

Синтез етилових естерів рижієвої олії як компонентів палив для повітряно-реактивних двигунів

С. В. Бойченко, С. О. Зубенко, С. В. Коновалов, А. В. Яковлєва

Проведено переестерифікацію нерафінованої рижієвої олії на лужному каталізаторі із застосуванням товарного безводного етилового спирту паливного призначення. Показано, що зростання вмісту вологи в спирті до 1 % призводить до низького виходу етилових естерів. Запропоновано технологічну схему виробництва дослідної партії етилових естерів рижієвої олії у лабораторних умовах. Схема включає: приготування розчину каталізатора, переестерифікацію олії етиловим спиртом, відстоювання, відпарку спирту, розділення, промивку, осушування та фільтрацію. Це дозволяє одержати продукти з вмістом естерів 92–93,5 %. Проведено хроматографічний аналіз продуктів переестерифікації рижієвої олії. Одержані продукти містять переважно ненасичені естери жирних кислот з довжиною вуглецевого ланцюга у 18 атомів.

Виконано порівняльний аналіз жирнокислотного складу одержаних етилових естерів рижієвої олії та етилових естерів ріпакової олії, досліджених у попередніх працях авторів. Жирнокислотний склад дозволяє спрогнозувати нижчу в'язкість, температури помутніння та замерзання етилових естерів з рижієвої олії порівняно з етиловими естерами з олії ріпаку. Висловлене припущення підтверджено експериментальними даними досліджень основних фізико-хімічних характеристик метилових та етилових естерів ріпакової та рижієвої олії. Одержані експериментальні дані свідчать про перспективність застосування продуктів переестерифікації олії рижію як компонентів палив для повітряно-реактивних двигунів. У подальшому компаундування синтезованих етилових естерів жирних кислот рижієвої олії з паливом для повітряно-реактивних двигунів дозволить одержати біопалива з покращеними якісними показниками у порівнянні з біопаливами з використанням естерів ріпакової олії

Ключові слова: рижієва олія, переестерифікація, естери етилові, біокомпонент палива для повітряно-реактивних двигунів

1. Вступ

Сьогодні одним із перспективних напрямів досліджень у галузі транспорту та пов'язаній з нею галуззю паливозабезпечення є розроблення альтернативних екологічно безпечних моторних палив з відновлюваної сировини рослинного походження. Використання таких палив сприятиме зниженню антропогенного навантаження на навколишнє середовище, скороченню кількості викидів CO₂ [1] в атмосферу (як у процесах виробництва палив так і їх використання). Крім того, це дозволить знизити залежність низки країн від імпорту нафтопродуктів та інших енергоресурсів.

Олійні сільськогосподарські культури, характеризуючись високою енергоємністю, є найпривабливішим джерелом біовідновлювальної сировини, що може частково замінити традиційну нафтову сировину в тому числі й у виробництві авіаційних реактивних палив.

Однак, використання традиційних олій для технічних цілей, зокрема для виробництва палива, суттєво обмежене. Це пояснюється тим, що такі олійні культури як соняшник, соя, кукурудза, тощо вирощуються у першу чергу для забезпечення потреб харчової галузі. З цих же міркувань культивування технічних культур, таких як ріпак, обмежується доступними для вирощування площами. На сьогодні однією з найперспективніших альтернативних олійних культур, яка характеризується низькими вимогами до умов вирощування є рижій посівний (*Camelina sativa L.*) [2, 3]. Культура рижію є вельми невибагливою до якості ґрунтів, кліматичних умов вирощування, стійкою до шкідників, хвороб та холодів, не потребує внесення великої кількості мінеральних добрив. За короткої тривалості періоду вегетації ця культура дає співрозмірний з ріпаком вихід олії з одиниці площі посівів. Короткий період вегетації сприяє також вирощуванню рижію як проміжної культури в післяукісних посівах. Окрім того, вирощування рижію не призводить до інтенсивного виснаження родючих земель.

Зважаючи на наведене вище, цілком очевидним є те, що вирощування рижію як сировини для виробництва біопалив матиме низку переваг у порівнянні з іншими сільськогосподарськими культурами, що використовуються сьогодні. Використання біопалив на основі рижієвої олії дозволить знизити викиди CO₂ протягом усього життєвого циклу таких палив, знизити антропогенне навантаження на навколишнє середовище та розширити сировинну базу для виробництва моторних палив. Таким чином, це забезпечить зниження енергетичної залежності від невідновлюваних джерел енергії. Таким чином, дослідження можливості використання рижієвої олії для одержання компонентів альтернативних палив, зокрема авіаційних, є актуальним науково-прикладним питанням.

2. Аналіз літературних джерел та постановка проблеми

З робіт [2, 3] відомо, що на теперішній час в Україні посівна площа рижію займає 5–6 тис. га (3 % всіх олійних рослин), головним чином у північній частині лівобережного Лісостепу. Також зазначається, що ці площі можуть бути збільшені у 3–4 рази. Проте, на сьогоднішній день в Україні немає чіткої стратегії щодо розвитку культивування рижію.

Натомість, автори досліджень [1, 4] зазначають, що у США, Канаді, низці країн ЄС рижій вважається однією з найбільш перспективних олійних культур для виробництва біопалив. Показано, що донедавна ріпак був основною сировиною для отримання альтернативних моторних палив (так званих біопалив «першого покоління»). Проте, зважаючи на низку труднощів та неоднозначних питань, пов'язаних з вирощуванням ріпаку, протягом останніх 5 років ситуація істотно змінилася. Причиною цього є значна ресурсо- та енергозатратність процесу культивування ріпаку. Це пояснюється тим, що одержання високих врожаїв ріпаку потребує інтенсивного обробітку родючих земель, що досить швидко їх виснажує, внесення великих кількостей добрив, та речовин для боротьби з

шкідниками. Ріпак є дуже вимогливим до кліматичних та ґрунтових умов. Крім того, проблемою є те, що вирощування ріпаку на родючих землях становить конкуренцію продукції харчового призначення [5–8]. У зв'язку з цим, подальші дослідження щодо використання ріпаку для одержання біопалив, у тому числі авіаційних, не є доцільними.

Варіантом вирішення проблеми є використання відновлюваної рослинної сировини, що не становить конкуренції харчовій галузі та не виявляє коротко- або довгострокової загрози навколишньому середовищу, тобто отримання та використання якої є сталим. Таку думку висловлюють вчені у працях [9, 10], називаючи альтернативні палива на основі відновлюваної сировини біопаливами «другого покоління». Одним з таких видів сировини, зокрема, є рижієва олія.

