Тип статьи: научная
УДК 665.753.4
DOI: 10.35887/2305-2538-2022-5-120-133

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА БИОДИЗЕЛЬНЫХ И СМЕСЕВЫХ ТОПЛИВ

Анна Владимировна Чернышева[1], Анна Дмитриевна Черепанова[2], Борис Иванович Колобков[3], Алексей Юрьевич Корнев[4], Станислав Александрович Нагорнов[5]
[1,2,3]25 ГосНИИ химмотологии Министерства обороны РФ, Москва, Россия
[1]Chernysheva.an.vl@ya.ru, ORCID: https://orcid.org/0000-0003-4637-8802
[2]kulazhskaya_92@inbox.ru, ORCID: https://orcid.org/0000-0003-2158-4255
[3]bkolobkov@yandex.ru, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-8962-6469, Researcher ID: C-4208-2016
[4,5] Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве, Тамбов, Россия
[4]vniitinlab7@yandex.ru, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-2765-2506, Scopus AI: 57222153839, 57474873900, WoS Researcher ID: U-9704-2017
[5]snagornov@yandex.ru, Scopus AI: 6603109573

Авторы, ответственные за переписку: Борис Иванович Колобков, Алексей Юрьевич Корнев
Corresponding authors: Boris Kolobkov, Alexey Kornev

Реферат. *Несколько свойств, определяющих пригодность метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК) в качестве компонента дизельного топлива, выделено на основании литературного обзора. Два свойства, которые больше всего меняются в зависимости от изменений в исходном сырьесчитаются наиболее важными. Это предельная температура фильтруемости и окислительная стабильность. Предложен оптимальный жирнокислотный состав МЭЖК для этих двух показателей: относительно низкие содержания насыщенных ЖК и полиненасыщенных ЖК и высокое содержание мононенасыщенных ЖК. Проведено сравнение физико-химических и эксплуатационных свойств метиловых эфиров рыжикового и рапсового масел после их хранения. Определено, что показатели плотности и вязкости несколько превышают верхний предел, установленный для дизельных топлив по ГОСТ 32511, при этом следует отметить высокие значения цетановых чисел и хорошую смазывающую способность. По нулевому значению гидропероксидного числа МЭЖК рыжикового масла со сроком хранения 5 лет можно сделать предварительный вывод о том, что данное топливо в чистом виде (B100) может храниться как минимум 5 лет. Логично предположить, что примеси, в том числе естественные антиоксиданты (токоферолы), входящие в состав биодизеля из нерафинированного масла, способствуют защите окислительных процессов от радикального взаимодействия с кислородом воздуха.*

Ключевые слова: *биодизельные топлива, смесевые топлива, окислительная стабильность, метиловые эфиры жирных кислот, рыжиковое масло, рапсовое масло.*

A PHYSICO-CHEMICAL AND OPERATIONAL PROPERTIES OF BIODIESEL AND COMPOSITION FUELS

Anna Chernysheva[1], Anna Cherepanova[2], Boris Kolobkov[3], Kornev Alexey[4], Stanislav Nagornov[5]
[1,2,3]25-th State Research Institute of Chemmotology Ministry of Defence of Russian Federation, Moscow, Russia
[1]Chernysheva.an.vl@ya.ru, ORCID: https://orcid.org/0000-0003-4637-8802
[2]kulazhskaya_92@inbox.ru, ORCID: https://orcid.org/0000-0003-2158-4255
[3]bkolobkov@yandex.ru, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-8962-6469, Researcher ID: C-4208-2016

[4,5]*All-Russian Research Institute for Use of Machinery and Petroleum Products in Agriculture, Tambov, Russia*
[4]vniitinlab7@yandex.ru, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-2765-2506, Scopus AI: 57222153839, 57474873900, WoS Researcher ID: U-9704-2017
[5]snagornov@yandex.ru, Scopus AI: 6603109573

Abstract. *Several properties that determine the suitability of fatty acid methyl esters (FAMEs) as a diesel fuel component have been identified based on a literature review. The two properties that change the most with changes in the feedstock are considered the most important. These are the limiting filterability temperature and oxidative stability. The optimal fatty acid composition of FAMEs for these two indicators has been proposed: relatively low content of saturated fatty acids and polyunsaturated fatty acids and a high content of monounsaturated fatty acids. A comparison of the physicochemical and operational properties of methyl esters of camelina and rapeseed oils after their storage was carried out. It was determined that the density and viscosity indicators slightly exceed the upper limit established for diesel fuels according to GOST 32511, while high cetane numbers and good lubricity should be noted. A preliminary conclusion that this fuel in its pure form (B100) can be stored for at least 5 years can be drawn from the zero value of the FAME hydroperoxide value of camelina oil with a shelf life of 5 years It is logical to assume that impurities, including natural antioxidants (tocopherols), which are part of biodiesel from unrefined oil, help protect oxidative processes from radical interaction with atmospheric oxygen.*

Keywords: *biodiesel fuels, composition fuels, oxidative stability, methyl esters of fatty acids, camelina oil, rapeseed oil.*

Для цитирования: Чернышева А.В., Черепанова А.Д., Колобков Б.И., Корнев А.Ю., Нагорнов С.А. Физико-химические и эксплуатационные свойства биодизельных и смесевых топлив // Наука в центральной России. 2022. № 5 (59), С. 120-133. https://doi.org/10.35887/2305-2538-2022-5-120-133.

For citation: Chernysheva A., Cherepanova A., Kolobkov B., Kornev A., Nagornov S. Physico-chemical and operational properties of biodiesel and composition fuels. *Nauka v central'noj Rossii* = Science in the Central Russia: 2022; 5(59): 120-133. (In Russ.) https://doi.org/10.35887/2305-2538-2022-5-120-133.

Введение. Одним из факторов мирового интереса к биотопливам является проблема увеличения выбросов парниковых газов (ПГ), в частности CO_2. В 2019 году Российская Федерация присоединилась к Парижскому соглашению (The Paris Agreement) по стабилизации выбросов CO_2. Крупным эмитентом ПГ является транспортный сектор, его вклад в общую эмиссию в 2014 г по оценкам IEM, составил более 20% [1].

Биодизельное топливо определяется ASTM как топливо, состоящее из моноалкиловых эфиров длинноцепочечных жирных кислот, полученных из растительных масел или животных жиров, обозначенных как B100 [2]. Более низкие концентрации, например, 20 % раствор биодизеля в нефтяном дизельном топливе обозначают B20, правильно называются «смесевыми биодизельными топливами».

