тіл та утворювати полімолекулярні плівки – граничні шари. При цьому, товщина

граничного шару безпосередньо залежить від довжини молекули. Тобто естери ЕЖК з більшою довжиною ацильного радикалу здатні забезпечувати формування товщого граничного шару.

Г.І. Фукс зазначає, що поверхня пар тертя здатна адсорбувати певну кількість молекул, що залежить від кількості «вільних» місць на ній [241]. У зв'язку з цим зниження сили тертя напряду залежить від ступеня заповнення адсорбційного шару поверхні металу, що визначається концентрацією ПАР у паливі.

Такий погляд на змащувальні властивості ЕЖК дозволяє пояснити отримані результати досліджень: закономірне поліпшення протизносних властивостей палив для ПРД зі збільшенням вмісту біокомпонентів у них. Зроблено висновок, що під час модифікування палив для ПРД ЕЖК спостерігається загальне збільшення кількості ПАР у паливі і, як наслідок, зміцнення граничної плівки між парами тертя.

4.1.4. Дослідження пожежо- та вибухонебезпечності модифікованих палив для повітряно-реактивних двигунів

Відповідно до сучасних міжнародних вимог однією з домінуючих експлуатаційних властивостей палив для ПРД є їх пожежна безпечність [5, 7, 41, 211, 214]. Палива для ПРД належать до легкозаймистих рідин. Вони характеризуються високою випаровуваністю, легко утворюють горючі суміші з повітрям, під час горіння формують велику кількість продуктів згорання і є гарними діелектриками. За своєю пожежонебезпечністю нафтові палива для ПРД належать до рідин небезпечних за підвищених температур.

Традиційно пожежонебезпечність палив для ПРД характеризують за їх температурою спалаху $t_{сп}$ [5, 7, 245, 246]. Цей показник характеризує умови, за яких паливо стає пожежонебезпечним. Температура спалаху однокомпонентної речовини можна виразити формулою [245, 246]:

$$t_{сп} = -73,14 + 0,659 \cdot t_k \cdot \sum_{j=1}^j 2\alpha_j l_j, \quad (4.4)$$

де t_k - температура кипіння досліджуваної речовини, °С;

α_j – емпіричний коефіцієнт, що визначають для певних структурних груп молекул за довідковими даними [245];

l_j – кількість зв'язків виду j у молекулі досліджуваної речовини.

Ураховуючи той факт, що більшість палив є багатоконпонентними речовинами, для розрахунку їх температури спалаху застосовують рівняння

$$\sum_{i=1}^k x_i \cdot \exp \left[\frac{\Delta H_{ii}}{R(t_{cn\ i}+273)} - \frac{\Delta H_{ii}}{R(t_{cn}+273)} \right] = 1 \quad (4.5)$$

де x_i – мольна частка i -го компонента в рідкій фазі палива,

ΔH_{ii} – мольна теплота випаровування i -го компонента палива, кДж/моль,

$t_{cn\ i}$ – температура спалаху i -го компонента палива, °С.

Стандарти на паливо для ПРД нормують нижню межу цього показника. Так, для палива марок ТС-1, РТ та Jet А-1 температура спалаху має бути не нижчою за 28, 30 і 38 °С відповідно [10–17].

За даними досліджень пожежо-вибухонебезпечності встановлено, що МЕЖК, МЕЖК(М), ЕЕЖК(М) ріпакової олії відрізняються значно вищими значеннями температури спалаху порівняно з нафтовими паливами для ПРД (табл. 4.2).

Це можна пояснити відмінностями хімічної будови ЕЖК та палива для ПРД. Застосувавши формулу (4.4), бачимо, що температура спалаху зростає зі збільшенням довжини вуглеводневого ланцюга в молекулах (l_j) та з підвищенням їх температури кипіння (t_k). Окрім того, високі значення температури спалаху ЕЖК зумовлюються наявністю у їх молекулах С–О та С=О груп, що виражаються коефіцієнтом α_j [247, 248].

Структурна група	С – С	С = С	С – Н	С – О	С = О
α_j	- 2,03	11,72	1,105	2,47	11,60

Встановлено, що модифікування вуглеводневого палива для ПРД біокомпонентами призводить до підвищення їх температури спалаху (рис. 4.11). Рівняння (4.5) показує, що зі збільшенням частки компонентів з вищою теплою випаровування (що характерно для ЕЖК) підвищується температура спалаху сумішевого палива. Для утворення над паливом паливо-повітряної суміші,

достатньої для спалахування, необхідно підвести більшу кількість тепла, тобто нагріти до вищої температури.

Таблиця 4.2

Температура спалаху палива для ПРД та зразків біокомпонентів

Позначення зразка палива	Температура спалаху, °С
Паливо для ПРД марки Jet A-1	43
МЕЖК ріпакової олії	130
МЕЖК(М) ріпакової олії	167
ЕЕЖК(М) ріпакової олії	170

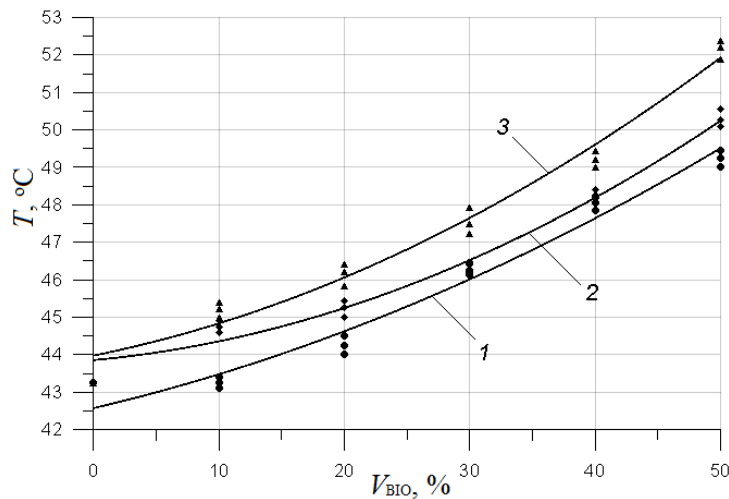


Рис. 4.11. Залежність температури спалаху палив для ПРД від вмісту біокомпонента: 1 – паливо для ПРД + МЕЖК; 2 – паливо для ПРД + МЕЖК(М); 3 – паливо для ПРД + ЕЕЖК(М)

Палива для ПРД, модифіковані біокомпонентами характеризуються підвищеною температурою спалаху і, відповідно, вищим рівнем пожежної безпеки. Виведено поліноміальні рівняння та запропоновано математичні моделі, що описують залежність температури спалаху $t_{\text{сп}}$ модифікованих палив для ПРД від концентрації біокомпонентів c :

- для біокомпонента МЕЖК

$$t_{\text{сп}1} = 42,679 + 0,054c + 1,607 \cdot 10^{-3}c^2,$$

- для біокомпонента МЕЖК(М)

$$t_{\text{сп}2} = 43,268 + 0,057c + 1,518 \cdot 10^{-3}c^2,$$

- для біокомпонента ЕЕЖК(М)

$$t_{\text{спз}} = 43,304 + 0,056c + 2,054 \cdot 10^{-3}c^2.$$

Таким чином, результати експерименту показали, що модифікування біокомпонентами дозволяє підвищити пожежну безпеку палив для ПРД [249].

4.1.5. Дослідження корозійної активності модифікованих палив для повітряно-реактивних двигунів

Із праць О.О. Литвинова, Л.С. Яновського та інших дослідників відомо, що корозійна агресивність є однією з важливих експлуатаційних характеристик палив для ПРД [5, 7, 24]. Вона впливає на довговічність та надійність роботи ПРД. В умовах експлуатації найчастіше під впливом палива піддаються корозії деталі агрегатів паливної системи; під впливом продуктів горіння палив – агрегати газового тракту двигуна [21, 199]. Корозійну агресивність характеризують за наявністю у паливі корозійно-агресивних компонентів. До таких належать сірка та сірковмісні сполуки, найбільш агресивними серед яких є сірководень та меркаптани. Крім того, причинами корозійної дії палива для ПРД є кисневмісні гетероорганічні сполуки, водорозчинні кислоти та луги, розчинений кисень, а також нерозчинена волога [5, 7, 169, 170].

У працях, присвячених дослідженню корозійної агресивності палив для ПРД [5, 7, 24], автори виділяють три види процесів корозії паливного обладнання: 1) хімічний, 2) електрохімічний, 3) біохімічний.

Процес хімічної корозії перебігає за хімічної взаємодії корозійно-активних речовин, що містяться в паливі, з кольоровими металами або їх сплавами, з яких виготовлені деталі агрегатів паливної системи. Дуже інтенсивно процеси корозії перебігають за наявності води. Із сірчаних сполук висока активність характерна для меркаптанів, елементарної сірки та сірководню. Сульфіди, дисульфіди, тіофени та тіофани належать до нейтральних сполук сірки. Проте за температур понад 120 °С ці сполуки розпадаються з утворенням меркаптанів та сірководню, тобто стають корозійноактивними. Найбільш інтенсивній корозії в умовах

експлуатації підлягають сплави на основі міді (бронзи) та сталеві деталі з покриттям (найчастіше кадмієвим) [21, 199].

Серед палив для ПРД найбільшою корозійну агресивність мають палива, одержані із сірчистих нафт. Сірководень видаляється з палив повністю під час нафто перероблення. Проте з технологічних причин елементарна сірка та меркаптани залишаються у невеликих кількостях у паливі [250]. Вміст сірчаних сполук у паливі для ПРД нормується стандартами: вміст загальної сірки – не більше ніж 0,3% для палива марки Jet A-1, не більше ніж 0,25% і 0,1% для палив марок ТС-1 та РТ відповідно; вміст меркаптанової сірки – не більше ніж 0,003% для марок Jet A-1 та ТС-1 та не більше ніж 0,001% для марки РТ.

Корозійна дія палива для ПРД проявляється спочатку у роз'їданні поверхні міді, надалі на ній формуються значні корозійні відкладення чорного кольору, що згодом відколюються від поверхні та нагромаджуються у паливі у вигляді чорних нерозчинних осадів і спричиняють забивання фільтрів. Корозія деталей паливної апаратури, виготовленої зі сплавів міді, залежить також від продуктів окиснення, що містяться у паливі [5, 7].

Одним з основних методів контролю корозійної агресивності палив для ПРД є випробування на мідній пластинці [132]. Суть методу полягає у витримуванні мідної пластинки у середовищі палива за температури 100 °С протягом двох годин та оцінюванні ступеня корозії порівнянням з еталонним зразком (рис. 4.12).

Результати випробувань палива для ПРД, біокомпонентів та зразків модифікованих палив на мідній пластинці наведено у табл. 4.3.

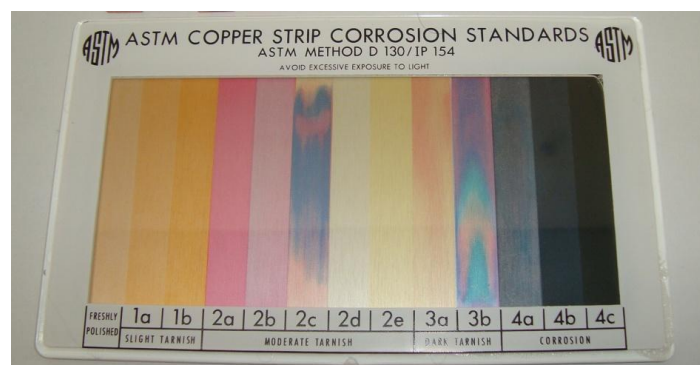


Рис 4.12. Стандартні зразки для визначення корозії мідної пластинки

Результати випробувань на мідній пластинці зразів палив

Біокомпонент	Паливо для ПРД Jet A-1	Біокомпонент	Паливо для ПРД +10% БК	Паливо для ПРД +20% БК	Паливо для ПРД +30% БК	Паливо для ПРД +40% БК	Паливо для ПРД +50% БК
МЕЖК	1a	1a	1a	1a	1b	1b	1a
МЕЖК(М)	1a	1a	1a	1a	1b	1b	1b
ЕЕЖК(М)	1a	1a	1a	1a	1a	1a	1b

Відповідно до вимог стандартів на паливо для ПРД марки Jet A-1 [10–12] ступінь корозії має становити не більше ніж 1 за відповідною шкалою. Як видно з даних табл. 4.3, ступінь корозійної активності палив для ПРД, модифікованих біокомпонентами, цілком задовольняє вимоги нормативних документів.

4.2. Дослідження екологічних властивостей палив модифікованих палив для повітряно-реактивних двигунів

Екологічними властивостями палив для ПРД називають сукупність їх властивостей, що під час експлуатації негативно впливають на здоров'я людини та навколишнє середовище [4]. Оцінка таких властивостей базується на показниках токсичності самого палива, його ВГ та пожежонебезпечності [1].

Палива для ПРД спричиняють забруднення навколишнього середовища (в основному атмосфері) переважно внаслідок процесів його згорання у ПРД ЛА. Екологічність палив для ПРД визначається вмістом ароматичних вуглеводнів, фактичних смол, загальної та меркаптанової сірки. Продукти згорання ароматичних та сіркоорганічних сполук сприяють виникненню кислотних дощів та випадінню канцерогенних вуглеводнів на поверхню землі. Крім того, вважається [1], що ВГ палив для ПРД спричиняють руйнування озонового шару. У зв'язку з цим одним з перспективних напрямів у виробництві авіаційних палив є зниження вмісту ароматичних вуглеводнів та сірчаних сполук [250–253].

Окрім кінцевих продуктів згорання – CO_2 та H_2O ВГ нафтових палив для ПРД містять CO , SO_x , NO_x , неспалені та новоутворені вуглеводні C_xH_y , сажу та інші сполуки [1, 254, 255].

Якщо проаналізувати вміст ароматичних вуглеводнів та сірчаних сполук у паливі для ПРД та зразках ЕЖК (табл. 4.4), можна бачити, що біокомпоненти на основі метилових та етилових ЕЖК розрізняються значно нижчим вмістом сірки і взагалі не містять ароматичних вуглеводнів. Це дає підстави припускати, що використання біокомпонентів на основі ЕЖК може бути ефективним для вирішення завдання щодо зниження токсичності ВГ ПРД і відповідно поліпшення екологічних властивостей палив для ПРД.

Таблиця 4.4

Вміст ароматичних вуглеводнів та сірчаних сполук у паливі для ПРД
та зразках біокомпонентів

Позначення зразка палива	Вміст ароматичних вуглеводнів, % (об.)	Вміст сірки, % (мас.)
Паливо для ПРД марки Jet A-1	18,7	0,025
МЕЖК ріпакової олії	-	0,0071
МЕЖК(М) ріпакової олії	-	0,0066
ЕЕЖК(М) ріпакової олії	-	0,0085

Для дослідження екологічних властивостей палив для ПРД, модифікованих біокомпонентами, виконано розрахунки деяких ВГ, що утворюються в результаті згорання палив. Встановлено, що у процесі згорання метилових та етилових естерів ріпакової олії кількість викидів оксиду сірки знижується у 3–3,7 рази порівняно з нафтовим паливом для ПРД (рис. 4.13). Це пояснюється значно нижчим вмістом сірковмісних сполук у ЕЖК. Показано, що модифікування складу палив для ПРД ЕЖК у кількості до 30 % дозволить знизити викиди SO_2 під час згорання палив на 19,8 і 22,08 % при компаундуванні з ЕЕЖК та МЕЖК відповідно.

Встановлено, що у процесі згорання МЕЖК та ЕЕЖК ріпакової олії кількість викидів вуглекислого газу знижується на 10–12% порівняно з нафтовим паливом

для ПРД (рис. 4.14). Це зумовлюється меншим вмістом вуглецю у складі ЕЖК порівняно з нафтовим паливом для ПРД. Відповідно модифікування складу палив для ПРД ЕЖК у кількості до 30 % дозволить знизити викиди CO_2 під час згорання палив на 3,002 і 2,87% при компаундуванні з ЕЕЖК та МЕЖК відповідно.

