

БИОДИЗЕЛЬ ИЗ МАСЛА СЕМЯН НАХОРА: СИНТЕЗ, ОЦЕНКА И СОВМЕСТИМОСТЬ С НЕФТЯНЫМ ДИЗЕЛЬНЫМ ТОПЛИВОМ

© 2022 г. М. Nazim Uddin¹, М. Abdus Salam^{2,*}, М. Rakib Uddin^{2,3}, Maksudur R. Khan⁴

¹ Department of Irrigation and Water Management, Sylhet Agricultural University, Sylhet, 3100 Bangladesh

² Department of Chemical Engineering and Polymer Science, Shahjalal University of Science and Technology, Sylhet, 3114 Bangladesh

³ Dipartimento di Ingegneria, Università degli Studi di Napoli “Parthenope”, Napoli, 80143 Italy

⁴ Faculty of Chemical & Natural Resources Engineering, Lebuhraya Tun Razak, Universiti Malaysia Pahang, Gambang Kuantan, Pahang, 26300 Malaysia

*E-mail: salamcep@gmail.com

Поступила в редакцию 17 декабря, 2021 г.

После доработки 2 сентября 2022 г.

Принята к публикации 11 ноября 2022 г.

Биодизель, обладающий высоким потенциалом в качестве возобновляемого источника энергии, может заменить топливо, полученное из нефти, без каких-либо модификаций обычного дизельного двигателя. В данной работе биодизель получают в качестве возобновляемого топлива из масла семян нахора (биол. назв. растения *Mesua ferrea* L.) с помощью трехэтапного процесса, состоящего из омыления, подкисления и этерификации. Ядра семян нахора дают максимальное содержание масла 58.6% (по объему/весу) благодаря методу экстракции в аппарате Соклета с использованием *n*-гексана в качестве растворителя. Усиление реакции омыления (увеличение начальной скорости реакции приблизительно в два раза) наблюдалось в присутствии CaO, а не NaOH и NaCl. Более быстрая и полная реакция подкисления до свободной жирной кислоты (FFA) протекала при молярном отношении мыла к кислоте (HCl) 1 : 1.5 при температуре 70°C и нормальном атмосферном давлении. Образование биодизеля было признано оптимальным при молярном соотношении жирной кислоты и метанола 1 : 6 при температуре 60°C и нормальном атмосферном давлении в присутствии HCl в качестве катализатора. ¹H ЯМР-спектроскопия полученного биодизеля подтверждает полное превращение триглицеридов масла нахора в биодизель. Подробная характеристика полученного биодизеля показывает, что большинство свойств в определенной степени совместимы со стандартами нефтяного дизельного топлива, несмотря на высокие значения температуры застывания и температуры помутнения. Кроме того, биодизельное топливо, полученное из масла семян нахора, легче совместимо с нефтяным дизельным топливом, чем полученное из подсолнечного масла или масла семян короча.

Ключевые слова: масло семян нахора, свободная жирная кислота, кинематическая вязкость, омыление, подкисление, этерификация, биодизель

DOI: 10.31857/S002824212206017X, **EDN:** NRJPWA

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

Сокращения

AOCS – Американское общество нефтехимиков
BCSIR – Бангладешский совет научных и промышленных исследований

CCL – липаза *Candida Cylindracea*
CRL – липаза *Candida Rugosa*
FAME – метиловый эфир жирной кислоты
FFA – свободная жирная кислота
HDO – гидродеоксигенация
IBP – начальная температура кипения

IV – иодное число
KSO – масло семян короча
NSO – масло семян нахора
SV – число омыления
TG – триглицерид

Условные обозначения

V – объем тиосульфата натрия, использованный для холостого титрования

C_A – концентрация NSO

k – удельная константа скорости реакции

M – молярная концентрация

S – объем тиосульфата натрия, использованный для титрования испытываемой пробы

t – время

W – вес образца

X_A – конверсия NSO

В последнее время наблюдается обширное стимулирование разработки экологически чистых и устойчивых источников энергии, связанное в основном с истощением запасов ископаемого топлива, изменением климата и экологическими проблемами [1–4]. Помимо гидроочищенного растительного масла/гидроочищенных сложных эфиров и жирных кислот, биодизельное топливо типа метиловых эфиров жирных кислот (FAME) можно смешивать с обычным дизельным топливом в различных пропорциях в зависимости от свойств того или иного топлива [5, 6]. Основным сырьем, подходящим для производства биодизеля типа FAME, являются триглицериды (TG) и жирные кислоты. Базовый технологический процесс при производстве биодизеля – переэтерификация липидного сырья (например, растительных масел, животных жиров и т. п.) спиртом (например, метанолом) в присутствии кислотного/основного катализатора [7]. Такое биодизельное топливо можно считать экологически чистой добавкой к дизельному топливу для существующего двигателя, не требующей его модификаций [6, 8].

Поскольку производство биодизеля из пищевого масла конкурирует с производством продуктов питания и экологичностью, особое внимание уделялось получению биодизеля из непищевых масел и древесно-целлюлозных материалов. Непищевыми

являются, например, масла семян гевеи бразильской, или каучукового дерева, нима *Azadirachta indica*, ятрофы, караньи, а также талловое масло и т. д. [9–11], которые используются в качестве сырья для синтеза биодизеля. Кроме того, в работе Кара и др. [12] авторы привели пример синтеза биодизеля из отработанного рыбьего жира двухэтапным методом, состоящим из этерификации и переэтерификации, катализируемых кислотой и основанием соответственно. В исследовании Demirpolat и др. [6] авторы применяли маковое масло и масло канолы для производства биодизельного топлива путем переэтерификации, катализируемой основаниями. В работе Maafa [13] использовали отходы куриного жира для получения биодизеля путем применения гетерогенной реакции этерификации, катализируемой твердой кислотой. Таким образом, выбор сырья может существенно повлиять на стоимость получаемого биодизеля [14–19].

Mesua ferrea L. является одним из видов семейства *Clusiaceae* и, как сообщалось, отличается большим содержанием (~75%) масла [20–22]. Химически масло семян нахора (NSO) содержит больше ненасыщенных жирных кислот (линолевую, олеиновую кислоты и т. д.), чем насыщенных (пальмитиновую, стеариновую кислоты и т. д.) [21]. Более высокое содержание свободных жирных кислот (FFA) в неочищенном NSO, примерно 6–9 мас. %, создает основную трудность при производстве биодизельного топлива посредством переэтерификации, катализируемой основанием [23]. Традиционные щелочные катализаторы образуют мыло в дополнение к сложному эфиру при реакции с бионефтью с высоким содержанием свободных жирных кислот, что затрудняет разделение продуктов [24]. Сообщается, что предварительная стадия этерификации с помощью кислотного катализа может снизить содержание свободных жирных кислот до уровня менее 1 мас. %, что позволяет использовать щелочные катализаторы для превращения TG в биодизельное топливо [25].

В работе Canakci и Gerpen [24] изучен синтез биодизеля из синтетического соевого масла с содержанием свободных жирных кислот 20% посредством переэтерификации, катализируемой основаниями. Исследование показало, что одноэтапной предварительной обработки кислотой недостаточно для снижения содержания свободных жирных кислот

до уровня менее 1 мас. %, который необходим для переэтерификации, катализируемой основанием; поэтому требуется двухэтапная предварительная обработка. В публикации De и Bhattacharyya [26] сообщается о получении биодизеля из NSO путем одноэтапной переэтерификации, катализируемой кислотой. Реакция была продолжительной и требовала 6 ч для 90%-ной конверсии при молярном отношении масла к метанолу 1 : 65. В работе Morshed и др. [27] описывается синтез биодизеля с использованием масла семян каучука, имеющего высокое содержание свободных жирных кислот (45 мас. %), посредством трехэтапного метода: 1) омыление масла спиртовым KOH; 2) подкисление до FFA с помощью HCl; 3) этерификация в присутствии кислотного катализатора для синтеза биодизеля типа FAME.