Свойства биодизельного топлива в значительной степени зависят от жирнокислотного состава растительных масел и животных жиров, используемых для его получения. В наиболее значительной степени на физико-химические и эксплуатационные свойства биодизельного топлива влияют длина углеводородной цепочки жирных кислот (ЖК) и степень ненасыщенности ЖК. В структуре распространенных растительных масел преобладают пять видов жирных кислот: пальмитиновая (16:0, где 16 – длина углеводородной цепочки жирных кислот, а 0 – количество двойных связей), стеариновая (18:0), олеиновая (18:1), линолевая (18:2), и линоленовая (18:3). Кокосовое масло значительно отличается, в его состав входят лауриновая (12:0) и миристиновая (14:0) кислоты. Рыжиковое масло также несколько отличается от большинства других растительных масел, причем линоленовая кислота (18:3) является ее основным компонентом, в меньших количествах содержаться более тяжелые кислоты 20:1 и 22:1.

Двумя наиболее распространенными нормативными документами для биодизельных смесей являются ASTM D6751 в США и EN 14214 в Европе. Некоторые из показателей качества, входящих в эти стандарты, такие как вязкость, цетановое число, температура помутнения, фракционный состав и йодное число, непосредственно связаны с химическим составом МЭЖК. Другие показатели – температура вспышки, содержание метанола, содержание металлов, уровень серы, кислотное число – связаны с чистотой МЭЖК и касаются организации производственных процессов, транспортировки и хранения.

Важным свойством биодизельного топлива, на которое влияют как химический состав, так и условия хранения является окислительная стабильность. Окисление топлива связано с ненасыщенностью ЖК. Особенно ему способствует наличие полиненасыщенных ЖК. Установлена корреляция между расчетным показателем топлива, называемым «средняя ненасыщенность» с несколькими другими свойствами, такими как вязкость, удельный вес, низкотемпературные свойства, цетановое число и йодное число. Увеличение средней ненасыщенности приводит к снижению цетанового числа и снижению устойчивости к окислению, но улучшает низкотемпературные характеристики. Расчетный показатель – «средняя длина цепочки» не коррелирует с большинством других свойств.

Все более распространенной проблемой некоторых видов биодизельного топлива является их склонность к образованию нерастворимых осадков в процессе хранения при низкой температуре. В значительной степени эта проблема, как полагают, связана с наличием следовых примесей – в частности, стероидных глюкозидов и насыщенных моноглицеридов. Эти же примеси придают биодизелю хорошие смазывающие свойства, поэтому усилия по их устранению могут привести к непреднамеренному ухудшению смазывающей способности.

Из-за противоречивого влияния некоторых соединений, входящих в состав топлива, на различные его свойства невозможно определить единую композицию, оптимальную по всем важным параметрам. Однако могут быть предложены полезные рекомендации по составу в отношении двух важнейших свойств биодизельного топлива – низкотемпературных свойств и окислительной стабильности. Для улучшения низкотемпературных характеристик, биодизельное топливо должно содержать низкие концентрации длинноцепочечных насыщенных углеводородов. Для хорошей окислительной стабильности биодизельное топливо должно содержать высокие концентрации насыщенных и мононенасыщенных МЭЖК, но низкие концентрации полиненасыщенных МЭЖК.

Вязкость – это критическое свойство, поскольку она влияет на поведение топлива при впрыске. В целом, высокая вязкость приводит к плохому распылению топлива [3]. Высокая вязкость может привести к увеличению размеров капель, ухудшению испарения, уменьшению угла распыления впрыска и большему проникновению топливной струи в цилиндр [4, 5]. Это может привести к общему ухудшению сгорания, увеличению выбросов. Вязкость биодизельного топлива, как правило, выше, чем у нефтяного дизельного. Было показано, что в облегченной системе впрыска Common Rail более высокая вязкость приводила к увеличению задержки начала впрыска, уменьшению объема впрыска и увеличению вариабельности впрыска [6]. Вязкость сильно зависит от температуры. Следовательно, многие проблемы, возникающие в результате высокой вязкости, наиболее заметны при низкой температуре окружающей среды и в условиях холодного запуска двигателя. Недавнее исследование показало, что при снижении температуры распределение топлива B100 между отдельными форсунками в сборке форсунок становится очень неравномерным [3]. Это, в свою очередь, может привести к проблемам с производительностью двигателя и выбросами. Известно, что вязкость отдельных молекул МЭЖК увеличивается с увеличением углеродного числа ЖК [4, 5]. В литературе отмечена высокая степень корреляции между плотностью биодизельного топлива и вязкостью – более высокая плотность приводит к более низкой вязкости [7]. Вязкость коррелирует и со степенью ненасыщенности, причем более высокая ненасыщенность приводит к более низкой вязкости (хотя МЭЖК кокосового ореха являются исключением). Расположение двойной связи в цепи ЖК, по-видимому, мало влияет на вязкость.

Поскольку биодизельное топливо в основном состоит из длинноцепочечных углеводородных групп (практически без разветвлений или ароматических структур), то как правило, оно имеет

более высокое ЦЧ, чем нефтяное дизельное топливо, и увеличение содержания МЭЖК в смесевых биодизельных топливах увеличивает ЦЧ смеси [8, 9]. Биодизельное топливо, получаемое из сырья, богатого насыщенными жирными кислотами (животные жиры и пальмовое масло), имеет более высокое ЦЧ, чем топливо, получаемое из менее насыщенного сырья (соя, рапс). ЦЧ чистых молекул МЭЖК увеличивается с длиной цепи, но этот эффект маскируется при рассмотрении сложных смесей МЭЖК. С другой стороны, ЦЧ биодизельного топлива явно варьируется в зависимости от средней степени ненасыщенности. В литературе также сообщается, что увеличение степени ненасыщенности приводит к уменьшению ЦЧ [9 – 11]. Lapuerta и др. недавно было предложено прогностическое уравнение для ЦЧ МЭЖК, которое в значительной степени зависит от количества двойных связей в МЭЖК, а также углеродного числа МЭЖК [12]. Эти авторы отметили высокую корреляцию между ЦЧ и значением йодного числа (ИЧ), коэффициент корреляции составил 0,97.

Йодное число определяется путем измерения количества I_2, которое вступает в реакцию присоединения по двойным связям углерод–углерод; таким образом, ИЧ напрямую связано с ненасыщенностью МЭЖК (коэффициент корреляции 0,96). ИЧ первоначально было включено в европейскую спецификацию на биодизельное топливо EN 14214, чтобы обеспечить удовлетворительную окислительную стабильность топлива. Однако, ИЧ – это просто показатель общей ненасыщенности, в то время как на окислительную стабильность большее влияние оказывает количество молекул МЭЖК, имеющих две и три двойные связи. По этой причине существуют некоторые разногласия по поводу необходимости установления нормативов по показателю ИЧ вообще и относительно максимально допустимого значения ИЧ в размере 120 г I_2/100 г биодизельного топлива, установленное EN 14214. Всемирная топливная хартия, созданная группой ассоциаций автопроизводителей США, Европы и Японии, также рекомендует показатель ИЧ, но с допустимым максимумом 130 г I_2/100 г биодизельного топлива [13]. Некоторые биодизельные топлива, полученные из сои, скорее всего, не будут соответствовать требованиям Европейской спецификации по показателю ИЧ, но будут соответствовать требованиям Всемирной топливной хартии по данному показателю. Стандарт ASTM на биодизельное топливо не включает показатель ИЧ, полагая, что химическую стабильность топлива лучше характеризуют результаты, полученные с помощью теста на окислительную стабильность Rancimat (метод EN14112). Другие утверждают, что нет необходимости в спецификации ИЧ, поскольку показатель цетанового числа эффективно ограничивает содержание ненасыщенных соединений [12].

