

## **I-11. ВПЛИВ ПОДОВЖЕННЯ ВУГЛЕЦЕВОГО ЛАНЦЮГА СПИРТОВОЇ ГРУПИ ЕСТЕРІВ НА ВЛАСТИВОСТІ БІОДИЗЕЛЬНОГО ПАЛИВА**

*Степан Зубенко, Михайло Охріменко, Сергій Коновалов,  
Любов Патриляк, Анжела Яковенко*

Альтернативні палива для ДВЗ на базі біокомпонентів здатні значною мірою замінити традиційні палива мінерального походження. Підвищення питомої частки таких палив у структурі споживання дозволило б значно знизити екологічне навантаження на навколишнє середовище та зменшити рівень енергетичної залежності країн, що є традиційними імпортерами нафти та нафтопродуктів, до яких належить і Україна.

Станом на сьогодні біодизель є найрозповсюдженішим альтернативним моторним паливом у світі після біоетанолу. Світові об'єми його виробництва за 2015 рік склали близько 24 млн тонн нафтового еквіваленту.

Традиційним виробництвом біодизельного палива в промислових масштабах є гомогенно-каталітична лужна переестерифікація природних тригліцеридів метанолом з одержанням суміші МЕЖК. Залучення як агента переестерифікації низки нижчих спиртів дозволило б розширити спиртово-сировинну базу виробництва біодизельного палива та відмовитись від використання токсичного та екологічно небезпечного метанолу. Крім цього, подовження вуглецевого ланцюга вихідного спирту дозволило б одержувати естери з відмінними, порівняно з продуктами на основі метанолу, фізико-хімічними та хімотологічними властивостями.

Найбільш привабливою заміною метилового спирту як агента переестерифікації виглядають біовідновлювальні спирти – передусім етанол та бутанол-1. Етилові естери жирних кислот, характеризуючись дещо відмінними, але загалом вельми близькими до метилових фізико-хімічними властивостями, вже здобули досить широкого розповсюдження як біокомпонент палив для дизельних двигунів. Щодо біобутанолу, сучасні технології його біосинтезу дозволяють одержувати порівняно дешевий продукт, а проблема його виробництва здобуває дедалі більший інтерес у дослідників. На сьогодні в Україні є всі можливості для виробництва біобутанолу із рослинної сировини вітчизняного походження: незначне переоснащення наявних спиртових заводів могло б забезпечити випуск продукту, дешевшого за етанол.

Питанням синтезу естерів жирних кислот із залученням як переестерифікуючих агентів ряду нижчих спиртів С1–С4 присвячена чимала кількість робіт. Однак більшість з них фокусується на встановленні параметрів синтезу, не порівнюючи при цьому властивості продуктів з різною довжиною спиртового ланцюга естерів або порівнюючи лише деякі окремі характеристики.

Тому метою даної роботи було одержання очищених естерів жирних кислот на основі ріпакової олії та нижчих лінійних спиртів С1–С4 для встановлення впливу довжини спиртового фрагменту молекул естерів на низку їх фізико-хімічних і експлуатаційних властивостей.

Як сировину для одержання естерів жирних кислот використовували нерафіновану ріпакову олію. Метиліві – МЕЖК, етилові (ЕЕЖК), н-пропілові (ПЕЖК) та н-бутилові (БЕЖК) естери синтезували лужною гомогенно-каталітичною переестерифікацією вихідної олії відповідним спиртом (температура процесу – близько 20 °С, мольне співвідношення спирт/олія – 5–7:1, каталізатор – КОН, 1,8 % мас. відносно олії, час синтезу – 30 хв). Після синтезу зі збагаченого естерами шару під вакуумом відганяли залишковий спирт. Суміш після відгонки піддавали вакуумній дистиляції за залишкового тиску 0,1–0,5 мм рт. ст. Продукти дистиляції практично позбавлені кольору; показники їх чистоти й фізико-хімічні та експлуатаційні властивості наведено в таблиці.