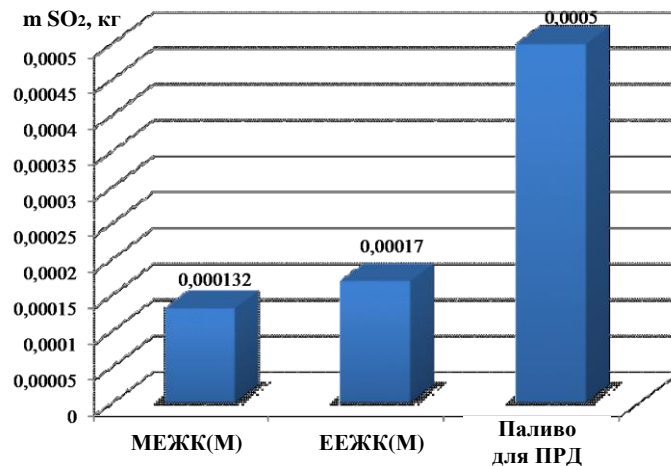


Рис. 4.13. Викиди діоксиду сірки під час згорання 1 кг палива

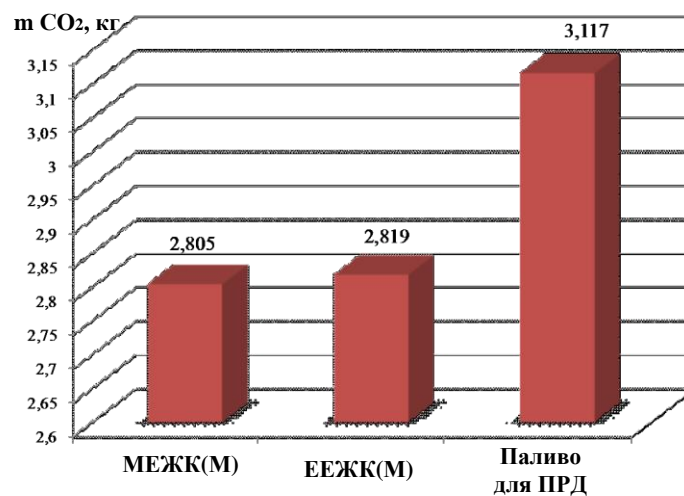


Рис. 4.14. Викиди вуглекислого газу під час згорання 1 кг палива

4.3. Порівняльна характеристика показників якості модифікованих палив та традиційних палив для повітряно-реактивних двигунів

На підставі отриманих результатів досліджень розроблено комплексну порівняльну характеристику фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей зразків палив для ПРД, модифікованих компонентами рослинного походження на основі метилових та етилових естерів ріпакової олії (табл. 4.5–4.7).

Проаналізовано фізико-хімічні та експлуатаційні властивості палив для ПРД, модифікованих біокомпонентами на основі метилових та етилових естерів щодо їх відповідності вимогам сучасних стандартів на нафтове паливо для ПРД марки Jet A-1 (рис. 4.15) [10–12].

За результатами проведеного аналізу зроблено висновок, що вміст біокомпонентів у модифікованих паливах обмежується значенням таких показників, як кінематична в'язкість, температура застигання та нижча теплота згорання. Відповідно до значень цих показників вміст МЕЖК(М) та ЕЕЖК(М) у паливі для ПРД може становити не більше як 30%. При цьому спостерігається зростання густини модифікованих палив для ПРД у межах 3,2–3,55 %. В'язкість палив для ПРД при модифікуванні біокомпонентами у кількості до 30% зростає приблизно вдвічі у межах 50,02–56,17 %. Температура застигання модифікованих палив зростає до 11,86 %. Така зміна показників якості цілком задовольняє вимоги нормативної документації [10–12]. Нижча теплота згорання модифікованих палив змінюється у межах 4,5–4,2 %. При цьому вдається поліпшити експлуатаційні показники модифікованих палив: температура спалаху підвищується на 6,93–9,19%, протизносні властивості підвищуються у межах 63,73–64,7 %.

Таблиця 4.5

Порівняльна характеристика показників якості палива для ПРД марки Jet A-1, біокомпонента МЕЖК та палив, модифікованих МЕЖК у кількості до 50%

№ з/п	Характеристика	Паливо для ПРД Jet A-1	Біокомпонент	Паливо для ПРД +10% біокомпонента	Паливо для ПРД +20% біокомпонента	Паливо для ПРД +30% біокомпонента	Паливо для ПРД +40% біокомпонента	Паливо для ПРД +50% біокомпонента
1	Густина за $t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{кг}/\text{м}^3$	794,03	882,922	803,22	810,83	821,28	830,21	839,07
2	Фракційний склад: $t_{п.к.}$, $^{\circ}\text{C}$ 10% переганяється за t , $^{\circ}\text{C}$ 50% переганяється за t , $^{\circ}\text{C}$ 90% переганяється за t , $^{\circ}\text{C}$ 98% переганяється за t , $^{\circ}\text{C}$	155,22 169,15 186,20 217,13 243,44	320,28 334,91 336,99 347,09 354,50	154,65 169,07 189,82 293,74 341,91	155,13 170,87 195,19 336,08 347,11	155,26 172,33 204,48 338,29 347,86	155,9 173,73 227,45 339,17 350,15	157,37 176,19 287,77 339,72 352,61
3	В'язкість, $\text{мм}^2/\text{с}$, за t : - 20 $^{\circ}\text{C}$ 0 $^{\circ}\text{C}$ 20 $^{\circ}\text{C}$ 40 $^{\circ}\text{C}$ 60 $^{\circ}\text{C}$ 80 $^{\circ}\text{C}$ 100 $^{\circ}\text{C}$	3,2923 2,1163 1,5004 1,1340 0,8950 0,7287 0,60757	16,045 (-5) 13,352 7,2017 4,4719 3,0622 2,2501 1,7412	3,8041 2,4045 1,6848 1,2639 0,99289 0,80595 0,67051	4,5791 2,8154 1,9343 1,4320 1,1151 0,89965 0,74515	5,6839 3,3653 2,2510 1,6357 1,2576 1,0056 0,82746	8,6682 4,5882 2,8508 1,9683 1,4603 1,1381 0,91836	13,954 6,4744 3,6854 2,3964 1,7056 1,2909 1,0195
4	Температура спалаху, $^{\circ}\text{C}$	43	130	43	44	46	48	49
5	Температура застигання, $^{\circ}\text{C}$	- 59	- 15	- 56	- 54	- 52	- 35	- 30
6	Вища теплота згорання, $\text{кДж}/\text{кг}$	43218	37315	42569	41919	41329	40680	40089
7	Навантаження до задирання, Н	511	961	776	871	861	762	833
8	Корозія на мідній пластинці	1a	1a	1a	1a	1b	1b	1a

Таблиця 4.6

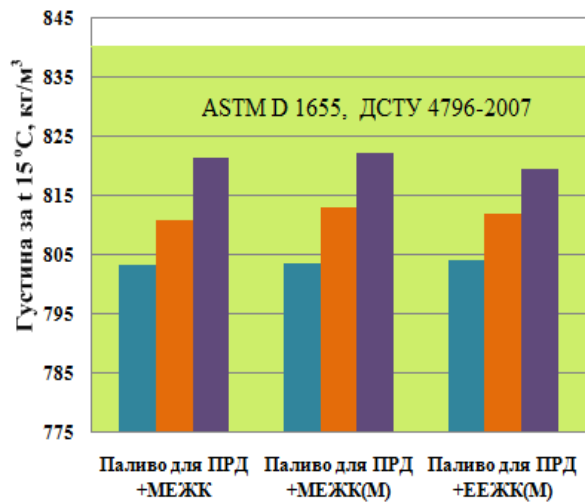
Порівняльна характеристика показників якості палива для ПРД марки Jet A-1, біокомпонента МЕЖК(М) та палив модифікованих МЕЖК(М) у кількості до 50%

№ з/п	Характеристика	Паливо для ПРД Jet A-1	Біокомпонент	Паливо для ПРД +10% біокомпонента	Паливо для ПРД +20% біокомпонента	Паливо для ПРД +30% біокомпонента	Паливо для ПРД +40% біокомпонента	Паливо для ПРД +50% біокомпонента
1	Густина за $t=20^{\circ}\text{C}$, $\text{кг}/\text{м}^3$	794,03	883,68	803,51	813,04	822,21	831,83	839,94
2	Фракційний склад: $t_{\text{п.к.}}$, $^{\circ}\text{C}$	155,22	314,35	155,72	155,41	154,46	155,93	157,92
	10% переганяється за t , $^{\circ}\text{C}$	169,15	327,23	169,73	170,92	172,25	174,12	177,17
	50% переганяється за t , $^{\circ}\text{C}$	186,2	334,78	190,49	196,9	205,84	230,94	293,11
	90% переганяється за t , $^{\circ}\text{C}$	217,13	343,35	304,6	335,67	337,44	338,42	339,31
	98% переганяється за t , $^{\circ}\text{C}$	243,44	348,95	338,31	342,59	344,5	346,48	348,95
3	В'язкість, $\text{мм}^2/\text{с}$, за t :							
	- 20 $^{\circ}\text{C}$	3,2923	14,66 (-5)	3,9945	4,9685	6,0112	6,349 (-15)	13,95 (-10)
	0 $^{\circ}\text{C}$	2,1163	12,2650	2,4822	2,9717	3,4900	4,1737	4,9105
	20 $^{\circ}\text{C}$	1,5004	6,7341	1,7198	2,0046	2,3043	2,6825	3,0842
	40 $^{\circ}\text{C}$	1,1340	4,2344	1,2801	1,4655	1,6596	1,8951	2,1421
	60 $^{\circ}\text{C}$	0,8950	2,9263	0,99992	1,1309	1,2679	1,4288	1,5957
	80 $^{\circ}\text{C}$	0,7287	2,1651	0,80805	0,90613	1,0091	1,1267	1,2480
	100 $^{\circ}\text{C}$	0,60757	1,7412	0,67051	0,74515	0,82746	0,91836	1,0195
4	Температура спалаху, $^{\circ}\text{C}$	43	167	44,5	45	46	48	50
5	Температура застигання, $^{\circ}\text{C}$	- 59	-19	-57	-54	-52	-38	-32
6	Вища теплота згорання, $\text{кДж}/\text{кг}$	46368	39828	45557	44806	44118	43364	42814
7	Навантаження до задирання, Н	511	1154	791	869	835	967	1079
8	Корозія на мідній пластинці	1a	1a	1a	1a	1b	1b	1b

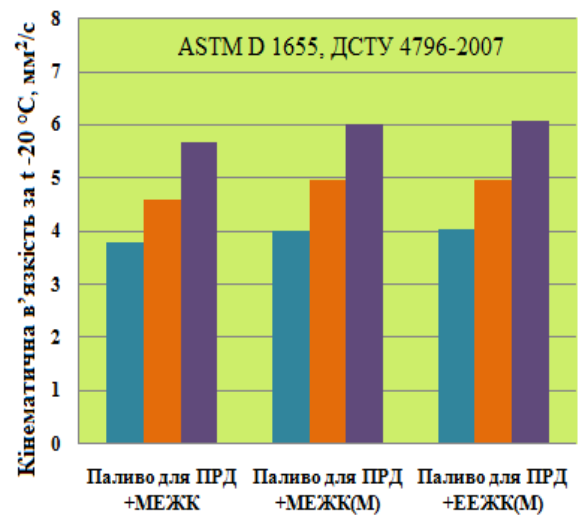
Таблиця 4.7

Порівняльна характеристика показників якості палива для ПРД марки Jet A-1, біокомпонента ЕЕЖК(М) та палив модифікованих ЕЕЖК(М) у кількості до 50%

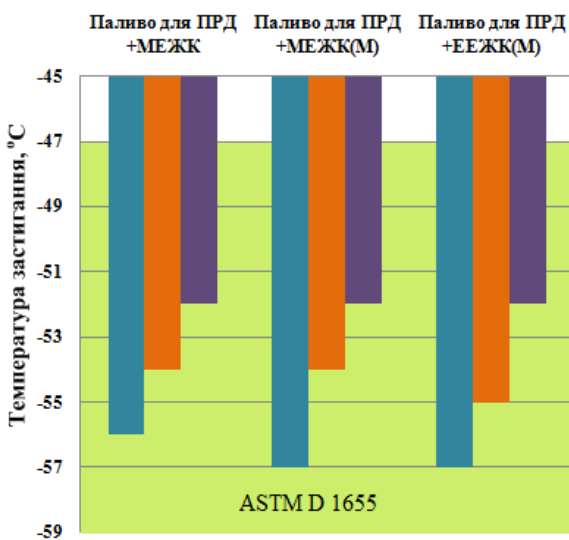
№ з/п	Характеристика	Паливо для ПРД Jet A-1	Біокомпонент	Паливо для ПРД +10% біокомпонента	Паливо для ПРД +20% біокомпонента	Паливо для ПРД +30% біокомпонента	Паливо для ПРД +40% біокомпонента	Паливо для ПРД +50% біокомпонента
1	Густина за $t=20^{\circ}\text{C}$, $\text{кг}/\text{м}^3$	794,03	876,58	804,11	811,81	819,47	828,10	836,56
2	Фракційний склад: $t_{\text{п.к.}}$, $^{\circ}\text{C}$	155,22	330,85	156,11	155,99	156,42	157,71	159,24
	10% переганяється за t , $^{\circ}\text{C}$	169,15	336,86	168,12	169,22	170,32	172,13	174,61
	50% переганяється за t , $^{\circ}\text{C}$	186,2	337,2	188,46	193,53	201,31	218,26	266,2
	90% переганяється за t , $^{\circ}\text{C}$	217,13	336,14	249,1	340,66	344,04	344,43	344,53
	98% переганяється за t , $^{\circ}\text{C}$	243,44	274,4	346,94	348,76	350,32	351,88	353,21
3	В'язкість, $\text{мм}^2/\text{с}$, за t :							
	- 20°C	3,2923	17,886 (-8)	4,0274	4,9567	6,0882	7,5887	9,6236
	0°C	2,1163	13,381	2,5025	2,988	3,5440	4,2576	5,1800
	20°C	1,5004	7,3548	1,7336	2,0254	2,3432	2,7416	3,2389
	40°C	1,1340	4,6209	1,2904	1,4856	1,6890	1,9388	2,2415
	60°C	0,8950	3,1881	1,008	1,1493	1,2913	1,4628	1,6652
	80°C	0,7287	2,3541	0,81462	0,92282	1,0283	1,1543	1,3001
	100°C	0,60757	1,8280	0,67533	0,76145	0,84349	0,94047	1,0515
4	Температура спалаху, $^{\circ}\text{C}$	43	170	44,5	45,5	46,5	48,5	51,5
5	Температура застигання, $^{\circ}\text{C}$	- 59	-18,5	-57	-55	-52	-39	-33
6	Вища теплота згорання, $\text{кДж}/\text{кг}$	46368	40271	45667	45004	44263	43710	43086
7	Навантаження до задирання, Н	511	763	680	794	840	887	1036
8	Корозія на мідній пластинці	1a	1a	1a	1a	1a	1a	1a



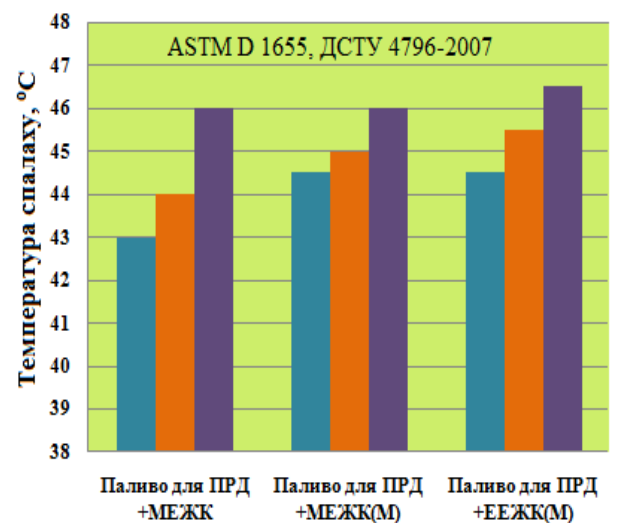
а



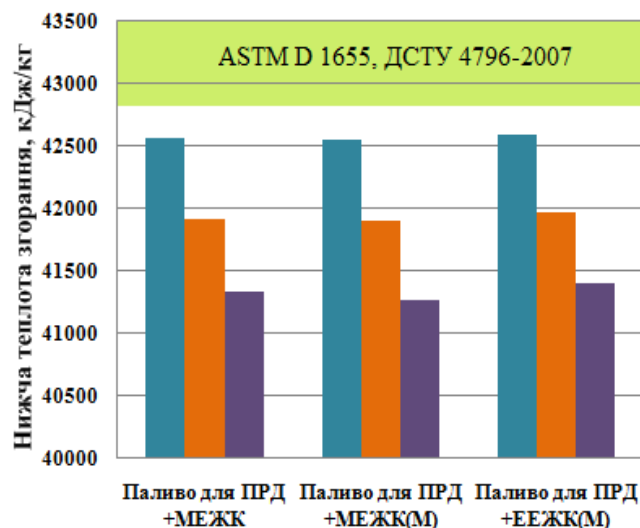
б



в



г



д

Рис. 4.15. Відповідність палив для ПРД, модифікованих біокомпонентами вимогам стандартів на паливо марки Jet A-1 за показниками: а – густина за температури 15 °C; б – кінематична в'язкість за температури -20 °C; в – температура застигання; г – температура спалаху; д – теплота згорання

Зображені на рис. 4.15 (а–г) діаграми ілюструють, що палива для ПРД, модифіковані компонентами рослинного походження у кількості до 30%, відповідають вимогам сучасних стандартів. Знижена масова теплота згорання модифікованих палив (рис. 4.15, д) може бути компенсована завдяки підвищеній густині нових палив та зростанню їх енергоємності.

