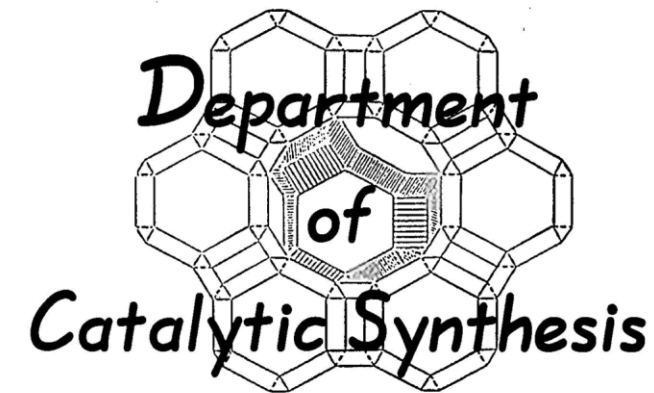




ІНСТИТУТ ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ
ТА НАФТОХІМІЇ ІМ В П КУХАРЯ
НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ



ПЕРСПЕКТИВНІ ПІДХОДИ ДО ХІМІЧНОЇ МОДИФІКАЦІЇ АЦИЛГЛЦЕРОЛЬНОЇ БІОМАСИ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ СУЛЬФОКАТІОНПІВ'ЯК ТВЕРДИХ КИСЛОТНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ

Автори: Давітадзе Д.З., Коновалов С.В., Зубенко С.О.,
Пілявський В.С., Яковенко А.В.

Київ 2023

Актуальні способи модифікації ацилгліцерольної біомаси

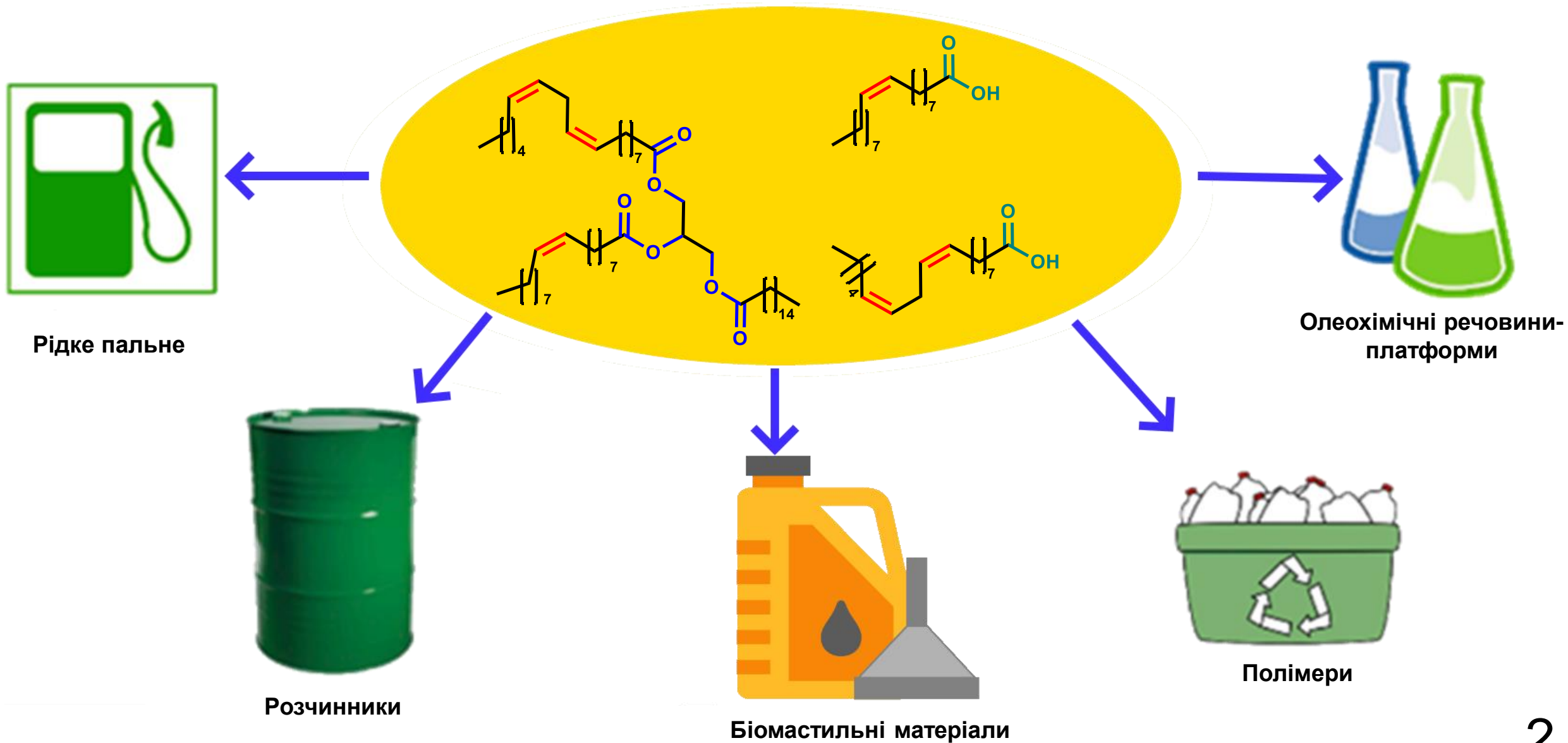
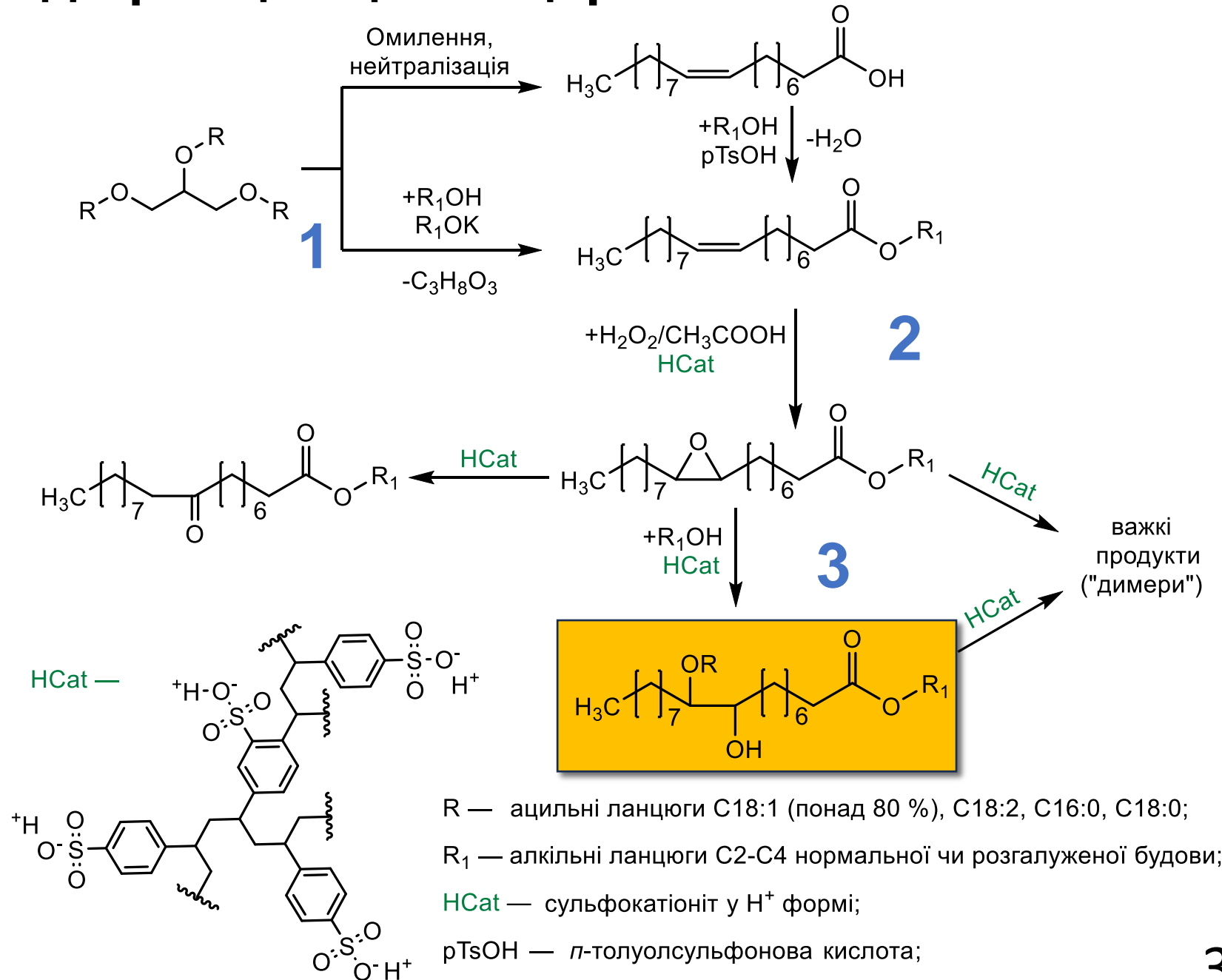


