

УДК 662.758

## Порівняння фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей біодизельного палива на основі метанолу та біоспиртів

С.О. Зубенко, Л.К. Патриляк, С.В. Коновалов

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря НАН України,  
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1, тел./факс: 044 559-98-00*

Біодизельне паливо перед традиційним дизельним має ряд переваг, найважливішими серед яких є біовідновлювальність олійної сировини, швидка біологічна деградація, нетоксичність, сумісність з нафтовим паливом. Незважаючи на значну кількість літературних джерел, присвячених синтезу біодизеля, на сьогодні практично відсутні систематизовані дані щодо впливу особливостей складу вихідної сировини на властивості палива. Традиційним спиртом для виробництва біодизельного палива залишається метанол, хоча використання біоспиртів – етилового та бутилового – робило би сировину повністю біовідновлювальною. Тому метою даної роботи був аналіз літературних даних з виявленням особливостей впливу природи вихідної сировини виробництва біодизеля, а саме довжини алкільного ланцюга спирту та жирнокислотного складу олійної компоненти на фізико-хімічні (густина, в'язкість) та експлуатаційні (низькотемпературні властивості, окисна стабільність, цетанове число, потужнісні та екологічні показники роботи дизельного двигуна) властивості одержуваного палива. Проаналізовано вимоги сучасних стандартів до мінерального дизельного та біодизельного палива. На основі аналізу масиву літературних даних встановлено, що зі зростанням молекулярної маси спирту в ряду метанол–бутанол відбувається деяке збільшення кінематичної в'язкості одержуваних естерів жирних кислот. Значення для бутилових естерів знаходяться на верхній межі дозволених стандартами, тоді як густина біодизельного палива падає зі зростанням вуглеводневого ланцюга спирту. Так само падає і температура помутніння та замерзання. Значення цетанового числа більше залежать від довжини вуглецевого ланцюга жирної кислоти, а не спирту. Вони зростають в міру збільшення молекулярної маси жирних кислот та в міру зменшення кількості ненасичених зв'язків. Показано також, що етилові та бутилові естери жирних кислот мають вищу окисну стабільність та теплоту згоряння, демонструють кращі екологічні показники при роботі дизельного двигуна, що дає їм суттєві переваги в порівнянні з метиловими естерами при використанні в ролі палива. Однак, на сьогодні бутилові естери жирних кислот рослинних олій є порівняно мало вивченими, тому вимагають подальших досліджень, особливо розгорнутих моторних випробувань як в чистому вигляді, так і у сумішах з мінеральним паливом.

**Ключові слова:** біодизельне паливо, олії рослинні, естери жирних кислот метилові, естери жирних кислот етилові, естери жирних кислот бутилові, стабільність окисна, в'язкість, густина, властивості низькотемпературні, число цетанове

### Вступ

Біодизель (БД), будучи сумішшю алкілестерів жирних кислот (ЖК) одержаних переестерифікацією тригліцеридів ЖК чи, рідше, естерифікацією вільних ЖК, має ряд переваг перед традиційним дизельним паливом (ДП). Найважливішими серед них є біовідновлювальність олійної сировини, здатність до швидкої біологічної деградації, екологічна безпечність, нетоксичність, сумісність у будь-яких співвідношеннях з нафтовим паливом та можливість використання у чистому вигляді без додаткового модифікування двигуна [1].

Традиційно у виробництві біодизельного палива застосовують метанол, а сам БД часто ототожнюють з метиловими естерами жирних кислот. Робляться спро-

би використання й інших нижчих спиртів – етилового, пропілового, бутилового. Причому використання біоспиртів – етилового та бутилового – було б особливо привабливим, оскільки б забезпечило повну біовідновлювальність сировинної бази виробництва БД.

Джерелом тригліцеридів для одержання БД можуть бути харчові та нехарчові рослинні олії, відпрацьовані кулінарні олії, тваринні жири, відходи жирів та олій з високим вмістом вільних ЖК (10–35 %), соапстоки та тригліцериди мікроорганізмів [2]. Тому тригліцериди сировини дуже суттєво відрізняється за жирнокислотним складом, причому як за довжиною вуглеводневого ланцюга ЖК, так і за їх ненасиченістю. Це не може не відобразитися на властивостях одержуваного палива.

Довжина алкільного ланцюга нижчого спирту, що використовується для одержання естерів, також безумовно впливає на їх властивості. Незважаючи на значну кількість літературних джерел, присвячених різноманітним аспектам одержання БД [2–6], на сьогодні відсутні систематизовані дані щодо впливу особливостей складу олійної сировини та використовуваного нижчого спирту на властивості БД. Крім того, переважна більшість з них присвячена синтезу метилових естерів жирних кислот (МЕЖК) [3–12], менше – етилових естерів жирних кислот (ЕЕЖК) [13–18]. Порівняно мала кількість публікацій присвячена одержанню бутилових естерів жирних кислот (БЕЖК) [19–23].

Тому *метою даної роботи* був аналіз літературних даних з виявленням особливостей впливу природи вихідної сировини виробництва БД, а саме довжини алкільного ланцюга спирту та жирнокислотного складу олійної компоненти на фізико-хімічні та експлуатаційні властивості одержуваного палива.

#### **Вимоги світових та українських стандартів до якості БД**

Вважається, що БД може слугувати повноцінною заміною ДП у всіх типах дизельних двигунів [1, 24, 25]. На сьогодні фізико-хімічні та експлуатаційні властивості БД у світі регламентуються у відповідності з трьома основними стандартами – ASTM D6751 (США), EN 14214 (Європейський союз) та ANP 42 (Бразилія). Причому європейський стандарт EN 14214 розроблено тільки на МЕЖК в ролі БД, тоді як дія ASTM D6751 та ANP 42 поширюється як на МЕЖК, так і на ЕЕЖК. В Україні паралельно існують два окремих стандарти – ДСТУ 6081:2009 на чисті МЕЖК та ДСТУ 7178:2010 на чисті ЕЕЖК. Основні вимоги до якості БД згаданими стандартами, а також вимоги до сучасного ДП за ДСТУ 7688:2015 порівняно в табл. 1. Відзначимо, що діючий український стандарт на ДП допускає вміст в його складі до 7 % об. метилових чи етилових естерів жирних кислот.

Перелічені документи за більшістю показників якості мало відрізняються чи й взагалі не відрізняються між собою. Зокрема, український ДСТУ 6081:2009, будучи фактично адаптацією європейського EN 14214, за всіма показниками ідентичний останньому. А ДСТУ 7178:2010 на ЕЕЖК відрізняється від українського стандарту на МЕЖК тільки дещо нижчою допустимою температурою спалаху БД. Крім того, в обох українських нормативних документах, на відміну від європейського, додатково введено поділ БД на класи за граничною температурою фільтрованості.

Вимоги американського ASTM D6751 є дещо менш жорсткими порівняно з вимогами українського та європейського стандартів: ширші межі в'язкості, нижчі значення температури спалаху, цетанового числа, окисної стабільності, незначно нижча частка загального гліцерину. Більш того, ASTM D6751 не регламентує вміст естерів, густину БД та вміст естерів лінолевої та

поліненасичених жирних кислот.

Ще менш жорсткими є вимоги бразильського стандарту ANP 42, за якими допускається помітно вищий вміст загального гліцерину, залишкового спирту та калію/натрію. На значну частину показників, в тому числі й на вміст естерів, документ не встановлює обмежень (вимагається лише їх визначення).

До БД порівняно з ДП за українськими стандартами пред'являються жорсткіші вимоги за показником температури спалаху (120/101 °C замість 55 °C) і м'якші – за показниками в'язкості (3,5–5,0 мм<sup>2</sup>/с проти 1,5–4,5 мм<sup>2</sup>/с) та окисної стабільності (6 год проти 20 год). Крім того, для БД передбачено вищі значення густини (860–900 кг/м<sup>3</sup> замість 800–845 кг/м<sup>3</sup>) та ширший інтервал граничних температур фільтрованості – (+5 ÷ -44) °C проти (-5 ÷ -30) °C.

Наведені в табл. 1 показники якості БД можна умовно поділити на технологічні, що пов'язані з процесами виробництва, та хімічні, які обумовлюються хімічним складом відповідних естерів. До технологічних показників можна віднести вміст естерів, температуру спалаху, вміст сірки, коксованість (частково), зольність, вміст води, вміст механічних домішок, випробування на мідній пластинці, кислотне число, вміст метанолу чи етанолу, вміст моногліцеридів, дигліцеридів, тригліцеридів, вільного та загального гліцерину, калію/натрію та кальцію/магнію. До хімічних відносяться густина, в'язкість, коксованість (частково), цетанове число, окисна стабільність, йодне число, вміст естерів лінолевої та поліненасичених кислот, температура помутніння та гранична температура фільтрованості палива.

#### **Жирнокислотний склад тригліцеридів сировини для одержання БД**

Сировиною для одержання БД найчастіше слугують різноманітні рослинні олії – як харчові (в тому числі використані кулінарні), так і нехарчові; значно рідше переробці піддають тваринні жири.

Рослинні олії з хімічної точки зору – це переважно тригліцериди жирних кислот з домішками моно-, дигліцеридів і вільних жирних кислот. Число атомів вуглецю та кількість подвійних зв'язків у молекулах гліцеридів змінюється в широкому діапазоні в залежності від природи олії. Жирнокислотний склад деяких рослинних олій подано у табл. 2 [4, 10, 26–28]. Олії можна умовно поділити на три основні групи: легкі – тригліцериди яких містять переважно жирнокислотні залишки коротші за C16 (кокосова, пальмова), середні – у складі яких домінують жирнокислотні залишки C16–C18 (соєва, соняшникова, генномодифікована ріпакова – олія канолі, кукурудзяна, лляна) та важкі – такі, що мають у складі жирнокислотні залишки більші за C18 (ріпакова, гірчична). Виділяється серед олій за своїм складом рицинова, вміщуючи переважно тригліцериди рицинолевої кислоти. Середні олії є найпоширенішими і, відповідно, найбільш використовуваними в ролі си-

Таблиця 1. Вимоги сучасних стандартів на ДП та БД

| Показник  | ДСТУ 7688                                  | ДСТУ 6081       | ДСТУ 7178       | EN 14214        | ASTM D6751            | ANP 42          |
|---|--|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------------|-----------------|
| Масова частка естерів,<br>% мас.* (% об.)   | 0 (B0)*<br>≤5 (B5)*<br>5–7 (B7)*           | ≥96,5           | ≥96,5           | ≥96,5           | –                     | звіт            |
| Густина за температури 15 °С,<br>кг/м <sup>3</sup>  | 820–845 (Л)<br>800–845 (З)<br>800–840(Арк) | 860–900         | 860–900         | 860–900         | –                     | звіт            |
| Кінематична в'язкість за температури 40 °С, мм <sup>2</sup> /с                              | 2,0–4,5 (Л)<br>1,5–4,0 (З, Арк)            | 3,5–5,0         | 3,5–5,0         | 3,5–5,0         | 1,9–6,0               | звіт            |
| Температура спалаху в закритому тиглі, °С<br>*(якщо не визначається масова частка метанолу) | 40 (Євро 3)<br>55 (Євро 4, 5)              | ≥120            | ≥101            | ≥101            | ≥93 або<br>≥130*      | ≥100            |
| Вміст сірки, мг/кг, не більше   | 10 (Євро 5)<br>50 (Євро 4)<br>350 (Євро 3) | 10              | 10              | 10              | 15 (S15)<br>500(S500) | звіт            |
| Коксованість 10 %<br>*(100 %) залишка перегонки, %  | ≤0,30                                      | ≤0,30           | ≤0,30           | ≤0,30           | ≤0,05*                | ≤0,1*           |
| Цетанове число  | ≥51 (Л)<br>≥49 (З)<br>≥48 (Арк)            | ≥51             | ≥51             | ≥51             | ≥47                   | звіт            |
| Зольність, % мас.   | ≤0,01                                      | ≤0,02           | ≤0,02           | ≤0,02           | ≤0,02                 | ≤0,02           |
| Вміст води,<br>мг/кг<br>% мас. *(% об.)   | ≤200<br>–                                  | ≤500<br>≤0,05   | ≤500<br>≤0,05   | ≤500<br>–       | –<br>≤0,05*           | –<br>≤0,05*     |
| Вміст мех. домішок, мг/кг   | ≤24  | ≤24             | ≤24             | ≤24             | –                     | звіт            |
| Випробування на мідній пластинці (3 год, 50 °С)   | Клас 1                                     | Клас 1          | Клас 1          | Клас 1          | Клас 3                | Клас 1          |
| Окисна стабільність за 110 °С, год *(г/м <sup>3</sup> )                                     | ≥20<br>≤25*                                | ≥6,0            | ≥6,0            | ≥6,0            | ≥3,0                  | ≥6,0            |
| Кислотне число, мг КОН на 1 г   | –  | ≤0,50           | ≤0,50           | ≤0,50           | ≤0,50                 | ≤0,80           |
| Йодне число, г I <sub>2</sub> /100 г  | –  | ≤120            | ≤120            | ≤120            | –                     | звіт            |
| Масова частка естерів C18:3, %  | –  | ≤12,0           | ≤12,0           | ≤12,0           | –                     | –               |
| Масова частка поліненасичених естерів, %  | –  | ≤1              | ≤1              | ≤1              | –                     | –               |
| Масова частка спиртів, %:<br>метанолу<br>метанолу чи етанолу<br>етанолу                     | –<br>–<br>–                                | ≤0,20<br>–<br>– | –<br>–<br>≤0,20 | ≤0,20<br>–<br>– | ≤0,2<br>–<br>–        | –<br>≤0,50<br>– |
| Масова частка моногліцеридів, %   | –  | ≤0,80           | ≤0,80           | ≤0,80           | ≤0,4 (1-B)<br>– (2-B) | –               |
| Масова частка дигліцеридів, %   | –  | ≤0,20           | ≤0,20           | ≤0,20           | –                     | –               |
| Масова частка тригліцеридів, %  | –  | ≤0,20           | ≤0,20           | ≤0,20           | –                     | –               |
| Масова частка вільного гліцерину, %   | –  | ≤0,02           | ≤0,02           | ≤0,02           | ≤0,02                 | ≤0,02           |
| Масова частка загального гліцерину, %   | –  | ≤0,25           | ≤0,25           | ≤0,25           | ≤0,24                 | ≤0,38           |
| Вміст (Na + K), мг/кг *(ppm)  | –  | 5               | 5               | 5               | 5*                    | 10              |
| Вміст (Ca + Mg), мг/кг *(ppm)   | –  | 5               | 5               | 5               | 5*                    | звіт            |
| Температура помутніння, °С  | ≤-20 (Арк)                                 | –               | –               | –               | звіт                  | –               |

