



УДК 631.372

DOI: 10.37128/2520-6168-2022-4-1

РОЗРОБКА МЕТОДИКИ ВИЗНАЧЕННЯ ЖИРНО-КИСЛОТНОГО СКЛАДУ ТА НИЖЧОЇ ТЕПЛОТИ ЗГОРАННЯ БІОДИЗЕЛЬНОГО ПАЛИВА

Анісімов Віктор Федорович, д.т.н., професор
Гулько Ірина Василівна, к.т.н., професор
Рябошапка Вадим Борисович, к.т.н., старший викладач
Вінницький національний аграрний університет

Viktor Anisimov, Doctor of Technical Sciences, Professor
Iryna Gunko, Candidate of Technical Sciences, Professor
Vadim Ryaboshapka, Candidate of Technical Sciences, Senior Lecturer
Vinnytsia National Agrarian University

Ситуація, що склалася на ринку нафтопродуктів в умовах війни з загарбниками, призвела до дефіциту рідких палив і постійного підвищення ціни, зокрема дизельного палива, спонукає виробників сільськогосподарської продукції задуматись про перехід на альтернативні види палива. Особливо актуальними в умовах сьогодення є дослідження, пов'язані з виготовленням та використанням біодизельного палива. Не поза увагою це питання залишається і у науковців, зокрема у Вінницькому національному аграрному університеті присвячено згаданій проблемі не одна науково-дослідна тематика. Більш детально в згаданому питанні проводяться дослідження, що направлені на визначення енергетичної цінності отримуваних біопалив, а саме – нижчої теплоти згорання. Метою статті є створення методики визначення жирно-кислотного складу біодизельного палива та визначення його нижчої теплоти згорання, що необхідно для аналізу та оцінки енергоефективності альтернативного палива. Методи досліджень засновані на основі формули Д. І. Менделєєва для визначення нижчої теплоти згорання, що базується на даних процентного вмісту елементного складу палива. Розрахунок елементного складу проводився на основі даних молекулярної маси складових біодизельного палива, які в свою чергу були отримані шляхом хроматографічного аналізу, за допомогою газорідинного хроматографа. Однотипні розрахунки проводились в електронних таблицях Microsoft Excel. В статті опубліковано результати досліджень двох зразків біодизельного палива, виготовленого з двох видів сировини – соняшникової та ріпакової олії. Напрацьована методика визначення жирно-кислотного складу цих зразків та визначення нижчої теплоти згорання біодизельного палива в цілому та його складових. Результати, що наведені в таблицях, можуть бути підставою для подальших висновків про енергетичну цінність окремих компонентів, що входять до складу досліджуваного палива.

Ключові слова: жирно-кислотний склад, біодизельне паливо, дизельне паливо, метилові ефіри жирних кислот, ріпакова олія, соняшникова олія.

Ф. 19. Рис. 2. Табл. 4. Літ. 9

1. Постановка проблеми

На сьогодні ринок нафтопродуктів загрожує сільськогосподарським виробникам жорстким дефіцитом особливо під час посівної та збиральної кампанії. Крім того, спостерігається не природний характер: роздрібні партії мають жорстке обмеження продажу в «одні руки» обсягом від 20 до 40 л по ціні дизельного палива, до прикладу 56 – 58 грн/л, а оптові партії не обмежені по ціні 68 грн/л [1].

Така неприродна картина ринку нафтопродуктів пов'язана з дефіцитом нафтопродуктів і зловживанням нафтотрейдерів з метою отримання більших прибутків [2].

Це безумовно призведе до підвищення собівартості продукції сільськогосподарського виробництва.

2. Аналіз останніх досліджень та публікацій

У зв'язку з цим виробники сільськогосподарської продукції все більше задумуються про перехід на альтернативні джерела енергії, наприклад на біодизельне паливо, що є метиловими ефірами жирних кислот. В свою чергу ці ефіри отримуються шляхом переестерифікації рослинних чи тваринних жирів в реакції, з метанолом CH_3OH з каталізатором $KaOH$.



Основною сировиною для виготовлення біодизельного палива є рослинні олії.

Дослідження ефективності використання біодизельного палива не можливо собі уявити без визначення нижчої теплоти згорання палива, що має значний вплив на енергетичні показники в роботі двигуна [3].

Такі дослідження частково проводились в рамках наукової господарської договірної тематики №0118U001424. Для цього порівнювались дані двох видів олій – соняшникової та ріпакової. В цій праці застосуємо цю методику для дослідження за науковою ініціативною тематикою №0122U002187.

Для визначення хімічних показників проводилась хроматографія біодизельного палива. Вихідними даними для визначення хімічного складу біопалива є його жирно-кислотний склад [4, 5, 6], що визначався методом газорідної хроматографії за допомогою хроматографа відповідно до ГОСТ 30418-96 [7].

3. Мета досліджень

Метою статті є створення методики визначення жирно-кислотного складу біодизельного палива та визначення його нижчої теплоти згорання, що необхідно для аналізу та оцінки енергоефективності альтернативного палива.

4. Виклад основного матеріалу

За результатами хроматографії знаходимо жирно-кислотний склад біопалива (табл. 1, 2), що є вихідними даними для розрахунку елементного складу палива, його нижчої теплоти згорання, молярної маси, кількості повітря, що необхідна для згорання одного кілограма палива, тобто всіх необхідних показників. Результати хроматографії отриманих нами зразків біопалива представлено на рис. 1, 2.