Схема глибокої модифікації ацилгліцерольної біомаси

Характеристики вихідної біомаси

Жирна кислота	Вміст, %
C16: 1	4,4
C18: 0	2.6
C18: 1	81.7
C18: 2	6.1
Інші	5,2

Кислотне число	1,20 мг КОН/г
Вміст води	0,05 %

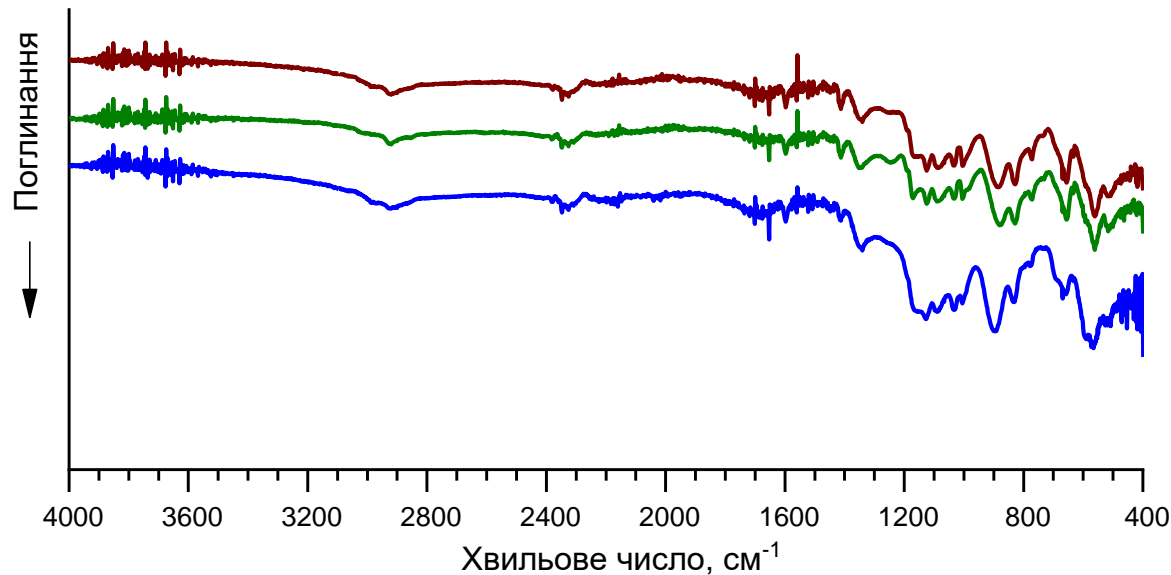


Характеристики зразків сульфокатіонітів, їх ІЧ-спектри та результати ТГ/ДТА

Характеристики сульфокатіонітів

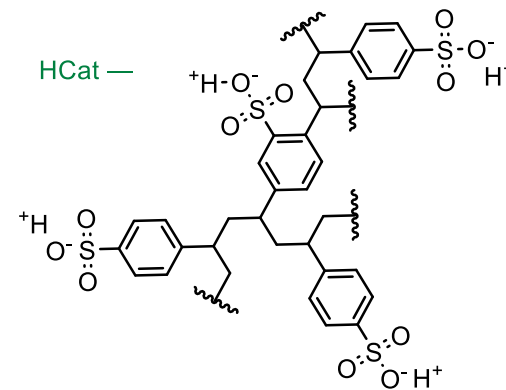
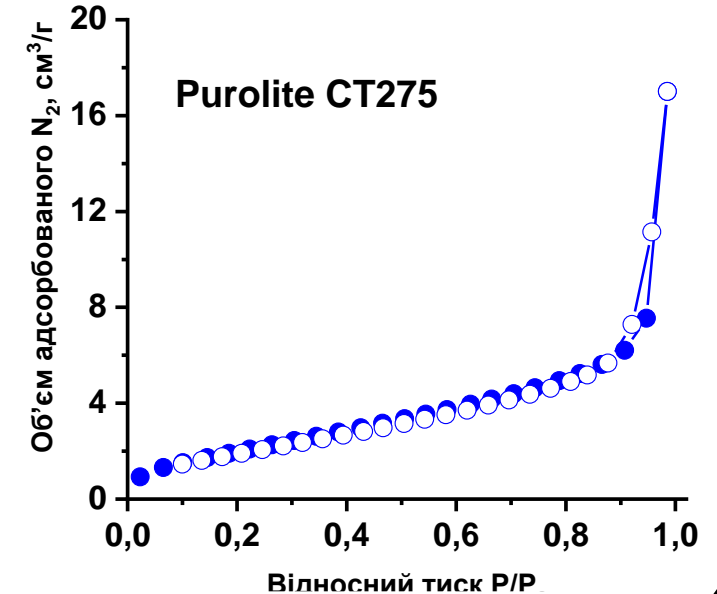
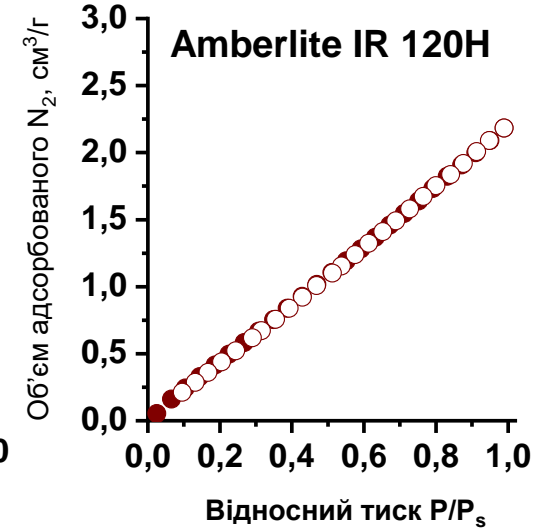
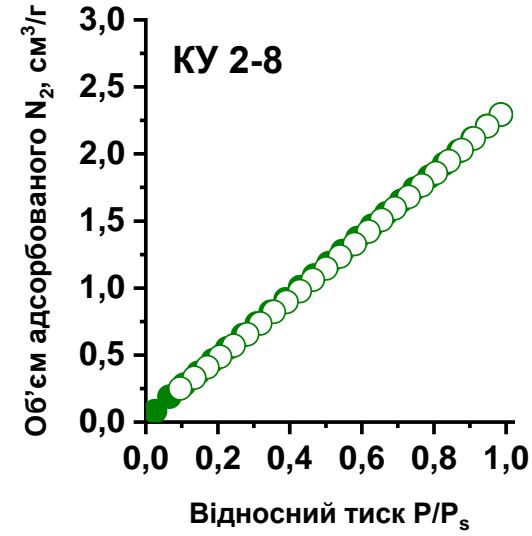
Сульфокатіоніт Hcat	Статична обмінна ємність, ммоль/г	$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	Структура полімерної матриці	Вміст вологи, %
КУ 2-8 ЧС	5,03	6	непориста	23
Amberlite IR 120H	5,10	3	непориста	50,5
Purolite CT275	5,30	32	макро-мезопориста	57,4

