

В.С. Рібун¹, С.А. Курта¹, Т.Ю. Громовий², О.М. Хацевич¹

Удосконалення технології синтезу та властивості біодизельного палива

¹ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника» м. Івано-Франківськ, вул. Галицька 201/320, kca2014@ukr.net, ribun.vika@gmail.com;

²Лабораторія мас-спектрометрії поверхні наносистем Інституту хімії поверхні НАН України м. Київ вул. Генерала Наумова 17, grotu@ukr.net

Існуючі технології синтезу активних присадок до моторних палив досить складні. Тому удосконалення технології синтезу біодизельного палива з метою покращення цетанового числа та інших показників дизельного палива з добавками біодизелю є надзвичайно важливою проблемою. Сировиною для виготовлення біодизелю слугують рослинні олії, метиловий та етиловий спирти та лужні або кислотні каталізатори. Використання етилових естерів вищих жирних кислот ріпакової олії в якості біодизелю має ряд переваг порівняно з використанням метилових естерів. Тому в даній роботі біодизель був отриманий шляхом переестерифікації ріпакової олії абсолютним етанолом (99,9 %) за допомогою спеціально прокаленого оксиду кальцію (95%) та з використанням етаноліату натрію, як реагенту. Для досягнення високого ступеню змішування гетерогенної системи олії з етиловим спиртом при переестерифікації використали спеціально синтезований неіоногенний емульгатор. Було вивчено технологічні особливості такого процесу переестерифікації ріпакової олії та проведена оцінка якості головних експлуатаційних характеристик нових дизельних палив, їх фракційного складу та молекулярної маси за допомогою хроматографічного методу та мас-спектрометрії. Вихід біодизеля з ріпакової олії при цьому зростає з 85 - 90 % за класичним способом до 95 - 98 % , без 10 – 15 % відходів гліцеринової фракції.

Ключові слова: ріпакова олія, переестерифікація, каталізатор, етаноліат натрію, біодизель, цетанове число, фракційний склад, хроматографія, мас-спектрометрія, ММР-молекулярно-масовий розподіл.

Стаття поступила до редакції 04.09.2018; прийнята до друку 15.09.2018.

Вступ

Біодизель (БД), який являє собою метилові або етилові естери вищих жирних кислот, складає альтернативу нафтовому дизельному паливу (ДП), а світовий випуск БД досягає 10 млн. т і продовжує стрімко зростати. Згідно з існуючими прогнозами, до 2030 р. світове виробництво біопалива має зрости до 150 млн. т. Особливо актуальна проблема біопалива для України, бідної нафтовими ресурсами та багатой ріпаковою і соняшниковою оліями. Біодизель отримують метанольною, зазвичай гомо- або гетерокаталітичною, переестерифікацією олій і жирів. Лідерство належить Німеччині, тоді як Україна є лише відомим продуцентом олійних культур [1].

Підвищення цетанового числа нафтового дизельного палива можливо, шляхом додавання невеликої кількості 5 – 10 % природних олій до

моторного палива [2]. Але найкращі результати при виготовленні біодизелю досягаються при переестерифікації природних олій спиртами, на основі хімічної реакції між тригліцидами природних олій та метанолом чи етанолом, яка відома під назвою алкохоліз. Отриманий в результаті переестерифікації продукт є сумішшю етилових та метилових естерів жирних кислот. При виробництві сучасного біодизелю в якості реагентів використовують рослинні олії та метанол. Реакцію проводять в присутності лужного гомогенного каталізатора. Використання біоетанолу при виготовленні біодизелю є досить важким, так як потребує абсолютизації етанолу [3], але в такому випадку основні реагенти для синтезу біодизелю є природними поновлюваними джерелами. Не зважаючи на те, що вартість етанолу є вища, його використання має ряд переваг: етанол володіє кращою змішувальністю в порівнянні з метанолом та є менш токсичним [4]. Порівняно з метиловими естерами, етилові естери мають вищу окисну

стабільність[5], нижче йодне число та кращі змащувальні якості, тобто є менш агресивним до паливної системи автомобіля. Крім того, етилові естери мають нижчі точки помутніння та застигання[6], а ще один атом карбону збільшує теплоту згорання та цетанове число. Оцінка вихлопних газів (визначення кількості NO, CO₂, сажі) засвідчує менш негативний вплив етилових естерів на навколишнє середовище порівняно з метиловими естерами [7].

В основному для реакції переестерифікації рослинних олій використовують гомогенний лужний каталізатор. Найчастіше використовують гідроксиди натрію та калію або їх алкоксиди. Алкоксиди є дорожчими, але їх використання суттєво зменшує кількість води, що утворюється в результаті реакції [8]. Також гомогенні основні каталізатори показують хорошу реакційну здатність при звичайних умовах. З іншого боку, вони мають такі недоліки, як неможливість повторного використання та складнощі виведення з продуктів реакції[9]. Ряд джерел наводить приклади застосування гетерогенних каталізаторів алкохолізу рослинних олій – сумішей оксидів металів [10], йоно обмінних смол[11], гетерополікислоти[12] тощо. Через присутність різних фаз під час проведення реакції переестерифікації виникають певні труднощі. Такий процес потребує більш жорстких умов проведення реакції, а саме вищих температур (до 200° C), вищого тиску (до 25 атм.), вищої концентрації каталізатора та більшої кількості етанолу у співвідношенні етанол:олія (> 30:1) для того щоб досягнути бажаного виходу естерів[13]. Хоча можливість повторного використання гетерогенних каталізаторів є однією з переваг, їхня активність з кожним використанням зменшується. Лише кілька каталізаторів не втрачають свою активність [14], тому промисловий етаноліз проводять гетерогенним каталізом. Таким чином підбір нових гомогенних каталізаторів та технологічних умов синтезу біодизелю, шляхом алкохолізу є актуальною темою.

I. Експериментальна частина

В даній роботі проведена переестерифікація ріпакової олії холодної витяжки (ДСТУ ISO 5509–2002) абсолютним етанолом (що запобігає присутності додаткової води в реакційній системі) з використанням етаноліату натрію для отримання біодизелю. Абсолютизація етанолу проведена за допомогою спеціально прожареного оксиду кальцію (95 % CaO), ступінь чистоти абсолютизованого нами етанолу складає 99,9 % [2]. Для досягнення високого ступеню змішування ріпакової олії з іншими реагентами використано емульгатор неіногенного типу. Натрій етаноліат є надзвичайно реакційноздатною сполукою, яка бурхливо реагує з водою, утворюючи їдкий луг та етанол:



Натрій етаноліат може бути синтезований у

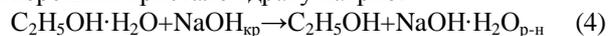
лабораторії за реакцією металічного натрію з етанолом але ця реакція, як побічний продукт містить сильний відновник та вогнебезпечні елементи-водень, що заважає проведенню в подальшому алкохолізу вищих жирів:



Тому нами було обрано інший шлях синтезу, який базується на зміщенні рівноваги оборотної реакції натрій гідроксиду з етиловим спиртом в бік утворення етаноліату натрію:

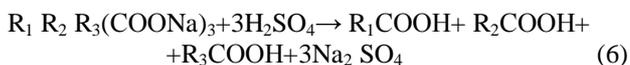
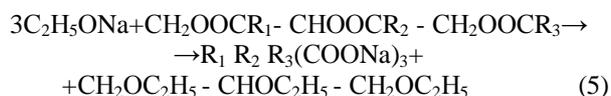


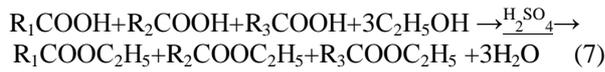
Одночасно при використанні 94-96% етилового спирту проходить реакція його абсолютизації до 99,9%, при реагуванні кристалічного, твердого гідроксиду кальцію з гідратом етанолу і води, з утворенням кристалогідрату натрію:



Зміщення рівноваги було забезпечено надлишком абсолютизованого етанолу в системі та відгонкою води. Співвідношення NaOH:C₂H₅OH становить приблизно 1:2-3. Реакція була проведена у лабораторних умовах при температурі (78 – 82 °C). За результатами реакції спостерігали утворення кристалічного етаноліату, який використовували в подальшому для синтезу біодизелю.