Зважаючи на незначну різницю у характеристиках палив для ПРД, модифікованих метиловими та етиловими естерами, варто надавати перевагу саме ЕЕЖК. Використання етанолу забезпечує виробництво біокомпонентів з повністю відновлюваної сировини.

Таким чином, у результаті роботи над порівняльною характеристикою показників якості традиційних та модифікованих палив для ПРД зроблено висновок, що нові модифіковані можуть використовуватися як робоче тіло ПРД та розроблено рецептури нових екологічно безпечних палив для ПРД, модифікованих біокомпонентами із сировини рослинного походження. Відповідно до запропонованих рецептур нові палива виробляють компаундуванням вуглеводневого палива керосино-газойлевої фракції з біокомпонентами на основі МЕЖК та ЕЕЖК, вміст яких може становити 10, 20 або 30% (об.)

На підставі результатів проведених досліджень, теоретичного та практичного аналізу характеристик сировини для виробництва біокомпонентів, а також аналізу вимог, що ставляться до традиційних нафтових палив для ПРД, сформовано й обґрунтовано критерії вибору раціонального складу палив для ПРД, модифікованих компонентами рослинного походження:

- оптимальне (раціональне) співвідношення насичених та ненасичених сполук у складі біокомпонентів;
- сумісність біокомпонентів з традиційними паливами для ПРД нафтового походження;
- фізична стабільність модифікованих палив, що забезпечується їх взаємною розчинністю;

- задовільна густина, що забезпечуватиме достатній рівень випаровуваності, формування паливно-повітряної суміші та повноту згорання.
- задовільні в'язкість та низькотемпературні властивості, що забезпечуватимуть прокачуваність палива та надійність роботи паливної системи за від'ємних температур;
- достатня теплота згорання, що характеризує витрату палива та визначає дальність польоту;
- хімічна та термоокиснювальна стабільність з мінімальною схильністю до формування відкладень у системі авіаційного двигуна;
- відсутність у складі біокомпонентів побічних продуктів виробництва, води та інших домішок.

Висновки до розділу 4

У результаті проведених у цьому розділі досліджень встановлено характер впливу біокомпонентів на експлуатаційні та екологічні властивості модифікованих палив для ПРД.

Модифікування біокомпонентами призводить до загального погіршення низькотемпературних властивостей палив для ПРД, що виражається підвищенням їх температури застигання та кінематичної в'язкості. Утім у разі модифікування палив для ПРД біокомпонентами у кількості до 30% зазначені показники цілком відповідають вимогам нормативної документації.

Модифікування палив для ПРД біокомпонентами підвищує їх протизносні властивості. Збільшення частки біокомпонентів у паливі зумовлює зростання вмісту природних ПАР у паливі та зміцнення граничної плівки між парами тертя і, як наслідок, поліпшує протизносні властивості модифікованого палива для ПРД. На підставі отриманих результатів розроблено багатофункціональну добавку до палив для ПРД, що дозволяє поліпшити їх протизносні властивості [256].

Модифіковані палива для ПРД характеризуються підвищеною пожежною безпекою, що досягається завдяки підвищенню температури спалаху через

збільшення у паливі частки компонентів з вищою ніж у вуглеводнів палива для ПРД теплотою випаровування.

Показано, що біокомпоненти на основі МЕЖК та ЕЕЖК не виявляють корозійної дії на мідь. За ступенем корозійної агресивності палива для ПРД, модифіковані біокомпонентами, відповідають вимогам нормативної документації.

За результатами розрахунків встановлено, що модифікування палив для ПРД біокомпонентами дозволяє поліпшити їх екологічні властивості, а саме: знизити кількість викидів вуглекислого газу та оксидів сірки у відпрацьованих газах ПС.

На основі розробленої порівняльної характеристики фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей палив для ПРД, модифікованих біокомпонентами на основі МЕЖК та ЕЕЖК, розроблено та запропоновано рецептури нових екологічно безпечних палив для ПРД, що містять у своєму складі 10, 20 та 30% (об.) біокомпонентів.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено актуальне науково-прикладне завдання, що характеризується науковою новизною та має практичне значення і полягає у модифікуванні палив для ПРД компонентами з вітчизняної сировини рослинного походження та дослідженні властивостей нових біопалив.

1. Обґрунтовано властивості біокомпонентів, придатних для модифікування палив для ПРД і технологічні параметри процесу їх виділення з продуктів перероблення ріпакової олії: дистиляція за тиску 0,4–0,7 кПа та температури 135–226 °С. Запропоновано раціональний спосіб одержання біокомпонентів, що вперше використано для модифікування складу палив для ПРД.

2. Встановлено, що механізм взаємодії у системі «вуглеводневе паливо – естери жирних кислот», зумовлений дисперсійними та індукційними силами міжмолекулярної взаємодії. Про це свідчить зменшення енергії системи на 31–69,3 кДж/моль, що має спадну залежність зі збільшенням частки естерів. Зі збільшенням довжини вуглеводневого радикала та кількості подвійних зв'язків зростає поляризованість молекул естерів та, як наслідок, внесок дисперсійного компонента в загальну міжмолекулярну взаємодію у системі.

3. Отримано нові результати щодо впливу метилових і етилових естерів жирних кислот C_{16} – C_{25} на властивості вуглеводнів керосино-газойлевої фракції. Показано, що підвищення густини, в'язкості, температури застигання палив для ПРД при модифікуванні естерами жирних кислот зумовлюється зростанням енергії дисперсійної взаємодії між молекулами вуглеводневого палива та естерами жирних кислот. Доведено можливість використання естерів жирних кислот для модифікування складу палив для ПРД у кількості до 30%.

4. Отримано емпіричні поліноміальні рівняння методом лінійного регресійного аналізу, що описують вплив метилових та етилових естерів жирних кислот на фізико-хімічні властивості палив для ПРД. Ці аналітичні залежності дозволяють оптимізувати процеси компаундування вуглеводневого палива з

компонентами рослинного походження та одержувати модифіковані палива для ПРД із заданими властивостями;

5. Досягнуто поліпшення експлуатаційних властивостей палив для ПРД при їх модифікуванні біокомпонентами у кількості до 30%: підвищення змащувальної здатності на 63,73 і 64,7 %, підвищення температури спалаху на 9,19 і 6,93 % при компаундуванні з етиловими та метиловими естерами жирних кислот відповідно;

6. Доведено поліпшення екологічних властивостей палив для ПРД при їх модифікуванні біокомпонентами у кількості до 30%: зниження вмісту SO_2 у продуктах згорання палив на 19,8 і 22,08%, а також зниження вмісту CO_2 на 3,002 і 2,87% при компаундуванні з етиловими та метиловими естерами жирних кислот відповідно.

7. Обґрунтовано критерії вибору раціонального складу палива для ПРД, модифікованого компонентами рослинного походження, та запропоновано рецептури нових модифікованих палив (паливо для ПРД+10 % ЕЖК, паливо для ПРД+20% ЕЖК та паливо для ПРД+30% ЕЖК) з поліпшеними експлуатаційними та екологічними характеристиками.

Робота створює необхідні та достатні умови для подальшого розвитку технологій виробництва альтернативних авіаційних палив.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ:

1. Кулик Н.С. Авиационная химмотология: топлива для авиационных двигателей. Теоретические и инженерные основы применения / Н.С. Кулик, А.Ф. Аксенов, Л.С. Яновский и др. – К.: НАУ, 2015. – 560 с.
2. Яковлева А. В. Розроблення технічного регламенту щодо вимог до авіаційного бензину та палива для реактивних двигунів в Україні / А. В. Яковлева, С.В. Бойченко, А.О. Азаренкова, І.О. Шкільнюк // Вісник Національного транспортного університету. – 2014. – № 30. – С. 39–50.
3. Бойченко С. В. Традиційні технології виробництва палив для повітряно-реактивних двигунів / С. В. Бойченко, Л. М. Черняк, А. В. Яковлева // Вісник Національного авіаційного університету. – 2013. № 2 (55). – С. 195–209.
4. Андійшин М.П. Газ природний, палива та оливи / М.П. Андійшин, Я.С. Марчук, С.В. Бойченко, Л.А. Рябоконт – Одеса: Астропринт. – 2010. – 232 с.
5. Яновский Л. С. Инженерные основы авиационной химмотологии / Л. С. Яновский, Н. Ф. Дубовкин, Ф. М. Галимов и др. – Казань: Изд-во. Казан. Ун-та, 2005. – 714 с.
6. Boichenko S. Traditional and alternative jet fuels: problems of quality standardization / S. Boichenko, A. Iakovlieva, O. Vovk, etc. // Journal of Petroleum & Environmental Biotechnology. – 2013. Vol. 4. – Issue 3. DOI: <http://dx.doi.org/10.4172/2157-7463.1000146>
7. Яновский Л.С. Горюче-смазочные материалы для авиационных двигателей. / Л.С, Яновский, Н.Ф. Дубовкин, Ф.М. Галимов и др. – Казань: Казан. ГТУ им. А.Н. Туполева. – 2002. – 400 с.
8. International Air Transport organization. – Vision 2050. Report. – Montreal – Geneva.– 87 p. – 2011. – [Електронний ресурс]. – Режим доступу: http://www.iata.org/pressroom/facts_figures/Pages/vision-2050.aspx
9. Turbine Fuel, Kerosine Type, Jet A-1. NATO Code: F-35 Joint Service Designation: AVTUR : Defence Standard 91-91. Issue 7. – [approved 18 February 2011]. – Glasgow: UK Defence Standardization, 2011 – 38 p. (Great Britain Standard).

10. Standard Specification for Aviation Turbine Fuels : ASTM D1655-11b. – [approved Oct. 1, 2011]. – ASTM International, 2011. – 16 p. (An American National Standard).
11. Standard Specification for Aviation Turbine Fuel Containing Synthesized Hydrocarbons : ASTM D7655-11a. – [approved July. 15, 2011]. – ASTM International, 2011. – 22 p. (An American National Standard).
12. Паливо авіаційне для газотурбінних двигунів ДЖЕТ А-1. Технічні умови : ДСТУ 4796 :2007. – [чинний від 2007-07-05]. – К.: Держспоживстандарт України, 2007. – 27 с. (Національний стандарт України)
13. Паливо для реактивних двигунів РТ. Технічні умови : ГСТУ 320.00149943.007-97. – [чинний від 1997-06-15]. – К.: Держнафтогазпром України, 1997. – 21 с. (галузевий стандарт України)
14. Паливо ТС-1 для реактивних двигунів. Технічні умови : ГСТУ 320.00149943.011-99. – [чинний від 1999-07-01]. – К.: Держнафтогазпром України, 1999. – 24 с. (галузевий стандарт України)
15. Топлива для реактивных двигателей : ГОСТ 10227-2013. – [действующий с 14.11.2013]. – М.: Межгосударственный Совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 2013. – 15 с. (Межгосударственный Стандарт)
16. Топлива термостабильные Т-6 и Т-8В для реактивных двигателей : ГОСТ 12308-89. – [действующий с 01.07.1990]. – М.: Межгосударственный Совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1990. – 14 с. (Межгосударственный Стандарт).
17. Топливо авиационное для газотурбинных двигателей Джет А-1 (Jet А-1). Технические условия : ГОСТ Р 52050-2003. – [действующий с 05.05.2003]. – М.: Госстандарт России, 2003. – 21 с. (Государственный Стандарт Российской Федерации)
18. Залишки та використання енергетичних матеріалів та продуктів перероблення нафти за 2011 рік. Статистичний бюлетень / Державна служба статистики України. – К, 2012. – 61 с.

19. Залишки та використання енергетичних матеріалів та продуктів перероблення нафти за 2013 рік. Статистичний бюлетень / Державна служба статистики України. – К, 2014. – 62 с.
20. Паливо-мастильні матеріали, технічні рідини та системи їх забезпечення. Книга 1 / Упор. В.Я. Чабанний. – Кіровоград: Центр.-Укр. вид-во, 2008. – 353 с.
21. Братков А.А. Химмотология ракетных и реактивных топлив / А.А. Братков, Е.П. Серегин, А.Ф. Горенков. – М.: Химия. – 1987. – 304 с.
22. Радченко Е. Д. Гидрогенизационные процессы получения моторных топлив / Е. Д. Радченко, Я. М. Лихтерова, В. А. Хавкин // М.: ЦНИИТЭнефтехим. – 1978. – С. 14–17.
23. Большаков Г.Ф. Гетероорганические соединения реактивных топлив / Г.Ф. Большаков, Е.А. Глебовская – Ленинград: Гостоптехиздат. – 1962. – 220 с.
24. Литвинов А.А. Основы применения горюче-смазочных материалов в гражданской авиации: учеб. для вузов / А.А. Литвинов. – М.: Транспорт, 1987. – 308 с.
25. Kirklin P. W. Aviation Fuel: Thermal Stability Requirements / P. W. Kirklin, P. David. – ASTM International, 1992 – 163 p.
26. Abu-Taieh C. Technology Engineering and Management in Aviation: Advancements and Discoveries / C. Abu-Taieh, J. Evon // Information Science Reference, 2011. – 361 p.
27. Delmon B. Hydrotreatment and Hydrocracking of Oil Fractions / B. Delmon, P. Grange, G.F. Froment. – Elsevier, 1999. – 445 p.
28. Jones David S. J. Handbook of Petroleum Processing / David S. J. Jones, Peter R. Pujadó. – Springer Science & Business Media, 2006. – 1353 p.
29. Daggett D. L. Alternative fuels for use in commercial aircrafts / D. L. Daggett, R.C. Hendricks, R. Walther, E. Corporan // The Boeing Company. – 2007. – 8 p.
30. Третьяков В.Ф. Моторные топлива из ненефтяного сырья / В.Ф. Третьяков, Т.Н. Бурдейная // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева). – 2003. – т. XLVII. – № 6. – С. 48–52.

31. Hemighaus G. Alternative Jet Fuels. Addendum 1 to Aviation Fuels Technical Review (FTR-3/A1) / G. Hemighaus, T. Boval, C. Bosley, etc. // Chevron Corporation. – 2006. – 16 p.
32. Bartis James T. Oil Shale Development in the United States: Prospects and Policy Issues / James T. Bartis, T. LaTourrette, L. Dixon, etc. – Santa Monica, Calif.: RAND Corporation, MG-414-NETL, 2005. August 12, 2009.
33. BP Statistical Review of World Energy, June 2012 [available online]. – 2013. Режим доступа: <http://www.bp.com/statisticalreview>
34. Frost C. M. Some effects of pressure on the hydrocracking of crude shale oil over cobalt molybdate catalyst / C. M. Frost, P. L. Cottingham. – United States. Bureau of Mines, University of Wyoming U.S. Dept. of the Interior, 1973 – 11 p.
35. Howard-Smith I. Coal conversion technology / I. Howard-Smith, G. J. Werner. – Noyes Data Corp., 1976 – 133 p.
36. Крылов И.Ф. Альтернативные моторные топлива. Производство, применение, перспективы. Лекция 10. Перспективы производства альтернативных моторных топлив / И.Ф. Крылов, В.Е. Емельянов // Мир нефтепродуктов. – 2008. – № 1. – С. 38–42.
37. Яковлева А.В. Причинно-следственная связь производства авиационных топлив и состояния окружающей среды / А.В.Яковлева, С.В.Бойченко // Monografia «Systems and means of motor transport». Selected problems. Seria: Transport. – Rzeszow, 2012. – № 3. – P. 239–246.
38. Данилов А.М. Альтернативные топлива: достоинства и недостатки. Проблемы применения / А.М. Данилов, Э.Ф. Каминский, В.А. Хавкин // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева). – 2003. – Т. XLVII. – № 6. – С. 4–11.
39. Iakovlieva A. Cause-Effect Analysis of the Modern State in Production of Jet Fuels / A. Iakovlieva, S. Boichenko, A. Gay // Journal of Chemistry & Chemical Technology. – 2014. – Vol. 8. – № 1. – P. 107-116.
40. Бойченко С.В. Технологічні основи енергоощадності у процесах транспортування та зберігання моторних палив: автореф. дис. на здобуття наук.