ІЧ – Спектри сухих сульфокатіонітів



— Purolite CT275 — КУ 2-8 ЧС — Amberlite IR 120H

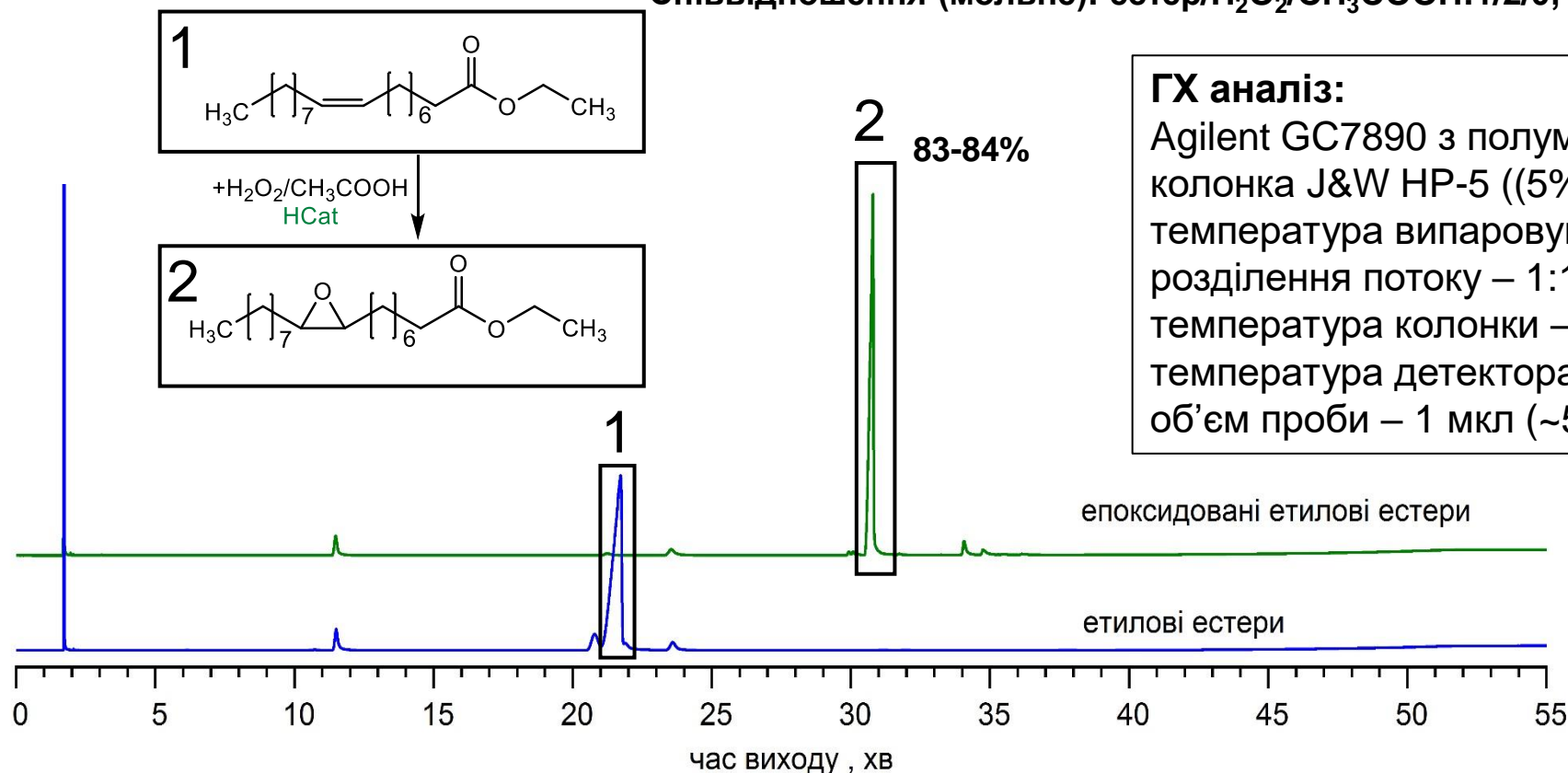
Ізотерми низькотемпературної адсорбції/десорбції N₂ зразків сульфокатіонітів



Епоксидування олефінових зв'язків моноалкілестерів

Шифр (Епоксидованих естрів)	Вихідні естери	Конверсія C18:1, %	Конверсія C18:2, %	HCat
FAEE-E	етилові естери	99	99	Amberlite IR 120H
FAPE-E	пропілові естери	99	99	KY 2-8 ЧС
FAiPE-E	<i>i</i> -пропілові естери	99	99	KY 2-8 ЧС
FABE-E	бутилові естери	96	98	Amberlite IR 120H
FAiBE-E	<i>i</i> -бутилові естери	98	98	Amberlite IR 120H

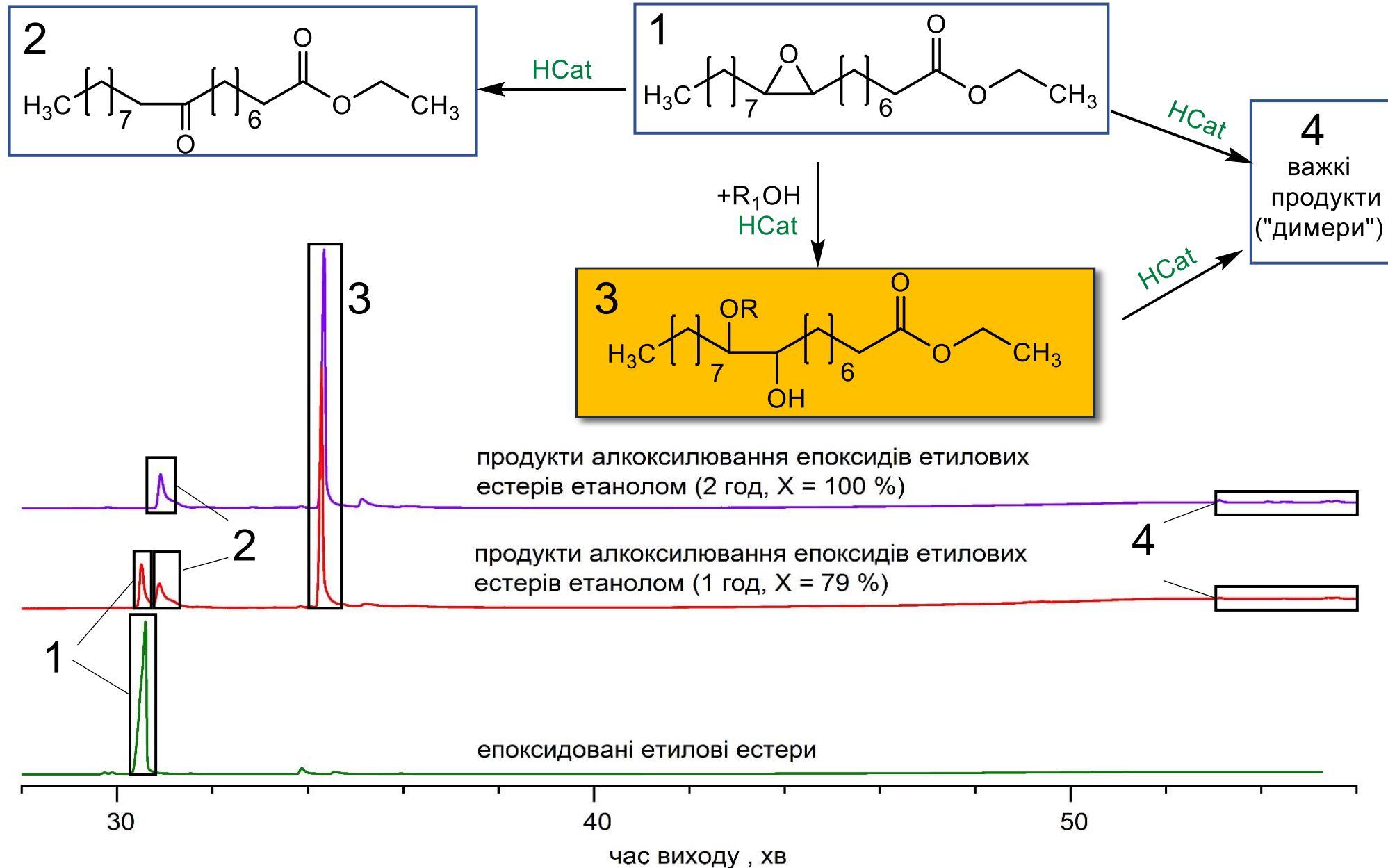
*Співвідношення (мольне): естер/H₂O₂/CH₃COOH:1/2/0,4. Hcat (вологий) - 20 % мас., 60 °C, 3,5 год.