Производство FFA из непищевых масел также может способствовать подготовке сырья для изготовления биодизельного топлива путем этерификации или каталитической гидродеоксигенации [28]. В работе Salimon и др. [29] показано получение FFA из масла яatroфы методом щелочного гидролиза. Сообщается об улучшенном выходе содержания FFA (от 1.89 до 102.2%) для 1.75 М концентрированного этанольного раствора KOH при температуре 65°C в течение двухчасовой реакции. В исследовании Pinto и Lanças [30] рассмотрена конверсия кукурузного масла в свободные жирные кислоты путем гидролиза в субкритической воде; гидролиз проходил довольно быстро при температуре 280°C с достижением 100%-й конверсии. Minami и Saka [31] продемонстрировали, что при гидролизе рапсового масла в докритических условиях (давление 20 МПа, объемное соотношение воды и рапсового масла 1 : 1, температура 290°C, продолжительность реакции 30 мин) может быть достигнут выход FFA, равный 90%. Кроме того, авторы провели этерификацию FFA в биодизель типа FAME сверхкритическим метанолом (температура 270°C, давление 20 МПа) и обнаружили конверсию до 94% за 30 мин с использованием молярного отношения метанола к FFA 0.9 : 1. Преобразование жира печени трески (который изначально содержит всего 1.0 мас. % FFA) в FFA было проведено в работе Sharma и др. [32] с использованием двух различных двухфазных растворителей в качестве фермента (липаза *Candida Cylindracea*, CCL и липаза *Candida Rugosa*, CRL). При оптимальных условиях реакции

(температура 35°C для обоих ферментов и pH 6.5 и 7.0 для CCL и CRL соответственно) содержание FFA повышается до 36.3 и 26.1 мас. % для CCL и CRL соответственно. При дальнейшем увеличении времени реакции до 32 ч степень конверсии не изменяется.

В данной работе NSO был получен из ядер семян нахора с помощью механического прессования и экстракции в аппарате Сокслета с использованием *n*-гексана в качестве растворителя. Биодизель был синтезирован с применением масла NSO в ходе трехэтапного процесса. NSO превращали в FFA путем омыления и последующего подкисления с использованием водного раствора гидроксида натрия, гидроксида кальция и соляной кислоты. Насколько нам известно, омыление NSO с помощью водного раствора гидроксида кальция было исследовано впервые. В итоге было получено биодизельное топливо типа FAME путем этерификации кислотного катализатора метанолом. Производное NSO и модернизированное биодизельное топливо типа FAME были подвергнуты подробному анализу с целью изучения их характеристик, включая параметры ¹H ЯМР-спектроскопии и дистилляции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. В этой работе были использованы метанол (99%), этанол (99%), изопропанол, гидроксид натрия (96%), гидроксид калия (>84%), иодид натрия (ч.д.а.), ацетон (99%), уксусная кислота (кристаллизованная), *n*-гексан (96%), фенолфталеин (Merk), иод, бром, четыреххлористый углерод, соляная кислота (37%), дифенилкарбазид, крахмал, дихромат калия и другие вещества (ч.д.а.), предосталенные фирмой Merk

Экстракция масла. Масло семян нахора (NSO) выделяли с помощью классического механического пресса и экстракции растворителем с использованием аппарата Сокслета. Подробное описание механического пресса дано в нашей предыдущей работе [33]. Собранные семена тщательно промывали и сушили, а затем использовали для отжима масла с помощью механического пресса. После экстракции сырое масло фильтровали. Кроме того, NSO также экстрагировали с помощью аппарата Сокслета в условиях дефлегмации с использованием *n*-гексана при температуре 60°C, который за-

тем отгоняли при температуре 70°C для удаления избытка растворителя из экстрагированного масла.

Синтез биодизеля (FAME). Биодизель производили из NSO трехэтапным методом, который состоит из омыления, подкисления и заключительной этерификации. Сначала NSO превращали в мыло путем омыления, а затем из мыла с помощью подкисления получали FFA. Наконец, FFA превращали в биодизельное топливо типа FAME путем этерификации. В работе Morshed и др. [27] был приготовлен биодизель типа FAME с использованием аналогичного процесса и спиртового раствора гидроксида калия для омыления масла из семян каучукового дерева. В настоящем исследовании раствор спиртового основания был полностью заменен водным раствором.

Приготовление FFA. Для получения FFA обрабатывали NSO различными стехиометрическими количествами раствора гидроксида натрия, хлорида натрия и оксида кальция с получением мыла. Реакцию омыления проводили при непрерывном перемешивании в трехгорлой круглодонной колбе с обратным холодильником при температуре 100°C. Через разные промежутки времени колбу быстро охлаждали для прекращения реакции. Полученный таким образом мыльный раствор дополнительно обрабатывали стехиометрическим/избыточным количеством соляной кислоты при температуре 70°C и непрерывном перемешивании. Затем смесь переносили в делительную воронку для отделения FFA. Остаточную кислоту (HCl) удаляли из полученной FFA последовательной промывкой горячей водой. Содержание жирных кислот определяли с помощью титриметрического метода. Для оценки начальной скорости реакции и кинетики омыления с последующим кислотным гидролизом для получения свободных жирных кислот использовали следующие уравнения:

$$\text{Начальная скорость реакции} = \frac{\text{ммоль FFA, полученной в определенное время}}{\text{Время (ч)} \cdot \text{Объем реактора}},$$

$$r = kC_A,$$

$$\ln(1 - X_A) = -kt,$$

где r – скорость реакции, C_A и X_A – концентрация и степень конверсии NSO соответственно; k – константа удельной скорости реакции, t – время реакции.

Этерификация FFA. Очищенную FFA подвергали этерификации, катализируемой кислотой, с получением биодизельного топлива типа FAME. FFA обрабатывали различными молярными количествами метанола при кипячении с обратным холодильником и непрерывном перемешивании при различных температурах с использованием HCl в качестве катализатора этерификации. После завершения реакции полученное биодизельное топливо (FAME) последовательно промывали горячей водой и сушили в вакууме при температуре 100°C. Физико-химические свойства синтезированного биодизеля были тщательно изучены, чтобы понять его совместимость/смешиваемость с биологическим/нефтяным дизельным топливом для дальнейшего использования.

Определение характеристик NSO и биодизеля. Содержание FFA в NSO и синтезированном биодизеле типа FAME измеряли методом, предложенным Американским обществом нефтехимиков (AOCS) Aa 6-38 [34]. Образцы (прибл. 4–5 г) сначала диспергировали в 75 мл изопропанола и 15 мл гексана, затем титровали стандартным раствором гидроксида натрия. Для определения числа омыления (SV) измеренное количество образца (приблизительно 1 г) смешивали с 25 мл KOH (спиртовой раствор) по методу, изложенному в работе [35], а затем помещали на паровую баню для нагревания. Через 1 час образец титровали стандартным (0.5 M) раствором HCl. Иодное число (IV) образцов измеряли титрованием стандартным (0.01 N) раствором тиосульфата натрия [34]. Для вычисления иодного числа IV использовали следующее выражение:

$$IV = \frac{(B - S)M \cdot 0.001269}{W},$$

где B – соответствующий объем, необходимый для холостой пробы; S – объем стандартного тиосульфата натрия, необходимый для масел; M – концентрация тиосульфата натрия (моль/л); W – масса пробы (г).