ступеня д-ра техн. наук : спец. 05.17.07 «хімічна технологія палив та пально-мастильних матеріалів» / С.В. Бойченко, Київ. – 2004. – 32 с.

41. Яковлева А. В. Сравнительные характеристики физико-химических свойств топлив для воздушно-реактивных двигателей разных стран-производителей / А. В. Яковлева, С. В. Бойченко, И. А. Шкильнюк, и др. // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2013. – № 4. – С. 15–22.
42. Doc 9977. Manual on Civil Aviation Jet Fuel Supply. – 2012. – 34 p. 2013 – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://ru.scribd.com/doc/219786781/Manual-on-Civil-Aviation-Jet-Fuel-Supply-ICAO>
43. Хрутьба В. Идентификация экологических рисков, возникающих при использовании традиционных и альтернативных авиационных топлив / В. Хрутьба, С. Бойченко, А. Яковлева, А. Антропченко // Science – future of Lithuania. Transport engineering and management: 19-th conf. for Lithuania Junior researchers, 6 May 2016: abstracts. Vilnius, 2016. – P. 1–5.
44. Хрутьба В. Порівняльна характеристика екологічних ризиків під час використання традиційних та альтернативних палив / В. Хрутьба, С. Бойченко, А. Яковлева, А. Антропченко // Вісник Національного транспортного університету. – 2016. – № 2 (35). – С. 3–12.
45. Orszulik S. Environmental Technology in the Oil Industry / S. Orszulik. – Springer Science & Business Media. – 408 p.
46. Ергин Д. Добыча: Всемирная история борьбы за нефть, деньги и власть / Д. Ергин – М.: Альпина Паблишер. – 2011, – 960 с.
47. World Oil Outlook 2010. OPEC Secretariat, 2010 – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.opec.org/opec_web/static_files_project/media/downloads/publications/WOO_2010.pdf
48. World Oil Outlook 2010. OPEC Secretariat, 2013 – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.opec.org/opec_web/static_files_project/media/downloads/publications/WOO_2013.pdf

49. Murphy D. J. Year in review—EROI or energy return on (energy) invested / D. J. Murphy, C. A. S. Hall // *Annals of the New York academy of sciences*. Issue: *Ecological Economics Reviews*. – 2010. – Iss. 1185 – P. 102–118.
50. Murphy D.J. New perspectives on the energy return on (energy) investment (EROI) of corn ethanol / D.J. Murphy, C.A.S. Hall, B. Powers // *Environment, Development and Sustainability* February. – 2011. – Vol. 13. – Iss. 1. – P. 179-202.
51. Соколов А.Н. Эффективность энергоресурсов и смена технологических укладов / А.Н. Соколов // *Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело»*, 2011, № 5. – С. 412–429. – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.ogbus.ru>
52. Голоскоков А.Н. Критерии сравнения эффективности традиционных и альтернативных энергоресурсов / А.Н. Голоскоков // *Нефтегазовое дело*. – 2011. № 1. – С. 285–301. – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.ogbus.ru>
53. Голоскоков А.Н. Пик добычи нефти и начало мирового энергетического кризиса / А.Н. Голоскоков // *Нефтегазовое дело*. – 2010. С. 1–13. – [электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.ogbus.ru>
54. Sperling D. *Reducing Climate Impacts in the Transportation Sector* / D. Sperling, J. S. Cannon. – Springer Science & Business Media. – 250 p.
55. Doc 9889 *Airport Air Quality Manual*. International Civil Aviation Organization. – 2011. 200 p. – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.icao.int/environmental-protection/Pages/environment-publications.aspx>
56. А.с. Концепція розроблення та упровадження нових екологічно безпечних авіаційних палив / Бойченко С.В., А.В. Яковлева, Вовк О.О., Черняк Л.М.. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір (Укр.) № 53402 ; Заявл. 28.11.2013 ; Зареєстр. 31.01.2014.
57. Boichenko S. Prospects of biofuels introduction into aviation / S. Boichenko, A. Yakovleva // *Transport engineering and management: Proceedings of the 15-th conference for Lithuania Junior researchers. Science – future of Lithuania*, 4 May 2012. – Vilnius: Technika. – 2012. – P. 90–94.
58. *Energy and Climate Change. World Energy Outlook Special Report* / International Energy Agency. – 2015. – 200 p. – [Електронний ресурс]. – Режим доступу:

<http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/WEO2015SpecialReportonEnergyandClimateChange.pdf>

59. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.indexmundi.com>
60. Франчук Г.М. Екологія, авіація і космос: Навч. посібник. / Г.М.Франчук, В.М. Ісаєнко– К.: НАУ, 2004. – 456 с.
61. Эрих В.Н. Химия и технология нефти и газа / В.Н. Эрих, М.Г. Расина, М.Г. Рудин. изд. 2-е., – Л.: Химия. – 1977. – 424 с.
62. 2005/2249(INI). Report on reducing the climate change impact of aviation. / European Parliament. Committee on the Environment, Public Health and Food Safety. – 2006. – 15 р. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.europarl.europa.eu/sides/getDoc.do?pubRef=-//EP//NONSGML+REPORT+A6-2006-0201+0+DOC+PDF+V0//EN>
63. Енергетична галузь України: підсумки 2015 року. – 2016 – [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.razumkov.org.ua>.
64. Рябцев Г. Л. Пріоритети державної політики розвитку ринку нафтопродуктів в Україні на період до 2030 року / Г. Л. Рябцев // Державне управління: удосконалення та розвиток № 5, 2015. – [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.dy.nauka.com.ua/?op=1&z=850>
65. Lorne D. New biofuel production technologies: overview of these expanding sectors and the challenges facing them / D. Lorne, M.-F. Chabrelie // Panorama 2011. IFP Energies nouvelles. 2011. – [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.ifpenergiesnouvelles.com>
66. Iakovlieva A. Potential of jet biofuels production and application in Ukraine and Poland / S. Boichenko, O. Vovk, K. Lejda // International Journal of Sustainable Aviation. – 2015. – Vol. 1. – No.4. – P. 314 – 323. DOI:10.1504/IJSA.2015.074728
67. Iakovlieva A. Peculiarities of the development and implementation of aviation biofuels in Ukraine / A. Iakovlieva, K. Lejda, O. Vovk, S. Boichenko // World Congress on Petrochemistry and Chemical Engineering. Journal of Petroleum & Environmental Biotechnology. November 2013, San Antonio. – 2013. – Vol.4. – Iss.6. – P. 47.

68. Iakovlieva A. Potential of jet biofuels production and application in Ukraine and Poland / A. Iakovlieva, K. Lejda, O. Vovk, S. Boichenko // Proceedings of the 1st International Symposium on Sustainable Aviation.–31 May–03 June 2015, Istanbul. – P. 137.
69. Maurice L. Q. Advanced aviation fuels: a look ahead via a historical perspective / L. Q. Maurice, H. Lander, T. Edwards, W. E. Harrison // Fuel. 2001. – Vol. 80, Iss. 5. – P. 747–756. DOI: [10.1016/s0016-2361\(00\)00142-3](https://doi.org/10.1016/s0016-2361(00)00142-3)
70. Lorne D. Which biomass resources should be used to obtain a sustainable energy system? / D. Lorne // Panorama 2010. IFP Energies nouvelles. – 2010. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.ifpenergiesnouvelles.com>
71. Fuels for the aviation industry. IFP Energies nouvelles, 2010. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.ifpenergiesnouvelles.com>
72. Vinot S. Renewable energies / S. Vinot // IFP Energies nouvelles. 2010 Activity report: 01. 5 Priorities for the future. 2010. – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.ifpenergiesnouvelles.com>
73. Morser F. ACRP REPORT 46. Handbook for Analyzing the Costs and Benefits of Alternative Aviation Turbine Engine Fuels at Airports / F. Morser, P. Soucasos, J. Hileman, P. Donohoo, S. Webb – Washington, D.C.: – 2011. – 60 p.
74. Firrisa M. T. Energy efficiency for rapeseed biodiesel production in different farming systems / M. T. Firrisa, I. van Duren, A. Voinov // Energy Efficiency. – 2013. DOI 10.1007/s12053-013-9201-2
75. Alternative Fuels Foreword 2009 / Report on Alternative Fuels. International Air Transport Association. – 2009 – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.iata.org/publications/Documents/2009-report-alternative-fuels.pdf>
76. Kandaramath Hari T. Aviation biofuel from renewable resources: Routes, opportunities and challenges / T. Kandaramath Hari, Z. Yaakob, N. N. Binitha // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2015. – Vol. 42. – P. 1234–1244. DOI: [10.1016/j.rser.2014.10.095](https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.095)

77. Liu G. Technical review on jet fuel production / G. Liu, B. Yan, G. Chen // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2013. – Vol. 25. – P. 59–70. DOI: [10.1016/j.rser.2013.03.025](https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.03.025)
78. Reksowadojo I. K. Review of typical biofuel for aviation alternative fuel purposes / I. K. Reksowadojo, L. H. Duong, D. Ng. Pham. – 2014. – P. 20 – 30.
79. Cleveland C.J. Handbook of energy. Volume II: Cronologies, top ten lists, and words clouds / C.J. Cleveland, C. G. Morris. Elsevier Inc. – 2014. – 968 p.
80. Expedito José de Sá Parente. Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado. – 2007. – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.xitizap.com/Livro-Biodiesel.pdf>
81. NASA and Boeing join Brazil to develop biokerosene aviation fuel. Biopact. August 2006. – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://news.mongabay.com/bioenergy/2006/08/nasa-and-boeing-join-brazil-to-develop.html>
82. D. Habjanec. Biokerosene to be used in aviation. March 2008. – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://interestingenergyfacts.blogspot.com/2008/03/biokerosene-to-be-used-in-aviation.html>
83. Hileman J. I. Alternative jet fuel feasibility / J. I. Hileman, R. W. Stratton // *Transport Policy*. – 2014. – Vol. 34. – P. 52–62. DOI: [10.1016/j.tranpol.2014.02.018](https://doi.org/10.1016/j.tranpol.2014.02.018)
84. Hileman J.I. Near-Term Feasibility of Alternative Jet Fuels / J.I. Hileman, H.M. Wong, I. Waitz – Santa Monica, California: RAND Corporation. – 2009. – 120 p.
85. Iakovlieva A. V. Overview of innovative technologies for aviation fuels production / A. V. Iakovlieva, S. V. Boichenko, O. O. Vovk // *Journal of Chemistry and chemical technology*. – 2013. – Vol. 7. – Iss. 3. – P. 305 – 312.
86. Velarde C. Experiences from Spain in LCA. ICAO CAEP Alternative Fuels Task Force: Scope of Work. – 2014. – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.obsa.org>
87. Gómez Jiménez I. Alternative sustainable fuels for aviation. Observatory of sustainability in aviation.- 2013. – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.obsa.org>

88. Jenkins R.W. Potential renewable oxygenated biofuels for the aviation and road transport sectors / R. W. Jenkins, M. Munro, S. N. Christopher, C. Chuck // Fuel. – 2013. – Vol. 103. – P. 593–599. DOI: [10.1016/j.fuel.2012.08.019](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.08.019)
89. Rahmes T.F. Sustainable Bio-Derived Synthetic Paraffinic Kerosene (BioSPK) Jet Fuel Flights and Engine Tests Program Results / T.F. Rahmes, J.D. Kinder, T.M. Henry, etc. // American Institute of Aeronautics and Astronautics. – 19 p. – [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.enu.kz/repository/2009/AIAA-2009-7002.pdf>
90. Яковлева А. В. Екологічні характеристики авіаційного біопалива на основі рослинних олій / А. В. Яковлева, С. В. Бойченко // Екологічна безпека. Проблеми та шляхи вирішення: VIII наук.-практ. конф., 10–14 верес. 2012 р.: тези доп. – Алушта, 2012. – Т.2 – С. 286 – 290.
91. Hileman, J. Near-Term Feasibility of Alternative Jet Fuels / Hileman, J., D. Ortiz, J. Bartis, etc. // Jointly published by the RAND Corporation (Report No. TR-554-FAA) and the Partnership for AiR Transportation Noise and Emissions Reduction (Report No. PARTNER-COE-2009-001), 2009. – [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://web.mit.edu/aeroastro/partner/reports/proj17/altfuelfearsrpt.pdf>
92. Яновский Л.С. Альтернативные реактивные топлива: проблемы и перспективы / Л.С. Яновский, Е.П. Федоров, Н.И. Варламова // Вісник Національного авіаційного університету. – 2009. – №1. – С. 108 – 112.
93. Разносчиков В.В. Оптимизация состава авиационного сконденсированного топлива для транспортных самолётов / В.В Разносчиков, М.Л. Яновская // АвтоГазоЗаправочный Комплекс + Альтернативное топливо. – 2010. – № 4 (52). – с. 11 – 14.
94. Honga, T. D. A study on developing aviation biofuel for the Tropics: Production process – Experimental and theoretical evaluation of their blends with fossil kerosene / T. D. Honga, T. H. Soerawidjajab, I. K. Reksowardojoa, уесю // Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. – 2013. – Vol. 74. – P. 124–130. DOI: [10.1016/j.cep.2013.09.013](https://doi.org/10.1016/j.cep.2013.09.013)

95. Harvey B. G High-Density Renewable Diesel and Jet Fuels Prepared from Multicyclic Sesquiterpanes and a 1-Hexene-Derived Synthetic Paraffinic Kerosene / B.G. Harvey, W.W. Merriman, T.A. Koontz. // Energy Fuels DOI: 10.1021/ef5027746
96. Biomass and Agriculture Sustainability, Markets and Policies: Sustainability, Markets and Policies // OECD Publishing, 2004. – 568 p.
97. Rajagopal D. Environmental, Economic and Policy Aspects of Biofuels / D. Rajagopal, D. Zilberman. – New Publishers Inc, 2008. – 115 p.
98. Мельничук М.Д. Рижий посівний як альтернатива ріпаку ярому для виробництва біодизелю / М.Д. Мельничук, Г.І. Демидась, І.В. Свистунова, Г.П. Квітко // Наукові доповіді НУБіП. – 2012. – № 2 (31). – [Електронний ресурс].–Режим доступу: http://www.nbu.gov.ua/e-journals/Nd/2012_2/12dgi.pdf
99. Яковлева А. В. Сировинний потенціал рижю для отримання компонентів модифікування складу авіаційного палива / А. В. Яковлева, С. В. Бойченко, А. В. Бондарук // Наукоємні технології №. 1 (29). – 2016. – С. 123 – 127.
100. Cushion E. Bioenergy Development: Issues and Impacts for Poverty and Natural Resource Management / E. Cushion, A. Whiteman, G. Dieterle. – World Bank Publications, 2010. – 249 p.
101. Singh B.P. Biofuel Crops: Production, Physiology and Genetics / B. P. Singh. CABI, – 2013. – 525 p.
102. B. Singh. Biofuel Crop Sustainability / B. Singh. – John Wiley & Sons. – 2013. – 480 p.
103. Prag P. Renewable Energy in the Countryside / P. Prag.: Taylor & Francis. – 2014. – 60 p.
104. Renewable Fuels Agency 2009/10 Annual report to Parliament on the renewable transport fuel obligation. Renewable Fuels Agency // The Stationery Office. – 2011. – 72 p.
105. Breil C. Bio-Based Solvents for Green Extraction of Lipids from Oleaginous Yeast Biomass for Sustainable Aviation Biofuel / C. Breil, A. Meullemiestre, M. Vian, F. Chemat. // Molecules. – 2016. – Iss. 21 (196). – P. 1 – 14. DOI:10.3390/molecules 21020196

106. Греков Л.Д. Щодо ситуації на внутрішньому та зовнішньому ринках ріпаку та її впливу на продовольчу безпеку в Україні / А.Д. Юрченко, А.В. Кузьмін. Л.Д. Греков // Національна безпека: український вимір. – 2009. – № 3(22). – С. 76–79.
107. Wisniewski G. Development of biofuels market in Poland / G. Wisniewski, A. Kupczyk, M. Rogulska, T. Lachowicz // Proceedings of the International Conference International Conference «Eastern Biofuels». – Warsaw, Poland. – 2005. – P.176-184.
108. Кириченко В.В. Виробництво соняшнику в Україні: стан і перспективи / В.В. Кириченко, В.П. Коломацька, К.М. Макляк, В.І. Сивенко // Вісник ЦНЗ АПВ Харківської області. – 2010. – № 7. – С. 281 – 287.
109. Carels N. Jatropha, Challenges for a New Energy Crop. Vol. 1: Farming, Economics and Biofuel / N. Carels, M. Sujatha, B. Bahadur. Springer Science & Business Media. – 2012. – 619 p.
110. E. Dahlquist. Biomass as Energy Source. Resources, Systems and Applications. CRC Press, 2013. – 300 p.
111. Jansen R. A.. Second Generation Biofuels and Biomass: Essential Guide for Investors, Scientists and Decision Makers / R. A. Jansen. – Wiley. – 2012. – 272 p.
112. Bassam N. El. Handbook of Bioenergy Crops: A Complete Reference to Species. Development and Applications / N. El Bassam. – Earthscan. – 2010. – 544 p.
113. Pandey A. Biofuels: Alternative Feedstocks and Conversion Processes / A. Pandey. – Academic Press, 2011. – 629 p.
114. Прутська О.О. Сучасний стан та проблеми розвитку альтернативної енергетики в Україні / О.О.Прутська, О.Ю. Федик // Збірник наукових праць ВНАУ Серія: Економічні науки №1 (56). Том 2. – 2012 – [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.minagro.kiev.ua>.
115. Абомелик Т.П. Методология планирования эксперимента: Сборник лабораторных работ / Т.П. Абомелик. – Ульяновск: УЛГТУ, 2006. – 36 с.
116. Пономарев А.Б. Методология научных исследований: учеб. пособие / А.Б. Пономарев, Э.А. Пикулева. – Пермь: Изд-во Перм. нац. исслед. политехн. ун-та, 2014. – 186 с.