Хроматограми

Надати зображення

Паспорт хроматограми

Проект:	Жирные_кислоты_GOST_52677	Колонка:	HP-88 100m x 0.25mm x 0.20 µm
Название метода:	МЭЖК %_40 мин_25.11.2016	Проба:	диз. м-ло TLLU 2311245
Дата и время:	31.08.2016 13:17:25	Метод расчета:	Процентная нормализация по площади
Анализ.Хроматограмма:	2519.1	Объем, мкл:	1
Оператор:	Земляна Т.В.	Разведение:	1
		Источники:	

Расчет по компонентам

Время, мин	Компонент	Группа	Площадь	Площадь, %	Концентрация	Ед. концентрации
22.071	C16:0 Пальмитиновая		225.935	6.376	6.376	%
25.350	C18:0 Стеариновая		113.884	3.214	3.214	%
26.281	C18:1 (цис-9) Олеиновая		1038.541	29.307	29.307	%
27.297			11.672	0.329	0.329	%
27.427			11.634	0.328	0.328	%
27.647	C18:2 (цис-9,12) Линолевая		2087.543	58.910	58.910	%
28.363	C20:0 Арахидиновая		7.739	0.218	0.218	%
29.148	C20:1 (цис-11) Эйкозеновая		6.105	0.172	0.172	%
29.238	C18:3 (цис-9,12,15) Линоленовая		7.009	0.198	0.198	%
31.191	C22:0 Бегеновая		25.449	0.718	0.718	%
34.104	C24:0 Лигноцериновая		8.099	0.229	0.229	%

Расчет по группам

Группа	Площадь	Концентрация	Ед. концентрации	Кол-во компонентов
	3543.609	100.000	%	11

Хроматограммы

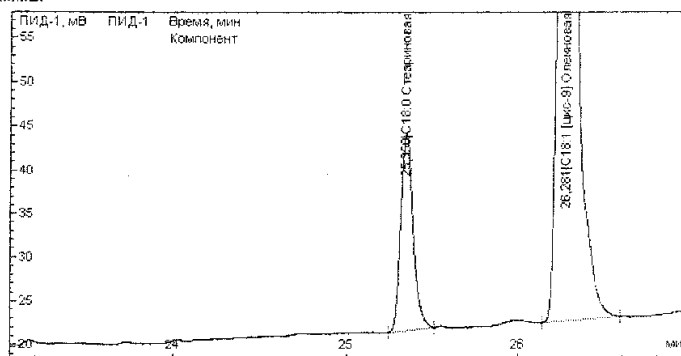


Рис. 1. Хроматограма метилефірів соняшникової олії (MECO)

З результатів хроматографії отримуємо ліпідний номер, назву кислот та процентний вміст метилового ефіру кожної кислоти в біодизельному паливі і зводимо ці дані в таблиці 1 і 2 (стовбці 2, 3 та 7).



Знаючи ліпідний номер та назву кислоти кожного метилового ефіру, заносимо в 4 стовбець їх хімічні формули, з яких видно скільки атомів вуглецю С, водню Н та кисню О містить одна молекула метилового ефіру кожної з кислот.

До прикладу, з першої стрічки таблиці 1 бачимо, що метиловий ефір пальмітинової (гексадеканової) кислоти має ліпідний номер С16:0 і хімічну формулу $C_{16}H_{32}O_2$, з якої випливає, що дана складова біодизельного палива має 16 атомів вуглецю, 32 атоми водню та 2 атоми кисню.

Хроматограми

Наставник рідкової олії

Паспорт хроматограми

Проект:	Жирные_кислоты_ГОСТ_52677	Колонка:	НР-88 100m x 0,25mm x 0,20 mkm
Название метода:	МЭЖК %, 40 мин_25.11.2018	Проба:	оля ріпак, дезод №1 бр В 19 ¹⁵
Дата и время:	21.09.2018 9:58:27	Метод расчета:	Процентная нормализация по площади
Анализ.Хроматограмма:	2593.1	Объем, мкл:	1
Оператор:	Земляна Т.В.	Разведение:	1
		Источник:	

Расчет по компонентам

Время, мин	Компонент	Группа	Площадь	Площадь, %	Концентрация	Ед. концентрации
22.069	C16:0 Пальмитиновая		206.501	4.723	4.723	%
23.159	C16:1 [цис-9] Пальмитинолеиновая		6.938	0.159	0.159	%
25.354	C18:0 Стеариновая		84.577	1.935	1.935	%
26.300	C18:1 [цис-9] Олеиновая		2747.469	62.844	62.844	%
27.288			7.802	0.178	0.178	%
27.418			8.371	0.191	0.191	%
27.616	C18:2 [цис-9,12] Линолевая		919.123	21.024	21.024	%
28.370	C20:0 Арахидиновая		26.920	0.616	0.616	%
28.624	C18:3 [цис-6,9,12] Линоленовая		38.196	0.874	0.874	%
28.939	C20:1 [цис-11] Эйкозеновая		36.124	0.826	0.826	%
29.142	C18:3 [цис-9,12,15] Линоленовая		267.305	6.114	6.114	%
31.191	C22:0 Бегеновая		11.595	0.265	0.265	%
32.085	C 22:1 [цис-13] Эруковая		5.966	0.136	0.136	%
34.101	C24:0 Лигноцериновая		4.981	0.114	0.114	%

Расчет по группам

Группа	Площадь	Концентрация	Ед. концентрации	Кол-во компонентов
	4371.868	100.000	%	14

Хроматограмы

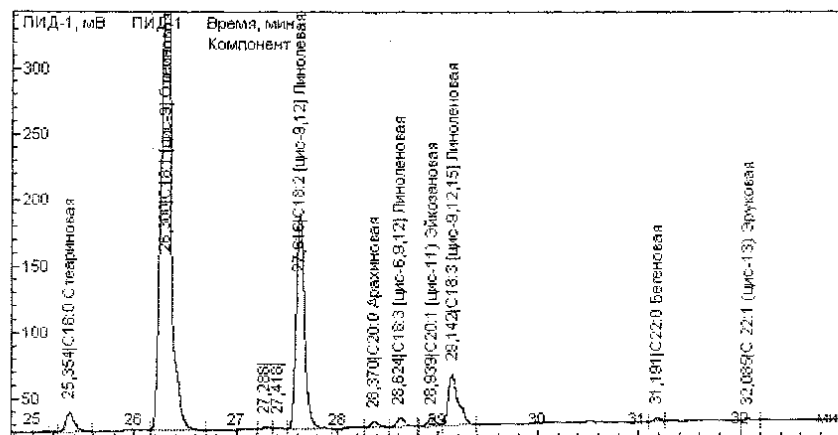


Рис. 2. Хроматограма метилефірів ріпаквої олії (МЕРО)

В стовбець 6 заносимо молярну масу хімічних елементів, що входять до складу метилових ефірів кислот (в нашому випадку С, Н, О).

