

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій  
Кафедра хімії і хімічної технології

ДОПУСТИТИ ДО ЗАХИСТУ

Завідувач кафедри

\_\_\_\_\_ А.Д. Кустовська

«\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2021р.

**КВАЛІФІКАЦІЙНА БАКАЛАВРСЬКА РОБОТА  
(ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА)**

ВИПУСКНИКА ОСВІТНЬОГО СТУПЕНЯ «БАКАЛАВР»

за спеціальністю: 161 «Хімічні технології та інженерія»

освітньо-професійної програми «Хімічні технології палива та вуглецевих  
матеріалів»

**Тема: «Застосування гідрогенізаційних процесів у технології  
виробництва та використання термостабільного палива марки РТ»**

Виконавець: Нижнік Ольга Олександрівна, група ХП-405 \_\_\_\_\_

Керівник: к.т.н., доцент Єфіменко Валерій Володимирович \_\_\_\_\_

Нормоконтролер: Максимюк М.Р. \_\_\_\_\_

Київ 2021

НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій  
Кафедра хімії і хімічної технології  
Спеціальність: 161 «Хімічна технологія та інженерія»

ДОПУСТИТИ ДО ЗАХИСТУ

Завідувач кафедри

\_\_\_\_\_ А.Д. Кустовська

«\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2021р.

**ЗАВДАННЯ**

**на виконання дипломної роботи**

Нижнік Ольги Олександрівни

Тема дипломної роботи: «Застосування гідрогенізаційних процесів у технології виробництва та використання термостабільного палива марки РТ»

1. затверджена наказом ректора від 01.04. 2021 р. № 530/ст
2. Термін виконання роботи з: 24.05.2021 р. по 20.06.2021 р.
3. Зміст пояснювальної записки: Вступ. РОЗДІЛ 1. РОЗДІЛ 2. РОЗДІЛ 3. Висновки. Список бібліографічних посилань використаних джерел.
4. Перелік обов'язкового графічного (ілюстративного) матеріалу, таблиць, рисунків, графіки:

## 5. Календарний план-графік

№ з/п	Завдання	Термін виконання	Підпис керівника
1.	Пошук та оформлення літературного огляду	29.04.21 – 06.05.21	
2.	Написання 1-го розділу	07.05.21	
3.	Написання 2-го розділу	16.05.21	
4.	Написання 3-го розділу	24.05.21	
5.	Написання висновків та вступу	29.05.21	
6.	Остаточне регулювання дипломної роботи. Розробка та оформлення презентації	03.06.21	
7.	Оформлення пояснювальної записки і підготовка до захисту	05.06.21	

7. Дата видачі завдання: «24» травня 2021р.

Керівник дипломної роботи (проекту) \_\_\_\_\_ к.т.н., доц. Єфіменко В.В.

Завдання прийняв до виконання \_\_\_\_\_ Нижнік О.О.

## ЗМІСТ

ВСТУП.....	5
РОЗДІЛ 1. Виробництво та використання термостабільного палива марки РТ .....	6
1.1. Технології виробництва палив для повітряно-реактивних двигунів.....	6
1.2 Виробництво палива для повітряно-реактивних двигунів переробленням нафти.....	8
1.3. Термостабільність палива для повітряно-реактивних двигунів.....	13
Висновки до розділу 1.....	17
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ ТА МАТЕРІАЛИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	18
2.1. Фізико-хімічні властивості палив для повітряно-реактивних двигунів.....	18
2.2. Загальна методика проведення досліджень.....	20
2.2. Характеристика зразків палив, що використовувалися для досліджень.....	20
2.3. Методика вдосконалення способу виробництва біокомпонентів.....	23
2.4. Методика дослідження складу біокомпонентів.....	24
2.5. Методики дослідження фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей біокомпонентів модифікованих палив для повітряно-реактивних двигунів...	25
Висновки до розділу 2.....	26
РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ.....	28
3.1. Технологія виробництва компонентів палив для повітряно-реактивних двигунів на основі естерів жирних кислот олій.....	43
3.2 Дослідження в'язкості модифікованих палив для повітряно-реактивних двигунів.....	46
Висновки до розділу 3.....	48
ВИСНОВКИ.....	49
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	50

## ВСТУП

В останні роки спотерігається тенденція зниження видобування вуглеводневої сировини, так як світові запаси цих енергетичних ресурсів стрімко зменшуються. Власне через це, прогнозують загострення енергетичної кризи у світі. Серед усіх споживачів вуглеводневих палив, що завдають шкоди довкіллю, одним з найшкідливіших є сучасна авіація, адже продукти згорання палива є забрудником атмосфери. А емісія CO<sub>2</sub> та інших парникових газів суттєво впливають на глобальну зміну клімату. Через це провідні країни світу й міжнародні організації ставлять вимоги до розроблення та впровадження альтернативних палив для сучасної авіації.

Міжнародної організації повітряного транспорту сподівається на скорочення викидів CO<sub>2</sub> на 50% до 2050 року. Але це неможливо без впровадження нових технологій по виробництву біопалив. Їхня частка має досягати 10% від кількості усіх палив, що використовуюються. На сьогоднішній день збільшення частки біопалив у енергобалансі України є одним з пріоритетних завдань енергетичної стратегії та передбачає вирішення цієї задачі до 2030 року. Відсутність у нашій державі практичного досвіду використання альтернативних авіаційних палив потребує розроблення прогресивних технологій виробництва авіаційних палив з екологічно безпечної, доступної та дешевої відновлюваної сировини. Водночас альтернативні авіаційні палива мають задовольняти низку вимог, пов'язаних з ефективністю, надійністю і довговічністю авіаційної техніки.

Виходячи з вище сказаного, модифікування палив для повітряно-реактивних двигунів (ПРД) компонентами з вітчизняної сировини рослинного походження та дослідження властивостей нових біопалив є актуальним науково-прикладним завданням, що розглядається у рамках дипломного проекту.

## **РОЗДІЛ 1 Виробництво та використання термостабільного палива марки РТ**

### **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 Cut14 (AVTAG), де буква G (gasoline) вказує на наявність бензину. Відповідною йому маркою палива є Jet B. Паливо більш вузького фракційного складу називають 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]. 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.

## **1.2 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°C [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: плюмбїтне 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, якиц застосовують для отримання реактивних палив з висококиплячих вакуумних дистилатів нафти [24, 26, 27]. Каталізатори гідрокрекінгу дозволяють виробляти з важких дистилатів реактивне та дизельне паливо без застосування процесу депарафінізації. Палива для ПРД, одержані у результаті гідрокрекінгу мають температуру початку кристалізації нижче за мінус 60oC 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 дистилатів 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 140–250oC, 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 дистилатах 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 дистиляти, з яких неможливо виробити паливо ТС-1 через підвищений вміст загальної та меркаптанової сірки. Під час гідроочищення з нафтового дистиляту 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 А-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 RT



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

### 1.3 Термостабільність палива для повітряно-реактивних двигунів

Термостабільність це здатність хімічних матеріалів підтримувати стабільну хімічну структуру та фізичні властивості при підвищенні температури.