Продовження табл. 1

|   |           |         |         |         |       |   |
|---|-----------|---------|---------|---------|-------|---|
| Гранична температура фільтрованості, °С, не більше<br>*(прокачування через фільтр<br>200 см <sup>3</sup> палива за -12 °С палива, с)<br>(А, В, С, D, E, F – марки палив;<br>0, 1, 2, 3, 4 – класи палив;<br>1-В, 2-В – сорти палив за американським стандартом) | -5 (Л)    | +5 (А)  | +5 (А)  | +5 (А)  | ≤200* | – |
|   | -20 (З)   | 0 (В)   | 0 (В)   | 0 (В)   | (1-В) |   |
|   | -30 (Арк) | -5 (С)  | -5 (С)  | -5 (С)  | ≤360* |   |
|   |           | -10(Д)  | -10(Д)  | -10(Д)  | (2-В) |   |
|   |           | -15(Е)  | -15(Е)  | -15(Е)  |       |   |
|   |           | -20 (F) | -20 (F) | -20 (F) |       |   |
|   |           | -20 (0) | -20 (0) | -20 (0) |       |   |
|   |           | -26 (1) | -26 (1) | -26 (1) |       |   |
|   |           | -32 (2) | -32 (2) | -32 (2) |       |   |
|   |           | -38 (3) | -38 (3) | -38 (3) |       |   |
|   | -44 (4)   | -44 (4) | -44 (4) |         |       |   |

Л, З, Арк – літнє, зимове, арктичне дизпаливо; звіт – показник визначається, але не регламентується

ровини для виробництва БД. Вони відрізняються між собою за вмістом насичених, олеїнової, лінолевої та ліноленової кислот. Саме цими відмінностями у складі олій переважно і визначаються основні властивості одержуваних продуктів.

#### Фізико-хімічні та експлуатаційні властивості БД Кінематична в'язкість

В'язкість є показником, що відображає здатність палива проходити через систему паливоподачі та розпилюватися в циліндр двигуна. Висока в'язкість, особливо за низьких температур, провокує більш жорсткі умови роботи паливного насоса високого тиску, що підвищує знос його деталей, внаслідок чого погіршуються показники впорскування палива [29].

Кінематична в'язкість (визначена за 40 °С) рослинних олій здебільшого знаходиться в межах від 30 до 50 мм<sup>2</sup>/с. Одержані з олій естери жирних кислот характе-

ризуються на порядок нижчими значеннями цього показника. Відомо, що для індивідуальних естерів ЖК в'язкість зростає зі збільшенням вуглеводневого ланцюга кислотного залишку та зі зменшенням ненасиченості молекул [30–33]. Knothe та Steidley [32] виявили, що конфігурація подвійного зв'язку також впливає на в'язкість: *цис*-ізомери мають нижчу в'язкість, ніж *транс*-ізомери. Високі в'язкості характерні і для естерів рицинової олії [34–37].

МЕЖК, як правило, мають в'язкості менші за 5,0 мм<sup>2</sup>/с, що цілком відповідає вимогам діючих стандартів [10], за винятком випадків високого вмісту жирних кислот С20–С24 у олійній сировині.

З ростом же вуглеводневого ланцюга спирту на одну СН<sub>2</sub>-групу в'язкість зростає на 0,1–0,55 мм<sup>2</sup>/с [20, 26, 34, 37–44], а з ростом на три СН<sub>2</sub>-групи – на 0,4–1,5 мм<sup>2</sup>/с [20, 22, 41]. Однак зустрічаються і винятки.

Таблиця 2. Жирнокислотний склад рослинних олій [4]

| Олія                  | Вміст ЖК, % від загальної маси ЖК (число атомів вуглецю: число С=C зв'язків) |         |         |         |           |          |           |           |          |      |       |         |
|-----------------------|--|---------|---------|---------|-----------|----------|-----------|-----------|----------|------|-------|---------|
|                       | 8:0  | 10:0    | 12:0    | 14:0    | 16:0      | 18:0     | 18:1      | 18:2      | 18:3     | 22:0 | 22:1  | ЙЧ      |
| Канола (ГМО ріпакова) |  |         |         |         | 1,2–6     | 1–2,5    | 52–66,9   | 16,1–31   | 6,4–14,1 |      | 1–2   | 110–126 |
| Кокосова              | 4,6–9,5  | 4,5–9,7 | 4–51    | 13–20,6 | 7,5–10,5  | 1–3,5    | 5–8,2     | 1,0–2,6   | 0–0,2    |      |       | 6–12    |
| Кукурудзяна           |  |         |         | 0–0,3   | 7–16,5    | 1–3,3    | 20–43     | 39–62,5   | 0,5–13,5 |      |       | 103–140 |
| Бавовняна             |  |         |         | 0,6–1,5 | 21,4–26,4 | 2,1–5    | 14,7–21,7 | 46,7–58,2 |          |      |       | 90–119  |
| Оливкова              |  |         | 0–1,3   | 7–20    | 0,5–50    | 55–84,5  | 3,5–21    |           |          |      |       | 75–94   |
| Пальмова              |  | 0–0,4   | 0,5–2,4 | 32–47,5 | 3,5–6,3   | 36–53    | 6–12      |           |          |      |       | 35–61   |
| Арахісова             |  |         |         | 0–0,5   | 6–14      | 1,9–6    | 36,4–67,1 | 13–43     |          |      | 0–0,3 | 80–106  |
| Ріпакова              |  |         |         | 0–1,5   | 1–6       | 0,5–3,5  | 8–60      | 9,5–23    | 1–13     |      | 5–56  | 94–120  |
| Соява                 |  |         |         |         | 2,3–13,3  | 2,4–6    | 17,7–30,8 | 49–57,1   | 2–10,5   |      | 0–0,3 | 117–143 |
| Соняшникова           |  |         |         |         | 3,5–7,6   | 1,3–6,5  | 14–43     | 44–74     |          |      |       | 110–143 |
| Яловичий жир          |  |         |         | 2,1–6,9 | 25–37     | 9,5–34,2 | 14–50     | 26–50     |          |      |       | 35–48   |
| Ляна <sup>1</sup>     |  |         |         |         | 6         | 4        | 20        | 16        | 54       |      |       | –       |
| Рицинова <sup>2</sup> |  |         |         |         | 1         | 1        | 3         | 5         | 0,5      | 88*  |       | –       |
| Ятрофова <sup>3</sup> |  |         |         | 14      | 6         | 44       | 36        |           |          |      |       | –       |
| Гірчична <sup>4</sup> |  |         |         |         | 5,5       | 1,5      | 9         | 11        | 21       | 8    | 38    | –       |
| Алгасва <sup>5</sup>  |  |         |         | 2–8     | 5–35      | 5–10     | 8–65      | 5–15      | 2–8      |      |       | –       |

ЙЧ – йодне число; \* – рицинолева кислота С18:1ОН.

<sup>1</sup> – [10]; <sup>2</sup> – [10]; <sup>3</sup> – [26]; <sup>4</sup> – [27]; <sup>5</sup> – [28].

Зокрема, продукти на основі яловичого жиру [45] та олій [19, 46], з високим вмістом естерів насичених ЖК (40–90 %), одержані переестерифікацією етанолом характеризуються в'язкістю на 0,2–1,7 мм<sup>2</sup>/с меншою, ніж у випадку використання метанолу. При заміні ж метанолу на бутанол в'язкість зменшується ще значніше – на 1,0–2,5 мм<sup>2</sup>/с [19, 45].

В роботі [47] знайдено, що значення в'язкості естерів олеїнової кислоти та спиртів C1–C10 знаходяться в межах 3,9–8,6 мм<sup>2</sup>/с. При цьому для естерів на основі спиртів від метанолу до пентанолу з подовженням спиртової частини на одну CH<sub>2</sub>-групу в'язкість збільшується на 0,4 мм<sup>2</sup>/с.

Загалом ЕЕЖК в залежності від жирнокислотного складу олії мають в'язкості переважно в межах від 3,5 до 5,0 мм<sup>2</sup>/с [25, 36, 38, 46, 48–52] за винятком сировини з високим вмістом насичених жирних кислот та ерукової кислоти, етилові естери яких характеризуються вищими значеннями в'язкості у межах 6,2–9,3 мм<sup>2</sup>/с [19, 45] та 6,0–8,7 мм<sup>2</sup>/с [48], відповідно. ЕЕЖК, одержані з рицинової олії, також мають в'язкості, що суттєво виходять за межі вимог стандартів – 9,49–19,7 мм<sup>2</sup>/с [35–37, 53, 54].

Бутилові естери ЖК в основному характеризуються в'язкостями 4,0–5,5 мм<sup>2</sup>/с [19, 20–22, 41, 49, 57–59], причому збільшення показника до 5,5 відбувається у випадку олій із вмістом жирних кислот C18+ понад 40 % [20, 41, 49, 60]. Наявність великих кількостей насичених ЖК [45, 48, 59] та знов-таки ерукової кислоти C22:1 призводить до підвищення в'язкості до 6,2–7,3 мм<sup>2</sup>/с та 9,8 мм<sup>2</sup>/с відповідно.

Оскільки в'язкість вихідних олій у кілька разів вища за в'язкість естерів, то цілком закономірно, що остання буде сильно залежати від залишкового вмісту тригліцеридів, моно- та дигліцеридів. В роботі [52] показано, що в'язкість ЕЕЖК зростає також зі збільшенням вмісту вільних ЖК, вільного та загального гліцерину. Протилежний вплив на в'язкість має підвищення вмісту спиртів.

Отже, для забезпечення вимог стандартів по в'язкості метилові, етилові та бутилові естери не повинні бути одержані на основі олій з високим вмістом насичених ЖК, особливо з довгими ланцюгами, а також рицинової олії. Використання таких олій для одержання БД можливе у суміші з іншими.

#### Густина

Висока густина палива викликає збільшення тиску впорскування, що призводить до скорочення ресурсу паливної апаратури [29]. Крім того, від густини палива значною мірою залежать продуктивність двигуна та викиди. Величина густини корелює з викидами оксидів азоту – чим вона нижча, тим менший вміст NO<sub>x</sub> у вихлопних газах [60]. На відміну від в'язкості, густина біодизельного палива мало змінюється порівняно з густиною вихідної олії [46, 61]. Вона зростає зі зменшенням довжини ланцюга ЖК та зі збільшенням числа

подвійних зв'язків, в той же час вона зменшується при наявності домішок спирту [62, 63].

