

УДК 504.064:543.554.4

^{1,2}Жукова Ю.П., м.н.с.; ¹Студеняк Я.І., к.х.н., доц.; ²Марійчук Р.Т., к.х.н., доц.

ЗЕЛЕНИЙ МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ КИСЛОТНОГО ЧИСЛА БІОПАЛИВ ЛУЖНОЇ ТРАНСЕСТЕРИФІКАЦІЇ

¹ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 88000, Україна, м. Ужгород,
вул. Підгірна, 46; e-mail: yulyazhukova@i.ua²Пряшівський університет в Пряшеві,
08116, Словаччина, м. Пряшів, вул. 17-го Листопада, 1

Кислотне число (КЧ) рідких палив, в т.ч. біопалива є важливим критерієм їх якості, і яке визначає корозійні властивості та служить індикаторною ознакою ступеню деградаційних процесів при зберіганні. Тому, визначення кислотного числа можна вважати важливим засобом контролю якості біопалива. За останній час, біодизельне паливо, яке містить значну частку метилових естерів вищих жирних кислот (типу В10-В100 - 10-100% естерів жирних кислот) майже відсутнє у мережі автозаправок більшості країн світу, що пов'язано з низкою причин, а саме, зниженням цін на нафту, виявленням негативної дії біодизелю на компоненти паливної системи «старших» дизельних двигунів (резинові прокладки), парафінізація / гелеутворення за низьких температур (< -20°C), руйнування лакофарбового покриття кузова [1, 2]. Широко обговорюються питання роботи двигунів на біодизелі [3], його стабільності [4] при зберіганні, причому, паливу, отриманому із відпрацьованої кулінарної олії, присвячена низка робіт, наприклад [5, 6].

В Україні застосовується стандарт на дизельне паливо євро [7], у якому регламентуються 19 фізико-хімічних показників якості палив типу В0, В5, В7, проте, кислотне число як показник у вказаному стандарті – відсутній, хоча міститься в інших стандартах: ДСТУ EN 14104:2009, ДСТУ 6081:2009, ASTM D664, ASTM D974-14e2, ASTM D3339-12, AOCS Cd 3d-63 [8-13]. Діючими стандартами регламентується значення КЧ біодизелю, яке не повинно перевищувати 0,5 мг КОН/г.

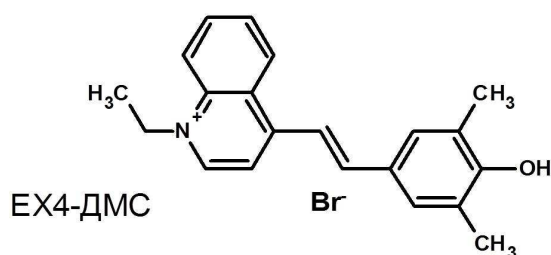
Найбільш поширеними методами визначення кислотних чисел, як чистих

біопалив, так і змішаних палив та сировини є титриметричні з потенціометричною та візуальною (фенолфталеїн, нафтолбензеїн) індикацією точки кінця титрування у неводному кислотно-основному титруванні лугами, причому, крім стандартних запропонована низка модифікованих варіантів [14-18]. Також описані інші за принципом методи визначення КЧ: протічно / послідовно-інжекційні [19-21], кулонометричне титрування [22], вольтамперометрія [23], ІЧ-спектрометрія [24] тощо. Зеленим методам контролю біодизелю присвячений огляд [25], проте, в цій роботі приділена тільки незначна увага визначенню КЧ.

Для встановлення точки кінця титрування запропоновано флуоресцентний індикатор із групи арилсульфонатів – піранін [26], який, хоч і володіє низкою переваг, в порівнянні з іншими, але його рК складає 7,3, що може призводити до появи індикаторних похибок при визначенні слабких кислот, для яких рН точки еквівалентності (т.е.), зазвичай, близькі до 9.

У деяких відомих методах вказується на проблеми визначення КЧ, які, зазвичай, пов'язані із невизначеністю встановлення точки еквівалентності. Крім цього, наявні незручності, пов'язані із потребою застосування токсичних чи легкозаймистих розчинників (толуол, діетиловий ефір).