В якості сировини для біодизелю використовували ріпакову олію холодного віджиму, яка містить меншу кількість ненасичених залишків кислот (75 – 80 %), ніж соняшникова (85 – 95 %). До ріпакової олії було додано 2 – 5 % емульгатора неіногенного типу, який утворює гомогенну суміш (емульсію) з реакційною масою ріпакової олії і луку. У тригорлу колбу з механічною мішалкою, зворотним холодильником та термометром була поміщена ріпакова олія та кристалічний етаноліат натрію. Реакційна маса при постійному перемішуванні була нагріта до 75 – 82 °C. Після цього був доданий абсолютизований (99,9%) етиловий спирт для забезпечення надлишку етанолу до олії у співвідношенні 1:4-6. Таке співвідношення є найоптимальнішим для протікання реакції. Після 1-2 год. до реакційної маси була додана сульфатна кислота для нейтралізації реакційної маси та переведення солей вищих жирних кислот (мила) у нерозчинні в органічних речовинах натрій сульфати та вищі жирні кислоти, які послідовно вступають в реакцію прямої естерифікації з надлишком етанолу. Реакція протікає в слабо кислому середовищі. Синтез можна описати наступними реакціями:





Реакційна суміш піддана розділенню (рідка фаза декантована, а солі у вигляді твердої фази відділені способом вакуумної фільтрації).

Для вивчення характеристик синтезованого біодизелю були використані наступні методи: колориметричний метод для визначення оптичної густини та світлопропускання; аерометричний метод визначення густини та рефрактометричний метод для визначення показника заломлення. Для визначення фракційного складу біодизелю використовували метод фракційної розгонки (ДСТУ ISO 3924, або ASTM D 86 або EN ISO 3405). Для визначення складу та модекулярної маси біодизельної фракції використовували метод хроматографії з додатковою естерифікацією

метанолом (за ДСТУ ISO 5509–2002. Рослинні олії. Метод визначення жирнокислотного складу). Для цього використовували хроматограф газовий лабораторний марки «Кристалл 2000М» з полум'яно-іонізаційним детектором і програмуванням температури, термостатом на температури не нижче 200 °С, з випарником на температурі не нижче 300°С. Колонка газохроматографічна з нержавіючої сталі або скляна довжиною 1,5 - 2 м, внутрішнім діаметром 2-4 мм. У дослідженнях ми також використовували мас спектрометричні методи MALDI-ToF та LDI-ToF-матрично-активованої лазерної десорбції/іонізації та лазерної десорбції/іонізації. Обидва методи оснащені часовим аналізатором та були реалізовані на приладі Autoflex II LRF 20 BrukerDaltonics, оснащеного імпульсним азотним лазером ($\lambda = 337$ нм, час імпульсу 3 нс). Зразки у розчині або зразки в матриці наносили на стандартну

Таблиця 1

Стандартизований вміст естерів жирних кислот і гліцерину в ріпаковій оліві різних сортів[16]

Назва вищої жирної кислоти	Старі сорти, %	Нові сорти, %	Вміст за Європейською фармакопеею, %
Пальмітинова насичена C ₁₅ H ₃₁ COOH	2	2	2,5 - 6,0
Стеаринова насичена C ₁₇ H ₃₅ COOH	1,7	1,3	≤ 3
Олеїнова ненасичена CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	12 - 16	56 - 65	50 - 67
Лінолева дієнова CH ₃ (CH ₂) ₃ (CH ₂ CH=CH) ₂ (CH ₂) ₇ COOH	10 - 15	18 - 32	16 - 30
Ліноленова з трьома подвійними зв'язками CH ₃ CH ₂ CH=CHCH ₂ CH=CHCH ₂ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	10 - 13	8 - 10	6 - 14
Арахідонова з чотирма подвійними зв'язками C ₁₉ H ₃₁ COOH	нема відомостей	нема відомостей	≤ 5
Ерукова CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₁₁ COOH	45 - 52	0 - 5	≤ 2

Таблиця 2

Розшифровка даних хроматограм ріпакової олії та біодизеля, до та після метоксилювання метанолом за методикою ДСТУ ISO 5509–2002.

№	Компонент, кислота	T кип. С°	Ріпакова олія метоксилювана, %	Біодиз не метоксилюваний, %	Біодизель метоксилюваний, %
0	X1-неідентифіковані (< C10)	135-158	0,0	10,7	9,87
1	Капринова C ₉ H ₁₉ COOH	268	0,21	0	0,001
2	Лауринова C ₁₁ H ₂₃ COOH	298	0,23	0	0,001
3	Міристинова C ₁₃ H ₂₇ COOH	326	0,21	0	0,001
4	Пентадеканова C ₁₄ H ₂₉ COOH	339	0,23	0	0,001
5	Пальмітинова C ₁₅ H ₃₁ COOH	351	4,14	4,12	4,16
6	Стеаринова C ₁₇ H ₃₅ COOH	383	1,44	1,43	1,45
7	Олеїнова C ₁₇ H ₃₃ COOH	360	65	56,15	56,76
8	Лінолева C ₁₇ H ₃₁ COOH	230	18,18	17,8	17,86
9	Ліноленова C ₁₇ H ₂₈ COOH	184	9,29	9,78	9,85
10	Арахідонова C ₁₉ H ₃₁ COOH	170	0,49	0,02	0,04
11	Ерукова C ₂₁ H ₄₁ COOH	381	0,49	0,01	0,0

сталеву мішень та висушували за стандартних умов. Кожен мас-спектр, отриманий під час дослідження, є сумою 200 індивідуальних мас-спектрів. Аналізатор використовували у лінійному режимі. Дослідження проводились в діапазоні 100 - 6000 Да. Матриці для мас-спектрометричних досліджень MALDI-ToF були підготовлені за стандартними процедурами: 12 мг SA (синапінова кислота. Флюка) розчиняли в 1 мл суміші вода-ізопропанол у співвідношенні 1: 1. До розчину додавали трифтороцтову кислоту в 1ккл аліквот.

II. Аналіз та обговорення результати досліджень

За даними[16] вміст кислот естерів гліцерину представлено в таб.1 для старих і нових сортів ріпакової олії та за вимогами єврофармакопеї. Таким чином ріпакова олія містить понад 30 вищих жирних кислот, основні з яких наведені у табл. 1, а також арахісову і бегенову кислоти. Вміст білка у насінні ріпака становить 21 - 33 % і більше залежно від сорту.