Виходячи з хімічної формули, визначаємо молекулярну масу за відомою формулою [8], пристосувавши її для нашого випадку:

$$\mu_r(\text{МЕК}) = n_C \cdot A_r(C) + m_H \cdot A_r(H) + k_O \cdot A_r(O), \quad (1)$$

де $\mu_r(\text{МЕК})$ – молярна маса метилового ефіру деякої кислоти, кг/кмоль; n_C, m_H та k_O – відповідно кількість атомів вуглецю, водню та кисню в молекулі метилового ефіру кислоти; $A_r(C), A_r(H), A_r(O)$ – молярні маси хімічних елементів, відповідно вуглецю, водню та кисню, кг/кмоль.



Таблиця 1

Жирно-кислотний склад МЕСО

№ п/п	Назви кислот та хімічних елементів метилових ефірів соняшникової олії МЕСО	Ліпідний номер	Хімічна формула	Молярна маса молекул, кг/кмоль	Молярна маса хімічних елементів, кг/кмоль	Вміст (доля), %	Нижча теплота згорання Н _i , КДж/кг	Кількість атомів
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Пальмітинова (гексадеканова)	C16:O	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256,4268		6,376	39815,002	
2	Стеаринова (октадеканова)	C18:O	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284,4804		3,214	40528,051	
3	Олеїнова	C18:1n9	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282,4646		29,307	39922,553	
4	Лінолева (октадієнова)	C18:2n9,12	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280,4488		58,91	39308,350	
5	Арахінова	C20:O	C ₂₁ H ₄₂ O ₂	326,5608		0,218	41367,917	
6	Ейкозенова	C20:1	C ₂₁ H ₄₀ O ₂	324,545		0,172	40846,144	
7	Ліноленова	C18:3n9,12,15	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	278,433		0,198	38685,253	
8	Докозанова (бегенова)	C22:O	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	340,5876		0,718	41601,753	
9	Тетракозанова (лігноцеринова)	C24:O	C ₂₄ H ₄₈ O ₂	368,6412		0,229	42016,04	
10	Невизначений залишок №1					0,329		
11	Невизначений залишок №2					0,328		
12	Суміш ефірів кислот		C _{17,8} H _{32,7} O ₂	278,5982858		99,999		
13	Вуглець		C	213,8474473	12,011	76,758		7,8043
14	Водень		H	32,91654247	1,0079	11,815		2,6586
15	Кисень		O	31,7882479	15,9994	11,410		,98684
Разом						99,983	39590,361	

В нашому випадку, виходячи з даних хроматографічного аналізу, формулу (1) можна спростити, враховуючи, що всі метилові ефіри мають по два атоми кисню:

$$\mu_r(\text{МЕК}) = n_C \cdot A_r(\text{C}) + m_H \cdot A_r(\text{H}) + 2 \cdot A_r(\text{O}). \quad (2)$$

Таким чином, використовуючи дані таблиць 1, 2 та формулу (2), визначаємо молекулярні маси метилових ефірів жирних кислот: значення $A_r(\text{C})$, $A_r(\text{H})$, $A_r(\text{O})$ беремо зі стовбців 7, решту значень (кількість атомів хімічних елементів) беремо, виходячи з хімічної формули метилового ефіру кислоти (стовбець 4). Результати заносимо в стовбець 5.

Підставимо, для прикладу, значення у формулу (2) для метилового ефіру пальмітинової (гексадеканової) кислоти (таблиця 1, рядок 1):

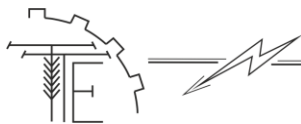
$$\mu_r(\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2) = 16 \cdot 12,011 + 32 \cdot 1,0079 + 2 \cdot 15,9994 = 256,427 \text{ кг/кмоль}$$

Аналогічно розраховуємо всі складові метилові ефіри кислот, що входять до зразку біопалива виготовленого з соняшникової та ріпакової олії. Для цього використовуємо табличний метод в середовищі Microsoft Excel для автоматизації розрахунків.

Для визначення молекулярної маси всього зразку (партії) виготовленого біодизельного палива використовуємо наступну формулу:

$$\mu_r(\text{МЕЖК}) = \sum_{i=1}^n \frac{\mu_r(\text{МЕК}_i) \cdot N(\text{МЕК}_i)}{100} \quad (3)$$

де $\mu_r(\text{МЕЖК})$ – молярна маса метилових ефірів жирних кислот даного зразку біопалива, кг/кмоль; $\mu_r(\text{МЕК}_i)$ – молярна маса метилового ефіру i -тої кислоти, що входить до складу



біодизельного палива, кг/кмоль; $N(\text{МЕК}_i)$ – мольна концентрація (доля) метилового ефіру i -тої кислоти, що входить до складу біодизельного палива, %; n – кількість метилових ефірів жирних кислот.

Таблиця 2

Жирно-кислотний склад МЕРО

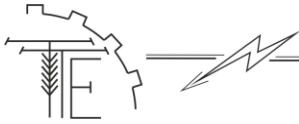
№ п/п	Назви кислот та хімічних елементів метилових ефірів олії ріпаку озимого МЕРО	Ліпідний номер	Хімічна формула	Молярна маса молекул, кг/кмоль	Молярна маса хімічних елементів, кг/кмоль	Вміст (доля), %	Нижча теплота згорання H_i , КДж/кг	Кількість атомів
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Пальмітинова (гексадеканова)	C16:O	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256,427		4,723	39815,002	
2	Пальмітинолеїнова	C16:1n9	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	268,438		0,159	39550,341	
3	Стеаринова (октадеканова)	C18:O	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284,480		1,935	40528,051	
4	Олеїнова	C18:1n9	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282,465		62,844	39922,553	
5	Лінолева (октадієнова)	C18:2n9,12	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280,449		21,024	39308,350	
6	Арахінова	C20:0	C ₂₁ H ₄₂ O ₂	326,561		0,616	41367,917	
7	Ліноленова	C18:3n9,12	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	278,433		0,874	38685,253	
8	Ейкозенова	C20:1	C ₂₁ H ₄₀ O ₂	324,545		0,826	40846,144	
9	Ліноленова	C18:3n9,12,15	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	278,433		6,114	38685,253	
10	Докозанова (бегенова)	C22:O	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	340,588		0,265	41601,753	
11	Ерукова	C22:1n13	C ₂₃ H ₄₄ O ₂	352,599		0,136	41339,399	
12	Тетракозанова (лігноцерінова)	C24:O	C ₂₄ H ₄₈ O ₂	368,641		0,114	42016,041	
13	Невизначений залишок №1					0,178		
14	Невизначений залишок №2					0,191		
15	Суміш ефірів кислот		C _{17,7} H _{32,9} O ₂	277,128		99,999		
16	Вуглець		C	212,292	12,011	76,604		17,6748
17	Водень		H	33,157	1,0079	11,965		32,89724
18	Кисень		O	31,506	15,9994	11,369		1,96922
Разом						99,938	39730,08	

Використовуючи дані таблиць 1, 2 та формулу (3), визначаємо молекулярні маси двох зразків палива – МЕСО та МЕРО: значення $M_r(\text{МЕК}_i)$ беремо зі стовбців 5, значення $N(\text{МЕК}_i)$ – зі стовбців 7.