У роботах [10–12] описано успішний досвід використання рижієвої олії з метою одержання авіаційних біопалив. Так, було успішно проведено льотні випробування на літаках різного типу з використанням сумішей традиційного палива для повітряно-реактивних двигунів (ПРД) нафтового походження та продуктів переробки олії рижію [13–15]. Останні являли собою суміш ароматичних вуглеводнів та ізоалканів C7–C9, які одержували шляхом гідродексигенування олії з подальшим селективним крекінгом утворених лінійних алканів та ізомеризацією і ароматизацією продуктів крекінгу [15, 16]. Проте, основним недоліком таких біопалив є те, що за хімічним складом вони є сумішшю вуглеводнів, подібних до нафтових палив для ПРД.

Іншим варіантом вирішення зазначеної вище проблеми є потенційна можливість введення до складу палив для ПРД алкілестерів жирних кислот. З праць [17, 18] відомо, що їх одержання базується на найпростішому з хімічної та технологічної точки зору процесі перетворення тригліцеридів – алкохолізі (переестерифікації) одноатомними спиртами. Традиційно [5, 7, 18], для переестерифікації використовують метиловий спирт, що пов'язано з його технологічними перевагами в даному процесі, а також нижчою ціною порівняно з іншими одноатомними спиртами. З низки робіт відомо [5, 9, 18, 19], що метилові естери жирних кислот (МЕЖК) є широко розповсюдженим альтернативним паливом для дизельних двигунів. Однак, одним з основних невирішених питань використання МЕЖК як компонентів палив для ПРД є їх незадовільні низькотемпературні властивості [18–20]. Так було показано, що через високу температуру застигання використання палив для ПРД із вмістом метилових естерів соєвої олії у лише 10 % об. обмежується висотою польоту до 7000 м. Основною причиною зазначеної проблеми є хімічна будова молекул метилових естерів олій. Також істотний вплив зумовлює будова та жирнокислотний склад рослинних олій, що використовуються як сировина для одержання біокомпонентів. Для підвищення вмісту біокомпоненту в паливі деякими дослідниками [10, 17] пропонується виділення окремої фракції метилових естерів, що характеризується кращими низькотемпературними властивостями, та введення присадок. Проте, такий процес є не економічним через низький вихід необхідних компонентів для палива. В той же час, через вміст Оксигену в молекулах МЕЖК, їх використання в складі авіаційних палив дозволяє знизити утворення сажі, а отже й викиди тве-

рдих часток. До того ж, паливні суміші, що містять МЕЖК демонструють задовільну сумісність з конструкційними матеріалами повітряних суден. Проте, недоліком наявності Оксигену [16, 20] в складі МЕЖК (близько 11 %) є зниження їх енергоємності порівняно з паливом вуглеводневого походження.

Варіантом вирішення проблеми поліпшення низькотемпературних властивостей біокомпонентів є використання для переестерифікації спиртів більшої молекулярної маси. З праць [18, 20, 21] відомо, що природа спирту, що використовується для переестерифікації сильно впливає на фізико-хімічні властивості одержуваних естерів. З досліджень присвячених розробленню біодизельних палив на основі етилових естерів жирних кислот (ЕЕЖК) рослинних олій відомо [13, 17], що зі зростанням довжини вуглеводневого ланцюга спирту знижується температура застигання естерів [16, 20]. У попередніх роботах авторів [16, 20, 21] було показано, що застосування ЕЕЖК ріпакової олії, у порівнянні з МЕЖК, позитивно відображається на експлуатаційних характеристиках паливних сумішей, що використовувалися у ПРД [16, 19, 20]. Це дає змогу стверджувати, що дослідження можливостей використання ЕЕЖК рижієвої олії як компонентів палив для ПРД є перспективним та доцільним. З одного боку, використання рижієвої олії дасть можливість вирішити проблемні питання з сировинною базою, а з іншого, використання етанолу для переестерифікації дозволить поліпшити деякі експлуатаційні властивості біопалив для ПРД.

3. Мета і завдання дослідження

Метою дослідження є оцінювання можливості одержання та використання етилових естерів жирних кислот рижієвої олії як компонентів палива для ПРД.

Для досягнення мети були поставлені такі завдання:

- визначити вплив вмісту вологи в етанолі на процес переестерифікації рижієвої олії та вихід естерів жирних кислот;
- провести порівняльний аналіз жирнокислотного складу синтезованих етилових естерів жирних кислот рижієвої та ріпакової олій;
- дослідити вплив жирнокислотного складу етилових естерів жирних кислот рижієвої та ріпакової олій на їх фізико-хімічні властивості як компонентів палива для ПРД.

4. Методика проведення експерименту

Для переестерифікації використовували нерафіновану рижієву олію виробництва ТОВ «ВСДАЛАН» (Україна) (ТУ У 10.4-38771490-011:2013).

Як переестерифікуючий агент використовували зразки товарного етанолу паливного призначення – компонент палива моторного альтернативний (КМПА) (ТУ У 24.6-30219014-009:2007) однакового походження. Останні, під час зберігання в різній тарі, через високу гігроскопічність етилового спирту, набули різного вмісту вологи. Так, зразок КМПА, густина зразка за температури 20 °С, що зберігався у герметично закритій тарі, складала 0,7890 г/см³ (Зразок КМПА-1), а зразок з неналежними умовами зберігання мав густину 0,7924 г/см³ (Зразок КМПА-2), що відповідає вмісту вологи на рівні 0,1 % та 1,0 % відповідно .

Як каталізатор використовували гідроксид калію марки «ч.д.а.» (Чехія).

Як осушувач використовували сульфат натрію безводний марки «Ч» (Німеччина).

Для ефективного проведення процесу переестерифікації тригліцеридів етиловим спиртом із застосуванням КОН в ролі каталізатора необхідно використовувати етиловий спирт зі вмістом вологи не більше 0,5 % [21].

Найбільш розповсюдженим етанолвмісним продуктом, який виробляє промисловість, є технічний етиловий спирт та спирт етиловий ректифікований. Однак ці продукти вміщують вологу у кількості більш як 4,4 %. Сьогодні в Україні також виробляють етанолвмісні продукти з незначним вмістом вологи (до 0,2 % мас.), які використовуються як добавки до автомобільних бензинів. Такими продуктами є «Компонент моторного палива альтернативного (КМПА)» та «Компонент моторного палива альтернативного універсальний (КМПУ)», що виробляються згідно ТУ У 24.6-30219014-009:2007 та ТУ У 20.5-00372536-001:2013 відповідно. Такі продукти вміщують денатуруючу добавку, що робить їх непридатними для використання в харчових цілях, однак з хімічної точки зору вона є нейтральною відносно процесу лужної переестерифікації.