Температуру кипения NSO оценивали с помощью регулируемого нагревательного прибора Gallanclamp (Германия).

Физические свойства, такие как плотность, содержание воды, кинематическая вязкость, темпе-

Таблица 1. Характеристики NSO

Свойства	Установленные значения
Цвет	Коричневый
Влагосодержание, мас. %	0.95–0.98
Плотность	0.926
Кинематическая вязкость, мм ² /с	58.06
Молекулярная масса FFA, г/моль*	275.5
Молекулярная масса масла, г/моль*	864.5
Число омыления, мг KOH/г	249.33
FFA, мас. %	12.17
Иодное число	77
Цетановое число	50.87
Температура кипения, °C	168

* Молекулярная масса FFA и NSO была спрогнозирована на основе состава NSO, доступного в литературе [37].

ратура застывания, температура вспышки, температура воспламенения, коррозия медной полосы, цетановое число, общее кислотное число и теплотворная способность, определяли стандартными методами ASTM D 1298, ASTM D 95, ASTM D 445, ASTM D 93, ASTM D 93, ASTM D 97, ASTM D 130, ASTM D 976, ASTM D 664 и ASTM D 240 соответственно [36].

Для определения дистилляционных свойств произведенного биодизеля и товарного нефтяного дизельного топлива используется стандартный метод ASTM D86. Для идентификации TG и основной цепи метилового эфира была проведена ¹H ЯМР-спектроскопия NSO и синтезированного биодизеля в Бангладешском совете научных и промышленных исследований (BCSIR), Дакка, Бангладеш.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сбор и определение характеристик NSO.

Содержание масла, полученного из семян нахора путем экстракции по методу Сокслета (58.6% (объем/масса)), на 36.3% выше по сравнению с результатом прессового метода (упомянут в разделе «Экстракция масла») и примерно на 27.9% ниже максимального содержания масла, которое приводится в доступной литературе [20–22]. Более низкий выход NSO может быть связан с изменением содержания масла в семенах в результате измене-

ния географического местоположения или различий в методах экстракции. Свойства NSO были определены с помощью стандартных методов, упомянутых в разделе «Определение характеристик NSO и биодизеля», и приведены в табл. 1.

Полученные результаты (табл. 1) ясно демонстрируют, что NSO содержит более высокое количество свободных жирных кислот (12 мас. %), поэтому синтезировать биодизель непосредственно с помощью метода одноэтапной переэтерификации [25] нецелесообразно.

Превращение NSO в FFA. NSO превращали в FFA путем реакции омыления с подкислением. Омыление NSO было проведено с использованием раствора NaOH в водной среде, что экономически более выгодно по сравнению с опытом в спиртовой среде [21]. Стоимость процесса превращения NSO в мыло может быть дополнительно снижена за счет частичной замены NaOH на NaCl. Кроме того, в других экспериментах для реакции омыления применяли водный раствор CaO. После омыления для выделения FFA из мыла реакционную массу подкисляли определенным количеством HCl. Оптимальные условия для стадии подкисления определяются путем наблюдения за полным расщеплением мыльной суспензии до фазы раствора при молярном соотношении мыла к минеральной кислоте (HCl) 1 : 1.5, температуре 70°C и времени реакции 30 мин. Кинетика, связанная с превращением NSO в FFA посредством омыления с применением одновалентных (Na⁺) и двухвалентных (Ca²⁺) катионов, объединенного с подкислением, проиллюстрирована на рис. 1.

Как показано на рис. 1а, ~99.9%-ная FFA была получена за 120 мин в ходе реакции омыления с молярными соотношениями NSO и NaOH 1 : 3 и 1 : 2. Аналогичный результат имеем при молярном соотношении NSO : NaOH : NaCl = 1 : 2 : 1. Когда ион Na⁺ вводится в реакционную смесь путем замены NaOH на NaCl в виде молярного соотношения NSO : NaOH : NaCl = 1 : 1 : 2 и 1 : 1 : 1, время реакции омыления для достижения аналогичной степени превращения NSO в FFA увеличивается до 220 мин. В остальных случаях степень превращения значительно ниже.

Как показано на рис. 1б, при молярном отношении NSO : CaO = 1 : 3 реакция омыления NSO