В даній роботі для встановлення т.е. при титриметричному визначенні КЧ, як індикатор ми використали 4-гідрокси-стириловий мероціаніновий барвник, що проявляє протонохромні та сольватохромні властивості [27-28], формула якого наведена нижче:



1-етил-4-[2-(3,5-диметил-4-гідроксистирил)] хінолінію бромід

Перевірку придатності методу проводили на власноруч виготовлених за методикою [9] зразках біодизелю на основі метилових естерів жирних кислот (МЕЖК). З використанням розробленого методу, проведено дослідження змін кислотного числа модельного біодизелю В100, при його зберіганні у тарі з поліетилентерефталату.

Експериментальна частина

Для порівняння результатів використали стандартний потенціометричний метод – ASTM D 664-11.

В роботі використали наступні реактиви та розчини: калій гідрогенфталат (КГФ), ч.д.а., пропанол-2 (ізопропанол – ІПС) безводний, ч.д.а., толуол, ч.д.а., дистильована вода без CO_2 , калій гідроксид (КОН), ч.д.а., літій хлорид (LiCl), етанол, ч.д.а., бензойна кислота, х.ч., 1-етил-4-[2-(3,5-диметил-4-гідроксистирил)] хінолінію бромід (EX4-ДМС), LiCl , х.ч. Робочий розчин титранту (0,1М КОН на ІПС) готували шляхом розчинення наважки лугу в ізопропіловому спирті з подальшою стандартизацією розчину за бензойною кислотою.

Змішаний розчинник для ASTM методу містив 500 мл толуолу + 495 мл ІПА + 5 мл H_2O (без CO_2). Електроліт для електроду порівняння – 2М літій хлорид на етанолі.

Інструменти – бюретка на 10 мл, мішалка, скляний стакан, електрод – скляний електрод рН-електрод (ЕСКЛ-08).

Розчин індикатора (EX4-ДМС) з концентрацією 5×10^{-4} М готували розчиненням точної наважки препарату в етанолі.

Зразки біодизелю готували в лабораторії методом трансестерифікації відпрацьованої пальмової олії згідно з [9]. Для цього метиловий спирт і лужний каталізатор (КОН) додавали до рослинної

олії, нагрівали до температури 60°C при перемішуванні. Гліцерин з біодизелю видаляли шляхом відстоювання, який, як важча фракція ($\rho = 1261 \text{ кг/м}^3$), опускалася вниз, а метилові естери, як більш легкі ($\rho = 860\text{-}900 \text{ кг/м}^3$), розміщувалися вище гліцерину. Метилові естери та гліцерин зливалися в різні ємності [29].

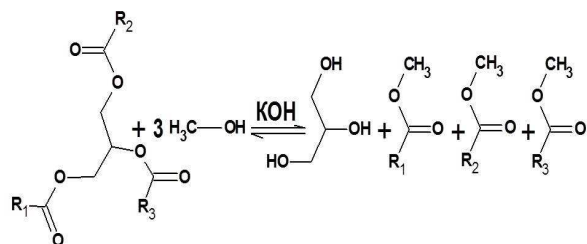


Схема 1. Загальна схема хімічної реакції одержання біодизелю [8].

Стандартний метод визначення КЧ (ASTM D664-11): наважку (20,00 г) гомогенізованої проби зважують у стакані, додають 125 мл змішаного розчинника, розчиняють при перемішуванні, занурюють електроди рН метра, і титрують розчином КОН на ІПС з концентрацією 0,1 М порціями по 0,2-0,5 мл. Вимірюють значення електродного потенціалу у мВ після введення кожної порції. Окремо проводять дослід з розчином порівняння, титруючи робочим розчином лугу 125 мл змішаного розчинника. Після кожного титрування електрод і кінчик бюретки промивають спочатку сумішшю розчинників, далі ІПС, а потім дистильованою водою, після чого електрод поміщають у дистильовану воду на 3-5 хв. Перед наступним вимірюванням електрод промивають ІПС. В роботі використовували скляний електрод рН-електрод (ЕСКЛ-08). Отримані дані використовують для побудови кривої титрування та її наступної обробки.

