

В.В. Ткачук

Луцький національний технічний університет

ІНФРАЧЕРВОНА СПЕКТРОСКОПІЯ БІОДИЗЕЛЬНИХ ПАЛИВ

Методом інфрачервоної спектроскопії проведено дослідження ріпакової олії, її метилестерів та ізопропілестерів. Установлено перевагу застосування в якості палива ізопропілестерів у порівнянні з метилестерами в експлуатації у зимовий період.

Ключові слова: інфрачервона спектроскопія, біодизельні палива, естери ріпакової олії.

Рис. 3. Табл. 1. Літ. 2.

В.В. Ткачук**ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ БИОДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА**

Методом инфракрасной спектроскопии проведено исследование рапсового масла, его метилэстеров и изопропилэстеров. Установлено преимущество применения в качестве топлива изопропилэстеров по сравнению с метилэстерами в эксплуатации в зимнее время.

Ключевые слова: инфракрасная спектроскопия, биодизельные топлива, эфиры рапсового масла.

V.V. Tkachuk**INFRARED SPECTROSCOPY BIODIESEL FUEL**

The infrared spectroscopy method was used for investigation of rapeseed oil, its methylesters and isopropylesters. It is determined it is better to use isopropylesters as fuel than methylesters in the operation during the winter season.

Keywords: infrared spectroscopy, biodiesel, rapeseed oil esters.

Постановка проблеми у загальному вигляді та її зв'язок з важливими практичними завданнями. Інфрачервона спектроскопія естерів ґрунтовно і широко вивчена для поліестерів. Проте, враховуючи те, що полімер складається з великої кількості мономерних фрагментів, можна стверджувати про існування смуг поглинання в неполімерних естерах. Це смуги поглинання гліцедилового естеу, поліефірів:

- гексагідрофталевої кислоти з гександіолом – 1, 6;
- аліпінової кислоти з етиленгліколем;
- себацинової кислоти з гександіолом – 1,6;
- тимелінової кислоти з пентандіолом – 1, 5;
- естери фталевої, акрилової, метакрилової кислот та інших естерів.

Для вказаних естерів слід відмітити існування інтенсивної смуги поглинання карбонільних груп, невеликої інтенсивності смуги поглинання валентних коливань С – Н в групах –СН₂ і дуже інтенсивна смуга поглинання в областях 1200 см⁻¹ [1].

Враховуючи те, що молекула ріпакової олії має три органічні радикали, то в сумарному випадку її можна віднести до олігомеру з наявною трьохзначною розгалуженістю. Продукти переестерифікації спиртами будуть мати менші молекулярні маси, але це не буде впливати на характер спектроскопічної трактовки одержаних результатів по оцінці впливу хімічної будови спирту на характер проявлення смуг поглинання.

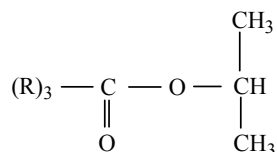
Оскільки ріпакову олію, її метилестери та ізопропілестери можна використовувати як біопаливо, то дослідження властивостей даних речовин є необхідними, тому що вони не достатньо вивчені. Застосування біопалива вкрай необхідне Україні в умовах сучасної енергозалежності та напруженої екологічної ситуації у світі.

Аналіз останніх досліджень і публікацій, в яких започатковано розв'язання даної проблеми і на які спирається автор, виділення невирішених раніше частин загальної проблеми, котрим присвячується означена стаття. Дана проблематика достатньо інтенсивно піднімається у працях відомих вітчизняних вчених, таких як Храновський В.А., Олейник Е.Й., Керча Ю.Ю. Вони використовували метод інфрачервоної спектроскопії для досліджень полімерів. Проте на даний час не дослідженими залишаються спектри поглинання ріпакової олії, її метилестерів та ізопропілестерів. А такі дослідження мають важливе практичне значення для вивчення структури та властивостей біопалива.

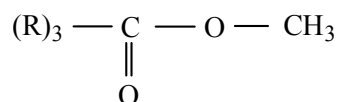
Цілі статті. У зв'язку з цим метою даної роботи виступає оцінка впливу природи спирту на зміну спектроскопічної поведінки сумарного складу естерів, одержаних переестерифікацією ізопропіловим спиртом у порівнянні з естерами, одержаними з використанням метилового спирту.