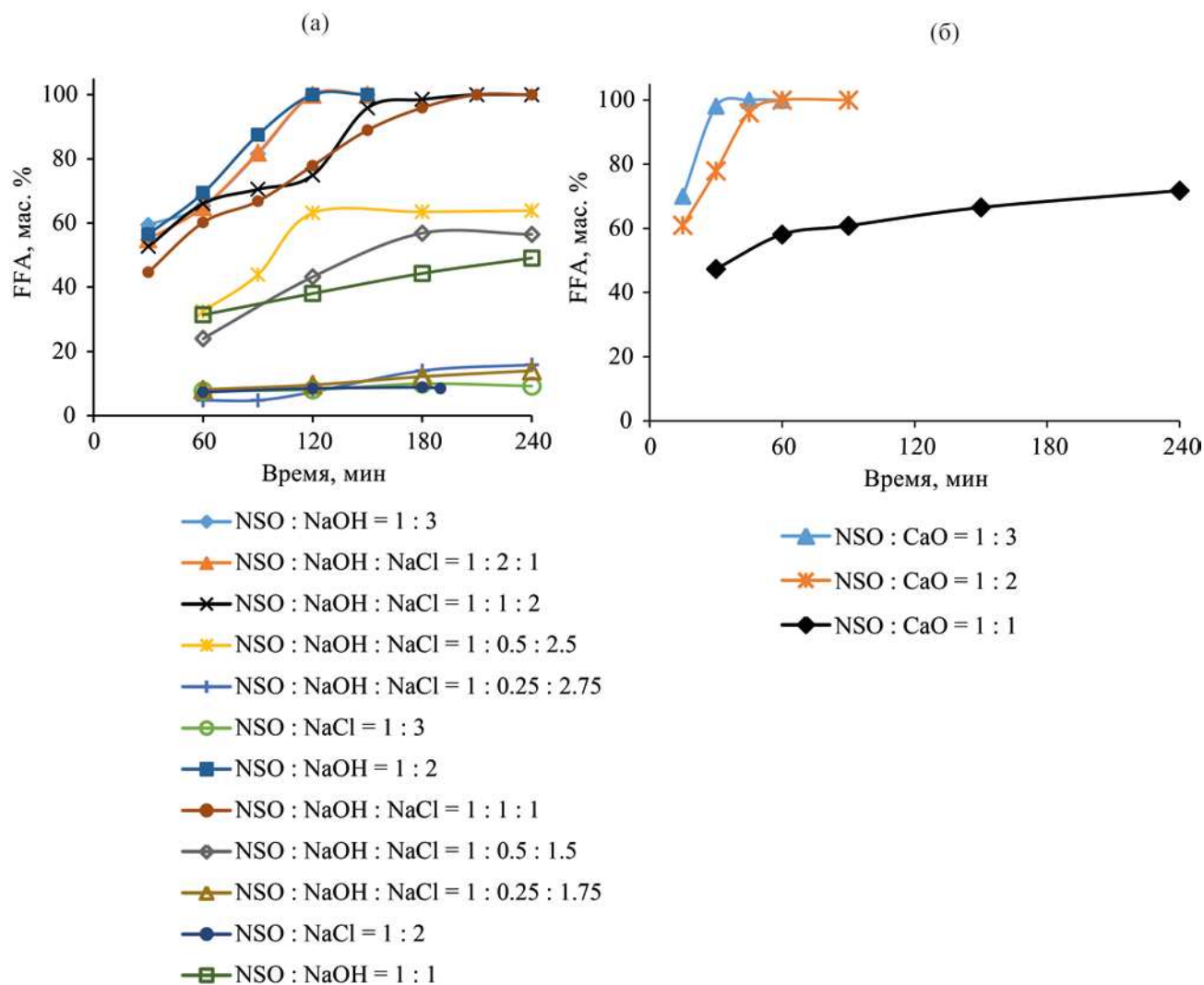


Рис. 1. Изменение степени превращения NSO в FFA во времени в зависимости от концентрации омыляющего реагента: а – иона Na⁺; б – ион Ca²⁺ [Условия реакции: T = 100°C; интенсивное перемешивание смеси реагентов при нагревании с обратным холодильником].

завершается примерно через 40 мин. Это происходит из-за наличия двухвалентного катиона (Ca²⁺), который может связывать большее количество TG по сравнению с одновалентным катионом (Na⁺). При снижении молярной концентрации CaO в реакционной среде на 33% время омыления увеличивается в 1.5 раза для достижения аналогичной степени превращения NSO в FFA.

При увеличении молярного соотношения NSO : CaO с 1 : 1 до 1 : 3 начальная скорость реакции образования FFA повысилась в 2 раза, а при

соотношении 1 : 2 – в 1.6 раза (рис. 2). Также очевидно, что данные реакции, показанные на рис. 3, можно легко объяснить кинетикой реакции первого порядка.

Этерификация FFA в FAME. Было продемонстрировано, что посредством каталитической гидродеоксигенации (HDO) сырье в виде тяжелой кислоты/TG может быть преобразовано в углеводороды дизельного диапазона, которые соответствуют существующим стандартам по дизельному топливу или превосходят их [38, 39]. Несмотря

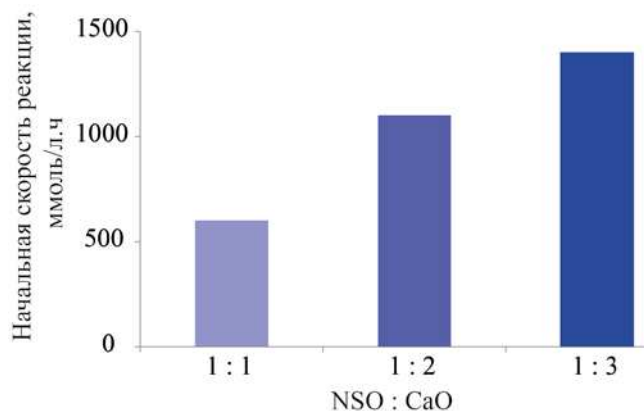


Рис. 2. Начальная скорость реакции образования FFA с использованием различных молярных соотношений NSO и CaO, измеренная через 30 мин после начала реакции.

на высокое содержание кислорода, биодизельное топливо типа FAME можно смешивать с нефтяным дизельным топливом, но лишь в ограниченном количестве, чтобы характеристики топлива соответствовали существующим стандартам. Наше текущее исследование направлено на превращение NSO в биодизельное топливо типа FAME путем получения FFA на промежуточных этапах.

Кроме того, было исследовано влияние рабочих параметров, а именно концентрации метанола (молярная основа), температуры и концентрации HCl (как катализатора), на преобразование свободных жирных кислот в биодизельное топливо типа FAME и снижение кинематической вязкости посредством этерификации, катализируемой кислотой. Наконец, были подробно оценены топливные свойства выделенного биодизеля типа FAME в соответствии с методом, описанным в разделе «Определение характеристик NSO и биодизеля». Каталитическая гидродеоксигенация (HDO) масла NSO будет изучена в новых работах.

Влияние концентрации метанола в реакции этерификации отслеживали по зависимости эффективности превращения FFA в биодизельное топливо типа FAME и снижению кинематической вязкости конечного продукта. Результаты представлены на рис. 4.

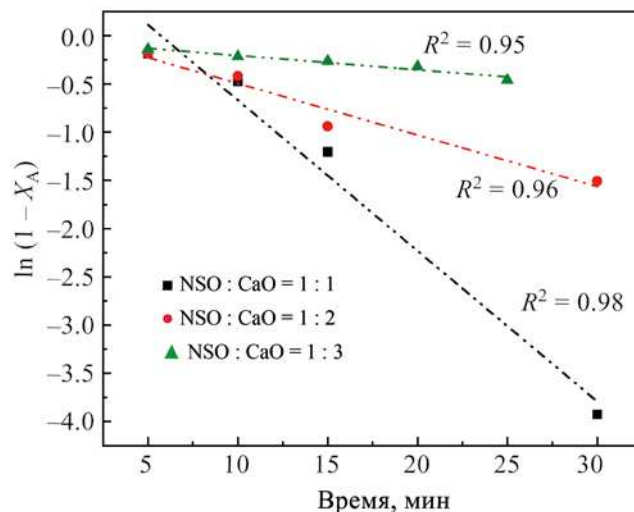


Рис. 3. Кинетика реакции первого порядка при превращении NSO в FFA в зависимости от концентрации CaO, где X_A – конверсия NSO.

Из рис. 4 видно, что степень превращения FFA в биодизель типа FAME в ходе реакции этерификации при стехиометрическом количестве этанола в FFA и кинематической вязкости 14.1 мм²/с составила лишь 68.5%. Степень превращения возрастет до 95.5%, а кинематическая вязкость снижается почти вдвое по сравнению с предыдущим резуль-



Рис. 4. Зависимость степени превращения FFA в биодизель типа FAME и кинематической вязкости от концентрации метанола [Условия реакции: $T = 60^\circ\text{C}$; концентрация HCl 5.0 мас. % FFA; время этерификации 120 мин; смеси реагентов непрерывно перемешивают при нагревании с обратным холодильником].

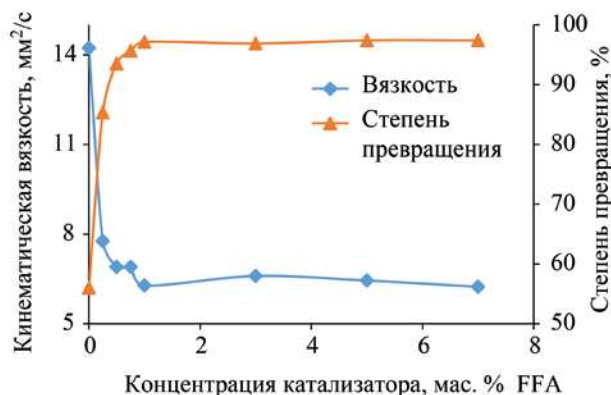


Рис. 5. Зависимость степени превращения FFA и кинематической вязкости от концентрации катализатора (HCl) [Условия реакции: $T = 60^{\circ}\text{C}$; время этерификации 120 мин; кипячение с обратным холодильником при постоянном перемешивании].