Відкладення в реактивному паливі - це продукти різної природи, що утворюються в результаті окисних процесів, що відбуваються в паливі при різних температурах. Реактивне паливо практично не має ненасичених вуглеводнів, а їх тенденція до окислення при кімнатній температурі, що виникає при тривалому зберіганні палива, або їх хімічна стабільність обумовлена ступенем окислення вуглеводнів інших класів, а також наявністю гетероатомних сполук (сірка, кисень та азот). Тенденція палива до окислення при підвищених температурах з утворенням таких продуктів, особливо опадів, характеризується окисною термостабільністю [4].

Термічна окисна стійкість прямого реакторного палива покращується видаленням наземних сполук в результаті гідроочистки. Однак гідроочищення видаляє з палива не тільки більшу частину сполук сірки (меркаптани, повністю), але і природні антиоксиданти, в результаті хімічна стабільність палива погіршується: його сприйнятливість до окислення зростає під час зберігання та підвищених температур. Ступінь окислення гідроочищених палив визначається їх вуглеводневим складом; більш схильний до окислення нафтоароматичних вуглеводнів та вуглеводнів з третинним атомом вуглецю в молекулі. Первинними продуктами окислення, як правило, є гідроперокси, які швидко зазнають подальшого окислення, особливо при підвищених температурах, з утворенням паливорозчинних кисневмісних сполук нейтральної та кислої природи.

Термодинаміки гідрування ароматичних вуглеводнів присвячена велика кількість досліджень. Було показано, що в міру збільшення молекулярної ваги ароматичних вуглеводнів рівноважна глибина їх гідрування при однакових температур зменшується. Якщо гідрування ароматичних вуглеводнів потрібно проводити на сульфідних каталізаторах, то на основі даних кінетики температура повинна підтримувальної порядку 400-450 ° С. Для протікання процесу практично без остачі парціальний тиск водню, має бути близько 200 ат. в разі гідрування бензолу на нікелевих катали заторах при 200-250 ° С швидкість процесу досить велика. У цих умовах практично повне гідрування бензолу досягається при парціальному тиску водню близько 1 ат. Про вплив тиску на гідрування бензолу при постійній температурі і різних молярних відношеннях водню до сировини дає уявлення (рис. 1.5) .

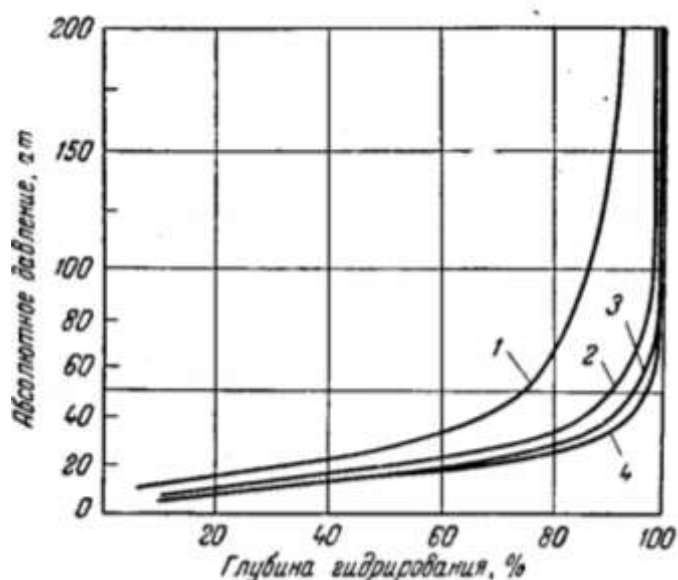


Рис. 1.5. Вплив тиску на рівноважну глибину гідрування бензолу при 397 ° С. Молярна ставлення водню до бензолу: 1 - 3: 1; 2 - 5: 1; 3 - 10: 1; 4 - 20: 1.

Рівноважна глибина гідрування різних аро матических вуглеводнів залежить від молекулярного ваги вуглеводню (рис. 1.6). Так, при загальному тиску 50 ат глибина гідрування бензолу може досягати 95, а амилбензола 80% [25].

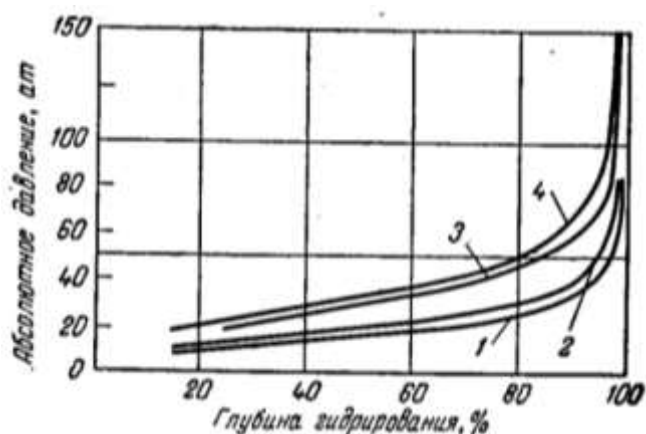


Рис. 1.6 Вплив тиску на рівноважну глибину гідруван ваня ароматичних вуглеводнів при температурі 397 ° С і молярному відношенні водню до вуглеводнів 20: 1: 1 бензол; 2 - толуол; 3 - пропілбензолу; 4 - амилбензол.

У процессах гідрогенізаційного відщеплення сірки (гідроочистки), деструктивне гідрування є однією з основних реакцій. Данну реакцію проводять на алюмокобальтмолібденовому каталізаторі при температурах 350-400°C та тиску 30-50 ат в присутності циркуляційного газу що містить водень.

Реакції гідрогенізації сірчистих сполук харак теризують розривом зв'язку вуглець - сірка і насичений воднем вільних валентних і олефінових зв'язків. Поряд з сірчистими сполуками при гідроочистки гідрується значна кількість олефинових вуглеводнів, смол, азотистих і з'єднань що містять кисень і руйнуються металоорганічні сполуки.

Каталітичне гідрування під тиском водню сірчаних сполук було детально досліджено Молдавським [2]. Він показав, що в умовах гідрування при температурі 230 ° С і тиску 30 ат в при присутність каталізатора (сірчистого молібдену) глибина перетворення меркаптанів різної будови неодим наково. Сульфіді, за винятком дібензілсульфіда, руйнуються з великими труднощами, ніж меркаптани. Ді етілсульфід більш стійкий, ніж етилмеркаптан, і менш стійкий, ніж діетілсульфід. Стійкість серністих з'єднань збільшується в наступному порядку: меркаптан <дисульфід <сульфід <тиофен. З збільшенням молекулярної ваги сірчистих сполук швидкість гідрогенізаційного знесірчення зменшується. Цим можно, пояснюється можливість застосування більш м'якого режиму гідрування при знесірченні бензинових і лігроїнових дистилятів, ніж при очистці більш важких дистилятів.

## **Висновки до розділу 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 оС. Запропоновано раціональний спосіб одержання біокомпонентів, що вперше використано для модифікування складу палив для ПРД.





## РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ ТА МАТЕРІАЛИ ДОСЛІДЖЕННЯ

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 [16, 17].

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 [16–18]. 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.

