

УДК 54(082)  
ББК 24я43  
С24

*Сборник основан в 2004 году*

Редакционная коллегия:  
академик НАН Беларуси, доктор химических наук,  
профессор *О. А. Ивашкевич* (председатель);  
доктор химических наук, профессор *Т. Н. Воробьева* (отв. редактор);  
доктор педагогических наук, профессор *Е. Я. Аршанский*;  
доктор химических наук, профессор *Г. А. Браницкий*;  
кандидат химических наук, доцент *Е. И. Василевская*;  
доктор химических наук, профессор *П. Н. Гапоник*;  
доктор педагогических наук, доцент *З. С. Кунцевич*;  
доктор химических наук, профессор *Н. В. Логинова*;  
член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук,  
профессор *С. К. Рахманов*;  
доктор химических наук, профессор *Д. В. Свиридов*;  
доктор химических наук, профессор *Е. А. Стрельцов*

Рецензенты:  
академик НАН Беларуси, доктор химических наук,  
профессор *А. И. Лесникович*;  
доктор химических наук, профессор *А. И. Кулак*

**Свиридовские чтения** : сб. ст. Вып. 10 / редкол. : О. А. Ивашкевич  
С24 (пред.) [и др.]. — Минск : БГУ, 2014. — 343 с. : ил.  
ISBN 978-985-518-993-1.

Сборник содержит научные статьи по химии твердотельных макро-, микро- и наноструктурных систем, молекулярных систем и комплексных соединений, а также по проблемам организации учебного процесса и преподавания химии в высшей школе. Тематика сборника определена направлениями научной школы, основанной известным белорусским ученым и педагогом, академиком НАН Беларуси В. В. Свиридовым.

Для специалистов-химиков — ученых, преподавателей, инженеров, а также аспирантов, магистрантов.

УДК 54(082)  
ББК 24я43

ISBN 978-985-518-993-1

© БГУ, 2014

УДК 547.326:544.2

З. А. АНТОНОВА, В. С. КРУК,  
Ю. В. МАКСИМУК, В. Н. КУРСЕВИЧ

## ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВОВ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СМЕСЕЙ ЭФИРОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

*НИИ физико-химических проблем  
Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь*

Исследованы составы и свойства эфиров жирных кислот, полученных из различных растительных масел. Обсуждены различия в значениях физико-химических характеристик эфиров жирных кислот, обусловленные их жирнокислотным составом. Использование других масел вместо рапсового дает возможность регулировать отдельные характеристики дизельных биотоплив (окислительную стабильность, вязкость, низкотемпературные характеристики), что позволяет создавать биотоплива с заданными свойствами. Полученные данные могут служить основой для разработки технологии получения дизельного биотоплива из исследованных растительных масел и низших алифатических спиртов. Предложена методика расчета вязкости смесей метиловых эфиров жирных кислот. Проведены экспериментальные исследования промышленных образцов биотоплив, полученных по различным технологиям.

Compositions and properties of fatty acid methyl esters obtained from different vegetable oils were investigated. Differences in the values of basic physical and chemical characteristics of fatty acid esters stipulated by the fatty acid composition were discussed. The use of other oils instead of canola gives the opportunity to regulate characteristics of diesel biofuels (oxidative stability, viscosity, cold temperature properties) and thus allows it to design the defined kinds of biofuels with the required properties. The data obtained can serve as a basis for development of the technology of biofuels production using the investigated vegetable oils and the low aliphatic alcohols. The procedure of calculation the viscosity of fatty acid methyl esters mixtures was proposed. Experimental researches for industrial samples of biofuels produced by various technologies were carried out.

*Ключевые слова:* биотопливо жидкое, масла растительные, эфиры жирных кислот, состав жирнокислотный, физико-химические свойства.

*Keywords:* liquid biofuel, vegetable oils, fatty acid esters, fatty acid composition, physical and chemical properties.

Основным направлением энергетической политики Республики Беларусь, обладающей большим потенциалом биоресурсов, является использование местных видов топлив. В последние годы в нашей стране развиваются производства и использования жидкого биотоплива, получаемого из растительных масел [1–3]. Использование жидкого биотоплива в качестве альтернативы дизельному топливу из нефтяного сырья отвечает основным требованиям к энергоносителям: экологичность, наличие возобновляемых сырьевых источников и безопасность в эксплуатации [2].

Биотопливо, получаемое переэтерификацией триглицеридов рапсового масла метанолом, представляет собой смесь метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК), основу которой (более 90 %) составляют эфиры олеиновой, линолевой, линоленовой и пальмитиновой кислот.

Различные масличные культуры, а также их сорта характеризуются разным соотношением глицеридов жирных кислот, а иногда и их качественным составом [3]. В зависимости от этого наблюдаются расхождения в значениях вязкости, температур помутнения и застывания, плотности, поверхностного натяжения, кислотности, иодного числа масел и т. д. [4].