Такі продукти мають ряд переваг: відсутність вологи, невисока ціна та доступність на ринку, відсутність проблем, пов'язаних з акцизом на етиловий спирт. Тому було запропоновано застосування КМПА для проведення процесу переестерифікації олій з метою одержання етилових естерів жирних кислот. Через високу гігроскопічність етилового спирту, під час зберігання зазначених вище продуктів на його основі, збільшується вміст вологи, що може сильно вплинути на перебіг процесу переестерифікації тригліцеридів олій.

Одержання етилових естерів рижієвої олії (ЕЕРиж) включало наступні етапи (рис. 2):

- приготування спиртового розчину каталізатора;
- проведення переестерифікації олії етиловим спиртом;
- відстоювання та розділення продуктів на естеровий та гліцериновий шар;
- відпарювання етилового спирту з естерового шару;
- повторне відділення утвореного після відпарки етанолу гліцеринового шару 2 від естерів;
- відмивка естерового шару 2 гарячою водою;
- осушка відмитих естерів за допомогою нейтрального осушувача Na_2SO_4 безводного;
- фільтрація осушених естерів на паперовому фільтрі.

Синтез проводили у конічній колбі об'ємом 2 л з перемішуванням за допомогою магнітної мішалки за кімнатної температури, додаючи попередньо приготований розчин луку в КМПА до олії. У конічній колбі на 2 л розчиняли 25 г КОН у 493 г етилового спирту (КМПА). Після цього, до одержаного лужного розчину додавали 1200 г рижієвої олії та перемішували за допомогою магнітної мішалки протягом 30 хв з частотою обертання 500 об/хв за кімнатної температури (17 ± 1 °C). Таким чином, розрахункове молярне співвідношення спирту до олії складало 6/1, а кількість КОН 2,1 % по відношенню до олії. Одержану суміш перемішували у ділильну воронку на 2 дм³ та відстоювали протя-

гом доби за кімнатної температури. Після цього відділяли нижній гліцериновий шар та верхній естеровий шар. Естеровий шар для відділення спрямовували на відділення етилового спирту відпарюванням у ємності з великою площею поверхні. Після відпарювання етилового спирту (протягом 5–6 діб), розділяли одержаний продукт на нижній гліцериновий шар 2 та верхній естеровий шар 2. Естеровий шар 2 відмивали гарячою водою у співвідношенні естер/вода 1/1 7 разів з відділенням на ділильній воронці нижнього водного шару. Відмитий естеровий шар осушували за допомогою безводного сульфату натрію, взятого у кількості 10 % від завантаженого естеру. Після осушення одержані естери фільтрували на паперовому фільтрі.

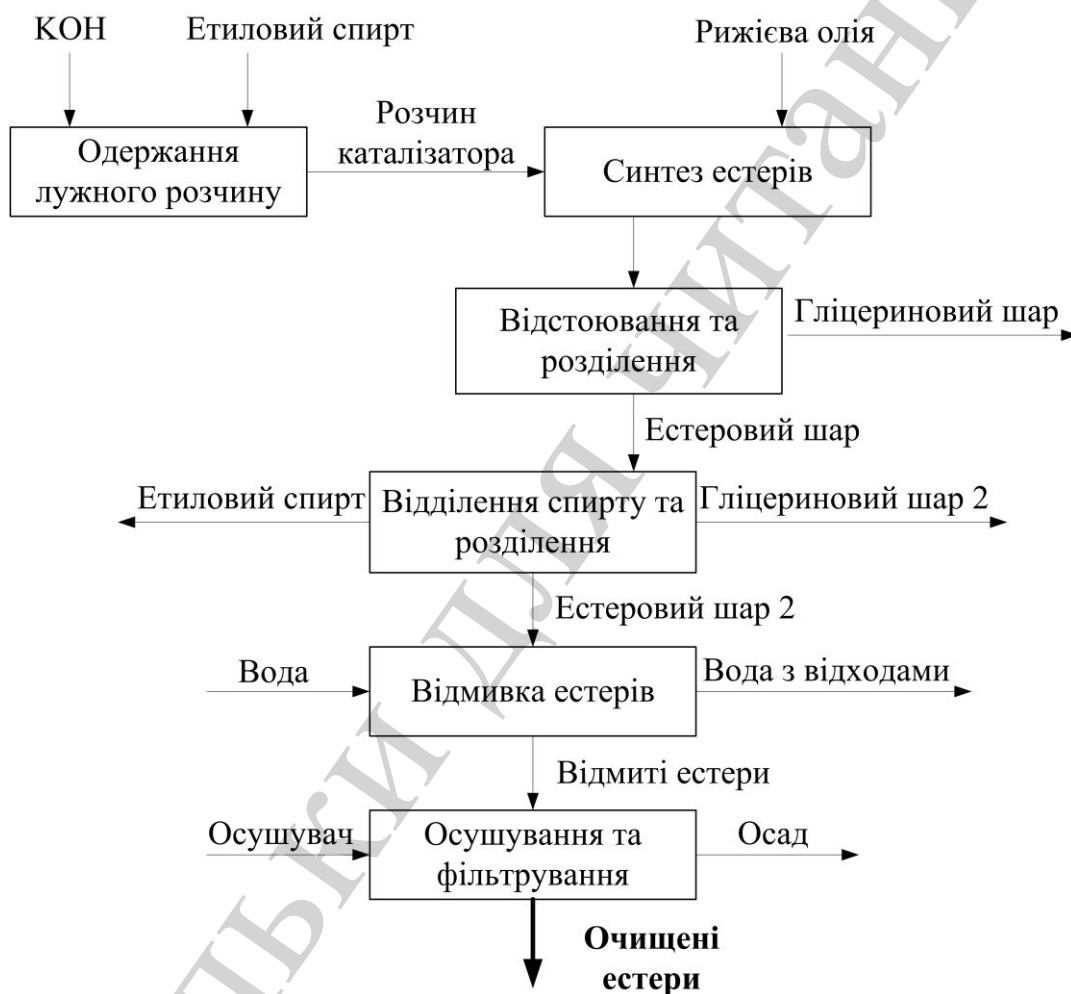


Рис. 2. Принципова схема одержання етилових естерів рижієвої олії

Застосування даної схеми синтезу та очищення продуктів дає змогу одержати очищені естери з вмістом етилових естерів жирних кислот більше 95 % не вдаючись до вакуумної дистиляції продуктів.

