

## ДИЗЕЛЬНОЕ БИОТОПЛИВО С ЖИРОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ ПТИЦЕВОДСТВА

*Михаил Муштрук, Юрий Сухенко*

*Национальный университет биоресурсов и природопользования Украины  
Украина, Киев, ул. Героев Обороны, 15*

*Michail Mushtruk, Yuriy Sukhenko*

*National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine  
Str. Heroiv Oborony, 15, Kiev, Ukraine*

**Аннотация.** Исследована и обоснована технология производства дизельного биотоплива из жиросодержащих отходов птицеперерабатывающих предприятий, имеющих значительное содержание свободных жирных кислот.

**Ключевые слова:** переэстерификация, биотопливо, метиловый эфир, куриный жир.

### ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМЫ

Дизельное биотопливо, изготовленное из дешевого сырья, способно конкурировать с традиционными топливами нефтяного происхождения. Оно не токсично, экологически чистое и почти не содержит серы [1].

Сырьем для производства метиловых и этиловых эфиров жирных кислот могут быть растительные масла, животный и птичий жир, сало, желтый жир и побочные продукты рыболовной отрасли. Основным компонентом масел и жиров являются триглицериды, которые составляют около 90-98 % от общей массы сырья [2].

В реальных условиях производства не исключены периодические выбросы жировых отходов, что приводит к потерям жиросодержащего сырья, ухудшая экологическую ситуацию [1]. Поэтому в задачи птицеперерабатывающей промышленности входит получение не только пищевых продуктов из высококачественного сырья, но и побочных продуктов с целью уменьшения отходов производства [2, 3]. В последнее время все чаще обсуждается необходимость замены топлива из нефти, угля и газа на биотопливо. Одним из возможных направлений получения биотоплива является использование отходов переработки биосырья [4].

Существует великое множество видов топлив из биоотходов. Различают газообраз-

ное биотопливо (биогаз, водород), получаемое за счет разложения органических остатков бактериями (ферментация), твердое биотопливо (дрова, солома) [12]. Но наиболее актуально в настоящее время получение жидкого биотоплива для двигателей внутреннего сгорания и автомобилей [9].

### ЦЕЛЬ ИССЛЕДОВАНИЯ

Установление возможности получения биотоплива из жиросодержащих отходов птицеперерабатывающих предприятий с высокой кислотностью.

Для достижения указанной цели решались следующие задачи:

изучение химического состава жиросодержащих отходов, образующихся при разделывании куриных тушек;

извлечение жира из объекта исследования;

гидрирование извлеченного жира;

исследование возможности получения биотоплива способом переэстерификации жиров.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В исследованиях использовали куриный технический жир (КТЖ), который был подогрет до 75–80 °С и выдержан при этой температуре в течение одного часа при постоянном перемешивании для удаления влаги, а затем профильтрованный для отделения нерастворимых примесей.

Авторы работы [13] считают, что уровень свободных жирных кислот (СЖК) в сырье надо снизить до 1% перед применением щелочного катализатора для выполнения переэстерификации жира. Поэтому первым ша-

гом в исследованиях была предварительная подготовка КТЖ. Жир, что использовался, имел кислотное число (КЧ) 5-45 мг КОН/г. Поскольку КЧ жира было более 2 мг КОН/г, поэтому необходимо было провести эстерификацию этого сырья.

Определение содержания воды, белков, липидов и минеральных веществ (зола) осуществляли стандартными методами по ГОСТ 7636-85 [3,5]. КЧ (количество СЖК) определяли по методике ГОСТ 52110 [6]. Количество синтезированных метиловых эфиров жирных кислот, плотность биотоплива и содержание в нем серы определяли в соответствии с ДСТУ 6081:2009 и EN 14214:2003 [7].

Для вытапливания жира жиродержащая смесь была измельчена, к ней добавлена вода в соотношении субстрат /вода 2:1. Смесь нагревалась до температуры 75–80 °С и настаивалась в течение 40 минут.

Отделение жира от водно-белковой части осуществляли центрифугированием при частоте вращения ротора центрифуги 3000 об/мин и в течение 20 минут. На рис. 1 показана зависимость выхода жира от температуры вытапливания.

Характер кривой (рис. 1) свидетельствует о том, что по мере поднятия температуры от 55 до 80 °С выход жира увеличивается на 28 %. При подъеме температуры до 100 °С он снижается. Причиной этого является, по-видимому, образование липид-белковых комплексов при чрезмерно повышении температуры. Таким образом, оптимальным уровнем температуры вытапливания является 80 °С.