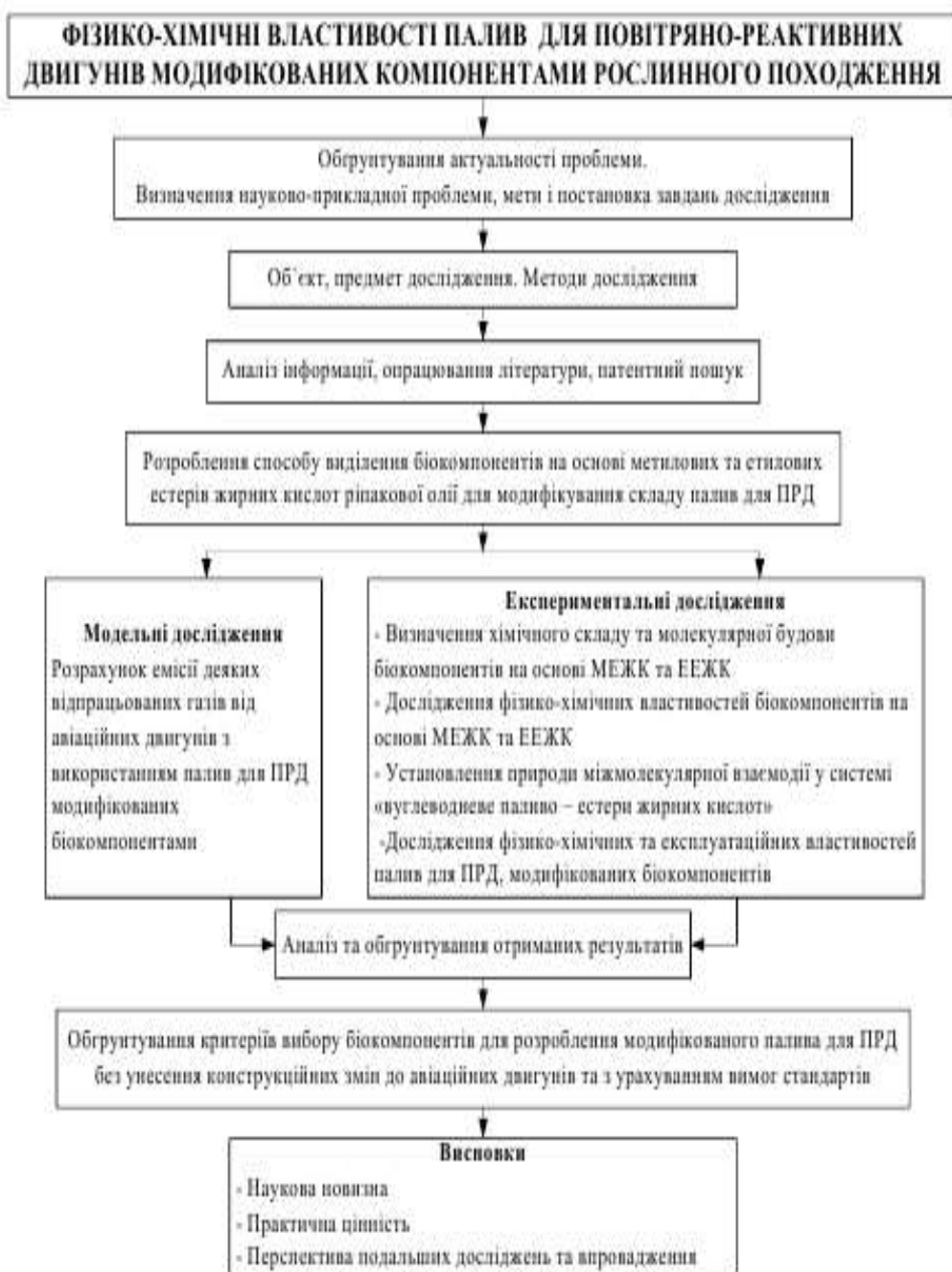


Рис 2.1. Загальна схема проведення наукових досліджень

## 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 [18], ASTM D6751 [19]. 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 [20]. 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 [20, 21]. Установку для вакуумної дистиляції збирали з дотриманням відповідних правил безпеки [21].

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 [22]. Оптимальним є, коли до прийомної колби 6 потрапляє 1–2 краплі за секунду.

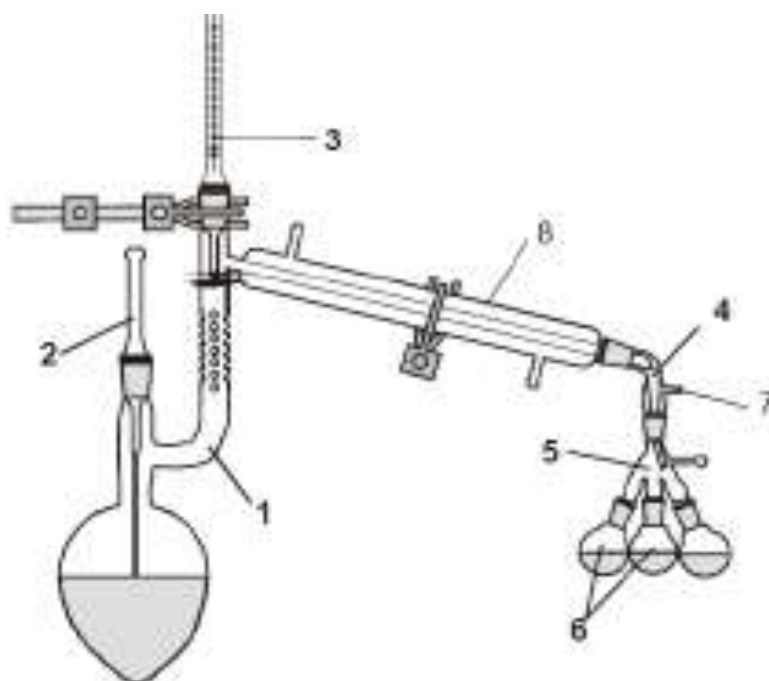


Рис. 2.3. Лабораторна установка для вакуумного фракціонування:

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 [21 – 23].

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 предгонки, масу основного дистиляту, масу непереганного залишку та вираховували втрати від перегонки. Ці дані використали для розрахунку матеріального балансу.