Теплотворная способность биодизельного топлива из-за высокого содержания кислорода имеет меньшее значение массовой энергии, чем нефтяное дизельное топливо. Таким образом, повышение уровня МЭЖК в смесевом биодизельном топливе приводит к снижению теплотворной способности. По мере увеличения углеродной цепи ЖК (при постоянном уровне ненасыщенности) массовая доля кислорода уменьшается, поэтому теплотворная способность увеличивается [14, 15]. Уровень ненасыщенности также оказывает влияние за счет разности в плотности: ненасыщенные эфиры по сравнению с насыщенными эфирами имеют меньшую массовую теплотворную способность (МДж/кг), но более высокую объемную теплотворную способность (МДж/л) [10].

Биодизельное топливо, как правило, обладает высокой смазывающей способностью, поэтому смазывающая способность нефтяного топлива может быть улучшена путем введения в него биодизельного топлива. Отчасти хорошая смазывающая способность биодизеля обусловлена наличием эфирной группы в молекулах МЭЖК, но более высокую степень смазывающей способности обеспечивают следовые примеси свободных жирных кислот и моноглицеридов [16, 17]. Было отмечено, что очистка биодизельного топлива с помощью дистилляции снижает его смазывающие свойства, поскольку эти примеси удаляются. Влияние ненасыщенности на смазывающую способность неясно, при этом некоторые исследователи сообщают о положительных эффектах двойных связей углерод–углерод [16], в то время как другие сообщают об отсутствии эффекта [18].

Окислительная стабильность является одним из наиболее важных эксплуатационных характеристик биодизельного топлива. Нестабильность топлива может привести к повышению вязкости, а также образованию отложений. Данные процессы деградации рассмотрены в обзорах

литературы по этой теме [19]. Окислительная стабильность определяется не только известными композиционными свойствами, но и сроком хранения биодизельного топлива и условиями, в которых оно хранилось. Кроме того, многие образцы биодизельного топлива содержат добавки, которые улучшают стабильность, не влияя на другие физико-химические свойства.

На окислительную стабильность влияет ненасыщенность. В целом, более высокая ненасыщенность приводит к меньшей стабильности, хотя автоокисление ненасыщенных жирных соединений протекает с разной скоростью в зависимости от количества и положения двойных связей [19]. Процессы окисления инициируются отрывом атома водорода от углерода, сопряженного с двойной связью – так называемое аллильное положение [10, 20]. После отщепления этого водорода быстрая реакция с молекулярным кислородом приводит к образованию аллиловых гидропероксидов. Последующие реакции, включающие изомеризацию и распространение радикальных цепей, приводят к образованию многочисленных вторичных продуктов окисления, таких как альдегиды, спирты и карбоновые кислоты.

Молекулы МЭЖК, содержащие углерод, который находится рядом с двумя двойными связями (бис-аллильная группа), особенно восприимчивы к этому типу окислительной нестабильности. Именно по этой причине Европейский стандарт на биодизельное топливо (EN 14214) включает отдельную спецификацию для метилового эфира линоленовой кислоты, который содержит две бис-аллиловые группы. При использовании очищенных метиловых эфиров олеиновой кислоты (18:1), линолевой кислоты (18:2) и линоленовой кислоты (18:3), относительные скорости автоокисления были измерены как 1:41:98 [21, 22]. Влияние полиненасыщенности МЭЖК (в отличие от мононенасыщенности МЭЖК) на уменьшение стабильности топлива была признана многими исследователями. Ramos и др. определили параметр, называемый «степенью ненасыщенности», аналогичный расчетному свойству «средней ненасыщенности», описанному выше, но оценивающий по ди- и триненасыщенным соединениям в два раза больше, чем по мононенасыщенным соединениям [23]. Park и др. разработали прогнозирующее уравнение стабильности биотоплива, основанное на концентрациях всего двух видов МЭЖК: линолевой (18:2) и линоленовой (18:3) [24]. Например, для МЭЖК кокосового ореха можно было бы ожидать очень высокой окислительной стабильности, поскольку он содержит всего около 2 % полиненасыщенных кислот (ди- и триненасыщенных). Для сырья, содержащего более 50 % полиненасыщенных жирных кислот, такого как рыжиковое, кукурузное, сафлоровое, соевое и подсолнечное масла; ожидается низкая окислительная стабильность. Особого внимания заслуживает биодизельное топливо, полученное из рыжикового масла, поскольку оно содержит около 35 % триненасыщенных МЭЖК. Следовательно, можно ожидать, что биодизельное топливо из рыжикового масла будет обладать особенно низкой устойчивостью к окислению, однако, нам не удалось найти каких-либо данных о значительных проблемах со стабильностью этого топлива. Большую практическую ценность для повышения стабильности биодизельного топлива имеет смешивание двух видов сырья, обладающих различными уровнями окислительной стабильности. Приведенные примеры этого включают смешивание МЭЖК пальмового масла, обладающих высокой окислительной стабильностью и МЭЖК ятрофы с более низкой стабильностью [25] и МЭЖК сои [26]. Еще один надежный метод повышения стабильности биодизельного топлива включает использование антиокислительных присадок [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**]. Хотя сырые жиры и масла обычно содержат природные антиоксиданты, такие как токоферолы и каротиноиды, синтетические антиоксиданты, как правило, оказываются более эффективными [28 – 311].

При рассмотрении свойств, определяющих пригодность МЭЖК в качестве топливной смеси, наиболее важными являются цетановое число, вязкость, предельная температура фильтруемости, окислительная стабильность и смазывающая способность [322]. Два свойства считаются наиболее важными – и больше всего меняются в зависимости от изменений в исходном сырье – это предельная температура фильтруемости и окислительная стабильность. В ряде работ предложен оптимальный жирнокислотный состав МЭЖК для таких показателей биодизельного топлива как предельная температура фильтруемости, и окислительная стабильность [23, 333, 344]. Оптимальный состав будет иметь относительно низкие уровни насыщенных ЖК (для минимизации проблем с предельной температурой фильтруемости), низкие уровни

полиненасыщенных ЖК (для улучшения окислительной стабильности) и высокие уровни мононенасыщенных ЖК. Некоторые авторы пришли к выводу, что пальмитолеиновая кислота (16:1) и олеиновая кислота (18:1) обеспечивают наилучший компромисс между окислительной стабильностью и предельной температурой фильтруемости без чрезмерного снижения цетанового числа [333, 344]. В нескольких лабораториях ведутся работы по генетическому изменению естественного состава ЖК растительных масел и липидов водорослей для повышения их пригодности в качестве сырья для получения биодизельного топлива [355, **Ошибка! Источник ссылки не найден.**6]. Большая часть этой работы сосредоточена на соевых бобах с целью увеличения олеиновой кислоты (18:1) и уменьшения линолевой кислоты (18:2) и линоленовой кислоты (18:3).