Властивості синтезованих продуктів

Найменування показника	МЕЖК	БЕЖК	ПЕЖК	БЕЖК
Температура дистиляції, °С	171–182	167–177	184–196	177–200
Вміст естерів, %	99,2	99,4	91,7	99,9
Показник заломлення $n_D^{20}$	1,4540	1,4548	1,4536	1,4558
Кінематична в'язкість, мм <sup>2</sup> /с	4,11	4,30	4,90	5,49
Густина, г/см <sup>3</sup>	0,8770	0,8738	0,8702	0,8720
Температура застигання, °С	мінус 15	мінус 19	мінус 22	мінус 27
Гранична температура фільтрованості, °С	не визначали	мінус 14	не визначали	мінус 19
Цетанове число	59	65	61	62

Вміст естерів в очищених продуктах і їх жирнокислотний склад визначали хроматографічно (Agilent 7890A GC, колонка HP-5 30 м/ 0,32 мм/ 0,25 мкм) згідно з європейським стандартом EN14103 із використанням метилгептадеканоату як внутрішнього стандарту. Жирнокислотний склад усіх продуктів виявився близьким: C14 – 1,4 %, C16 – 4,9 %, C18:1 – 86,8 %, C18:2 – 2,2 %, C22 – 3,3 %, C24 – 1,1 %. Щодо загального вмісту естерів, то МЕЖК, БЕЖК та БЕЖК виявилися вельми чистими продуктами (концентрація естерів > 99 % мас.). Нижчий вміст естерів в ПЕЖК (91,7 % мас.) зумовлений, найімовіріше, неоптимальністю використаних умов синтезу для н-пропанолу як переестерифікуючого агенту.

Кінематична в'язкість продуктів (за ДСТУ ГОСТ 33) закономірно зростає з подовженням алкільного ланцюга спиртової групи естерів з 4,11 мм<sup>2</sup>/с для МЕЖК до 5,49 мм<sup>2</sup>/с для БЕЖК. Для перших трьох продуктів даний показник відповідає вимогам (3,5–5,0 мм<sup>2</sup>/с, 40 °С) як українських стандартів на метилові (ДСТУ 6081) та етилові (ДСТУ 7178) естери, так і європейського стандарту EN 14211 на метилові естери. Кінематична в'язкість БЕЖК дещо перевищує вимоги вказаних стандартів, однак задовольняє вимогам стандарту США ASTM D 6751 (1,9–6,0 мм<sup>2</sup>/с, 40 °С) для метилових та етилових естерів жирних кислот.

Густина продуктів за 20 °С, визначена згідно ГОСТ 3900, з подовженням спиртового фрагменту молекул естерів незначно спадає, вписуючись в межі, зазначені вищезгаданими нормативними документами. Нижча густина для ПЕЖК, порівняно з БЕЖК, що випадає із загальної тенденції, зумовлена, на нашу думку, недостатньою чистотою продукту.

Температура застигання (за ГОСТ 20287) з ростом алкільного ланцюга спиртової частини молекул естерів помітно знижується, сягаючи мінус 27 °С для БЕЖК.

Більш адекватною оцінкою поведінки дизпалива в системі подачі палива за низьких температур є показник граничної температури фільтрованості. Даний показник було визначено (згідно ГОСТ 22254) тільки для БЕЖК та БЕЖК. Для бутилового продукту (мінус 19 °С) він виявився нижчим, ніж для етилового (мінус 14 °С). За цим показником обидва продукти повністю відповідають вимогам до літніх дизельних палив (ДСТУ 7688) та біодизельних палив марки D, а бутилові естери також і вимогам до біодизельних палив марки E (гранична температура фільтрованості палива не вища за мінус 5, мінус 10 та мінус 15 °С відповідно).