Пропонований метод визначення КЧ: До відваженої порції зразка (10,00 г) у конічній колбі додають 20 мл ІПС, 0,4-0,6 мл 5×10^{-4} М індикатора і титрують 0,1 М розчином КОН на ІПС до переходу забарвлення від жовтого до зеленого. Окремо проводять титрування 20 мл розчинника, який застосовують для розчинення проб (розчин порівняння).

Стандартизацію розчину титранту (КОН на ІПС), проводять за бензойною

кислотою, для чого відважують точну наважку бензойної кислоти (0,0850 г), розчиняють її в 20 мл ПС та 1 мл дистильованої води (для запобігання випадання в осад бензоатів), і титрують як описано вище. При візуальному титруванні фіксують момент переходу забарвлення від блідо-жовтого до синього.

Кислотне число біодизельного палива розраховують за формулою:

$$К.Ч. = \frac{(V_1 - V_x) \cdot C \cdot 56,1}{m} \cdot KOH, мг$$

V_1 – об'єм розчину титранту, у мл, витраченого на титрування зразка;

V_x – об'єм розчину титранту, у мл, витраченого на титрування розчину порівняння;

C – концентрація розчину титранту у моль/л;

m – маса зразка у г;

56,1 – молекулярна маса калій гідроксиду г/моль.

Кожен зразок титрують по п'ять разів згідно обох методів.

Результати і обговорення

Типова крива титрування, одержана при стандартизації титранту потенціометричним методом наведена на рис. 1.

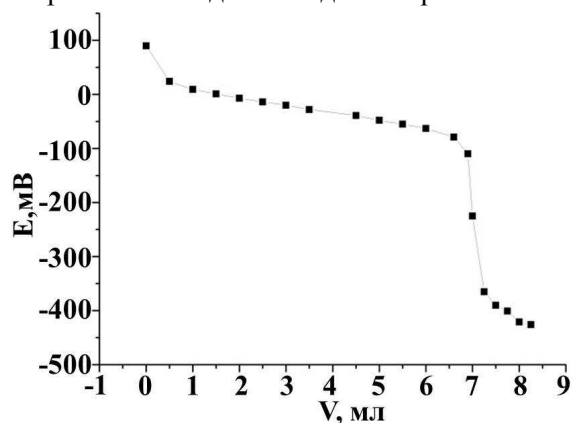


Рис. 1. Крива потенціометричного титрування наважки бензойної кислоти (0,0854 г) 0,1 М ізопропанольним розчином КОН.

В окремому експерименті проводять стандартизацію титранту візуальним методом із пропонуваним індикатором. Отримані дані свідчать про відсутність значних систематичних похибок при візуальному встановленні точки кінця титрування.

При потенціометричній стандартизації отримані криві титрування обробляли за першою похідною (рис. 2.) та за методом Грана, з яких знаходили витрачений на титрування об'єм КОН.

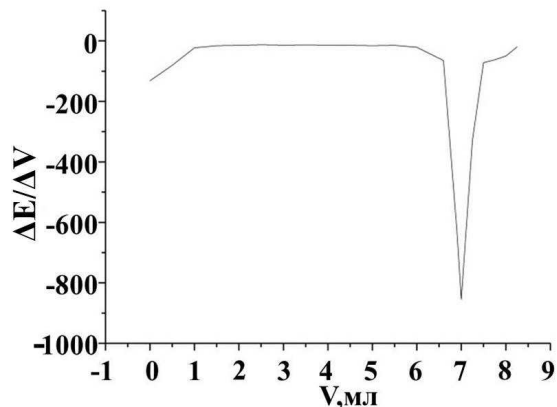


Рис. 2. Диференційна крива стандартизації розчину КОН потенціометричним титруванням бензойної кислоти.

