

## Дизельне біопаливо з жировмісних відходів птахопереробних підприємств

*Досліджено й обґрунтовано технологію виробництва дизельного біопалива з відходів птахопереробних підприємств, що містять вільні жирні кислоти.*

**Ключові слова:** біопаливо, метиловий ефір, переестерифікація, курячий жир.

**Вступ.** Дизельне біопаливо, виготовлене з дешевої сировини, спроможне конкурувати з традиційними паливами нафтового походження. Воно нетоксичне, екологічно чисте і майже не містить сірки [1].

Сировиною для виробництва метилових та етилових ефірів жирних кислот можуть бути рослинні олії, тваринний і пташиний жир, сало, жовтий жир і побічні продукти риболовецької галузі. Основним компонентом олій та жирів є тригліцериди, які становлять близько 90-98% від загальної маси сировини [2]. Переестерифікація – це хімічний процес взаємодії тригліцеридів зі спиртом у присутності каталізатора, який застосовують для синтезу біопалива. Для переестерифікації використовують метанол, етанол, бутанол та інші спирти. [4]. Найбільш поширеною сировиною для виробництва дизельного біопалива в Європі є ріпакова олія [4]. Основною перешкодою для промислового виробництва такого палива є його висока собівартість. Альтернативною сировиною може бути технічний курячий жир (ТКЖ), отриманий з жировмісних відходів птахопереробних підприємств (ЖВП), вартість якого втричі нижча у порівнянні з оліями рослинного походження. ТКЖ добувають з пір'я, крові, субпродуктів, м'ясо-жирових відходів, що залишаються після розділення тушок і виробництва м'ясо-кісткового борошна.

Куряче пір'я, наприклад, має у своєму складі значну кількість жиру, вміст якого коливається від 2 до 12% в залежності від виду, віку і стану птиці. ТКЖ містить велику кількість вільних жирних кислот (ВЖК) [5]. Жири з високим вмістом ВЖК не можуть бути перетворені в дизельне біопаливо прямою переестерифікацією з використанням спиртів та лужних каталізаторів. При взаємодії ВЖК з лужним каталізатором відбувається омилення реагентів, а утворені мила уповільнюють процес конверсії тригліцеридів у біопаливо і поділ фаз, утворюючи в'язкі емульсії [5]. Щоб запобігти процесу омилення, ВЖК нейтралізують сірчаною кислотою, що знижує кислотне число до рівня, меншого 2 мг КОН/г. Цей захід надалі підвищує ефективність дії лугу в реакції каталізу.

Реакція естерифікації вільних жирних кислот проходить за схемою: ВЖК + метиловий спирт = метилові ефіри жирних кислот (біодизель) + вода. Вона досить ефективно відбувається за умови належного вибору

співвідношення ВЖК і концентрованої  $H_2SO_4$ . Попередньо очищений від домішок жир з належним кислотним числом (КЧ) потім може піддаватися переестерифікації з додаванням метанолу і лужного каталізатора КОН [5]. Наприклад, в роботі [5] обґрунтовані параметри переестерифікації жирів з КЧ 1 мг КОН/г, а проведені нами дослідження показали, що лужний каталізатор може відбуватися навіть тоді, коли рівень КЧ буде в межах 1-5 мг КОН/г, за умови повної відсутності води у вихідній сировині. В роботі [5] досліджували процес синтезу дизельного біопалива з курячого жиру з КЧ 2,3 мг КОН/г. Було встановлено, що отримання високого виходу кінцевого продукту неможливе без попередньої підготовки сировини. Автори отримали високий вихід метилових ефірів (до 95 %) з курячого жиру після проведення протягом 24 год реакції з використанням спирту та сірчаної кислоти. Очевидно, що єдиної думки стосовно умов отримання дизельного біопалива з курячого жиру у дослідників поки що немає.

**Мета досліджень** – визначити параметри процесу виробництва дизельного біопалива з курячого жиру з високим вмістом ВЖК, оптимізувати процес попередньої обробки реакційної суміші, дослідити ефективність застосування каталізаторів, визначити раціональні молярні співвідношення спирт/жир і час реакції в залежності від рівня ВЖК та ефективні параметри реакції переестерифікації для отримання якісного дизельного біопалива.

**Матеріали і методи.** В дослідженнях використовували ТКЖ, який був підігрітий до 75-80 °С і витриманий за цієї температури протягом однієї години при постійному перемішуванні для видалення вологи, а потім профільований для відокремлення нерозчинних домішок. Автори роботи [5] вважають, що рівень ВЖК в сировині треба знизити до 1% перед застосуванням лужного каталізатора. Тому першим кроком у дослідженнях була попередня підготовка ТКЖ. Курячий жир, що використовувався, мав КЧ 27 мг КОН/г. Оскільки КЧ жиру було більше, ніж 2 мг КОН/г, тому необхідно було провести попередню естерифікацію цієї сировини. Основні властивості і вміст жирних кислот у ТКЖ подані, відповідно, в табл. 1 і 2.

