

А.В. Яковлева

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ОЛІЙ ЯК СИРОВИНИ ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ КОМПОНЕНТІВ АВІАЦІЙНОГО БІОПАЛИВА

Національний авіаційний університет, м. Київ

У статті розглянуто перспективи використання олій як сировини для виробництва авіаційного біопалива. Виконано аналіз хімічного складу та будови різних видів олій. Досліджено основні фізико-хімічні властивості олій. На основі отриманих даних зроблено висновки щодо можливості застосування продуктів переестерифікації олій як компонентів біопалива для повітряно-реактивних двигунів.

Вступ

Протягом кількох останніх десятиріч у світі значної популярності набуло використання альтернативних моторних палив [1–3]. Така ситуація зумовлена низкою об'єктивних причин. По-перше, нестача основної сировини для виробництва палив – нафти, що, у свою чергу, викликає їх постійне здорожчання [1]. По-друге, екологічна ситуація, що невпинно погіршується внаслідок процесів видобування нафти [1,3], з одного боку, та процесів використання палив з іншого. Таким чином, постала необхідність пошуку нових альтернативних джерел для отримання палив, що були б відновлюваними та екологічно безпечними.

На сьогодні альтернативою традиційним паливам для бензинових двигунів автомобілів є різноманітні спиртові палива (біоетанол) [4,5]. Для дизельних двигунів широко використовується біодизель – паливо, що повністю чи частково являє собою продуктом переробки олій [4,5].

У останні роки досвід використання альтернативних палив активно поширюється і на авіаційний транспорт. Така тенденція є об'єктивною, адже в останні роки внаслідок скорочення запасів нафти і збільшення її споживання, вартість палива для повітряно-реактивних двигунів (ПРД) постійно зростає, і тому сьогодні витрати на паливо становлять 15–20% експлуатаційних витрат літака. Вартість тонни авіаційного палива складає приблизно 15 тис. грн. Крім того, авіація наносить помітну екологічну шкоду, незважаючи на те, що споживає лише близька 3% енергоресурсів, що видобуваються.

Згідно з офіційними статистичними даними сьогодні Україна споживає 343284 тис. т палива для ПРД, 189 т авіаційного бензину [1]. Проте, сьогодні потреби України у паливі для ПРД забезпечує лише один нафтопереробний завод (НПЗ), та й то недостатньою мірою. Більшу частину авіаційного палива доводиться імпортувати. Таким чином, розробка альтернативних авіацій-

них палив стає все більш актуальним питанням для України. Одним з найбільш оптимальних шляхів його вирішення та реалізації є виробництво авіаційних біопалив з рослинної сировини, а саме – олій. Виходячи з цього, видається необхідним проведення даного дослідження, як початкового етапу у процесі розробки альтернативних палив для авіаційної техніки.

Аналіз досліджень та публікацій

На сьогодні у світі існує велике різноманіття сировинних ресурсів та технологій виробництва альтернативних палив для ПРД [2,3]. Широко відомим є синтетичний авіаційний керосин, що одержується з вугілля, природного газу або біомаси [3]. Досить цікавими є розробки можливостей виробництва палива з етанолу [3]. Останнім часом активно досліджується технологія одержання авіаційного біопалива та синтетичного парафінового керосину гідруванням олій і тваринних жирів [2].

Проаналізувавши низку факторів, ми дійшли висновку, що оптимальним для умов України є виробництво авіаційного біопалива. Таке біопаливо являє собою суміш традиційного нафтового керосину та біокомпонента в певних концентраціях. Як біокомпонент використовуються метилові/етилові ефіри жирних кислот рослинних олій (МЕЖК/ЕЕЖК). Використання олій у чистому вигляді як біокомпонента є неможливим, так як їх фізико-хімічні властивості суттєво відрізняються від властивостей традиційного керосину [2–4]. Так, наприклад, густина ріпакової олії за температури 20°C становить 916 кг/м³, соняшникової – 923 кг/м³. Для традиційного нафтового керосину цей показник варіюється у межах 770–840 кг/м³. У процесі перероблення олій їх якості покращуються і стають більш подібними до характеристик нафтового палива для ПРД [4,5]. Тому, для компонентів палива для ПРД доцільно використовувати продукти переробки олій – етилові або метилові ефіри цих олій [5,6].

Мета

Сировиною для виробництва біокомпонентів можуть слугувати різноманітні високоолійні рослини, вибір яких залежить від географічних і кліматичних умов вирощування. Для умов України раціональним є перероблення ріпакової олії, також доцільним є використання соняшникової та соєвої олій [2,6]. Проте, при виборі найбільш оптимальної сировини для отримання біокомпонентів слід керуватися не лише доступністю сировини, а й її фізико-хімічними характеристиками. Тому, метою цієї праці є аналіз компонентного складу основних видів олій та їх фізико-хімічних властивостей.