ГХ аналіз:

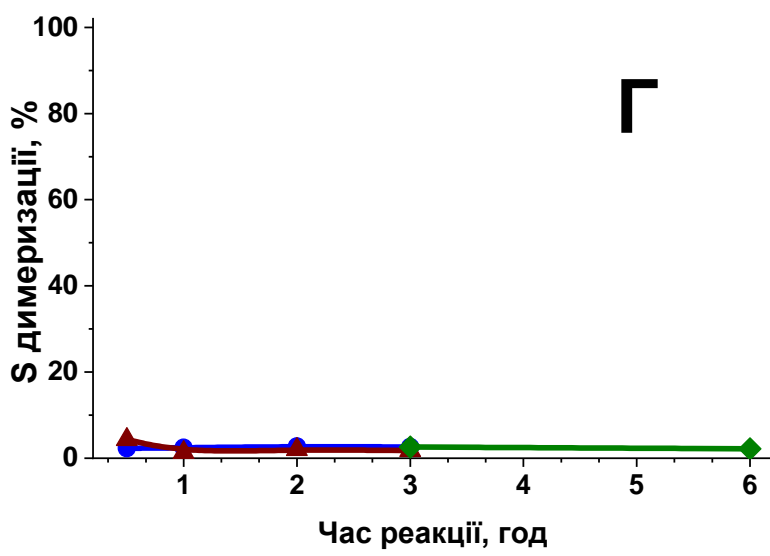
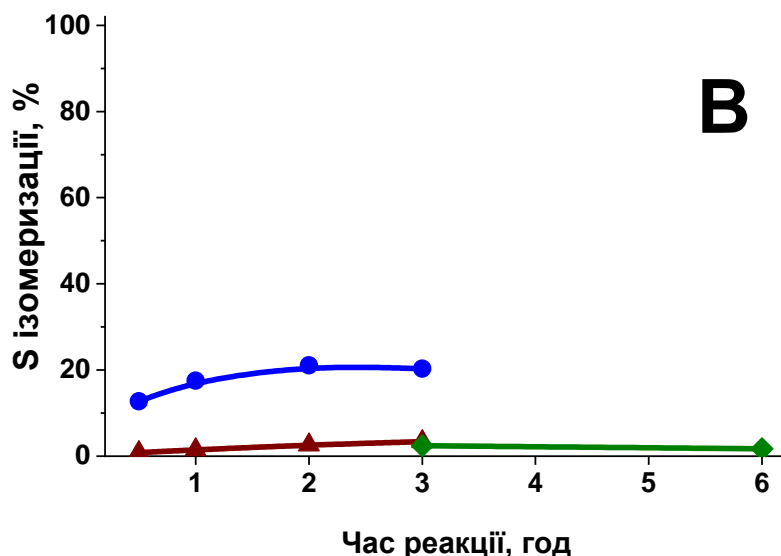
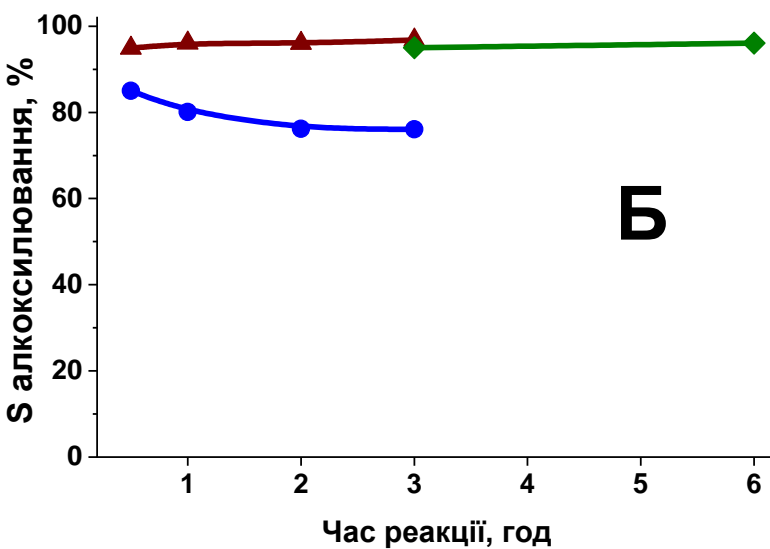
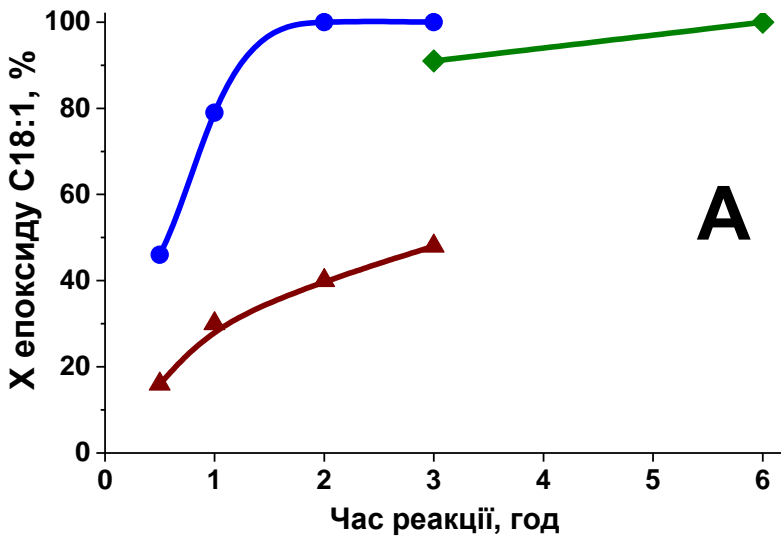
Agilent GC7890 з полум'яно-іонізаційним детектором
 колонка J&W HP-5 ((5%-феніл)-метилсилоксан)
 температура випаровувача – 250 °C
 розділення потоку – 1:100
 температура колонки – 180 °C – нагрів 5°C/хв до 320 °C
 температура детектора – 300 °C
 об'єм проби – 1 мкл (~5-7 % розчин у *n*-гексані)