Виклад основного матеріалу дослідження з повним обґрунтуванням отриманих наукових результатів. Естери жирних кислот одержувались шляхом переестерифікації ріпакової олії ізопропіловим та метиловим спиртами [2]

У першому випадку синтезувались естери,



а в другому ,

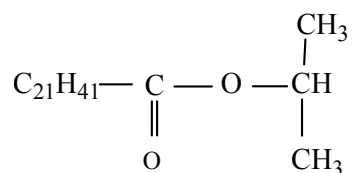


де (R)₃ – радикали трьох жирних кислот ріпакової олії.

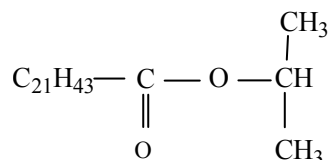
При переестерифікації одержались дві сумішеві трьохкомпонентні системи для ізопропілового та метилового спиртів.

Перша суміш з використанням ізопропілового спирту

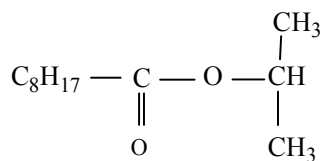
ерукової кислоти:



бегенової кислоти:

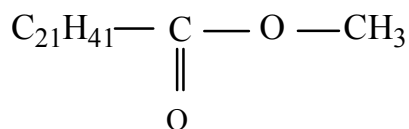


пеларгонової кислоти:

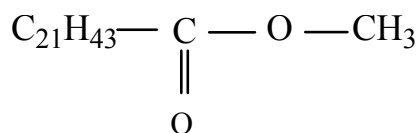


Друга суміш з використанням метилового спирту

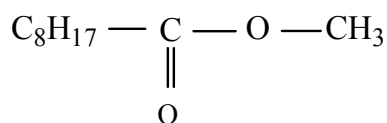
ерукової кислоти:



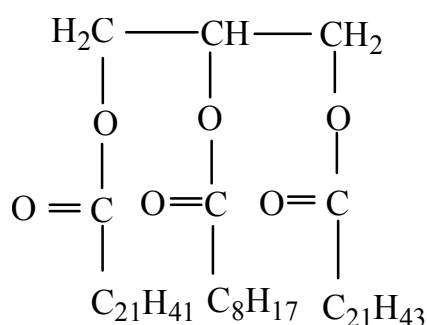
бегенової кислоти:



пеларгонової кислоти:



Вихідний гліцерид ріпакової олії схематично можна зобразити наступною схемою згідно формул ерукової $\text{C}_{21}\text{H}_{41}\text{COOH}$, бегенової $\text{C}_{21}\text{H}_{43}\text{COOH}$ і пеларгонової $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{COOH}$ кислот:



Радикали ерукової і бегенової кислот займають у гліцерині 1-3 або 3-1, а пеларгонової у положенні 2 вторинної – OH групи.

Інфрачервоні спектри, одержані на спектрометрі UR – 20 в діапазоні хвильових чисел від 3200 cm^{-1} до 700 cm^{-1} для ріпакової олії, естерів, переестерифікованих ізопропіловим спиртом і метилових естерів.

Із наведених результатів дослідження ріпакової олії (табл. 1, рис. 1) видно існування наступних смуг поглинання валентних коливань C – H в групах $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$ при 3025 cm^{-1} , 2945 cm^{-1} , 2870 cm^{-1} ; карбонільних груп (C=O) при 1765 cm^{-1} ; смуги поглинання 1477 cm^{-1} – деформаційні коливання $\delta(\text{CH}_2)$ груп; 1180 cm^{-1} – відноситься до коливань $\nu_2 - \nu_2(\text{C} - \text{O} - \text{C})$; 730 cm^{-1} – чисте коливання вуглецевого скелету. Наявні смуги поглинання однозначно вказують на існування в олії гліцедилового естеру [2].

Таблиця 1. Смуги поглинання в ІЧ-спектрах ізопропілестерів, метилестерів та ріпакової олії

Валентні коливання	Смуги поглинання ріпакової олії, cm^{-1}	Смуги поглинання метилестерів, cm^{-1}	Смуги поглинання ізопропілестерів, cm^{-1}
1	2	3	4
C – H в $-\text{CH}_2$ і $-\text{CH}_3$	3025-2945-2870	3025-2950-2870	3022-2945-2870
C=O	1765	1760	1760
CH_2	1477	1475-1450	1475-1390
(C – O – C)	1180	1205-1180	1180-1170
Чисті коливання вуглецевих скелетів	730	730	730