Вміст етилових естерів жирних кислот у продуктах переестерифікації так само, як і їх жирнокислотний склад, було визначено за адаптованою методикою. Методика базується на методі кількісного газохроматографічного визначення метилових естерів жирних кислот у біодизельному паливі згідно Європейського стандарту EN14013 [22]. Аналіз було виконано на газовому хроматографі Agilent

7890A, обладнаному інжектором з розділенням/без розділення газового потоку, полум'яно-іонізаційним детектором та капілярною колонкою Agilent HP-88. Характеристики капілярної колонки: носій – (88 % – ціанопропіл) акрил-полісилоксан, довжина – 100 м, внутрішній діаметр – 0,25 мм, товщина нанесеної фази – 0,2 мкм). Як газ-носій використано гелій високої чистоти.

Замість більш дорогого метилгептадеканоату, який рекомендовано до застосування як внутрішній стандарт у методі згідно EN14103, було використано доступніший метилпальмітат. Зразки для аналізу готували у вигляді гексанових розчинів згідно процедури, описаної у EN 14103.

Вміст алкілестерів у зразках було розраховано виходячи з відомих мас зразка та внутрішнього стандарту, чистоти стандарту та співвідношення площі піку стандарту до суми площ піків естерів, визначених з хроматограми.

Густина зразків етилових естерів жирних кислот рижієвої та ріпакової олій визначали згідно американського стандарту ASTM D4052 [23] на приладі для визначення густини Anton Paar DMA 4500M за температури 15 °C.

В'язкість зразків етилових естерів жирних кислот рижієвої та ріпакової олій визначали згідно американського стандарту ASTM D445 [24] на автоматичному віскозиметрі Walter Herzog HVU 482 за температури 20 °C.

Температуру застигання зразків етилових естерів жирних кислот рижієвої та ріпакової олій визначали згідно американського стандарту ASTM D97 [25] на приладі для визначення низькотемпературних характеристик палив ISL.

Теплоту згорання зразків етилових естерів жирних кислот рижієвої та ріпакової олій визначали згідно американського стандарту ASTM D4809 [26] у автоматичній калориметричній бомбі ІКА С 200.

5. Результати дослідження впливу вмісту води в етанолі на процес переестерифікації та вихід естерів жирних кислот

Процес переестерифікації тригліцеридів етиловим спиртом – це каталітичний тристадійний рівноважний процес, який схематично наведено на рис. 1.

Для зсуву рівноваги у бік продуктів реакції необхідно брати у надлишку одну з вихідних речовин. Через відносну простоту виділення з продуктів переестерифікації, у надлишку зазвичай беруть спирт. Крім того, відділення одного з продуктів реакції в окрему фазу так само приводить до зсуву рівноваги у бік продуктів реакції, тому самочинне формування окремого гліцеринового шару є важливим технологічним аспектом, який сприяє більшому виходу естерів. До складу гліцеринового шару також переходить більша частина лужного каталізатора. Застосування етилового спирту зі значним вмістом води перешкоджає відділенню гліцерину у окрему фазу, що призводить до зменшення виходу ЕЕЖК та ускладнює наступне їх виділення з суміші продуктів перетворення.

Застосування етанолу з різним вмістом води суттєво вплинуло на перебіг лужного синтезу естерів та призвело до утворення різної кількості кінцевих продуктів. Так, в табл. 1, 2 наведено матеріальний баланс процесу одержання етилових естерів з рижієвої олії у лабораторних умовах із застосуванням КМПА зі вмістом води 0,1 та 1,0 % відповідно.

Таблиця 1

Матеріальний баланс одержання ЕЕРиж із застосуванням спирту з вмістом води 0,1 %

Прихід			Витрата		
Найменування компонента	Маса компонента, г	Вміст компонента, %	Найменування компонента	Маса компонента, г	Вміст компонента, %
Синтез естерів					
КОН	104,1	1,45	Естеровий шар	5877,2	82,14
Спирт етиловий (зразок КМПА-1)	2051,4	28,67	Гліцериновий шар	1275,2	17,82
Олія рижієва	5000,0	69,88	Втрати	3,1	0,04
Відпарювання спирту					
Естеровий шар	5877,2	100,00	Естеровий шар 2	4003,8	68,12
			Гліцериновий шар 2	776,5	13,21
			Відпарений спирт та втрати	1096,9	18,66
Відмивка водою					
Естеровий шар 2	4003,8	12,5	Відмиті естери	3831,9	11,96
Вода	28026,6	87,5	Промивна вода	28198,5	88,04
Осушка над Na ₂ SO ₄ та фільтрація					
Відмиті естери	3831,9	90,91	Очищені естери (зразок ЕЕРиж-1)	3554,9	84,34
Na ₂ SO ₄	383,2	9,09	Осад	660,2	15,66