Як для естерів індивідуальних ЖК [64], так і для естерів на основі олійної сировини [19, 20, 22, 37–40] характерне незначне зменшення густини з ростом вуглеводневого ланцюга спиртової групи.

В переважній більшості випадків ЕЕЖК за густиною задовольняють вимогам стандартів 0,86–0,90 г/см<sup>3</sup> (визначена за 15 °С) [19, 20, 37–39, 65–69], хоча трапляються випадки дещо нижчих за 0,86 г/см<sup>3</sup> величин [40, 60, 70, 71] та дещо вищих значень (0,90–0,92) г/см<sup>3</sup> [36, 37]. Останні – це продукти, що містять більше 80 % лінолевої та рицинолевої кислоти.

Серед наведених в літературі даних щодо БЕЖК всі зразки задовольняють вимоги стандартів, маючи густину 0,861–0,877 г/см<sup>3</sup> [19, 20, 22, 48, 72].

Таким чином, за густиною більшість досліджених зразків метилових, етилових та бутилових естерів ЖК входять в діапазон, регламентований нормативними документами. З ростом довжини обох вуглеводневих ланцюгів естерів густина падає, тоді як висока ненасиченість сприяє її підвищенню.

#### Низькотемпературні властивості

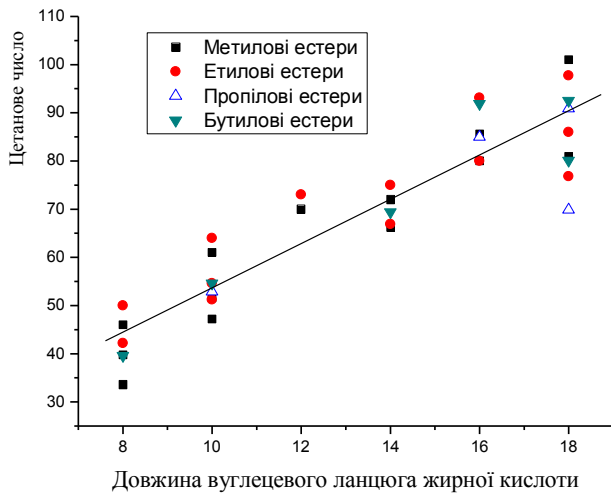
Низькотемпературні властивості як мінерального ДП, так і біодизельного палива напряму залежать від їх хімічного складу. Для застосування обох видів палива в умовах холодного клімату необхідна модифікація їх складу чи внесення депресорних присадок. Застигання мінерального ДП призводить до незворотного висаджування парафінів, які, блокуючи лінії подачі палива, викликають необхідність проведення очистки системи. В свою чергу БД за низьких температур спочатку мутніє, після чого починається застигання. Однак даний процес є зворотнім з підвищенням температури і не вимагає спеціальної очистки системи подачі палива. Проте біодизель, як правило, не рекомендується до використання за від'ємних температур.

#### Температура застигання

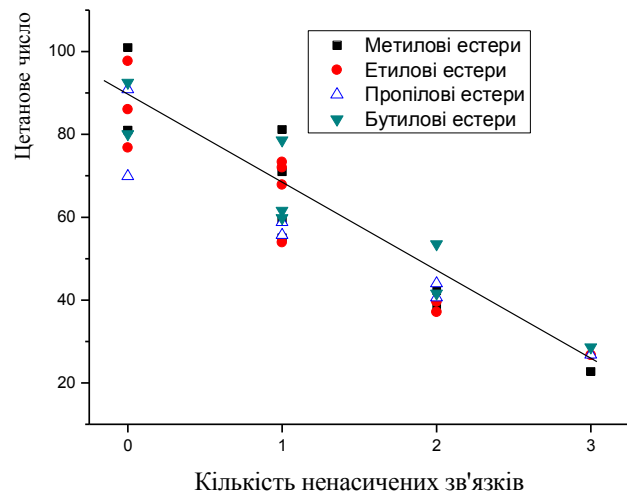
Температура застигання естерів жирних кислот, як правило, зростає з подовженням ланцюга ЖК і різко спадає зі збільшенням ненасиченості [73, 74]. Встановлено, що насичені жирні кислоти з довгим ланцюгом промотують кристалізацію як олій [75, 76], так метилових естерів в ролі БД [77].

Використання як переестерифікуючого агенту замість метанолу розгалужених спиртів чи етанолу і *n*-бутанолу дозволяє значно покращити низькотемпературні характеристики біодизельного палива [20, 46, 77].

Так, авторами роботи [74] показано, що збільшення довжини спиртового ланцюга естерів насичених ЖК C8–C18 сприяє пониженню температури застигання. Для метил-, етил- та бутилстеарату вона складає 39, 33 та 27 °С відповідно. Така ж тенденція характерна і для естерів олеїнової кислоти, для якої температура застигання зменшується на 12 °С зі збільшенням довжини вуглеводневого ланцюга спиртового залишку на одну



**Рис. 1.** Залежність ЦЧ метилових, етилових, пропілових та бутилових естерів від довжини вуглецевого ланцюга насичених жирних кислот [48, 64, 73, 79, 86–88]



**Рис. 2.** Зміна ЦЧ в залежності від ступеня ненасиченості жирних кислот С18 [88–91]

CH<sub>2</sub>-групу [47].

В роботі [78] методом диференційно-скануючої калориметрії було досліджено температури застигання для насичених, мононенасичених та поліненасичених естерів ЖК. Насичені метилові, етилові та бутилові естери мають близькі температури застигання (-18 ÷ -20 °С), тоді як поява одного ненасиченого зв'язку викликає падіння температури застигання від -43 до -53 °С при переході від МЕЖК до БЕЖК та до -58 °С у випадку БЕЖК. Ще сильніше падіння спостерігається для поліненасичених естерів.

Для зразків БД, одержаних на основі однієї олії температура застигання зменшується у ряду МЕЖК > ЕЕЖК > БЕЖК [21, 40, 42–44, 72].

#### Температура помутніння

Зі збільшенням довжини вуглеводного ланцюга спиртової групи естерів олеїнової кислоти температура помутніння падає [79]. Така ж тенденція спостерігається для естерів реальних олій – температура застигання падає в ряду МЕЖК > ЕЕЖК > БЕЖК [20, 39–42, 68, 79–82].

#### Гранична температура фільтрованості

Ця ж послідовність зберігається і для величин граничної температури фільтрованості естерів природних олій: МЕЖК > ЕЕЖК > БЕЖК [46, 80, 83, 84].

За рахунок кращих низькотемпературних показників БЕЖК порівняно з МЕЖК при приготуванні суміші з ДП можна досягти граничної температури фільтрованості -30 °С при вмісті БЕЖК 18 %, тоді як вміст МЕЖК, що дозволяє отримати таке значення цього показника, обмежується 14 % [83].

Отже, покращенню низькотемпературних властивостей БД сприяє обмеження вмісту естерів насичених ЖК з довгими ланцюгами та використання спиртів з більшою молекулярною масою.

#### Цетанове число

Цетанове число (ЦЧ), будучи мірою займистості дизельного палива, складає для сучасних ДП нафтово-

го походження 50–52 одиниць і регулюється значною мірою додатками. В цьому відношенні біодизель має природні переваги. Його вихідні компоненти є подібними до цетану, а тому для нього цетанове число здебільшого перевищує 50 без будь-яких додатків [1, 73, 85].

Як видно з рис. 1, побудованого за даними робіт [48, 64, 73, 79, 86–88], ЦЧ суттєво зростає зі збільшенням довжини ланцюга насичених жирних кислот і слабо залежить від довжини спиртової групи. Виходячи з цього можна очікувати високих значень ЦЧ для олій зі значним вмістом насичених жирних кислот С12–С18. Серед олій, наведених в табл. 2, це може бути кокосова олія (50 % С12:0, 20 % С14:0, 10 % С16:0), оливкова (7–20 % С12:0, 0.5–50 % С14:0, 55–85 % С16:0), пальмова (32–48 % С14:0, 36–53 % С18:0), ятрофова (14 % С12:0, 6 % С14:0, 44 % С16:0) чи яловичий жир (7 % С14:0, 25–37 % С16:0, 10–34 % С18:0). Використання дорогих оливкової та кокосової олій для одержання БД не є раціональним, тоді як пальмову олію та яловичий жир цілком можна використовувати як компонент, що покращуватиме ЦЧ. Однак, при цьому необхідно враховувати, що естери на їх основі будуть мати погані низькотемпературні властивості та високу в'язкість.

Дуже сильно величина ЦЧ падає з ростом ненасиченості (рис. 2) [88–91].

Окрім традиційно використовуваного визначення ЦЧ за моторними випробуваннями, запропоновано цілий ряд виразів для оцінки ЦЧ, що базуються на властивостях БД. ЦЧ розраховують виходячи із температури кипіння естерів, поверхневого натягу, числа атомів вуглецю, температури застигання, густини тощо [33, 64, 92, 93].

В табл. 3 показано значення ЦЧ для БД, одержаного з використанням різних спиртів та низки природних олій. Справді, сировина з високим вмістом насичених жирних кислот (пальмова та кокосова олії, яловичий

Таблиця 3. Значення цетанових чисел естерів жирних кислот природних олій

| Вихідна олія | Цетанові числа |           |          | Джерело |
|--------------|----------------|-----------|----------|---------|
|              | МЕЖК           | ЕЕЖК      | БЕЖК     |         |
| Рицинова     | 43,9           | 43,8      | –        | 37      |
| Оливкова     | 60             |           |          | 94      |
| Соєва        | 46,2           | 48,2      | 51,7     | 49      |
| Пальмова     | 55             |           |          | 28      |
|              | 64             |           |          | 95      |
|              | 85             |           |          | 94      |
| Ятрофова     | 47,1±2,9       | 55,9±2,2  | 92,0±1,9 | 41      |
|              | 51             | 59        | –        | 67      |
|              | 50,0–56,1      | 59        | –        | 65      |
| Бавовняна    | 49             | 46        | –        | 96      |
| Кокосова     | 60             |           |          | 28      |
|              | 70             |           |          | 94      |
| Алгаєва      | 49–55          |           |          | 28      |
| Ріпакова     | –              | 58,0      | 65,0     | 80      |
|              | 61,8           | 64,9      | –        | 48      |
|              | 47,9–56,0      | 64,9–67,4 | –        | 85      |
| Ляна         | 48             |           |          | 28      |
| Соняшникова  | 52             |           |          | 28      |
| Яловичий жир | 56             |           |          | 28      |
|              | 75             |           |          | 94      |

жир) демонструють перевагу за ЦЧ. Ятрофова і алгаєва олії, окрім насичених жирних кислот можуть вмішувати значну частину ненасичених кислот, тому дані для них, як і для ріпакової олії, демонструють певний розкид. В складі решти олій, як правило, присутні значні кількості олеїнової/лінолевої (соєва, бавовняна, соняшникова), рицинолевої (рицинова) та ліноленової кислот (ляна), а тому вони мають нижчі цетанові числа в межах 40–50 одиниць.

При змішуванні БД з ДП спостерігається адитивність ЦЧ, тобто ЦЧ одержаних сумішей прямо пропорційно зростає з ростом вмісту БД [74, 97].

Отже, підвищенню ЦЧ сприяє подовження жирнокислотного вуглеводневого ланцюга естерів та зменшення їх ненасиченості, тоді як молекулярна маса спиртового фрагменту естерів має несуттєвий вплив на даний показник.

#### Вміст залишкового спирту

Вміст метилового спирту в БД на основі МЕЖК строго регламентується через його високу токсичність, низьку температуру спалаху та корозійну агресивність по відношенню до металічних частин паливної системи [29].

Етанол та бутанол, будучи набагато менш токсичними, мають і суттєво меншу корозійну агресивність. Однак вміст етанолу у БД також обмежується – до 0,2 % за українським стандартом на ЕЕЖК та до 0,5 % за бразильським на МЕЖК та ЕЕЖК (табл. 1), – через суттєве пониження ним температури спалаху палива.