Физико-химические и эксплуатационные характеристики биотоплива определяются его жирнокислотным составом, который, в свою очередь, зависит от вида и сорта используемого масла [3]. Установление зависимостей величин основных свойств дизельного биотоплива от его жирнокислотного состава позволяет прогнозировать качественные параметры получаемых топлив и оценивать пригодность использования того или иного растительного масла в качестве сырья для его получения [5].

В настоящей работе экспериментально исследованы составы, физико-химические, термодинамические и термические характеристики смесей эфиров жирных кислот (ЭЖК), полученных из различных растительных масел. Изучена зависимость основных топливных характеристик от жирнокислотного состава.

### **ПОЛУЧЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ СМЕСЕЙ ЭЖК, ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК**

Экспериментальные образцы смесей ЭЖК (метиловый эфир рапсового масла (МЭРМ); этиловый эфир рапсового масла (ЭЭРМ); метиловый эфир масла редьки масличной (МЭМРМ); метиловый эфир горчичного масла (МЭГМ); метиловый эфир сурепного масла (МЭСМ)) получены переэтерификацией триглицеридов соответствующих растительных масел метанолом или этанолом в присутствии щелочного катализатора [5, 6, 7, 8]. Полученные реакционные смеси высушивали на роторном испарителе при 75 °С и остаточном давлении 35 мбар, а затем очищали вакуумной дистилляцией при 140–190 °С и 3 мбар.

Анализ растительных масел и полученных на их основе эфиров с целью установления жирнокислотного состава проводили на газожидкостном хроматографе «Цвет–800» с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой *Supelco* № 19592-05 (60 м × 0,53 мм × 0,5 мкм) с наполнителем – привитый «*Carbowax 20M*», с программированием температуры в интервале 35–280 °С. Для идентификации эфиров, определения жирнокислотного состава и общего содержания эфиров в реакционной смеси использовали стандартные образцы *Supelco 18920-1AMP*, *Supelco 4-7801* и метилгептадеканоат (*Fluka 51633*).

Содержание воды в исследуемых образцах определяли методом Карла Фишера с использованием кулонометрического титратора *Mettler Toledo*. Количество метанола – хроматографическим анализом газовой фазы, образующейся при нагревании образца с использованием в качестве внутреннего стандарта изопропанола. Кислотные и иодные числа определяли титриметрическим методом. В табл. 1 приведены усредненные значения составов полученных смесей эфиров жирных кислот.

Таблица 1

Усредненные составы полученных смесей ЭЖК

Наименование показателя	Эфиры жирных кислот				
	ЭЭРМ	МЭРМ	МЭМРМ	МЭГМ	МЭСМ
Массовая доля эфиров, %, из них:	98,0	99,5	98,9	98,5	99,2
C <sub>16:0</sub>	6,6	6,4	6,1	4,3	3,1
C <sub>16:1</sub>	0,4	0,3	0,2	0,2	0,2
C <sub>18:0</sub>	2,8	2,7	3,6	2,6	2,7
Цис-C <sub>18:1</sub>	51,1	50,1	30,4	31,2	14,3
Транс-C <sub>18:1</sub>	1,6	1,8	0,9	1,7	1,0
C <sub>18:2</sub>	23,2	23,7	19,8	12,0	17,2
C <sub>18:3</sub>	11,7	12,0	17,1	14,3	12,6
C <sub>20:0</sub>	0,5	0,5	0,8	0,8	0,9
C <sub>20:1</sub>	1,4	1,6	6,8	9,4	8,8
C <sub>22:0</sub>	0,1	0,1	0,3	0,3	0,5
C <sub>22:1</sub>	0,6	0,8	14,0	23,2	38,7
Содержание воды, %	0,059	0,025	0,015	0,043	0,015

Окончание табл. 1

Наименование показателя	Эфиры жирных кислот				
	ЭЭРМ	МЭРМ	МЭМРМ	МЭГМ	МЭСМ
Иодное число, мг I <sub>2</sub> / 100 г	119	120	123	114	114
Содержание метанола, %	0,02	0,02	0,04	0,03	0,03
Кислотное число, мг КОН / г	0,09	0,07	0,49	0,38	0,47

Для полученных образцов экспериментально исследованы температурные зависимости плотности и вязкости (в интервале 288–353 К), температуры вспышки, теплоты сгорания, термические характеристики, окислительная стабильность [9, 10, 11].

Определение плотности проводили в стеклянных пикнометрах объемом 10 см<sup>3</sup>, откалиброванных по бидистиллированной дегазированной воде для каждой температуры. Пикнометры взвешивали на аналитических электронных весах *Mettler Toledo AG 245* с дискретностью 0,0001 г.

Измерения вязкости проводили с использованием капиллярных вискозиметров с различным диаметром капилляра для двух взаимно перекрывающихся температурных интервалов. Калибровку вискозиметров проводили с применением стандартных образцов (ГСО) по вязкости.