Поскольку в литературе содержатся противоречивые данные об окислительной стабильности метиловых эфиров рыжикового масла нами было проведено сравнение МЭЖК рыжикового масла с МЭЖК рапсового масла.

Материалы и методы

Для экспериментальных исследований были использованы следующие образцы биодизеля B100:

– биодизель из рыжикового масла (срок хранения 5 лет);

– биодизель из рыжикового масла (срок хранения 2 месяца);

– биодизель из рапсового масла (срок хранения 2 месяца).

Жирнокислотный состав образцов биодизельных топлив определен на хромато-масс-спектрометре с МСД Хроматек. ИК-спектральные исследование выполнены на спектрометре ФТ-801 (Simex) с приставкой МПВО, кристалл из SiZn.

Результаты и их обсуждение

Данные хромато-масс-спектрометрического анализа жирнокислотного состава биодизелей согласуются с литературными данными. Результаты представлены на диаграмме (рисунок 1). Как видно, в составе МЭЖК рыжикового масла преобладают наиболее легко окисляющиеся эфиры ди- и триненасыщенных линолевой и линоленовой кислот, в отличие от МЭЖК рапсового масла, где основным компонентом является метиловый эфир мононенасыщенной олеиновой кислоты.

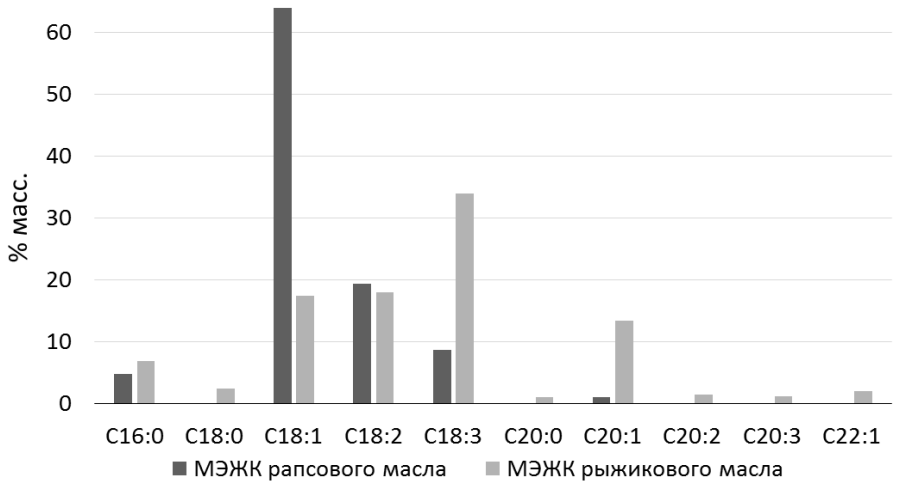

Рисунок 1 – Жирнокислотный состав биодизельных топлив
(по оси ординат обозначены МЭЖК, где С16, С18 и т.д. означает число углеродных атомов в молекуле жирной кислоты, а после двоеточия указано количество двойных связей)

Результаты испытаний физико-химических и эксплуатационных свойств биодизельных топлив представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты испытаний МЭЖК рыжикового и рапсового масел

Показатели	Нормативная документация на метод испытания	Фактическое значение		Норма для летнего ДТ* по ГОСТ 32511
		МЭЖК рыжикового масла	МЭЖК рапсового масла	
Плотность при 15 °С, кг/м^3	ГОСТ 3900	893,2	886,6	820,0 – 845,0
Кинематическая вязкость при 40 °С, мм^2/с	ГОСТ 33	4,783	5,221	2,000 – 4,500
Йодное число, г йода на 100 г топлива	ГОСТ 2070	152,4	109,2	–
Предельная температура фильтруемости	ГОСТ 22254	Минус 7	Минус 13	Минус 5*
Массовая доля общей серы, мг/кг	ГОСТ ISO 20884	9,7	10,5	Не более 10,0**
Коррозия медной пластинки (3 ч при 50°С), единицы по шкале	ГОСТ 32329	Класс 1	Класс 1	Класс 1
Массовая доля воды, мг/кг	EN ISO 12937:2000	0,0936	$7{,}2\cdot10^{-3}$	Не более 200
Температура вспышки, определяемая в закрытом тигле, °С	ГОСТ 6356	147	151,0	Выше 55
Смазывающая способность: скорректированный диаметр пятна износа (wsd 1,4) при 60 °С, мкм	ГОСТ ИСО 12156-1-2012	250	178	Не более 460
Гидропероксидное число, мг/кг	СТО 08151164-0201-2016	0	0	-
Зольность, % масс.	ГОСТ 1461	отсутствие	отсутствие	Не более 0,01
Цетановое число	ГОСТ 3122	52,0	54,0	Не менее 51

* для летнего дизельного топлива сорт С ** для К5

Как видно по данным таблицы 1, показатели плотности и вязкости биодизелей несколько превышают верхний предел, установленный для дизельных топлив по ГОСТ 32511. Однако, данное отклонение несущественно, поскольку МЭЖК, в основном, принято использовать в качестве компонента (добавки) к нефтяному топливу. При этом добавление МЭЖК в небольших количествах способствует улучшению противоизносных свойств топлива, что объясняется хорошими смазывающими свойствами МЭЖК. Стоит отметить высокие значения цетановых чисел биодизелей, что согласуется с литературными данными. В случае биодизельного топлива, представляющего собой смесь МЭЖК растительных масел, важными показателями являются гидропероксидное число, йодное число, поскольку такое топливо содержит значительную долю эфиров ненасыщенных жирных кислот, которые подвержены радикальным окислительным процессам. Данные показатели не регламентированы ГОСТ 32511, поскольку стандарт позволяет вводить не более 7 % об. МЭЖК в состав дизельных топлив. Однако они отражают свойства, характерные именно для чистых биодизельных топлив, ввиду особенностей строения веществ, входящих в их состав.