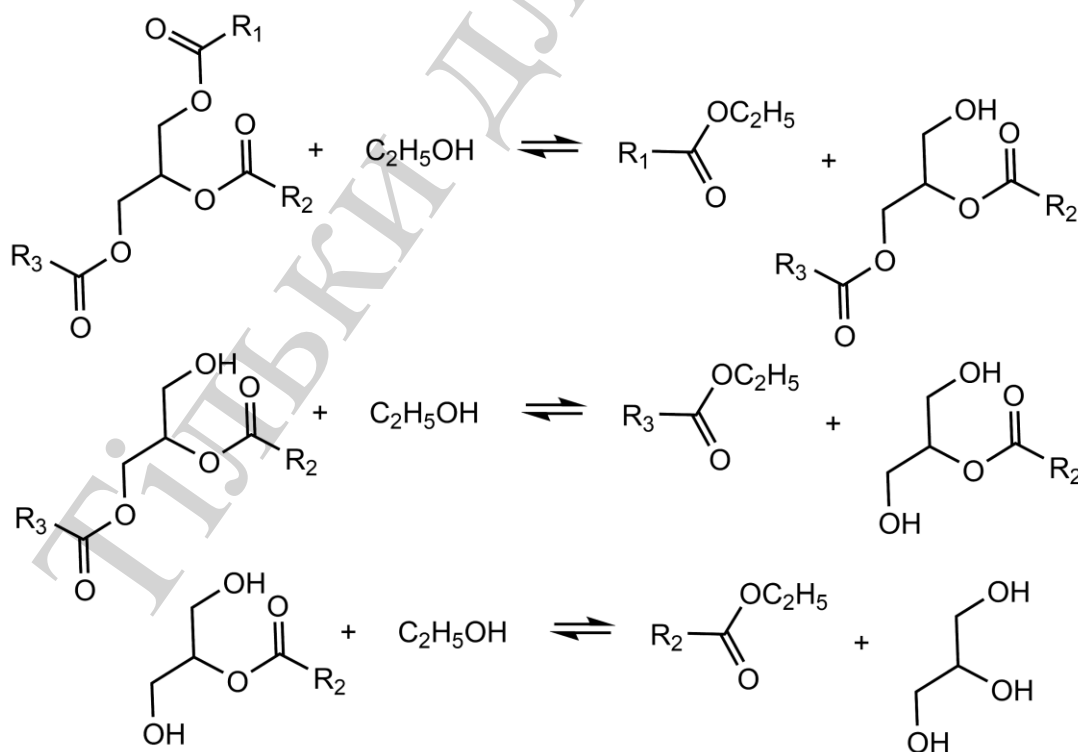


Рис. 1. Схема переестерифікації тригліцеридів олії етиловим спиртом

З наведених даних (табл. 1, 2) видно, що застосування спирту з більшим вмістом вологи призводить до зростання маси утвореного гліцеринового шару (32 % проти 18 % від загальної суміші). А також, до зменшення кількості кінцевого продукту – зразків відмитих етилових естерів рижієвої олії (ЕЕРиж-1 та ЕЕРиж-2 відповідно) з 71 % до 58 % від маси завантаженої олії.

Таблиця 2

Матеріальний баланс одержання ЕЕРиж із застосуванням спирту з вмістом вологи 1,0 %

Прихід			Витрата		
Найменування компонента	Маса компонента, г	Вміст компонента, %	Найменування компонента	Маса компонента, г	Вміст компонента, %
Синтез естерів					
КОН	104,2	1,50	Естеровий шар	4841,3	67,62
Спирт етиловий (зразок КМПА-2)	2055,9	28,70	Гліцериновий шар	2315,7	32,34
Олія рижієва	5000,0	69,80	Втрати	3,0	0,04
Відпарювання спирту					
Естеровий шар	4841,3	100,00	Естеровий шар 2	4129,9	85,31
			Гліцериновий шар 2	353,2	7,29
			Відпарений спирт та втрати	358,2	7,40
Відмивка водою					
Естеровий шар 2	4129,9	12,50	Відмиті естери	3184,9	9,64
Вода	28909,3	87,50	Промивна вода	29854,3	90,36
Осушка над Na ₂ SO ₄ та фільтрація					
Відмиті естери	3184,9	90,91	Очищені естери (зразок ЕЕРиж-2)	2899,9	82,77
Na ₂ SO ₄	318,5	9,09	Осад	603,5	17,23

6. Результати дослідження жирнокислотного складу етилових естерів жирних кислот рижієвої та ріпакової олій

Надалі методом газової хроматографії було визначено вміст етилових естерів рижієвої олії у продуктах переестерифікації, а також їх жирнокислотний склад. Окрім того, визначено жирнокислотний склад зразка етилових естерів ріпакової олії (ЕЕРіп), що досліджувався авторами у попередніх роботах [18–20] як компонент палива для повітряно-реактивних двигунів.

Використані умови аналізу забезпечують хороше розділення піків окремих етилових естерів з однаковою кількістю вуглецевих атомів (рис. 3, 4). Піки метилпальмітату та етилпальмітату також розділені достатньо чітко.

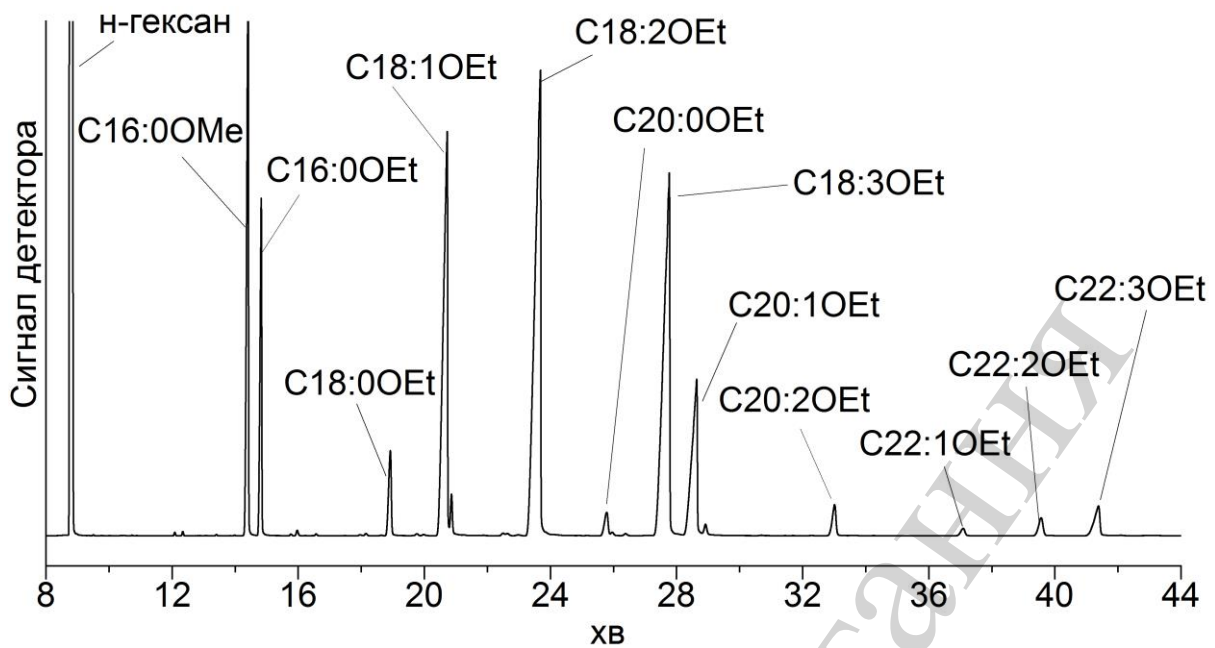


Рис. 3. Хроматограма ЕЕРиж-1

Крім концентрації та жирнокислотного складу ЕЕРиж-1, умови аналізу дозволяють також встановити наявність та оцінити вміст в зразках залишкового етилового спирту. Пік останнього на хроматограмі розташовано одразу після піку н-гексану (на рис. 3 не показано). В очищених зразках естерів рижієвої олії етиловий спирт не виявлено.