Заданные температуры измерений поддерживали с точностью 0,01 °С при помощи «Термостата-А2». Погрешность экспериментальных значений не превышала ± 0,01 мм/с<sup>2</sup> для доверительного интервала Р = 95 %. Зависимости плотности и вязкости эфиров жирных кислот от температуры приведены в табл. 2 и 3.

Зольность исследуемых образцов определена методом сжигания в открытом тигле на электроплитке с последующим прокаливанием остатка в муфельной печи МИМП-3П при 600 °С до постоянного веса.

Таблица 2

Значения плотности ЭЖК (кг/м<sup>3</sup>)

Т, °С	Наименование ЭЖК			
	МЭГМ	МЭМРМ	МЭСМ	МЭРМ
15	881,1	880,2	880,4	883
20	877,3	876,1	876,2	880
40	858,7	856,9	857,2	867

Таблица 3

**Значения кинематической вязкости ЭЖК (мм<sup>2</sup>/с)**

T, °C	Наименование ЭЖК			
	МЭГМ	МЭСМ	МЭМРМ	МЭРМ
20	9,29	9,16	7,56	8,33
30	6,92	6,84	5,89	6,43
40	5,68	5,51	4,72	5,00
50	4,63	4,42	3,83	3,62
60	3,77	3,75	3,21	3,53
70	3,20	–	–	3,02
80	2,73	–	–	2,62

Температура вспышки определена на регистраторе автоматическом «Вспышка А».

Методика определения температур помутнения и застывания заключалась в медленном охлаждении образца в стеклянной пробирке, помещаемой с сосуд с охлаждающей смесью, и визуальном определении температуры, при которой топливо мутнеет вследствие выделения примесей или отдельных составляющих топлива (температура помутнения) или остается неподвижным (температура застывания).

В табл. 4 приведены массовая доля сульфатной золы, температуры вспышки, температуры застывания и помутнения для ЭЖК.

Для определения теплот сгорания использовали бомбовый изопериболический калориметр В-08МА с изотермической водяной оболочкой [12]. Эффективная теплоемкость определена по бензойной кислоте марки К-3. Образцы массой 0,4–0,6 г сжигали в териленовых ампулах с использованием в качестве запала платиновой проволоки, помещенных в платиновый тигель.

Таблица 4

**Массовая доля золы, температуры вспышки, температуры застывания и помутнения ЭЖК**

Наименование ЭЖК	Зольность, %	Температура вспышки в закрытом тигле, °C	Температура помутнения, °C	Температура застывания, °C
МЭГМ	0,007	186 ± 1	– 1	– 24
МЭМРМ	0,009	177 ± 2	4	– 21
МЭСМ	0,007	184 ± 1	2	– 20
МЭРМ	0,004	174 ± 1	–	–

Таблица 5

**Высшая теплота сгорания исследованных образцов ЭЖК, МДж/кг**

Исходное сырье	Масло (М)	МЭ – М	Метиловые эфиры (МЭ)	ЭЭ – МЭ	Этиловые эфиры (ЭЭ)	Источник
Редька масличная	39,72 ± 0,02	+ 0,32	40,04 ± 0,07	–	–	статья
Горчица	40,07 ± 0,06	+0,18	40,25 ± 0,04	–	–	статья
Сурепица	40,09 ± 0,06	+ 0,19	40,28 ± 0,02	–	–	статья
Рапс	39,59 ± 0,04	+0,28	39,87 ± 0,05	+ 0,25	40,12 ± 0,07	статья
	39,78	+ 0,29	40,07	+ 0,34	40,41	[13]
	39,80 ± 0,01	+ 0,41	40,21 ± 0,04	–	–	[36]
	40,27	+ 0,16	40,43	+ 0,54	40,97	[13]
	40,33 ± 0,04	+ 0,02	40,35 ± 0,06	–	–	[36]
Подсолнечник	39,46	+ 0,25	39,71	+ 0,09	39,80	[13]
Лен	39,51	+ 0,49	40,00	– 0,35	39,65	статья

Расчет теплоты сгорания проводили на массу навески, пересчитанную к массе в вакууме, с учетом поправок на теплообмен калориметра с окружающей средой, сгорание терилена, образование азотной кислоты и приведение условий эксперимента к стандартным (100 кПа). Значения последних двух поправок не превышали 0,05 % от конечного значения.

Расчитанные по данным калориметрических опытов значения высших теплот сгорания для эфиров жирных кислот приведены в табл. 5.

Термические характеристики (ТГ, ДСК и ДТГ) ЭЖК определены методом дифференциально-термического анализа на синхронном термоанализаторе STA 449 C (NETZSCH). Исследования проводили в токе инертного газа и на воздухе в интервале температур 293–730 К в тиглях из оксида алюминия со скоростью нагревания 10 град./мин.

### **ЗАВИСИМОСТЬ ОСНОВНЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭЖК ОТ ЖИРНОКИСЛОТНОГО СОСТАВА**

Результаты анализа жирнокислотного состава каждого из исследованных ЭЖК и растительных масел, использованных для их получения, практически идентичны (в пределах погрешности анализа). Из этого следует, что реакции переэтерификации глицеридов высших жирных кислот, входящих в состав масел, протекают с примерно одинаковыми кинетическими параметрами.