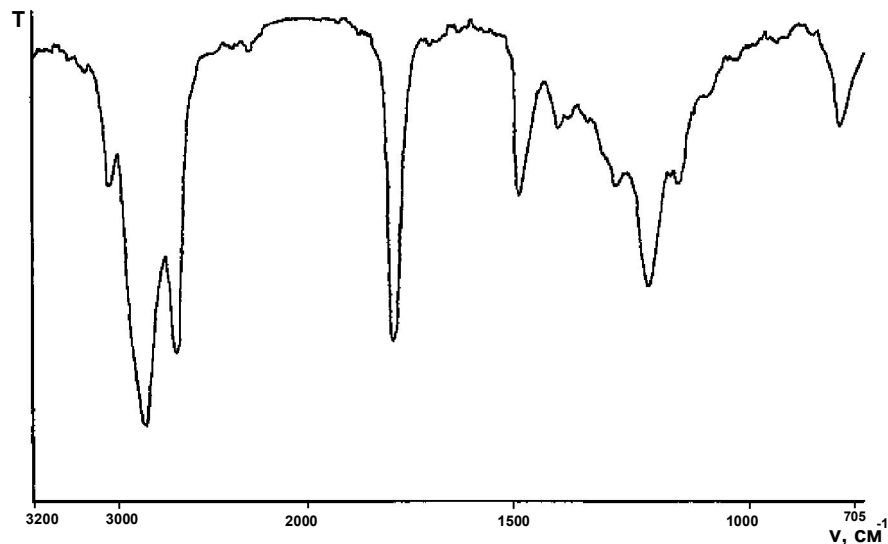


Рис. 1. ІЧ-спектр ріпакової олії

Для метилестерів (рис. 2, табл. 1) мають місце смуги поглинання при наступних смугах поглинання валентних коливань С – Н в групах $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2$ при 3025 cm^{-1} , 2950 cm^{-1} та при 2870 cm^{-1} ; карбонільних груп ($\text{C}=\text{O}$) 1760 cm^{-1} ; смуги поглинання дублету 1475 cm^{-1} та 1450 cm^{-1} – деформаційні коливання δ_2 і $\delta_3(\text{CH}_2)$ і (CH_3) груп; 1180 та 1205 cm^{-1} – смуги поглинання $\nu_2 - \nu_3(\text{C} - \text{O} - \text{C})$; 730 cm^{-1} – чисте коливання вуглецевого скелету.

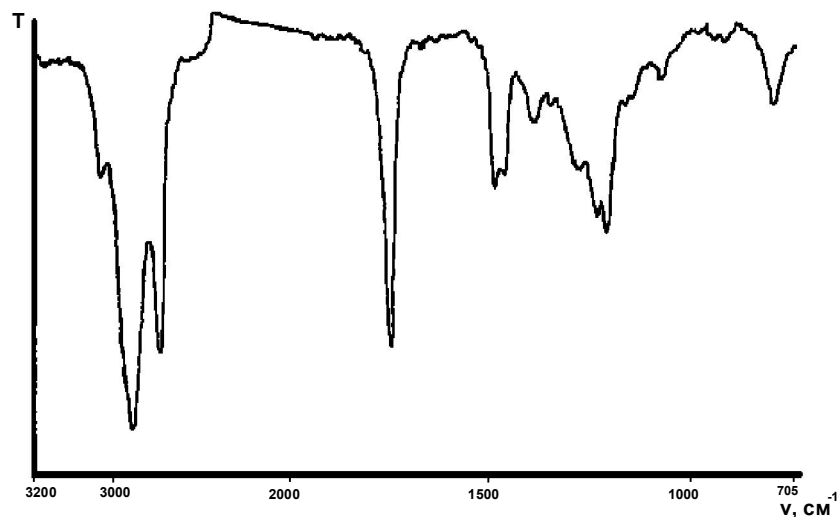


Рис. 2. ІЧ-спектр метилестерів

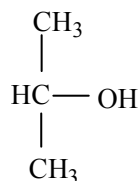
При аналізі одержаних результатів слід вказати, що має місце дублет деформаційних коливань у $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$ групах, що не має місця у дослідженій олії. Валентні коливання карбонільних груп зміщується в сторону менших хвильових чисел, а валентні коливання С – Н зміщуються у сторону більших хвильових чисел (2945 cm^{-1} на 2950 cm^{-1}).

Для естерів переестерифікованих ізопропіловим спиртом вище вказані смуги поглинання проявляються при наступних значеннях хвильових чисел (рис. 3, табл. 1) валентних коливань С – Н в групах $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$ при 3022 cm^{-1} , 2945 cm^{-1} , 2870 cm^{-1} ; карбонільних груп ($\text{C}=\text{O}$) 1760 cm^{-1} ; смуга поглинання 1475 cm^{-1} – деформаційні коливання $-\text{CH}_2$ і $-\text{CH}_3$ груп; дублет $1180 - 1170 \text{ cm}^{-1}$ – смуги поглинання $\nu_2 - \nu_3(\text{C} - \text{O} - \text{C})$; смуга 730 cm^{-1} – чисте коливання вуглецевого скелету.