Хімічний склад та властивості рослинних олій
Склад олій

Основою олій є повні складні ефіри гліцерину та вищих аліфатичних (жирних) кислот [6–8]. У складі складного ефіру одна молекула гліцерину пов'язана із залишками трьох жирних кислот, тому такі сполуки називаються триацилгліцеринами або триацилгліцеридами [6]. Масова частка триацилгліцеринів у оліях складає 93–98% [8].

Властивості олій визначаються залишками жирних кислот, що входять до складу триацилгліцеринів [4,7]. У залежності від вмісту кислот у триацилгліцеринах, їх поділяють на три основні групи [4]:

- головні кислоти. Це одна, дві, або три кислоти, сумарна частка яких в оліях складає не менше 70%. Якщо таких кислот дві або три, то вміст кожної з них має бути не менше 20%;

- другорядні кислоти. Вони містяться в оліях у кількості від десятих частин відсотка до 10–15%;

- мінорні кислоти. Такі кислоти містяться в оліях у кількості від тисячних частин відсотка до 1%.

Крім того, усі кислоти ще прийнято поділяти на специфічні та неспецифічні.

Неспецифічні кислоти містяться у більшості олій та жирів. Це такі кислоти, як пальмітинова, стеаринова, олеїнова, лінолева, ліноленова та деякі інші [6].

Специфічні кислоти характерні тільки для індивідуальних жирів або певних їх груп. Так, наприклад, ерукова кислота зустрічається лише у оліях насіння рослин, що відносяться до родини капустяних (ріпак, рижій та ін.) [6].

Інші речовини, розчинені у олії та ті, що потрапили у неї в процесі екстракції називаються супутніми. До них відносять вільні карбонові кислоти, а також майже усі, окрім триацилгліцеринів, ліпіди (воски, діольні ефіри, фосфо- та гліколіпіди, вільні жирні кислоти) та їх кисневмісні похідні (прості ефіри, спирти, кетони). До супутніх речовин відносять також вітаміни та інші біологічно активні речовини [4].

Окрім супутніх речовин олії можуть містити різноманітні домішки: органічні (оболонки насіння, частинки листя та стеблин), мінеральні (пісок, частинки ґрунту та ін.). Олії можуть містити домішки, що є результатом процесів вирощування рослин та олієдобування (пестициди, бензин, мило та ін.). Крім того, певна частина домішок можуть утворюватися в оліях у результаті процесів окиснення, гідролізу, біологічного та термічного розкладу [4,5].

Триацилгліцериди та їх структурні компоненти

За хімічним складом триацилгліцериди є складними ефірами триатомного спирту гліцерину та вищих аліфатичних (жирних) кислот (рис. 1) [8].

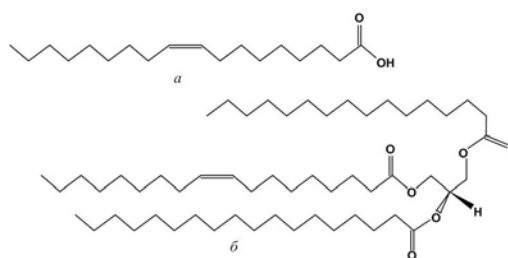
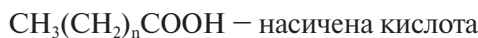


Рис. 1. Структурні формули: а – жирної кислоти; б – триацилгліцериду

Гліцерин – перший член гомологічного ряду насичених аліфатичних триатомних спиртів і має таку структуру:



Кислоти, що входять до складу триацилгліцеридів, становлять одноосновні карбонові кислоти, що є похідними насичених або ненасичених вуглеводнів, у яких один атом водню у першого вуглецевого атома заміщений карбоксильною групою –COOH:



У більшості ненасичених кислот спостерігається певна закономірність у розміщенні подвійних зв'язків: якщо такий зв'язок один, то він переважно знаходиться між 9-тим та 10-тим атомами вуглецю, додаткові подвійні зв'язки здебільшого з'являються у позиціях між 12-тим і 13-тим та між 15-тим і 16-тим вуглецевим атомом (винятком з цього правила є арахідонова кислота). Відповідно до систематичної номенклатури кількість та положення подвійних зв'язків у ненасичених кислотах виражають за допомогою цифрових символів. Наприклад: олеїнова кислота – [18:1:9]; лінолева кислота – [18:2:9,12], де перша