**Естерифікація.** Для попередньої обробки ТКЖ застосовували метанол, а як каталізатор випробову-

вали сірчану ( $H_2SO_4$ ), соляну (HCl) і азотну ( $HNO_3$ ) кислоти. Естерифікацію ВЖК проводили за різних молярних співвідношень спирт/жир, концентрацій кислотних каталізаторів і термінів проходження реакції. Експерименти проводили за температури  $60\text{ }^\circ\text{C}$  на лабораторній установці (рис. 1).

**Переестерифікація.** В реакції молярне співвідношення спирт/жир становило 6:1, кількість каталізатора КОН брали 1% за масою від вихідної кількості жиру. Також було враховано надлишок каталізатора для нейтралізації залишку ВЖК, який розраховувався для КОН за формулою:  $\% \text{ ВЖК} \times 0,64 + 1,7\%$ , а для NaOH – за формулою:  $\% \text{ ВЖК} \times 0,78 + 2,0\%$  [3]. Процес переестерифікації проводили на тій же лабораторній установці (рис. 1). Реакцію здійснювали за температури  $25$  і  $60\text{ }^\circ\text{C}$ , а час реакції був у межах 1 – 4 год. Після переестерифікації гліцериновий шар відокремлювали, а утворений метиловий ефір промивали теплою водою, фільтрували і висушували. Зразки отриманих метилових ефірів піддавали дослідженню в спеціалізованій лабораторії.

**Результати досліджень.** В роботах [5] пропонується зменшувати високий рівень ВЖК в сировині за рахунок проведення двох або трьох послідовних етапів естерифікації. Разом з тим, збільшення їх кількості знижує вихід ефірів через розчинність жиру й ефірів у метанолі [4]. Тому було зроблено спробу отримати належний рівень ВЖК вже на першому етапі, щоб забезпечити високий вихід ефіру і зменшити термін синтезу дизельного біопалива.

**Естерифікація КТЖ з сірчаною кислотою.** За еталонний каталізатор було обрано концентровану сірчану кислоту. Реакцію естерифікації проводили за різного молярного співвідношення спирт/КТЖ (10:1, 15:1, 20:1, 25:1, 30:1) і кількості  $H_2SO_4$  (3%, 6%, 15%, 20%, 35%), в залежності від рівня ВЖК, протягом однієї години за температури  $60\text{ }^\circ\text{C}$ . Початкові експерименти проводили з 3% і 6% каталізатора за різних молярних співвідношень метанол/жир. Рівень ВЖК вдалося зменшити до 11,25% при використанні 6%  $H_2SO_4$  та молярному співвідношенні метанол/жир 30:1. Стало очевидним, що необхідно збільшувати кількість  $H_2SO_4$  та метанолу. Наступні умови естерифікації були такими: молярні співвідношення метанол/жир 20:1 і

Таблиця 1

**Фізико-механічні характеристики КТЖ**

Характеристика	Одиниця вимірювання	Величина
Густина (при $15\text{ }^\circ\text{C}$ )	кг/м <sup>3</sup>	932
В'язкість (при $40\text{ }^\circ\text{C}$ )	мм <sup>2</sup> /с	59.2
Кислотне число	мг КОН/г	27
Теплота згорання	кДж/кг	39407
Вміст води	% від маси	0.3

Таблиця 2

**Вміст жирних кислот у КТЖ**

КТЖ	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:4
Вміст жирних кислот, %	19,82	3,06	6,09	37,62	31,59	1,45	0,37