117. Новиков А.М. Методология научного исследования / А.М.Новиков, Д. А. Новиков – М.: Либроком, 2010. – 280 с.
118. The pure biodiesel standard : EN 14214. – [Электронный ресурс]. – Режим доступа:<http://www.bureauveritas.com/services+sheet/commodities/biodiesel+en+14214>
119. Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels : ASTM D6751-15ce1. – [approved Oct. 1, 2015]. – ASTM International, 2015. – 21 p. (An American National Standard).
120. Дерябина Г.И. Практикум по органической химии / И.А. Потапова, О.Н. Нечаева // Часть I. Методы очистки и идентификации органических соединений. учеб. пособие. – Самара: Универс-Групп, 2005. – 84 с.
121. Чибиряев А. М. Практикум по органической химии. Лабораторные работы / А. М. Чибиряев, В. А. Резников. – Новосибирск: Новосиб. гос. ун-т, 2005. – 152 с.
122. Курта С. А. Хімія органічних сполук : підруч. для вищ. навч. закл. / С. А. Курта, С. Р. Лучкевич, М. П. Матківський. – Івано-Франківськ: Прикарпат. нац. ун-т ім. В. Стефаника, 2012. – 608 с.
123. Нифантьев И.Э. Практикум по органической химии: метод. разработка для студ. факультета биоинженерии и биоинформатики / И.Э. Нифантьев, П.В. Ивченко. – М.: МГУ им. М.В.Ломоносова, 2006. – 117 с
124. Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter : ASTM D4052-15. – [approved Nov. 1, 2015]. – ASTM International, 2015. – 12 p. (An American National Standard).
125. Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure : ASTM D86-15. – [approved Nov. 1, 2015]. – ASTM International, 2015. – 22 p. (An American National Standard)
126. Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity) : ASTM D445-15a. – [approved June. 1, 2015]. – ASTM International, 2015. – 8 p. (An American National Standard)

127. Test Method for Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels by Bomb Calorimeter (Precision Method) : ASTM D4809-14. – [approved May. 1, 2014]. – ASTM International, 2014. – 28 p. (An American National Standard)
128. Test Methods for Flash Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester : ASTM D93-16. – [approved Mar. 1, 2016]. – ASTM International, 2016. – 16 p. (An American National Standard)
129. Топлива моторные. Методы определения температуры помутнения, начала кристаллизации и кристаллизации : ГОСТ 5066-91 (ИСО 3013-74). – [действующий с 1993-01-01]. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1992. – 16 с. (Межгосударственный Стандарт)
130. Нефтепродукты светлые. Метод определения ароматических углеводородов : ГОСТ 6994-74). – [действующий с 1976-01-01]. – М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1976. – 16 с. (Государственный Стандарт Союза ССР)
131. Нефтепродукты. Метод определения содержания серы сжиганием в лампе : ГОСТ 19121-73. – [действующий с 1974-04-01]. – М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1992. – 6 с. (Межгосударственный Стандарт)
132. ASTM D130 Test Method for Corrosiveness to Copper from Petroleum Products by Copper Strip Test.
133. T-02U. Aparat czterokulowy – instrukcja obsługi. – Radom: Wydawnictwo Instytutu Technologii Eksploatacji, 2011.
134. Кузнецова Е.В. Математическое планирование эксперимента: Учебно-методическое пособие / Е.В. Кузнецова. – Пермь: Перм. гос. техн. ун-т, 2011. – 35 с.
135. Хорольский В. Я. Обработка экспериментальных данных: учеб. пособие / В. Я. Хорольский, В. Н. Шемякин, С. В. Аникуев: Ставропольский гос. аграрн. ун-т. – Ставрополь: АГРУС, 2013. – 40 с.
136. Яковлева А.В. Потенциал использования биотоплив на основе растительных масел в авиации / А.В.Яковлева, С.В. Бойченко // Охрана окружающей среды и природопользование. – ОАО «НИИ Атмосфера». – СПб. – № 2. – 2013. – С.18–27.

137. Кириченко В. Комплексная переработка технических растительных масел: концепция, методы и технологии / В. Кириченко, С. Бойченко, В. Кириченко, В. Нездоровин // «Systems and means of motor transport» Seria: Transport. Monografia. – № 4. – 2013. – P. 357–370.
138. Кириченко В.В. Синтез і властивості екологічно безпечних мастильних матеріалів з технічних олій: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. хім. наук : спец. 02.00.03 «нафтохімія ф вуглехімія» / В.В. Кириченко, Київ. – 2012. – 19 с.
139. Шевченко Е. Б. Экономическая целесообразность производства и использования биодизеля в Украине / Е. Б. Шевченко, И. Г. Куренная // Бізнесінформ. – 2013. – № 4. – С. 232 – 236.
140. Чередніченко О.О. Особливості ефективного функціонування олійножирового підкомплексу / О.О. Чередніченко // Вісник Сумського національного аграрного університету Серія «Фінанси і кредит». – 2011. – №1. – С. 53 – 59.
141. Патриляк К.І. Біодизельне паливо на основі етанолу та соняшникової олії К.І. Патриляк, Л.К. Патриляк, М.В. Охріменко та ін. // Катализ и нефтехимия. – 2012. – № 21. – С. 100-103.
142. Kinder J. D., Rahmes T. Evaluation of Bio-Derived Synthetic Paraffinic Kerosene (Bio-SPK). The Boeing Company Sustainable Biofuels Research & Technology Program. – 2009. – 16 p. – [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.safug.org/assets/docs/biofuel-testing-summary.pdf>
143. Chuck, C. J. The compatibility of potential bioderived fuels with Jet A-1 aviation kerosene / C. J. Chuck, J. Donnelly // Applied Energy. – 2014. – Vol. 118. – P. 83 – 91. DOI: [10.1016/j.apenergy.2013.12.019](https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.12.019)
144. Нагорнов С.А. Техника и технологии производства и переработки растительных масел: учеб. пособие / С.А. Нагорнов, Д.С. Дворецкий, С.В. Романцова, В.П. Таров. – Тамбов: Изд-во ГОУ ВПО ТГТУ, 2010. – 96 с.
145. Братичак М.М. Основи промислової нафтохімії / М.М. Братичак: підруч. – Львів: Вид-во НУ «Львівська політехніка». – 2008. – 604 с.

146. Zubenko S.O. Influence of free fatty acids and water on alkaline transesterification of rapeseed oil by n-butanol / S.O. Zubenko, L.K. Patrylak // Катализ и нефтехимия. – 2015. – № 24. – С. 87 – 89.
147. Дворецкий С.И. Производство биодизельного топлива из органического сырья / С.И. Дворецкий, С.А. Нагорнов, С.В. Романцова и др. // Вопросы современной науки и практики. – 2012. – № 39. – С. 126– 35.
148. Пат. Україна, МПК C10L 10/00. Склад компонента палива, отриманого із сировини рослинного походження / М. Б. Степанов, О. І. Василькевич, О. В. Ющенко та ін. ; заявник і патентовласник ТОВ «Науково-виробниче товариство «Екологія». – № 35402. ; Заявл. 14.05.2008 ; Опубл. 10.09.2008, Бюл. № 17.
149. Пат. Україна, МПК C10L 10/00 C07C 69/00. Спосіб одержання біодизельного палива етанольною переестерифікацією жирів / Л. К. Патриляк, В. П. Кухар, К. І. Патриляк та ін. ; заявник і патентовласник Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України – № 35913 ; Заявл. 29.04.2008 ; Опубл. 10.10.2008, Бюл. № 19.
150. Левицкая С.И. Этаноллиз рапсового масла на MgO–ZrO₂-катализаторе с участием н-бутиламина / С.И. Левицкая, Д.В. Шистка, В.В. Брей // Катализ и нефтехимия. – 2012. – № 21. – С. 35-38.
151. Тютюнников Б.Н.. Химия жиров / Б.Н. Тютюнников, З.И. Бухштаб, Ф.Ф. Гладкий, и др. – М.: Колос. – 1992. – 448 с.
152. Васильев И. П. Влияние топлив растительного происхождения на экологические и экономические показатели дизеля: моногр. / И.П. Васильев. – Луганск: Изд-во ВНУ им. В. Даля, 2009. – 240 с.
153. Девянин С. Н. Растительные масла и топлива на их основе для дизельных двигателей / С. Н. Девянин, В. А. Марков, В. Г. Семенов. – Х.: Новое слово, 2007. – 452 с.
154. Облащикова И.Р. Исследование рапсового масла в качестве основы альтернативных смазочных материалов: автореф. дис. на соискание уч. степени канд. техн. наук : спец. 05.17.07 «химия и технология топлив и специальных продуктов» / И.Р. Облащикова, Москва. – 2004. – 27 с.

155. Шевченко Е.Б. Особенности смесевых дизельных топлив / Е.Б. Шевченко, А.М. Данилов // Катализ и нефтехимия. – 2012. – № 21. – С. 76 – 80.
156. Сайдахмедов А.И. Использование биокomпонентов для расширения ресурсов и улучшения качества дизельного топлива: автореф. дис. на соискание уч. степени канд. техн. наук : спец. 05.17.07 «химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ» / А.И. Сайдахмедов, Москва – 2012. – 24 с.
157. Марков В. А. Использование биотоплив на основе растительных масел в дизельных двигателях / В. А. Марков, Н. А. Иващенко, С. Н. Девянин, С. А. Нагорнов // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Машиностроение. 2012. – С. 74–81.
158. Новиков Е. Аналитика биодизельных топлив / Е.Новиков, Р.Шах, М.Эксхьюм. // Аналитика. – 2013. – № 3 (10). – С. 34–39.
159. ДСТУ 6081:2009 «Паливо моторне. Ефіри метилові жирних кислот олій і жирів для дизельних двигунів. Технічні вимоги» . – [чинний від 2010-03-01]. – К.: Держспоживстандарт України, 2009. – 12 с. (Національний Стандарт України)
160. Паливо альтернативне. Естери етилові жирних кислот олій та жирів для дизельних двигунів. Технічні вимоги та методи контролювання : ДСТУ 7178:2010. – [чинний від 2010-12-27]. – К.: Держспоживстандарт України, 2011. – 12 с. (Національний Стандарт України)
161. Олія соняшникова. Технічні умови : ДСТУ 4492:2005. – [чинний від 2005-12-28]. – К.: Держспоживстандарт України, 2005. – 26 с. (Національний Стандарт України)
162. Олія соєва. Технічні умови : ДСТУ 4534:2006. – [чинний від 2007-04-01]. – К.: Держспоживстандарт України, 2007. – 12 с. (Національний Стандарт України)
163. Масло рапсовое. Технические условия : ГОСТ 8988. . – [чинний від 1978-07-01]. – М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1997. – 27 с. (Государственный Стандарт Союза ССР)
164. О.Д. Иващенко, Ю.Б. Нікозяць, В.І. Дмитренко та ін. Хімія і методи досліджень сировини і матеріалів: навч.посібн. К.: Знання. 2011. – 606 с.

165. Пешук Л.В. Біохімія та технологія оліє-жирової сировини / Л.В. Пешук, Т.Т. Носенко: навч. посіб.– К.: НУХТ, 2008. – 296 с.
166. Яковлева А. Дослідження властивостей олій як сировини для отримання компонентів авіаційного палива / А. В. Яковлева // Вопросы химии и химической технологии. – 2013. – №4. – С. 86–93.
167. Lapuerta, M. Properties of fatty acid glycerol formal ester (FAGE) for use as a component in blends for diesel engines / M. Lapuerta, J. Rodriguez-Fernandez, C. Estevez, N. Bayarri // Biomass and bioenergy. – 2015. – Vol. 76. – P. 130–140. DOI: [10.1016/j.biombioe.2015.03.008](https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2015.03.008)
168. Iakovlieva A. Impact of rape oil ethyl esters additives on some characteristics of jet fuel / A. Iakovlieva, S. Voichenko, K. Lejda, etc. // Проблеми хімотології. Теорія та практика раціонального використання традиційних і альтернативних паливно - мастильних матеріалів: V міжнар. наук.-техн. конф., 6–10 жовт. 2014 р.: матеріали доп. – Київ, 2014. – С. 286 – 289.
169. Дубовкин Н.Ф. Физико-химические и эксплуатационные свойства реактивных топлив: справ. / Н.Ф. Дубовкин, В.Г. Маланичева, Ю.П. Массур, Е.П. Федоров. – М.: Химия. – 1985. – 240 с.
170. Аксенов А.Ф. Авиационные топлива, смазочные материалы и специальные жидкости / А.Ф. Аксенов. – М.: Транспорт. – 1965. – 187 с.
171. Яковлева А. В. Способы совершенствования свойств биопродуктов, применяемых в смесевых воздушно-реактивных топливах / А. В. Яковлева, А. О. Ломотько, О. А. Вовк, С. В. Бойченко // Альтернативные источники сырья и топлива: IV междунар. науч.-техн. конф., 28–30 мая 2013 г.: тезисы докл. – Минск, 2013. – С.79.
172. S. C. Cermak, R. L. Evangelista and J. A. Kenar. Distillation of Natural Fatty Acids and Their Chemical Derivatives, Distillation - Advances from Modeling to Applications, Dr. Sina Zereshki (Ed.), ISBN: 978-953-51-0428-5, InTech, 2012. – p. 5. – 140. – [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.intechopen.com/books/distillation-advancesfrom-modeling-to-applications/distillation-of-natural-fatty-acids-and-their-chemical-derivatives>.