Таким чином виходячи з аналізу даних

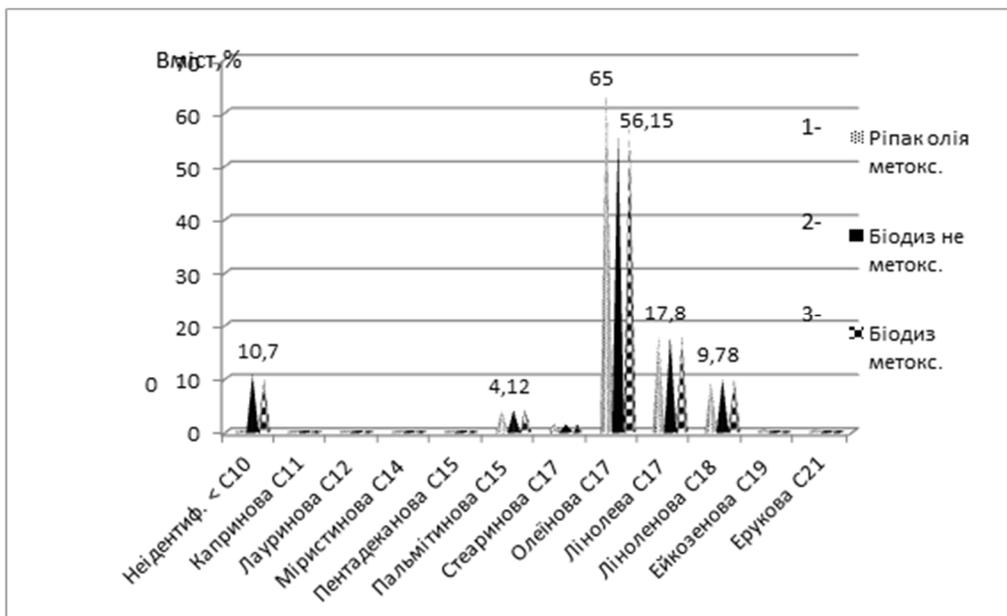


Рис. 1. Хроматографічний аналіз ріпакової олії-1 та біодизеля до метоксилування -2 і після-3 за методикою ДСТУ ISO 5509-2002

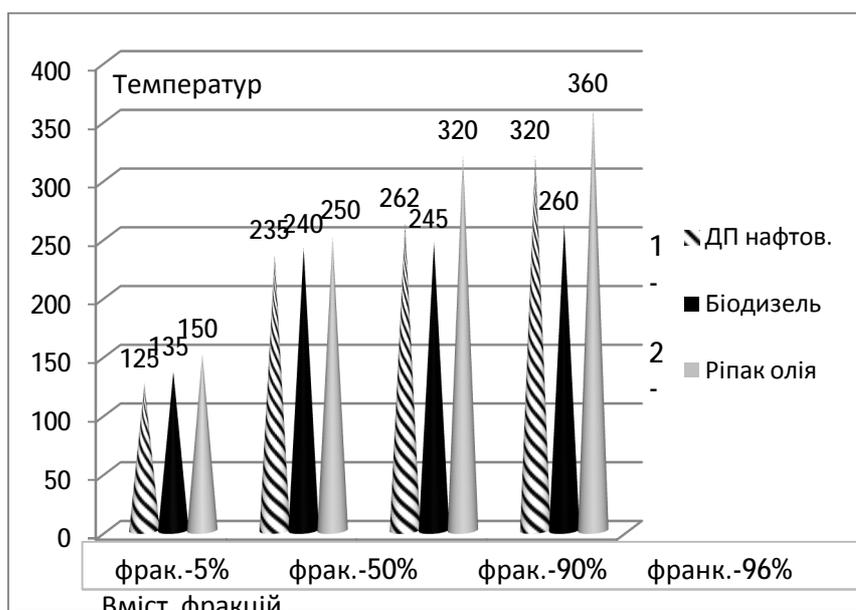


Рис. 2. Гістограми фракційного розподілу при перегонці (5%/50%/90%/96%), 1- ДП-нафтового дизельного палива, 2-біодизеля на основі переестерифікованої етанолом ріпакової олії, 3-ріпакової олії.

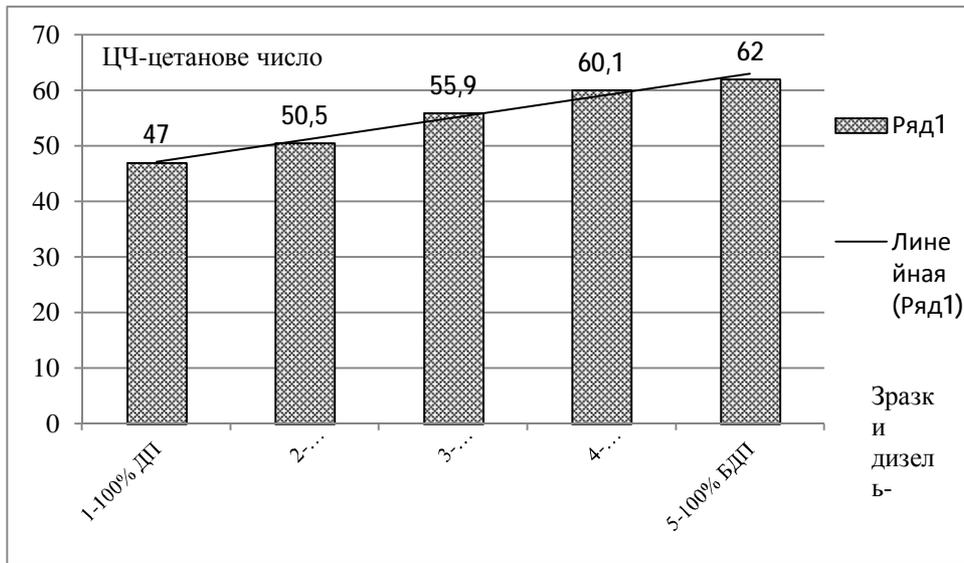
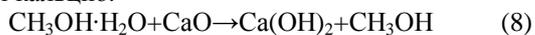


Рис. 3. Гістограми значення цетанового числа: 1-ДП-нафтового дизельного палива, 2-нафтового дизельного палива ДП 95 % та 5 % ріпакової олії, 3-суміші нафтового дизеля ДП 75 % та 25 % біодизеля-БД (синтезованого на основі ріпакової олії і етанолу), 4 -суміші нафтового дизеля 75 % та 25 % синтезованого біодизеля, 5 - 100 % біодизеля.

хроматографічного аналізу ріпакової олії, біодизеля на основі ріпакової олії переестерифікованої етанолом, до і після додаткової естерифікації метанолом ми можемо зробити певні висновки (таб. 2 і рис. 1). Виходячи з даних таб.2. можна сказати, що в вихідній сировині (ріпаковій олії) міститься велика кількість естерів гліцерину та жирних насичених та ненасичених кислот, з довжиною вуглеводневого ряду від капронової (C₉) до ерукової (C₂₁)кислот. Найбільша кількість припадає на мононенасичену олеїнову-64,1% та дієнову лінолеву-18,18%, в сумі 82,28%. Але в ріпаковій олії немає складника з меншою кількістю атомів карбону, ніж капринова кислота (C₁₀) з температурою кипіння нижче, ніж 268°C. Але при цьому треба врахувати, що хроматограф був відградуваний на метилові естери відповідних кислот. Пробу для хроматографії попередньо готували відповідно до нижче приведених реакцій:

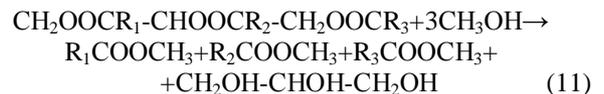
1. Спочатку проводили абсолютизацію метанолу оксидом кальцію:



2. Синтез метилату натрію в абсолютизованому метанолі:



3. Синтез метилових естерів кислот переестерифікацією ріпакової олії: пробу ріпакової олії добре перемішують. У скляну колбу відбирають піпеткою 2-3 краплі олії, розчиняють їх в 1,9 см³ гексану. У розчин вводять 0,1 см³ (5 – 10 %) розчину метилату натрію в метанолі з концентрацією 2 моль/л. Після інтенсивного перемішування протягом 2 хв реакційну суміш відстоюють 5 хв і фільтрують через паперовий фільтр. Розчин метилових естерів жирних кислот готовий для хроматографічного аналізу:



Таким чином, тут метилат натрію в метиловому спирті (2,3 %) грає роль каталізатора процесу переестерифікації метанолом, при цьому утворюється побічний продукт- гліцерин. Його кількість може сягати від 10 – 22 % гліцерину від маси отриманих продуктів.