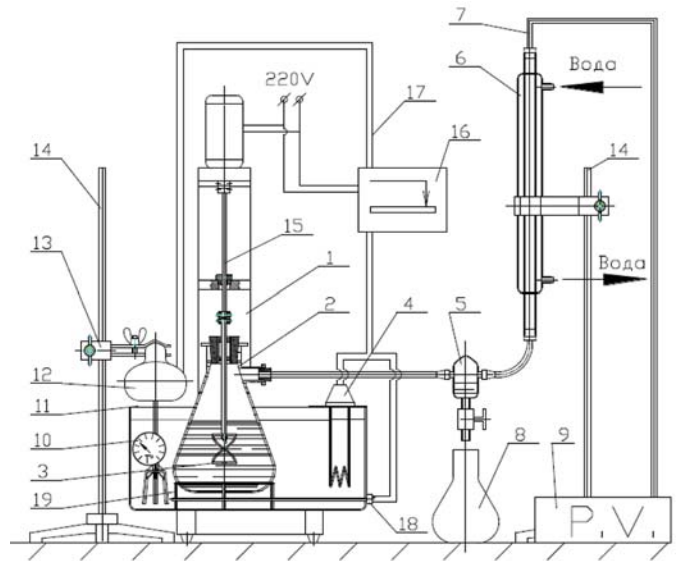


Рис. 1 – Лабораторна установка для дослідження процесу одержання дизельного біопалива: 1 – штатив з двигуном, 2 – колба для реагентів, 3 – мішалка, 4 – термостат, 5 – збірник конденсату, 6 – холодильник, 7 – трубопровід, 8 – колба для збирання конденсату, 9 – вакуумний насос, 10 – термометр, 11 – водяна “баня”, 12 – мішалка, 13 – фіксатор, 14 – штатив, 15 – вал мішалки, 16 – терморегулятор, 17 – кабель, 18 – термодатчик, 19 – підставка

30:1 та три різні кількості  $H_2SO_4$  – 15%, 20% і 35%. Час і температуру реакції не змінювали. Рівень ВЖК зменшився із зростанням кількості  $H_2SO_4$  та метанолу у порівнянні з попередньою реакцією. Так, рівень ВЖК зменшився до 6,26%, 2,27% і 1,20% при застосуванні, відповідно, 15%, 20% і 35%  $H_2SO_4$  з метанолом у молярному співвідношенні до жиру 20:1. Зауважимо, що основною метою естерифікації високоокислого жиру є зниження рівня ВЖК приблизно до 1%. За співвідношення метанол/жир 30:1 рівень ВЖК знизився до 4,92%, 1,40% і 1,04% при 15%, 20% і 35%  $H_2SO_4$ , відповідно.

**Естерифікація з соляною кислотою.** Були повторені досліди з 6%, 15% і 20% HCl та метанолом у молярному співвідношенні до жиру 20:1 і 30:1. Застосування 6% HCl не було ефективним. Рівень ВЖК зменшився до 12,99% і 12,46% при використанні метанолу у співвідношенні 20:1 і 30:1, відповідно. Тоді кількість HCl була збільшена до 15% і 20% і рівень ВЖК зменшився, відповідно, до 5,26% і 2,83% при використанні метанолу у співвідношенні до жиру 20:1. При використанні співвідношення метанол/жир 30:1 рівень ВЖК зменшився до 3,89% і 1,67% при застосуванні, відповідно, 15% і 20% HCl. Рівень ВЖК був знижений до 1% при використанні 20% HCl та молярному співвідношенні метанол/жир 30:1 за умови збільшення часу реакції до 90 хв. Кінетики естерифікації з сірчаною і соляною кислотами виявились дуже схожими.

**Естерифікація з азотною кислотою.** Азотна кислота  $HNO_3$  слабо розчиняється у метанолі. Тому її потрібно нагрівати до  $45\text{ }^\circ\text{C}$ , щоб отримати суміш спиртово-кислотного реагента. Застосування 6%  $HNO_3$  не було ефективним. Рівень ВЖК зменшився до 12,78% і 12,32% при використанні метанолу у співвідношенні

до жиру 20:1 і 30:1, відповідно. Тоді кількість  $\text{HNO}_3$  була збільшена до 15% і рівень ВЖК був зменшений до 11,97 % при використанні метанолу у співвідношенні до жиру 30:1. Тому наступні дослідження естерифікації ТКЖ з використанням  $\text{HNO}_3$  були відмінні як безперспективні.

Таким чином, каталіз концентрованою сірчаною кислотою дав найкращі результати. З огляду на те, що основною метою естерифікації було зниження рівня ВЖК ТКЖ до 1%, експерименти з її застосуванням продовжили. Додавання 35% концентрованої сірчаної кислоти до маси жиру показало більш повне перетворення ВЖК, але втрати вихідної сировини після естерифікації були найвищими. Тому як каталізатор варто застосовувати 20% сірчаної кислоти, збільшивши при цьому молярне співвідношення метанол/жир до 40:1, що забезпечує зниження кількості ВЖК до рівня, нижчого 1%.

*Вплив часових режимів на зниження рівня ВЖК.* Дослідження проводили за температури 60 °C при застосуванні трьох термінів проходження реакції: 60, 70 і 80 хв. Рівні ВЖК були 0,93%, 0,80% і 0,67% після реакції протягом 60, 70 і 80 хв з 20% вмістом  $\text{H}_2\text{SO}_4$  та молярним співвідношенням метанол/жир 40:1. Очевидно, що рівень ВЖК був меншим 1% у всіх експериментах. Естерифікація 20%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , при молярному співвідношенні метанол/жир 40:1 протягом 80 хв за температури 60 °C дозволяє стабільно знижувати кількість ВЖК до рівня, меншого 1%, що гарантує забезпечення високого виходу дизельного біопалива після переестерифікації.