173. Степаненко О.М. Загальна та неорганічна хімія / О.М. Степаненко, Л.Г. Рейтер, В.М. Лєдовських, С.В. Іванов: підруч. для студ. вищих навч. закл.: у 2-х част. Ч.1. К.: Пед. Преса. 2002. – 520 с.
174. Волошинець В.А. Фізична та колоїдна хімія: Фізико-хімія дисперсних систем та полімерів: навч.посіб. / В.А Волошинець. – 3-тє вид., переробл. і доп. – Львів : Вид-во Львів. політехніки, 2013. – 200 с.
175. Волошинець В.А. Фізична хімія: навч. посібник / В.А. Волошинець, О.В. Решетняк. 2-ге вид., доповнене і змінене. – Львів: Вид-во Львів. політехніки, 2016. – 172 с.
176. Garcia Santander C. M. Measurements of normal boiling points of fatty acid ethyl esters and triacylglycerols by thermogravimetric analysis / C. M. Garcia Santander, S. M. Gymez Rueda, N. de Lima da Silva, etc. // Fuel. – 2012.–Iss. 92. –P. 158–161.
177. <http://www.chemspider.com>. 2015 – [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.7889.html?rid=2caaa825-5bc8-4386-a74c-c4c8f2d8d72d>
178. www.pubchem.ncbi.nlm.nih.gov 2016. – [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/9877850>
179. Справочник химика. Под ред. Б.П. Никольского. Т.1. Л.: 1966. – 1072 с.
180. M. Chai. Thermal Decomposition of Methyl Esters in Biodiesel Fuel: Kinetics, Mechanisms and Products, Ph.D. Thesis, University of Cincinnati, 2012, 193 pages.
181. M. Lu, M. Chai Experimental Investigation of the Oxidation of Methyl Oleate: One of the Major Biodiesel Fuel Components Synthetic Liquids Production and Refining. Chapter 13, P. 289–312. – American Chemical Society. – 2011 [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/bk-2011-1084.ch013>
182. Y. Zhu. An Experimental Study on Thermal Stability of Biodiesel Fuel. Master Thesis. – 2012. – 160 p. – [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://surface.syr.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1371&context=etd>
183. Shen Y. An experimental study on thermal stability of FAEE biodiesel fuel with ethanol. – Master Thesis. – 2015. – 128 p. – [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://surface.syr.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1371&context=etd>

184. Iakovlieva A. Improvement of technological scheme of fatty acids ethyl esters production for use as jet fuels biocomponents / A. Iakovlieva, K. Lejda, O. Vovk, etc. // International Journal of Theoretical and Applied Science. – 2014. – Iss. 11(19). – P. 44 – 55. DOI: [10.15863/tas.2014.11.19.9](https://doi.org/10.15863/tas.2014.11.19.9)
185. Пат. Україна, МПК C10L 10/00. Спосіб отримання компонента палив для повітряно-реактивних двигунів із сировини рослинного походження / Яковлева А.В., Бойченко С.В., Вовк О.О.; заявник та патентовласник Національний авіаційний ун-т. – № 95751 ; заявл. 04.06.2014 ; опубл. 12.01.2015, Бюл. № 1.
186. Пат. Україна, МПК C10L 10/00. Склад компонента палив для повітряно-реактивних двигунів, отриманий із сировини рослинного походження / Яковлева А.В., Бойченко С.В., Вовк О.О.; заявник та патентовласник Національний авіаційний ун-т. – № 104822. – Заявл. 08.07.2015, Опубл. 25.02.2016, Бюл. № 4.
187. Modern technologies of oils, fats and its derivatives NIIR Board / Asia Pacific Business Press, 2002. – 520 p.
188. Вайсберг А. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки / А. Вайсберг, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1958. – 521 с.
189. Шевченко О.Б. Властивості сумішевих дизельних палив / О.Б. Шевченко // Наукоємні технології. – 2013. – № 1(17). – С. 50–52.
190. Nollet Leo M. L. Handbook of Food Analysis: Physical characterization and nutrient analysis / Leo M. L. Nollet. – CRC Press, 2004. – 877 p.
191. Cavani F. Chemicals and Fuels from Bio-Based Building Blocks / F. Cavani, S.F. Basile, A. Gandini. – John Wiley & Sons, 2015. – 535 p.
192. Batista M. M. Determination of the Hansen Solubility Parameters of Vegetable Oils, Biodiesel, Diesel, and Biodiesel–Diesel Blends / M. M. Batista, R. Guirardello, M. A. Krähenbühl // Journal of American Oil Chemistry Society. – 2015. – Iss. 92. – P. 95–109. DOI [10.1007/s11746-014-2575-2](https://doi.org/10.1007/s11746-014-2575-2)
193. Beneti S. C. Determination of liquid-liquid equilibrium data for biodiesel containing ternary systems using near infrared technique / S. C. Beneti, W. L. Priamo, M. Lanza,

- etc. // *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. – 2013. – Vol. 30. – Iss. 01. – P. 23–31.
194. Yamane K., Kawasaki K. A Study of Polystyrene Solubility in Biodiesel, Biofuels – Status and Perspective, Ph.D. Krzysztof Biernat (Ed.), InTech, 2015. – DOI: 10.5772/59112. – [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.intechopen.com/books/biofuels-status-and-perspective/a-study-of-polystyrene-solubility-in-biodiesel>
195. Holmes J. L. Ionization Energies of Homologous Organic Compounds and Correlation with Molecular Size / J.L. Holmes, F.P. Lossing // *Organic mass spectrometry*. – 1991. Vol. 26. – P. 537 – 541.
196. Ševčík J. Chemical ionization of organic compounds in pure nitrogen at high temperatures / J. Ševčík, M. Klíma // *Chromatographia*. – 1976. – Vol. 9. – Iss. 2. – P. 69 – 71.
197. Lias S.G. Ionization energies of organic compounds by equilibrium measurements / S.G. Lias, P. Ausloos // *Journal of American Chemical Society*. – 1978. – Iss. 100 (19). – P. 6027–6034. DOI: 10.1021/ja00487a009
198. Houriet R. The Chemical Ionization of Organic Compounds. 1st Communication. Linear alkenes with six to nine carbon atoms / R. Houriet, T. Gäumann. // *Helvetica Chimica Acta*. – 1976. – Vol. 59. – Iss. 1. – P. 107–119. DOI: 10.1002/hlca.19760590110
199. Яновский Л.С. Горюче-смазочные материалы для авиационных двигателей. / Л.С. Яновский, Н.Ф. Дубовкин, Ф.М. Галимов и др. – Казань: Казан. ГТУ им. А.Н. Туполева, 2002. – 400 с.
200. Дутчак В.М. Розробка технології одержання гомогенних бензино-етанольних композицій: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : спец. 05.17.07 «хімічна технологія палив і паливно-мастильних матеріалів» / В.М. Дутчак, Львів. – 2008. – 20 с.
201. Фиалков Ю.Я. Двойные жидкие системы / Ю.Я. Фиалков. – К.: Техника, 1969. – 220 с.
202. Фиалков Ю.Я. Физико-химический анализ жидких систем и растворов / Ю.Я. Фиалков. – К.: Наукова думка, 1992. – 247 с.

- 203.. Lebedevas S. Research into the application of biodiesel in the transport sector of Lithuania / S. Lebedevas, A. Vaicekauskas // *Transport*. – 2006. – Vol. 21. – Iss.2. – P. 80–87.
204. Iakovlieva A. Experimental study of rape oil esters influence on physical-chemical properties of jet fuels / A. Iakovlieva, O. Vovk, S. Boichenko, etc. // *Proceedings of the 19th Conference for Junior Researchers ‘Science – Future of Lithuania’ Transport engineering and management*, 6 May 2016, Vilnius. – P. 85–89.
205. Панкин К. Е. Сравнение биотоплив с нефтяными топливами по физико-химическим характеристикам / К. Е. Панкин, Ю. В. Иванова, Р. И. Кузьмина, С. Н. Штыков // *Химия и технология топлив и масел*. – 2011. – №1. – С. 8–10.
206. Цанактсидис Ц. Г. Математические модели для расчета плотности смесей нефтяного дизельного топлива и биодизеля / Ц. Г. Цанактсидис, К. Г. Спинзорупулос, С. Г. Кристидис, Н. Сарианнидис // *Химия и технология топлив и масел*. – 2013. – №5. – С. 22–25.
207. Iakovlieva A. Investigation of the fractional composition of rape oil-derived aviation biofuels / A. Iakovlieva, S. Boichenko, O. Vovk // *Aviation in the XXI-st century. Safety in aviation and space technologies: the fifth world congress, 25-27 September 2012: abstracts*. Kyiv, 2012. – Vol. 3. – P – 5.41–5.43.
208. Wcisło G. Determination of the impact of FAME biocomponent on the fraction composition of diesel engine fuels / G. Wcisło // *Combustion Engines*. – 2013. – Iss. 154(3). – P. 1098–1103.
209. Марков В. А. Состав и теплота сгорания биотоплив, получаемых из растительных масел / В. А. Марков, С. А. Нагорнов, С. Н. Девянин // *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*. – 2012. – № 2. – С. 65 – 80.
210. Зрелов В.Н. Реактивные двигатели и топливо. / В.Н.Зрелов, В.А Пискунов. М.: Машиностроение, 1968. – 311 с.
211. Яковлева А. Вплив добавок естерів ріпакової олії до складу палива для повітряно-реактивних двигунів на деякі показники його якості / А. Яковлева, О. Вовк, С. Бойченко, и др. // *Monografia «Systems and means of motor transport». Selected problems. Seria: Transport*. – Rzeszow, 2015. – № 6. – P. 167–173.

212. MIL-DTL-5624V. Turbine Fuel, Aviation, Grades JP-4 and JP-5. Detail specification.
213. MIL-DTL-83133J. Turbine Fuel, Aviation, Kerosene Type, JP-8 (NATO F-34), NATO F-35, and JP-8+100 (NATO F-37). Detail Specification.
214. Резников М.Е. Химия и авиационные горючие и смазочные материалы / М.Е. Резников, Г.К. Старостенко. – Х.: Изд-во ВВИА им. проф. Н.Е. Жуковского, 1977. – 300 с.
215. Aviation Turbine Fuel Lubricity – A Review. – CRC Report AV-14-11. Coordinating Research Council, Inc. – 2014. – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.crao.org/reports/recentstudies2014/AV-14-11/CRC%20AV-14-11%20Final%20Report_Aug2014.pdf
216. Фукс Г.И. Вязкостно-температурные свойства фракций вакуумной разгонки минеральных масел / Г.И. Фукс, И.А. Митрофанова // Транспорт, хранение и применение нефтепродуктов. – 1949. – №. 4. – С. 23–31.
217. Романцова С.В. Взаимосвязь плотности и вязкости биодизельного топлива / С.В. Романцова, С.В. Бодягина, С.А. Кривец // Вестник ТГУ. – 2010. – т. 15. – №.1. – С. 70–71.
218. Maksimuk Yu. Diesel biofuel viscosity and heat of combustion / Yu. Maksimuk, Z. Antonova, V. Fes'ko, V. Kursevich // Chemistry and technology of fuels and oils. – 2009. – Iss. 45(5). – P. 343–346.
219. Пискунов В. А. Химмотология в гражданской авиации: Справочник / В. А. Пискунов, В. Н. Зрелов, В. Т. Василенко и др. – М.: Транспорт, 1983. – 248 с.
220. Говорун А. Г. Улучшение энергетических и экологических показателей работы дизелей путем применения трехкомпонентных смесевых биодизельных топлив / А.Г. Говорун, М.В. Павловский // Вісник СевНТУ. Серія: Машиноприладобудування та транспорт. – 2011. – № 121. – С. 158– 161.
221. Бойченко С. В. Вступ до хімотології палив та олів: навч. посіб.: у 2-х ч. / С. В. Бойченко, В. Г. Спіркін. – Одеса: Астропринт, 2009. – Ч.1. – 236 с.
222. Бойченко С. В. Вступ до хімотології палив та олів: навч. посіб.: у 2-х ч. / С. В. Бойченко, Й. А. Любінін, В. Г. Спіркін. – Одеса: Астропринт, 2010. – Ч.2. – 276 с.

223. Паливо-мастильні матеріали, технічні рідини та системи їх забезпечення. Книга 2 / упор. В.Я. Чабанний. – Кіровоград: Центр.-Укр. Вид-во, 2008. –500 с.
224. Kallio P. Renewable jet fuel / P. Kallio, A. Pasztor, M. K. Akhtar, P. R. Jones // Current Opinion in Biotechnology. – 2014. – Vol. 26. – P. 50–55. DOI: [10.1016/j.copbio.2013.09.006](https://doi.org/10.1016/j.copbio.2013.09.006)
225. Фукс Г.И. Межмолекулярные взаимодействия и вязкость нефтяных масел / Г.И. Фукс, Е.Н. Марчева, В.В. Галкина // Химия и технология топлив и масел. – 1982. – № 12. – С. 8 – 11. Ю. В.
226. Dunn. R. O. Improving the Cold Flow Properties of Biodiesel by Fractionation, Soybean - Applications and Technology, Prof. Tzi-Bun Ng (Ed.), InTech, DOI: 10.5772/14624. 2011 – [Електронний ресурс]. – Режим доступу: [http://www.intechopen.com/books/soybean-applications-and-technology /improving-the-cold-flow-properties-of-biodiesel-by-fractionation](http://www.intechopen.com/books/soybean-applications-and-technology/improving-the-cold-flow-properties-of-biodiesel-by-fractionation)
227. Колодницька Р.В. Моделювання низькотемпературних властивостей біодизельних палив / Р.В. Колодницька, В.Г. Семенов. // Вісник СевНТУ. Серія: Машиноприладобудування та транспорт. – 2012. – № 134. – С. 135–138.
228. Коллоидная химия нефти и нефтепродуктов: Сборник материалов, посвященных научной деятельности проф. Г.И. Фукса. – М.: Изд-во «Техника». ООО «Тума Групп», 2001. – 96 с.
229. Романцова С.В. Стабильность биодизельных топлив при хранении / С.В. Романцова, И.А. Рязанцева, К.С. Малахов // Вестник ТГУ. – т.14. – № 1. – 2009. – С. 63–65.
230. Федоров Е.П. Повышение термоокислительной стабильности топлива ТС-1. Снижение допустимого содержания серы / Е.П. Федоров, В.Ф. Иванов, Л.С. Яновский // Химия и технология топлив и масел. – 2003. – № 5. – С. 19–21.
231. Шевченко Е.Б. Влияние биодизеля на эксплуатационные свойства топлива / Е.Б. Шевченко // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2013. – № 3. – С. 28–30.
232. Alves S. M. Tribological behavior of vegetable oil-based lubricants with nanoparticles of oxides in boundary lubrication conditions / S. M. Alves, B.S. Barros, M.F. Trajano,

- etc. // Tribology International. – 2013. – Vol. 65. – P. 28–36.
DOI:[10.1016/j.triboint.2013.03.027](https://doi.org/10.1016/j.triboint.2013.03.027)
233. Hu J. Study on the lubrication properties of biodiesel as fuel lubricity enhancers / J. Hu, Z. Du, C. Li, E. Min // Fuel. – 2005. – Vol. 84. – P. 1601–1606. DOI: [10.1016/j.fuel.2005.02.009](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.02.009)
234. Maru M. M. The Stribeck curve as a suitable characterization method of the lubricity of biodiesel and diesel blends / M. M. Maru, R. M. Trommer, K. F. Cavalcanti, etc. // Energy. – 2014. – Vol. 69. – P. 673–681. DOI: [10.1016/j.energy.2014.03.063](https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.03.063)
235. Xu Y. Characterization of the lubricity of bio-oil/diesel fuel blends by high frequency reciprocating test rig / Y. Xu, Q. Wang, X. Hu, etc. // Energy. – 2010. – Vol. 35, Iss. 1. – P. 283–287. DOI: [10.1016/j.energy.2009.09.020](https://doi.org/10.1016/j.energy.2009.09.020)
236. Agarwal S. Tribological behavior of diesel fuels and the effect of anti-wear additives / S. Agarwal, V. K. Chhibber, A. K. Bhatnagar // Fuel. – 2013. – Vol. 106. – P. 21–29. DOI: [10.1016/j.fuel.2012.10.060](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.10.060)
237. Geller D. P. Effects of specific fatty acid methyl esters on diesel fuel lubricity / D. P. Geller, J. W. Goodrum // Fuel. – 2004. – Vol. 83, Iss. 17-18. – P. 2351–2356. DOI: [10.1016/j.fuel.2004.06.004](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.06.004)
238. Sarin R. Biodiesel surrogates: Achieving performance demands / R. Sarin, R. Kumar, B. Srivastav, etc. // Bioresource Technology. – 2009. – Vol. 100, Iss. 12. – P. 3022–3028. DOI: [10.1016/j.biortech.2009.01.032](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.01.032)
239. Панкин К. Е. Сравнение жидких биотоплив с нефтяными топливами по эксплуатационным характеристикам / К. Е. Панкин, Ю. В. Иванова, Р. И. Кузьмина, С. Н. Штыков // Химия и технология топлив и масел. – 2011. – № 2. – С. 23–25.
240. Фукс Г.И. Свойства граничных слоев смазочных материалов и их влияние на износ / Г.И. Фукс // Физико-химическая механика материалов. – 1969. – Т. 5. – № 5. – С. 552–558.
241. Азев В. С. Влияние соединений серы на противоиозносные свойства дизельных топлив / В. С. Азев, А. В. Середя. // Химия и технология топлив и масел. – 2009. – № 3. – С. 23–27.