Основні продукти алкоксилювання епоксидів етилових естерів етанолом на хроматограмах (ГХ)



Особливості алкоксилування епоксидів етилових естерів (FAEE-E) етанолом на різних сульфокатіонітах

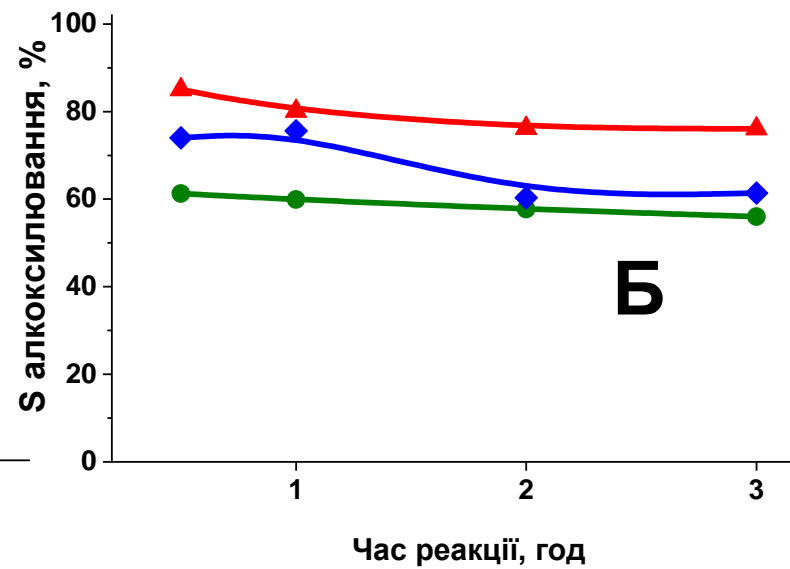
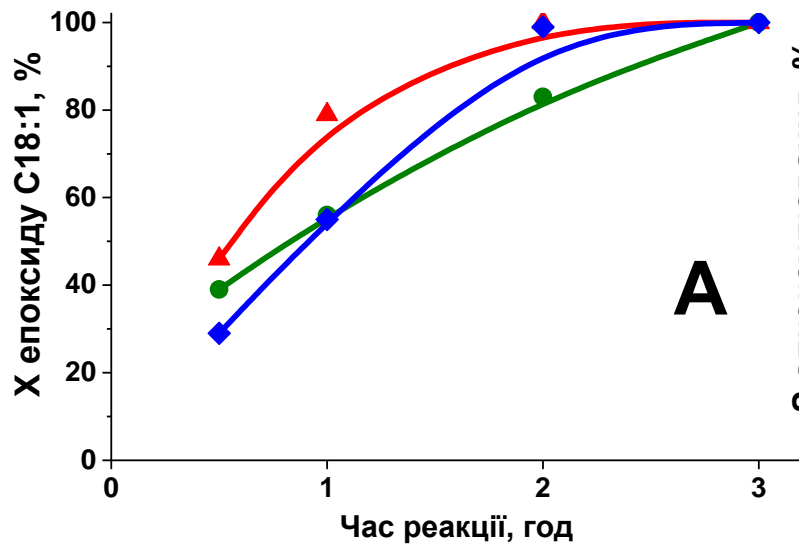
Мольне співвідношення епоксид/спирт/Hcat - 1/10/0,05, 100 °C