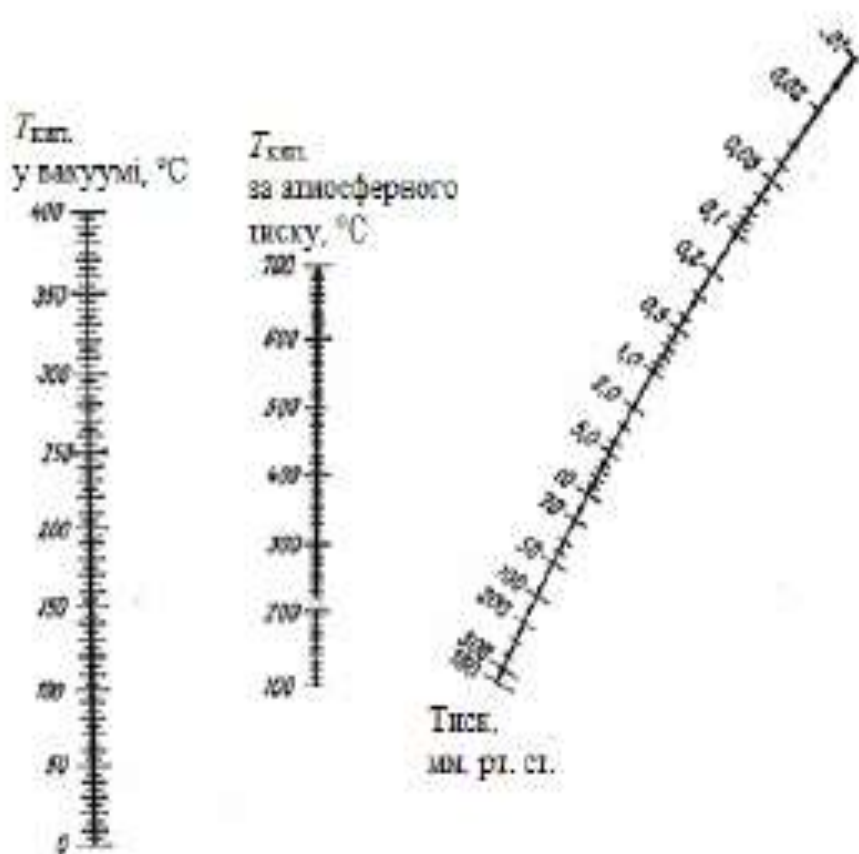


Рис. 2.4. Номограма тиск – температура

Надалі вакуумний дистилят, 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'юллетт–Паккард HP 5890 з мас-селективним детектором HP 5971А-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 оС з

подальшим нагріванням до 280 оС зі швидкістю 7 оС/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-хімічні та експлуатаційні властивості біокомпонентів та їх суміші із традиційним паливом для ПРД визначали з використанням стандартних методів

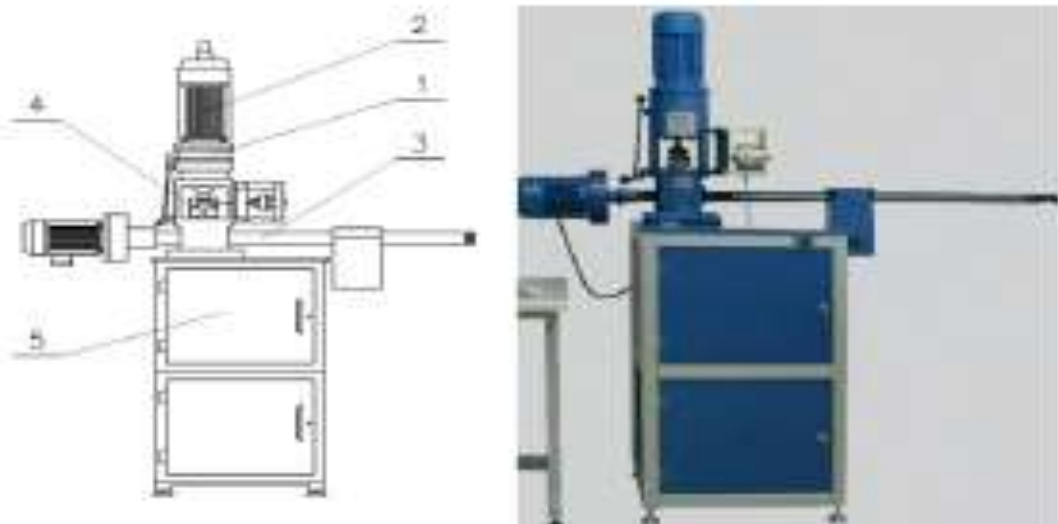
Методика дослідження термічної стійкості модифікованих палив для ПРД. Термічний аналіз біокомпонентів, палива для ПРД та їх сумішей проводили на дериватографі Q-1500D системи «Паулік-Паулік-Ердей» з реєстрацією аналітичного сигналу втрати маси і теплових ефектів за допомогою комп'ютера. Зразки аналізували в динамічному режимі зі швидкістю нагрівання 8 оС/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.

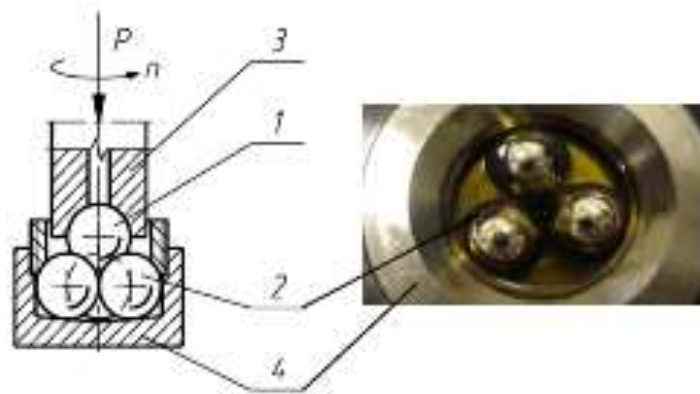
Для випробувань було використано типові шарикопідшипники діаметром 1/2 дюйма. Підшипники виготовлені з підшипникової сталі GCR15 з твердістю 60–65 HRC. Механічна система дозволяє збільшувати лінійне навантаження, що прикладається до пари тертя під час випробування. Система контролю складається з блока керування з мікропроцесором, асинхронним контролером двигуна та комп'ютера з відповідним програмним забезпеченням [33].



*Рис. 2.5. ЧКМ Т-02U:*

*1 – корпус, 2 – двигун, 3 – привід, регулюючий навантаження на пару тертя, 4 – чаша для розміщення кульок, 5 – основа*

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) [33].

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  $P_{гр.н}$ .