Кислоти, виділені з олій

Число атомів вуглецю	Назва кислоти	Формула кислоти	Молекулярна маса
Насичені кислоти			
C ₆	Капронова	CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	116,16
C ₈	Каприлова	CH ₃ (CH ₂) ₆ COOH	144,21
C ₁₀	Капринова	CH ₃ (CH ₂) ₈ COOH	176,26
C ₁₂	Лауринова	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH	200,32
C ₁₄	Міристинова	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH	228,37
C ₁₆	Пальмітинова	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	256,43
C ₁₈	Стеаринова	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	284,48
C ₂₀	Арахінова	CH ₃ (CH ₂) ₁₈ COOH	312,54
C ₂₂	Бегенова	CH ₃ (CH ₂) ₂₀ COOH	340,56
C ₂₄	Лігноцеринова	CH ₃ (CH ₂) ₂₂ COOH	368,6
Ненасичені кислоти з одним подвійним зв'язком			
C ₁₀	Каприноолеїнова	CH ₂ =CH(CH ₂) ₇ COOH	197,28
C ₁₂	Лауроолеїнова	CH ₃ CH ₂ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	212,32
C ₁₄	Міристоолеїнова	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	226,34
C ₁₆	Пальмітолеїнова	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	254,40
C ₁₈	Олеїнова	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	282,45
C ₁₈	Петрозелінова	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH=CH(CH ₂) ₄ COOH	282,45
C ₂₀	Гондоїнова	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₉ COOH	310,5
C ₂₂	Ерукова	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₁₁ COOH	338,56
Ненасичені кислоти з двома та більше подвійними зв'язками			
C ₁₈	Лінолева	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	280,44
C ₁₈	Ліноленова	CH ₃ CH ₂ CH=CHCH ₂ CH=CHCH ₂ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	278,4
C ₁₈	Елеостеаринова	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH=CHCH=CHCH=CH(CH ₂) ₇ COOH	278,61
Гідроксикислоти			
C ₁₈	Рицинолева	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₂ (OH)CH ₂ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	286,45

цифра позначає число атомів вуглецю, друга – кількість подвійних зв'язків, а наступні цифри – номери найближчих до карбоксильної групи атомів вуглецю, пов'язаних подвійним зв'язком [4,7]. У табл. 1 подано перелік кислот виділених із різноманітних олій та їх основні фізико-хімічні властивості [4].

Пальмітинова кислота (гексадеканова кислота) – найбільш поширена у природі одноосновна насичена карбонова кислота, має хімічну формулу C₁₅H₃₁COOH [8]. Пальмітинова кислота входить до складу тригліцеридів більшості тваринних жирів та олій, наприклад: у пальмовій олії 39–47%; коров'ячому маслі – 25%; соєвій олії – 6,5%; свинячому салі – 30%. За кімнатної температури пальмітинова кислота знаходиться у вигляді безбарвних кристалів, що погано розчиняються у воді (0,0007 г/100 мл при 20°C), але гарно розчиняються у багатьох органічних розчинниках (наприклад, у етанолі 2600 г/100 мл при 7,2°C). Має досить високу температуру плавлення 62,9°C, температура кипіння 167°C (при 1 мм рт. ст.) [4,8].

Стеаринова кислота (октадеканова кислота) – одноосновна карбонова кислота аліфатичного ряду, що має формулу CH₃(CH₂)₁₆COOH [8]. Одна

з найбільш поширених у природі кислот, що входять до складу ліпідів, перш за все тригліцеринів жирів тваринного походження. Вміст стеаринової кислоти у оліях становить до 10% (пальмова олія). За кімнатної температури стеаринова кислота має вигляд білих або безбарвних кристалів, нерозчинних у воді, але розчинних у ефірі. Подібно до пальмітинової кислоти має високу температуру плавлення 69,6°C та високу температуру кипіння 376,1°C [4, 8].

Олеїнова кислота – (цис-9-октадеценева кислота) – одноосновна карбонова кислота, що містить один подвійний зв'язок та має хімічну формулу C₁₇H₃₃COOH [8]. Олеїнова кислота є найбільш поширеною у природі мононенасиченою жирною кислотою; міститься у вигляді тригліцеридів у багатьох оліях і тваринних жирах: в оливковій олії – до 81%; арахісовій – до 66%; соняшниковій – до 40%; у яловичому жирі – 41–42%; свинячому – 37–44%; трісковому – 30%. За кімнатної температури олеїнова кислота є безбарвною в'язкою рідиною. Температура кипіння складає 226°C, температура плавлення становить 13,4°C для нестабільної бета-модифікації, та 16,3°C для стабільної альфа-модифікації. Подвійний зв'язок в олеїновій кислоті має цис-кон-

фігурацію [4,8].

Ерукова кислота (Z)-докозен-13-відсоткова кислота – одноосновна карбонова кислота, що містить один подвійний зв'язок та має хімічну формулу $C_{21}H_{41}COOH$ [8]. Ерукова кислота у вигляді тригліцеридів міститься у рослинах родини капустяних, серед яких найбільше її міститься у: ріпаку, гірчиці, суріпиці. За нормальних умов ерукова кислота є твердою легкоплавкою речовиною, не розчинною у воді. Температура кипіння складає $281^{\circ}C$ при тиску 30 мм рт. ст. При температурі $380^{\circ}C$ ерукова кислота розкладається [4,8].