Гидропероксидное число отражает содержание в образце первичных продуктов радикального окисления. По значению данного показателя можно сделать предварительный вывод о том, насколько хорошо биодизель будет храниться. Нулевое значение концентрации гидропероксидов в МЭЖК рыжикового масла со сроком хранения 5 лет может указывать на то, что, вероятно,

примеси, входящие в состав масла, в том числе естественные антиоксиданты (токоферолы), переходят в состав МЭЖК, улучшая окислительную стабильность.

Йодное число отражает количество в образце двойных связей, которые отвечают за реакционную способность к окислению. Значения йодного числа соотносятся с результатами хромато-масс-спектрометрического определения жирнокислотного состава образцов биодизельных топлив.

Согласно ГОСТ 32511 максимально разрешенное содержание МЭЖК в дизельном топливе составляет 7 % об. Поэтому первым шагом мы проверили показатели именно такого смесевого топлива. В качестве нефтяного компонента выбрали арктическую дизельную фракцию. Результаты испытаний представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты испытаний смесевых топлив, содержащих 7 % МЭЖК рыжикового и рапсового масел, на соответствие требованиям ГОСТ 32511

Показатели	Нормативная документация на метод испытания	Фактическое значение для смесевого топлива, содержащего 7 % МЭЖК из масел		Норма по ГОСТ 32511*
		рыжикового	рапсового	
Плотность при 15°С, кг/м^3	ГОСТ 3900	818,8	818,5	820-845
Кинематическая вязкость при 40°С, мм^2/с	ГОСТ 33	1,656	1,670	1,500-4,000
Йодное число, г йода на 100 г топлива	ГОСТ 2070	10,6	7,6	-
Предельная температура фильтруемости, °С, не выше	ГОСТ 22254	Минус 60	Минус 54	От минус 20 до минус 38
Массовая доля общей серы, мг/кг, не более	ГОСТ ISO 20884	-	-	10,0 для К5
Коррозия медной пластинки (3 ч при 50°С), единицы по шкале	ГОСТ 32329	-	-	Класс 1
Фракционный состав: – при температуре 250°С перегоняется, % об., менее – при температуре 350°С перегоняется, % об., не менее – 95 % об. перегоняется при температуре, °С, не выше	ГОСТ 2177	72,99 > 97,7 319,0	73,33 > 97,8 314,3	65 85 360
Цетановое число	ГОСТ 3122	44,4	45,7	49,0
Коксуемость 10%-го остатка разгонки, % масс., не более	ГОСТ 19932	0,22	0,06	0,3
Окислительная стабильность, г/м^3, не более	ГОСТ Р ЕН ИСО 12205	71	193	25
Смазывающая способность: скорректированный диаметр пятна износа (wsd 1,4) при 60°С, мкм, не более	ГОСТ ИСО 12156-1-2012	341	404	460

*нормы для зимнего дизельного топлива

Оба смесевых дизельных топлива, содержащих 7 % МЭЖК рыжикового и рапсового масел со сроком хранения 2 месяца не соответствуют требованиям ГОСТ по показателю «Окислительная стабильность». Следует отметить, что окислительная стабильность топлива, содержащего МЭЖК рапсового масла обладает худшей окислительной стабильностью, чем образец, содержащий МЭЖК рыжикового масла, несмотря на менее благоприятный жирнокислотный состав. При

испытаниях смесевого топлива с МЭЖК рапсового масла, количество осадка превышает допустимые значения в 7,7 раза, а у смесевого дизельного топлива, содержащее 7 % МЭЖК рыжикового масла – всего в 3 раза.

В образце смесевого дизельного топлива, содержащего 7 % МЭЖК рыжикового масла со сроком хранения 5 лет, количество осадка образовавшегося, при определении окислительной стабильности, почти в 1000 раз превышает допустимые нормы (таблица 2).

Стоит отметить, что при содержании МЭЖК в дизельном топливе более 2 % об. окислительную стабильность необходимо определять по методу EN 15751, однако это затруднительно из-за отсутствия специального оборудования.

Была исследована эффективность антиокислительной присадки Агидол-1 в составе смесевых топлив (таблица 3).

Таблица 3 – Влияние присадки Агидол-1 на показатель окислительная стабильность в смесевых топливах

Образец	Окислительная стабильность, г/м^3, не более		Кислотность (до / после определения окислительной стабильности)	
	Без добавления Агидол-1	0,1 % Агидол-1	Без добавления Агидол-1	0,1 % Агидол-1
Смесевое топливо, содержащее 7 % МЭЖК рыжикового масла (срок хранения 5 лет)	19531	75	28 / более 164	30 / 51
Смесевое топливо, содержащее 7 % МЭЖК рыжикового масла (срок хранения 2 месяца)	71	0	0,82 / 2,25	0,92 / 1,33
Смесевое топливо, содержащее 7 % МЭЖК рапсового масла (срок хранения 2 месяца)	193	5	0,32 / 1,36	0,32 / 0,96

Установлено, что концентрация 0,1 % масс является эффективной, позволяет довести смесевые дизельные топлива с содержанием МЭЖК 7 % до требований ГОСТ 32511 по показателю «Окислительная стабильность».

Было проведено исследование осадков, образовавшихся при опытном хранении смесевого топлива, содержащего 7 % МЭЖК рыжикового масла (со сроком хранения 5 лет) и при определении окислительной стабильности этого образца. На рисунке 2 изображено наложение ИК-спектров осадков, образовавшихся при хранении (черная кривая) и при испытании на окислительную стабильность путём ускоренного старения по ГОСТ Р ЕН ИСО 12205 (красная кривая).

Есть определенные различия на спектрах осадков. Интенсивность пика на волновом числе 972 см$^{-1}$ значительно выше в образце осадка, выпавшего при хранении, этот пик можно отнести к сигналам изолированных *транс*–С=С связей. На обоих спектрах отсутствуют пики в области 1735 – 1744 см$^{-1}$, относящиеся к валентным колебаниям карбонильной группы в сложных эфирах, но присутствуют пики в области 1710 см$^{-1}$ и 1723 см$^{-1}$, которые могут соответствовать карбонильной группе в карбоновых кислотах и альдегидах. Конъюгация с двойными связями смещает поглощение карбонила в более низкочастотную область, что наблюдается на спектре осадка, образовавшегося при испытании смесевого дизельного топлива на окислительную стабильность по ГОСТ Р ЕН ИСО 12205. Данные различия в спектрах осадков могут свидетельствовать о разной степени окисления образцов при проведении испытаний по методу «Окислительная стабильность» и в процессе опытного хранения.