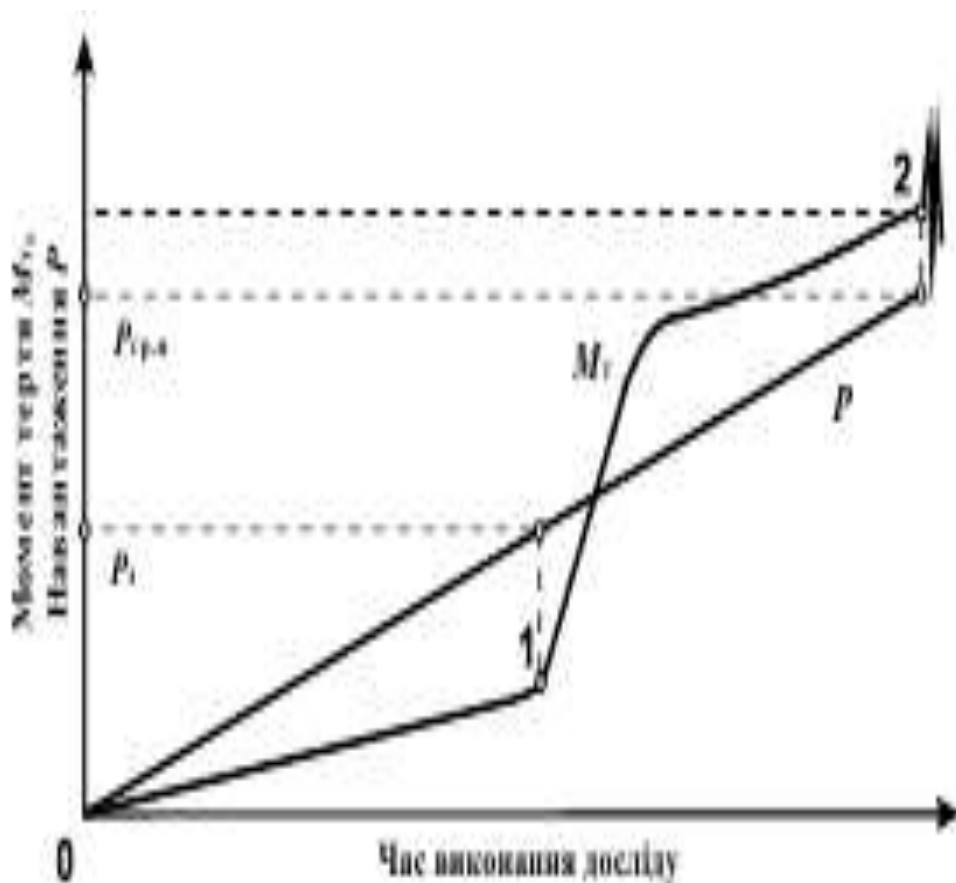


Рис. 2.7. Принцип визначення навантаження задирання  $P_3$  і граничного навантаження до задирання  $P_{gr.n}$ : 1 – точка ініціації задирання; 2 – точка задирання

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.

## Висновки до розділу 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.

### РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ

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 рижію [8, 9].

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 [37]. Проте, зважаючи на низку факторів (обсяги вирощування, галузь використання олій, їх фізико-хімічні властивості [35], а також забезпечення сталості біопалив), найбільш доцільною сировиною для виробництва біопалив для ПРД слід вважати ріпакову олію [1].

Однією з найбільш прогресивних технологій виробництва біокомпонентів палив для ПРД з жировмісної рослинної сировини є гідроочищення різноманітних олій та жирів [2]. Ця технологія складається з декількох стадій (рис. 3.1).

На початковій стадії жировмісна сировина очищується від різноманітних домішок традиційними способами очищення олій [3]. Надалі олії, що являють собою і 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 температуру згорання палива, а видалення олефінів підвищує його термічну та окисну стабільність [14].

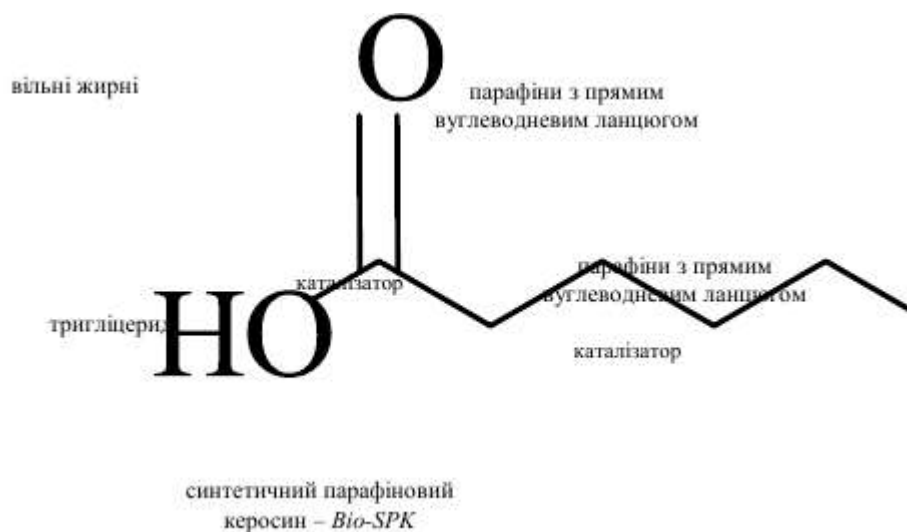


Рис. 3.1. Схема виробництва біокомпонентів палив для ПРД гідроочищенням жирів та олій

На останній стадії одержані вуглеводні піддаються процесам гідроочищення, гідрокрекінгу, гідроізомеризації, а також полімеризації. У результаті дизельні вуглеводні 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 [12].

Біокомпонент 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 [12] зазначають те, що його якість не залежить від виду та властивостей вихідної сировини. Проте описаний компонент палива має певні недоліки. За хімічною вільні жирні кислоти тригліцериди і каталізатор парафіни з прямим вуглеводневим ланцюгом парафіни з прямим вуглеводневим ланцюгом каталізатор синтетичний парафіновий керосин –

Bio-SPK55 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 [14].

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.

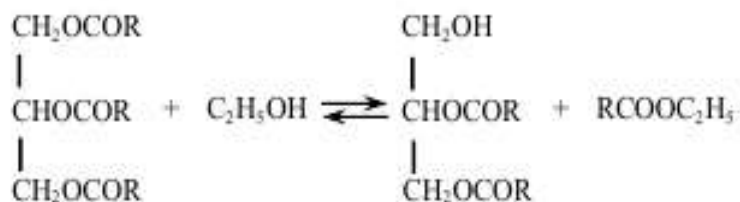
### **3.1. Технологія виробництва компонентів палив для повітряно-реактивних двигунів на основі естерів жирних кислот олій**

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 натеper, алкоголіз вважається найбільш ефективним порівняно з іншими типами реакцій переестерифікації [15].

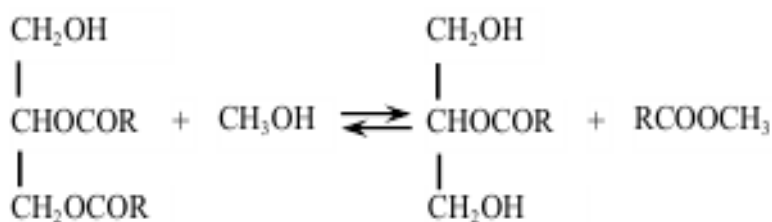
Основним компонентом олій є повні складні естери гліцерину та вищих аліфатичних (жирних) кислот – триацилгліцериди [15]. Властивістю складноестерної групи триацилгліцеридів є її здатність вступати у реакції обміну кислотними або спиртовими групами – реакції переестерифікації. У результаті реакції між складним естером та простим спиртом утворюються нові складні ЕЖК та вільний гліцерин.

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 [17]. 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 [14].