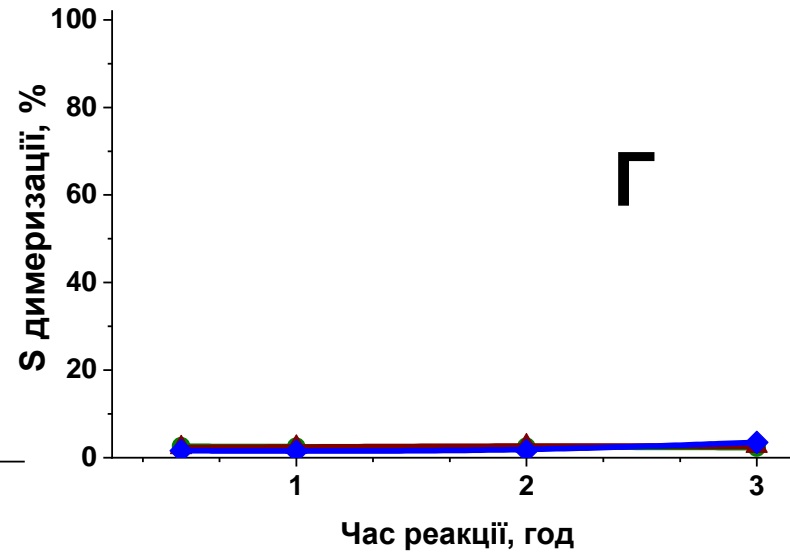
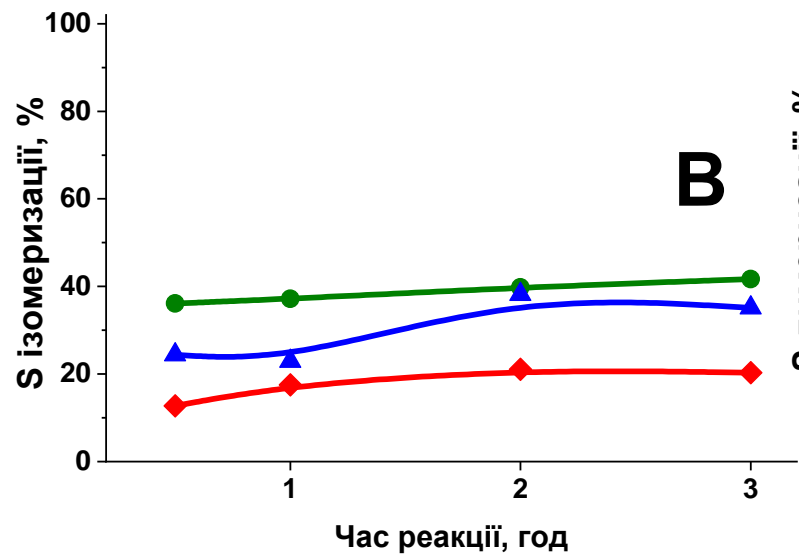
- А – Конверсія епоксидів С18:1, %
- Б – Селективність алкоксилування, %
- В – Селективність ізомеризації, %
- Г – Селективність димеризації, %

—●— Purolite CT 275 —▲— Amberlite IR 120H —◆— КУ-2-8 ЧС

Особливості алкоксилування епоксидованих моноалкілестерів відповідними спиртами на пористому Purolite CT275



Мольне співвідношення епоксид/спирт/Hcat - 1/10/0,05, 100 °C



А – Конверсія епоксидів С18:1, %
 Б – Селективність алкоксилування, %
 В – Селективність ізомеризації, %
 Г – Селективність димеризації, %

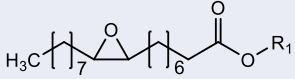
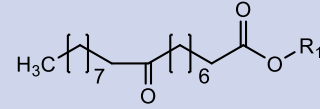
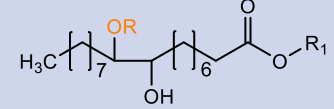
FAEE-E – Епоксидовані етилові естери
 FABE-E – Епоксидовані бутилові естери
 FAiBE-E – Епоксидовані *i*-бутилові естери

—▲— FAEE-E + етанол —◆— FABE-E + бутанол —●— FAiBE-E + *i*-бутанол

Склад виділених продуктів алкоксилювання олеоепоксидів (Purolite CT275)

(100 °С, співвідношення епоксид/спирт/Hcat – 1/10/0,05, 3 год)

Вміст компонентів (% площі за ГХ)

Шифр** (алкоксильовані епоксиди)	Моноалкілестери			Епоксид C18:1	Основні продукти розкриття епоксидів C18:1			КЧ* мг КОН/г
	C16:0	C18:0	C18:1		Продукт ізомеризації	Продукт алкоксилювання	Важкі продукти (димери)	
								
FAEE-EM	4,2	2,8	0,5	0	16,0	64,2	5,0	4,82
FABE-EM	4,2	2,7	3,5	0	23,0	43,2	12,8	2,72
FAiBE-EM	4,8	3,0	1,1	0	33,3	44,3	3,7	0,94

*кислотне число

**FAEE-EM – Алкоксильовані епоксиди етилових естерів (FAEE-E)

FABE-EM – Алкоксильовані епоксиди *n*-бутилових естерів (FABE-E)

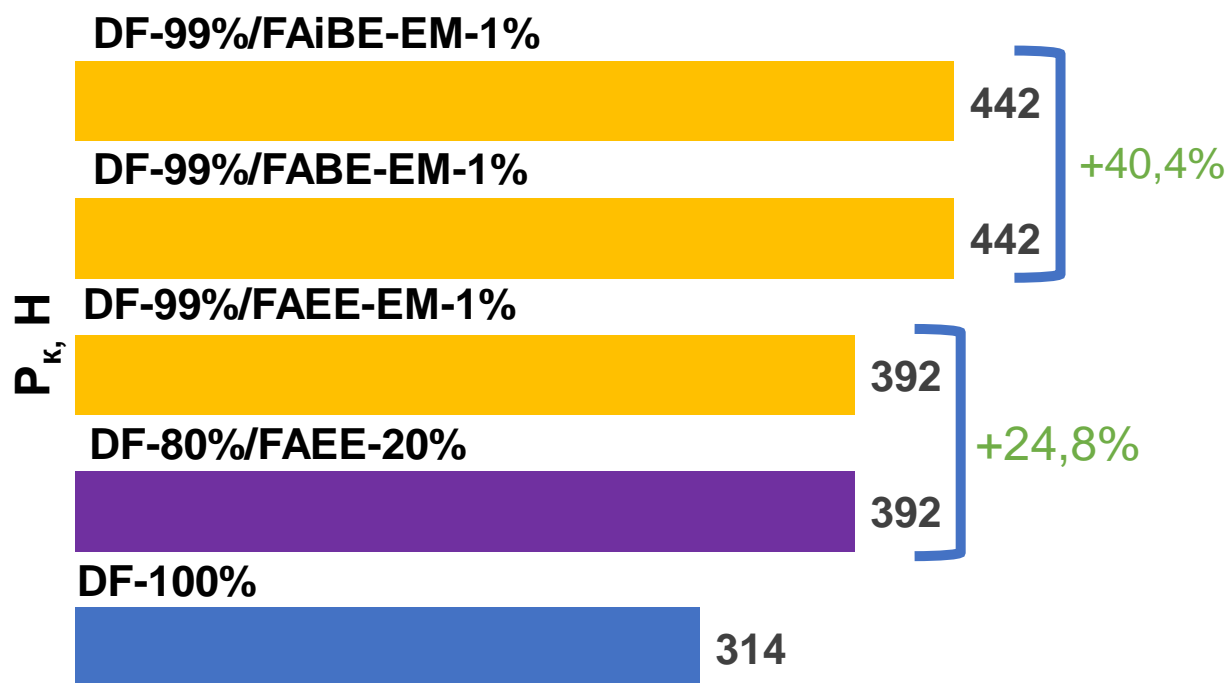
FAiBE-EM – Алкоксильовані епоксиди *i*-бутилових естерів (FAiBE-E)