Результати заносимо в комірку, що на перетині стрічки «Суміш ефірів кислот» зі стовбцем «Молярна маса молекул».

Підставимо значення у формулу (3) для МЕСО (таблиця 1):

$$\begin{aligned} \mu_r(\text{МЕСО}) = & \sum_{i=1}^9 \frac{\mu_r(\text{МЕК}_i) \cdot N(\text{МЕК}_i)}{100} = \frac{\mu_r(\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2) \cdot N(\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2)}{100} + \\ & + \frac{\mu_r(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2) \cdot N(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2)}{100} + \frac{\mu_r(\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2) \cdot N(\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2)}{100} + \\ & + \frac{\mu_r(\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2) \cdot N(\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2)}{100} + \frac{\mu_r(\text{C}_{21}\text{H}_{42}\text{O}_2) \cdot N(\text{C}_{21}\text{H}_{42}\text{O}_2)}{100} + \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} & + \frac{\mu_r(C_{21}H_{40}O_2) \cdot N(C_{21}H_{40}O_2)}{100} + \frac{\mu_r(C_{18}H_{30}O_2) \cdot N(C_{18}H_{30}O_2)}{100} + \\ & + \frac{\mu_r(C_{22}H_{44}O_2) \cdot N(C_{22}H_{44}O_2)}{100} + \frac{\mu_r(C_{24}H_{48}O_2) \cdot N(C_{24}H_{48}O_2)}{100} = \\ & = \frac{256,427 \cdot 6,376}{100} + \frac{284,480 \cdot 3,214}{100} + \frac{282,465 \cdot 29,307}{100} + \\ & + \frac{280,449 \cdot 58,91}{100} + \frac{326,561 \cdot 0,218}{100} + \frac{324,545 \cdot 0,172}{100} + \frac{278,433 \cdot 0,198}{100} + \\ & + \frac{340,588 \cdot 0,718}{100} + \frac{368,641 \cdot 0,229}{100} = 278,598 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}}. \end{aligned}$$

Аналогічно розраховуємо молярну масу суміші МЕРО, використовуючи дані таблиці 2.

Розрахунок проводимо за допомогою табличного редактора Microsoft Excel.

Визначаємо молярну масу всіх атомів вуглецю μ_C (МЕЖК), водню μ_H (МЕЖК) та кисню μ_O (МЕЖК) в складі метилових ефірів жирних кислот, використовуючи такі формули:

$$\mu_C(\text{МЕЖК}) = \sum_1^n \frac{n_C \cdot A_r(C) \cdot N(\text{МЕК}_i)}{100}, \quad (4)$$

$$\mu_H(\text{МЕЖК}) = \sum_1^n \frac{m_H \cdot A_r(H) \cdot N(\text{МЕК}_i)}{100}, \quad (5)$$

$$\mu_O(\text{МЕЖК}) = \sum_1^n \frac{k_O \cdot A_r(O) \cdot N(\text{МЕК}_i)}{100}, \quad (6)$$

Спростуємо формулу (6), враховуючи, що всі метилові ефіри мають по два атоми кисню:

$$\mu_O(\text{МЕЖК}) = \sum_1^n \frac{2 \cdot A_r(O) \cdot N(\text{МЕК}_i)}{100}. \quad (7)$$

Підставляючи значення з таблиць 1, 2 в формули (4, 5, 7) знаходимо сумарні молярні маси окремих хімічних елементів в зразках біодизельного палива, кг/кмоль.

Результати заносимо в стовбці 5 таблиць 1 і 2 в стрічках «Вуглець», «Водень», «Кисень» відповідно. Підставимо значення у формули (4, 5, 7) для МЕСО (таблиця 1):

$$\begin{aligned} \mu_C(\text{МЕСО}) &= \sum_1^9 \frac{n_C \cdot A_r(C) \cdot N(\text{МЕК}_i)}{100} = \frac{n_C \cdot A_r(C) \cdot N(C_{16}H_{32}O_2)}{100} + \\ &+ \frac{n_C \cdot A_r(C) \cdot N(C_{18}H_{36}O_2)}{100} + \frac{n_C \cdot A_r(C) \cdot N(C_{18}H_{34}O_2)}{100} + \\ &+ \frac{n_C \cdot A_r(C) \cdot N(C_{18}H_{32}O_2)}{100} + \frac{n_C \cdot A_r(C) \cdot N(C_{21}H_{42}O_2)}{100} + \\ &+ \frac{n_C \cdot A_r(C) \cdot N(C_{21}H_{40}O_2)}{100} + \frac{n_C \cdot A_r(C) \cdot N(C_{18}H_{30}O_2)}{100} + \\ &+ \frac{n_C \cdot A_r(C) \cdot N(C_{22}H_{44}O_2)}{100} + \frac{n_C \cdot A_r(C) \cdot N(C_{24}H_{48}O_2)}{100} = \frac{16 \cdot 12,011 \cdot 6,376}{100} + \\ &+ \frac{18 \cdot 12,011 \cdot 3,214}{100} + \frac{18 \cdot 12,011 \cdot 29,307}{100} + \frac{18 \cdot 12,011 \cdot 58,91}{100} + \\ &+ \frac{21 \cdot 12,011 \cdot 0,218}{100} + \frac{21 \cdot 12,011 \cdot 0,172}{100} + \frac{18 \cdot 12,011 \cdot 0,198}{100} + \\ &+ \frac{22 \cdot 12,011 \cdot 0,718}{100} + \frac{24 \cdot 12,011 \cdot 0,229}{100} = 213,847 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}}. \\ \mu_H(\text{МЕСО}) &= \sum_1^9 \frac{m_H \cdot A_r(H) \cdot N(\text{МЕК}_i)}{100} = \frac{m_H \cdot A_r(H) \cdot N(C_{16}H_{32}O_2)}{100} + \\ &+ \frac{m_H \cdot A_r(H) \cdot N(C_{18}H_{36}O_2)}{100} + \frac{m_H \cdot A_r(H) \cdot N(C_{18}H_{34}O_2)}{100} + \\ &+ \frac{m_H \cdot A_r(H) \cdot N(C_{18}H_{32}O_2)}{100} + \frac{m_H \cdot A_r(H) \cdot N(C_{21}H_{42}O_2)}{100} + \\ &+ \frac{m_H \cdot A_r(H) \cdot N(C_{21}H_{40}O_2)}{100} + \frac{m_H \cdot A_r(H) \cdot N(C_{18}H_{30}O_2)}{100} + \\ &+ \frac{m_H \cdot A_r(H) \cdot N(C_{22}H_{44}O_2)}{100} + \frac{m_H \cdot A_r(H) \cdot N(C_{24}H_{48}O_2)}{100} = \frac{32 \cdot 1,0079 \cdot 6,376}{100} + \\ &+ \frac{36 \cdot 1,0079 \cdot 3,214}{100} + \frac{34 \cdot 1,0079 \cdot 29,307}{100} + \frac{32 \cdot 1,0079 \cdot 58,91}{100} + \end{aligned}$$