Концентрація етилових естерів у зразках ЕЕРиж-1 та ЕЕРиж-2 (одержані з використанням зразків спирту КМПА-1 та КМПА-2 відповідно) становили 91,9 та 93,6 %.

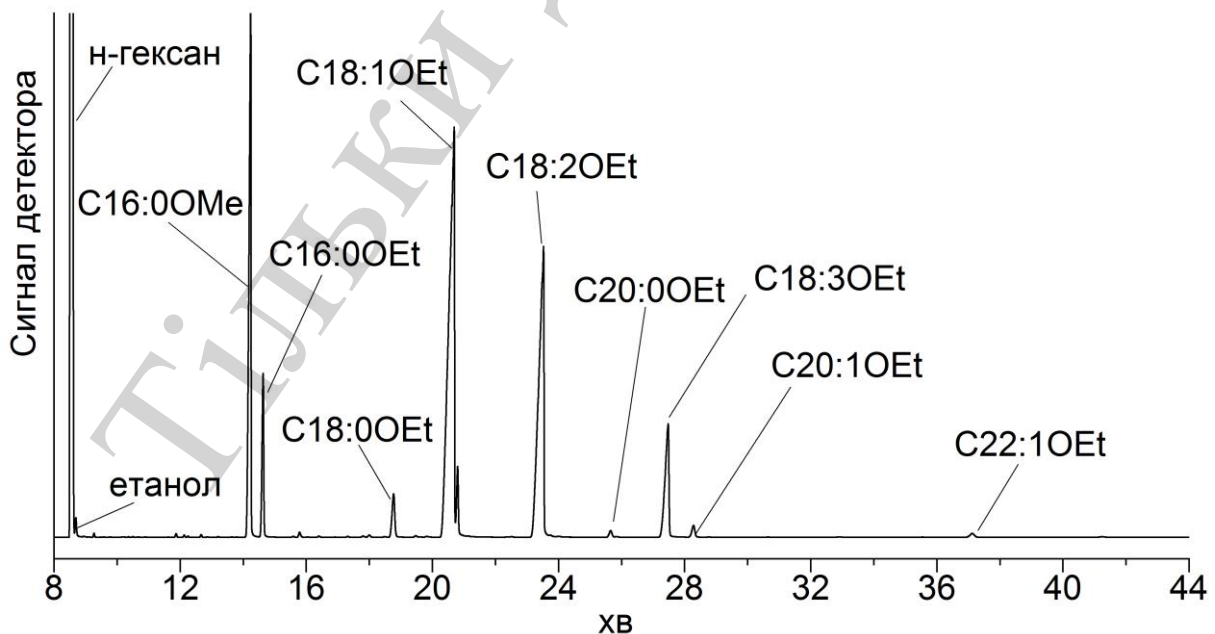


Рис. 4. Хроматограма ЕЕРіп

Хроматограму зразка ЕЕРіп, записану за тих же умов, що й зразків ЕЕРиж, наведено на рис. 4. До складу естерів входить незначна кількість насичених жирних кислот – 10,6 % у випадку рижію та 8,6 % у випадку ріпаку. Переважну частину зразків складають естери С18 (18 атомів вуглецю у жирнокислотному фрагменті молекули). Серед них у складі ЕЕРіп переважає олеїнова кислота, тоді як зразок ЕЕРиж містить переважно поліненасичені жирні кислоти. Відмітимо також, що зразок ЕЕРіп фактично не містить естерів С20 і вище, тоді як в зразках ЕЕРиж-1 та ЕЕРиж-2 їх частка перевищує 10 %.

7. Результати дослідження впливу жирнокислотного складу етилових естерів рижієвої та ріпакової олій на їх фізико-хімічні властивості

Для оцінки можливості використання естерів рижієвої олії як компонентів палива для ПРД було проведено порівняльний аналіз жирнокислотного складу етилових естерів рижієвої та ріпакової олій. Так, як властивості олій та, відповідно, їх естерів визначаються якісним та кількісним складом індивідуальних жирних кислот, дані про жирнокислотний склад естерів дозволяє передбачити їх фізико-хімічні властивості. В табл. 3 наведено жирнокислотний склад рижієвої олії за даними [2, 12, 27] порівняно з жирнокислотним складом синтезованих зразків ЕЕРиж та етилових естерів ріпакової олії (зразок ЕЕРіп), які досліджувалися раніше як компоненти палив для ПРД [19].

Виходячи з визначеного жирнокислотного складу зразків, можна спрогнозувати, як співвідноситимуться деякі властивості ЕЕРиж та ЕЕРіп. З літературних даних [19] відомо, що в'язкість алкілестерів зростає з подовженням вуглеводневого ланцюга кислотного залишку та зі зменшенням ненасиченості молекул. Тому слід очікувати, що ЕЕРиж характеризуватимуться нижчою в'язкістю. Високий вміст поліненасичених жирних кислот також повинен забезпечувати нижчі температури застигання та помутніння зразків, одержаних на основі олії рижію. При цьому, відмінності в жирнокислотному складі зразків не мають істотно позначатися на їх енергоємності. Також відомо, що за умови однакового жирнокислотного складу етилові естери характеризуються кращими низькотемпературними властивостями порівняно з метиловими, але при цьому також і дещо вищою в'язкістю [19].

Описана закономірність підтверджується одержаними результатами визначення фізико-хімічних характеристик (табл. 4). Дані щодо характеристик метилових естерів ріпакової та рижієвої олії було взято з попередніх досліджень авторів [19, 20].

З результатів, наведених у табл. 4 видно, що за умови використання однакового виду спирту (метилового, етилового) в'язкість, температура замерзання та густина зменшуються при заміні олії ріпаку на олію рижію як сировини для одержання естерів. При цьому, енергетична ємність одержаних компонентів палив лишається майже сталою. Окрім того, бачимо, що використання етилового спирту замість метилового позитивно впливає на густину та температуру застигання біокомпонентів, що у процесі використання позитивно відобразиться на експлуатаційних властивостях палива.