В подібних умовах проводили титрування зразків проб, одна з кривих титрування наведена на рис. 3.

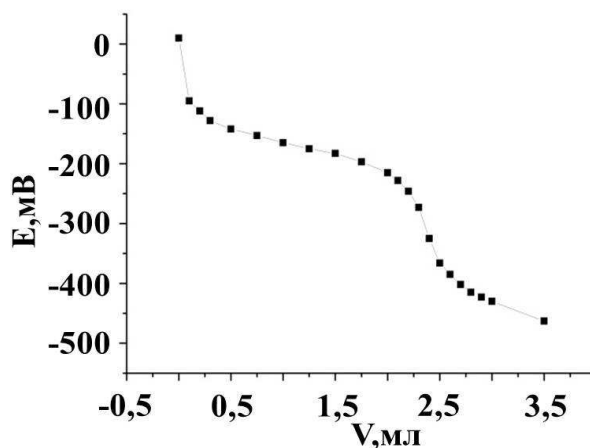


Рис. 3. Крива потенціометричного титрування виготовленого власноруч зразка біодизелю 0,1 М розчином КОН на ПС.

Як можна помітити з рисунку характер кривих при стандартизації та титруванні проб подібний, за винятком того, що значення потенціалів пологої ділянки розміщеної до стрибка титрування у випадку проб приблизно на 100 мВ є меншими за відповідні значення для бензойної кислоти. І що відповідає утворенню буферних систем – сумішей слабких кислот та їх солей, при дещо нижчих значеннях pK_a жирних кислот порівняно із бензойною.

Як свідчать дані таблиці після 3-місяців зберігання для нестабілізованого біодизелю типу В100 починає різко зростати кислотне число, а отже його слід використовувати протягом трьох місяців від дати виготовлення.

Отримані за обома методами результати визначення КЧ тестових зразків біодизелю в ході зберігання при кімнатній температурі наведені у табл. 1, а відповідна кінетична залежність на рис. 4.

Порівняльна характеристика стандартного та розробленого методів визначення КЧ наведена в табл. 2.

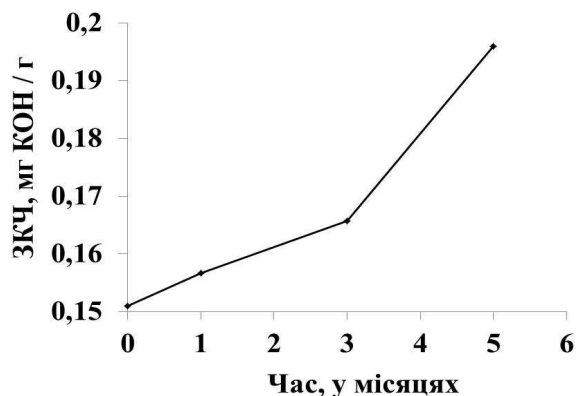


Рис. 4. Зміна КЧ тестового зразка біодизелю при зберіганні.

Таблиця 1. Значення КЧ отриманих методом ASTM D 664-11 та пропонованим методами

Зразок	ASTM D 664-11		Пропонований метод	
	КЧ, мг КОН/г	RSD %	КЧ, мг КОН/г	RSD %
Біодизель свіжий	0,151±0,010	4,3	0,151±0,010	4,4
Біодизель через 1 місяць	0,1546±0,0036	1,9	0,1537±0,0049	2,6
Біодизель через 3 місяці	0,1657±0,0033	1,6	0,1627±0,0041	2,0
Біодизель через 5 місяців	0,196±0,004	1,7	0,193±0,003	1,3