Результати трибологічних випробувань сумішей дизельного пального та алкоксильованих естерів

Величини критичного навантаження

за результатами випробувань на чотирикульковому трибометрі

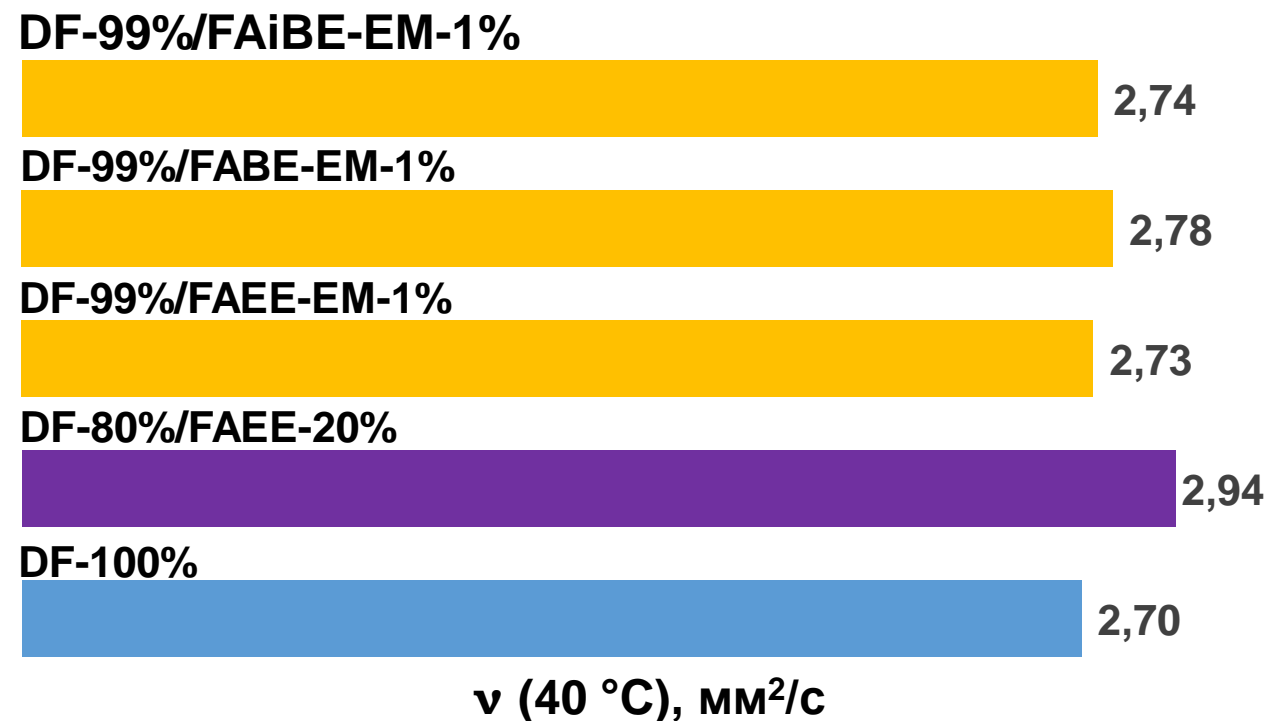
(ДСТУ 7688-2015 / ASTM D2783)



В'язкість зарзків ν (40 °C), мм²/с

Естери	До алкоксильовання	Після алкоксильовання
Етилові	4,71	13,77
Бутилові	5,66	13,94
<i>i</i> -бутилові	5,88	15,12

Кінематична в'язкість досліджуваних сумішей



DF – Дизельне паливо (Shell V-power ДП-3-Євро5-В0, маркування відповідно до ДСТУ 7688-2015)

% – Об'ємні відсотки

Висновки

Таким чином, в результаті роботи:

— Запропоновано спосіб хімічного модифікування відпрацьованої фритюрної високоолеїнової соняшникової олії для одержання додатків до дизпалива, що включав синтез на її основі моноалкілестерів шляхом переестерифікації чи естерифікації та наступного епоксидування олефінових зв'язків та розкриття утворених оксиранових циклів одноатомними спиртами.

— Показано високу ефективність сульфокатіонітів як твердих кислотних каталізаторів реакцій розкриття оксиранових циклів олеоепоксидів одноатомними спиртами. Встановлено, що застосування мезопористого катіоніту забезпечує високу конверсію за короткий проміжок часу, тоді як непористі його аналоги сприяють вищій селективності за цільовим продуктом, але суттєво подовжують час реакції.

— Синтезовані продукти показали високу ефективність як трибологічні добавки, що при вивчених пропорціях компаундування не призводять до істотного зростання показника кінематичної в'язкості пального.

Дякую за увагу !