$$\begin{aligned}
& + \frac{42 \cdot 1,0079 \cdot 0,218}{100} + \frac{40 \cdot 1,0079 \cdot 0,172}{100} + \frac{30 \cdot 1,0079 \cdot 0,198}{100} + \\
& + \frac{44 \cdot 1,0079 \cdot 0,718}{100} + \frac{48 \cdot 1,0079 \cdot 0,229}{100} = 32,917 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}}. \\
\mu_0(\text{MECO}) = & \sum_{i=1}^9 \frac{2 \cdot A_r(\text{O}) \cdot N(\text{MEK}_i)}{100} = \frac{2 \cdot A_r(\text{O}) \cdot N(\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2)}{100} + \\
& + \frac{2 \cdot A_r(\text{O}) \cdot N(\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2)}{100} + \frac{2 \cdot A_r(\text{O}) \cdot N(\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2)}{100} + \\
& + \frac{2 \cdot A_r(\text{O}) \cdot N(\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2)}{100} + \frac{2 \cdot A_r(\text{O}) \cdot N(\text{C}_{21}\text{H}_{42}\text{O}_2)}{100} + \\
& + \frac{2 \cdot A_r(\text{O}) \cdot N(\text{C}_{21}\text{H}_{40}\text{O}_2)}{100} + \frac{2 \cdot A_r(\text{O}) \cdot N(\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2)}{100} + \\
& + \frac{2 \cdot A_r(\text{O}) \cdot N(\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{O}_2)}{100} + \frac{2 \cdot A_r(\text{O}) \cdot N(\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{O}_2)}{100} = \frac{2 \cdot 15,9994 \cdot 6,376}{100} + \\
& + \frac{2 \cdot 15,9994 \cdot 3,214}{100} + \frac{2 \cdot 15,9994 \cdot 29,307}{100} + \frac{2 \cdot 15,9994 \cdot 58,91}{100} + \\
& + \frac{2 \cdot 15,9994 \cdot 0,218}{100} + \frac{2 \cdot 15,9994 \cdot 0,172}{100} + \frac{2 \cdot 15,9994 \cdot 0,198}{100} + \\
& + \frac{2 \cdot 15,9994 \cdot 0,718}{100} + \frac{2 \cdot 15,9994 \cdot 0,229}{100} = 31,788 \frac{\text{кг}}{\text{кмоль}}.
\end{aligned}$$

Аналогічно розраховуємо молярну масу суміші МЕРО, використовуючи дані таблиці 2, в середовищі Microsoft Excel.

Визначаємо кількість вуглецю, водню та кисню (елементний склад) в дослідних зразках палива, %. Для цього використовуємо наступні формули:

$$C = \frac{\mu_C(\text{МЕЖК})}{\mu_r(\text{МЕЖК})} \times 100, \quad (8)$$

$$H = \frac{\mu_H(\text{МЕЖК})}{\mu_r(\text{МЕЖК})} \times 100, \quad (9)$$

$$O = \frac{\mu_O(\text{МЕЖК})}{\mu_r(\text{МЕЖК})} \times 100. \quad (10)$$

Підставляючи значення з таблиць 1, 2 в формули 8, 9, 10 знаходимо елементний склад окремих хімічних елементів в зразках біодизельного палива.

Результати заносимо в стовбці 7 таблиць 1 і 2 в стрічках «Вуглець», «Водень», «Кисень» відповідно.

Підставимо значення у формули (8, 9, 10) для МЕСО (таблиця 1):

$$\begin{aligned}
C &= \frac{\mu_C(\text{МЕСО})}{\mu_r(\text{МЕСО})} \times 100 = \frac{213,847}{278,598} \times 100 = 76,76 \%, \\
H &= \frac{\mu_H(\text{МЕСО})}{\mu_r(\text{МЕСО})} \times 100 = \frac{32,917}{278,598} \times 100 = 11,82 \%, \\
O &= \frac{\mu_O(\text{МЕСО})}{\mu_r(\text{МЕСО})} \times 100 = \frac{31,788}{278,598} \times 100 = 11,41 \%.
\end{aligned}$$

Аналогічно розраховуємо процентний вміст МЕРО, використовуючи дані таблиці 2 та електронні таблиці Microsoft Excel.

Не менш важливим є дослідження теплоти згорання ефірів жирних кислот, що входять до складу біопалив. Використовуючи дані таблиць 1 та 2 та відому формулу Д.І. Менделєєва [9] розраховуємо нижчу теплоту згорання кожної кислоти та суміші метилових ефірів кислот, кДж/кг:

$$Q_H = 339 \cdot C + 1256 \cdot H - 109 \cdot O - \frac{25,14 \cdot 9 \cdot H}{100}. \quad (11)$$

Підставляючи значення з таблиць 1, 2 в формулу 11 знаходимо нижчу теплоту згорання зразків біодизельного палива.

Результати заносимо в стовбці 8 таблиць 1 і 2 в останній стрічці.