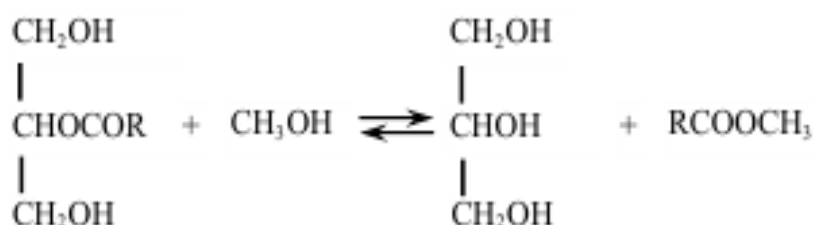
Нижче подано схему алкоголізу триацилгліцеридів, що перебігає послідовно за три стадії, у випадку, коли агент переестерифікації – метанол [14]. Триацилгліцерид + метиловий спирт  $\rightleftharpoons$  діацилгліцерид + метиловий естер жирної кислоти:



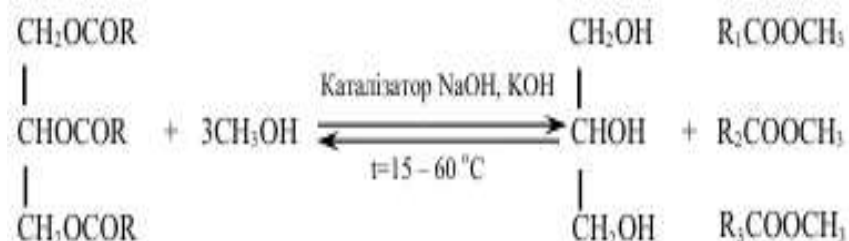
Діацилгліцерид + метиловий спирт  $\longrightarrow$  моноацилгліцерид + метиловий естер жирної кислоти:



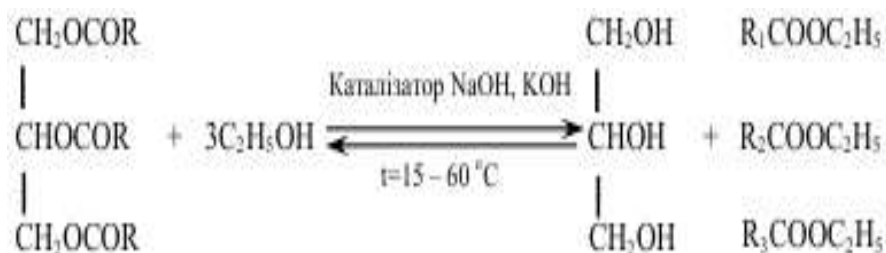
Моноацилгліцерид + метиловий спирт  $\longrightarrow$  гліцерин + метиловий естер жирної кислоти:



Сумарне рівняння реакції алкоголізу:



де R1, R2, R3 – 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 [15].

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 [3] 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 [8], ЕЕЖК олій та жирів – ДСТУ 7178:2010 [9].

Для одержання біокомпонентів до складу палив для ПРД нами запропоновано спосіб, розроблений Інститутом біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України [19]. 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 [16]. 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.

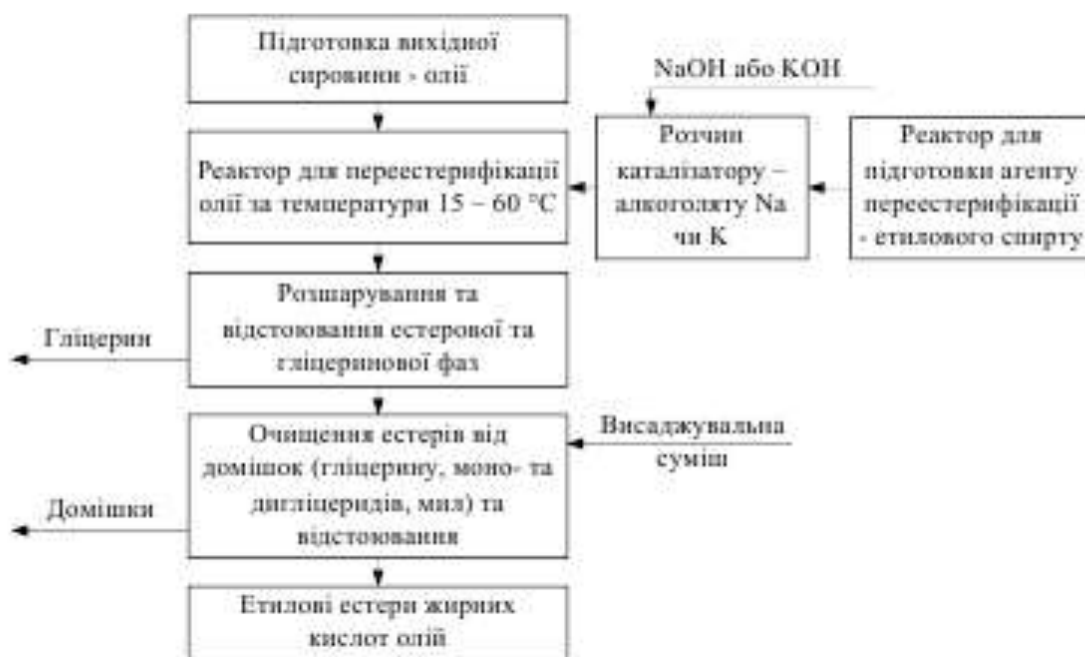


Рис. 3.3. Принципова блок-схема одержання ЕЖК олій методом алкоголізу

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 оС. 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 Підготовка вихідної сировини - олії Реактор для переестерифікації олії за температури 15 – 60 °С Реактор для підготовки агенту переестерифікації - етилового спирту Розчин каталізатору – алкоголяту Na чи K NaOH або KOH Розшарування та відстоювання естерової та гліцеринової фаз Очищення естерів від домішок (гліцерину, моно- та дигліцеридів, мил) та відстоювання жирних кислот олій 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 [18].

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 [36].

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 [18] наводяться дані про розчинність триацилгліцеридів рослинних олій у деяких полярних розчинниках. У працях закордонних науковців [14] 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 [17].

Розчинення є складним фізико-хімічним процесом. На думку прихильників фізичної теорії [19], розчинення є рівномірним розподілом частинок розчиненої речовини по всьому об'єму розчинника. Згідно з хімічною теорією [16] 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 [5].

Із праць [12] 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 [17].

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 [12]. 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 [12]. 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 Кізона) становить здатність до орієнтації одних молекул відносно інших, протилежними за знаком зарядами [17].

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 диполю. 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 [13].

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 [17]. 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.

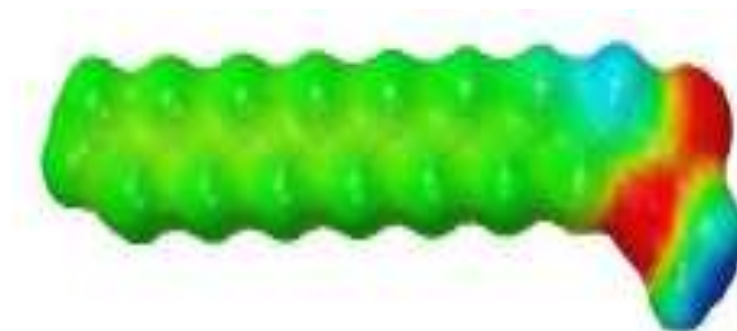


Рис. 3.13. Просторова електростатична модель ЕЖК

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  $120^\circ$  на відміну від одинарного ( $110^\circ$ ), 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 [14].

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.

