

МЕТОДИКА ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНОГО ТИТРУВАННЯ

Наведена методика потенціометричного титрування, адаптована до визначення лужності біодизеля. Розглянуті технічні засоби для проведення потенціометричного титрування біодизеля. Проведення потенціометричного титрування базується на тому, що лужні метали викликають корозію лише в сполуці з гідроксильною групою ОН, тобто у вигляді лугів. Значення лужності біодизеля нормується в стандарті DIN 51606

Ключові слова: біодизель, лужність, потенціометричне титрування, робочий електрод, електрод порівняння, рН-метр

Постановка проблеми

У зв'язку із виникненням глобальних енергетичної та економічної світових криз, людство активно здійснює пошук альтернативних викопним джерел енергії. Особливо велика увага приділяється пошукам заміників світлих нафтопродуктів, адже без автомобілів, літаків, поїздів людство не бачить свого подальшого існування. Велика частина автомобілів, більшість тракторів та інших мобільних та стаціонарних машин мають привід від дизельних двигунів, які на сучасному етапі, в основному, працюють на нафтовому дизельному паливі, одним із заміників якого є біодизель.

При виробництві біодизеля за традиційною технологією для прискорення реакції метанолізу обов'язково застосовується кислотний або лужний каталізатор. Гетерогенний каталізатор при виробництві біодизеля використовується рідко, в основному слугує гомогенний каталізатор. У разі застосування кислотного каталізатора тривалість реакції становить від однієї до 45 годин, лужного – від декількох десятків хвилин до 8 годин (залежно від температури і тиску). Тому при більш швидкому проходженні реакції метанолізу головним чином використовується лужний каталізатор (гідроксид калію або натрію), розчин якого в метанолі додається до жирів для отримання біодизеля. Однак сам каталізатор не вступає в реакцію метанолізу, а тільки її прискорює. Тому у виготовленому біодизелі він залишається повністю, викликаючи корозію двигуна. Продукти корозії, потрапляючи в зазор між циліндром та поршнем, викликають їх абразивне зношення. В разі потрапляння їх в паливну систему, вони можуть забивати паливні фільтри, або зовсім блокувати роботу паливної апаратури внаслідок

неможливості розпилення палива через форсунки.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

При застосуванні технології з надкритичним станом метанолу в зв'язку із відсутністю каталізатора очищення біодизеля від нього не потрібне. Відсутність необхідності очищення виробленого біодизеля характерна і при застосуванні традиційної технології із гетерогенним каталізатором, оскільки такий каталізатор не забруднює отриманий продукт. Проблема полягає в тому, що технологія з надкритичним станом метанолу в зв'язку із своєю складністю у нас ще не застосовується, а традиційна технологія із гетерогенним каталізатором у зв'язку із значною вартістю обладнання використовується при великих обсягах виробництва біодизеля. При дрібнотоварному виробництві біодизеля, що характерний для сільських біодизельних заводів і установок, раціональною є традиційна технологія виробництва біодизеля із використанням гомогенного каталізатора, який після реакції метанолізу залишається в виробленому біодизелі [1, 2].

Як гомогенний каталізатор застосовується КОН і NaOH, тобто речовини, що мають в своєму складі лужні метали калій і натрій, більшість стандартів на біодизель регламентують вміст саме цих металів. Згідно з європейським стандартом EN 14214:2012-11 "Нафтопродукти рідкі. Метиллові ефіри жирних кислот (FAME) для дизельних двигунів і опалення. Вимоги та методи випробувань", вміст лужних металів у біодизелі не повинен перевищувати 5 мг/кг [3]. Аналогічні значення лужних металів у біодизелі зафіксовані і в вітчизняному стандарті ДСТУ 6081:2009 "Ефіри метилові жирних кислот олій і жирів для дизельних двигунів. Технічні вимоги" [4], американському ASTM D 6751 "Паливо біодизельне (B100) як компонент змішування для дистильованих палив. Технічні умови" [5] та німецькому DIN 51606 [6].

Вміст калію і натрію відповідно до європейських EN 14109:2003 " і EN 14108:2003 та вітчизняних ДСТУ EN 14109:2009 і ДСТУ EN 14108:2009 стандартів визначають атомною полуменевою абсорбційною спектрометрією за довжини хвилі 766,5 і 589 нм відповідно.