Наявність спиртів в кількості до 25 % у сумішах БД

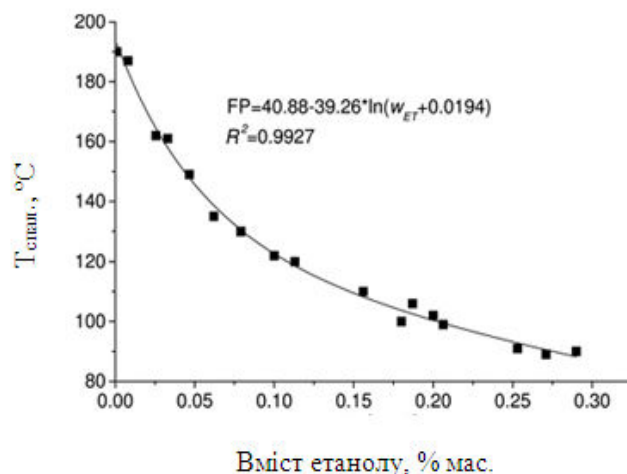


Рис. 3. Зміна температури спалаху етилових естерів ріпакової олії в залежності від вмісту етанолу [52]

з ДП викликає пониження температури спалаху в закритому тиглі до 9–22,5 °C у випадку етанолу [98–101] та 30–33 °C у випадку бутанолу [102]. В роботі [52] виявлено, що температура спалаху логарифмічно залежить від вмісту етанолу в етилових естерах ріпакової олії (рис. 3). Для чистих етилових естерів вона складала 195 °C, тоді як 0,2%-й вміст етанолу понижує температуру спалаху вже до 100 °C. Закономірно, що температури спалаху естерів дещо різняться в залежності від вихідної олії [103]. В роботі [104] визначали температури спалаху для ширшого, ніж в [52] діапазону вмісту етанолу. При цьому показано, що підняття вмісту етанолу до 10 % мас. викликає наближення температури спалаху практично до значень для чистого етанолу (12,8 °C).

Разом з тим, зустрічаються випадки, коли для БД та сумішей БД/ДП характерні температури спалаху в закритому тиглі в межах 43–55 °C при вмісті бутанолу 5–20 % [98], 58–90 °C при вмісті етанолу 0,3–20 % [105–107] та 85,5–87,5 °C при вмісті бутанолу 5 % [105, 106], які задовольняють вимогам стандарту для ДП. Більше того, в роботі [108] для сумішей етанол/БД зафіксовано температури спалаху 101–153 °C при вмісті етанолу 0,1–20 %, які задовольняють вимогам стандартів навіть на БД. Згадані автори не пояснюють такі особливості своїх даних. Однак при аналізі значень температур спалаху необхідно брати до уваги те, що визначення температури спалаху одного й того самого зразку в закритому та відкритому тиглі можуть давати суттєво різні результати [52].

При підвищенні вмісту етанолу та бутанолу у БД спостерігається покращення ряду показників – пониження температури помутніння, застигання та граничної температури фільтрованості [98, 109], а також в'язкості, густини, однак при цьому падає ЦЧ [52, 98, 107, 108, 110].

Yilmaz та Sanchez [111] встановили, що при роботі

Таблиця 4. Зміна потужнісно-екологічних характеристик роботи дизельного двигуна на етилових естерах ріпакової олії з різним вмістом етилового спирту порівняно з ДП [112]

| Характеристика                                      | Відносна зміна характеристики (%) для суміші зі вмістом етанолу (%) порівняно з чистим ДП |     |      |
|---|---|-----|------|
|   | 0,2   | 5,0 | 10,0 |
| Потужнісні характеристики                           |   |     |      |
| Максимальна ефективна потужність                    | -8  | -6  | -10  |
| Максимальний крутний момент                         | -6  | -3  | -9   |
| Максимальний ККД                                    | -7  | -5  | -9   |
| Екологічні характеристики (вміст у вихлопних газах) |   |     |      |
| CO <sub>2</sub>                                     | -20   | -4  | -14  |
| NO <sub>x</sub>                                     | -18   | -17 | -13  |
| CO  | -27   | -8  | -35  |
| CH  | -83   | -64 | -87  |
| Димність  | +10   | +14 | -3   |

двигуна на сумішах метанол/МЕЖК та етанол/МЕЖК з 15 % вмістом спиртів, наявність етанолу сприяє меншій витраті палива, меншим викидам CO, тоді як викиди NO<sub>x</sub> та CH для обох типів сумішей були дуже близькими.

В табл. 4 подано відносні зміни потужнісних характеристик дизельного двигуна та складу вихлопних газів при роботі на етилових естерах ріпакової олії з різним вмістом етанолу порівняно з ДП підвищеної якості [112]. Знайдене незначне падіння потужнісних показників не вважається критичним. Спостерігається нелі-

нійність зміни усіх параметрів зі збільшенням кількості спирту. Тим не менше, для всіх трьох випадків характерне падіння вмісту CO<sub>2</sub>, CO, NO<sub>x</sub> та CH порівняно з чистим ДП. Подібну картину було спостережено і в роботах [110, 113, 114] при додаванні 5, 10 та 15 % етанолу до МЕЖК. Змішування ж 5, 10 та 20 % бутанолу з МЕЖК [114, 115] демонструє неоднозначну картину по CO та CH, але показує падіння вмісту NO<sub>x</sub>.

Подвійні суміші БД/ДП та потрійні суміші спирт/БД/ДП є досить розповсюдженими паливними композиціями для дизельних двигунів. Як і у випадку спирт/БД, для системи спирт/БД/ДП характерне пониження температури застигання та температури граничної фільтрованості [83, 100, 101], зменшення в'язкості, густини та ЦЧ [99–101, 105]. Корозія на мідній пластинці при вмістах етанолу до 25 % суттєво не змінюється і знаходиться у межах вимог стандарту [101]. Окисна стабільність для сумішей з 20 та 25 % бутанолу в 25 % МЕЖК/ДП є однаковою [102].

При порівнянні роботи двигуна на потрійних сумішах БД/ДП/спирт 40/40/20 та 45/45/10 (спирт – метанол або етанол) встановлено [116], що витрата палива та викид NO<sub>x</sub> для сумішей з етанолом менші, а CO та CH – більші, порівняно з сумішами з метанолом, та збільшуються з ростом концентрації спирту. Однак, при навантаженні двигуна на 50 % та більше на всіх сумішах викиди CO і CH стають подібними до викидів ДП. Разом з тим, застосування подвійних сумішей ДП/етанол та ДП/бутанол з 20 % вмістом спирту суттєво не впливало на роботу двигуна [117].

В табл. 5 приведено характеристики роботи двигуна при використанні сумішей БД/ДП/спирт з концентраціями спиртів до 5 % у порівнянні з БД/ДП.

Закономірно, що додавання спирту як оксигенвміс-

Таблиця 5. Порівняння експлуатаційних характеристик сумішей БД/ДП/спирт з сумішами БД/ДП

| ККД  | Потужність двигуна | Викиди CO         | Викиди CH         | Викиди NO <sub>x</sub> | Димність |
|--|--------------------|-------------------|-------------------|------------------------|----------|
| 2% Етанолу в суміші БД/ДП 20/78 в порівнянні з БД/ДП 20/80       |                    |                   |                   |                        |          |
| ↓ [99]   | –                  | ↑ [118]<br>↓ [99] | ↑ [118]<br>↓ [99] | ↓ [99, 118]            | –        |
| 4% Етанолу в суміші БД/ДП 16/80 в порівнянні з БД/ДП 20/80 [119] |                    |                   |                   |                        |          |
| –  | –                  | ↓                 | ↑                 | ↑                      | ↓        |
| 5% Етанолу в суміші БД/ДП 19/76 в порівнянні з БД/ДП 20/80 [118] |                    |                   |                   |                        |          |
| –  | –                  | ↑                 | ↑                 | ↓                      | –        |
| 5% Етанолу в суміші БД/ДП 15/80 в порівнянні з БД/ДП 20/80       |                    |                   |                   |                        |          |
| ↓ [106]  | ↑ [105]<br>↓ [106] | ↓ [105, 106]      | ↑ [105, 106]      | ↓ [105, 106]           | ↓ [106]  |
| 5% Бутанолу в суміші БД/ДП 15/80 в порівнянні з БД/ДП 20/80      |                    |                   |                   |                        |          |
| ↓ [105]  | ↑ [105, 106]       | ↓ [105, 106]      | ↑ [106]           | ↓ [105, 106]           | ↓ [106]  |
| 5% Етанолу в суміші БД/ДП 5/90 в порівнянні з БД/ДП 10/90 [100]  |                    |                   |                   |                        |          |
| –  | –                  | ~, ↓              | ↑                 | ↓                      | –        |
| 5% Етанолу в суміші БД/ДП 10/85 в порівнянні з БД/ДП 15/85 [100] |                    |                   |                   |                        |          |
| –  | –                  | ↑                 | ↑                 | ↓                      | –        |



ного компонента зменшує ККД двигуна, тоді як екологічні показники (вміст СО, оксидів азоту у вихлопних газах та димність) покращуються. Спостерігається погіршення лише за вмістом СН. Причому в роботах [105, 106] спостережено аналогічну картину роботи двигуна при використанні 5 % добавки як етанолу, так і бутанолу.

Деякі розбіжності в даних по моторних випробуваннях спричинені використанням різних умов випробування. Якщо в [112] для оцінки як потужнісних, так і екологічних показників роботи дизельного двигуна на чистому БД та його сумішах з ДП, було проведено серію стендових випробувань у різних режимах роботи двигуна (холостий хід, зовнішньо швидкісний режим та три навантажувальні з різними частотами обертання колінчастого валу), що імітують його експлуатацію в реальних умовах, а при обробці даних проведено усереднення одержаних результатів, то інші автори часто обмежуються набагато вужчим діапазоном умов моторних випробувань.

#### *Окисна стабільність*

Стабільність до окиснення є одним з найважливіших показників, що беруться до уваги при оцінці можливості використання біопалив. Вважається, що механізм окиснення БД складається із двох стадій [10]. Початковий етап включає процеси утворення сполук з нижчою молекулярною масою, який продовжується вторинним процесом утворення високомолекулярних сполук, останнє призводить до зростання в'язкості та виникнення твердих відкладень.

Швидкість окиснення та особливості утворених при цьому продуктів сильно залежать від температури та жирнокислотного складу естерів БД [10]. Закономірно, що порівняно із насиченими ЖК, окиснення ненасичених ЖК відбувається легше. Поліненасичені ЖК більш схильні до автоокиснення, ніж мононенасичені, оскільки вміщують метиленові групи в  $\alpha$ -положенні біля подвійних зв'язків [10, 80, 120, 121]. Особливо помітно окисна стабільність зростає зі зменшенням вмісту лінолевої та ліноленової кислот [122], які мають рознесені подвійні зв'язки. Так, якщо швидкість окиснення метилолеату прийняти за 1, то швидкості окиснення метиллінолевого та метилліноленового естерів складуть 41 та 98 відповідно [73].

Оскільки окисна стабільність зростає зі зменшенням ступеня ненасиченості, то стандартами лімітується рівень йодного числа, що характеризує рівень ненасиченості. Однак йодне число не відбиває структурної конфігурації подвійних зв'язків.

Дуже важливим фактором, що покращує антиокисні властивості БД, є наявність природних антиоксидантів, наприклад, каротиноїдів та токоферолів [74], які можуть зменшити швидкість окиснення у 10 разів [124].

Серед способів покращення окисної стабільності розглядають додавання синтетичних антиоксидантів

[124–128] та корегування жирнокислотного складу шляхом змішування кількох олій, одна з яких має суттєво вищі антиокисні властивості [124, 125]. Орієнтація зв'язку  $C=C$  також має важливе значення, оскільки *транс*-ізомери стабільніші за *цис*-аналоги [129]. Останні, однак, в природних оліях складають основну масу ЖК.

В роботі [129] було встановлено, що окисна стабільність для естерів олеїнової кислоти з ростом вуглеводного ланцюга спирту зростає. Так само зі збільшенням молекулярної маси спирту зростає стабільність до окиснення і естерів природних олій [37, 38, 42, 44, 78].

Збільшення окисної стабільності з ростом довжини спиртової групи пояснюють зменшенням концентрації ненасичених зв'язків у молекулі через збільшення молекулярної маси естеру [78] та збільшенням концентрації природних антиоксидантів токоферолів [130] та госиполу [131]. Останнє зумовлено повнішим переходом антиоксидантів при виробництві БД у естеровий шар завдяки кращій розчинюючій здатності по відношенню до них менш полярних спиртів із довшим вуглеводневим ланцюгом.

Зважаючи на проблеми із окисною стабільністю БД у всьому світі його не зберігають довше 6 місяців.

#### *Питома теплота згорання*

Питома теплота згорання естерів жирних кислот є прямо пропорційною довжині ланцюга ЖК [73, 132, 133] та зростає зі збільшенням вуглеводного ланцюга спиртової групи [19, 33, 40, 48, 69] за рахунок більшого вмісту вуглецю у молекулах естерів. В той же час питома теплота згорання спадає зі збільшенням ненасиченості [73, 132, 133] за рахунок нижчого вмісту водню.