В експериментальній частині було показано, що ми синтезували біодизель іншим способом, відповідно до реакцій 1-7. При цьому спочатку іде утворення натрієвих солей жирних кислот (мила) за реакцією № 5 та етилових етерів гліцерину. Після нейтралізації мила сірчаною кислотою утворюються відповідні жирні кислоти за реакцією 6, які в подальшому реагують з абсолютизованим етанолом і утворюють етилові естери жирних кислот ріпаку за реакцією 7, або біодизель. Так як ці всі реакції проходять послідовно в одному реакторі, то після фільтрації і розділення нерозчинних сульфатів ми отримуємо гомогенну суміш етилових естерів жирних кислот ріпаку та етилових етерів гліцерину, які теж можуть бути використані, як біодизель, так як мають подібні характеристики.

Для підтвердження цього ми провели хроматографічний аналіз суміші отриманого нами біодизелю, обробили дані і отримали наступні результати, які представлені на рис.1. Найбільш очевидна різниця в складі ріпакової олії та отриманого нами біодизелю на ріпаковій основі, спостерігається при переестерифікації етанолом при вказаних вище умовах. Так вміст естерів етанолу і олеїнової кислоти-56,15 % в біодизелі на 10,85 % менше, ніж у вихідній ріпаковій олії (65 %). В той же час на хроматограмі з'являється пік нової не ідентифікованої речовин (10,7 %, t_{кип.}=135 – 158 °C), перед каприново кислотою (C₁₁, T

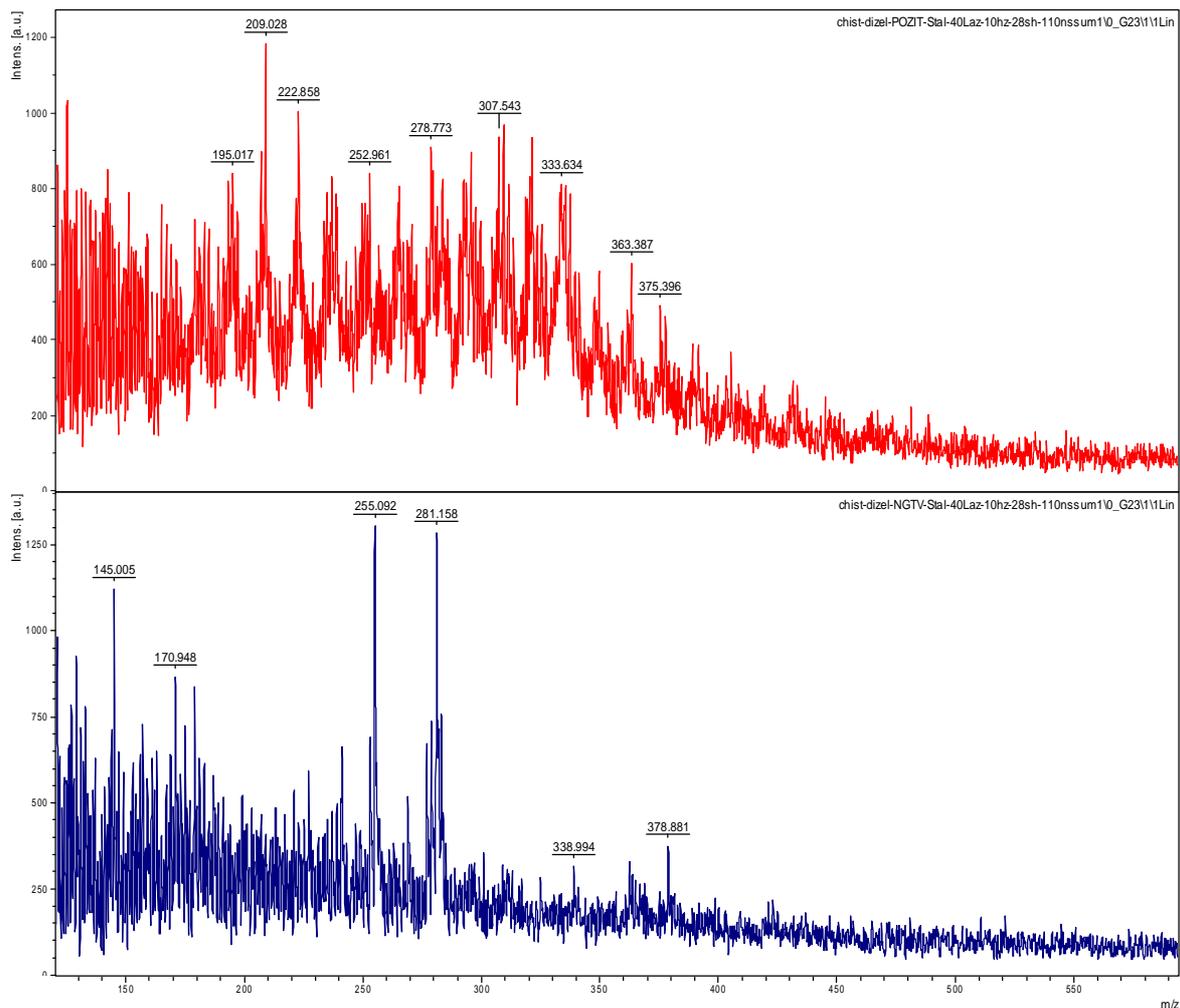


Рис. 4. Масспектри нафтового дизельного пального марки(ДП-Л49Евро-2)проаналізовані на приладіAutoflex II LRF 20 BrukerDaltonics (ІХП НАН України Київ) та молекулярно-масовий розподіл фракцій ДП таб. 3.

кип.= 268°C),(таб. 2, рис. 1). Причому ця речовина не зникає навіть після додаткового метоксилювання нашого біодизеля метиловим спиртом перед аналізом таб. 2. і (рис. 1 кр. 3). Тобто ми можемо стверджувати, що в біодизелі синтезованому нами можуть бути прості етери етанолу і гліцерину (моно-, ди-, три- етилати гліцерину) з температурами кипіння нижче 250°C. Всі інші складові в трьох пробах на рис.1:оливи ріпакової після метоксилювання-1, біодизеля (на основі етилових естерів кислот) без метоксилювання -2, і біодизеля (на основі етилових естерів кислот) з додатковим метоксилюванням-3 майже не відрізняються по величині.(таб. 2).