Лінолева кислота – одноосновна карбонова кислота з двома ізольованими подвійними зв'язками, що має формулу $C_{17}H_{31}COOH$ [8]. Лінолева кислота у вигляді тригліцеридів значною кількістю (до 40–60%) міститься у багатьох оліях та тваринних жирах, наприклад: соєвій; соняшниковій; конопляній; бавовняній оліях; китовому жирі. У природних жирах лінолева кислота знаходиться у вигляді геометричного цис-ізомеру. Вона має нерозгалужений ланцюг вуглецевих атомів та два ізольованих подвійних зв'язка, один з яких розташований між 9-м та 10-м, а другий між 12-м та 13-м атомами вуглецю. Маючи таку будову, лінолева кислота окиснюється киснем повітря значно легше ніж олеїнова. Лінолева кислота являє собою світло жовту маслянисту рідину, нерозчинну у воді, але добре розчинну у багатьох органічних розчинниках. Температура плавлення становить мінус $11^{\circ}C$, температура кипіння – $229^{\circ}C$ [4,8].

Ліноленова кислота – одноосновна карбонова кислота з трьома ізольованими подвійними зв'язками, що має формулу $C_{18}H_{29}COOH$ [8]. У вигляді тригліцеридів ліноленова кислота міститься у багатьох оліях, наприклад: в олії льону (до 61%); гірчиці (до 14%); конопляній; соєвій та деяких інших. За кімнатної температури ліноленова кислота є безбарвною маслянистою рідиною. Тем-

пература кипіння становить $184^{\circ}C$ (за тиску 4 мм рт. ст.) [4,8].

Слід відмітити, що жирнокислотний склад олій є досить неоднорідним і може варіюватися у межах одного виду олії до кількох відсотків [4,7]. Так, високоерукова ріпакова олія містить приблизно 51% ерукової кислоти, у той час як вміст цієї кислоти у низькоеруковій олій сягає лише 5–6%. Відомі випадки, коли у партії олії льону йодне число, що визначає ступінь його ненасиченості, становило 190, а у іншій партії цей показник складав лише 93. Така неоднорідність жирнокислотного складу олій зумовлена умовами вирощування рослин (клімат, ґрунтовий покрив, наявність добрив, рівень зволоження), видовим та сортовим різноманіттям [7]. Так, шляхом селекції виводяться сорти високо олійних рослин, що відрізняються підвищеним вмістом тої чи іншої жирної кислоти. Це робиться з метою більш ефективного використання олій у різних видах промисловості. Наприклад, сорти соняшникової олії з високим вмістом лінолевої кислоти (близька 60%) використовуються для виробництва олій як продукту харчування [9]. Точний вміст певної кислоти у складі окремої партії олії можливо визначити шляхом хроматографічного дослідження.

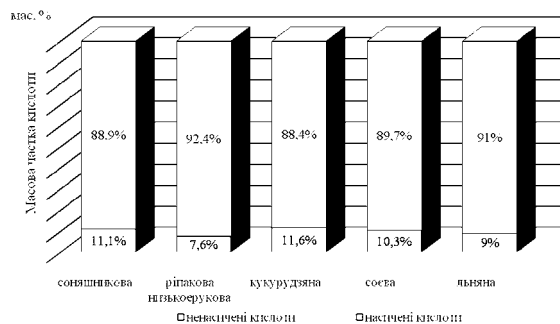


Рис. 2. Відсоткове співвідношення насичених і ненасичених жирних кислот у оліях

Таблиця 2

Усереднений кислотний склад основних видів олій

Назва кислоти	Вміст кислоти в оліях, мас. %				
	Соняшникова олія	Ріпакова олія низькоерукова	Кукурудзяна олія	Соєва олія	Льняна олія
Насичені кислоти					
Міристинова	0,1	–	2,0	0,4	–
Пальмітинова	6,4	5,0	4,7	5,4	9,0
Стеаринова	4,6	2,0	4,9	4,5	–
Арахінова	0,9	–	2,0	1,5	–
Ненасичені кислоти з одним подвійним зв'язком					
Пальмітолеїнова	–	0,4	–	–	–
Олеїнова	32,0	58	36,6	27,0	19,0
Гондоїнова	–	2,0	–	–	–
Ерукова	–	5,0	–	–	–
Ненасичені кислоти з двома та більше подвійними зв'язками					
Лінолева	54,0	18	49,0	56,0	28,0
Ліноленова	1	9,6	0,8	5,2	44,0

Загалом же, для характеристики жирнокислотного складу багатьох олій доцільно використовувати узагальнені довідкові дані. У табл. 2 надано усереднений вміст жирних кислот у основних видах олій, що вирощуються в Україні та є потенційною сировиною для отримання компонентів авіаційних біопалив [4,7,8]. На рис. 2 надано відсоткове співвідношення насичених та ненасичених жирних кислот у цих оліях.