*Характеристика палива після переестерифікації.* Після естерифікації рівень ВЖК у жирі становив 0,67%, що є необхідною і достатньою умовою для проведення реакції переестерифікації жиру метанолом з лужними каталізаторами. Було досліджено вплив виду каталізатора, температури і терміну реакції на властивості дизельного біопалива. Вихід біопалива збільшувався зі збільшенням температури реакції від 25 °C до 60 °C, але істотно не змінювався зі збільшенням терміну реакції. Мінімальний вихід дизельного біопалива склав 71,3% (протягом чотирьох годин реакції за температури 25 °C з каталізатором  $\text{NaOH}$ ), а максимальний – 88,5% (за 60 хв реакції за температури 60 °C з каталізатором  $\text{KOH}$ ).

Як правило, густина дизельного біопалива зменшувалась зі збільшенням часу і температури реакції. Досліди показали, що немає істотної різниці між густиною палива після переестерифікації, яка проводилась з метилатами калію і натрію  $\text{KOMe}$  і  $\text{NaOMe}$ , в порівнянні з  $\text{KOH}$  і  $\text{NaOH}$ . В'язкість зменшується зі збільшенням часу і температури реакції, але існує значна різниця між в'язкістю при використанні  $\text{KOMe}$  і  $\text{NaOMe}$ , в порівнянні з використанням  $\text{KOH}$  і  $\text{NaOH}$ . Вміст залишкового метанолу у паливі коливається від 0,01% до 0,20%. Це вказує на те, що його вміст майже не залежить від параметрів реакції переестерифікації. Температура спалаху в закритому тиглі майже не змінюється і знаходиться в діапазоні 170-173 °C. КЧ жиру після естерифікації становило 0,67 мг  $\text{KOH}/\text{г}$ , а після переестерифікації КЧ палива зменшилось до 0,22-0,3 мг  $\text{KOH}/\text{г}$ . Теплота згорання палива близька

до 40 мДж/кг і дещо нижча, ніж у нафтового дизельного палива. Ступінь корозії мідної пластини досить низький, що вказує на низький рівень агресивності палива по відношенню до деталей дизельного двигуна.

#### **Висновки:**

1. Сірчана кислота – найбільш ефективний каталізатор для зниження рівня ВЖК при естерифікації курячого жиру.

2. Зниження рівня ВЖК при естерифікації курячого жиру суттєво залежить від молярного співвідношення метанол/жир, кількості і виду кислотного каталізатора і терміну реакції.

3. Початковий рівень ВЖК у курячому жирі (15-27 %) може бути зменшений до 1% при використанні 20%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до маси жиру та метанолу в молярному співвідношенні до жиру 40:1 у реакції за температури 60 °C протягом 80 хв.

4. В'язкість біопалива зменшується зі збільшенням температури реакції.

5. Густина, температура спалаху, вміст метанолу, температура застигання, теплота згорання, кислотне число і корозія на мідній пластинці дизельного біопалива істотно не залежать від параметрів реакції переестерифікації.

#### **Список літератури**

1. Аронов, Э.Л. Производство и применение биодизельного топлива (с рапсовым маслом) в сельском хозяйстве [Текст] / Э.Л. Аронов // Техника и оборудование для села. – 2007. – №3. – С. 38-40.
2. Вагнер В.А. Применение альтернативных тотоплив в ДВС [Текст] / В.А. Вагнер // Двигателестроение. – 2000. – №3. – С. 2 – 16
3. Van Gerpen, J.H., Biodiesel production technology [Текст] / J.H. Van Gerpen, B. Shanks, R. Pruszko // National Renewable Energy Laboratory Report, NREL/SR-510-36244, 2004.
4. Дубровін В.О. Біопалива (технологія, машини і обладнання) / В.О. Дубровін, М.О. Корчемний, І.П. Масло [та ін.]. – К.: Енергетика і електрифікація, 2004. – 256 с.
5. Canakci, M. Biodiesel production via acid catalysis from technical animal fats with high free fatty acids [Текст] / M. Canakci, J.H. Van Gerpen // Trans. of ASAE. – 1999. – № 42(5):12. – P. 13-26.

**Анотація.** *Исследована и обоснована технология производства дизельного биотоплива из жиросодержащих отходов птицеперерабатывающие предприятия, содержащих свободные жирные кислоты.*

**Summary.** *Investigated and substantiated technology production of biodiesel from fat-containing waste poultry processors with significant levels of free fatty acids.*