Як видно з рис. 2 біодизель (кр. 2) фактично містить тільки дві фракції (5 %-відганяються при 135 °С, що підтверджує наші припущення про можливий вміст етилатів гліцерину з $t_{\text{кип}}=135 - 158$ °С. Всі всі інші фракції також відганяються при одній і тій же температурі: 50% при 240°C, 90%-при 245°C, 96 % - при 260°, що підтверджує наші попередні припущення про дві основні фракції нашого біодизеля. На відміну від цього, нафтовий

дизель та ріпакова олія складаються як мінімум з 3-4-фракцій, останні з яких переганяються при значно вищих температурах 320 - 360°C

Біодизель повинен відповідати ДСТУ 6081:2009 “Паливо моторне. Ефіри метилові жирних кислот, олій і жирів для дизельних двигунів. Технічні умови”. Цей стандарт гармонізований з Європейським стандартом EN 14214:2003. Відповідно до цього цетанове число дизельного палива для автомобілей повинно бути в діапазоні ЦЧ=45-60. Тому нами було досліджено величину цетанового числа біодизеля та його сумішей з нафтовим дизелем, представлені на рис.3. Були визначені цетанові числа 4-х зразків біодизеля, отриманого нашим способом(БД) у різному співвідношенні в суміші зі нафтовим дизельним паливом (ДП) (25:75 та 50:50), а також суміш ДП з ріпаковою олією (95:5) і порівняно з цетановим числом нафтового дизельного палива ДП без присадок (рис.3. гістограма 1- ЦЧ_{ДП} = 47). При цьому видно,що навіть додавання 5 % очищеної ріпакової олії піднімає цетанове число нафтового дизелю до

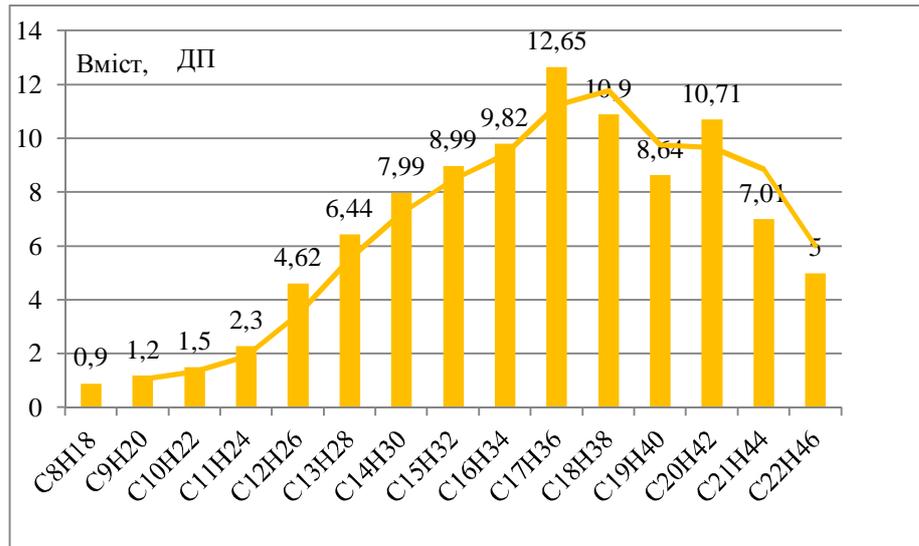


Рис. 4. 1. Молекулярно-масовий розподіл фракцій ДП-нафтового дизельного палива (табл. 3).

Таблиця 3

Розшифровка маспектрів нафтового дизельного палива C_nH_{2n+2}

№ з/п	ММ	C _n		Формула	Коеф. інтенс. МАС	Фракційний вміст	
		Експ.	Теор.			2000 од.	%
1	114	8,2	8	C ₈ H ₁₈	6,7	12,2	0,9
2	128	9,3	9	C ₉ H ₂₀	12,2	24,3	1,2
3	145	10,2	10	C ₁₀ H ₂₂	75,64	56,67	1,5
4	156	11,1	11	C ₁₁ H ₂₄	60,7	103,79	2,3
5	170	12,3	12	C ₁₂ H ₂₆	57,13	111,4	4,62
6	184	13,2	13	C ₁₃ H ₂₈	85,77	168,26	6,44
7	195	14,4	14	C ₁₄ H ₃₀	75,64	174,68	7,99
8	209	14,9	15	C ₁₅ H ₃₂	77,1	196,463	8,99
9	222	16,1	16	C ₁₆ H ₃₄	92,85	236,768	9,82
10	240	17,4	17	C ₁₇ H ₃₆	96,13	294,503	12,65
11	255	18,2	18	C ₁₈ H ₃₈	77,84	226,63	10,9
12	268	18,8	19	C ₁₉ H ₄₀	67,84	208,269	8,64
13	281	20,2	20	C ₂₀ H ₄₂	91,73	289,378	10,71
14	296	21	21	C ₂₁ H ₄₄	21,42	172,614	7,01
15	307	22,12	22	C ₂₂ H ₄₆	46,42	112,969	5,00
16	324	23,3	23	C ₂₃ H ₄₈	31,26	17,225	1,33
Σ	128-324	9-27		C ₈₋₂₃ H ₁₈₋₄₈	6,7-96,13	1406,119	100

ЦЧ_{ДП+Ріпак.олія} = 50,5. В подальшому додаванням до нафтового дизельного палива (ДП) 25 % біодизеля (БД) можна збільшувати цетанове число до ЦЧ_{ДП+25%БДП} = 55,9. Найбільшого значення цетанового числа можна досягнути введенням до 50% біодизеля, при цьому цетанове число досягає ЦЧ_{ДП+50%БДП} = 60,1, а при 100 % вмісті біодизеля, цетанове число моторного палива може перевищити ЦЧ_{БДП} = 62 одиниці, тобто стати найвищої якості і ефективності.

Особливе значення було надано дослідженню молекулярної маси та молекулярно масового розподілу нафтового дизельного палива (ДП), та порівняння його з молекулярним масовим розподілом біодизеля (БДП), та ріпакової олії (РО), на основі якої було синтезовано біодизель алкохолізом в етанолі (рис. 3, 4,5) та зроблено

таблиці розшифровки для маспектрів (таб. 3, 4, 5) і побудовані криві ММР продуктів (рис. 4.1).

Як видно з рис. 4 (4.1.) та розшифровки маспектрів дизельного палива марки ДП-Л49-Евро-2 в таб.3, ми можемо констатувати, що ДП найбільша сумарна молекулярна маса фракцій складових до 70 % насичених вуглеводнів(парафінів) з довжиною ланцюга (C₁₄-C₂₀) знаходиться в діапазоні ММ_{ДП} = 195 - 281. Решта фракцій 15 %-знаходиться нижче ТетрадекануММС₁₄H₃₀ = 190 один. та 13% фракцій знаходиться вище ЕйкозануММС₂₀H₄₂ = 290. Тобто в нафтовому ДП ми маємо яскраво виражені 3-4 фракції, як і було нами попередньо показано при фракційній його перегонці. Таким чином нафтове дизельне паливо має полідисперсне розподіл за молекулярною масою, що добре видно на ММР

Таблиця 4

Розшивровка маспектрів біодизелю (з ріпакової олії і етанолу) $C_nH_{2n+1}COOC_2H_5 + CH_2CHCH_2(OC_2H_5)_{1-3}$.