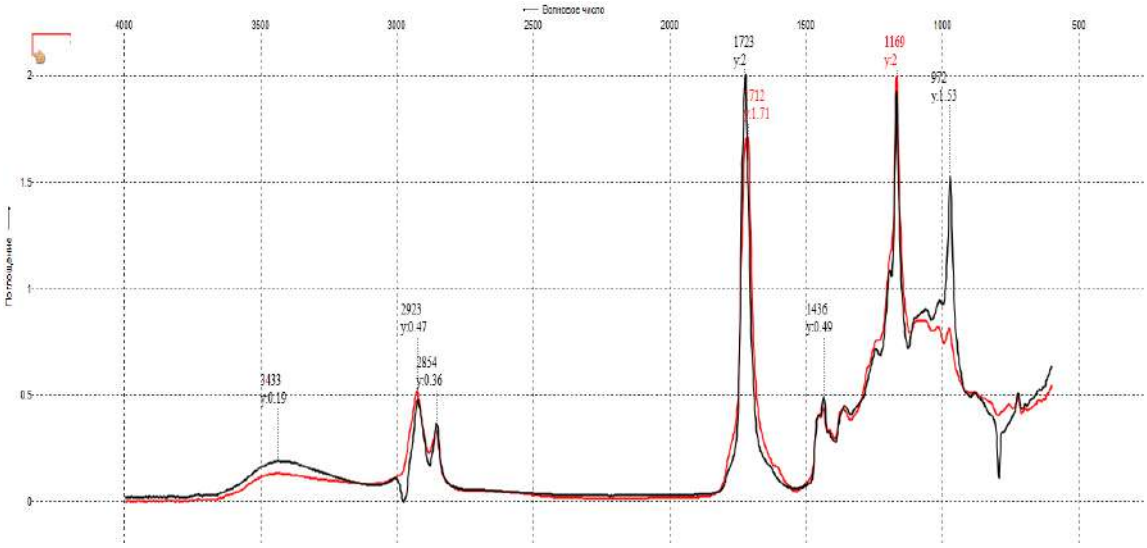

Рисунок 2 – ИК-спектры осадков, образовавшихся при опытном хранении смесевого топлива, содержащего 7 % МЭЖК рыжикового масла со сроком хранения 5 лет (черная кривая) и при испытании на окислительную стабильность путём ускоренного старения по ГОСТ Р ЕН ИСО 12205 (красная кривая).

Заключение

Одной из наиболее важных проблем, ограничивающих применение биодизельных и смесевых топлив, является плохая окислительная стабильность. Предполагаемые причины наблюдаемой нестойкости к окислению могут быть вызваны следующими факторами:

– высокой реакционной способностью эфиров ненасыщенных жирных кислот;

– присутствием разнообразных примесей, характерных для исходных растительных масел (фосфолипиды, токоферолы, свободные жирные кислоты, воски, каротиноиды и др.).

– значительное влияние на численные значения показателя «Окислительная стабильность» оказывает срок хранения МЭЖК.

Природные антиоксиданты, входящие в состав масел, могут оказывать не меньшее влияние на окислительную стабильность, чем жирнокислотный состав.

Введение антиокислительной присадки Агидол-1 в смесевые топлива, содержащие МЭЖК до 7 % позволяет улучшить окислительную стабильность до требований ГОСТ 32511.

Такое поведение смесевого дизельного топлива необходимо изучить более детально.

Список источников

1. Гаева Т.Н., Варакин А.Н., Гуляева Л.А., Ишутенко Д.И., Кулинич А.Л., Никульшин П.А., Пимерзин А.А., Василов Р.Г. Развитие технологий и перспективы внедрения авиационного биотоплива // Биотехнология. 2002. Т. 36, №5. С. 13-30.

2. Standard specification for biodiesel fuel blend stock (B100) for middle distillate fuels. Report no. D6751-08. ASTM; 2008.

3. Kegl B. Biodiesel usage at low temperature // Fuel. 2008. Vol. 87(7). pp. 1306–1317. DOI.org/10.1016/j.fuel.2007.06.023.

4. Knothe G, Steidley KR. Kinematic viscosity of biodiesel components (fatty acid alkyl esters) and related compounds at low temperatures // Fuel. 2007. Vol. 86. pp. 2560–2567. DOI.org/10.1016/j.fuel.2007.02.006.

5. Refaat AA. Correlation between the chemical structure of biodiesel and its physical properties // International Journal of Environmental Science and Technology. 2009. Vol. 6(4). pp. 677–694. DOI:10.1007/bf03326109

6. Miers SA, Kastengren AL, El-Hannouny EM, Longman DE. An experimental investigation of biodiesel injection characteristics using a light-duty diesel injector. In: 2007 ASME Internal Combustion Engine Division Fall Technical Conference. 2007. DOI.org/10.1115/ICEF2007-1735

7. Demirbas A. Mathematical relationships derived from biodiesel fuels // Energy Sources Part A: Recovery Utilization and Environmental Effects 2008. Vol.30. pp. 56–69. DOI.org/10.1080/00908310600626762

8. Harrington KJ. Chemical and physical properties of vegetable oil esters and their effect on diesel fuel performance // Biomass. 1986. Vol. 9. pp. 1–17. DOI.org/10.1016/0144-4565(86)90008-9

9. Knothe G, Matheaus AC, Ryan TW. Cetane numbers of branched and straight-chain fatty esters determined in an ignition quality tester // Fuel. 2003. Vol. 82(8). pp. 971–975. DOI.org/10.1016/S0016-2361(02)00382-4

10. Refaat AA. Correlation between the chemical structure of biodiesel and its physical properties // International Journal of Environmental Science and Technology. 2009. Vol. 6(4). pp. 677–694. DOI: 10.1007/bf03326130.

11. Knothe G. Cetane numbers-heat of combustion-why vegetable oils and their derivatives are suitable as a diesel fuel. In: Knothe G, Van Gerpen J, Krahl J, editors. The biodiesel handbook. Urbana, IL 61802: AOCS Press; 2005. pp. 76–80.

12. Lapuerta M, Rodriguez-Fernandez J, de Mora EF. Correlation for the estimation of the cetane number of biodiesel fuels and implications on the iodine number // Energy Policy. 2009. Vol. 37(11). pp. 4337–4344. DOI.10.1016/j.enpol.2009.05.049

13. Worldwide Fuel Charter. Report no. 4th ed. European Automobile Manufacturer's Association; 2006.

14. Demirbas A. Fuel properties and calculation of higher heating values of vegetable oils // Fuel. 1998. Vol. 77. pp. 1117–1120. DOI.org/10.1016/S0016-2361(97)00289-5.

15. Demirbas A. Relationships derived from physical properties of vegetable oil and biodiesel fuels // Fuel. 2008. Vol. 87(8–9) . pp. 1743–1748. DOI.org/10.1016/j.fuel.2007.08.007.