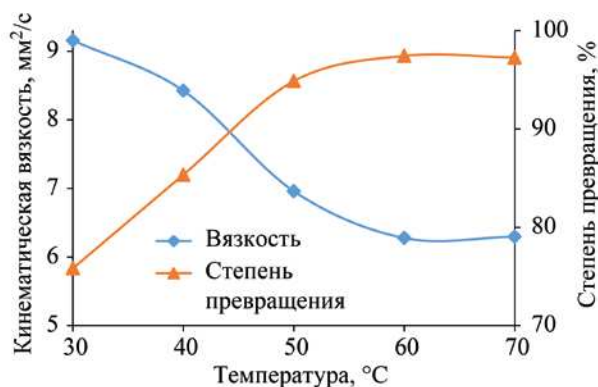


Рис. 6. Зависимость характеристик процесса этерификации с точки зрения эффективности превращения FFA и снижения кинематической вязкости от температуры [$T = 120$ мин, непрерывное перемешивание смеси реагентов при нагреве с обратным холодильником].

татом при трехкратном увеличении концентрации метанола по сравнению со стехиометрическим количеством. Максимальная степень превращения FFA в биодизель типа FAME (97.4%) и снижение кинематической вязкости ($6.3 \text{ мм}^2/\text{с}$) наблюдались в ходе реакции этерификации, проводимой при поддержании в шесть раз более высокой молярной концентрации метанола по отношению к FFA. При этом дальнейшее увеличение его концентрации в реакционной среде не дало заметного улучшения превращения FFA и снижения кинематической вязкости.

Влияние концентрации катализатора (HCl) на образование биодизельного топлива типа FAME из FFA и снижение кинематической вязкости проверяли с применением оптимальной молярной концентрации метанола, указанной в предыдущем подразделе. Результаты представлены на рис. 5.

В соответствии с экспериментальными результатами, представленными на рис. 5, реакция этерификации с использованием оптимальной концентрации метанола в отсутствие катализатора позволяет получить биодизельное топливо типа FAME лишь со степенью превращения 56.4% и достаточно высокой кинематической вязкостью $14.2 \text{ мм}^2/\text{с}$. В присутствии катализатора (HCl) (0.25 мас. % FFA) степень превращения FFA увеличилась до 85%, а кинематическая вязкость значительно снизилась. Увеличение количества

катализатора до 1.0 мас. % FFA приводит к максимальной степени превращения 97.2% при низкой кинематической вязкости ($6.3 \text{ мм}^2/\text{с}$). Дальнейшее повышение концентрации катализатора в реакции этерификации не дает улучшения характеристик биодизеля в плане снижения кинематической вязкости и увеличения степени превращения.

Влияние температуры. Кроме того, была исследована зависимость протекания процесса этерификации FFA и снижения кинематической вязкости от температуры при оптимальной концентрации метанола и катализатора. Из рис. 6 видно, что при комнатной температуре (30°C) степень превращения FFA в биодизель составила лишь 75.8%, а кинематическая вязкость – $9.2 \text{ мм}^2/\text{с}$. С повышением температуры наблюдается увеличение степени превращения FFA в биодизель типа FAME с одновременным снижением кинематической вязкости: при 60°C их значения достигают 97.5% и $6.3 \text{ мм}^2/\text{с}$ соответственно. Дальнейшего роста степени превращения FFA и снижения кинематической вязкости при повышении температуры не обнаружено. Этот факт хорошо согласуется с литературными данными [21], описывающими получение биодизеля типа FAME из масла семян каучукового дерева с помощью трехэтапного метода.

¹H ЯМР-анализ. Удаление основной цепи TG из NSO и присутствие метилового эфира в биодизельном топливе во время превращения в биоди-

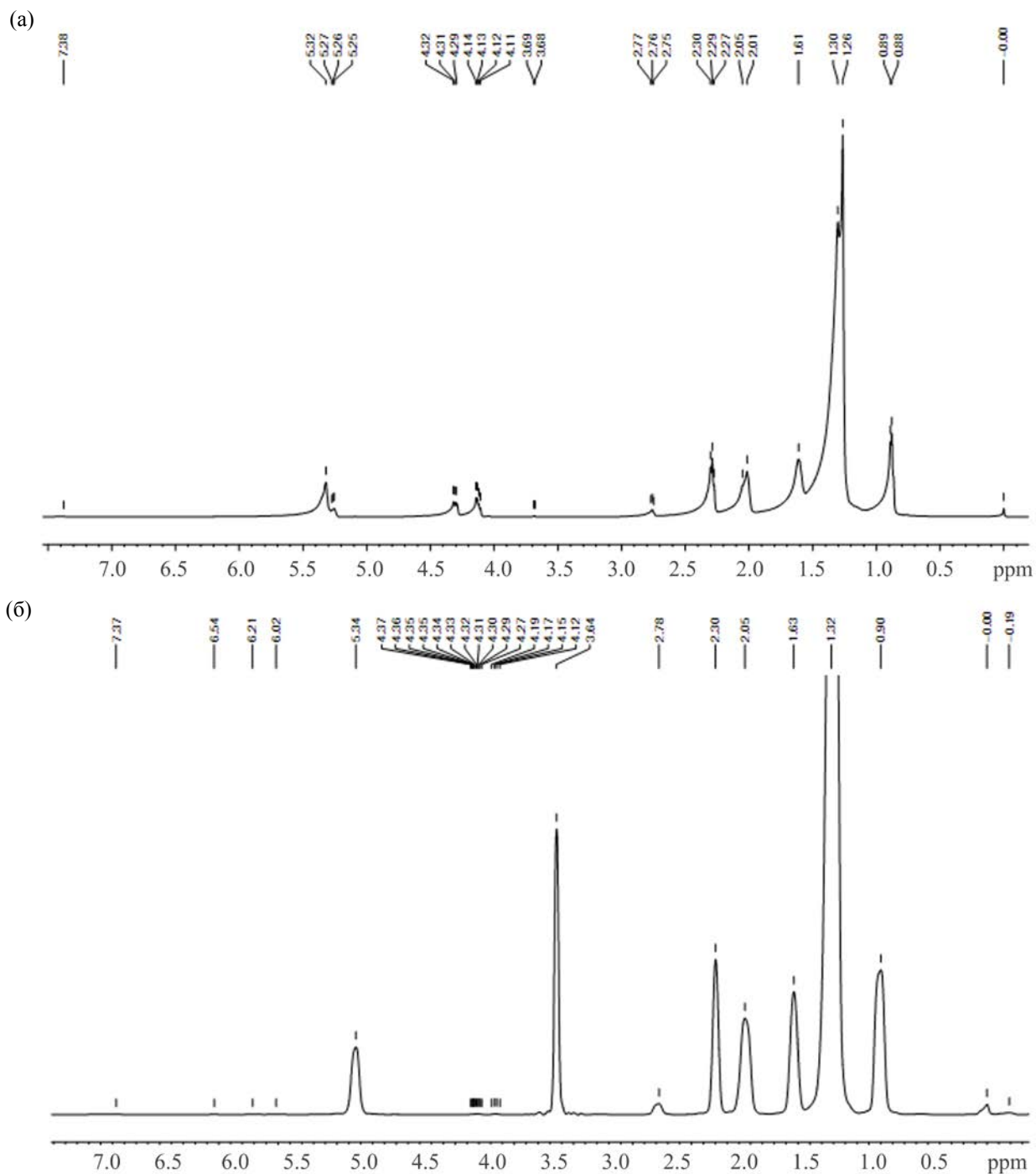


Рис. 7. Анализ методом ^1H ЯМР-спектроскопии: а – спектр NSO; б – спектр биодизельного топлива типа FAME, синтезированного из NSO трехэтапным методом.