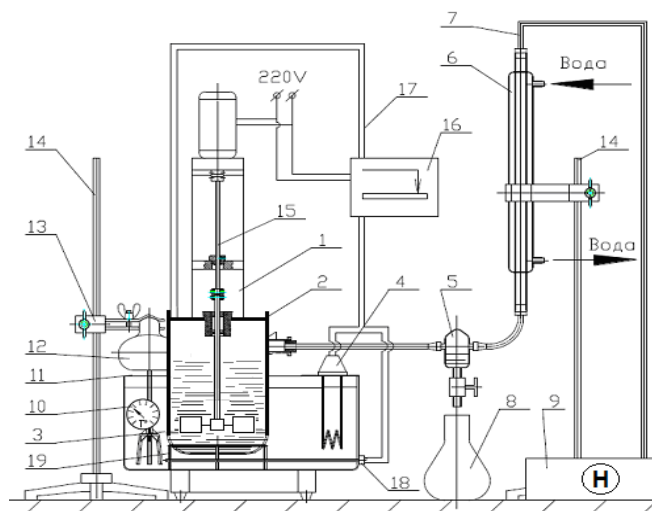
При указанной температуре интенсифицируются процессы тепловой денатурации белков, разрушается структура клеток, что обеспечивает увеличение выхода жира до 83 %.

*Эстерификация.* Для предварительной обработки КТЖ применяли метанол, а в качестве катализатора испытывали серную ( $H_2SO_4$ ), соляную (HCl) и азотную ( $HNO_3$ ) кислоты [10,15,18]. Эстерификацию СЖК проводили при различных молярных соотношениях спирт/жир, концентрациях кислотных катализаторов и продолжительности реакции. Эксперименты проводили с нагревом реакционной смеси до 60°C на лабораторной установке (рис. 2.).



Рис. 1. Зависимость выхода жира от температуры вытапливания

Fig. 1. Dependence of the fat from the melting point



**Рис. 2.** Лабораторная установка для исследования процесса получения дизельного биотоплива: 1 – штатив с двигателем, 2 – колба для реагентов, 3 – мешалка, 4 – термостат, 5 – сборник конденсата, 6 – холодильник, 7 – трубопровод, 8 – колба для сбора конденсата, 9 – вакуумный насос, 10 – термометр, 11 – водяная "баня", 12 – мешалка, 13 – фиксатор, 14 – штатив, 15 – вал мешалки, 16 – терморегулятор, 17 – кабель, 18 – температурный датчик, 19 – подставка.

**Fig. 2.** Laboratory setup for studying the process of obtaining biodiesel

*Переэтерификация.* В реакции молярное соотношение спирт/жир составляло 6:1, количество катализатора КОН брали 1% к массе исходного количества жира. Также был учтен избыток катализатора для нейтрализации остатка СЖК, который рассчитывался, по формуле:  $\% \text{СЖК} \times 0,64 + 1,7 \%$  для КОН, или по формуле:  $\% \text{СЖК} \times 0,78 + 2,0 \%$  для NaOH [9, 14]. Процесс переэтерификации проводили на той же лабораторной установке (рис. 2). Реакцию проводили при температуре 25 и 60 °С, а время реакции было в пределах 1...4 час. После переэтерификации глицириновый слой отделяли, а образующийся метиловый эфир промывали теплой водой, фильтровали и высушивали. Образцы полученных метиловых эфиров подвергали испытаниям в специализированной лаборатории.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В работах [12,13] предлагается уменьшать высокий уровень СЖК в сырье за счет проведения двух или трех последовательных этапов эстерификации. Вместе с тем, увеличение их количества снижает выход эфиров благодаря растворимости жиров и эфиров в метаноле [17]. Поэтому была предпринята

попытка получить надлежащий уровень СЖК уже на первом этапе, чтобы обеспечить высокий выход эфира и уменьшить продолжительности синтеза дизельного биотоплива.