16. Knothe G. The lubricity of biodiesel. SAE powertrain & fluid systems conference & exhibition technical papers; 2005;2005-01-3672. DOI.org/10.1016/j.rser.2011.07.143

17. Hu JB, Du ZX, Li CX, Min E. Study on the lubrication properties of biodiesel as fuel lubricity enhancers // Fuel. 2005. Vol. 84(12–13). pp. 1601–1606. DOI.org/10.1016/j.fuel.2005.02.009

18. Bhatnagar AK, Kaul S, Chhibber VK, Gupta AK. HFRR studies on methyl esters of nonedible vegetable oils // Energy and Fuels. 2006. Vol. 20(3). pp. 1341–1344. DOI.org/10.1021/ef0503818.

19. Knothe G. Oxidative stability of biodiesel: literature overview. In: Knothe G, Van Gerpen J, Krahl J, editors. The biodiesel handbook. Urbana, IL 61802: AOCS Press; 2005. pp. 122–126.

20. Arisoy K. Oxidative and thermal instability of biodiesel // Energy Sources Part A: Recovery Utilization and Environmental Effects. 2008. Vol. 30(16). pp. 1516–1522. DOI.org/10.1080/15567030601082845.

21. Dunn RO. Antioxidants for improving storage stability of biodiesel // Biofuels Bioproducts and Biorefining 2008. Vol. 2(4). pp. 304–318. DOI.org/10.1002/bbb.83.

22. Moser BR. Comparative oxidative stability of fatty acid alkyl esters by accelerated methods // Journal of the American Oil Chemists Society. 2009. Vol. 86(7). pp. 699–806. DOI:10.1007/s11746-009-1376-5.

23. Ramos MJ, Fernandez CM, Casas A, Rodriguez L, Perez A. Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties // Bioresource Technology. 2009. Vol. 100(1). pp. 261–268. DOI:10.4236/jwarp.2013.59091

24. Park JY, Kim DK, Lee JP, Park SC, Kim YJ, Lee JS. Blending effects of biodiesels on oxidation stability and low temperature flow properties // Bioresource Technology. 2008. Vol. 99. pp. 1196–1203. DOI:org/10.1016/j.biortech.2007.02.017.

25. Sarin R, Sharma M, Sinharay S, Malhotra RK. Jatropha-palm biodiesel blends: an optimum mix for Asia // Fuel. 2007. Vol. 86(10–11). pp. 1365–1371. DOI:org/10.1016/j.fuel.2006.11.040.

26. Moser BR. Influence of blending canola, palm, soybean, and sunflower oil methyl esters on fuel properties of biodiesel // Energy and Fuels. 2008. Vol. 22(6). pp. 4301–4306. DOI.org/10.1021/ef800588x

27. Imperial oil thermal/oxidation storage stability of bio-diesel fuels. Report no. R399-2009. Imperial Oil, Natural Resources Canada; 2009.

28. Liang YC, May CY, Foon CS, Ngan MA, Hock CC, Basiron Y. The effect of natural and synthetic antioxidants on the oxidative stability of palm diesel // Fuel. 2006. Vol. 85(56). pp. 867–870. doi.org/10.1016/j.fuel.2005.09.003

29. Paligova J, Jorikova L, Cvengros J. Study of FAME stability // Energy and Fuels. 2008. Vol. 22. pp. 1991–1996. DOI.10.1021/ef7007419.

30. Tang H, Wang A, Salley SO, Ng KYS. The effect of natural and synthetic antioxidants on the oxidative stability of biodiesel // Journal of the American Oil Chemists Society. 2008. Vol. 85. pp. 373–382. DOI: https://doi.org/10.1007/s11746-008-1208-z

31. Jain S, Sharma MP. Stability of biodiesel and its blends: a review // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2010. Vol. 14(2). pp. 667–678. doi.org/10.1016/j.rser.2009.10.005.

32. Knothe G. Improving biodiesel fuel properties by modifying fatty ester composition // Energy and Environmental Science. 2009. Vol. 2. pp. 759–766. DOI: 10.1039/B903941D.

33. Pinzi S, Garcia IL, Lopez-Gimenez FJ, de Castro MDL, Dorado G, Dorado MP. The ideal vegetable oil-based biodiesel composition: a review of social, economical and technical implications // Energy and Fuels. 2009. Vol. 23. pp. 2325–2341. doi.org/10.1021/ef801098a.

34. Durrett TP, Benning C, Ohlrogge J. Plant triacylglycerols as feedstocks for the production of biofuels // The Plant Journal. 2008. Vol. 54. pp. 593–607. https://doi.org/10.1111/j.1365-313X.2008.03442.x|

35. Clemente TE, Van Gerpen J. Improved soybean oil for biodiesel fuel. Report no. U.S. DOE Report, DEFG36-04GO14245; 2007. https://doi.org/10.1111/j.1365-313X.2008.03442.x|

36. Kinney AJ, Clemente TE. Modifying soybean oil for enhanced performance in biodiesel blends // Fuel Processing Technology. 2005. Vol. 86(10). pp. 1137–1147. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2004.11.008.

References

1. Gaeva T.N., Varakin A.N., Gulyaeva L.A., Ishutenko D.I., Kulinich A.L., Nikulshin P.A., Pimerzin A.A., Vasilov R.G. Development of technologies and prospects for the introduction of aviation biofuel // Biotechnology. 2002. V. 36, No. 5. pp. 13-30.

2. Standard specification for biodiesel fuel blend stock (B100) for middle distillate fuels. Report no. D6751-08. ASTM; 2008.

3. Kegl B. Biodiesel usage at low temperature. Fuel. 2008;87(7):1306–1317. DOI.org/10.1016/j.fuel.2007.06.023.

4. Knothe G, Steidley KR. Kinematic viscosity of biodiesel components (fatty acid alkyl esters) and related compounds at low temperatures. Fuel. 2007; 86:2560–2567. DOI.org/10.1016/j.fuel.2007.02.006.

5. Refaat AA. Correlation between the chemical structure of biodiesel and its physical properties. International Journal of Environmental Science and Technology. 2009;6(4):677–694. DOI:10.1007/bf03326109.

6. Miers SA, Kastengren AL, El-Hannouny EM, Longman DE. An experimental investigation of biodiesel injection characteristics using a light-duty diesel injector. In: 2007 ASME Internal Combustion Engine Division Fall Technical Conference. 2007. DOI.org/10.1115/ICEF2007-1735

7. Demirbas A. Mathematical relationships derived from biodiesel fuels. Energy Sources Part A: Recovery Utilization and Environmental Effects. 2008; 30:56–69. DOI.org/10.1080/00908310600626762.

8. Harrington KJ. Chemical and physical properties of vegetable oil esters and their effect on diesel fuel performance. Biomass. 1986; 9:1–17. DOI.org/10.1016/0144-4565(86)90008-9.

9. Knothe G, Matheaus AC, Ryan TW. Cetane numbers of branched and straight-chain fatty esters determined in an ignition quality tester. Fuel. 2003;82(8):971–975. DOI.org/10.1016/S0016-2361(02)00382-4.