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 [19]. 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]. 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  $Q_0$ , що визначається як добуток масової теплоти згорання  $Q_m$  та густини палива  $\rho$ :

$$Q_0 = Q_m \cdot \rho;$$

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]. 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 йогоможна обліковувати у одиницях об'єму або маси, значення густини використовують для їх перерахунку:

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

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 [19]. 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].

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 [17]. 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 [19] відомо, що ці температури можуть варіюватися у межах 280–390 оС 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 оС, марки Jet A-1 – 150–300 оС, а температури кипіння естерів – у межах 315–355 оС. Відмінності у фракційному складі вуглеводневого палива та біокомпонентів зумовлюються їх хімічним складом та молекулярною будовою складових компонентів [20].

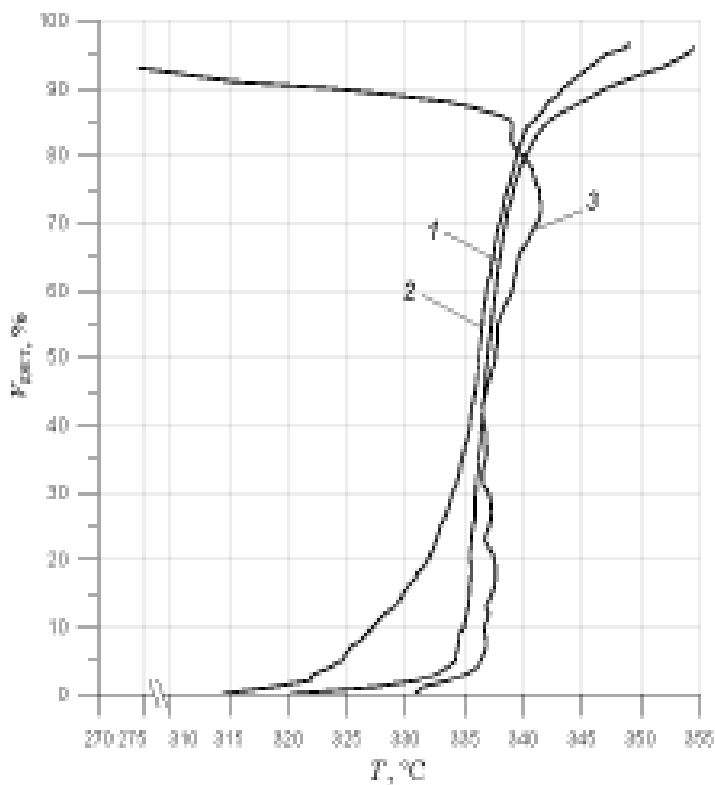


Рис. 3.16. Фракційний склад зразків біокомпонентів:

1 – МЕЖК; 2 – МЕЖК(М); 3 – ЕЕЖК(М)

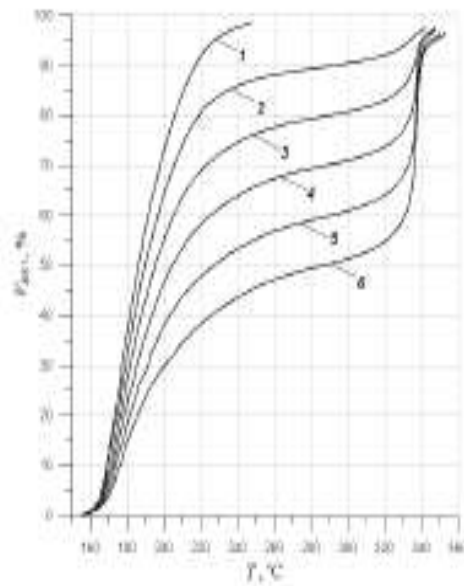
Отримані дані свідчать про досить однорідний склад досліджених біокомпонентів. Із зображених кривих видно, що основний об’єм естерів жирних кислот (близько 75–80%) википає у значно вужчому температурному інтервалі, що становить близько 20–25 оС: МЕЖК ~ 334–343 оС, модифіковані МЕЖК ~ 320–345 оС. Це пояснюється 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 оС) порівняно з МЕЖК (320 оС) та модифікованими МЕЖК (314 оС), що можна пояснити наявністю додаткової метиленової групи в спиртових радикалах етилових естерів і, як наслідок, вищими теплотами їх випаровування порівняно з метиловими естерами [10]. Максимальна температура кипіння ЕЕЖК становила 342 оС. Водночас з графіка видно, що температура кінця кипіння біокомпонента характеризується значним зниженням температури до 274 оС. 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 [17].

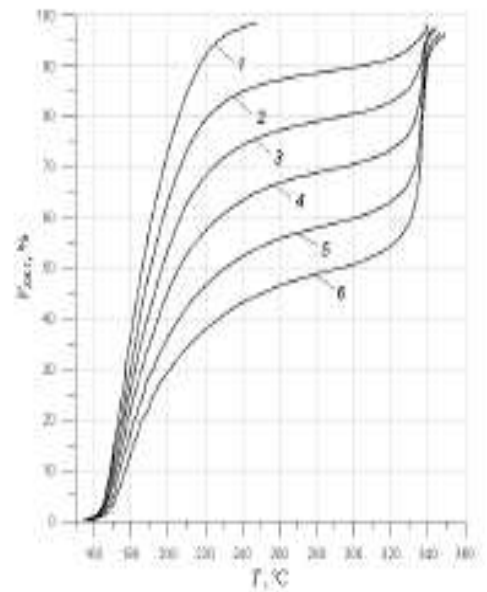
Нижча температура кінця кипіння МЕЖК(М) (348 оС) порівняно з МЕЖК (354 оС) пояснюється тим, що під час модифікування МЕЖК вакуумним фракціонуванням відділялися найбільш важкокиплячі фракції біокомпонентів. Досліджено вплив біокомпонентів на фракційний склад модифікованих палив для ПРД (рис. 3.17 а, б, 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.

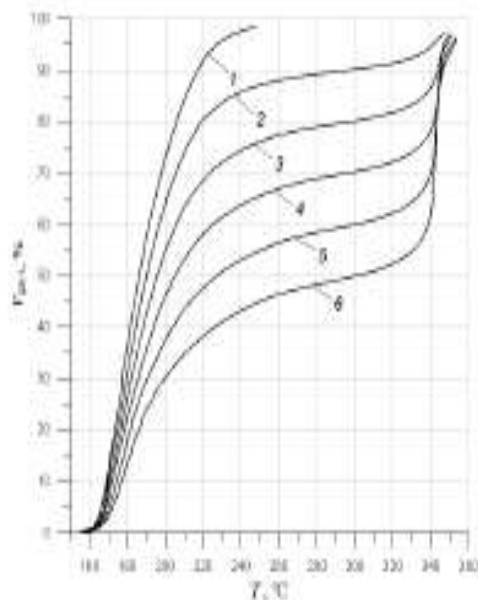
У процесі фракціонування зразків сумішевих палив спостерігалось наступне: частина об'єму суміші, що відповідала вмісту в ній палива для ПРД, відганялася відповідно до кривої температур кипіння палива для ПРД, надалі температура рідини стрімко зростала, і по досягненню температури кипіння естерів перегонка 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).



*a*



*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 [19].