№ з/п	MM	Cn		Формула	Коеф. Інтенс. МАС Спект	Фракційний вміст	
		Експер.	Теорет.			1000 од.	%
1	135	5	5	$ОНСН_2СНОНСН_2ОС_2Н_5$	7	32,7	3,2
2	147	7	7	$ОНСН_2СНСН_2(ОС_2Н_5)_2$	5	19,21	1,8
3	159	9	9	$ОНСН_2СНСН_2(ОС_2Н_5)_3$	6	50,3	5,0
4	265-284	15	15	$C_{15}H_{28-31}COOC_2H_5$	12	49,88	4,9
5	298-333	16,85	17	$C_{17}H_{30-33}COOC_2H_5$	82	847,7	84,7
6	340	19,21	19	$C_{19}H_{38}COOC_2H_5$	4	10,6	0,1
7	378	21,29	21	$C_{21}H_{42}COOC_2H_5$	3	12,3	0,2
8	394	23,79	23	$C_{23}H_{45}COOC_2H_5$	2	0,71	0,06
9	422	25,07	32	$C_{25}H_{49}COOC_2H_5$	2	0,11	0,01
10	434	27,07	34	$C_{27}H_{53}COOC_2H_5$	2	0,56	0,05
11	462	29,79	43	$C_{29}H_{57}COOC_2H_5$	1	0,16	0,01
12	506	31,21	59	$C_{31}H_{61}COOC_2H_5$	2	0,74	0,07
Σ	135-506	15-59		$C_{5-31}H_{31-61}COOC_2H_5$ $CH_2CHCH_2(OC_2H_5)_{1-3}$	1-82	1025,9	100

Таблиця 5

Розшивровка маспектрів ріпакової олії $(C_nH_{2n+1}COO)_3 OCH_2OCHNOCH_2$ для синтезу біодизеля.

№ з/п	MM	Cn	Формула	Коефіц. Інтенс. МАС	Фракційний вміст	
					1000 од.	100%
1	179	1	$(CH_3CO)_3OCH_2OCHNOCH_2$	1,2	12,2	0,6
2	216	2	$(C_2H_4-5CO)_3 OCH_2OCHNOCH_2$	6	12,9	0,91
3	248	3	$(C_3H_5-6CO)_3 OCH_2OCHNOCH_2$	7	12,4	0,9
4	281	4	$(C_4H_7-9CO)_3 OCH_2OCHNOCH_2$	5	15,2	0,7
5	320	5	$(C_5H_9-11CO)_3 OCH_2OCHNOCH_2$	35	136,0	3,3
6	664	15	$(C_{15}H_{28-31}CO)_3 OCH_2OCHNOCH_2$	45	180,2	10,79
7	885	17	$(C_{17}H_{30-33}CO)_3 OCH_2OCHNOCH_2$	88	416,65	68,0
8	905	19	$(C_{19}H_{35-37}CO)_3 OCH_2OCHNOCH_2$	64	262,0	14,3
9	1055	21	$(C_{21}H_{42-43}CO)_3 OCH_2OCHNOCH_2$	2,0	20	0,5
Σ	179-962	1-19	$(C_{1-21}H_{3-43}CO)_3 OCH_2OCHNOCH_2$	1,2-88	1151,55	100

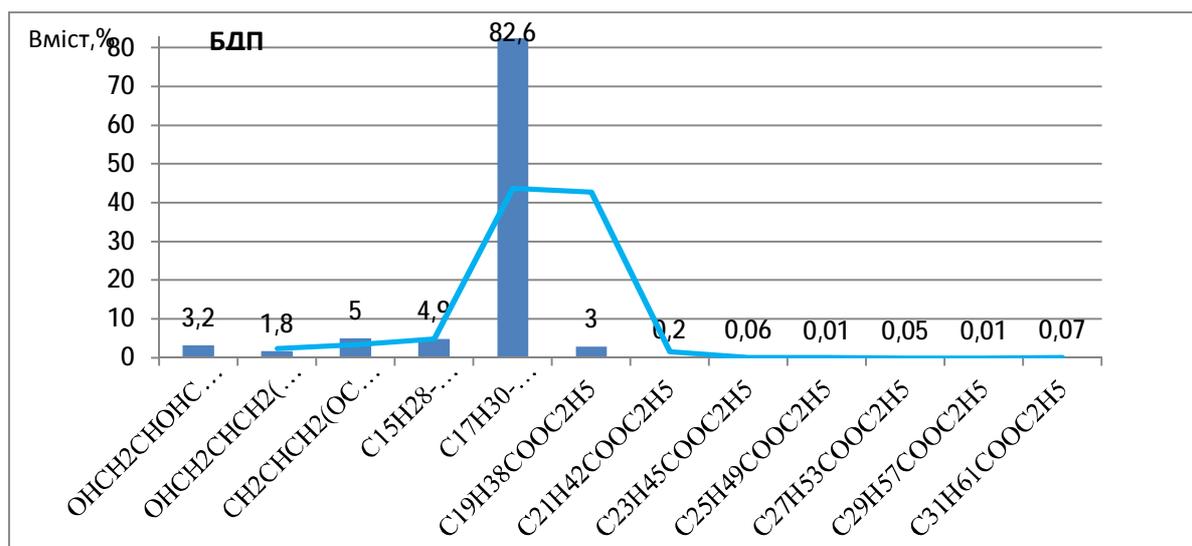


Рис. 5.1. Молекулярно-масовий розподіл фракцій БДП-біодизельного палива на основі переестерифікованої етанолом ріпакової олії (табл. 4).

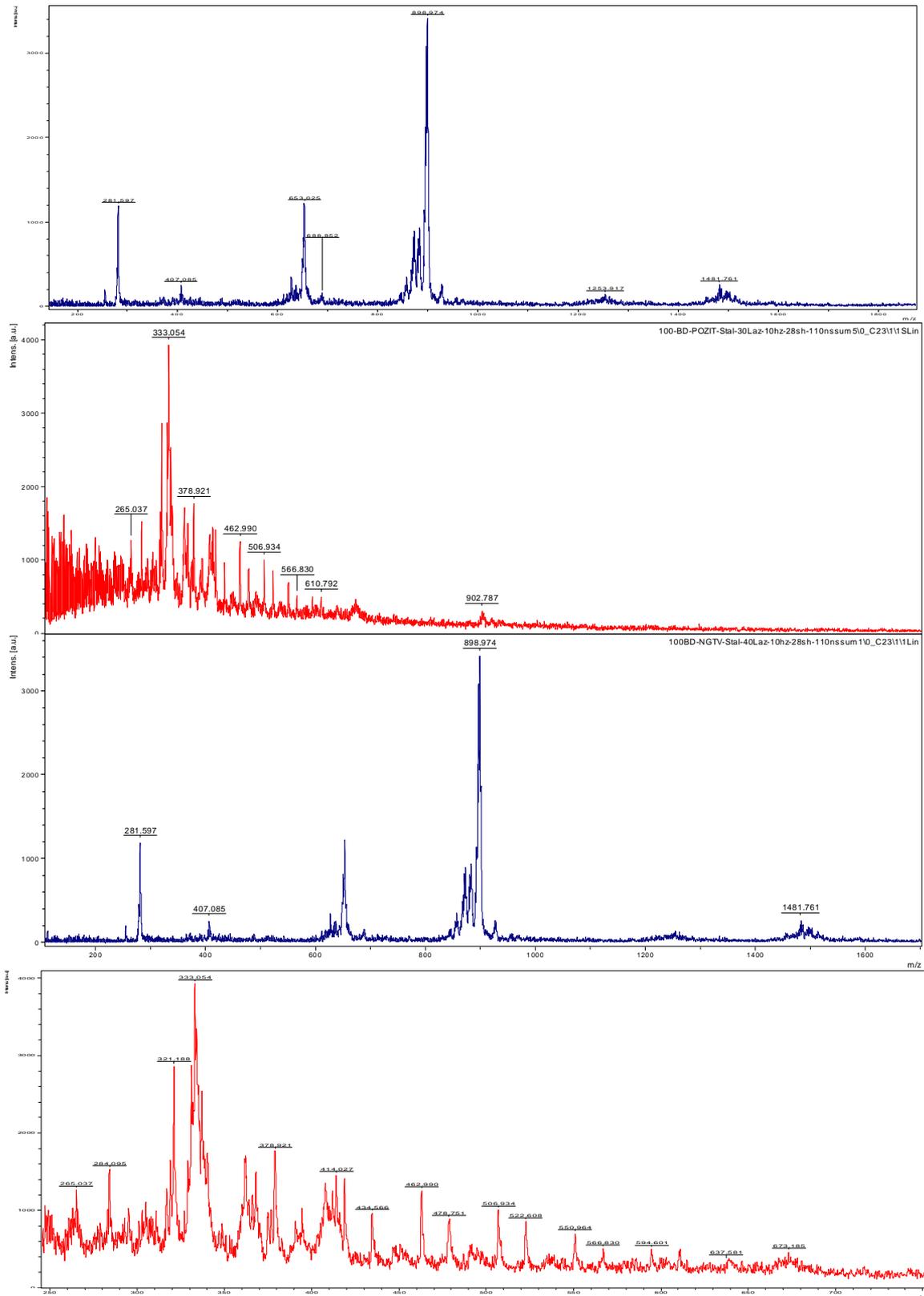


Рис. 5. Масспектри біодизеля, синтезованого переестерифікацією ріпакової олії етанолом, проаналізовано на приладі Autoflex II LRF 20 BrukerDaltonics (ІХП НАН України Київ).