10. Refaat AA. Correlation between the chemical structure of biodiesel and its physical properties. International Journal of Environmental Science and Technology. 2009;6(4):677–694. DOI: 10.1007/bf03326130.

11. Knothe G. Cetane numbers-heat of combustion-why vegetable oils and their derivatives are suitable as a diesel fuel. In: Knothe G, Van Gerpen J, Krahl J, editors. The biodiesel handbook. Urbana, IL 61802: AOCS Press; 2005:76–80p.

12. Lapuerta M, Rodriguez-Fernandez J, de Mora EF. Correlation for the estimation of the cetane number of biodiesel fuels and implications on the iodine number. Energy Policy. 2009;37(11):4337–4344. DOI.10.1016/j.enpol.2009.05.049.

13. Worldwide Fuel Charter. Report no. 4th ed. European Automobile Manufacturer's Association; 2006.

14. Demirbas A. Fuel properties and calculation of higher heating values of vegetable oils. Fuel. 1998; 77: 1117–1120. DOI.org/10.1016/S0016-2361(97)00289-5.

15. Demirbas A. Relationships derived from physical properties of vegetable oil and biodiesel fuels. Fuel. 2008;87(8–9):1743–1748. DOI.org/10.1016/j.fuel.2007.08.007.

16. Knothe G. The lubricity of biodiesel. SAE powertrain & fluid systems conference & exhibition technical papers; 2005;2005-01-3672. DOI.org/10.1016/j.rser.2011.07.143.

17. Hu JB, Du ZX, Li CX, Min E. Study on the lubrication properties of biodiesel as fuel lubricity enhancers. Fuel. 2005; 84(12–13):1601–1606. DOI.org/10.1016/j.fuel.2005.02.009.

18. Bhatnagar AK, Kaul S, Chhibber VK, Gupta AK. HFRR studies on methyl esters of nonedible vegetable oils. Energy and Fuels. 2006;20(3):1341–1344. DOI.org/10.1021/ef0503818.

19. Knothe G. Oxidative stability of biodiesel: literature overview. In: Knothe G, Van Gerpen J, Krahl J, editors. The biodiesel handbook. Urbana, IL 61802: AOCS Press; 2005. 122–126p.

20. Arisoy K. Oxidative and thermal instability of biodiesel. Energy Sources Part A: Recovery Utilization and Environmental Effects. 2008;30(16);1516–1522. DOI.org/10.1080/15567030601082845.

21. Dunn RO. Antioxidants for improving storage stability of biodiesel. Biofuels Bioproducts and Biorefining. 2008;2(4): 304–318. DOI.org/10.1002/bbb.83.

22. Moser BR. Comparative oxidative stability of fatty acid alkyl esters by accelerated methods. Journal of the American Oil Chemists Society. 2009;86(7):699–806. DOI:10.1007/s11746-009-1376-5.

23. Ramos MJ, Fernandez CM, Casas A, Rodriguez L, Perez A. Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties. Bioresource Technology. 2009;100(1):261–268. DOI:10.4236/jwarp.2013.59091.

24. Park JY, Kim DK, Lee JP, Park SC, Kim YJ, Lee JS. Blending effects of biodiesels on oxidation stability and low temperature flow properties. Bioresource Technology. 2008;99: 1196–1203. DOI:org/10.1016/j.biortech.2007.02.017.

25. Sarin R, Sharma M, Sinharay S, Malhotra RK. Jatropha-palm biodiesel blends: an optimum mix for Asia. Fuel. 2007;86(10–11):1365–1371. DOI:org/10.1016/j.fuel.2006.11.040.

26. Moser BR. Influence of blending canola, palm, soybean, and sunflower oil methyl esters on fuel properties of biodiesel. Energy and Fuels. 2008;22(6):4301–4306. DOI.org/10.1021/ef800588x.

27. Imperial oil thermal/oxidation storage stability of bio-diesel fuels. Report no. R399-2009. Imperial Oil, Natural Resources Canada; 2009.

28. Liang YC, May CY, Foon CS, Ngan MA, Hock CC, Basiron Y. The effect of natural and synthetic antioxidants on the oxidative stability of palm diesel. Fuel. 2006;85(56):867–870. DOI.org/10.1016/j.fuel.2005.09.003

29. Paligova J, Jorikova L, Cvengros J. Study of FAME stability. Energy and Fuels. 2008;22: 1991–1996. DOI.:10.1021/ef7007419.

30. Tang H, Wang A, Salley SO, Ng KYS. The effect of natural and synthetic antioxidants on the oxidative stability of biodiesel. Journal of the American Oil Chemists Society. 2008; 85: 373–382. DOI: https://doi.org/10.1007/s11746-008-1208-z

31. Jain S, Sharma MP. Stability of biodiesel and its blends: a review. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2010;14(2):667–678. DOI.org/10.1016/j.rser.2009.10.005.

32. Knothe G. Improving biodiesel fuel properties by modifying fatty ester composition. Energy and Environmental Science. 2009; 2: 759–766. DOI: 10.1039/B903941D.

33. Pinzi S, Garcia IL, Lopez-Gimenez FJ, de Castro MDL, Dorado G, Dorado MP. The ideal vegetable oil-based biodiesel composition: a review of social, economical and technical implications. Energy and Fuels. 2009; 23: 2325–2341. DOI:org/10.1021/ef801098a.

34. Durrett TP, Benning C, Ohlrogge J. Plant triacylglycerols as feedstocks for the production of biofuels. The Plant Journal. 2008; 54: 593–607. DOI:org/10.1111/j.1365-313X.2008.03442.x.

35. Clemente TE, Van Gerpen J. Improved soybean oil for biodiesel fuel. Report no. U.S. DOE Report, DEFG36-04GO14245; 2007. DOI:org/10.1111/j.1365-313X.2008. 03442.x|

36. Kinney AJ, Clemente TE. Modifying soybean oil for enhanced performance in biodiesel blends. Fuel Processing Technology. 2005;86(10):1137–1147. DOI:org/10.1016/j.fuproc.2004.11.008.

Информация об авторах

А.В. Чернышева – кандидат химических наук; А.Д. Черепанова – кандидат химических наук; Б.И. Колобков – кандидат химических наук; А.Ю. Корнев – кандидат технических наук; С.А. Нагорнов – доктор технических наук, профессор.

Information about the authors

A. Chernysheva – Candidate of chemicalsciences; A. Cherepanova – Candidate of chemical sciences; B. Kolobkov – Candidate of chemical sciences; A. Kornev – Candidate of Technical Sciences; S. Nagornov – Full Doctor of Technical sciences, Professor.

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Contribution of the authors: all authors have made an equivalent contribution to the preparation of the publication.

The authors declare no conflict of interest.

Поступила в редакцию (Received): 02.09.2022 Принята к публикации (Accepted): 25.09.2022