Загалом питома теплота згорання БД є нижчою за питому теплоту згорання мінерального ДП [40, 48, 69] через наявність в складі БД 10–12 % кисню.

#### *Змащувальна здатність*

Використання палива з поганою змащувальною здатністю може призвести до відмови рухомих частин двигуна, паливних форсунок і насосів. Порівняно із традиційним нафтовим ДП біодизель характеризується кращими змащувальними властивостями, що відповідають стандартам для мінерального палива згідно ДСТУ 7688 (діаметр плями зносу, визначений за температури 60 °С,  $\leq 460$  мкм). Останнє ж, як правило, вимагає додатків для покращення змащувальних властивостей, тоді як біодизельне паливо саме може бути використане як додаток, що покращує змащувальні властивості ДП навіть у кількості 0,2–1,0 % [40, 78, 135].

З ростом ненасиченості [136] та молекулярної маси естерів за рахунок збільшення як жирнокислотного залишку, так і подовження спиртової групи, їх змащувальні властивості покращуються. Однак вплив ненасиченості є суттєвішим, ніж довжини ланцюга ЖК [34,

Таблиця 6. Відносна зміна складу вихлопних газів при використанні МЕЖК, ЕЕЖК та їх 20 % сумішей з ДП порівняно з чистим ДП

| Компонент вихлопних газів | МЕЖК [141]     |                 | ЕЕЖК [142]     |                 |
|---------------------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|
|                           | 20 % біодизелю | 100 % біодизелю | 20 % біодизелю | 100 % біодизелю |
| СН                        | -20 %          | -67 %           | -47 %          | -64 %           |
| СО                        | -12 %          | -48 %           | -28 %          | -32 %           |
| СО <sub>2</sub>           | -16 %          | -79 %           | -5 %           | -1 %            |
| Димність                  | -12 %          | -47 %           | -12 %          | -49 %           |
| NO <sub>x</sub>           | +2 %           | +10 %           | -33 %          | -27 %           |

37, 39, 42, 48, 136].

Змашувальні властивості зростають при наявності навіть слідових кількостей таких домішок, як моногліцериди та вільні жирні кислоти [137–139]. Тому видалення цих домішок для покращення низькотемпературних властивостей одночасно погіршує змашувальні властивості.

#### **Екологічні характеристики роботи двигуна**

Викиди після згоряння БД сильно залежать від жирно-кислотного складу естерів. Так, вихлопні гази БД зі значним вмістом ненасичених молекул містять більше СО, СН, NO<sub>x</sub> та диму [90].

В табл. 6 показано зміну екологічних характеристик роботи дизельного двигуна на МЕЖК та ЕЕЖК ріпаквої олії порівняно з чистим ДП, а також 20 % їх сумішей із ДП. Видно, що робота на ЕЕЖК кардинально відрізняються від МЕЖК за вмістом оксидів азоту, кількість яких для етилових естерів падає на третину, тоді як для МЕЖК оксиди азоту зростають.

Перевагу 100 % ЕЕЖК та 15, 20, 40, 50, 60, 75, 80 % їх сумішей з ДП порівняно з 100 % ДП віддають і автори робіт [25, 72, 139]. Хоча в роботі [140], порівнюючи 100 % ЕЕЖК та 100 % МЕЖК та їх 20 % суміші з ДП, за екологічними показниками віддається перевага МЕЖК.

ЕЕЖК у порівнянні з МЕЖК показали кращу біодеградацію [136], так при визначенні за методикою СЕС L-33-T-82 при анаеробному зброджуванні протягом перших чотирьох діб розклалось 77 % етилових та 72 % метилових естерів, однак наприкінці аналізу різниця мало відчутна. Так, протягом 21 дня етилові естери ріпаквої олії розклалась на 98,0 %, а метилові – на 97,7 %. Також відмічається менше лакоутворення [43]. В роботі [53] зазначається, що протягом 25,5 тис. км пробігу автомобіля на 100 % ЕЕЖК, дизельний двигун демонстрував надзвичайно хорошу продуктивність.

Потужнісно-екологічні випробування бутилових естерів ЖК було проведено лише в роботі [23], де в якості палива використано суміші БЕЖК на основі соєвої та соняшникової олій (5, 10, 15, 20 та 25 % БД) та ДП. Всі досліджені параметри, а саме цетанове число, температура спалаху, питома потужність, питома витрата палива, шумність двигуна, викиди СН при застосуванні сумішей БЕЖК з ДП покращуються. Од-

нак, спостерігалось збільшення викидів NO<sub>x</sub>. Кращі показники з точки зору низької інтенсивності диму, викидів СН та NO<sub>x</sub> демонструвало паливо на основі соєвої олії з 20 % БЕЖК. Відзначимо однак, що покращення потужнісних характеристик двигуна при його роботі на сумішах ДП з БЕЖК, які через вміст в своєму складі Оксигену мають апіорі нижчу енергоємність порівняно з ДП, ставить під певний сумнів адекватність результатів проведених моторних випробувань.

#### **Висновки**

Підсумовуючи оглянуту інформацію можна констатувати, що збільшення молекулярної маси використаного для переестерифікації тригліцеридів жирних кислот спирту позитивно впливає фактично на всі показники якості одержуваних естерів. Особливо суттєвим є покращення температури застигання. Переважно позитивний вплив має на якість БД і подовження вуглеводневого ланцюга ЖК (за винятком підвищення температури застигання та в'язкості). Підвищення ж ненасиченості олійної сировини дає як позитивні (зниження в'язкості, зниження температури застигання, підвищення змашувальної здатності), так і негативні наслідки (падіння ЦЧ, погіршення окиснювальної стабільності, збільшення викидів СО, СН, NO<sub>x</sub>).

Тому при приготуванні БД, як і у випадку палив нафтового походження, часто доцільним може бути компаундування кількох сумішей естерів для забезпечення належних експлуатаційних характеристик. На відміну від нафтових палив, БД вимагає меншої кількості додатків. Найактуальнішими для нього є антиоксиданти, тоді як займистість та змашувальні властивості у нього доволі високі, а депресатори необхідні лише для МЕЖК.

Отже, використання біоспиртів і БД є дуже перспективним, оскільки має ряд переваг при одержанні естерів жирних кислот. Пальне на їх основі характеризується суттєво кращими низькотемпературними властивостями, що дозволяє використовувати ЖК з більшими ланцюгами при їх синтезі, демонструє кращі екологічні показники та змашувальні властивості порівняно з МЕЖК. Разом з тим, бутилові естери ЖК реальних олій, будучи порівняно мало вивченими, вимагають подальших досліджень, особливо розгорнутих мотор-

них випробувань як в чистому вигляді, так і у сумішах з мінеральним ДП.

### Подяки

Публікація містить результати досліджень, проведених за грантом Президента України за конкурсним проектом Ф75/161-2018 Державного фонду фундаментальних досліджень.

### Література

- Bhuiya M.M.K., Rasul M.G., Khan M.M.K., Ashwath N., Azad A.K., Hazrat M.A., *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2016, **55**, 1129–1146.
- Luque R., Melero A., *Advances in biodiesel production: Process and technologies*, Oxford-Cambridge-Philadelphia-New Delhi, Woodhead Publishing, 2012, 69–90.
- Bringezu S., Schutz H., O'Brien M., Kauppi L., Howarth R.W., McNeely J. *Towards Sustainable Production and Use of Resources: Assessing Biofuels*. UNEP.–2009. – 120 p.
- Knothe G., Van Gerpen J.H., Krahl J. *The Biodiesel Handbook*.– AOCS Press, 2005.– 302 p.
- Tyson K.S. *Biodiesel Handling and Use Guidelines*.– 3 ed. –2009.— DIANE Publishing.– 61 p.
- Atabani A.E., Silitonga A.S., Badruddin I.A., Mahlia T.M.I., Masjuki H.H., Mekhilef S., *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2012, **16** (4), 2070–2093.
- Zhang D. *Crystallization characteristics and fuel properties of tallow methyl esters*, Master Thesis.– 1994.– University of Nebraska-Lincoln.
- Kusdiana D., Saka S., *Fuel*, 2001, **80**, 693–698.
- Kusdiana D., Saka S., *Bioresour. Technol.*, 2004, **91**, 289–295.
- Gopinath A., Sarram K., Velraj R., Kumaresan G., *J. Automob. Eng.*, 2015, **229** (3), 357–390.
- G.Knothe, M.E.G. de Castro, L.F.Razon, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2015, **92** (5), 769–775.
- Shang N.-C., Liu R.-Z., Chen Y.-H., Chang C.-Y., Lin R.H., *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 2012, **43** (3), 354–359.
- Stamenkovic O.S., Velickovic A.V., Veljkovic V.B., *Fuel*, 2011, **90**, 3141–3155.
- Cernoch M., Skopal F., Hajek M., *Eur. J. Lipid. Sci. Technol.*, 2009, **111**, 663–668.
- Anastopoulos G., Zannikov Y., Stournas S., Kalligeros S., *Energies*, 2009, **2**, 362–376.
- Cernoch M., Hajek M., Skopal F., *Bioresour. Technol.*, 2010, **101**, 1213–1219.
- Suppalakpanya K., Ratanawilai S.B., Tonguray C., *Appl. Energy*, 2010, **87**, 2356–2359.
- Brunschwig C., Moussavou W., Blin J., *Progr. Energy Comb. Sci.*, 2012, **38**, 283–301.
- Saravanan N., Puhan S., Nagarajan G., Vedaraman N., *Biomass & Bioenergy*, 2010, **34**, 999–1005.
- Lang X., Dalai A.K., Bakhshi N.N., Reaney M.J., Hertz P.B., *Bioresour. Technol.*, 2001, **80**, 53–62.
- Bouaid A., El Boulifi N., Hahati K., *Chem. Eng. J.*, 2014, **238**, 234–241.
- Sanli H., Canakci M., *Energy & Fuels*, 2008, **22**, 2713–2719.
- Sing A.P., Anbumani K., *Iran. J. Mechan. Eng.*, 2011, **12** (1), 68–85.
- Bajpai D., Tyagi V.K., *J. Oleo Sci.*, 2006, **55** (10), 487–502.
- Патриляк К.І., Патриляк Л.К., Охріменко М.В., Левтеров А.М., Савицький В.Д., Волошина Ю.Г., Манза І.А., Іваненко В.В., Мараховський В.П., Коновалов С.В., Храновська В.І., *Каталіз і нефтехімія*, 2012, (21), 100–103.
- Demirbas A., *Biomass & Bioenergy*, 2009, **33**, 113–118.
- Fadhil A.B., Abdulahad W.S., *Energ. Convers. Manage.*, 2014, **77**, 495–503.
- Babu K.G., Babu A.V., Murthy K.M., *Iran. J. Energy Envir.*, 2016, **7** (3), 315–324.
- Семёнов В.Г., *Авиационно-космическая техника и технология*, 2007, **46** (10), 175–178.
- Allen C.A.W., Watts K.C., Ackman R.G., Pegg M.J., *Fuel*, 1999, **78**, 1319–1326.
- Knothe G., Steidley K.R., *Fuel*, 2007, **86**, 2560–2567.
- Knothe G., Steidley K.R., *Fuel*, 2005, **84**, 1059–1065.
- Freedman B., Bagby M.O., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1990, **67** (9), 565–571.
- Drown D.C., Harper K., Frame E., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2001, **78** (6), 579–584.
- Cavalcante K.S.B., Penha M.N.C., Mendonça K.K.M., Louzeiro H.C., Vasconcelos A.C.S., Maciel A.P., de Souza A.G., Silva F.C., *Fuel*, 2010, **89**, 1172–1176.
- Barbosa D.C., Serra T.M., Meneghetti S.M.P., Meneghetti M.R., *Fuel*, 2010, **89**, 3791–3794.
- Cvengroš J., Paligová J., Cvengrošová Z., *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2006, **108**, 629–635.
- García M., Gonzalo A., Sánchez J.L., Arauzo J., Simoes C., *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.*, 2011, **17** (1), 91–97.
- Kulkarni M.G., Dalai A.K., Bakhshi N.N., *Biore-source Technology*, 2007, **98**, 2027–2033.
- Issariyakul T., Kulkarni M.G., Dalai A.K., Bakhshi N.N., *Fuel Process. Technol.*, 2007, **88**, 429–436.
- Sánchez M., Bergamin F., Peña E., Martínez M., Aracil J., *Fuel*, 2015, **143**, 183–188.
- Joshi H., Moser B.R., Toler J., Walker T., *Biomass & Bioenergy*, 2010, **34**, 14–20.
- Clark S.J., Wagner L., Schrock M.D., Piennaar P.G., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1984, **61** (10), 1632–1638.
- Moser B.R., Vaughn S.F., *Biore-source Technology*, 2010, **101**, 646–653.
- Foglia Th.A., Nelson L.A., Dunn R.O., Marmer

