

Я. Н. Каримуллин, Г. Ю. Климентова

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ АЛКОГОЛИЗА РАПСОВОГО МАСЛА

Ключевые слова: рапсовое масло, алкоголиз, эфиры, масс-спектр.

Доказано строение индивидуальных метиловых эфиров карбоновых кислот, входящих в состав продуктов алкоголиза рапсового масла. Установлено, что в состав продукта входят 7 эфиров различных высших карбоновых кислот.

Keywords: raps oil, alcoholysis, esters, mass-spectrum.

The structure of individual methyl esters carboxylic acids which is a part of the products of the alcoholysis of rapeseed oil is prove. It is established that in the product consists of 7 different esters of higher carboxylic acids.

Производство дизельных топлив (ДТ), с улучшенными экологическим показателями, связано с включением в их состав продуктов переработки возобновляемого растительного сырья и снижением содержания в ДТ сернистых, азотных соединений, полициклических ароматических углеводородов [1]. Удаление серы приводит к снижению смазывающей способности топлив и преждевременному износу деталей двигателей. Для улучшения смазывающей способности в низкосернистые ДТ необходимо вводить противоизносные присадки.

В качестве продуктов переработки растительного сырья и их модификаций, как добавок к ДТ, используются рапсовые, соевые, подсолнечные, пальмовые масла и их эфиры [2].

Данная работа посвящена получению противоизносной присадки к ДТ, на основе модифицированного рапсового масла. Проведена переэтерификация двух образцов рапсового масла с кислотными числами (а) КЧ=8.88 (МПЗ, г.Мозырь), (б) КЧ=3.88 (ОАО «Нэфис-Косметикс», г.Казань) в присутствии катализатора – металлического натрия при температуре 60°C. После соответствующей обработки выделен продукт (Iа,б) – смесь метиловых эфиров жирных кислот. Для исследования структуры и состава продуктов были использованы: газовая хроматография как наиболее эффективный метод разделения эфиров; масс-спектрометрия электронного удара для определения структурных особенностей эфиров кислот.

Анализ масс-спектров проводили на основании данных электронной библиотеки «NIST».

Результаты капиллярной хроматографии (рис. 1 и 2), полученных смесей метиловых эфиров жирных кислот, показывают, что в смеси представлены 7 пиков, соответствующие эфирам, 1 пик - растворителю (этанолу, пик I) и 4 пика – кислотам рапсового масла. Наиболее интенсивный пик соответствует метиловому эфиру олеиновой кислоты (пик II).

Масс-спектры метиловых эфиров различных жирных кислот имеют идентичные пики, отличающиеся интенсивностью. На рис. 3 приведен масс-спектр метилового эфира олеиновой кислоты.

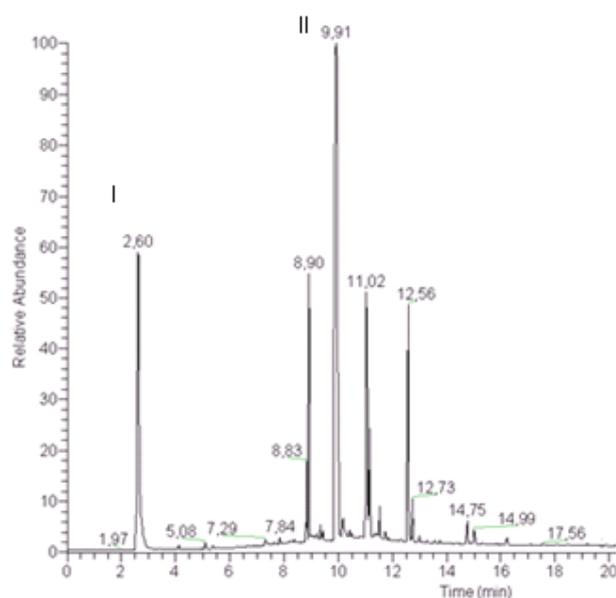


Рис. 1 - Хроматограмма продуктов (Ia)

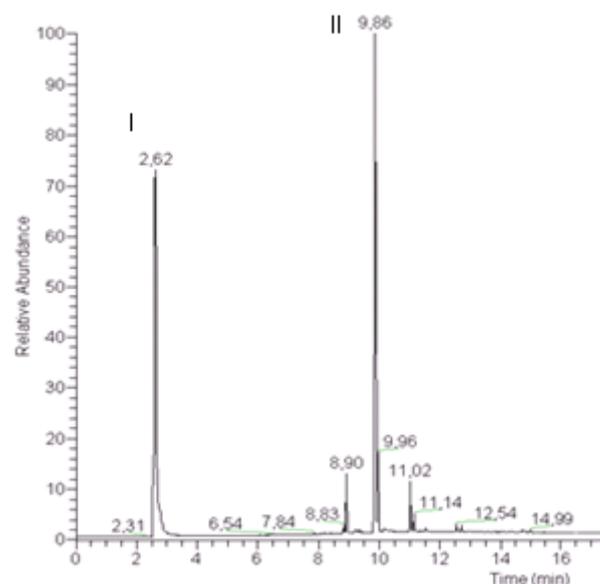


Рис. 2 - Хроматограмма продуктов (Iб)