Таблиця 3

Порівняння жирнокислотного складу олії рижію за даними [2, 12, 27], а також ЕЕРиж та ЕЕРіп

Назва кислоти	Скоро- рочена назва	Вміст жирної кислоти, % від суми всіх жирних кислот								
		[12]	[12]	[12]	[12]	[27]	[2]	ЕЕ Риж- 1	ЕЕ Риж- 2	ЕЕ Ріп
Пальмітинова	C16:0	5,3	6,8	5,4	5,4	8,3	6,1	6,6	6,7	5,7
Стеаринова	C18:0	2,5	2,7	2,5	2,6	2,4	2,1	2,6	2,6	2,5
Олеїнова	C18:1	12,6	18,6	14,9	14,3	20,3	16,3	20,0	20,2	49,4
Лінолева	C18:2	15,6	19,6	15,2	14,3	23,9	19,9	29,6	29,8	30,6
α -Ліноленова	C18:3	37,5	32,6	36,8	38,4	29,5	36,3	24,5	24,4	9,0
Арахінова	C20:0	1,2	1,5	1,3	1,4	–	0,6	1,1	1,0	0,4
Ейкозенова	C20:1	15,5	12,4	15,5	16,8	10,7	16,4	9,7	9,6	0,8
Ейкозадієнова	C20:2	2,0	1,3	1,9	–	1,5	–	1,3	1,3	–
Ейкозатриєнова	C20:3	1,7	0,8	1,6	–	1,1	–	–	–	–
Бегенова	C22:0	0,3	0,2	0,3	0,2	–	–	–	–	–
Ерукова	C22:1	2,9	2,3	2,8	2,9	1,8	2,2	0,9	0,9	0,4
Інші	–	2,9	1,2	1,8	3,7	0,5	0,1	3,7	3,5	1,2

Таблиця 4

Порівняння фізико-хімічних характеристик метилових та етилових естерів, одержаних з олії рижію та ріпаку

Естер	Молекулярна маса спирту, г/моль	В'язкість за температури 20 °С, мм ² /с	Густина за температури 15 °С, кг/м ³	Темпера- тура засти- гання, °С	Теплота зго- рання (ви- ща), МДж/кг
МЕРіп	32	6,72	884	–15	39,83
ЕЕРіп	46	7,27	877	–18	40,27
МЕРиж	32	5,18	882	–16	39,61
ЕЕРиж	46	6,42	875	–18,5	39,84

8. Обговорення результатів процесу естерифікації рижієвої олії та властивостей одержаних біокомпонентів

Попередні праці авторів були присвячені одержанню біокомпонентів для палив для ПРД на основі метилових та етилових естерів жирних кислот ріпакової олії та дослідженню характеристик сумішевих авіаційних біопалив з використанням цих біокомпонентів [16, 19, 20]. Проте, одержані результати показали низку недоліків використання естерів ріпакової олії як компонентів палива для ПРД, що було описано вище.

У той же час, використання рижієвої олії може бути шляхом вирішення проблемних питань. З одного боку, процес вирощування рижієвої олії забезпечує сталість та екологічну безпечність біокомпонентів на її основі. Це пов'язано з тим, що вирощування культури рижію не виснажує родючі землі, що характерно для ріпаку. Крім того, невибагливість рижію до географічних та кліматич-

них умов, а також властивостей ґрунту, що характерно для ріпаку, значно спрощує процес вирощування та кількість матеріальних затрат. Таким чином, використання рижієвої олії дозволить розширити сировинну базу для одержання альтернативних моторних палив.

З іншого боку, властивості рижієвої олії, а також її естерів дещо відрізняються від властивостей ріпакової олії та її естерів, що відображено на рис. 3, 4, а також в табл. 3. Зокрема, наявність більшої частки поліненасичених жирних кислот у рижієвій олії, забезпечує більш оптимальні, з огляду на характеристики палив для ПРД, властивості естерів як компонентів таких палив. Як видно з табл. 4, біокомпоненти на основі естерів рижієвої олії характеризуватимуться нижчою густиною, в'язкістю, температурою застигання, що є більш подібними до аналогічних характеристик палив для ПРД. У подальшому це дозволить збільшити вміст відновлюваних біокомпонентів у альтернативних авіаційних паливах, чим підвищить їх екологічну безпечність.

У той же час необхідно зазначити, що кількісний та якісний жирнокислотний склад естерів жирних кислот залежить від вихідної олії і може варіюватися у межах одного виду олії до кількох відсотків, що зумовлено умовами вирощування рослин (кліматом, ґрунтовим покривом, наявністю добрив, рівнем зволоження), видовим та сортовим різноманіттям. Таким чином, для одержання максимально об'єктивних результатів необхідно проведення подальших досліджень з використанням різних партій рижієвої олій.

Одержані результати є підставою для проведення подальших досліджень у напрямку розроблення альтернативних авіаційних палив. Зокрема, наступним етапом роботи будуть комплексні дослідження фізико-хімічних, експлуатаційних та екологічних показників біокомпонентів на основі рижієвої олії як компонентів авіаційних палив. У подальшому плануються проведення робіт по компаундуванню естерів рижієвої олії з нафтовими паливами для ПРД, розробленню рецептур альтернативних авіаційних палив, їх лабораторним та стендовим випробуванням.

8. Висновки

1. Методом переестерифікації етанолом на лужному катализаторі одержано етилові естери жирних кислот рижієвої олії. Визначено, що збільшення вмісту води у етанолі, що використовується для переестерифікації з 0,1 % до 1,0 % знижує вихід естерів 71 % до 58 % та підвищує кількість відходів у кінцевих продуктах реакції. У той же час, встановлено, що використання рижієвої олії забезпечує достатньо високий вміст естерів у кінцевих продуктах реакції (на рівні 92–93,5 %).

2. Методом газової хроматографії встановлено якісний та кількісний жирнокислотний склад етилових естерів рижієвої та ріпакової олій. Показано, що естери рижієвої олії відрізняються більшим вмістом поліненасичених жирних кислот (~56 %) у порівнянні з естерами ріпакової олії (~40 %). Спостерігається більший вміст молекул з подовженим вуглеводневим ланцюгом (13 %) у порівнянні з естерами ріпакової олії (1,6 %).

3. Обґрунтовано вплив жирнокислотного складу на фізико-хімічні властивості естерів рижієвої олії. Зокрема, більший вміст поліненасичених жирних кислот у е-

терах рижієвої олії сприятиме кращим їх в'язкісно-температурним характеристикам у порівнянні з естерами ріпакової олії. Експериментальні дослідження підтвердили, що естери рижієвої олії володіють нижчою в'язкістю (6,42 мм²/с), густиною (875 кг/м³) та температурою застигання (−18,5 °С) у порівнянні з естерами ріпакової олії (7,27 мм²/с, 877 кг/м³, −18 °С відповідно). Енергоємність естерів рижієвої та ріпакової олії відрізняється не істотно – 39,84 МДж/кг та 40,27 МДж/кг відповідно. Одержані результати свідчать, що фізико-хімічні властивості етилових естерів рижієвої олії є більш наближеними до таких властивостей палив для ПРД і можуть успішно використовуватися для одержання альтернативних авіаційних палив.