Підставимо значення у формулу (11) для МЕСО (таблиця 1):

$$\begin{aligned}
Q_H &= 339 \cdot 76,758 + 1256 \cdot 11,815 - 109 \cdot 11,41 - \\
&- \frac{25,14 \cdot 9 \cdot 11,815}{100} = 39590,361 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}.
\end{aligned}$$



Аналогічно розраховуємо теплоту згорання суміші МЕРО, використовуючи дані таблиці 2 і таблиці Microsoft Excel.

Але більше цікавить теплота згорання окремих складових біодизельного палива – метилових ефірів жирних кислот, так як ця інформація дає можливість провести аналіз впливу метилових ефірів жирних кислот на теплоту згорання зразків досліджуваного палива.

Для цього створюємо допоміжні таблиці (табл. 3, 4).

Таблиця 3

Розрахунок елементного складу ефірів жирних кислот МЕСО

№ п/п	Хімічна формула	Молярна маса, кг/кмоль			Вміст (доля), %				Кількість молекул		
		Вуглецю	Водню	Кисню	С	Н	О	Сума	Вуглецю	Водню	Кисню
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	$C_{16}H_{32}O_2$	192,176	32,2528	31,9988	74,944	12,578	12,479	100	16	32	2
2	$C_{18}H_{36}O_2$	216,198	36,2844	31,9988	75,998	12,755	11,248	100	18	36	2
3	$C_{18}H_{34}O_2$	216,198	34,2686	31,9988	76,540	12,132	11,328	100	18	34	2
4	$C_{18}H_{32}O_2$	216,198	32,2528	31,9988	77,090	11,500	11,410	100	18	32	2
5	$C_{21}H_{42}O_2$	252,231	42,3318	31,9988	77,239	12,963	9,799	100	21	42	2
6	$C_{21}H_{40}O_2$	252,231	40,316	31,9988	77,718	12,422	9,860	100	21	40	2
7	$C_{18}H_{30}O_2$	216,198	30,237	31,9988	77,648	10,860	11,492	100	18	30	2
8	$C_{22}H_{44}O_2$	264,242	44,3476	31,9988	77,584	13,021	9,395	100	22	44	2
9	$C_{24}H_{48}O_2$	288,264	48,3792	31,9988	78,196	13,124	8,680	100	24	48	2
10	С	12,011									
11	Н		1,0079								
12	О			15,999							

В стовбці 2 цих таблиць записуємо хімічні формули метилових ефірів жирних кислот біодизельного палива, в 10, 11, 12 – записуємо кількість молекул вуглецю, водню та кисню відповідно згідно хімічних формул.

Визначаємо молярні маси окремо вуглецю, водню та кисню в відповідних ефірах жирних кислот за формулами:

$$\mu_C(\text{МЕК}) = n_C \cdot A_r(C), \quad (12)$$

$$\mu_H(\text{МЕК}) = m_H \cdot A_r(H), \quad (13)$$

$$\mu_O(\text{МЕК}) = k_O \cdot A_r(O), \quad (14)$$

де $\mu_C(\text{МЕК})$, $\mu_H(\text{МЕК})$, $\mu_O(\text{МЕК})$ – молярні маси атомів вуглецю, водню та кисню у метиловому ефірі деякої кислоти.

Враховуючи, що для всіх метилових ефірів кислот $k_O = 2$, формула (14) приймає вигляд:

$$\mu_O(\text{МЕК}) = 2 \cdot A_r(O). \quad (15)$$

Підставляючи значення з таблиць 3, 4 в формули (12, 13, 15) знаходимо молярні маси окремих хімічних елементів в окремих метилових ефірах біодизельного палива.

Результати заносимо в стовбці 3, 4, 5 таблиць 3 і 4 відповідно для вуглецю, водню та кисню.

Підставимо значення у формули (12, 13, 15), наприклад для метилового ефіру пальмітинової (гексадеканової) кислоти ($C_{16}H_{32}O_2$) (стрічка 1 таблиці 3):

$$\mu_C(C_{16}H_{32}O_2) = 16 \cdot 12,011 = 192,176 \text{ кг/кмоль},$$

$$\mu_H(C_{16}H_{32}O_2) = 32 \cdot 1,0079 = 32,253 \text{ кг/кмоль},$$

$$\mu_O(C_{16}H_{32}O_2) = 2 \cdot 15,999 = 31,998 \text{ кг/кмоль}.$$

Аналогічно розраховуємо молярні маси окремих хімічних елементів в окремих метилових ефірах МЕРО (таблиця 3) та МЕСО (таблиця 4), використовуючи електронні таблиці Microsoft Excel.



Таблиця 4

Розрахунок елементного складу ефірів жирних кислот МЕРО

№ п/п	Хімічна формула	Молярна маса, кг/кмоль			Вміст (доля), %				Кількість молекул		
		Вуглецю	Водню	Кисню	С	Н	О	Сума	Вуглецю	Водню	Кисню
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	192,176	32,2528	31,9988	74,944	12,578	12,479	100	16	32	2
2	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	204,187	32,2528	31,9988	76,065	12,015	11,920	100	17	32	2
3	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	216,198	36,2844	31,9988	75,998	12,755	11,248	100	18	36	2
4	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	216,198	34,2686	31,9988	76,540	12,132	11,328	100	18	34	2
5	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	216,198	32,2528	31,9988	77,090	11,500	11,410	100	18	32	2
6	C ₂₁ H ₄₂ O ₂	252,231	42,3318	31,9988	77,239	12,963	9,799	100	21	42	2
7	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	216,198	30,237	31,9988	77,648	10,860	11,492	100	18	30	2
8	C ₂₁ H ₄₀ O ₂	252,231	40,316	31,9988	77,718	12,422	9,860	100	21	40	2
9	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	216,198	30,237	31,9988	77,648	10,860	11,492	100	18	30	2
10	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	264,242	44,3476	31,9988	77,584	13,021	9,395	100	22	44	2
11	C ₂₃ H ₄₄ O ₂	276,253	44,3476	31,9988	78,348	12,577	9,075	100	23	44	2
12	C ₂₄ H ₄₈ O ₂	288,264	48,3792	31,9988	78,196	13,124	8,680	100	24	48	2
13	С	12,011									
14	Н		1,0079								
15	О			15,999							

Для перевірки правильності розрахунків за формулами (12, 13, 15), використовуємо наступну формулу:

$$\mu_r(\text{МЕК}) = \mu_c(\text{МЕК}) + \mu_H(\text{МЕК}) + \mu_O(\text{МЕК}) \quad (16)$$

Дані для формули (16) беремо з таблиць 3 та 4 (стовбці 3 – 5), результат – повинен відповідати значенню стовбців 5 таблиць 1 і 2 для відповідних ефірів жирних кислот.