Таблиця 2. Характеристика стандартного та пропонованого методів

Показник	ASTM 664-11	Візуальний метод з EX4-ДМС
Титрант	0,100 М КОН на ІПС	0,100 М КОН на ІПС
Розчинник для титрування	Толуол-ізопропанол-вода = 50:49,5:0,5	Ізопропанол-вода = 95:5
Маса проби:об'єм розчинника	20 : 125	10 : 20
Спосіб встановлення т.е.	Потенціометричний з комбінованим рН-електродом	Візуальний з мероціаніновим барвником
Необхідні інструменти та додаткове обладнання	Високоомний потенціометр, індикаторний електрод та спеціально підготовлений хлорид-срібний електрод порівняння заповнений розчином LiCl, бюретка або титратор.	Бюретка, 10 ⁻³ М спиртовий розчин індикатора
Відносне стандартне відхилення повторюваності	1,0-3,6%	1,3-4,4%
Обмеження методу	Повільне встановлення потенціалу електроду та дрейф його значень, можливість кристалізації солей у сполучному каналі електроду порівняння, дегідратація поверхні скляного електроду, що потребує її регенерації.	Проблемне визначення КЧ в інтенсивно-забарвлених та темних зразках.

Висновки

4-гідроксистирілові мероціанінові барвники виявились придатними для проведення неводного кислотно-основного титрування, при цьому вони забезпечують достатньо надійне встановлення точки еквівалентності при титруванні слабких кислот в ізопропанольних розчинах, а отримувані дані визначення кислотних чисел біодизелю співпадають з результатами потенціометричного титрування. Пропонований метод є екологічно-безпечний, простий у виконанні, достатньо точний і не потребує використання ароматичних вуглеводнів.

Робота виконана за підтримки Міжнародного Вишеградського фонду (номер договору 51600463).

Список використаних джерел

1. Mahmudul H. M., Hagos F. Y., Mamat R., Adam A.A., Ishak W.F.W., Alenezi R.. Production characterization and performance of biodiesel as an alternative fuel in diesel engines – A review. *Renewable and Sustainable Energy. Reviews.* 2017, 72, 497–509.
2. Knothe G., Razon L.F. Biodiesel fuels. *Progress in Energy and Combustion Science.* 2017, 58, 36–59.
3. Корпач А.О., Левківський О.О. Дослідження впливу фізико-хімічних властивостей біодизельного палива на паливну економічність, енергетичні та екологічні показники автомобільного дизеля. *Вісник Житомирського державного технологічного університету. Серія: Технічні науки.* 2016, 77(2), 115–121.
4. Saluja R.K., Kumar V., Sham R. Stability of biodiesel—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 2016, 62, 866–881.
5. Pölczmán G., Tóth O., Beck Á., Hancsók J. Investigation of storage stability of diesel fuels containing biodiesel produced from waste cooking oil. *Journal of Cleaner Production.* 2016, 111, 85–92.
6. Fu J., Turn S.Q., Takushi B.M., Kawamata C.L. Storage and oxidation stabilities of biodiesel derived from waste cooking oil. *Fuel.* 2016, 167, 89–97.
7. Паливо дизельне Євро. Технічні умови: *ДСТУ 7688:2015.*(01.01.2016).
8. Похідні жирів та олій. Метиллові ефіри жирних кислот (МЕЖК). Метод визначення кислотного числа: *ДСТУ EN 14104:2009* (EN 14104:2003, IDT) (01.09.2009).
9. Ефіри метиллові жирних кислот олій і жирів для дизельних двигунів. Технічні вимоги: *ДСТУ 6081:2009.* (20.01.2009).
10. *ASTM D664.* Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration, American Society for Testing Materials (ASTM) International, West Conshohocken, PA, 2011.
11. Standard Test Method for Acid and Base Number by Color-Indicator Titration, American Society for Testing Materials: *ASTM D974-14e2.* (2014).
12. Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Semi-Micro Color Indicator Titration, American Society for Testing Materials *ASTM D3339-12,* (2012).
13. Acid Value. The American Oil Chemists Society, *AOCS Cd 3d-63* (2009).
14. Tubino M., Aricetti J.A. A green method for determination of acid number of biodiesel. *Journal of the Brazilian Chemical Society.* 2011, 22(6), 1073–1081.
15. Aricetti J.A., Tubino M. A green and simple visual method for the determination of the acid-number of biodiesel. *Fuel.* 2012, 95, 659–661.
16. Baig A., Paszti M., Ng F.T. A simple and green analytical method for acid number analysis of biodiesel and biodiesel blends based on potentiometric technique. *Fuel.* 2013, 104, 426–432.
17. Acid Number Determination of Biodiesel by Potentiometric Titration Using Different Methods. In *Biofuels.* ASTM International. (01.2011).
18. Shao J., Agblevor F. New rapid method for the determination of total acid number (tan) of bio-oils. *American Journal of Biomass and Bioenergy.* 2015, 4(1), 1–9.
19. del Río V., Larrechi M.S., Callao M.P. Sequential injection titration method using second-order signals: Determination of acidity in plant oils and biodiesel samples. *Talanta,* 2010, 81(4), 1572–1577.
20. Ayyildiz H.F., Kara H. A highly efficient automated flow injection method for rapid determination of free fatty acid content in corn oils. *Journal of the American Oil Chemists Society.* 2014, 91(4), 549–558.
21. Batista A.D., Amais R.S., Rocha F.R. Liquid–liquid microextraction in sequential injection analysis for the direct spectrophotometric determination of acid number in biodiesel. *Microchemical Journal.* 2016, 124, 55–59.
22. Gonzaga F.B., Sobral S.P. A new method for determining the acid number of biodiesel based on coulometric titration. *Talanta.* 2012, 97, 199–203.
23. da Silva Figueiredo E., de Castro Vieira E., de Siqueira Cavalcanti E.H., D'Elia, E. Validation of a new analytical method for the measurement of free fatty acids in biodiesel. *Electroanalysis.* 2013, 25(3), 750–756.
24. Jingyan L., Xiaoli C., Songbai T. Research on determination of total acid number of petroleum using mid-infrared attenuated total reflection