Разом із тим, визначення вмісту лужних металів за допомогою атомної полуменевої абсорбційної спектрометрії досить дороге. Наприклад, вартість атомно-абсорбційного спектрометра С-115М1 з додатковим обладнанням перевищує 100 тис. грн., а вартість дослідження однієї проби на даному приладі може доходити до 500 грн. Крім того, на корозійні властивості біодизеля впливають не самі лужні метали, а їх сполуки з гідроксильною групою ОН, тобто луги.

За німецьким стандартом на біодизель DIN 51606 його лужність не повинна перевищувати 5 мг/кг [6]. Розроблена методика визначення лужності нафтопродуктів і мастильних матеріалів, яка наведена в [7]. Разом із тим не існує методики визначення лужності біодизеля.

Метою наших досліджень є адаптація існуючої методики визначення

лужності нафтопродуктів до біодизеля.

Результати досліджень

Лужність біодизеля можна визначати методом потенціометричного титрування за формулою:

$$L = \frac{56,1 \cdot c \cdot (V_1 - V_0)}{m}, \quad (1)$$

де L – лужність біодизеля, мг/г; c – концентрація розчину соляної кислоти, моль/л; V_1 – об'єм 0,1 моль/дм³ соляної кислоти, витраченої на титрування зразка до стрибку потенціалу, мл; V_0 – об'єм 0,1 моль/дм³ соляної кислоти, витраченої на титрування контрольного зразка до значення ЕДС у буферному розчині або стрибку потенціалу в цій області, мл; m – маса продукту, що аналізується, г.

Для проведення дослідження збирається установка потенціометричного титрування (рис. 1) у складі скляного стакана 9, кришки з отворами для електродів і бюретки 7, двох електродів – робочого 8 (скляний) та порівняння 3 (хлорсрібний), які з'єднуються із рН-метром (у нашому випадку – аналізатором іонів АІ-123, ціна якого, на відміну від атомно-абсорбційного спектрометра, становить 4,5 тис. грн.), скляної бюретки 5. Установка встановлюється на магнітну мішалку 10.

Щоденно для кожної пари електродів визначаються показники приладу в неводному лужному розчині. Це необхідно для вибору кінцевої точки титрування у випадку, коли на кривій титрування будуть відсутні чіткі точки перегину. Для цього електроди занурюються у неводний лужний буферний розчин, який перемішують протягом 5 хвилин, підтримуючи температуру у межах 2°C від температури, при якій буде виконуватися титрування. Реєструються показники потенціалу електродів, які приймають як кінцеві точки на кривих титрування, що не мають точок перегину.

Для приготування неводного буферного розчину до 100 мл розчинника (толуолу) додається 10 мл буферного розчину і перемішується впродовж години. Для приготування буферного розчину ретельно зважується 27,8 г м-нітрофенолу і переноситься в мірну колбу місткістю 1л, яка містить 100 мл безводного ізопропанолу. Далі із мірного циліндра місткістю 500 мл при безперервному перемішуванні в колбу 25 мл додається 0,1 моль/дм³ розчину гідроксиду калію. Доливається до мітки 1 л ізопропанолом і ретельно перемішується.

Визначення лужності біодизеля відбувається наступним чином. У стакан для титрування місткістю 250 см³ відбирається маса зразка згідно з табл. 1 і розчиняється в 125 см³ розчинника для титрування, який готують шляхом змішування 500 см³ толуолу, 5 см³ води і 495 см³ ізопропанолу.

Таблиця 1. Маса проби для дослідження

Лужне число, мг КОН на 100 г продукту	Маса проби для визначення, г	Похибка зважування, г
0,05–1,0	20,0 ± 2,0	0,10
1,0–5,0	5,0 ± 0,5	0,05
5–20	1,0 ± 0,1	0,005
20–100	0,25 ± 0,02	0,001
100–250	0,1 ± 0,01	0,0005

Електроди перед кожним титрування на 5 хв поміщаються в дистильовану воду, після чого насухо протираються сухою тканиною. Стакан встановлюється на титрувальний стенд, регулюючи його положення так, щоб електроди наполовину були зануреними у розчин. Включається мішалка, її оберти регулюються так, щоб незважаючи на енергійне перемішування, розчин не розбризкувався і в ньому не утворювались повітряні бульбашки.