Література

1. Dangol, N., Shrestha, D. S., Duffield, J. A. (2017). Life-cycle energy, GHG and cost comparison of camelina-based biodiesel and biojet fuel. *Biofuels*, 1–9. doi: <https://doi.org/10.1080/17597269.2017.1369632>
2. Шевченко, І. А., Полякова, О. І., Ведмедєва, К. В., Комарова, І. Б. (2017). Рижій, сафлор, кунжут. Стратегія виробництва олійної сировини в Україні (малопоширені культури). Запоріжжя: СТАТУС, 40.
3. Демидась, Г., Квітко, Г., Гетман, Н. (2011). Рижій посівний – олійна культура альтернативна ріпаку ярому для виробництва біодизеля. Збірник наукових праць ВНАУ, 8 (48), 3–8.
4. Chaturvedi, S., Bhattacharya, A., Khare, S. K., Kaushik, G. (2017). *Camelina sativa: An Emerging Biofuel Crop*. Handbook of Environmental Materials Management, 1–38. doi: https://doi.org/10.1007/978-3-319-58538-3_110-1
5. Solis, J. L., Berkemar, A. L., Alejo, L., Kiros, Y. (2016). Biodiesel from rapeseed oil (*Brassica napus*) by supported Li₂O and MgO. *International Journal of Energy and Environmental Engineering*, 8 (1), 9–23. doi: <https://doi.org/10.1007/s40095-016-0226-0>
6. Panchuk, M., Kryshchtopa, S., Shlapak, L., Kryshchtopa, L., Panchuk, A., Yarovy, V., Śladkowski, A. (2018). Main trends of biofuels production in Ukraine. *Transport Problems*, 12 (4), 15–26. doi: <https://doi.org/10.20858/tp.2017.12.4.2>
7. Issariyakul, T., Dalai, A. K. (2010). Biodiesel Production from Greenseed Canola Oil. *Energy & Fuels*, 24 (9), 4652–4658. doi: <https://doi.org/10.1021/ef901202b>
8. Dunn, R. O. (2001). Alternative jet fuels from vegetable oils. *Transactions of the ASAE*, 44 (6), 1751–1757. doi: <https://doi.org/10.13031/2013.6988>
9. Zaleckas, E., Makarevičienė, V., Sendžikienė, E. (2012). Possibilities of using camelina sativa oil for producing biodiesel fuel. *Transport*, 27 (1), 60–66. doi: <https://doi.org/10.3846/16484142.2012.664827>
10. Demirbas, A., Karlioglu, S. (2007). Biodiesel Production Facilities from Vegetable Oils and Animal Fats. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 29 (2), 133–141. doi: <https://doi.org/10.1080/009083190951320>
11. JAL Biofuel Demo Flight First to Use Energy Crop Camelina (2008). CSR / Environment. URL: <http://press.jal.co.jp/en/release/200812/003149.html>
12. Moser, B. R. (2010). Camelina (*Camelina sativa* L.) oil as a biofuels feedstock: Golden opportunity or false hope? *Lipid Technology*, 22 (12), 270–273. doi: <https://doi.org/10.1002/lite.201000068>

13. Wang, W.-C., Tao, L., Markham, J., Zhang, Y., Tan, E., Batan, L. et. al. (2016). Review of Biojet Fuel Conversion Technologies. NREL/TP-5100-66291. doi: <https://doi.org/10.2172/1278318>
14. Chuck, C. J., Donnelly, J. (2014). The compatibility of potential bio-derived fuels with Jet A-1 aviation kerosene. *Applied Energy*, 118, 83–91. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.12.019>
15. Pearlson, M., Wollersheim, C., Hileman, J. (2013). A techno-economic review of hydroprocessed renewable esters and fatty acids for jet fuel production. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 7 (1), 89–96. doi: <https://doi.org/10.1002/bbb.1378>
16. Boichenko, S. V., Leida, K., Yakovleva, A. V., Vovk, O. A., Kuzhevskii, K. (2017). Influence of Rapeseed Oil Ester Additives on Fuel Quality Index for Air Jet Engines. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 53 (3), 308–317. doi: <https://doi.org/10.1007/s10553-017-0807-5>
17. Lapuerta, M., Canoira, L. (2016). The Suitability of Fatty Acid Methyl Esters (FAME) as Blending Agents in Jet A-1. *Biofuels for Aviation*, 47–84. doi: <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-804568-8.00004-4>
18. Зубенко, С. О., Патриляк, Л. К., Коновалов, С. В. (2018). Порівняння фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей біодизельного палива на основі метанолу та біоспиртів. *Катализ и нефтехимия*, 27, 1–18.
19. Iakovlieva, A., Vovk, O., Boichenko, S., Lejda, K., Kuszewski, H. (2016). Physical-Chemical Properties of Jet Fuel Blends with Components Derived from Rape Oil. *Chemistry & Chemical Technology*, 10 (4), 485–492. doi: <https://doi.org/10.23939/chcht10.04.485>
20. Yakovlieva, A. V., Boichenko, S. V., Lejda, K., Vovk, O. O. (2019). Modification of jet fuels composition with renewable bio-additives. Kyiv: National aviation university, 207. doi: <https://doi.org/10.18372/37895>
21. Манза, І. А., Патриляк, К. І., Іваненко, В. В., Храновська, В. І., Патриляк, Л. К., Самусь, Л. Г. та ін. (2008). Пат. № 85034 UA. Спосіб одержання етилових естерів жирних кислот. № а200807068; заявл. 21.05.2008; опубл. 10.12.2008, Бюл. № 23.
22. BS EN 14103:2020. Fat and oil derivatives. Fatty Acid Methyl Esters (FAME). Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents. doi: <https://doi.org/10.3403/30373781>
23. ASTM D4052-15. Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter. doi: <https://doi.org/10.1520/d4052-15>
24. ASTM D445-15a. Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity). doi: <https://doi.org/10.1520/d0445-15a>
25. ASTM D97-17b. Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products. doi: <https://doi.org/10.1520/d0097-17b>
26. ASTM D4809-14. Test Method for Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels by Bomb Calorimeter (Precision Method).
27. Cherian, G. (2012). Camelina sativa in poultry diets: opportunities and challenges. *Biofuel co-products as livestock feed – Opportunities and challenges*, 303–310.