- W.N., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1997, **74** (8), 951–955.
46. Lima J.R.O., Silva R.B., Moura E.M., Moura C.V.R., *Fuel*, 2008, **87**, 1718–1723.
47. Linxing Y., *Dis. Synthesis of fatty acid derivatives as potential biolubricants and their physical properties and boundary lubrication performances Doc.Ph.*, Ames, 2009.
48. Graboski M.S., McCormick R.L., *Prog. Energy Combust. Sci.*, 1998, **24**, 125–164.
49. Schwab A.W., Bagby M.O., Freedman B., *Fuel*, 1987, **66**, 1372–1378.
50. Plessis L.M., Villiers J.B.M., Van der Walt W.H., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1985, **62** (4), 748–752.
51. Патриляк Л.К., Охріменко М.В., Яковенко А.В., Храновська В.І., *Катализ и нефтехимия*, 2008, (16), 81–83.
52. Černoch M., Hájek M., Skopal F., *Bioresource Technology*, 2010, **101**, 7397–7401.
53. Rodríguez-Guerrero J.K., Rubens M.F., Rosa P.T.V., *J. Supercrit. Fluids*, 2013, **83**, 124–132.
54. Silva N.L., Batistella C.B., Filho R.M., Maciel M.R.W., *Energy & Fuels*, 2009, **23**, 5636–5642.
55. Hossain A.B.M.S., Boyce A.N., Salleh A., Chandran S., *Afr. J. Agricultural Res.*, 2010, **5** (14), 1851–1859.
56. Smith P.C., Ngothai Y., Nguyen Q.D., O'Neill B.K., *Fuel*, 2010, **89**, 3517–3522.
57. Wahlen B.D., Barney B.M., Seefeldt L.C., *Energy & Fuels*, 2008, **22**, 4223–4228.
58. Tippayawong N., Kongjareon E., Jompakdee W., *J. Mech. Sci. Technol.*, 2005, **19** (10), 1902–1909.
59. Abigor R.D., Uadia P.O., Foglia T.A., Haas M.J., Jones K.C., Okpefa E., Obibuzor J.U., Bafor M.E., *Biochem. Soc. Trans.*, 2000, **28**, 979–981.
60. McCormick R.L., Graboski M.S., Alleman T.L., Herring A.M., Tyson K.Sh., *Environ. Sci. Technol.*, 2001, **35** (9), 1742–1747.
61. Encinar J.M., Gonzalez J.F., Rodriguez-Reinares A., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, **44** (15), 5491–5499.
62. Alptekin E., Canakci M., *Renewable Energy*, 2008, **33** (12), 2623–2630.
63. Pratas M.J., Freitas S., Oliveira M.B. et al., *J Chem Engng Data*, 2010, **55** (9), 3983–3990.
64. Klopfenstein W.E., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1985, **62** (6), 1029–1031.
65. Achten W.M.J., Verchot L., Franken Y.J., Mathijs E., Singh V.P., Aerts R., Muys B., *Biomass & Bioenergy*, 2008, **32**, 1063–1084.
66. Foidl N., Foidl G., Sanchez M., Mittelbach M., Hackel S., *Bioresource Technology*, 1996, **58**, 77–82.
67. Gübitz G.M., Mittelbach M., Trabi M., *Bioresource Technology*, 1999, **67**, 73–82.
68. Encinar J.M., González J.F., Rodríguez J.J., Tejedor A., *Energy & Fuels*, 2002, **16**, 443–450.
69. Demirbas A., *Bioresource Technology*, 2008, **99**, 1125–1130.
70. Bouaid A., Martinez M., Aracil J., *Chem. Eng. J.*, 2007, **134**, 93–99.
71. Khalil C.N., Leite L.C.F., *Pat.* 20050011112 USA, Publ. 20.01.2005.
72. Сайдахмедов А.И., *Автореф. дис. Использование биоконпонентов для расширения ресурсов и улучшения качества дизельного топлива канд. техн. наук*, Москва, 2012.
73. Knothe G., *Energy Fuels*, 2008, **22**, 1358–1364.
74. Knothe G., *Fuel Process. Technol.*, 2005, **86**, 1059–1070.
75. Dunn R.O. Cold weather properties and performance of biodiesel. In: G Knothe, JH Van Gerpen and J Krahl (eds) *The biodiesel handbook*. Urbana, Illinois: AOCS Press, 2005, pp. 83–121.
76. Davis J.P., Sanders T.H., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2007, **84** (11), 979–987.
77. Lee I., Johnson L.A., Hammond E.G., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1995, **72** (10), 1155–1160.
78. Issariyakul T., Dalai A.K., Desai P., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2011, **88**, 391–402.
79. Harrington K.J., *Biomass*, 1986, **9**, 1–17.
80. Sunderbrink Th., *Pat.* 0716139 Europe, Publ. 12.06.1996.
81. Isbell T.A., Edgcomb M.R., Lowery B.A., *Ind. Crops Prod.*, 2001, **13**, 11–20.
82. Smith P.C., Ngothai Y., Nguyen Q.D., O'Neill B.K., *Fuel*, 2009, **88**, 605–612.
83. Makarevičienė V., Kazancev K., Kazanceva I., *Renew. Energ.*, 2015, **75**, 805–807.
84. Fernández C.M., Ramos M.J., Pérez Á., Rodríguez J.F., *Bioresource Technology*, 2010, **101**, 7019–7024.
85. Bart J.C.J., Palmery N., Cavallaro S., *Biodiesel science and technology: From soil to oil*, Oxford-Cambridge-New Delhi, Woodhead publishing limited, 2010, 226–284.
86. Knothe G., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2006, **83** (10), 823–833.
87. Stournas S., Lois E., Serdari A., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1995, **72** (4), 433–437.
88. Knothe G., Matheaus A.C., Ryan Th.W., *Fuel*, 2003, **82**, 971–975.
89. Knothe G., *Energy & Fuels*, 2012, **26**, 5265–5273.
90. Puhan S., Saravanan N., Nagarajan G., Vedaraman N., *Biomass & Bioenergy*, 2010, **34**, 1079–1088.
91. Ramos M.J., Fernández C.M., Casas A., Rodríguez L., Pérez Á., *Bioresour. Technol.*, 2009, **100**, 261–268.
92. Klopfenstein W.E., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1982, **59** (12), 531–533.
93. Krisnangkura K., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1986, **63** (4), 552–553.
94. El Bassam N. *Handbook of Bioenergy Crops; A Complete Reference to Species, Development and Applications*, London, Wasington, Earthsean, 2010, p.516.

95. Gopinath A., Puhan S., Nagarajan G., *Int. J. Energy Envir.*, 2010, **1** (2), 295–306.
96. Saleh H.E., *Fuel*, 2011, **90**, 421–429.
97. Patrylak L., Patrylak K., Okhrimenko M., Zubenko S., Levterov A., Savytskyi V., *Chemistry and Chemical Technology*, 2015, **9** (3), 383–390.
98. Joshi H., Moser B.R., Toler J., Smith W.F., Walker T., *Renew. Energy*, 2010, **35**, 2207–2210.
99. Vedaraman N., Puhan S., Nagarajan G., Velappan K.C., *Int. J. Green Energy*, 2011, **8** (3), 383–397.
100. Kwanchareon P., Luengnaruemitchai A., Jai-In S., *Fuel*, 2007, **86**, 1053–1061.
101. Selvan V.A.M., Anand R.B., Udayakumar M., *Energy & Fuels*, 2009, **23**, 5413–5422.
102. Mehta R.N., Chakraborty M., Mahanta P., Parikh P.A., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010, **49**, 7660–7665.
103. Derimbas A., *Fuel*, 2008, **87** (8–9), 1743–1748.
104. Guo Y., Wei H., Yang F., Li D. et al., *J. Hazard. Mater.*, 2009, **167**, 625–629.
105. Imtenan S., Masjuki H.H., Varman M., *Proced. Eng.*, 2014, **90**, 472–477.
106. Imtenan S., Masjuki H.H., Varman M., *Energ. Convers. Manage.*, 2014, **83**, 149–158.
107. Aydin H., Ilkılıç C., *App., Term. Eng.*, 2010, **30**, 1199–1204.
108. Sivalakshmi S., Balusamy T., *Int. J. Green Energy*, 2012, **9** (3), 218–228.
109. Makarevičienė V., Kazancev K., Kazanceva I., *Renew. Energy*, 2015, **75**, 805–807.
110. Zhu L., Cheung C.S., Zhang W.G., Huang Zh., *Fuel*, 2011, **90**, 1743–1750.
111. Yilmaz N., Sanchez T.M., *Energy*, 2012, **46**, 126–129.
112. Patrylak L.K., Patrylak K.I., Okhrimenko M.V., Ivanenko V.V., Zubenko S.O., Levterov A.M., Marakhovskiy V.P., Savytskyi V.D., *Fuel*, 2013, **113**, 650–653.
113. Anbarasu A., Saravanan M., Loganathan M., *Int. J. Green Energy*, 2013, **10** (1), 90–102.
114. Yilmaz N., Vigil F.M., Benalil K., Davis S.M., Calva A., *Fuel*, 2014, **135**, 46–50.
115. Rakopoulos D.C., *Fuel*, 2013, **105**, 603–613.
116. Yilmaz N., *Energy*, 2012, **40**, 210–213.
117. Giakoumis E.G., Rakopoulos C.D., Dimaratos A.M., Rakopoulos D.C., *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2013, **17**, 170–190.
118. Randazzo M.L., Sodr  J.R., *Fuel*, 2011, **90**, 98–103.
119. Shi X., Yu Y., He H., *Fuel*, 2005, **84**, 1543–1549.
120. Frankel E.N., *Prog. Lipid Res.*, 1984, **23** (4), 197–221.
121. Knothe G., *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2006, **108** (6), 493–500.
122. Yamane K., Kawasaki K., Sone K et al., *Int. J. Engine Res.*, 2007, **8** (3), 307–319.
123. Prankl H. *Stability of biodiesel*. In: G Knothe, JH Van Gerpen and J Krahl (eds) *The biodiesel handbook*. Urbana, Illinois: AOCS Press, 2005, pp. 127–136.
124. Knothe G., *Fuel Proc. Technol.*, 2007, **88** (7), 669–677.
125. Tang H., Wang A., Salley S.O., Simon Ng K.Y., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2008, **85** (4), 373–382.
126. Liang Y.C., May C.Y., Foon C.S., Ngan M.A., Hock Ch.Ch., Basiron Y., *Fuel*, 2006, **85** (5–6), 867–870.
127. Jain S., Sharma M.P., *Renew. Sustainable Energy Rev.*, 2010, **14** (2), 667–678.
128. Paligova J., Jorikova L., Cvengros J., *Energy Fuels*, 2008, **22** (3), 1991–1996.
129. Moser B.R., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2009, **86** (7), 699–706.
130. Jham G.N., Moser B.R., Shah Sh.N., Holser R.A., Dhingra O.D., Vaughn S.F., Berhow M.A., Winkler-Moser J.K., Isbell T.A., Holloway R.K., Walter E.L., Natalino R., Anderson J.C., Stelly D.M., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2009, **86**, 917–926.
131. Joshi H.Ch., Toler J., Walker T., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2008, **85**, 357–363.
132. Ali Y., Hanna M.A., Cuppett S.L., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1995, **72** (12), 1557–1564.
133. Moser B.R., Williams A., Haas M.J., McCormick R.L., *Fuel Proc. Technol.*, 2009, **90** (9), 1122–1128.
134. Freedman B., Bagby M.O., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1989, **66** (11), 1601–1605.
135. Хайрудинов И.Р., Жирнов Б.С., Сидрач ва И.И., Теляш ва Э.Г., *Пат. 2426770 РФ*, Публ. 20.08.2011.
136. Makareviciene V., Janulis P., *Renew. Energy*, 2003, **28**, 2395–2403.
137. Anastopoulos G., Lois E., Karonis D., Zanikos F., Kalligeros S., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2001, **40** (1), 452–456.
138. Kajdas C., Majzner M., *Lubric Sci.*, 2001, **14** (1), 83–108.
139. Minami I., Hong H., Mathur N.C., *J. Synthetic Lubric.*, 1999, **16** (1), 1–12.
140. Baiju B., Naik M.K., Das L.M., *Renew. Energy*, 2009, **34**, 1616–1621.
141. Kiss A.A., Dimian A.C., Rothenberg G., *Adv. Synth. Catal.*, 2006, **348**, 75–81.
142. Патриляк Л.К., Патриляк К.И., Охріменко М.В., Левтеров А.М., Мараховський В.П., Савицький В.Д., Іваненко В.В., Коновалов С.В., Волошина Ю.Г., *Катализ и нефтехимия*, 2012, **20**, 39–42.