кривих на рис. 4.1. Якщо порівняти маспектри біодизеля, на основі ріпакової олії переестерифікованої етанолом нашим способом, то ми отримаємо наступний маспектр, представлений на рис. 5 (5.1) з розшифрувкою в таб. 4.

Як видно з (таб. 4 та рис. 5 (5.1)) основний склад

89,6% фракції біодизеля знаходиться в діапазоні складних естерів з довжиною ланцюга $C_{15}-C_{19}$ молекулярною масою біодизеля $MMC_{15}-C_{17}=265-340$, що подібно до нафтового ДП. Але біодизель, синтезований нами має в своєму складі низькомолекулярну фракції -10% з

довжиною вуглецевого ланцюга C_5 - C_9 простих моноди- і триетилатів гліцерину з $MMC_5-C_9=135-159$, що дуже сильно його відрізняє від нафтового дизельного палива (ДП), де цих фракцій в 2 рази менше-5% (рис.4.1, таб.3). При цьому високомолекулярної фракції

в БДП $C_{21}-C_{31}$, майже не має-0,32%.

Якщо зрівняти маспектри біодизеля і вихідної ріпакової олії (рис.6(рис.6.1) та таб.5), на основі якої він був синтезований, то в олії ми маємо до 93% суми фракцій з довжиною ланцюга $C_{15}-C_{32}$ з

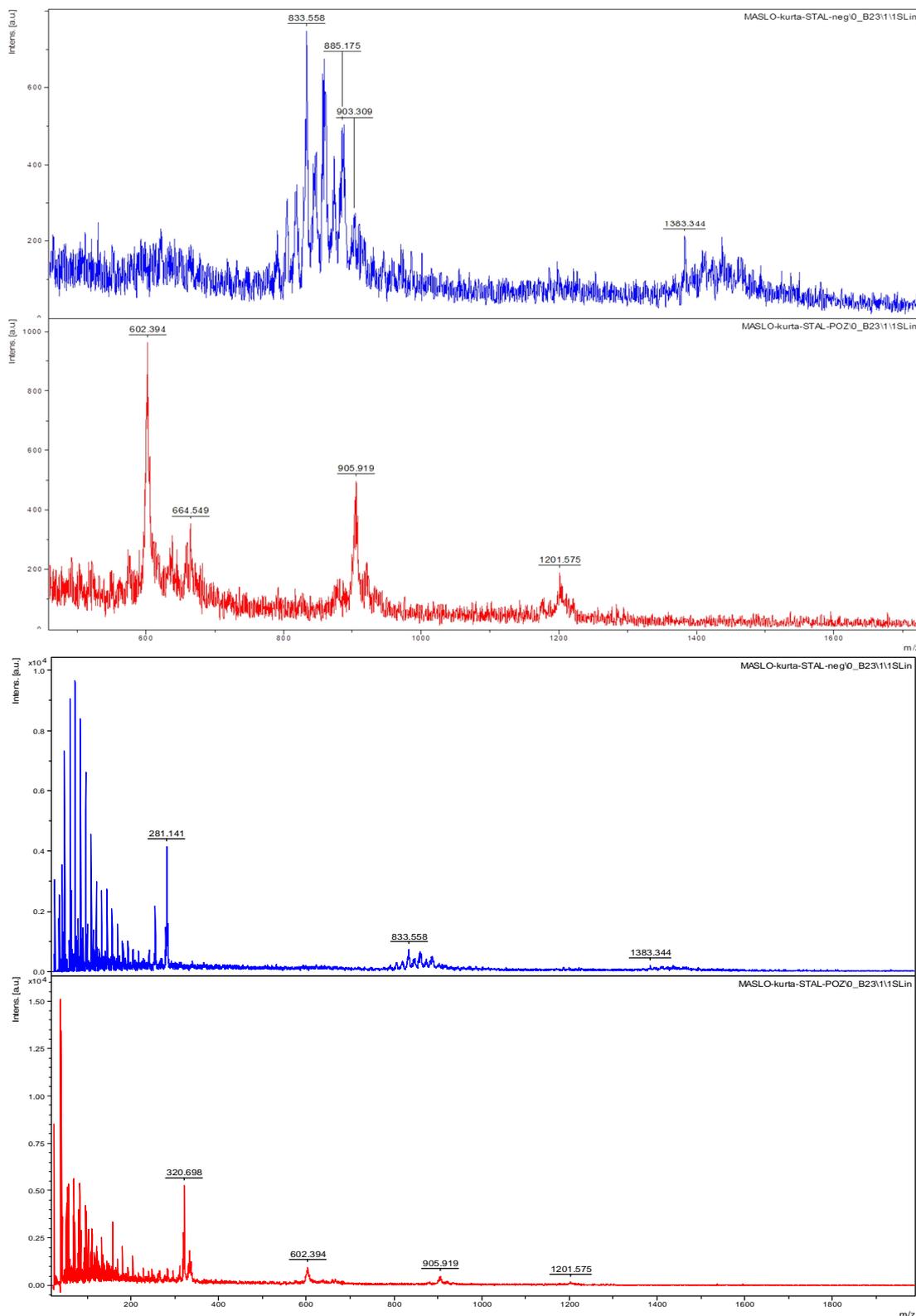


Рис. 6. МАС-спектри ріпакової олії на приладіAutoflex II LRF 20 BrukerDaltonics (ІХП НАН України Київ).

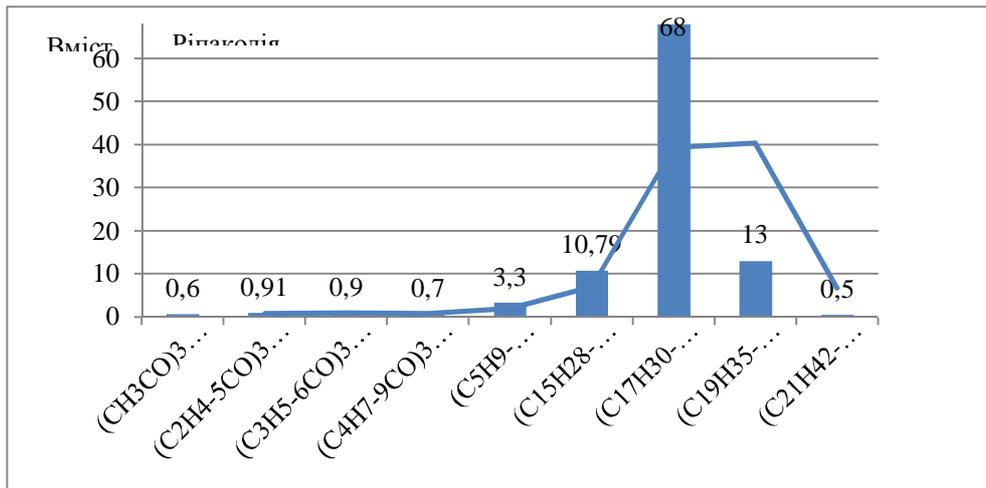


Рис. 6.1. Молекулярно-масовий розподіл фракцій ріпакової олії (табл. 5).