Підставляємо значення у перевірочну формулу (16), наприклад для метилового ефіру пальмітинової (гексадеканової) кислоти (C₁₆H₃₂O₂) (стрічка 1 таблиці 3):

$$\mu_r(\text{МЕК}) = 192,176 + 32,253 + 31,999 = 256,43 \text{ кмоль/кг},$$

що відповідає значенню в таблиці 1 (5 стовбець, 5 рядок).

Аналогічно проводимо перевірку розрахунку для окремих метилових ефірів МЕРО (таблиці 1, 3) та МЕСО (таблиці 2, 4), використовуючи електронні таблиці Microsoft Excel.

Для визначення процентного вмісту вуглецю, кисню та водню в кожному з метилових ефірів, перетворюємо формули (8 – 10) в наступний вигляд:

$$C = \frac{\mu_c(\text{МЕК})}{\mu_r(\text{МЕК}_i)} \times 100, \quad (17)$$

$$H = \frac{\mu_H(\text{МЕК})}{\mu_r(\text{МЕК}_i)} \times 100, \quad (18)$$

$$O = \frac{\mu_O(\text{МЕК})}{\mu_r(\text{МЕК}_i)} \times 100. \quad (19)$$

Дані $\mu_c(\text{МЕК})$ для формул (17 – 18) беремо з таблиць 3 та 4 (стовбці 6 – 8), $\mu_r(\text{МЕК}_i)$ – з таблиць 1 та 2 (стовбець 5), результат заносимо в таблиці 3 та 4 (стовбці 6 – 8).

Підставимо значення у формули (17 – 19), наприклад для метилового ефіру пальмітинової (гексадеканової) кислоти (C₁₆H₃₂O₂) (стрічка 1 таблиці 3):

$$C = \frac{192,176}{256,427} \times 100 = 74,944 \%,$$

$$H = \frac{32,25}{256,427} \times 100 = 12,578 \%,$$



$$O = \frac{31,998}{256,427} \times 100 = 12,478 \%$$

Аналогічно розраховуємо процентний вміст окремих хімічних елементів в окремих метилових ефірах МЕРО (таблиця 3) та МЕСО (таблиця 4), використовуючи електронні таблиці Microsoft Excel.

Використовуючи формулу (11), підставляючи в неї дані допоміжних таблиць 3 та 4 (стовбці 6 – 8), визначаємо нижчу теплоту згорання метилових ефірів кожної з кислот, що входять до складу МЕРО та МЕСО. Результати розрахунків заносимо в таблиці 1 та 2 (стовбці 8).

Підставляємо значення у формулу (11), наприклад для метилового ефіру пальмітинової (гексадеканової) кислоти ($C_{16}H_{32}O_2$) (стрічка 1 таблиці 3):

$$Q_H = 339 \cdot 76,944 + 1256 \cdot 12,578 - 109 \cdot 12,479 - \frac{25,14 \cdot 9 \cdot 12,479}{100} = 39815,002 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$$

Аналогічно розраховуємо нижчу теплоту метилових ефірів окремих кислот МЕРО (таблиця 1) та МЕСО (таблиця 2), використовуючи електронні таблиці Microsoft Excel.

5. Висновки

1. Встановлено, що основним показником для оцінки ефективності використання біодизельного палива, є нижча теплота згорання;

2. Розроблена методика визначення жирно-кислотного складу та теплоти згорання біодизельного палива та окремих його складових;

3. Розраховано, за допомогою даної методики, жирно-кислотний склад, елементний склад та теплоту згорання двох зразків біодизельного палива, в результаті чого встановлено:

- для метилових ефірів соняшникової олії (МЕСО) середня хімічна формула яких – $C_{17,8}H_{32,7}O_2$, процентний вміст вуглецю $C = 76,758 \%$, водню $H = 11,815 \%$, кисню $O = 11,410 \%$, нижча теплота згорання $Q_H = 39590,361 \text{ кДж/кг}$;

- для метилових ефірів ріпакової олії (МЕРО) середня хімічна формула яких – $C_{17,7}H_{32,9}O_2$, процентний вміст вуглецю $C = 76,604 \%$, водню $H = 11,965 \%$, кисню $O = 11,369 \%$, нижча теплота згорання $Q_H = 39730,08 \text{ кДж/кг}$.

Список використаних джерел

1. Оптові ціни на пальне впали нижче роздрібних URL: <https://nnews.com.ua/optovi-tsiny-na-palne-vpaly-nyzhche-rozdribnyh.html> (дата звернення: 27.06.2022).
2. Володимир Омельченко. Кризовий стан ринку нафтопродуктів: причини, висновки рекомендації URL: <https://iclub.energy/blog/omelchenko/tpost/0v0u9e5rk1-krizovii-stan-rinku-naftoproduktv-prichi> (дата звернення: 25.05.2022).
3. Kaletnik H., Mazur V., Gunko I., Ryaboshapka V., Bulgakov V., Raide V., Ilves R., Olt J. Study on performance of compression engine operated by biodiesel fuel. *Agronomy Research*. 2020. 18(S1), P. 862–887.
4. Девятин С. Н., Марков В. А., Семенов В. Г. Растительные масла и топлива на их основе для дизельных двигателей. Харків: Новое слово, 2007. 452 с.
5. Руденко А. Бомба под нефтяных магнатов. *Автомобильный транспорт*. 2001. № 9. С. 21–23.
6. Рябошапка В. Б. Обґрунтування експлуатаційно-технологічних параметрів роботи орних машинно-тракторних агрегатів при використанні біодизельного палива. Дис. канд. техн. наук: 05.05.11. Вінниця: ВНАУ, 2016. 275 с.
7. ГОСТ 30418-96 “Масла рослинні. Метод визначення жирнокислотного складу”. 5 с.
8. Глінка М. Л. Загальна хімія: підручник. 2-ге вид., перероб. і доп. Київ: Вища школа, 1982. 608 с.
9. Окоча А. І., Антипенко А. М. Паливно-мастильні та інші експлуатаційні матеріали. Київ: Урожай, 1996. 336 с.