Фізико-хімічні властивості олій

Для експериментального дослідження було обрано п'ять видів олій: кукурудзяна, соняшникова, соєва, ріпакова та льняна. Перші 4 види було обрано з огляду на те, що вони є найбільш поширеними культурами на території України. Вони вирощуються у достатніх об'ємах, що у майбутньому зможуть забезпечити потреби авіаційної галузі у сировині для одержання біопалив. Льняна олія була взята для порівняння. Її жирнокислотний склад характеризується високим вмістом радикалів ненасичених кислот, що істотно впливає на її фізико-хімічні властивості. Це дасть змогу практично обґрунтувати критерії вибору сировини для одержання компонентів біопалив. З метою отримання адекватних даних усі види олій взяті для експерименту були виготовлені одним виробником, у процесі виробництва піддавалися однаковим стадіям перероблення, першого віджиму, нерафіновані та недезодоровані. Аналіз олій було виконано за трьома показниками: густина за ГОСТ 3900-85 Нефть и нефтепродукты. Методи визначення щільності (Нафта та нафтопродукти, визначення густини) [10], кінематична в'язкість за ДСТУ ГОСТ 33-2003 Нафтопродукти. Прозорі і непрозорі рідини. Визначення кінематичної в'язкості і розрахунок динамічної в'язкості [11], температура застигання за ГОСТ 20287-91 Нефтепродукты. Методи определения температур текучести и застывания (Нафтопродукты. Методи визначення температур текучості та застигання) [12]. У табл. 3 надано результати вимірювань зазначених показників.

Таблиця 3
Фізичні властивості основних видів олій

Олія	Густина за температури 20°C, кг/м ³	Температура застигання, °C	Кінематична в'язкість за температури 20°C, мм ² /с
Кукурудзяна	918	Мінус 16	65,28
Соняшникова	915	Мінус 20	61,57
Соєва	917	Мінус 7	66,89
Ріпакова	916	Мінус 19	68,56
Льняна	925	Мінус 16	48,43

Як вже було сказано, якості олій визначаються їх компонентним складом, а саме: кількісним та якісним вмістом тих чи інших жирних кислот. Розглянемо, яким чином фізико-хімічні властивості олій залежать від їх складу. Згідно з теоретичними даними [4,7], а також проаналізувавши дані табл. 2 та рис. 8, ненасичені жирні кислоти зустрічаються у рослинних оліях частіше, ніж насичені (близько 4/5 загального вмісту). Відомо [4,7], що у жирних кислотах кут валентного зв'язку між атомами вуглецю становить 111° для простих зв'язків (що відповідає sp³-гібридизації атомів вуглецю, які утворюють лише σ-зв'язки) і 123° для подвійних зв'язків (що відповідає sp²-гібридизації атомів вуглецю, які утворюють як σ-зв'язки так і π-зв'язки). Подвійні зв'язки у природних поліненасичених жирних кислотах завжди ізольовані, тобто між ними міститься хоча б одна метиленова група (-CH=CH-CH₂-CH=CH-). За наявності у кислоті подвійного зв'язку обертання sp²-гібридизованих атомів вуглецю відносно один одного обмежено, що зумовлює існування ненасичених жирних кислот у вигляді геометричних ізомерів. Майже у всіх ненасичених жирних кислот, що зустрічаються в оліях, подвійні зв'язки перебувають у цис-конфігурації і дуже рідко у транс-конфігурації. Наявність цис-подвійних зв'язків впливає на форму молекули жирних кислот (робить її зігнутою та менш компактною) [8]. З цієї причини молекули ненасичених кислот займають більший об'єм, а при утворенні кристалів укладаються не так щільно як транс-ізомери (рис. 3). Така будова молекул відповідно впливає і на фізичні властивості цих речовин: ненасичені жирні кислоти у цис-формі мають нижчу температуру застигання ніж відповідні транс-ізомери та насичені жирні кислоти [4,7,8].

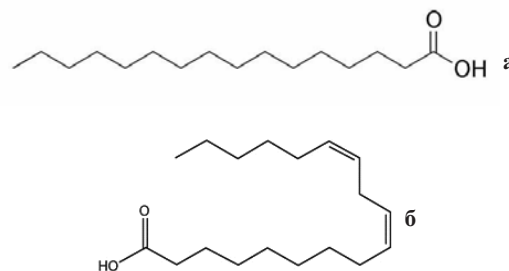


Рис. 3. Молекули а – насиченої жирної кислоти; б – ненасиченої жирної кислоти

Олії здатні розчиняти гази, сорбувати леткі речовини та ефірні олії. Важливою властивістю олій є їх розчинність в органічних розчинниках (гексан, бензин, бензол, ацетон та ін.) [4]. Це пов'язано з невеликою полярністю триацилгліцеринів та наявністю в їх молекулі довгого вуглеводневого радикалу, що підвищує сили взаємодії між триацилгліцеринами та неполярним розчинником. Етанол та метанол за кімнатної температури розчиняють олії обмежено, при нагріванні розчинність зростає. У воді олії практично не розчиняються. Олії, так само як і нафтовий керосин, належать до олеодисперсних речовин [14]. Це забезпечує необмежену розчинність у паливі для

ПРД як олій, так і продуктів їх переробки – етилових або метилових естерів цих олій.