### References

1. Bhuiya M.M.K., Rasul M.G., Khan M.M.K., Ashwath N., Azad A.K., Hazrat M.A., *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2016, **55**, 1129–1146.
2. Luque R., Melero A., *Advances in biodiesel production: Process and technologies*, Oxford-Cambridge-Philadelphia-New Delhi, Woodhead Publishing, 2012, 69–90.

3. Bringezu S., Schutz H., O'Brien M., Kauppi L., Howarth R.W., McNeely J. *Towards Sustainable Production and Use of Resources: Assessing Biofuels*. UNEP.– 2009. –120 p.
4. Knothe G., Van Gerpen J.H., Krahl J. *The Biodiesel Handbook*.– AOCS Press, 2005.– 302 p.
5. Tyson K.S. *Biodiesel Handling and Use Guidelines*.– 3 ed. –2009.— DIANE Publishing.– 61 p.
6. Atabani A.E., Silitonga A.S., Badruddin I.A., Mahlia T.M.I., Masjuki H.H., Mekhilef S., *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2012, **16** (4), 2070–2093.
7. Zhang D. *Crystallization characteristics and fuel properties of tallow methyl esters*, Master Thesis.– 1994.– University of Nebraska-Lincoln.
8. Kusdiana D., Saka S., *Fuel*, 2001, **80**, 693–698.
9. Kusdiana D., Saka S., *Bioresour. Technol.*, 2004, **91**, 289–295.
10. Gopinath A., Sarram K., Velraj R., Kumaresan G., *J. Automob. Eng.*, 2015, **229** (3), 357–390.
11. G.Knothe, M.E.G. de Castro, L.F.Razon, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2015, **92** (5), 769–775.
12. Shang N.-C., Liu R.-Z., Chen Y.-H., Chang C.-Y., Lin R.H., *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 2012, **43** (3), 354–359.
13. Stamenkovic O.S., Velickovic A.V., Veljkovic V.B., *Fuel*, 2011, **90**, 3141–3155.
14. Cernoch M., Skopal F., Hajek M., *Eur. J. Lipid. Sci. Technol.*, 2009, **111**, 663–668.
15. Anastopoulos G., Zannikov Y., Stournas S., Kalligeros S., *Energies*, 2009, **2**, 362–376.
16. Cernoch M., Hajek M., Skopal F., *Bioresour. Technol.*, 2010, **101**, 1213–1219.
17. Suppalakpanya K., Ratanawilai S.B., Tongurai C., *Appl. Energy*, 2010, **87**, 2356–2359.
18. Brunschwig C., Moussavou W., Blin J., *Progr. Energy Comb. Sci.*, 2012, **38**, 283–301.
19. Saravanan N., Puhan S., Nagarajan G., Vedaraman N., *Biomass & Bioenergy*, 2010, **34**, 999–1005.
20. Lang X., Dalai A.K., Bakhshi N.N., Reaney M.J., Hertz P.B., *Bioresour. Technol.*, 2001, **80**, 53–62.
21. Bouaid A., El Boulifi N., Hahati K., *Chem. Eng. J.*, 2014, **238**, 234–241.
22. Sanli H., Canakci M., *Energy & Fuels*, 2008, **22**, 2713–2719.
23. Sing A.P., Anbumani K., *Iran. J. Mechan. Eng.*, 2011, **12** (1), 68–85.
24. Bajpai D., Tyagi V.K., *J. Oleo Sci.*, 2006, **55** (10), 487–502.
25. Patrylak K.I., Patrylak L.K., Okhrimenko M.V., Levterov A.M., Savytskyi V.D., Voloshyna Yu.G., Manza I.A., Ivanenko V.V., Marakhovskiy V.P., Konovalov C.B., Khranovska V.I., *Kataliz i Neftekhimia*, 2012, (21), 100–103 (in Ukrainian).
26. Demirbas A., *Biomass & Bioenergy*, 2009, **33**, 113–118.
27. Fadhil A.B., Abdulahad W.S., *Energ. Convers. Manage.*, 2014, **77**, 495–503.
28. Babu K.G., Babu A.V., Murthy K.M., *Iran. J. Energy Envir.*, 2016, **7** (3), 315–324.
29. Semenov V.G. *Aviatsyonno-kosmicheskaya tehnika i tehnologia*, 2007, **46** (10), 175–178 (in Russian).
30. Allen C.A.W., Watts K.C., Ackman R.G., Pegg M.J., *Fuel*, 1999, **78**, 1319–1326.
31. Knothe G., Steidley K.R., *Fuel*, 2007, **86**, 2560–2567.
32. Knothe G., Steidley K.R., *Fuel*, 2005, **84**, 1059–1065.
33. Freedman B., Bagby M.O., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1990, **67** (9), 565–571.
34. Drown D.C., Harper K., Frame E., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2001, **78** (6), 579–584.
35. Cavalcante K.S.B., Penha M.N.C., Mendonça K.K.M., Louzeiro H.C., Vasconcelos A.C.S., Maciel A.P., de Souza A.G., Silva F.C., *Fuel*, 2010, **89**, 1172–1176.
36. Barbosa D.C., Serra T.M., Meneghetti S.M.P., Meneghetti M.R., *Fuel*, 2010, **89**, 3791–3794.
37. Cvengroš J., Paligová J., Cvengrošová Z., *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2006, **108**, 629–635.
38. Garcia M., Gonzalo A., Sánchez J.L., Arauzo J., Simoes C., *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.*, 2011, **17** (1), 91–97.
39. Kulkarni M.G., Dalai A.K., Bakhshi N.N., *Biore-source Technology*, 2007, **98**, 2027–2033.
40. Issariyakul T., Kulkarni M.G., Dalai A.K., Bakhshi N.N., *Fuel Process. Technol.*, 2007, **88**, 429–436.
41. Sánchez M., Bergamin F., Peña E., Martínez M., Aracil J., *Fuel*, 2015, **143**, 183–188.
42. Joshi H., Moser B.R., Toler J., Walker T., *Biomass & Bioenergy*, 2010, **34**, 14–20.
43. Clark S.J., Wagner L., Schrock M.D., Piennaar P.G., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1984, **61** (10), 1632–1638.
44. Moser B.R., Vaughn S.F., *Bioresource Technology*, 2010, **101**, 646–653.
45. Foglia Th.A., Nelson L.A., Dunn R.O., Marmer W.N., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1997, **74** (8), 951–955.
46. Lima J.R.O., Silva R.B., Moura E.M., Moura C.V.R., *Fuel*, 2008, **87**, 1718–1723.
47. Linxing Y., *Dis. Synthesis of fatty acid derivatives as potential biolubricants and their physical properties and boundary lubrication performances Doc.Ph.*, Ames, 2009.
48. Graboski M.S., McCormick R.L., *Prog. Energy Combust. Sci.*, 1998, **24**, 125–164.
49. Schwab A.W., Bagby M.O., Freedman B., *Fuel*, 1987, **66**, 1372–1378.
50. Plessis L.M., Villiers J.B.M., Van der Walt W.H., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1985, **62** (4), 748–752.
51. Patrylak L.K., Okhrimenko M.V., Yakovenko A.V., Khranovska V.I., *Kataliz i neftekhimia*, 2008, (16), 81–83 (in Ukrainian).
52. Černoch M., Hájek M., Skopal F., *Bioresource Technology*, 2010, **101**, 7397–7401.
53. Rodríguez-Guerrero J.K., Rubens M.F., Rosa P.T.V., *J. Supercrit. Fluids*, 2013, **83**, 124–132.

54. Silva N.L., Batistella C.B., Filho R.M., Maciel M.R.W., *Energy & Fuels*, 2009, **23**, 5636–5642.
55. Hossain A.B.M.S., Boyce A.N., Salleh A., Chandran S., *Afr. J. Agricultural Res.*, 2010, **5** (14), 1851–1859.
56. Smith P.C., Ngothai Y., Nguyen Q.D., O'Neill B.K., *Fuel*, 2010, **89**, 3517–3522.
57. Wahlen B.D., Barney B.M., Seefeldt L.C., *Energy & Fuels*, 2008, **22**, 4223–4228.
58. Tipprayawong N., Kongjareon E., Jompakdee W., *J. Mech. Sci. Technol.*, 2005, **19** (10), 1902–1909.
59. Abigor R.D., Uadia P.O., Foglia T.A., Haas M.J., Jones K.C., Okpefa E., Obibuzor J.U., Bafor M.E., *Biochem. Soc. Trans.*, 2000, **28**, 979–981.
60. McCormick R.L., Graboski M.S., Alleman T.L., Herring A.M., Tyson K.Sh., *Environ. Sci. Technol.*, 2001, **35** (9), 1742–1747.
61. Encinar J.M., Gonzalez J.F., Rodriguez-Reinares A., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, **44** (15), 5491–5499.
62. Alptekin E., Canakci M., *Renewable Energy*, 2008, **33** (12), 2623–2630.
63. Pratas M.J., Freitas S., Oliveira M.B. et al., *J Chem Engng Data*, 2010, **55** (9), 3983–3990.
64. Klopfenstein W.E., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1985, **62** (6), 1029–1031.
65. Achten W.M.J., Verchot L., Franken Y.J., Mathijs E., Singh V.P., Aerts R., Muys B., *Biomass & Bioenergy*, 2008, **32**, 1063–1084.
66. Foidl N., Foidl G., Sanchez M., Mittelbach M., Hackel S., *Bioresource Technology*, 1996, **58**, 77–82.
67. Gübitz G.M., Mittelbach M., Trabi M., *Bioresource Technology*, 1999, **67**, 73–82.
68. Encinar J.M., González J.F., Rodríguez J.J., Tejedor A., *Energy & Fuels*, 2002, **16**, 443–450.
69. Demirbas A., *Bioresource Technology*, 2008, **99**, 1125–1130.
70. Bouaid A., Martinez M., Aracil J., *Chem. Eng. J.*, 2007, **134**, 93–99.
71. Khalil C.N., Leite L.C.F., *Pat.* 20050011112 USA, Publ. 20.01.2005.
72. Saidakhmetov A.I., *Avtoref. dis.* “Ispolzovanie biokomponentov dlia rasshyrenia resursov i uluchshenia kachestva diselnogo topliva”, kand. teh. nauk, Moskva, 2012 (in Russian).
73. Knothe G., *Energy Fuels*, 2008, **22**, 1358–1364.
74. Knothe G., *Fuel Process. Technol.*, 2005, **86**, 1059–1070.
75. Dunn RO. Cold weather properties and performance of biodiesel. In: G Knothe, JH Van Gerpen and J Krahl (eds) *The biodiesel handbook*. Urbana, Illinois: AOCS Press, 2005, pp. 83–121.
76. Davis J.P., Sanders T.H., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2007, **84** (11), 979–987.
77. Lee I., Johnson L.A., Hammond E.G., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1995, **72** (10), 1155–1160.
78. Issariyakul T., Dalai A.K., Desai P., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2011, **88**, 391–402.
79. Harrington K.J., *Biomass*, 1986, **9**, 1–17.
80. Sunderbrink Th., *Pat.* 0716139 Europe, Publ. 12.06.1996.
81. Isbell T.A., Edgcomb M.R., Lowery B.A., *Ind. Crops Prod.*, 2001, **13**, 11–20.
82. Smith P.C., Ngothai Y., Nguyen Q.D., O'Neill B.K., *Fuel*, 2009, **88**, 605–612.
83. Makarevičienė V., Kazancev K., Kazanceva I., *Renew. Energy*, 2015, **75**, 805–807.
84. Fernández C.M., Ramos M.J., Pérez Á., Rodríguez J.F., *Bioresource Technology*, 2010, **101**, 7019–7024.
85. Bart J.C.J., Palmery N., Cavallaro S., *Biodiesel science and technology: From soil to oil*, Oxford-Cambridge-New Delhi, Woodhead publishing limited, 2010, 226–284.
86. Knothe G., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2006, **83** (10), 823–833.
87. Stournas S., Lois E., Serdari A., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1995, **72** (4), 433–437.
88. Knothe G., Matheaus A.C., Ryan Th.W., *Fuel*, 2003, **82**, 971–975.
89. Knothe G., *Energy & Fuels*, 2012, **26**, 5265–5273.
90. Puhan S., Saravanan N., Nagarajan G., Vedaraman N., *Biomass & Bioenergy*, 2010, **34**, 1079–1088.
91. Ramos M.J., Fernández C.M., Casas A., Rodríguez L., Pérez Á., *Bioresour. Technol.*, 2009, **100**, 261–268.
92. Klopfenstein WE., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1982, **59** (12), 531–533.
93. Krisnangkura K., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1986, **63** (4), 552–553.
94. El Bassam N. *Handbook of Bioenergy Grops; A Complete Reference to Species, Development and Applications*, London, Wasington, Earthsean, 2010, p.516.
95. Gopinath A., Puhan S., Nagarajan G., *Int. J. Energy Envir.*, 2010, **1** (2), 295–306.
96. Saleh H.E., *Fuel*, 2011, **90**, 421–429.
97. Patrylak L., Patrylak K., Okhrimenko M., Zubenko S., Levterov A., Savvitskyi V., *Chemistry and Chemical Technology*, 2015, **9** (3), 383–390.
98. Joshi H., Moser B.R., Toler J., Smith W.F., Walker T., *Renew. Energy*, 2010, **35**, 2207–2210.
99. Vedaraman N., Puhan S., Nagarajan G., Velappan K.C., *Int. J. Green Energy*, 2011, **8** (3), 383–397.
100. Kwanchareon P., Luengnaruemitchai A., Jai-In S., *Fuel*, 2007, **86**, 1053–1061.
101. Selvan V.A.M., Anand R.B., Udayakumar M., *Energy & Fuels*, 2009, **23**, 5413–5422.
102. Mehta R.N., Chakraborty M., Mahanta P., Parikh P.A., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010, **49**, 7660–7665.
103. Derimbass A., *Fuel*, 2008, **87** (8–9), 1743–1748.
104. Guo Y., Wei H., Yang F., Li D. et al., *J. Hazard. Mater.*, 2009, **167**, 625–629.
105. Imtenan S., Masjuki H.H., Varman M., *Proced. Eng.*, 2014, **90**, 472–477.
106. Imtenan S., Masjuki H.H., Varman M., *Energy Convers. Manage*, 2014, **83**, 149–158.