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]. 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 [19]. 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 [6].

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].

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 оС) значно перевищують норми встановлені стандартами (до 300 оС). 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, Јр-5, Јр-8, що характеризуються підвищеними температурами кінця кипіння, можна дійти висновку, що біокомпоненти можуть використовуватися і для модифікування палив обважненого фракційного складу [20].

### **3.2 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-нафтонові – найменшу. Відповідно з підвищенням вмісту ароматичних вуглеводнів

в'язкість палив для ПРД зростає [21, 24]. В'язкість безпосередньо впливає на прокачуваність палив по паливній системі ПС. Використання високов'язких палив може зумовлювати зменшення продуктивності підкачувальних паливних насосів, зниження тиску впрыскування та погіршення якості розпилення. Відомо [24], 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 [6]. 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].

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

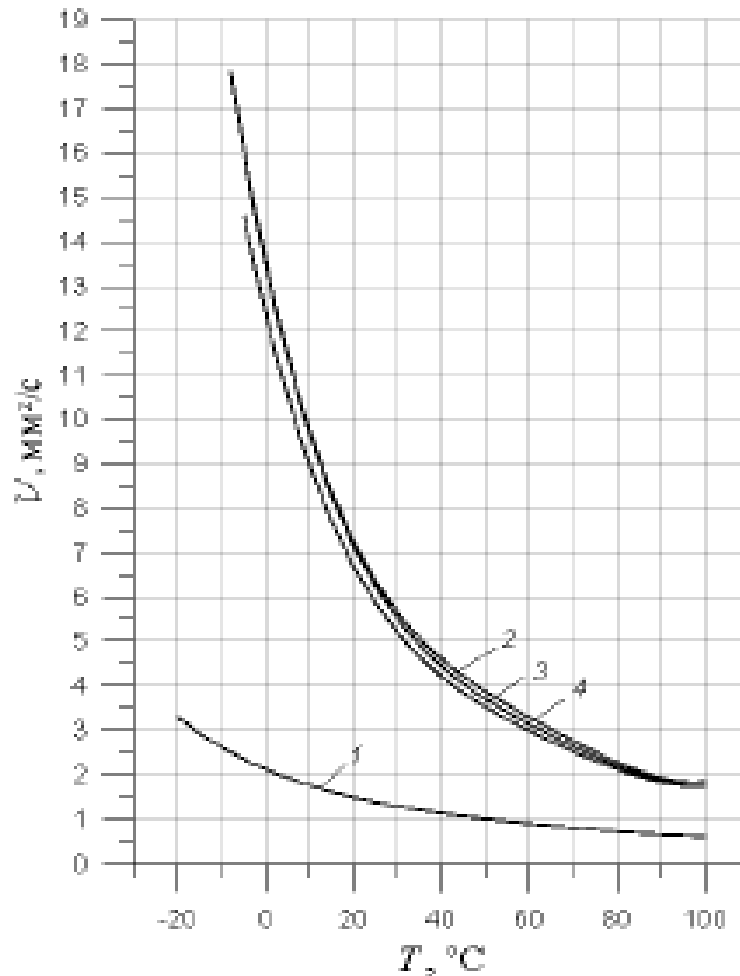


Рис. 3.18. Вплив температури на в'язкість: 1 – паливо для ПРД Jet A-1; 2 – МЕЖК; 3 – МЕЖК(M); 4 – ЕЕЖК(M)

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 [17].

Відзначено, що ЕЕЖК(M), мають дещо вищі значення в'язкості (крива 4) завдяки наявності додаткової  $\text{CH}_2$  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.

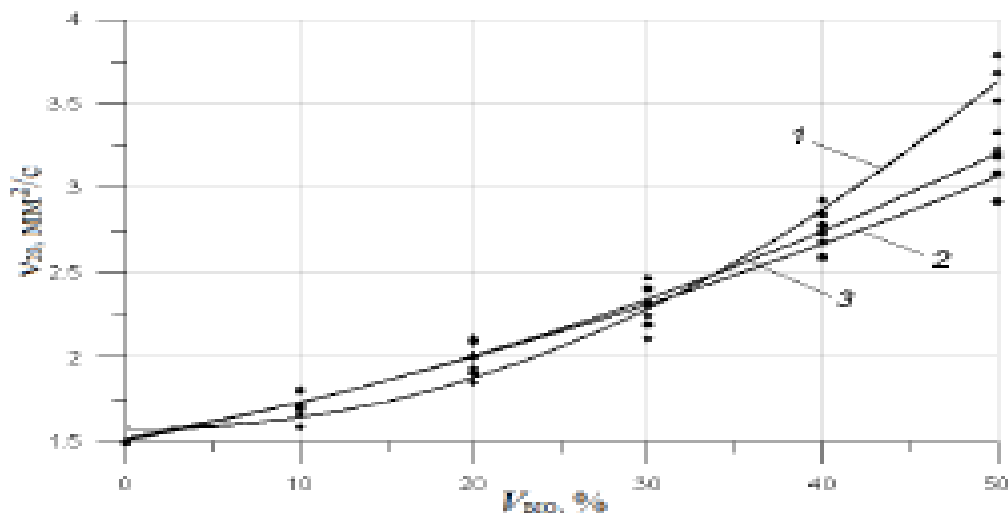


Рис. 3.19. Залежність зміни в'язкості зразків палив від вмісту біокомпонента за температури 20 °С: 1 – паливо для ПРД Jet A-1+МЕЖК; 2 – паливо для ПРД Jet A-1+МЕЖК(М); 3 – паливо для ПРД Jet A-1+ЕЕЖК(М)

### Висновки до розділу 3

Отримано нові результати щодо впливу метилових і етилових естерів жирних кислот С16–С25 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%.

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.

## ВИСНОВКИ

У 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 оС. 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<sub>16</sub>–C<sub>25</sub> 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.

## 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. Андіїшин М.П. Газ природний, палива та оливи / М.П. Андіїшин, 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](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. – 353с.

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. Єфименко В.В. Інновації в технології виробництва реактивних палив/ В.В.Єфименко, Т.Т. Мороз, О.В. Єфіменко // Вісник НАУ. – 2008. – № 3.– С.169–171.

41. Єфименко В.В. Вдосконалення методики визначення термоокиснювальної стабільності реактивних палив / В.В. Єфименко, С.В.Іванов, О.В. Єфіменко// Вісник НАУ. – №2. – 2009. – С. 150 – 153.

42. V. Efyumenko. Hydrotreating of kerosene fractions in the production of jet fuels/ V. Efyumenko, T.Kuzmenko // Вісник НАУ. – №4. – 2009. – С. 99 – 102.

43. Єфименко В.В. Термоокиснювальна стабільність реактивних палив з використанням фулерену в якості присадки /В.В. Єфименко, С.В. Іванов, О.В.Єфіменко// Вісник НАУ. – К.: НАУ, 2012. – С. 148–150.

44. Valerii Yefymenko. Oxidative stability of lubricating materials with fullerene nanoadditives/ Valerii Yefymenko, Tetiana Kravchuk , Oleksandr Yefimenko// –К.: Вісник НАУ, №1, 2021. – P. 57 - 62.