Низкое содержание метанола в полученных образцах свидетельствует о высокой степени очистки ЭЖК, что обеспечивает большие значения цетано-

вого числа и температуры вспышки дизельных биотоплив. Незначительное содержание влаги указывает на эффективность стадии осушки ЭЖК при их получении. Этот параметр является основным в процессе активного развития микроорганизмов, приводящих к образованию высоковязких слизей, засоряющих топливные фильтры.

Иодное число характеризует содержание непредельных соединений и может быть рассчитано непосредственно из результатов хроматографического анализа жирнокислотного состава смесей ЭЖК. Более высокое значение иодного числа для МЭМРМ обусловлено высоким содержанием линоленовой кислоты (~17 %), содержащей три двойные связи. Увеличение доли непредельных ЭЖК в смеси сопровождается снижением окислительной стабильности, и дальнейшее их использование в качестве топлива требует введения антиоксидантов.

На основании полученных экспериментальных данных для смесей ЭЖК рассмотрена возможность прогнозирования их характеристик в зависимости от жирнокислотного состава. Исследуемые образцы имеют примерно одинаковый качественный, но разный количественный состав. Проведенный анализ свидетельствует о незначительном влиянии жирнокислотного состава на величины плотности, изменяющиеся в пределах 0,2–0,3 %, и температуры вспышки от 1 до 5,5 %.

Изучению зависимости характеристик ЭЖК от их состава посвящен ряд работ [13–17], в частности предлагаются различные корреляции для вязкости [18–25], температуры застывания [21, 26], поверхностного натяжения [23, 27], теплоты сгорания [28], плотности [22, 23], температуры кипения [29], цетанового числа [30, 31] и т. д.

Большое число работ по изучению вязкости обусловлено практической значимостью этого параметра. Значения вязкости при температурах 50–80 °С необходимы для расчетов процессов испарения и смесеобразования, так как именно до этих температур нагревается топливо при его сжатии в нагнетательной секции топливного насоса. Рост вязкости приводит к увеличению дальнотбойности топливного факела, уменьшая долю объемного смесеобразования. При этом уменьшается угол рассеяния топливного факела, увеличивается средний диаметр капель.

Согласно литературным данным [32], при 20 °С вязкость растительных масел по сравнению с соответствующими МЭЖК приблизительно в 10 раз больше, а вязкости смесей эфиров могут отличаться между собой в 2 раза [14, 20] за счет различий вязкости индивидуальных эфиров. Например, вязкость метиллинолената ( $C_{18:3}$ ) составляет 3,14, а метилэруката ( $C_{22:1}$ ) – 7,33 мм<sup>2</sup>/с [18]. Максимальное различие между значениями вязкости исследуемых нами ЭЖК достигает 25 %.

Нами предложены корреляционные уравнения (с коэффициентом корреляции не ниже 0,9998), описывающие экспериментальные значения вязкости ЭЖК с погрешностью, не превышающей 0,2 % во всем исследуемом интервале температур (табл. 6).

Таблица 6

**Значения коэффициентов уравнения  $\nu = a \cdot T^3 + b \cdot T^2 - c \cdot T + d$   
для расчета значений вязкости ЭЖК**

Коэффициенты	ЭЭ	МЭ			
	PM	PM	MPM	ГМ	СМ
$(a \cdot 10^5)$	-1,51	-1,35	-1,67	-1,72	-2,28
$(b \cdot 10^3)$	3,41	3,05	3,63	3,90	4,86
$(c \cdot 10)$	-2,95	-2,64	-3,03	-3,36	-3,93
$d$	11,8	10,7	11,9	13,2	14,6

Наблюдаемые различия в значениях вязкости изученных образцов свидетельствуют о возможности оценки этого параметра аддитивными методами. Существует ряд методов расчета значений вязкости различных жидкостей [33] на основе мольной, объемной или массовой доли компонентов, входящих в состав смеси. Они используются, как правило, для получения оценочных значений.

Для расчета динамической вязкости ( $\eta$ ) МЭЖК Алленом [20] было предложено уравнение:  $\ln \eta = \sum_{i=1}^n y_i \ln \eta_i$ , где:  $\eta$  – предсказанное значение вязкости, мПа · с;  $\eta_i$  – вязкость  $i$ -го эфира, мПа · с;  $y_i$  – массовая доля  $i$ -го эфира;  $n$  – число эфиров в смеси. Это уравнение является видоизмененным уравнением Грунберга – Ниссана [34], учитывающим межмолекулярные взаимодействия. В нашем случае этими взаимодействиями можно пренебречь, поскольку ЭЖК – неассоциированные ньютоновские жидкости [20, 35], представляющие собой смесь соединений, имеющих подобную химическую структуру. Данное уравнение использовано нами для расчета  $\nu$  ЭЖК при 40 °С на основании значений  $\nu$  индивидуальных эфиров [18] с учетом их массовой доли в смеси.