Величина цетанового числа (згідно ГОСТ 3122) усіх синтезованих продуктів задовольняє вимогам згаданих стандартів ( $\geq 51$ ) на метилові та етилові естери. Для продуктів на основі спиртів C2–C4 його величина вища, ніж для метанольного продукту, що відповідає відомим закономірностям збільшення цетанового числа з ростом довжини молекул вуглеводнів. Однак факт спаду величин цетанових чисел для ПЕЖК та БЕЖК, порівняно з БЕЖК, не узгоджується з загальними закономірностями для вуглеводневих

палив, що може свідчити про відмінний характер перебігу початкової стадії горіння нафтового дизпалава та палива естерового типу.

#### РЕФЕРАТ

*Степан Зубенко, Михайло Охріменко, Сергій Коновалов, Любов Патрляк, Анжела Яковенко,  
Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, okhrimenko\_m@ukr.net*

#### **ВПЛИВ ПОДОВЖЕННЯ ВУГЛЕЦЕВОГО ЛАНЦЮГА СПИРТОВОЇ ГРУПИ ЕСТЕРІВ НА ВЛАСТИВОСТІ БІОДИЗЕЛЬНОГО ПАЛИВА**

Визначено низку фізико-хімічних та хімотологічних властивостей очищених продуктів переестерифікації ріпакової олії лінійними насиченими спиртами C1-C4. З подовженням спиртового фрагменту молекул естерів жирних кислот зростають в'язкість і знижується густина продуктів, температура застигання та температура граничної фільтрованості палива. Цетанові числа етилових, н-пропілових та н-бутилових естерів є вищими, ніж метилових; найвищим цетановим числом характеризуються етилові естри. Перелічені показники усіх продуктів, за винятком в'язкості для бутилових естерів, відповідають вимогам до біодизельного палива.

**Ключові слова:** вуглецевий ланцюг, спиртова група естерів, біодизельне паливо.

#### РЕФЕРАТ

*Степан Зубенко, Михаил Охрименко, Сергей Коновалов, Любовь Патрляк, Анжела Яковенко,  
Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины, okhrimenko\_m@ukr.net*

#### **ВЛИЯНИЕ УДЛИНЕНИЯ УГЛЕРОДНОЙ ЦЕПИ СПИРТОВОЙ ГРУППЫ ЭФИРОВ НА СВОЙСТВА БИОДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА**

Определен ряд физико-химических и химотологической свойств очищенных продуктов переэтерификации рапсового масла линейными насыщенными спиртами C1-C4. С удлинением спиртового фрагмента молекул эфиров жирных кислот возрастают вязкость, и снижается плотность продуктов, температура застывания и температура предельной фильтруемости топлива. Цетановые числа этиловых, н-пропиловых и н-бутиловых эфиров выше, чем метиловых; самым высоким цетановым числом характеризуются этиловые эфиры. Перечисленные показатели всех продуктов, за исключением вязкости для бутиловых эфиров, соответствуют требованиям к биодизельному топливу.

**Ключевые слова:** углеродная связь, спиртовая группа эстеров, биодизельное топливо.

#### ABSTRACT

*Stephen Zubenko, Michael Okhrimenko, Sergey Konovalov, Lyubov Patryliak, Angela Yakovenko,  
Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of the National Academy of Sciences of Ukrain,  
okhrimenko\_m@ukr.net*

#### **INFLUENCE OF LENGTHENING OF CARBON CHAIN OF A SPIRIT GROUP OF ETHERS ON BIODIESEL FUEL PROPERTIES**

A number of physicochemical and chemotological properties of refined products of transesterification of rapeseed oil with saturated linear alcohols C1-C4, was determined. Products density, pour point and cold filter plugging point of fuel, decrease and viscosity increases when lengthening the alcohol fragment of fatty acid esters molecules. Cetane numbers of ethyl, n-propyl and n-butyl esters are higher than the same of methyl esters; ethyl esters are characterized by the highest cetane number. Listed properties of all products, with exception of viscosity of butyl esters, meet the requirements for biodiesel.

**Key words:** carbon chain, spirit group of ethers, biodiesel fuel.