242. Szczerek M. Tribological researches – scuffing / M. Szczerek, W. Tuszycski. – Radom: Institute for Sustainable Technologies – National Research Institute, 2000.
243. Anastopoulos G. HFRR lubricity response of an additized aviation kerosene in CI engines / G. Anastopoulos, E. Lois, F. Zannikos, etc. // Tribology International. – 2002. – Vol. 35, Iss. 9. – P. 599–604. DOI: [10.1016/s0301-679x\(02\)00050-6](https://doi.org/10.1016/s0301-679x(02)00050-6)
244. Iakovlieva A. Experimental study on antiwear properties for blends of jet fuel with biocomponents derived from rapeseed oil / A. Iakovlieva, S. Boichenko, K. Lejda, etc. // Eastern-European journal of enterprise technologies. – 2015. – № 5/8(77). – P. 20–28. DOI: [10.15587/1729-4061.2015.51682](https://doi.org/10.15587/1729-4061.2015.51682)
245. Shepherd J.E. Flash Point and Chemical Composition of Aviation Kerosene (Jet A) / J.E. Shepherd, C.D. Nuyt, and J.J. Lee. – National Transportation Safety Board, 2000. – 32 p. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: http://authors.library.caltech.edu/25832/1/galcit_fm99-4.pdf
246. Hristova M. Calculation of flash points and flammability limits of substances and mixtures / M. Hristova, S. Tchaoushev // Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy, Iss. 41 (3). – 2006. – P. 291–296.
247. Кусковець С.Л. Теорія горіння та вибуху. практикум. навч. посібник. / С.Л. Кусковець, О.С. Шаталов. – Рівне: НУВГП, 2012. – 213 с.
248. Трегубов Д.Г. Розрахункове визначення температури спалаху рідини за її теплою випаровування / Д.Г. Трегубов, О.В. Тарахно, Є.В. Сухар // Проблемы пожарной безопасности. Сборник научных трудов. 2010. – № 28. – С. 167–170.
249. Garcia-Anton J. Study of corrosion on copper strips by petroleum naphtha in the ASTM D-130 test by means of electronic microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray (EDX) / J. Garcia-Anton, J. Monzo, J.L. Guninon, etc. // Fresenius Journal of Analytical Chemistry. – 1990. – Iss. 337. – P. 382–388.
250. Атамась А. І. Покращення екологічних показників дизельного автомобіля, оснащеного каталітичним нейтралізатором, шляхом використанням біопалива: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : спец. 05.22.02 – «автомобілі та трактори» / А. І. Атамась, Львів, 2013. – 22 с.

251. Запорожець А. О. Дослідження стехіометричної суміші «повітря–паливо» органічних сполук. Частина 1. Алкани / А.О. Запорожець // Наукоємні технології. – 2014. – № 2 (22). – С. 163–167.
252. Запорожець А. О. Дослідження стехіометричної суміші «повітря–паливо» органічних сполук. Частина 2. Алкени, алкіни / А.О. Запорожець // Наукоємні технології. – 2014. – № 4 (24). – С. 393–399.
253. Iakovlieva A. Improvement of ecological characteristics of jet fuels using oil-derived biocomponents / A. Iakovlieva, S. Boichenko, O. Vovk // Поступ у нафтогазо-переробній та нафто-хімічній галузі: VII наук.-техн. конф., 19-24 травня 2014 р.: тези доп. – Львів, 2014. – С. 47.
254. C. Weber, M. Hawkins. Bio-Kerosene GHG Emission Cocktail: Fast Forward Into Clean Air – Against all Odds. – 2012. – [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.jatrofuels.com>
255. Панкин К. Е. Сравнение жидких биотоплив с нефтяными топливами по экологическим характеристикам / К. Е. Панкин, Ю. В. Иванова, С. Н. Штыков, Р. И. Кузьмина. // Химия и технология топлив и масел. – 2011. – № 3. – С. 3–6.
256. Пат. Україна, МПК С10L 10/00. Багатофункціональна добавка для покращення протизносних властивостей палив для повітряно-реактивних двигунів / Яковлева А.В., Бойченко С.В., Вовк О.О.; заявник та патентовласник Національний авіаційний ун-т. – № 106863 ; заявл. 11.11.2015; опубл. 10.05.2016, Бюл. № 9.

ДОДАТОК 1

Вимоги до якості палива для ПРД марки Jet A-1 в різних країнах світу

Найменування показника	Одиниця вимірювання	Норма для марки Jet A-1				
		Велика Британія	США		Україна	Російська Федерація
		DEF STAN 91-91	ASTM D 1655	ASTM D 7566	ДСТУ 4796	ГОСТ Р 52050-2003
Густина, за $t=20^{\circ}\text{C}$ за $t=15^{\circ}\text{C}$	кг/м ³	- 775-840	- 775-840	- 775-840	770-840 775-840	- 775-840
Фракційний склад: температура початку кипіння 10% переганяється за температури 50% переганяється за температури 90% переганяється за температури температура кінця кипіння, не вище	°C	Визначається 205	- 205	- 205	- 205	- 205
залишок від перегонки, не більше	%	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
втрати при перегонці, не більше		1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Кінематична в'язкість за температури: мінус 20 °C, не більше	мм ² /с	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0
Нижча теплота згорання, не менше	кДж/кг	42800	42800	42800	42800	42800
Висота некіптявого полум'я, не менше, або за об'ємної частки нафталінових вуглеводнів не більше 3%, не менше	мм	25 19	25 18	25 18	25 19	25 19
Кислотне число	мг КОН на 1 г	0,015	0,1	0,1	(0,015)	(0,015)
Кислотність, не більше	мг КОН на 100 см ³ палива	-	-	-	0,10	0,10
Температура спалаху в закритому тиглі, не нижче	°C	38	38	38	36 (38)	38
Температура початку кристалізації, не вище	°C	Мінус 47	Мінус 47	Мінус 47	Мінус 50 (Мінус 47)	Мінус 47
Частка ароматичних вуглеводнів, не більше: об'ємна масова	%	25 (26,5) -	25 (26,5) -	25 (26,5) -	25 28	25 -
Концентрація фактичних смол, не більше	мг на 100 см ³ палива	7	7	7	7	7

Продовження додатку 1

Найменування показника	Одиниця вимірювання	Норма для марки Jet A-1				
		Велика Британія	США		Україна	Російська Федерація
		DEF STAN 91-91	ASTM D 1655	ASTM D 7566	ДСТУ 4796	ГОСТ Р 52050–2003
Масова частка загальної сірки, не більше	%	0,3	0,3	0,3	0,30	0,25
Масова частка меркаптанової сірки, не більше або докторська проба	%	0,003 Негативна	0,003 -	0,003 -	0,003 Негативна	0,003 Негативна
Випробування на мідній пластинці за $t=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 2 год	-	№ 1 (клас)*	№ 1*	№ 1*	Витримує** № 1*	№ 1*
Термоокиснювальна стабільність JFTOT (2,5 год за $t=$ не нижче $260\text{ }^{\circ}\text{C}$) перепад тиску на фільтрі, не більше відкладення на трубі підігрівача, не більше	кПа (мм рт.ст.)	(25)	(25)	(25)	3,3 (25)	3,3 (25)
	бали	3	3	3	3	3
Змащувальна здатність (діаметр плями зносу), не більше	мм	0,85	-	0,85	0,85	0,85
Взаємодія з водою: а) стан поверхонь розподілу, не більше б) оцінка мікросепарометром, не більше: з антистатичною присадкою без антистатичної присадки	Бали	-	-	-	1	1
		70 85	70 85	70 85	70 85	70 85
Питома електрична провідність: без антистатичної присадки, не більше; з антистатичною присадкою	пСм/м	-	-	-	-	10
		50–600	50–600	50–600	50–450	50–450

ДОДАТОК 2

Вимоги до якості палив марок РТ та ТС-1 на території України та Російської Федерації

Найменування показника	Одиниця вимірювання	Норма для марок			
		РТ		ТС-1	
		Україна	Російська Федерація	Україна	Російська Федерація
		ГСТУ 320.001499 43.007-97	ГОСТ 10227-86	ГСТУ 320.0014994 3.011-99	ГОСТ 10227-86
Густина за $t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, не менше	кг/м ³	775	775	775	780
Фракційний склад: температура початку кипіння не вище не нижче 10% переганяється за температури 50% переганяється за температури 90% переганяється за температури 98% переганяється за температури	°C	Визначається 175 225 270 280	135 135 175 225 270 280	Визначається 175 225 270 280	- 150 165 195 230 250
Кінематична в'язкість за температури: 20°C, не менше мінус 20°C, не більше мінус 40°C, не більше	мм ² /с	1,25 - 16	1,25 - 16	1,25 - 16	1,3 8,0 -
Нижча теплота згорання, не менше	кДж/кг	43100	43120	43120	43120
Висота некіптявого полум'я, не менше	мм	25	25	25	25
Кислотність: у межах не більше	мг КОН на 100 см ³ палива	0,2 – 0,7	0,2 – 0,7	0,7	0,7
Йодне число, не більше	г I ₂ на 100 г палива	0,5	0,5	3,5	2,5
Температура спалаху в закритому тиглі, не нижче	°C	30	28	28	28
Температура початку кристалізації, не вище	°C	Мінус 55	Мінус 55	Мінус 55	Мінус 60
Термоокиснювальна стабільність у статичних умовах, не більше: кількість осаду, концентрація розчинних смол; концентрація нерозчинних смол;	мг на 100 см ³ палива	6 - -	6 30 3	18 - -	18 - -
Масова частка ароматичних вуглеводнів не більше	%	22	22	22	22
Концентрація фактичних смол, не більше	мг на 100 см ³ палива	4	4	5	3
Масова частка загальної сірки, не більше	%	0,1	0,1	0,25	0,2
Масова частка меркаптанової сірки, не більше	%	0,001	0,001	0,003	0,003
Вміст сірководню	Відсутність				
Випробування на мідній пластинці за $t=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 3 год	Витримує				
Зольність, не більше	%	0,003	0,003	0,003	0,003

Продовження додатку 2

Найменування показника	Одиниця вимірювання	Норма для марок			
		РТ		ТС-1	
		Україна	Російська Федерація	Україна	Російська Федерація
		ГСТУ 320.001499 43.007-97	ГОСТ 10227-86	ГСТУ 320.0014994 3.011-99	ГОСТ 10227-86
Термоокиснювальна стабільність динамічним методом за $t=150-180\text{ }^{\circ}\text{C}$ перепад тиску на фільтрі за 5 год, не вище	кПа	10	10	-	-
відкладення на трубці підігрівача, не більше	бали	2	2	-	-
критична температура, не нижче	$^{\circ}\text{C}$	-	-	115	-
Взаємодія з водою:					
а) стан поверхні розподілу, не більше	бали	1	1	1	1
б) стан розділених фаз		-	1	-	1
Питома електрична провідність: за температури заправки техніки, не менше	пСм/м	50	50	50	50
за $t=20^{\circ}\text{C}$, не більше		600	600	600	600
Вміст механічних домішок та води		Відсутність			
Вміст суми водорозчинних лужних сполук		Відсутність			
Вміст водорозчинних кислот та лугів		Відсутність			
Вміст мил нафтових кислот		Відсутність			
Масова частка нафталінових вуглеводнів, не більше	%	1,5	1,5	3	-
Протизносні властивості в умовах тертя ковзання на приборі УПС-01, критерій протизносних властивостей, не менше	-	-	-	95	-
Высокотемпературна корозія, втрата маси зразка за час випробування, за $t=120^{\circ}\text{C}$, не більше	г/м ²				
для міді		3,0	-	15	-
для бронзи ВБ23НЦ		2,5	-	2,5	-
Люмінометричне число, не менше	-	-	50	-	-

ДОДАТОК 3

Вимоги до якості палив для ПРД важкого фракційного складу

Найменування показника	Одиниця вимірювання	Норма для марок			
		T6	T-8B	JP-5	JP-8
		ГОСТ 12308-89	ГОСТ 12308-89	MIL-DTL-5624V	MIL-DTL-83133J
Густина, - за $t=15^{\circ}\text{C}$ - за $t=20^{\circ}\text{C}$, не менше	кг/м ³	840	800	788–845	775–840
Фракційний склад: температура початку кипіння	$^{\circ}\text{C}$	195	165	Визначається	Визначається
10% переганяється за температури		220	185	205	205 (186)
50% переганяється за температури		255	Не норм.	Визначається	Визначається
90% переганяється за температури		290	Не норм.	Визначається	Визначається
98% переганяється за температури		315	280	-	-
температура кінця кипіння, не вище		-	-	(300) 330	(300) 330
залишок від перегонки, не більше	%	Не норм.	Не норм.	1,5	1,5
втрати при перегонці, не більше		Не норм.	Не норм.	1,5	1,5
Кінематична в'язкість за температури: - мінус 20°C , не більше - мінус 40°C , не більше - 20°C , не більше	мм ² /с	16 60 < 4,5	8 16 > 1,5	8,5	8,0
Нижча теплота згорання, не менше	МДж/кг	42,9	42,9	42,6	42,8
Висота некіптявого полум'я, не менше, або за об'ємної частинки нафталінових вуглеводнів не більше 3%, не менше	мм	20 -	20 -	19 -	25 19
Кислотне число	мг КОН на 1 г	-	-	0,015	0,015
Кислотність, не більше: - в паливі без протизносної присадки не більше	мг КОН на 100 см ³ топлива	0,5	-	-	-
- в паливі з протизносною присадкою		0,4 – 0,7	0,4 – 0,7	-	-
- на місці використання, не більше		0,7	0,7	-	-
Температура спалаху в закритому тиглі, не нижче	$^{\circ}\text{C}$	62	46	60	38
Температура початку кристалізації, не вище	$^{\circ}\text{C}$	Мінус 60	Мінус 50	Мінус 46	Мінус 47
Частка ароматичних вуглеводнів, не більше: - об'ємна - масова	%	8 10	20 22	25	25

Найменування показника	Одиниця вимірювання	Норма для марок			
		T6	T-8B	JP-5	JP-8
		ГОСТ 12308-89	ГОСТ 12308-89	MIL-DTL-5624V	MIL-DTL-83133J
Об'ємна частка олефінових вуглеводнів, не більше:	%	-	-	5	5
Концентрація фактичних смол, не більше	мг на 100 см ³ палива	4	4	7	7
Масова частка загальної сірки, не більше	%	0,05	0,1	0,40	0,30
Масова частка меркаптанової сірки, не більше або докторська проба	%	Відсутність -	0,001 -	0,002 Негативна	0,002 Негативна
Випробування на мідній пластинці за $t=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 2 год	-	Витримує	Витримує	1	1b
Термоокиснювальна стабільність JFTOT (2,5 год за $t=$ не нижче $260\text{ }^{\circ}\text{C}$) перепад тиску на фільтрі, не більше відкладення на трубці підігрівача, не більше	мм рт. ст.	-	-	25	25
	баллы	-	-	3	3
Взаємодія з водою: а) стан поверхонь розподілу, не більше б) стан розподілу в) оцінка мікросепаро-метром, не більше: з антистатичною присадкою без антистатичної присадки г) індекс сепарації води, не менше	-	1	1	-	-
	-	1	1	1b	1b
	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-
	-	-	-	85	85
Питома електрична провідність: без антистатичної присадки, не більше; з антистатичною присадкою	пСм/м	10	10	-	50
		50 – 600	50 – 600	-	450
Вміст механічних домішок та води	-	Відсутність	Відсутність	1,0	1,0
Час фільтрування, не більше	хв			15	-
Масова частка нафталіно-вих вуглеводнів, не більше	%	0,5	2,0	-	3
Змашувальна здатність (діаметр плями зносу), не більше	мм	-	-	-	-
Люмінометричне число, не менше		45	50	-	45

ДОДАТОК 4

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Проректор з наукової роботи

В.П. Харченко

2013 р.



«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Директор Департаменту аеронавігації та зовнішніх зв'язків

Д.Г. Бабейчук

2013 р.



АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ

Ми, що нижче підписалися представники Національного авіаційного університету (НАУ) в особі директора УкрНДНЦ хімотології і сертифікації ПММ і ТР, завідувач кафедри екології, д.т.н., професор Бойченко С. В., доцент кафедри екології Черняк Л.М., м.н.с. Яковлева А.В., м.н.с. Шкільнюк І.О. та представники Державної авіаційної служби України, м. Київ, просп. Перемоги, 14 в особі директора Департаменту аеронавігації та зовнішніх зв'язків Бабейчука Д.Г., директора Департаменту авіаційних перевезень та аеропортів Коршука С.М., начальника відділу розвитку та екологічної безпеки аеропортів Марунич С.В., головного спеціаліста відділу розвитку та екологічної безпеки аеропортів Грасько О.О. склали цей акт про те, що результати дисертаційної роботи Яковлевої А.В. та НДР №780-ДБ12, у вигляді «Концепції розроблення та упровадження нових екологічно безпечних палив», упроваджені у робочий процес для підготовки Плану дій України щодо зменшення викидів CO₂ від діяльності авіаційної галузі.

Назва упровадженого результату	Досягнутий фактичний результат	
	Соціальний, технічний, організаційний та інш.	Економічний (грн. за рік)
«Концепція розроблення та упровадження нових екологічно безпечних палив».	Концепція є частиною Плану дій України щодо зменшення викидів CO ₂ від діяльності авіаційної галузі	Не розраховувався

Від НАУ

Голова комісії: С. В. Бойченко

Члени комісії: Л. М. Черняк

А.В. Яковлева

І.О. Шкільнюк

Державної авіаційної служби України:

Голова комісії: С.М. Коршук

Члени комісії: С.В. Марунич

О.О. Грасько

ДОДАТОК 5

«ЗАТВЕРДЖУЮ»
 Проректор з наукової роботи
 В.П. Харченко
 _____ 2014 р.