Значения  $\nu$  для метилэйкозаноата ( $C_{20} : 0$ ) и метилдеказаноата ( $C_{22} : 0$ ) оценены по вкладу, рассчитанному как разность соответствующих значений метилпальмитата ( $C_{16} : 0$ ) и метилстеарата ( $C_{18} : 0$ ). Значения расчетных величин  $\nu$  для смесей МЭ и их расхождения с экспериментальными данными приведены в табл. 7.

Абсолютные (0,1–0,6 мм<sup>2</sup>/с) и относительные (0,3–1,3 %) отклонения рассчитанных величин от экспериментальных значений меньше полученных в работах [19, 20]. Использование данной методики позволяет прогнозировать величину  $\nu$  синтезируемых ЭЖК на основании жирнокислотного состава исходного растительного масла с погрешностью не более 2 %.

В литературе имеется достаточное количество данных по теплотам сгорания растительных масел и их эфиров [13, 14, 24, 36]. Данные работы [14], изменяющиеся в интервале 21–26 МДж/кг, представляются ошибочными, возможно, из-за отсутствия в расчете поправки на совместное с образцом сжигание бензойной кислоты. Полученные нами экспериментальные значения высшей

Таблица 7

**Сравнение экспериментальных и рассчитанных значений вязкости ЭЖК**

Наименование показателя	ЭЭ		МЭ			Метод испытаний
	PM	PM	MPM	GM	CM	
Плотность при 15 °С, кг/м <sup>3</sup>	877	882	882	880	880	ISO 3675
Вязкость при 40 °С, мм <sup>2</sup> /с	4,49	4,16	4,49	4,89	5,21	ISO 3104 (ГОСТ 33)
	—	4,18	4,45	4,83	5,19	расчет
	—	– 0,48	+ 0,89	+1,22	+ 0,38	Δ эксп. – расч., %

удельной теплоты сгорания, пересчитанные на сухой образец, наряду с литературными данными приведены в табл. 5. Наблюдается увеличение энергии сгорания масел (от 39,6 до 40,1 кДж/г) и ЭЖК (от 39,9 до 40,3 кДж/г) в цепочке рапсовое – редька масличная – горчичное – сурепное, что связано главным образом с уменьшением в жирнокислотных составах доли C<sub>18:1</sub> (олеиновой) и увеличением доли C<sub>22:0</sub> (эруковой) кислоты, имеющей более длинную углеводородную цепь. Расхождения в величинах теплот сгорания масел и синтезированных из них ЭЖК варьируются от + 0,02 до + 0,49 МДж/кг. Это увеличение связано с большим процентным содержанием водорода в ЭЖК по сравнению с исходными маслами. Из триглицерида триолеата при переэтерификации образуется три молекулы метилолеата, что соответствует увеличению содержания водорода на 0,40 %, а для трех молекул метилэруката – на 0,33 %. В соответствии с формулой Менделеева [37] это должно приводить к увеличению высшей теплоты сгорания на 0,5 МДж/кг для метилолеата и 0,42 МДж/кг для метилэруката. Полученные различия 0,18–0,32 МДж/кг для исследованных в данной работе масел и смесей ЭЖК меньше теоретически предсказуемых, что связано, вероятно, с потерей некоторого количества «тяжелых», но более энергоемких компонентов при вакуумной дистилляции синтезированных эфиров. Это подтверждается меньшей разницей в теплотах сгорания масел и ЭЖК с более высоким содержанием «тяжелых» эфиров, равной 0,18 и 0,19 МДж/кг для горчицы и сурепицы по сравнению с разницей 0,28 и 32 МДж/кг для рапса и редьки масличной соответственно.

Более высокая теплота сгорания этиловых ЭЖК по сравнению с метиловыми обусловлена наличием дополнительной СН<sub>2</sub>-группы. Это различие при расчете по формуле Менделеева для метил- и этилолеатата составляет 0,25 МДж/кг, что хорошо согласуется с разницей между МЭРМ и ЭЭРМ (0,25 МДж/кг).

Непосредственным образом от жирнокислотного состава зависят температуры помутнения и застывания. Увеличение доли насыщенных ЭЖК (кри-

сталлических при нормальных условиях) и доли эфиров с большей молярной массой ( $C_{22} - C_{24}$ ) приводит к возрастанию температур помутнения и застывания, что ограничивает их использование в качестве топлива в зимний период.

Таким образом, при выборе растительного масла в качестве сырья для получения эфиров следует анализировать его жирнокислотный состав, позволяющий прогнозировать с достаточно высокой точностью характеристики синтезируемого топлива.

### ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОБРАЗЦОВ ЭЖК

Традиционно МЭЖК получают переэтерификацией рапсового масла метилатом калия или метанолом в присутствии щелочного катализатора. В результате реакции получают смесь, которая разделяется на две фазы: верхний слой – целевой продукт (МЭЖК), нижний – глицериновая фракция. Стехиометрически на 1 моль триглицеридов требуется 3 моля метанола, но на практике метанол берут в избытке для того, чтобы сдвинуть равновесие реакции в сторону образования МЭЖК. В присутствии щелочи наряду с основной реакцией протекают побочные процессы, наиболее значимыми из которых являются нейтрализация свободных жирных кислот с образованием мыла, омыление моно-, ди-, триглицеридов высших жирных кислот и МЭЖК. Выход МЭЖК и их чистота непосредственным образом зависят от температуры, молярного соотношения метанол/масло и концентрации щелочного катализатора.

Согласно нашим экспериментальным данным (табл. 8) главным фактором, влияющим на выход и чистоту ЭЖК, является концентрация катализатора, затем следуют температура и молярное соотношение спирт : масло. Чистота МЭЖК увеличивается, когда увеличиваются значения этих переменных. Однако при концентрации катализатора выше 1,3 % и температуре более 60 °С выход эфиров заметно уменьшается из-за побочных реакций омыления продукта.

Образующиеся в результате мыла растворяются в глицериновой фракции, что приводит к увеличению содержания ЭЖК в глицерине и снижению выхода. Оптимальными значениями переменных для получения МЭЖК, соответствующих требованиям ТНПА, являются: температура 25 °С, концентрация катализатора 1,3 % и молярное соотношение метанол/растительное масло 6 : 1. При молярном соотношении менее 6 : 1 реакция проходит неполностью. С увеличением молярного отношения затрудняется отделение глицерина и уменьшается выход эфиров.

Существует два способа выделения конечного продукта (МЭЖК) из реакционной смеси. Согласно первому способу эфиры (МЭЖК-1) после отделения от глицериновой фракции промывают раствором слабой кислоты, затем водой и сушат в вакууме. Второй способ заключается в выделении эфиров (МЭЖК-2) вакуумной дистилляцией при давлении 100–130 Па при температуре 170–220 °С без предварительной подготовки. Этот способ позволяет получать продукт 99–100 % чистоты, но при этом уменьшается его выход про-

Таблица 8

**Результаты опытов по переэтерификации рапсового масла спиртами**

Мольное соотношение	Количество катализатора (КОН), %	Температура, °С	Продолжительность реакции, ч	Выход, %
Метанол : масло				Метилловых эфиров
4,5 : 1	0,5	20	1	91,2
4,5 : 1	1,0	20	1	98,1
6 : 1	0,5	20	1	96,8
6 : 1	1,0	20	1	98,5
9 : 1	0,5	25	1	96,8
9 : 1	1,0	50	2	92,5
9 : 1	1,0	75	2	98,6
Этанол : масло				Этиловых эфиров
4,8 : 1	0,5	60	5	84,4
4,5 : 1	1,0	60	4	97,1
6 : 1	1,0	60	3	97,2
6 : 1	1,5	65	3	98,5

порционально количеству кубового остатка (от 5 % и выше), образующегося в результате омыления МЭЖК и осмоления продуктов, происходящих в щелочной среде при высоких температурах. Количество продуктов омыления и осмоления в конечном продукте зависит не только от температуры, но и от длительности процесса.

В результате проведенных исследований качественных характеристик более 50 промышленных образцов МЭЖК, очищенных разными способами, были установлены различия в их свойствах (табл. 9, 10).

Результаты хроматографического анализа МЭЖК, очищенных двумя разными способами, свидетельствуют, что полученные образцы отличаются по жирнокислотному составу. Состав очищенных вакуумной дистилляцией МЭЖК-2 отличается повышенным содержанием более легколетучих эфиров и практическим отсутствием эфиров с числом углеродных атомов 22 и выше, которые остаются в кубе. Значения иодных чисел МЭЖК-2, рассчитанные по жирнокислотному составу, на 7–8 % ниже экспериментальных значений, полученных титриметрическим методом (метод Вийса). Это свидетельствует о том, что образцы МЭЖК-2, очищенные вакуумной дистилляцией, содержат неопредельные продукты пиролиза МЭЖК, не учитываемые в расчетном методе. В данном случае для получения истинных значений иодных чисел необходимо использовать только метод Вийса.

Таблица 9

**Усредненные значения жирнокислотного состава промышленных образцов МЭЖК-1 и МЭЖК-2**

Метилвый эфир кислоты	Содержание МЭЖК, масс. %	
	МЭЖК-1	МЭЖК-2
Пальмитиновая (C <sub>16:0</sub> )	4,6	5,2
Пальмитолеиновая (C <sub>16:1</sub> )	0,2	0,3
Стеариновая (C <sub>18:0</sub> )	1,6	1,7
Олеиновая (C <sub>18:1</sub> )	59,9	64,2
Линолевая (C <sub>18:2</sub> )	18,4	18,9
Линоленовая (C <sub>18:3</sub> )	10,2	7,8
Арахидовая (C <sub>20:0</sub> )	0,8	0,4
Гондоиновая (C <sub>20:1</sub> )	2,2	1,4
Бегеновая (C <sub>22:0</sub> )	0,4	0
Эруковая (C <sub>22:1</sub> )	1,5	0,1