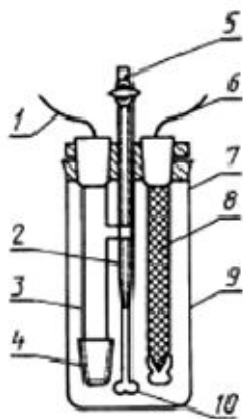


Рис. 1. Установка потенціометричного титрування [7]:

1 – провід для електрода порівняння; 2 – подовжений кінець бюретки (перед мішалкою); 3 – електрод порівняння; 4 – трубка із скляним штифтом; 5 – бюретка; 6 – екранований провід для скляного електрода; 7 – кришка; 8 – скляний електрод; 9 – стакан; 10 – мішалка

Заповнюється бюретка порцією 0,1 моль/дм³ спиртовим розчином соляної кислоти, яка встановлюється на штативі, який розміщується так, щоб кінець бюретки на 25 мм був опущений в рідину в стакані. Далі відбувається власне титрування. Титрант додається у невеликих порціях по 0,1 см³. Після кожної такої порції виконується вимірювання потенціалу, результати фіксуються. Після встановлення постійного потенціалу записується об'єм розчину, що додається із

бюретки, і показання вимірювального приладу (якими є потенціал, що не змінюється протягом 1 хв більше, ніж на 5 мВ). На початку титрування, а також у точках перегину кривої титрування, коли додавання 0,1 моль/дм³ спиртового розчину соляної кислоти викликає зміну потенціалу більше, ніж на 30 мВ, додаються порції розчину по 0,05 см³. Титрування закінчується, коли потенціал після додавання 0,1 н спиртового розчину соляної кислоти змінюється менше, ніж на 5 мВ.

Видаляється розчин, що титрується, промиваються електроди й кінець бюретки толуолом, потім ізопропанолом, а закінчується промивання дистильованою водою. Перед наступним титруванням для відновлення водного гелевого шару скляного електрода він занурюється у дистильовану воду не менше ніж на 5 хв.

Після проведення досліду наносяться на графік об'єми 0,1 моль/дм³ спиртового розчину соляної кислоти, що додаються при титруванні і ЕРС, визначену аналізатором іонів АІ-123 (рис. 2).

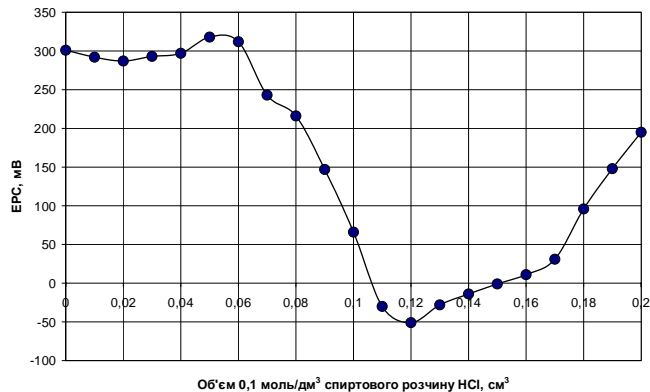


Рис. 2. Крива потенціометричного титрування зразка біодизеля, виготовленого при співвідношенні метанолу до гідроксиду калію як 10 до 0,7

Індикація точки еквівалентності проводиться за різкого стрибка величини вимірюваної ЕРС (найменше значення), яка змінюється завдяки зміні рівноважного потенціалу індикаторного (робочого) електрода ($E_{роб}$) в результаті хімічної реакції за участю зразка біодизеля. В даному випадку точка еквівалентності відповідає $ЕРС = -51$ мВ, яка отримується при додаванні до розчину біодизеля об'єму $V_1 = 0,12$ см³ 0,1 моль/дм³ спиртового розчину НСІ.

Для кожної серії зразків проводиться контрольний дослід, при якому титрується 125 см³ розчинника порціями 0,05 см³ соляної кислоти. Фіксуються найменше значення ЕРС та об'єм титрувального розчину, що йому відповідає (рис. 3).

Точка еквівалентності контрольного дослідження потенціометричного титрування відповідає $ЕРС = 249$ мВ, яка отримується при додаванні до розчинника об'єму V_0

$=0,013 \text{ см}^3 0,1 \text{ моль/дм}^3$ спиртового розчину HCl .

Концентрація розчину соляної кислоти c становить $0,1 \text{ моль/дм}^3$. Маса продукту m , що аналізується, становить $21,1162 \text{ г}$.