Температура застигання одноокислотних триацилгліцеридів (в яких містяться залишки лише однієї жирної кислоти) зростає з підвищенням числа вуглецевих атомів у радикалі та зменшенням у ньому кількості подвійних зв'язків (табл. 4) [4]. І навпаки, чим більшою є кількість подвійних зв'язків у триацилгліцеридах, тим нижче їх температура застигання. Для реактивних палив показником низькотемпературних якостей є температура кристалізації [15,16]. Вона залежить від вуглеводневого та фракційного складу палива. З пониженням температури концентрація вуглеводнів, що кристалізуються підвищується, паливо поступово втрачає в'язкість та замерзає. Визначається як температура, за якої починається кристалізація вуглеводнів у паливі, і воно починає замерзати [15,17]. Аналізуючи низькотемпературні властивості олій, як сировини для одержання компонентів палива для ПРД, слід брати до уваги, що найнижчі температури застигання будуть мати олії, а відповідно і їх естери, у складі яких найбільша частка ненасичених жирних кислот.

Таблиця 4

Температура застигання деяких одноокислотних триацилгліцеридів

Назва триацилгліцериду	Кількість атомів С в радикалі та кількість подвійних зв'язків	Температура застигання, °С
Трилаурин	12:0	46,4
Триміристин	14:0	57,0
Трипальмітин	16:0	65,5
Тристеарин	18:0	71,5
Триолеїн	18:1	4,9
Трилінолеїн	18:2	-12,9
Триліноленин	18:3	-23,0

Густина олій варіюється у діапазоні 900–980 гк/м³. Густина одноокислотних триацилгліцеридів зменшується зі зростанням довжини ланцюга радикала і збільшується зі зростанням кількості ізольованих подвійних зв'язків. Для ізомерів зі спряженими подвійними зв'язками густина вище, ніж з ізольованими [4,7]. Загалом, чим вищий ступінь ненасиченості кислотних радикалів, тим більша густина триацилгліцеридів.

Аналогічно до інших органічних сполук, з підвищенням температури густина олій зменшується. Для палив для ПРД густина є одним з ідентифікаційних показників їх якості, адже з одного боку дає змогу оцінити питому витрату палива, а з іншого впливає на процеси випаровування та сумішоутворення, а також на роботу паливної системи двигуна [15]. Підвищення густини призводить до зменшення повноти згоряння палива. З цих причин компоненти біопалива повинні мати густину подібну за значеннями до густини нафтового палива для ПРД. У процесі переестерифікації густина складних естерів значно знижується, у порівнянні з вихідними оліями, і робить їх можливими для використання як біокомпонентів палив для ПРД.

В'язкість одноокислотних триацилгліцеридів значно вище, ніж у відповідних їм кислот. Для сполук з меншою молекулярною масою або більшою кількістю подвійних зв'язків, вона є меншою. При нагріванні триацилгліцеридів їх в'язкість зменшується [4]. Така залежність є типовою для органічних сполук. Експериментально було виміряно значення в'язкості чотирьох видів олій за різних температур. У табл. 5 та на рисунку 4 надано залежність зміни в'язкості основних видів олій від температури.

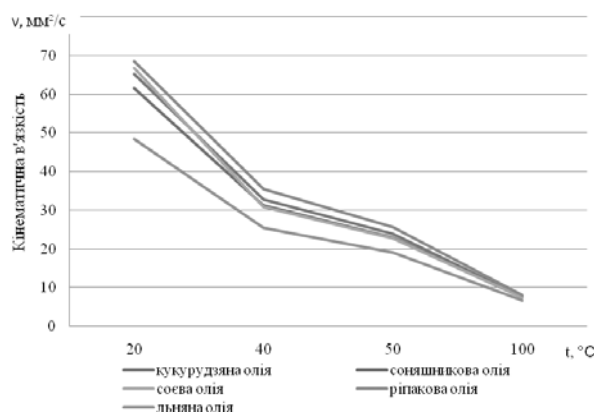


Рис. 4. Залежність зміни кінематичної в'язкості основних видів олій від температури

Як уже було сказано, лянійна олія відрізняється високим вмістом радикалів ненасичених жирних кислот (ліноленова кислота з трьома подвійними зв'язками, ліолева – з двома). Ці відомості підтверджуються експериментальними даними: як

Таблиця 5

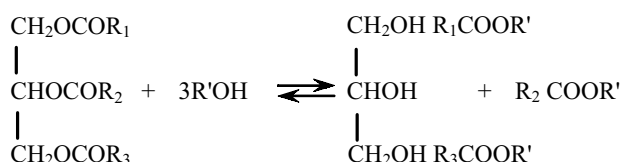
Значення кінематичної в'язкості основних видів олій за різної температури

Олія	20 ⁰ С, мм ² /с	40 ⁰ С, мм ² /с	50 ⁰ С, мм ² /с	100 ⁰ С, мм ² /с
Кукурудзяна	65,28	32,73	23,83	7,63
Соняшникова	61,57	31,31	22,83	7,44
Соева	66,89	30,93	22,69	7,47
Ріпакова	68,56	35,46	25,62	7,95
Лянійна	48,43	25,38	19,01	6,68

видно з таблиці 5 та рис. 9, у порівнянні з іншими оліями, в'язкість льняної олії значно нижча (що є характерним для олій з високим ступенем ненасиченості).