Наведені результати вказують, що в ізопропілестерах проявляється дуже щільне розділення смуг поглинання дублету $1180-1170 \text{ cm}^{-1}$ у порівнянні з метилестерами, в спектрі олії дублету не проявляється, але незначно деформований пік смуги. Це вказує на те, що наявність двох $-\text{CH}_3$ груп в ізопропілестерах призводить до більш квазіеластичності сумішевої системи естерів, а звідси слідує, що ця система має мати температуру застигання при більш низьких температурах. На це

вказує також і більш менші значення смуг поглинання (C – O – C). Все це має місце при незмінному чистому коливанні вуглецевого скелету (смуги поглинання 730 см^{-1}) і більш меншому значенні смуги поглинання валентних коливань C – H (2945 см^{-1} в порівнянні з 2950 см^{-1}) в інших досліджувальних системах.

Таким чином, проведені результати досліджень вказують на те, що наявність двох –CH₃ груп в ізопропіловому спирті:



приводить до більш технологічного ізопропілестерного біопалива в порівнянні з метилестерним у зв'язку з більшою надійністю експлуатації при низьких температурах.

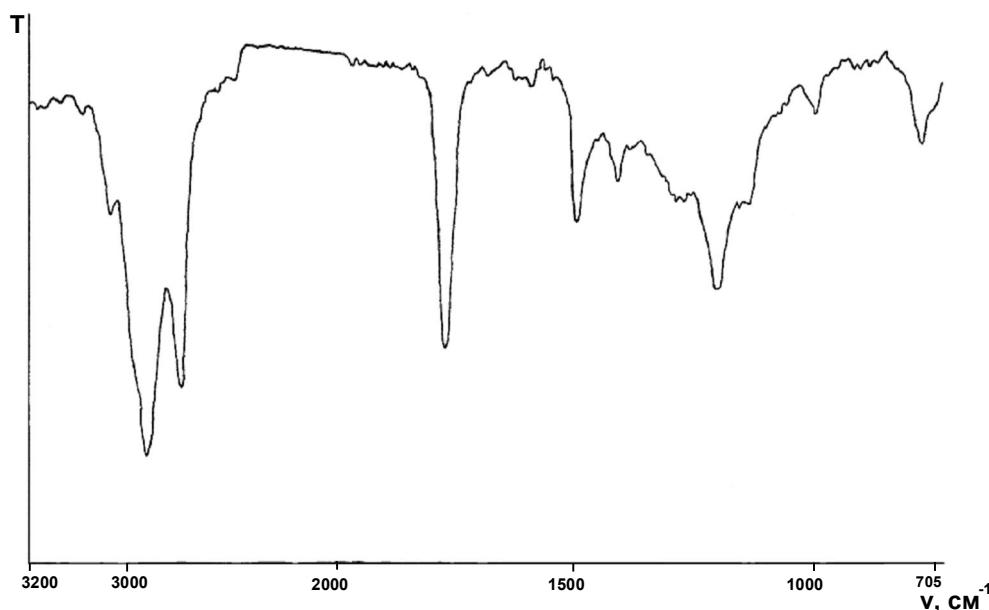


Рис. 3. ІЧ-спектр ізопропілестерів

Висновки з даного дослідження і перспективи подальших розвідок у даному напрямку.

1. Дослідженнями інфрачервоної спектроскопії гліцериду ріпакової олії, її метилестерів та ізопропілестерів показано наявність змін у валентних коливаннях C – H груп, карбонільних в групах –CH₂ та –CH₃, а також смуг поглинання в (C – O – C), що дає підстави зробити висновок про різний складний вплив ізопропілового та метилового спиртів на структуру та властивості одержаних сумішевих естерів.

2. Одержані результати показали, що наявність двох –CH₃ груп в ізопропіловому спирті структурують ізопропілестери з більш низькою температурою застигання, завдяки створенню більшої квазіеластичності, обумовленої міжмолекулярними взаємодіями ліофобних та ліофільних груп з їх енергетичною перебудовою.

1. Дехант И., Данц Р., Коммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. Перевод с немецкого В.В. Архангельского. Под редакцией Э.Ф. Олейника. – М.: «Химия», 1976. – 471 с.
2. Чигибабин А.Е. Основные начала органической химии. М.: Госхимиздат, 1954. Т. 1. – 795 с.

Стаття надійшла до редакції 25.03.2014.