зельное топливо типа FAME трехэтапным методом исследовали с помощью ^1H ЯМР-спектроскопии. Непрерывный спектр, полученный с помощью ^1H ЯМР-анализа в диапазоне 0–7.5 ppm для NSO и

синтезированного биодизеля типа FAME, показан на рис. 7.

В соответствии с результатами, представленными на рис. 7, спектр NSO имеет два последователь-

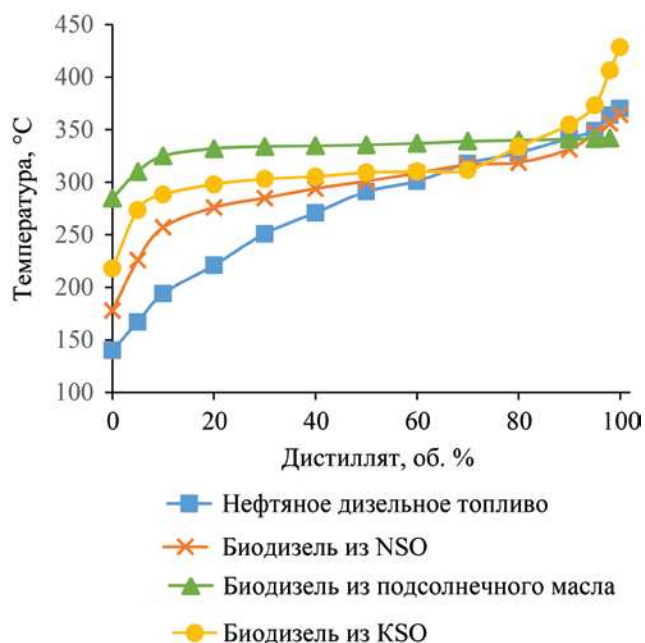


Рис. 8. Анализ циклической перегонки биодизеля типа FAME из NSO и его сравнение с нефтяным дизельным топливом и биодизелем, полученным из подсолнечного масла и KSO.

ных пика в диапазоне 4.0–4.5 ppm, характерные для протона основной цепи TG [40]. В диапазоне, отведенном для протона основной цепи TG в спектре биодизеля, пиков не обнаруживается, это свидетельствует о полном удалении TG из NSO при преобразовании в биодизель типа FAME.

Пики в спектре при 2.3 и 3.7 ppm отвечают за протон α -карбонилметиленовой и метилэфирной группы соответственно [41]. Пики в этих двух точках наблюдаются в ^1H ЯМР-спектре биодизеля типа FAME, тогда как NSO не вступает в реакцию.

По результатам ^1H ЯМР-анализа можно сделать вывод, что NSO полностью превращается в биодизельное топливо посредством трехэтапного метода.

Характеристика дистилляции. Профиль дистилляции жидкого топлива определяет цетановое число, которое, в конечном итоге, определяет параметры воспламенения и эксплуатационные характеристики двигателя [42, 43]. Кривые дистилляции товарного нефтяного дизельного топлива и биодизеля типа FAME, синтезированного из NSO, были идентифицированы в настоящем исследовании как соответствующие методу, указанному в разделе

«Определение характеристик NSO и биодизеля», и представлены на рис. 8. Кроме того, на рисунке показаны аналогичные характеристики биодизеля, полученного из подсолнечного масла и масла семян короча (KSO), для сравнения с нашими результатами [42, 43].

Начальная температура кипения (IBP) биодизеля типа FAME, полученного из NSO трехэтапным методом, составляет 178°C, что на 27.1% выше, чем у товарного нефтяного дизельного топлива, и на 60.1 и 22.5% ниже, чем у биодизеля, полученного из подсолнечного масла и KSO, соответственно.

В настоящем исследовании 95% биодизеля типа FAME было получено из NSO перегонкой в диапазоне температур от 178 до 347°C, что ниже предела в 360°C, установленного Европейским союзом для биодизеля, допустимого для использования в дизельных двигателях [44]. Фракции со средней температурой кипения (объем дистиллята 50 об. %) и конечной летучестью (объем дистиллята 90–95 об. %) для биодизеля, полученного из NSO, совпадают с нефтяным дизельным топливом, хотя начальная летучесть (при объеме дистиллята 10 об. %) существенно отличается для биодизельного топлива, получаемого из NSO, КО или подсолнечного масла, от нефтяного дизельного топлива. Например, температура кипения различных топлив при 10 об. % дистиллята и располагается в следующем порядке: нефтяное дизельное топлива (180°C) < NSO (245°C) < KSO (280°C) < подсолнечное масло (325°C).

При использовании биодизеля в двигателе для обеспечения его максимальной эффективности и производительности рекомендуется применять биодизель с широким диапазоном температуры кипения, необходимого для смешивания с нефтяным дизельным топливом (диапазон температур кипения биодизеля из подсолнечного масла составляет от 285 до 343°C при объеме дистиллята 95 об. %) [42, 43]. На основании данных дистилляции, полученных в настоящем исследовании, синтезированное из NSO биодизельное топливо можно использовать в дизельном двигателе без дополнительной обработки или смешивания с нефтяным дизельным топливом.

Свойства биодизеля. Характеристики биодизеля, синтезированного из NSO в настоящем исследовании, были определены с помощью химического анализа на основе метода, представ-

Таблица 2. Характеристики биодизеля из NSO и их сравнение со стандартными характеристиками биодизеля и нефтяного дизельного топлива

Свойство	Биодизельное топливо, полученное из NSO	Стандарт биодизельного топлива [12, 33]	Стандарт нефтяного дизельного топлива [12]
Плотность	0.89	0.88	0.85
Содержание влаги, мас. %	0.1	≤0.05	0.16
Кинематическая вязкость, мм ² /с	5.8	1.9–6.0	1.3–4.1
Кислотное число, мг КОН/г	0.2	≥0.08	–
Теплотворная способность, МДж/кг	39.3	–	42
Температура помутнения, °С	6	от –3 до 12	От –5 до 15
Температура застывания, °С	9	от –15 до 10	От –35 до –15
Температура вспышки, °С	162	100–170	60–80
Температура воспламенения, °С	200	–	–
Коррозия медной полосы	1А (коррозия отсутствует)	–	–
Цетановое число	45.4		
Свободный глицерин, мас. %	Нет	0.02 макс.	–
Общее содержание глицерина, мас. %	Нет	0.26 макс.	–

ленного в разделе «Определение характеристик NSO и биодизеля». Сравнительный анализ данных характеристик и стандартов биодизеля и нефтяного дизельного топлива, имеющих в литературе [12, 33], представлен в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что свойства полученного биодизеля соответствуют стандартам биодизеля и нефтяного дизельного топлива, за исключением температуры застывания, температуры помутнения и кислотного числа. Энергосодержание биодизеля немного ниже по сравнению с нефтяным дизельным топливом из-за узкого диапазона температур кипения. Это свидетельствует о том, что химические компоненты, присутствующие в биодизеле, обладают гомогенными свойствами, а не гетерогенными, как компоненты нефтяного дизельного топлива. В синтезированном биодизеле, полученном в настоящем исследовании, отсутствуют глицеролы (связанные или свободные), что свидетельствует о полном превращении TG, присутствующего в NSO, в биодизель.