У хімотології в'язкість є показником прокачуваності та протизношувальних властивостей палива [15,16]. З пониженням температури в'язкість палива підвищується, що безпосередньо впливає на прокачуваність палива по елементах паливної системи літального апарата та двигуна [15]. Зважаючи на низькотемпературні умови польотів, реактивне паливо має виключно низькими показниками в'язкості у порівнянні з іншими видами палива. Проте, в'язкість традиційних палив для ПРД є значно нижчою у порівнянні з оліями. Так, згідно зі стандартами кінематична в'язкість реактивного палива ТС-1 має бути не менше 1,25 мм²/с за температури 20⁰С та не більше 8 мм²/с при температурі -40⁰С [15-17]. Для олій же в'язкість при 20⁰С становить близько 65-70 мм²/с. Такі високі значення в'язкості олій пояснюються їх жирнокислотним складом. Чим більше атомів вуглецю містять радикали жирних кислот, тим більшою є їх в'язкість. Так, зазвичай, радикали жирних кислот містять 16-18 атомів вуглецю [4-7]. Окрім того, у оліях залишки трьох жирних кислот пов'язані із однією молекулою гліцерину, завдяки чому кількість атомів вуглецю у молекулі є великою, а відповідно і високою є в'язкість. В'язкісні ж характеристики реактивного палива також залежать від його вуглеводневого складу, а саме вмісту алканів (парафінів), циклоалканів(нафтенів), моно- та біциклічних аренів (парафінових вуглеводнів). Паливо для ПРД складено вуглеводнями різних класів з числом атомів вуглецю від 5 до 16. Основи закономірності між вмістом того чи іншого класу вуглеводнів у паливі для ПРД та його фізико-хімічними властивостями описано у [15-19].

У результаті процесу переестерифікації олій утворюється молекула гліцерину та три молекули складних естерів (1) із меншою кількістю атомів вуглецю у порівнянні із триацилгліцеридами. Завдяки цьому в'язкість продуктів переестерифікації суттєво знижується, і за температури 20⁰С становить близько 8 мм²/с.



Ще одним з основних показників, що характеризує властивості олій є йодне число. Воно визначає ступінь ненасиченості радикалів жирних кислот, що входять до складу триацилгліцеридів [4,6,7]. Чим більшою є кількість подвійних

зв'язків у молекулах триацилгліцеридів, тим вищим буде значення йодного числа. Його значення досить сильно варіюються не тільки для окремих видів олій, але й можуть відрізнятися для різних партій одного виду олії. Так йодне число льняної олії, що відрізняється високим вмістом ліноленової кислоти становить 174-183, високоерукової ріпакової олії - 94-106. Йодне число кокосової олії, що майже не містить ненасичених кислот, складає лише 8-10 [4]. Присутність в оліях значної кількості триацилгліцеридів кислот, молекули яких містять два або три подвійних зв'язки, зумовлює високу реакційну здатність цих олій, зокрема у реакціях окиснення та полімеризації. Завдяки наявності менш міцних та більш реакційно здатних подвійних π-зв'язків між атомами вуглецю ці олії легко окислюються, особливо у присутності йонів металів, та легко полімеризуються [4]. Утворені полімери мають більшу молекулярну масу, що призводить до підвищення в'язкості та зміни консистенції олії у процесі її зберігання, особливо у металевих резервуарах без спеціального покриття. Кисневмісні сполуки, що утворюються у результаті окиснення є ще більш агресивними за відношенням до металів та інших матеріалів (гуми, пластику та ін.).

У паливі для ПРД, так само як і в оліях, за допомогою йодного числа визначають вміст ненасичених вуглеводневих сполук. Цей показник характеризує схильність реактивного палива до утворення відкладень. Палива з високим йодним числом мають підвищену схильність до окиснення, сприяють утворенню смолистих речовин і нагару, що може стати причиною зниження потужності двигуна літака [15,17]. У паливах для ПРД значення одного числа дуже жорстко нормуються і має становити не більше 3,5.

Фізико-хімічні властивості олій, а відповідно і продуктів їх переестерифікації, визначаються структурою та будовою радикалів жирних кислот, що входять до складу молекул триацилгліцеридів - основних компонентів олій. Так, кількість атомів вуглецю в залишках жирних кислот впливає на такі фізико-хімічні властивості як: густина та в'язкість. Важливе значення має ступінь ненасиченості олій. Чим більшою є кількість подвійних зв'язків у залишках жирних кислот, тим нижче буде в'язкість та температура застигання олій. Розглядаючи олії як сировину для одержання компонентів біокеросину, слід брати це до уваги, адже умови експлуатації авіаційних палив вимагають особливо низьких значень цих показників. В той же час, великий вміст ненасичених кислот зумовлює високі значення йодного числа олій та їх естерів, що буде негативно позначатися на їх стабільності проти окиснення. І навпаки, олії з мінімальним вмістом ненасичених сполук будуть мати надто високу температуру застигання. Таким чином, існує очевидна суперечність між ос-

новними показниками якості олій з метою використання їх як компонентів реактивного палива. Обираючи сировину для одержання компонентів біокеросину неможливо одночасно забезпечити високий рівень усіх показників якості палив. Отже, необхідним є підбір сировини, що буде забезпечувати оптимальне співвідношення різних показників якості біокеросину.