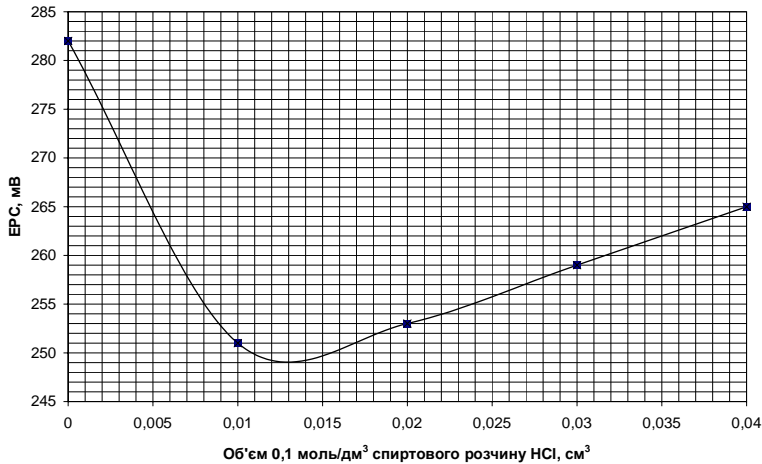


Рис. 3. Крива контрольного дослідження потенціометричного титрування

Тому за формулою (1) лужне число біодизеля, виготовленого при співвідношенні метанолу до гідроксиду калію як 10 до 0,7, становить:

$$L = \frac{56,1 \cdot 0,1 \cdot (0,12 - 0,013)}{21,1162} = 0,0362 \text{ мг/г.}$$

Отримане значення лужності біодизеля порівнюється із допустимим значенням лужності біодизеля, зазначеним в німецькому стандарті на біодизель DIN 51606 [6], яке не повинно перевищувати 5 мг/кг , і приймається рішення про очищення біодизеля від залишків лужного каталізатора.

Висновки та перспективи подальших досліджень

1. Лужний каталізатор в біодизелі викликає корозію двигунів, тому його необхідно видаляти. Більшістю стандартів на біодизель нормується не концентрація в ньому лугів, а вміст лужних металів, який визначається на атомно-абсорбційних спектрометрах. Однак їх вартість перевищує 100 тис. грн. , тому дані дослідження є надзвичайно дорогими. Разом із тим, лужні метали викликають корозію лише в сполучі з гідроксильною групою OH , тобто в вигляді лугів. Значення лужності біодизеля нормується в стандарті DIN 51606.

2. Для визначення лужності біодизеля застосовується метод потенціометричного титрування, при якому індикація точки еквівалентності проводиться за різкого стрибка величини вимірюваної ЕРС. При цьому як робочий застосовується скляний електрод, як порівняння – хлорсрібний. Лужність біодизеля розраховується за відомими концентрацією розчину соляної кислоти, яка застосовується для титрування, різницею

об'ємів титрантів для зразка біодизеля і контрольного зразка, маси зразка біодизеля, і порівнюється із стандартним значенням лужності біодизеля, який не повинен перевищувати 5 мг/кг.

Перспективним є використання пропонованого методу в дослідженнях якості біодизельного пального, оскільки вартість обладнання для визначення лужності біодизеля більш ніж в 20 разів нижча, порівняно із обладнанням для визначення вмісту лужних металів.

Пропонована методика буде використовуватися при створенні стандартів, щодо дослідження якості рідкого пального.

Література

1. Технології та технічні засоби виробництва біодизеля / [Електронний ресурс] / *В. Г. Мироненко, В. М. Поліщук, С. Є. Тарасенко, О. В. Поліщук* // Енергетика і автоматика. – 2010. – № 2(4). Режим доступу до журн.: http://www.nbuu.gov.ua/e-journals/eia/2010_2/index.htm.

2. Технології виробництва біодизеля: [курс лекцій для студ. с.-г. вузів зі спец. 8.092900 – "Екобіотехнологія"] / *В. Г. Мироненко, В. О. Дубровін, В. М. Поліщук, С. В. Драгнев*. – К. : Холтех, 2009. – 100 с.

3. EN 14214:2012: Liquid petroleum products - Fatty acid methyl esters (FAME) for use in diesel engines and heating applications - Requirements and test methods – [Valid from 2012-08-29]. - Catalogue on-line № 9, 2012. – 20 p. – (European standard).

4. Ефіри метилові жирних кислот олій і жирів для дизельних двигунів. Технічні вимоги: ДСТУ 6081:2009. – [Дійсний від 2009-01-20]. – К. : Держспоживстандарт України, 2009 – 12 с. – (Національний стандарт України).

5. ASTM D 6751-02 Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels.

6 Biodiesel Standards [Електронний ресурс]. – Режим доступу до журн.: <http://www.biodiesel-fuel.co.uk/biodiesel-standards/612>.

7. ГОСТ 11362-96. Нефтепродукты и смазочные материалы. Число нейтрализации. Метод потенциометрического титрования. – [Действителен от 1996-06-01]. – М.: Стандартиформ, 1996 – 18 с. – (Межгосударственный стандарт).