ВЫВОДЫ

В данном исследовании для получения масла из ядра семян нахора применяли прессование и экстракцию методом Сокслета с использованием *n*-гексана в качестве растворителя. Было обнару-

жено, что максимальное содержание масла составляет 58.6%. Свойства экстрагированного NSO определяли экспериментальным анализом по стандартной методике.

Масло NSO превращается в биодизельное топливо (биодизель типа FAME) с помощью трехэтапного метода вместо одноэтапного процесса переэтерификации, поскольку исходные материалы имеют более высокое содержание свободных жирных кислот и более высокую кинематическую вязкость. Определены оптимальные рабочие параметры трехэтапного метода: этап омыления – молярное соотношение NSO и CaO 1 : 2, температура 100°C, время реакции 60 мин; этап подкисления – молярное соотношение мыла и HCl 1 : 1.5, температура 70°C, время реакции 30 мин; этап этерификации – молярная концентрация метанола в шесть раз выше, чем FFA, температура 60°C, концентрация катализатора (HCl) 1.0 мас. % FFA.

Удаление основной цепи TG из NSO в присутствии метилового эфира в биодизельном топливе во время преобразования в биодизель было подтверждено ¹H ЯМР-анализом как NSO, так и биодизеля.

Определенные нами свойства биодизеля показывают его совместимость с нефтяным дизельным топливом, несмотря на высокие температуры за-

ствывания и помутнения. Профиль дистилляции биодизеля типа FAME, синтезированного из NSO, подтверждает возможность его применения в дизельном двигателе со смешиванием / без смешивания с нефтяным дизельным топливом.

Производство биодизеля из NSO по трехэтапному методу увеличивает выработку возобновляемой энергии и может успешно применяться в качестве топлива в дизельных двигателях, что снижает выбросы парниковых газов, вызванные ископаемым топливом.

ЗАЯВЛЕНИЕ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

М. Nazim Uddin: концептуализация; курирование данных; формальный анализ; методология; написание – первоначальный вариант.

М. Abdus Salam: концептуализация; исследование; визуализация; написание – проверка и редактирование.

М. Rakib Uddin: курирование данных; визуализация; написание – проверка и редактирование.

Maksudur R. Khan: контроль; визуализация; написание – проверка и редактирование.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет никаких известных конфликтующих финансовых интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, описанную в этой статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Muhammad Abdus Salam, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9314-6719>

Mohammad Rakib Uddin, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6863-2202>

Maksudur Rahman Khan, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6594-5361>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Londoño-Pulgarin D., Cardona-Montoya G., Restrepo J.C., Muñoz-Leiva F. Fossil or bioenergy? Global fuel market trends // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2021. V. 143. P. 110905. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.110905>
2. Shafiee S., Topal E. When will fossil fuel reserves be diminished? // *Energy Policy.* 2009. V. 37. P. 181–189. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2008.08.016>
3. Singh B.R., Singh O., Global trends of fossil fuel reserves and climate change in the 21st century, 2012. *Fossil Fuel and the Environment*, IntechOpen Limited, London, 2012, pp. 167–192.
4. Palankoev T.A., Dementiev K.I., Khadzhiev S.N. Promising processes for producing drop-in biofuels and petrochemicals from renewable feedstock (Review) // *Petrol. Chemistry.* 2019. V. 59. P. 438–446. <https://doi.org/10.1134/S096554411904011X> [Паланков Т.А., Дементьев К.И., Хаджиев С.Н. Перспективные процессы производства биотоплив типа «drop in» и продуктов нефтехимии из возобновляемого сырья (обзор) // *Нефтехимия.* 2019. Т. 59. № 3. С. 315–324].
5. Nair J.N., Deepthi J., Kalyani K.S. Study of biodiesel blends and emission characteristics of biodiesel // *Int. J. of Innovative Research in Science, Engineering and Technology.* 2013. V. 2. P. 3710–3715.
6. Demirpolat A.B., Uyar M.M., Arslanoğlu H. Biodiesel fuels produced from poppy and canola oils, experimental investigation of the performance and emission values of the samples obtained by adding new types of nanoparticles // *Petrol. Chemistry.* 2022. <https://doi.org/10.1134/s0965544122020190>
7. Keera S., El Sabagh S., Taman A. Transesterification of vegetable oil to biodiesel fuel using alkaline catalyst // *Fuel.* 2011. V. 90. P. 42–47. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.07.046>
8. Guolin J., Yu H., Sun Z., Zhen Z. Research progress on biodiesel pour point depressant: A mini-review // *Petrol. Chemistry.* 2019. V. 59. P. 1023–1027 <https://doi.org/10.1134/s0965544119090068>
9. Atabani A.E., Silitonga A.S., Ong H.C., Mahlia T.M.I., Masjuki H.H., Badruddin I.A., Fayaz H. Non-edible vegetable oils: A critical evaluation of oil extraction, fatty acid compositions, biodiesel production, characteristics, engine performance and emissions production // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2013. V. 18. P. 211–245. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.10.013>
10. Aransiola E.F., Ojumu T.V., Oyekola O.O., Madzimbamuto T.F., Ikhu-Omoregbe D.I.O. A review of current technology for biodiesel production: State of the art // *Biomass Bioenergy.* 2014. V. 61. P. 276–297. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.11.014>
11. Bhuiya M.M.K., Rasul M.G., Khan M.M.K., Ashwath N., Azad A.K. Prospects of 2nd generation biodiesel as a sustainable fuel—Part: 1 Selection of feedstocks, oil extraction techniques and conversion technologies // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2016. V. 55. P. 1109–1128. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.04.163>