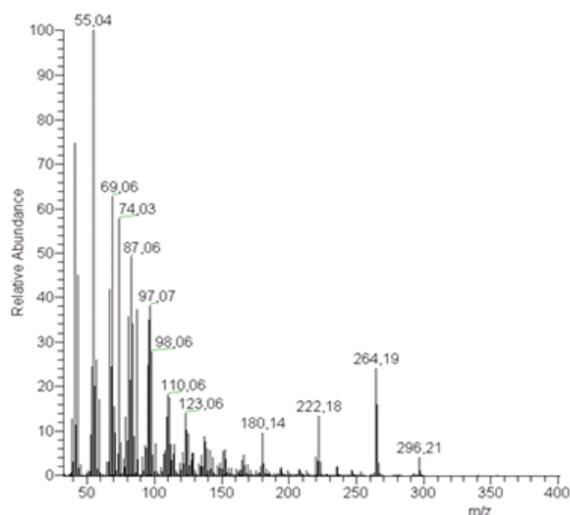
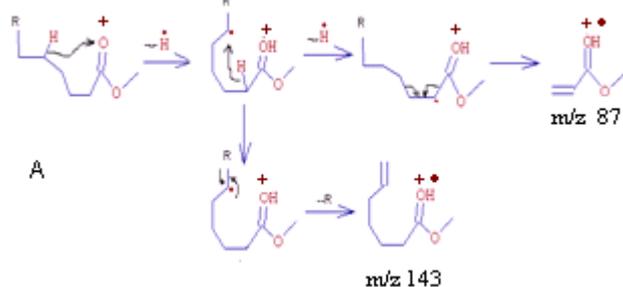


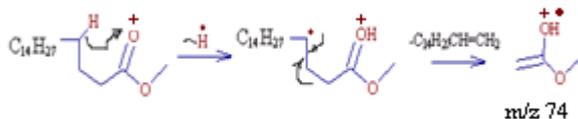
Рис. 3 - Масс-спектр метилолеата

Распад молекулярных ионов сложных эфиров протекает по нескольким направлениям (А-С).

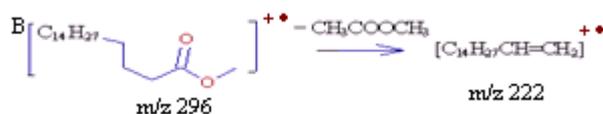
Направление А. Характерным путем фрагментации молекулярных ионов эфиров высших карбоновых кислот является перегруппировка Мак-Лафферти, протекающая с отщеплением алкена и образованием перегруппировочных ионов гомологической серии с общей формулой $[(CH_2)_nCOHOR]^+$ с m/z 87, 143, 199 и т. д. [3, 4]:



Подобным путем образуется также ион m/z 74 [5]:

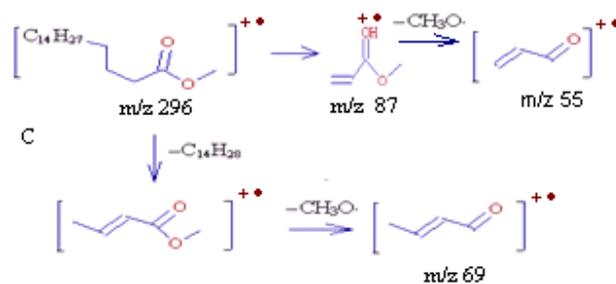


Направление В. При фрагментации эфиров карбоновых кислот фиксируются карбокатионы олефинов, которые могут образовываться по схеме:



Энергии ионизации алкенов, начиная с пропилена, достаточно низки, интенсивности пиков олефиновых ионов могут быть выше интенсивности пиков альтернативных кислородсодержащих ионов.

Направление С. Дальнейшая фрагментация иона с m/z 87, образовавшегося по направлению А, протекающая с отщеплением метокси-радикала:



Состав и содержание продуктов переэтерификации кислот рапсового масла приведены в таб. 1.

Таблица 1 - Состав и содержание продуктов Та.б.

Время выхода. (мин)	Брутто-формула метилового эфира кислоты	Содержание,
КЧ=8.88		КЧ=8.88
КЧ=3.88		КЧ=3.88
8.83	$C_{17}H_{32}O_2$	1,67
-	додеценной	-
8.9	$C_{17}H_{34}O_2$	10,54
8,9	пальмитиновой	7,16
9,91	$C_{19}H_{36}O_2$	60,95
9,86	олеиновой	80,29
-	$C_{19}H_{38}O_2$	-
9,96	стеариновой	6,05
11,02	$C_{21}H_{40}O_2$	12,93
11,02	эйкозеновой	3,93
11,14	$C_{21}H_{42}O_2$	3,2
11,14	эйкозановой	11,79
12,56	$C_{23}H_{44}O_2$	10,71
12,54	эруковой	0,77

Результаты проведенного анализа продуктов алкоголиза рапсового масла показали, что они представляют смесь 7 метиловых эфиров высших жирных кислот. Более однороден состав образца (I б), который в основном состоит из метилового эфира олеиновой кислоты.