References

- [1] Optovi tsiny na pal'ne vpaly nyzhche rozdrubnykh URL: <https://nnews.com.ua/optovi-tsiny-na-palne-vpaly-nyzhche-rozdribnyh.html> (data zvernennya: 27.06.2022). [in Ukrainian].
- [2] Volodymyr Omel'chenko. (2022). Kryzovyy stan rynku naftoproduktiv: prychyny, vysnovky rekomendatsiyi URL: <https://iclub.energy/blog/omelchenko/tpost/0v0u9e5rk1-krizovii-stan-rinku-naftoproduktv-prichi> (data zvernennya: 25.05.2022). [in Ukrainian].
- [3] Kaletnik, H., Mazur, V., Gunko, I., Ryaboshapka, V., Bulgakov, V., Raide, V., Ilves, R., Olt, J. (2020). Study on performance of compression engine operated by biodiesel fuel. *Agronomy Research*, 18(S1). 862–887. [in English].



- [4] Devyatyn, S.N., Markov, V.A., Semenov, V.H. (2007). *Rastytel'nye masla y toplyva na ykh osnove dlya dyzel'nykh dvigateley*. Kharkiv: Novoe slovo. [in Ukrainian].
- [5] Rudenko, A. (2001). Bomba pod neftyanykh mahnatov. *Avtomobyl'nyy transport*, 9. 21–23. [in Ukrainian].
- [6] Ryaboshapka, V.B. (2016). *Obgruntuvannya ekspluatatsiyno-tekhnologichnykh parametriv roboty ornykh mashynno-traktornykh ahrehativ pry vykorystanni biodyzel'noho palyva*. Dys. kand. tekhn. nauk: 05.05.11. Vinnytsya: VNAU. [in Ukrainian].
- [7] HOST 30418-96 “Masla roslynni. Metod vyznachennya zhynokyslotnoho skladu”. [in Ukrainian].
- [8] Hlinka, M.L. (1982). *Zahal'na khimiya: pidruchnyk*. 2-he vyd., pererob. i dop. Kyiv: Vyshcha shkola. [in Ukrainian].
- [9] Okocha, A.I., Antypenko, A.M. (1996). *Palyvno-mastylni ta inshi ekspluatatsiyni materialy*. Kyiv: Urozhay. [in Ukrainian].

DEVELOPMENT OF A METHOD FOR DETERMINATION OF FATTY-ACID COMPOSITION AND LOWER HEAT OF COMBUSTION OF BIODIESEL FUEL

The situation that has developed on the market of oil products in the conditions of the war with the invaders has led to a shortage of liquid fuels and a constant increase in the price, in particular of diesel fuel, prompting the producers of agricultural products to think about switching to alternative types of fuel. Research related to the production and use of biodiesel fuel is especially relevant in today's conditions. Scientists do not ignore this question, in particular, Vinnytsia National Agrarian University has devoted more than one research topic to the mentioned problem. In more detail, in the mentioned issue, research is being conducted aimed at determining the energy value of the obtained biofuels, namely, the lower calorific value. The purpose of the article is to create a methodology for determining the fatty acid composition of biodiesel fuel and determining its lower heat of combustion, which is necessary for the analysis and evaluation of the energy efficiency of alternative fuels. Research methods are based on D. I. Mendeleev's formula for determining the lower heat of combustion, which is based on data on the percentage content of the elemental composition of the fuel. The calculation of the elemental composition was carried out on the basis of the molecular weight data of the components of biodiesel fuel, which in turn were obtained by chromatographic analysis using a gas-liquid chromatograph. Similar calculations were made in Microsoft Excel spreadsheets. The article publishes the results of research on two samples of biodiesel fuel, made from two types of raw materials - sunflower and rapeseed oil. A method of determining the fatty acid composition of these samples and determining the lower heat of combustion of biodiesel fuel as a whole and its components has been developed. The results given in the tables can be the basis for further conclusions about the energy value of individual components included in the studied fuel.

Key words: fatty acid composition, biodiesel fuel, diesel fuel, fatty acid methyl esters, rapeseed oil, sunflower oil.

F. 19. Pic. 2. Table. 4. Ref. 9.

ВІДОМОСТІ ПРО АВТОРІВ

Анісімов Віктор Федорович – доктор технічних наук, професор кафедри агроінженерії та технічного сервісу Вінницького національного аграрного університету (вул. Сонячна, 3, м. Вінниця, 21008, Україна, email: anisimov@vsau.vin.ua, <https://orcid.org/0000-0002-3349-1630>).

Гулько Ірина Василівна – кандидат технічних наук, професор, завідувач кафедри агроінженерії та технічного сервісу Вінницького національного аграрного університету (вул. Сонячна, 3, м. Вінниця, 21008, Україна, email: irynagunko@vsau.vin.ua, <https://orcid.org/0000-0001-5470-7413>).

Рябошапка Вадим Борисович – кандидат технічних наук, старший викладач кафедри агроінженерії та технічного сервісу Вінницького національного аграрного університету (вул. Сонячна, 3, м. Вінниця, 21008, Україна, email: vadyam@vsau.vin.ua, <https://orcid.org/0000-0003-1812-1030>).

Viktor Anisimov – Doctor of Technical Sciences, Professor of the Department of Agricultural Engineering and Technical Service of the Vinnytsia National Agrarian University (Sonyachna St., 3, Vinnytsia, 21008, Ukraine, email: anisimov@vsau.vin.ua, <https://orcid.org/0000-0002-3349-1630>).

Iryna Gunko – Candidate of Technical Sciences, Professor of the Department of Agricultural Engineering and Technical Service of the Vinnytsia National Agrarian University (Sonyachna St., 3, Vinnytsia, 21008, Ukraine, email: irynagunko@vsau.vin.ua, <https://orcid.org/0000-0001-5470-7413>).

Vadim Ryaboshapka – Candidate of Technical Sciences, Senior Lecturer of the Department of Agricultural Engineering and Technical service of Internal Combustion Engines and Alternative Fuel Resources, Vinnitsa National Agrarian University (3, Sunny St., Vinnitsa, 21008, Ukraine, email: vadyam@vsau.vin.ua, <https://orcid.org/0000-0003-1812-1030>).