«ЗАТВЕРДЖУЮ»
 Директор
 А.П. Пушак
 «ЗС» _____ 2014 р.



АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ

Ми, що нижче підписалися
 представники Національного авіаційного університету (НАУ) директор УкрНДНЦ
 хіммотології і сертифікації ПММ і ТР, завідувач кафедри екології, д.т.н., професор
 Бойченко С. В., к.т.н., доцент кафедри екології, НС Черняк Л.М., к.т.н., доцент
 кафедри екології, Вовк О.О., асистент, МНС Яковлева А.В. та
 представники ТОВ «Паливно-альтернативні технології», 02140, м. Київ, вул. Мишуги,
 буд. 9, кв. 4

(повна назва підприємства, організації, адреса)

в особі директора Пушака А.П.

(посада, прізвище та ініціали)

склали цей акт про те, що результати НДР №940-ДБ14 «Підвищення енергоощадності та екологічності авіаційної і наземної техніки впровадженням альтернативних моторних палив», а саме «Компонент палив для повітряно-реактивних двигунів, що отриманий із сировини рослинного походження», упроваджені у робочий процес для підбору оптимальної сировини для виробництва сумішевих рослинно-мінеральних авіаційних палив.

Назва упровадженого результату	Досягнутий фактичний результат	
	Соціальний, технічний, організаційний та інш.	Економічний (грн. за рік)
«Компонент палив для повітряно-реактивних двигунів, отриманий із сировини рослинного походження».	Використання даного компоненту під час компаундування сумішевих рослинно-мінеральних авіаційних палив сприятиме зменшенню викидів CO ₂ в атмосферу, зниженню токсичності відпрацьованих газів повітряних суден та підвищенню екологічної безпеки авіаційних палив.	Не розраховувався

Від НАУ

Голова комісії: _____ С. В. Бойченко
 Члени комісії:

_____ О. О. Вовк
 _____ Л. М. Черняк
 _____ А. В. Яковлева

ТОВ «Паливно-альтернативні технології»:

Голова комісії: _____ А.П. Пушак
 Члени комісії:

_____ Ю.В. Саблін
 _____ С.В. Понемасова

ДОДАТОК 6

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Проректор з наукової роботи

В.П. Харченко

2014 р.



«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Директор

А.П. Пушак

2014 р.



АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ

Ми, що нижче підписалися

представники Національного авіаційного університету (НАУ) директор УкрНДНЦ хімотології і сертифікації ПММ і ТР, завідувач кафедри екології, д.т.н., професор Бойченко С. В., доцент кафедри екології Черняк Л.М., доцент кафедри екології Вовк О.О., асистент Яковлева А.В. та

представники ТОВ «Паливно-альтернативні технології», 02140, м. Київ, вул. Мишуги, буд. 9, кв. 4.

(повна назва підприємства, організації, адреса)

в особі директора Пушака А.П.

(посада, прізвище та ініціали)

склали цей акт про те, що результати НДР №940-ДБ14 «Підвищення енергоощадності та екологічності авіаційної і наземної техніки впровадженням альтернативних моторних палив», а саме «Технологічна схема отримання компоненту палив для повітряно-реактивних двигунів із сировини рослинного походження», упроваджені у робочий процес для виробництва компонентів сумішевих рослинно-мінеральних авіаційних палив.

Назва упровадженого результату	Досягнутий фактичний результат	
	Соціальний, технічний, організаційний та інш.	Економічний (грн. за рік)
«Технологічна схема отримання компоненту палив для повітряно-реактивних двигунів із сировини рослинного походження».	Технологічна схема дозволить отримувати компоненти для виробництва сумішевих рослинно-мінеральних авіаційних палив. Впровадження сумішевих рослинно-мінеральних авіаційних палив сприятиме зниженню токсичності відпрацьованих газів повітряних суден.	Не розраховувався

Від НАУ

Голова комісії: С. В. Бойченко

Члени комісії:

Л. М. Черняк

А. В. Яковлева

О. О. Вовк

ТОВ «Паливно-

альтернативні технології»:

Голова комісії: А.П. Пушак

Члени комісії:

Ю.В. Саблін

С.В. Понемасова

ДОДАТОК 7

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Проректор з наукової роботи

 В.П. Харченко
 «12» лютого 2015 р.

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Директор

 О.А. Юрчук
 «15» лютого 2015 р.

АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ

Ми, що нижче підписалися
 представники Національного авіаційного університету (НАУ) науковий керівник УкрНДНЦ хіммотології і сертифікації ПММ і ТР, завідувач кафедри екології, д.т.н., професор Бойченко С. В., д.т.н., професор кафедри екології Вовк О.О., асистент кафедри екології Яковлева А.В. та представники ТОВ «КСМ ПРОТЕК», вул. Ворошилова, 1, смт. Клавдієво-Тарасове, Київська обл., в особі директора Юрчука О.А., директора з маркетингу та розвитку Захарчука М.М., заступника головного технолога Артемюка С.І.

склали цей акт про те, що результати дисертаційної роботи Яковлевої А.В. та науково-дослідної роботи за темою №994-ДБ15 «Підвищення екологічної безпеки авіаційної техніки впровадженням альтернативних моторних палив», а саме «Багатофункціональна добавка для покращення протизносних властивостей палив», упроваджені у робочий процес для виробництва дослідних зразків сумішевих рослинно-мінеральних авіаційних палив з підвищеними протизносними властивостями.

Назва упровадженого результату	Досягнутий фактичний результат	
	Соціальний, технічний, організаційний та інш.	Економічний (грн. за рік)
«Багатофункціональна добавка для покращення протизносних властивостей палив»	Багатофункціональна добавка дозволить модифікувати склад палива для повітряно-реактивних (газотурбінних) двигунів та покращити їх протизносні властивості, а також поліпшити їх екологічну чистоту через зменшення вмісту сірки.	Не розраховувався

Від НАУ

ТОВ «КСМ ПРОТЕК»:

Голова комісії: _____ С. В. Бойченко

Голова комісії: _____ О.А. Юрчук

Члени комісії: _____ А. В. Яковлева

Члени комісії: _____ М.М. Захарчук

_____ О. О. Вовк

_____ С.І. Артемук

ДОДАТОК 8

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

В.о. ректора НАУ В.П. Харченко 2015 р.

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Директор А.П. Пушак 2015 р.

**АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ**

Ми, що нижче підписалися
представники Національного авіаційного університету (НАУ) *науковий керівник УкрНДНЦ хіммотології і сертифікації ПММ і ТР, завідувач кафедри екології, д.т.н., професор Бойченко С. В., д.т.н., професор кафедри екології Вовк О.О., асистент кафедри екології Яковлева А.В. та*
представники ТОВ «Паливно-альтернативні технології», 02140, м. Київ, вул. Мишуги,
буд. 9, кв. 4,

(повна назва підприємства, організації, адреса)

в особі директора Пушака А.П.

(посада, прізвище та ініціали)


склали цей акт про те, що результати дисертаційної роботи Яковлевої А.В. та науково-дослідної роботи за темою №994-ДБ15 «Підвищення екологічної безпеки авіаційної техніки впровадженням альтернативних моторних палив», а саме «Рецептура альтернативного палива для повітряно-реактивних двигунів», упроваджені у робочий процес для виробництва дослідних зразків сумішевих рослинно-мінеральних авіаційних палив.

Назва упровадженого результату	Досягнутий фактичний результат	
	Соціальний, технічний, організаційний та інш.	Економічний (грн. за рік)
«Рецептура альтернативного палива для повітряно-реактивних двигунів»	Дана рецептура дозволить продукувати дослідні зразки сумішевих рослинно-мінеральних авіаційних палив модифікованого складу. Це дозволить заощаджувати як мінімум 10% мінеральної нафтової сировини.	Не розраховувався

Від НАУГолова комісії: С. В. БойченкоЧлени комісії: А. В. ЯковлеваО. О. Вовк**ТОВ «Паливно-альтернативні технології»**Голова комісії: А.П. ПушакЧлени комісії: Т.В. МедведєваС.В. Понемасова

ДОДАТОК 9

«УЗГОДЖЕНО»

Проректор університету
з навчальної роботи

 А. В. Полухін
 «24» вересня 2012 р.

«ЗАТВЕРДЖУЮ»



А К Т

**упровадження виконаної науково-дослідної
та дослідно-конструкторської роботи у навчальний процес
Національного авіаційного університету**

Ми, що нижче підписалися, директор Інституту екологічної безпеки АІБ професор Запорожець О.І., завідувач кафедри екології, директор УкрНДНЦ «Хімотологія» та сертифікації ПММ і ТР, д.т.н., професор Бойченко С. В., доцент кафедри екології Черняк Л.М., аспірант кафедри екології Яковлева А.В. склали цей акт про те, що результати науково-дослідної роботи у рамках виконання наукових досліджень за темою 780-ДБ10 «Методологія і технологія розробки та запровадження біологічних матеріалів з мастильних матеріалів для авіаційної техніки» у вигляді лабораторної роботи «Вакуумна перегонка моноалкілестерів жирних кислот» використовуються у навчальному процесі Національного авіаційного університету на кафедрі екології.

Назва результату НДР, що запроваджується	Форма запровадження (монографія, підручник, навчальний посібник, конспект лекцій, методична розробка, лабораторний практикум, програма курсу, постановка лабораторного роботи, програма, продовження розробки у курсовій, дипломній роботі та ін.)	Форма запровадження
«Вакуумна перегонка моноалкілестерів жирних кислот»	Лабораторна робота «Вакуумна перегонка моноалкілестерів жирних кислот» з навчальної дисципліни «Хімотологія», що викладається для спеціальності 6.040106 «Екологія, охорона навколишнього середовища та раціональне природокористування»	Подаються в якості викладацького матеріалу

Директор ІЕБ



О. І. Запорожець

Завідувач кафедри екології,
директор УкрНДНЦ хімотології
та сертифікації ПММ і ТР


С. В. Бойченко

Доцент кафедри екології



Л. М. Черняк

Аспірант кафедри екології

А. В. Яковлева

ДОДАТОК 10

National Aviation University

«УЗГОДЖЕНО»

Проректор університету
з навчальної роботи
А. В. Полухін
«15» лютого 2013 р.



«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Проректор університету
з наукової роботи
В. П. Харченко
«15» лютого 2013 р.

А К Т

**упровадження виконаної науково-дослідної
та дослідно-конструкторської роботи у навчальний процес
Національного авіаційного університету**

Ми, що нижче підписалися, директор Інституту екологічної безпеки, д.т.н., професор Запорожець О.І., завідувач кафедри екології, директор УкрНДНЦ хімотології та сертифікації ПММ і ТР, д.т.н., професор Бойченко С. В., доцент кафедри екології Черняк Л.М., асистент кафедри екології Яковлева А.В. склали цей акт про те, що результати дисертаційної роботи Яковлевої А.В. та науково-дослідної роботи за темою 780-ДБ12 „Методологія і технологія розробки та упровадження біологічних палив і мастильних матеріалів для авіаційної техніки” у вигляді «матеріального балансу отримання біокомпонентів палив для повітряно-реактивних двигунів» використовуються у навчальному процесі Національного авіаційного університету на кафедрі екології.

Назва результату НДР, що впроваджується	Форма упровадження (монографія, підручник, навчальний посібник, конспект лекцій, методична розробка, лабораторний практикум, програма курсу, постановка лабораторної роботи, програма, продовження розробки у курсовій, дипломній роботі та ін.)	Ефект від впровадження
«Матеріальний баланс отримання біокомпонентів палив для повітряно-реактивних двигунів»	Лабораторна робота «Розрахунок матеріального балансу отримання моноалкілестерів жирних кислот рослинних олій» з навчальних дисциплін «Технології переробки природних енергоносіїв» та «Хімотологія», що викладається для спеціальності 6.040106 «Екологія, охорона навколишнього середовища та раціональне природокористування»	Покращення якості викладання матеріалів

Директор ІЕБ

Завідувач кафедри екології,
директор УкрНДНЦ хімотології
та сертифікації ПММ і ТР

Доцент кафедри екології

Асистент кафедри екології

О. І. Запорожець

С. В. Бойченко

Л. М. Черняк

А.В. Яковлева

ДОДАТОК 11

«УЗГОДЖЕНО»
 В.о. проректора університету
 з науково-педагогічної роботи
 Т. В. Іванова
 «13» вересня 2015 р.

«ЗАТВЕРДЖУЮ»
 Проректор університету
 з наукової роботи
 В. П. Харченко
 «15» вересня 2015 р.

АКТ

упровадження виконаної науково-дослідної
 та дослідно-конструкторської роботи у навчальний процес
 Національного авіаційного університету

Ми, що нижче підписалися, директор Інституту екологічної безпеки, д.т.н., професор Запорожець О.І., завідувач кафедри екології, науковий керівник УкрНДНЦ хіммотології та сертифікації ПММ і ТР, д.т.н., професор Бойченко С. В., д.т.н., професор кафедри екології Вовк О.О., асистент кафедри екології Яковлева А.В. склали цей акт про те, що результати дисертаційної роботи Яковлевої А.В. та науково-дослідної роботи за темою 994-ДБ15 „Підвищення екологічної безпеки авіаційної техніки впровадженням альтернативних моторних палив” у вигляді «теплоти згорання альтернативних моторних палив» використовуються у навчальному процесі Національного авіаційного університету на кафедрі екології.

Назва результату НДР, що впроваджується	Форма упровадження (монографія, підручник, навчальний посібник, конспект лекцій, методична розробка, лабораторний практикум, програма курсу, постановка лабораторної роботи, програма, продовження розробки у курсовій, дипломній роботі та ін.)	Ефект від впровадження
«Теплота згорання альтернативних моторних палив»	Лабораторна робота «Розрахунок теплоти згорання естерів жирних кислот рослинних олій» з навчальної дисципліни «Хіммотологія», що викладається для спеціальності 8.04010601 «Екологія та охорона навколишнього середовища»	Покращення якості викладання матеріалів

Директор ІЕБ

О. І. Запорожець

Завідувач кафедри екології,
 Науковий керівник УкрНДНЦ
 хіммотології і сертифікації ПММ і ТР

С. В. Бойченко

Професор кафедри екології

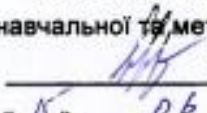
О.О. Вовк

Асистент кафедри екології

А.В. Яковлева

ДОДАТОК 12

«УЗГОДЖЕНО»

Проректор університету
з навчальної та методичної роботи
 Т. В. Іванова
« 15 » « 06 » 2016 р.

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

В.о. ректора університету
 В. П. Харченко
« 17 » « 06 » 2016 р.



А К Т

**упровадження виконаної науково-дослідної
та дослідно-конструкторської роботи у навчальний процес
Національного авіаційного університету**

Ми, що нижче підписалися, директор Інституту екологічної безпеки, д.т.н., професор Запорожець О.І., завідувач кафедри екології, науковий керівник УкрНДНЦ хіммотології та сертифікації ПММ і ТР, д.т.н., професор Бойченко С. В., д.т.н., професор кафедри екології Вовк О.О., асистент кафедри екології Яковлева А.В. склали цей акт про те, що результати дисертаційної роботи Яковлевої А.В. та науково-дослідної роботи за темою 994-ДБ15 „Підвищення екологічної безпеки авіаційної техніки впровадженням альтернативних моторних палив” у вигляді «класифікації ризиків на стадіях життєвого циклу транспортних засобів» використовуються у навчальному процесі Національного авіаційного університету на кафедрі екології.

Назва результату НДР, що впроваджується	Форма упровадження (монографія, підручник, навчальний посібник, конспект лекцій, методична розробка, лабораторний практикум, програма курсу, постановка лабораторної роботи, програма, продовження розробки у курсовій, дипломній роботі та ін.)	Ефект від впровадження
«Класифікація ризиків на стадіях життєвого циклу транспортних засобів»	Лабораторна робота «Ідентифікація та класифікація ризиків на стадіях життєвого циклу транспортних засобів» з навчальної дисципліни «Рециклінг та утилізація транспортних засобів», що викладається для спеціальності 8.04010601 «Екологія та охорона навколишнього середовища»	Покращення якості викладання матеріалів

Директор ІЕБ

О. І. Запорожець

Завідувач кафедри екології,
Науковий керівник УкрНДНЦ
хіммотології і сертифікації ПММ і ТР

С. В. Бойченко

Професор кафедри екології

О.О. Вовк

Асистент кафедри екології

А.В. Яковлева