Таблица 10

**Значения качественных показателей МЭЖК, очищенных разными способами**

Показатель	Требования к МЭЖК по СТБ 1657	МЭЖК-1	МЭЖК-2
Массовая доля МЭЖК, %	не менее 96,5	97	99–100
Стойкость к окислению, час по EN 14112	не менее 6	6	1
Иодное число, мг J <sub>2</sub> /100 г по EN 14111	не более 120	110–113	119–120
Иодное число, мг J <sub>2</sub> /100 г расчет по жирнокислотному составу по СТБ 1657		110–113	110–113

Окислительная стабильность исследуемых образцов определена *Rancimat*-методом [38]. Содержание МЭЖК в образцах, полученных после вакуумной дистилляции, достигает 99–100 %, однако стойкость к окислению составляет всего 1 ч. МЭЖК, очищенные традиционным способом, по стойкости к окислению соответствуют требованиям стандарта, но их чистота не превышает 97 %.

Для выяснения причин низкой стойкости к окислению МЭЖК-2 образцы исходного рапсового масла и продуктов его переэтерификации анализировали хроматографически на содержание в них природных антиоксидантов: токоферолов и стеринов (табл. 11). При вакуумной дистилляции природные антиоксиданты остаются в кубовом остатке, поэтому в МЭЖК-2 они не об-

Таблица 11

**Содержание токоферолов и стеринов в рапсовом масле  
и продуктах его переработки**

Образец	Суммарное содержание токоферолов, мг/100 г	Суммарное содержание стеринов, мг/100 г
Масло рапсовое	80,9	340
МЭЖК-1	65,8	324
Глицериновая фракция	11,3	170,0
МЭЖК-2	—	следы
Кубовый остаток после вакуумной дистилляции МЭЖК	830	4150

наружены. Содержание токоферолов в МЭЖК-1 достаточно высоко, что обеспечивает необходимую стойкость к окислению. Таким образом, стойкость к окислению МЭЖК существенно зависит от способа их очистки.

Результаты термических исследований МЭЖК-1 и МЭЖК-2 [39] показали, что при нагревании образцов в токе инертного газа потеря массы происходит за счет испарения. Процессы окисления и деструкции наблюдаются при температурах выше 250 °С. На воздухе уже до 200 °С наблюдается деструкция МЭЖК, в дальнейшем сопровождающаяся, по-видимому, образованием продуктов димеризации и осмоления.

Полученные данные подтверждают предположение о том, что достижение высокой степени чистоты МЭЖК-2 сопровождается снижением выхода и ухудшением окислительной стойкости целевого продукта.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены комплексные экспериментальные исследования составов и физико-химических свойств эфиров жирных кислот, полученных из различных растительных масел (рапсового, горчичного, сурепного, редьки масличной). Исследованы зависимости основных характеристик (плотность, вязкость, энергия сгорания, низкотемпературные характеристики, окислительная стабильность и т. д.) от жирнокислотного состава. Предложена методика расчета вязкости смесей МЭЖК. В результате лабораторных исследований реакций переэтерификации рапсового масла низшими спиртами установлены оптимальные технологические параметры: температура, мольное соотношение реагентов, количество катализатора и продолжительность реакции. Проведены экспериментальные исследования промышленных образцов МЭЖК, полученных по различным технологиям. Отмечены наиболее существенные