spectroscopy. *Energy & Fuels*. 2012, 26(9), 5633–5637.

25. Amais R.S., Teixeira L.S., Rocha, F.R. Greener procedures for biodiesel quality control. *Analytical Methods*. 2015, 7(11), 4396–4418.

26. Fedosov S.N., Brask J., Xu X. Microtitration of free fatty acids in oil and biodiesel samples using absorbance and/or fluorescence of pyranine. *Journal of the American Oil Chemists Society*. 2012, 89(12), 2155–2163.

27. Жукова Ю.П., Студеняк Я.І. Сольватохромні та протонохромні властивості 4-гідроксістири-

лових барвників. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія «Хімія»*. 2015, 2(34), 40–44.

28 Жукова Ю.П., Студеняк Я.І. Протолітичні та спектрофотометричні характеристики 4-гідроксістирилових барвників. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія «Хімія»*. 2014, 2(32), 38–42.

29. Поліщук О.В. Особливості очищення біодизеля. *Науковий вісник НУБіП України. Серія: Техніка та енергетика АПК* 196 (2014).

Стаття надійшла до редакції: 24.05.2017.

GREEN METHOD FOR DETERMINATION OF TOTAL ACID NUMBER OF BIOFUELS BY ALKALINE TRANSESTERIFICATION

Zhukova Yu.P., Studenyak Ya.I., Mariychuk R.T.

This work deals with investigation of 4-hydroxystyryl merocyanine dye 1-ethyl-4-[2-(3,5-dimethyl-4-hydroxystyryl)]quinolin-1-ium bromide as indicator for the determination of the total acid number (TAN) by visual titrimetric and instrumental methods of analysis. The determination of the acid number plays a significant role in the analysis of industrial products, especially for biodiesel. Test samples of biodiesel were prepared in the laboratory by transesterification method.

A new green rapid method was developed and validated for determination of TAN of biodiesel. Proposed method offers many advantages over ASTM D664 method, such as less toxic, cost saving, and reduced analysis time. The advantages of applying 4-hydroxystyryl dyes in analytical analysis provide the opportunity to apply these dyes as indicators in determination of Total Acid Number in industrial oils. These results are in a good agreement with the standard methods of determination of Total Acid Number. 4-hydroxystyryl dyes are making very important contribution in green chemistry analysis due to unique properties.