Применение топливных присадок определяется рядом параметров, одним из таких параметров является фазовая стабильность топлива при низких температурах ($-50^{\circ}C$). Она характеризует способность топлива не расслаиваться и не образовывать осадков при хранении.

Проведены исследования низкотемпературных свойств образцов присадок и ДТ с присадками на приборе-анализаторе ИРЭН 2.2. Параметрами, характеризующими низкотемпературные свойства, являлись температуры помутнения, начала кристаллизации, застывания раствора. Полученные результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Низкотемпературные свойства веществ

Вещество	T _{помут.}	T _{крист.}	T _{зам.}
а	-21.4	-25.3	-29.7
б	-31.4	-35.9	-40.4
Ia	-9.1	-12.3	-16.6
Iб	-26.5	-30.8	-35.3
Летнее ДТ	-10.2	-12.3	-16.6
ДТ с Iб (0.025%)	-10.3	-12.5	-16.9
0.5	-10.7	-12.9	-17.2
1.0	-12.2	-13.3	17.8
2.0	-14.6	-17.0	-20.9
2.5	-15.2	-17.4	-21.5

Установлено, что присадки имеют температуру замерзания выше исходного рапсового масла, введение полученной присадки Iб снижает температуру помутнения летнего ДТ на 5⁰ С.

Экспериментальная часть

Алкоголиз рапсового масла проводили по двум методикам:

А. Рапсовое масло (образец с КЧ 8.88)

При перемешивании к 10 мл метанола порционно добавляли несколько мелких кусочков металлического натрия и 20 г рапсового масла, температуру смеси доводили до 50 °С и выдерживали в течение 30 минут. Ход реакции контролировали при помощи тонкослойной хроматографии на пластинках "Sulifola" В качестве элюента использовалась смесь нефрас-диоксан (3:1). При исчезновении пятна исходного масла (Rf=0.41), реакционную смесь охлаждали и помещали в делительную воронку и оставляли отстаиваться в течение 2 часов. В результате реакционная смесь разделялась на два слоя. Верхний слой отделяли, трижды промывали водой. При первом промывании использовали воду, подкисленную уксусной кислотой. Остатки воды и метанола удаляли при нагревании под вакуумом.

Б. Рапсовое масло (образец с КЧ 3.88)

Опыт проводили аналогично вышеописанному с тем лишь отличием, что первоначально верхний слой очищали от остатков мыла встряхиванием с 0.5 %-ным раствором поваренной соли и последующей многократной промывкой водой.

Хромато-масс-спектрометрическое исследование проводилось на приборе DFS Thermo Electron Corporation (Германия). Метод ионизации: электронный удар. Энергия ионизирующих электронов составляла 70 эВ, температура источника ионов 280 °С.

Использовалась капиллярная колонка ID-VP5X (аналог DB-5MS), длина -50 м, диаметр-0.32 мм. Толщина слоя фазы 0,25 мкм. Газ-носитель –

гелий. Обработка масс-спектральных данных проводилась с использованием программы «Xcalibur». Проба растворялась в этаноле примерно в соотношении : 1:100

Условия получения хроматограммы:

Температура инжектора – 280 °С, деление потока (split) - 1:10.

Прогрев колонки осуществлялся в программном режиме по участкам:

Начальная температура – 120 °С (1 мин);

Скорость нагрева 20°С/мин до 280°С(мин)

Поток газа-носителя через колонку – 2 мл/мин

Температура устройства коммуникации с масс-спектрометром – 280 °С.

Объем пробы 0.1 мкл.

Образцы растворов присадок в ДТ готовили смешением компонентов при комнатной температуре. и выдерживанием при этой температуре в течение 1 часа. Температуру помутнения полученных растворов определяли на приборе-анализаторе ИРЭН 2.2. Диапазон измеряемых температур составлял +10 ÷ -70°С

Литература

1. Агабеков В. Е. Нефть газ. Добыча, комплексная переработка и использование / В. Е. Агабеков, В.К. Косяков, В. М. Ложкин. – Минск: БГТУ, 2003.-376 с.
2. Виппер А. Б., Евдокимова А. Ю. Дизельные топлива с улучшенными экологическими свойствами // Нефтехимия и нефтепереработка. – 2004. - №2. -С. 16-19.
3. Климентова Г.Ю. Строение и состав продуктов карбоксилирования тримеров пропилена / Г.Ю. Климентова, Н.А.Донская // Вестник КГТУ - 2010 .- №10.- С.314-316.
- 4.Климентова Г.Ю. Исследование строения высших изомерных карбоновых кислот / Г.Ю. Климентова, В.Ю. Маврин // Вестник КГТУ - 2011. - №10.- С.22-30.
5. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии / А.Т. Лебедев. - М.: БИНОМ Лаборатория знаний, 2003. - 493 с.