107. Aydin H., İlkılıç C., *App., Term. Eng.*, 2010, **30**, 1199–1204.
108. Sivalakshmi S., Balusamy T., *Int. J. Green Energy*, 2012, **9** (3), 218–228.
109. Makarevičienė V., Kazancev K., Kazanceva I., *Renew. Energ.*, 2015, **75**, 805–807.
110. Zhu L., Cheung C.S., Zhang W.G., Huang Zh., *Fuel*, 2011, **90**, 1743–1750.
111. Yilmaz N., Sanchez T.M., *Energy*, 2012, **46**, 126–129.
112. Patrylak L.K., Patrylak K.I., Okhrimenko M.V., Ivanenko V.V., Zubenko S.O., Levterov A.M., Marakhovskiy V.P., Savytskyi V.D., *Fuel*, 2013, **113**, 650–653.
113. Anbarasu A., Saravanan M., Loganathan M., *Int. J. Green Energy*, 2013, **10** (1), 90–102.
114. Yilmaz N., Vigil F.M., Benalil K., Davis S.M., Calva A., *Fuel*, 2014, **135**, 46–50.
115. Rakopoulos D.C., *Fuel*, 2013, **105**, 603–613.
116. Yilmaz N., *Energy*, 2012, **40**, 210–213.
117. Giakoumis E.G., Rakopoulos C.D., Dimaratos A.M., Rakopoulos D.C., *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2013, **17**, 170–190.
118. Randazzo M.L., Sodr  J.R., *Fuel*, 2011, **90**, 98–103.
119. Shi X., Yu Y., He H., *Fuel*, 2005, **84**, 1543–1549.
120. Frankel E.N., *Prog. Lipid Res.*, 1984, **23** (4), 197–221.
121. Knothe G., *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2006, **108** (6), 493–500.
122. Yamane K., Kawasaki K., Sone K et al., *Int. J. Engine Res.*, 2007, **8** (3), 307–319.
123. Prankl H. *Stability of biodiesel*. In: G Knothe, JH Van Gerpen and J Krahl (eds) *The biodiesel handbook*. Urbana, Illinois: AOCS Press, 2005, pp. 127–136.
124. Knothe G., *Fuel Proc. Technol.*, 2007, **88** (7), 669–677.
125. Tang H., Wang A., Salley S.O., Simon Ng K.Y., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2008, **85** (4), 373–382.
126. Liang Y.C., May C.Y., Foon C.S., Ngan M.A., Hock Ch.Ch., Basiron Y., *Fuel*, 2006, **85** (5–6), 867–870.
127. Jain S., Sharma M.P., *Renew. Sustainable Energy Rev.*, 2010, **14** (2), 667–678.
128. Paligova J., Jorikova L., Cvengros J., *Energy Fuels*, 2008, **22** (3), 1991–1996.
129. Moser B.R., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2009, **86** (7), 699–706.
130. Jham G.N., Moser B.R., Shah Sh.N., Holser R.A., Dhingra O.D., Vaughn S.F., Berhow M.A., Winkler-Moser J.K., Isbell T.A., Holloway R.K., Walter E.L., Natalino R., Anderson J.C., Stelly D.M., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2009, **86**, 917–926.
131. Joshi H.Ch., Toler J., Walker T., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2008, **85**, 357–363.
132. Ali Y., Hanna M.A., Cuppett S.L., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1995, **72** (12), 1557–1564.
133. Moser B.R., Williams A., Haas M.J., McCormick R.L., *Fuel Proc. Technol.*, 2009, **90** (9), 1122–1128.
134. Freedman B., Bagby M.O., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1989, **66** (11), 1601–1605.
135. Hairudinov I.R., Zhyrnov B.S., Sidracheva I.I., Telyasheva E.G., *Pat. RF 2426770*, Publ. 20.08.2011 (in Russian).
136. Makareviciene V., Janulis P., *Renew. Energ.*, 2003, **28**, 2395–2403.
137. Anastopoulos G., Lois E., Karonis D., Zanicos F., Kalligeros S., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2001, **40** (1), 452–456.
138. Kajdas C., Majzner M., *Lubric Sci.*, 2001, **14** (1), 83–108.
139. Minami I., Hong H., Mathur N.C., *J. Synthetic Lubric.*, 1999, **16** (1), 1–12.
140. Baiju B., Naik M.K., Das L.M., *Renew. Energ.*, 2009, **34**, 1616–1621.
141. Kiss A.A., Dimian A.C., Rothenberg G., *Adv. Synth. Catal.*, 2006, **348**, 75–81.
142. Patrylak L.K., Patrylak K.I., Okhrimenko M.V., Levterov A.M., Marakhovskiy V.P., Savytskyi V.D., Ivanenko V.V., Konovalov S.V., Voloshena Yu.G., *Kataliz i neftekhimia*, 2012, 20, 39–42 (in Ukrainian).

Надійшла до редакції 18.10.2018



## Сравнение физико-химических и эксплуатационных свойств биодизельного топлива на основе метанола и биоспиртов

С.А. Зубенко, Л.К. Патриляк, С.В. Коновалов

*Институт биоорганической химии и нефтехимии им. В.П. Кухаря НАН Украины,  
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1, тел./факс: (044) 559-98-00*

Биодизельное топливо по сравнению с традиционным дизельным имеет ряд преимуществ, наиболее важными среди которых являются биовозобновляемость масляного сырья, быстрая биологическая деградация, нетоксичность, совместимость с нефтяным дизельным топливом. Несмотря на значительное количество литературных источников посвященных биодизелю, на сегодня практически отсутствуют систематизированные данные относительно влияния особенностей состава исходного сырья на свойства топлива. Традиционным спиртом для производства биодизельного топлива остается метанол, хотя использование биоспиртов – этилового и бутилового – сделало бы сырье полностью биовозобновляемым. Поэтому целью работы был анализ литературных данных с обнаружением особенностей влияния природы исходного сырья производства биодизеля, а именно длины алкильной цепи спирта и жирнокислотного состава масляной компоненты, на физико-химические (плотность, вязкость) и эксплуатационные (низкотемпературные свойства, окислительная стабильность, цетановое число, мощностные и экологические показатели работы дизельного двигателя) свойства получаемого топлива. Проанализированы требования современных стандартов к минеральному дизельному и биодизельному топливу. На основании анализа массива литературных данных установлено, что с возрастанием молекулярной массы спирта в ряду метанол-бутанол происходит некоторое увеличение кинематической вязкости получаемых эфиров жирных кислот. Значения для бутиловых эфиров находятся на верхней границе допускаемых стандартами, тогда как плотность биодизельного топлива падает с ростом углеводородной цепи спирта. Так же падает и температура помутнения и застывания. Значения цетанового числа больше зависят от длины углеродной цепи жирной кислоты, а не спирта. Они растут в меру увеличения молекулярной массы жирных кислот и в меру уменьшения количества ненасыщенных связей. Показано также, что этиловые и бутиловые эфиры жирных кислот имеют более высокую окислительную стабильность и теплоту сгорания, демонстрируют лучшие экологические показатели при работе дизельного двигателя, что дает им существенные преимущества в сравнении с метиловыми эфирами при использовании в роли топлива. Однако на сегодняшний день бутиловые эфиры жирных кислот растительных масел сравнительно мало изучены, поэтому требуют дальнейших исследований, особенно развернутых моторных испытаний, как в чистом виде, так и в виде смесей с минеральным топливом.

**Ключевые слова:** биодизельное топливо, масла растительные, эфиры жирных кислот метиловые, эфиры жирных кислот этиловые, эфиры жирных кислот бутиловые, стабильность окислительная, вязкость, плотность, свойства низкотемпературные, число цетановое

## Comparison of physicochemical and performance properties of biodiesel fuel based on methanol and bioalcohols

*S.O. Zubenko, L.K. Patrylak, S.V. Konovalov*

*V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of NAS of Ukraine,  
1, Murmanska str., 02094 Kyiv, Ukraine, Tel.: (044) 559-98-00*

Biodiesel fuel has a number of advantages over traditional diesel fuel, among the most important of which are the bio-renewability of oil feedstock, rapid biological degradation, non-toxicity, compatibility with petroleum diesel fuel. Despite a significant amount of literary sources related to biodiesel, today there is practically no systematic data on influence of characteristics of the raw material composition on the properties of the fuel. Methanol remains the traditional alcohol for biodiesel fuel production, although the use of bio-alcohols – ethanol and butanol – would make the raw materials completely bio-renewable. Therefore, the purpose of the work was to analyze the literature data and to reveal the peculiarities of influence of nature of the raw-stuff for biodiesel production, namely the length of the hydrocarbon chain of alcohol and the fatty acid composition of the oil component, on physicochemical (density, viscosity) and performance (low-temperature properties, oxidative stability, cetane number, power and environmental performance of the diesel engine) properties of the fuel produced. The requirements of modern standards for mineral diesel and biodiesel fuel have been analyzed. Based on the analysis of literature data, it has been established that with an increase of alcohol molecular weight in the methanol-butanol series, there is a slight increase in the kinematic viscosity of the resulting fatty acid esters. The values for butyl esters are at the upper limit allowed by the standards, while the density of biodiesel fuel declines with increase of hydrocarbon chain of alcohol. The temperature of cloudiness and freezing also declines. The values of the cetane number are more dependent on the length of carbon chain of the fatty acid, and not alcohol. They grow in proportion to the increase in molecular weight of fatty acids and to the extent of reduction in number of unsaturated bonds. It has also been shown that ethyl and butyl esters of fatty acids have a higher oxidative stability and heat of combustion, demonstrate better environmental performance during operation of a diesel engine, which gives them significant advantages compared to the methyl esters used as a fuel. However, to date, butyl esters of fatty acids of vegetable oils are relatively poorly studied, and therefore require further research, especially extensive motor tests, both in pure form and in the form of mixtures with mineral fuels.

**Keywords:** biodiesel fuel, vegetable oils, methyl fatty acid esters, ethyl fatty acid esters, butyl fatty acid esters, oxidative stability, viscosity, density, low-temperature properties, cetane number