12. Kara K., Ouanji F., Lotfi E.M., Mahi M.E., Kacimi M., Ziyad M. Biodiesel production from waste fish oil with high free fatty acid content from Moroccan fish-processing industries // Egypt. J. Pet. 2018. V. 27. P. 249–255. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2017.07.010>
13. Maafa I.M. Biodiesel synthesis from high free-fatty-acid chicken fat using a scrap-tire derived solid acid catalyst and KOH // Polymers. 2022. V. 14. № 3. P. 643. <https://doi.org/10.3390/polym14030643>
14. Gui M.M., Lee K.T., Bhatia S. Feasibility of edible oil vs. non-edible oil vs. waste edible oil as biodiesel feedstock // Energy. 2008. V. 33. P. 1646–1653 <https://doi.org/10.1016/j.energy.2008.06.002>
15. Sadeghinezhad E., Kazi S.N., Badarudin A., Oon C.S., Zubir M.N.M., Mehrali M. A comprehensive review of bio-diesel as alternative fuel for compression ignition engines // Renew. Sustain. Energy Rev. 2013. V. 28. P. 410–424. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.08.003>
16. Balat M. Potential alternatives to edible oils for biodiesel production – A review of current work // Energy Convers. Manage. 2011. V. 52. P. 1479–1492. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2010.10.011>
17. Leung D.Y., Wu X., Leung M. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification // Appl. Energy. 2010. V. 87. P. 1083–1095. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.10.006>
18. Demirbas A. Importance of biodiesel as transportation fuel // Energy Policy. 2007. V. 35. P. 4661–4670. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2007.04.003>
19. Mingalev P.G., Aslanly A.G., Lisichkin G.V. Dehydration of glycerol to acrolein over sulfated iron oxide catalysts // Petrol. Chemistry. 2019. V. 59. P. 988–993. <https://doi.org/10.1134/s0965544119090111> [Мингалеv П.Г., Асланлы А.Г. Лисичкин Г.В. Дегидратация глицерина в акролеин на сульфатированных железооксидных катализаторах // Нефтехимия. 2019. Т. 59. № 5. С. 538–543]
20. Konwer D., Taylor S.E., Gordon B.E., Otvos J.W., Calvin M. Liquid fuels from *Mesua ferrea* L. seed oil // J. Am. Oil Chem. Soc. 1989. V. 66. № 2. P. 223–226. <https://doi.org/10.1007/BF02546064>
21. Bala K.R., Seshadri T.R. Isolation and synthesis of some coumarin components of *Mesua ferrea* seed oil // Phytochemistry. 1971. V. 10. P. 1131–1134. [https://doi.org/10.1016/S0031-9422\(00\)89951-3](https://doi.org/10.1016/S0031-9422(00)89951-3)
22. Adewale A.I., Mirghani M.E.S., Muyibi S.A., Daoud J.I., Abimbola M.M. Extraction and antibacterial activity of Nahar (*Mesua ferrea*) seed kernels' oil // ACT – Biotechnology Research Communications. 2011. V. 1. P. 28–32.
23. Sayeed M.A., Ali M.A., Soheli F.I., Khan G.A.M., Yeasmin M.S. Physico-chemical characteristics of *Mesua ferrea* seed oil and nutritional composition of its seed and leaves // Bull. Chem. Soc. Ethiop. 2004. V. 18. № 2. P. 157–166. <https://doi.org/10.4314/bcse.v18i2.61435>
24. Canakci M., Van Gerpen J. Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids // Transactions of the ASAE. 2001. V. 44. P. 1429. <https://doi.org/10.13031/2013.7010>
25. Lou W.-Y., Zong M.-H., Duan Z.-Q. Efficient production of biodiesel from high free fatty acid-containing waste oils using various carbohydrate-derived solid acid catalysts // Bioresour. Technol. 2008. V. 99. P. 8752–8758. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.04.038>
26. De B.K., Bhattacharyya D.K. Biodiesel from minor vegetable oils like karanja oil and nahor oil // Eur. J. Lipid Sci. Technol. 1999. V. 101. № 10. P. 404–406. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4133\(199910\)101:10<404::AID-LIPI404>3.0.CO;2-K](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4133(199910)101:10<404::AID-LIPI404>3.0.CO;2-K)
27. Morshed M., Ferdous K., Khan M.R., Mazumder M.S.I., Islam M.A., Uddin M.T. Rubber seed oil as a potential source for biodiesel production in Bangladesh // Fuel. 2011. V. 90. P. 2981–2986. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.05.020>
28. Abdus Salam M., Creaser D., Arora P., Tamm S., Lind Grennfelt E., Olsson L. Influence of bio-oil phospholipid on the hydrodeoxygenation activity of NiMoS/Al₂O₃ catalyst // Catalysts. 2018. V. 8. P. 418. <https://doi.org/10.3390/catal8100418>
29. Salimon J., Abdullah B.M., Salih N. Hydrolysis optimization and characterization study of preparing fatty acids from *Jatropha curcas* seed oil // Chemistry Central J. 2011. V. 5. P. 67. <https://doi.org/10.1186/1752-153X-5-67>
30. Pinto J.S.S., Lanças F.M. Hydrolysis of corn oil using subcritical water // J. Braz. Chem. Soc. 2006. V. 17. P. 85–89. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532006000100013>
31. Minami E., Saka S. Kinetics of hydrolysis and methyl esterification for biodiesel production in two-step supercritical methanol process // Fuel. 2006. V. 85. P. 2479–2483. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.04.017>
32. Sharma A., Chaurasia S.P., Dalai A.K. Enzymatic hydrolysis of cod liver oil for the fatty acids production // Catal. Today. 2013. V. 207. P. 93–100. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.05.006>
33. Ferdous K., Uddin M.R., Khan M.R., Islam M. Biodiesel from Sesame oil: Base catalysed transesterification // Int. J. Eng. Technol. 2012. V. 1. № 4. P. 420–431. <http://dx.doi.org/10.14419/ijet.v1i4.335>
34. Brühl L. Official methods and recommended practices of the American oil chemist's society, physical and chemical characteristics of oils, fats and waxes, Section I. Ed. The AOCS methods editor and the AOCS technical department. AOCS Press, Champaign, 1996, Wiley Online Library, 1997, 54 pp.

35. Vogel, A.I., *Vogel's textbook of quantitative chemical analysis*, Revised by Jeffery, G.H., Bassett, J., Mendham, J., and Denney, R.C., 5th edition, Wiley, 1989. [Vogel A.I., Jeffery G.H. Vogel's textbook of quantitative chemical analysis. Wiley, 1989].
36. Panchal B.M., Deshmukh S.A., Sharma M.R. Kinetic and effective production of DMC-Sm-BioDs from *Sapindus mukorossi* seed kernel powder using dimethyl carbonate with KOH-Folch mixture solution as a catalyst // *Biofuels*. 2015. V. 6. № 5–6. P. 305–312. <https://doi.org/10.1080/17597269.2015.1106929>
37. Chakraborty T., Das M.K. Oil of *Mesua ferrea* L. seed as a promising pharmaceutical excipient in lipid based nanoformulation // *J. Appl. Pharm. Sci.* 2017. V. 7. P. 133–141. <https://doi.org/10.7324/japs.2017.70721>
38. Coumans A.E., Hensen E.J.M. A model compound (methyl oleate, oleic acid, triolein) study of triglycerides hydrodeoxygenation over alumina-supported NiMo sulfide // *Appl. Catal., B*. 2017. V. 201. P. 290–301. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.08.036>
39. Mortensen P.M., Grunwaldt J.D., Jensen P.A., Knudsen K.G., Jensen A.D. A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels // *Appl. Catal. A*. 2011. V. 407. P. 1–19. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.08.046>
40. Nieva-Echevarría B., Goicoechea E., Manzanos M.J., Guillén M.D. A method based on ¹H NMR spectral data useful to evaluate the hydrolysis level in complex lipid mixtures // *Food Res. Int.* 2014. V. 66. P. 379–387. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2014.09.031>
41. Gelbard G., Bres O., Vargas R.M., Vielfaure F., Schuchardt U.F. ¹H nuclear magnetic resonance determination of the yield of the transesterification of rapeseed oil with methanol // *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1995. V. 72. № 10. P. 1239–1241. <https://doi.org/10.1007/BF02540998>
42. Sarma A.K., Konwer D., Bordoloi P. A comprehensive analysis of fuel properties of biodiesel from *Koroch* seed oil // *Energy Fuels*. 2005. V. 19. P. 656–657. <https://doi.org/10.1021/ef049754f>
43. Aburudyna A., Karonis D., Zannikos F., Lois E. Impact of biodiesel addition on distillation characteristics and cetane index of diesel fuels // *J. Energy Eng.* 2015. V. 141. № 2. P. C4014011. [https://doi.org/10.1061/\(asce\)ey.1943-7897.0000244](https://doi.org/10.1061/(asce)ey.1943-7897.0000244)
44. McArragher J., Becker R., Bennett P., Claus G., Graham J., Lang G., Van Leeuwen C., Rickeard D., Schuermann F., Heinze P. Fuel quality, vehicle technology and their interactions. CONCAWE Rep. 1999.