различия в окислительной стабильности, значениях йодных чисел, жирнокислотном составе и обсуждены их причины.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Смирский В. В., Антонова З. А., Крук В. С. // *Международ. аграрный журн.* 1998. № 1. С. 59–60.
2. Ивашкевич О. А., Кабо Г. Я., Антонова З. А. [и др.] // *Энергоэффективность.* 2005. № 6. С. 18–19.
3. Антонова З. А., Максимук Ю. В., Крук В. С. // *Энергоэффективные технологии. Образование. Наука. Практика : материалы междунар. науч.-практ. конф. / Минск : БНТУ, 2010. Т. 2. С. 3–6.*
4. Максимук Ю. В., Курсевич В. Н., Василенко А. Л. // *Масложировая промышленность.* 2006. № 5. С. 16–18.
5. Антонова З. А., Максимук Ю. В., Крук В. С., Курсевич В. Н. // *Тез. докл. III Междунар. науч.-техн. конф. «АИСТ-2011», 24–26 мая 2011 г. Минск, Беларусь. Минск, 2011. С. 29.*
6. Максимук Ю. В., Антонова З. А. // *Энергоэффективность.* 2008. № 1. С. 2–5.
7. Антонова З. А., Максимук Ю. В., Ракутько О. А. // *Тез. докл. 6-й Междунар. науч.-техн. конф. «Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии», 1–2 нояб. 2005, г. Гродно. Гродно : ГрГУ, 2005. С. 180.*
8. Антонова З. А., Максимук Ю. В., Курсевич В. Н. [и др.] // *Рапс: масло, белок, биодизель : материалы междунар. науч.-практ. конф. в Жодино 25–27 сент. 2006 г. Минск : ИВЦ Минфина, 2006. С. 194–198.*
9. Maksimuk Yu. V., Charapennikau M. B., Antonava Z. A. // *Book of abstracts of Thermo International 2006, Boulder, USA, July 30 – August 4, 2006 / Boulder : NIST, 2006. P. 369.*
10. Antonava Z. A., Kabo G. J., Karpushenkova L. S. [et al.] // *Book of abstracts of Thermo International 2006, Boulder, USA, July 30 – August 4, 2006 / Boulder : NIST, 2006. P. 347–348.*
11. Maksimuk Yu. V., Kursevich V. N., Syschenko A. F. // *Abstracts of XVI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT 2007), Suzdal, July 1–6, 2007 / Institute Chemistry of Solutions RAS – Ivanovo. 2007. S. 477.*
12. Воробьев Л. И. // *Инж.-физ. журн.* 1997. Т. 70, № 5. С. 828–839.
13. Lang X. // *Bioresource Technology.* 2001. Vol. 80. P. 53–62.
14. Dmitryshyn S. L., Dalai A. K., Chaudhari S. T. // *Bioresource Technology.* 2004. Vol. 92. P. 55–64.
15. Knothe G. // *Fuel Processing Technol.* 2005. Vol. 86. P. 1059–1070.
16. Rodrigues J. A., Cardoso F. P., Lachter E. R. // *J. Am. Oil. Chem. Soc.* 2006. Vol. 83. P. 353–357.
17. Tong D., Hu C., Jiang K., Li Y. // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. Vol. 88. P. 415–423.
18. Knothe G., Steidley K. R. // *Fuel.* 2005. Vol. 84. P. 1059–1065.
19. Krisnangkura K., Yimsuwan T., Pairintra R. // *Fuel.* 2006. Vol. 85. P. 107–113.
20. Allen C. A. W., Watts K. C., Ackman R. G. // *Fuel.* 1999. Vol. 78. P. 1319–1326.
21. Joshi R. M., Pegg M. J. // *Fuel.* 2007. Vol. 86. P. 143–151.
22. Tate R. E., Watts K. C., Allen C. A. W., Wilkie K. I. // *Fuel.* 2006. Vol. 85. P. 1004–1015.
23. Ejim C. E., Fleck B. A., Amirfazli A. // *Fuel* 2007. Vol. 86. P. 1534–1544.
24. Yuan W., Hansen A. C., Zhang Q., Tan Z. // *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2005. Vol. 82. P. 195–199.
25. Kerschbaum S., Rinke G. // *Fuel.* 2004. Vol. 83. P. 287–291.
26. Imahara H., Minami E., Saka S. // *Fuel.* 2006. Vol. 85. P. 1666–1670.

27. *Shu Q., Wang J., Peng B.* // *Fuel*. 2008. Vol. 87. P. 3586–3590.
28. Семенов В. Г., Зинченко А. А. // *Химия и технология топлив и масел*. 2006. № 6. С. 42–44.
29. *Yuan W., Hansen A. C., Zhang Q.* // *Fuel*. 2005. Vol. 84. P. 943–950.
30. *Ramadhass A. S., Jayaraj S., Muraleedharan C., Padmakumari K.* // *Renewable Energy*. 2006. Vol. 31. P. 2524–2533.
31. *Ramirez-Verduzco L. F., Rodriguez-Rodriguez J. E., Jaramillo-Jacob A. R.* // *Fuel*. 2012. Vol. 91. P. 757–773.
32. Марченко А. П., Семенов В. Г. // *Химия и технология топлив и масел*. 2001. № 3. С. 31–32.
33. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей Л. : Химия, 1982.
34. *Monnery W. D., Svrsek M. Y., Mehrotra A. K.* // *Can. J. Chem. Eng.* 1995. Vol. 73. P. 3–40.
35. *Srivastava A., Prasad R.* // *Indian J. Chem. Technol.* 2001. Vol. 8. P. 473–481.
36. Семенов В. Г., Семенова Д. У., Слипущенко В. П. // *Химия и технология топлив и масел*. 2006. № 2. С. 46–49.
37. Белосельский Б. С. *Технология топлива и энергетических масел*. М. : Изд-во МЭИ, 2005.
38. Антонова З. А., Крук В. С., Максимук Ю. В. // *Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии: Тез. докл. VIII Междунар. науч.-техн. конф., 29–30 окт. 2009, г. Гродно / редкол. : А. И. Свириденко (отв. ред.) [и др.]. Гродно : ГрГУ, 2009. С. 70–71.*
39. Антонова З. А., Максимук Ю. В., Крук В. С., Куревич В. Н. // *Химия и технология топлив и масел*. 2012. № 3. С. 3–6.

Поступила в редакцию 12.11.2013.