молекулярною масою $MM_{C_{15}-C_{17}} = 664 - 1055$, що значно більше ніж в біодизелі по вмісту (89%) і молекулярній масі $MM_{БДП} = 265 - 333$ (рис. 5, таб. 4.). Молекулярно масовий розподіл ріпакової олії (рис. 6.1) говорить про наявність трьох фракцій в ріпаковій олії C15-C19, які формують високотемпературні властивості ріпакової олії з температурою википання 320 – 360 °C (рис. 2). Це підтверджує наше припущення, що синтезований нами біодизель більш монодисперсний БДПС₁₇ = 82 %, що в 7 раз більше чим вміст цієї ж фракції в дизельному паливі ДП C₁₇ = 12 %. Тому БД має значно більшецетанове число та ефективність його згорання в автомобільному двигунів ніж ДП, що було показано нами раніше на рис. 3.

Висновки

1. Таким чином, можна констатувати, що при запропонований удосконалений метод переестерифікації має ряд переваг та дозволяє отримати новий продукт біодизельне паливо з унікальними характеристиками.

2. На основі проведених досліджень показано, що склад та будова синтезованого біодизеля значно відрізняється від складу вихідної ріпакової олії в сторону отримання більш однорідного по складу (2 основні фракції - 89,6%) та монодисперсного по молекулярній масі $MM_{БДПС_{15}-C_{17}} = 265 - 333$ ніж

нафтове дизельне паливо (3-4 фракції -95 %) з молекулярною масою $MM_{ДПС_{8}-C_{23}} = 114 - 324$.

3. Основною відмінністю БДП від ДП є наявність в складі БДП низкомолекулярної фракції моно-, ди-, та тригліцеридів гліцерину. Це значно підвищує цетанове число $ЦЧ_{БДП} = 62$ в порівнянні з $ЦЧ_{ДП} = 47$, та змішаних композицій ДП з ріпаковою олією $ЦЧ_{ДП/5\%Ріпакові} = 50,5$, та змішаних композицій ДП з БДП, $ЦЧ_{50ДП/50БДП} = 60,1$.

4. Таким чином, на основі отриманих результатів ми підтвердили хімізм та механізм процесу переестерифікації ріпакової олії етилатом натрію послідовно в лужному та кислому середовищі, який описаний в роботі реакціями №№ 3-7, 11, які в результаті дають можливість збільшити вихід біодизеля з 85 – 90 % по класичному способу, до 95-98 % без 10 – 15 % відходів гліцеринової фракції, яка залишається в складі біодизеля у вигляді моно-ди- і тригліцеридів гліцерину.

Курта С.А. – доктор технічних наук, професор кафедри хімії;

Рібун В.С. - аспірант кафедри хімії;

Громовий Т.Ю. – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник лабораторії мас-спектрометрії поверхні наносистем;

Хацевич О.М. – кандидат технічних наук, доцент кафедри хімії.

- [1] Л.К. Патриляк, К.І. Патриляк, М.В. Охріменко, А.М. Левтеров, В.П. Мараховський, В.Д. Савицький, В.В. Іваненко, С.В. Коновалов, Ю.Г. Волошина, Катализ и нефтехимия 20, 39 (2012).
- [2] S.A. Kurta, V.S. Ribun, Open Access Peer Journal, Science Review 7, 4 (2017).
- [3] V. Starchevsky, V. Ribun, S. Kurta, O. Khatsevich. Chemistry & chemical technology. Publisher 8(3), 346 (2018).
- [4] J.M. Encinar, J.F. Gonzalez, J.J. Rodrigues, A. Tecedor, Energy and Fuels 16, 443 (2002).
- [5] J. Cvengros, J. Paligova, Z. Cvengrosova, European journal of Lipid Science and Technology 108, 629 (2006).
- [6] H. Joshi, B.R. Moser, J Toler, T. Walker, Biomass and bioenergy 34, 14 (2010).
- [7] D.C. Drown, K. Harper, E. Frame, Journal of the American Oil Chemist's Society 78, 579 (2001).
- [8] O.S. Stamenkovic, O.V. Velickovic, V.B. Veljkovic, Fuel 90, 3141 (2011).
- [9] G. Vicente, M. Martinez, J. Aracil, Bioresource technology 92, 297 (2004).

- [10] N. Saravanan, S. Puhan, G. Nagarajan, N. Verdaraman, *Biomass and Bioenergy* 34, 999 (2010).
- [11] S. Benjapornkulaphong, C. Ngamcharussrivichai, K. Bunyakiat, *Chemical Engineering Journal* 145, 468 (2009).
- [12] F.R. Abreu, M.B. Alves, C.C.S. Macedo, L.F. Zara, P.A.Z. Suarez, *Journal of Molecular Catalysis A* 227, 263 (2005).
- [13] N. Shibasaki-Kitakawa, H. Honda, H. Kuribayashi, T. Toda, T. Fucumura, T. Yonemoto, *Bioresoursetechnology* 98, 416 (2007).
- [14] G.J. Suppes, M.F. Dasari, E.J. Duskocil, P.J. Mankidy, M.J. Goff, *Applied Catalysis A: General* 257, 213 (2004).
- [15] W. Charusiri, W. Yongchareon, T. Vitidsant, *Korean Journal of Chemical Engineering* 23, 349 (2006).
- [16] Фармацевтична енциклопедія, ріпакова олія. <https://www.pharmencyclopedia.com.ua/article/1122/ripak>.

Viktoriia Ribun¹, Sergey Kurta¹, Taras Gromovy², Olga Khatsevich¹

Improving the Technology Synthesis and Properties of Biodiesel

¹*Precarpathian National Vasyl Stefanyk University, Ivano-Frankivsk, Ukraine*

²*Laboratory of Mass-Spectrometry of Surface of Nanosystems at the Institute of Surface Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine.*

Existing technologies for the synthesis of active additives to motor fuels are quite complicated. Therefore, improvement of the technology of biodiesel fuel synthesis in order to increase the cetane number and and improvement of other diesel fuel characteristics with combustion activators is an urgent problem. Raw materials for the biodiesel production are vegetable oils methanol and ethanol with the alkaline or acid catalyst usage. The use of ethyl esters of long-chain fatty acids of rapeseed oil as biodiesel has a number of advantages compared with the methyl ester use [2]. Thus, biodiesel fuel was synthesized by transesterification of rapeseed oil with absolute ethanol (99.9%), which was dehydrated with calcium oxide (95%) freshly prepared, using sodium ethoxide as a catalyst [3]. In order to achieve a high degree of mixing of a heterogeneous system, which consists of natural oil and ethyl alcohol, a specially synthesized non-ionic emulsifier was used as a reagent. The technological features of this type of a rapeseed oil transesterification process were studied and the main characteristics of the new diesel fuels such as fractional composition and molecular mass were estimated using the chromatographic method and mass spectrometry. The yield of biodiesel from rapeseed oil increases from 85 - 90 % to 95 - 98 % without waste fraction of glycerol (10 - 15 %).