Висновки

У даній статті проаналізовано склад і властивості олій з метою їх використання як сировини для одержання компонентів біопалива для ПРД. Було досліджено основні фізико-хімічні властивості чотирьох видів олій, що є потенційною сировиною для виробництва біокомпонентів. Результати теоретичних та експериментальних досліджень показали, що найбільший вплив на властивості олій має ступінь ненасиченості радикалів жирних кислот та довжина вуглецевого ланцюга їх молекул. У процесі переестерифікації олій, одержуються продукти, властивості яких є більш подібними до властивостей традиційних нафтових палив для ПРД. Проте, виявилось неможливим одночасно забезпечити високий рівень усього комплексу показників якості біокомпонентів. Це пояснюється природною структурою та будовою залишків жирних кислот — складових триацилгліцеридів, що є основними компонентами рослинних олій.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Залишки* та використання енергетичних матеріалів та продуктів перероблення нафти за 2011 рік. Статистичний бюлетень. — Державна служба статистики, 2012. — 61 с.
2. *Яковлева А.В., Бойченко С.В.* Використання біокеросину з метою покращення екологічних характеристик роботи авіаційних двигунів // *Авиационно-космическая техника и технология*. — Харьков «ХАИ». 2012. — С.60-64.
3. *Hileman J.I., Wong H.M., Waitz I.* Near-Term Feasibility of Alternative Jet Fuels. — Santa Monica, California: RAND Corporation. — 2009. — 120 p.
4. *Техника* и технологии производства и переработки растительных масел: учеб. пособие / С.А. Нагорнов, Д.С. Дворецкий, С.В. Романцова, В.П. Таров. — Мин-во

образования и науки Рос. Федерации, Тамбов. гос. техн. ун-т. — Тамбов: Изд-во ГОУ ВПО ТГТУ, 2010. — 96 с.

5. *Евдокимов А.Ю., Фукс И.Г., Любинин И.А.* Смазочные материалы в техносфере и биосфере: Экологический аспект. — К.: Атика-Н, 2012. — 292 с.
6. *Десянин С.Н., Марков В.А., Семенов В.Г.* Растительные масла и топлива на их основе для дизельных двигателей: моногр. — Х.: Новое слово, 2007. — 452 с.
7. *Физер Л., Физер М.* Органическая химия. Углубленный курс. Том 1. — М.: Химия, 1966. — 683 с.
8. *Березов Т.Г., Коровкин Б.Ф.* Биологическая химия: Учебник. 3. — М.: Медицина, 1998. — 847 с.
9. *Семенов В.Г., Кухта В.Г.* Дизельное топливо из рапса // *Хранение и переработка зерна*. — 2000. — № 12. — С.59-61.
10. *ГОСТ 3900-85* Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности (Нафта та нафтопродукти, визначення густини).
11. *ДСТУ ГОСТ 33-2003* Нафтопродукти. Прозорі і непрозорі рідини. Визначення кінетичної в'язкості і розрахунок динамічної в'язкості.
12. *ГОСТ 20287-91* Нефтепродукты. Методы определения температур текучести и застывания (Нафтопродукти. Методи визначення температур плинності та застигання).
13. *ГОСТ 5475-69* Масла растительные. Методы определения йодного числа. (Олії. Методи визначення йодного числа).
14. *Коллоидная химия* нефти и нефтепродуктов: Сборник материалов, посвященных научной деятельности проф. Г.И. Фукса. — М.: Изд-во «Техника», 2001. — 96 с.
15. *Газ* природный, палива та оливи: моногр / М.П. Андрійшин, Я.С. Марчук, С.В. Бойченко, Л.А. Рябонь. — Одеса: Астропринт, 2010. — 232 с.
16. *Яновский Л.С., Дмитренко В.П., Дубровкин Н.Ф.* Основы авиационной химмотологии. — М.: МАТИ, 2005. — 680 с.
17. *Братков А.А., Серегин Е.П., Горенков А.Ф.* Химмотология ракетных и реактивных топлив. — М.: Химия, 1987. — 304 с.
18. *Большаков Г.Ф., Глебовская Е.А.* Гетероорганические соединения реактивных топлив. — Л.: Гостоптехиздат, 1962. — 220 с.
19. *Резников М.Е., Старостенко Г.К.* Химия и авиационные горючие и смазочные материалы. — Х.: Изд. ВВИА им. Н.Е. Жуковского, 1977. — 300 с.

Надійшла до редакції 12.06.2013