*Эстерификация КТЖ с серной кислотой.* В качестве эталонного катализатора была выбрана концентрированная серная кислота. Реакцию эстерификации проводили при различных молярных соотношениях спирт/ТКЖ (10:1, 15:1, 20:1, 25:1, 30:1) и количествах катализатора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (3%, 6%, 15%, 20%, 35%), в зависимости от уровня СЖК, в течение одного часа при температуре 60°С. Начальные эксперименты проводили с 3% и 6% катализатора при различных молярных соотношениях метанол/жир. Уровень СЖК удалось уменьшить до 11,25% при использовании 6%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и молярном соотношении метанол/жир 30:1. Стало очевидным, что необходимо увеличивать количество  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и метанола. Следующие условия эстерификации были такими: молярные соотношения метанол/жир 20:1 и 30:1, количество  $\text{H}_2\text{SO}_4$  - 15%, 20% и 35%. Время и температуру реакции не меняли. Уровень СЖК уменьшался с увеличением количества  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и метанола по сравнению с предыдущей реакцией. Например, уровень СЖК уменьшился до

6,26%, 2,27% и 1,20 % при применении соответственно, 15%, 20% и 35%  $H_2SO_4$  с метанолом в молярном соотношении к жиру 20:1. Например, что основной целью эстерификации высококислотных жиров является снижение уровня СЖК примерно до 1%. При использовании соотношения метанол/жир 30:1 уровень СЖК снизился до 4,92%, 1,40% и 1,04% при наличии 15%, 20% и 35%  $H_2SO_4$ , соответственно.

*Эстерификация с соляной кислотой.* Были повторены опыты с 6% , 15% и 20%  $HCl$  и метанолом в молярном соотношении к жиру 20:1 и 30:1. Применение 6%  $HCl$  не было эффективным . Уровень СЖК уменьшился до 12,99% и 12,46 % при использовании метанола в соотношении 20:1 и 30:1, соответственно. Когда количество  $HCl$  увеличили до 15% и 20%, уровень СЖК уменьшился, соответственно, до 5,26% и 2,83% при использовании метанола в соотношении к жиру 20:1. При использовании соотношения метанол/жир 30:1 уровень СЖК уменьшился до 3,89% и 1,67% в случае применения соответственно, 15% и 20%  $HCl$ . Уровень СЖК был снижен до 1 % при использовании 20 %  $HCl$ , молярном соотношении метанол/жир 30:1 и увеличении продолжительности реакции до 90 мин. Кинетики эстерификации с серной и соляной кислотами оказались очень похожими.

*Эстерификация с азотной кислотой.* Азотная кислота  $HNO_3$  плохо растворяется в метаноле. Поэтому ее нужно нагревать до 45 °С, чтобы получить смесь спиртовокислотного реагента. Применение 6%  $HNO_3$  не было эффективным. Уровень СЖК уменьшился до 12,78% и 12,32% при использовании метанола в соотношении к жиру 20:1 и 30:1, соответственно. Когда, количество  $HNO_3$  увеличили до 15%, уровень СЖК уменьшился до 11,97 % при использовании метанола в соотношении к жиру 30:1. Поэтому исследования эстерификации КТЖ с использованием  $HNO_3$  были отменены как бесперспективные.

Таким образом, катализ концентрированной серной кислотой дал лучшие результаты. Учитывая, что основной целью эстерификации было снижение уровня СЖК КТЖ до 1%, эксперименты с ее применением продолжили. Добавление 35% концентрирован-

ной серной кислоты к массе жира показало более полное превращение СЖК, но потери исходного сырья после эстерификации были большими. Поэтому, в качестве катализатора следует применять 20 % серной кислоты, увеличив при этом молярное соотношение метанол/жир до 40:1 , что обеспечивает снижение количества СЖК до уровня ниже 1%.

*Влияние временных режимов на снижение уровня СЖК.* Исследования проводились при температуре 60 °С при применении трех продолжительностей прохождения реакции – 60, 70 и 80 мин . Уровни СЖК были соответственно, 0,93%, 0,80% и 0,67% после реакции в течение 60, 70 и 80 мин с 20%  $H_2SO_4$  и молярном соотношении метанол/жир 40:1. Таким образом уровень СЖК был менее 1 % во всех экспериментах. Эстерификация с 20% катализатора  $H_2SO_4$  при молярном соотношении метанол/жир 40:1 в течение 80 мин при температуре 60 °С позволяет стабильно снижать количество СЖК до уровня менее 1%, что гарантирует обеспечение высокого выхода дизельного биотоплива после переэстерификации.

*Характеристика топлива после переэстерификации.* После эстерификации уровень СЖК в жире составил 0,67%, что является достаточным условием для проведения реакции переэстерификации жира метанолом в присутствии щелочных катализаторов. Было исследовано влияние вида катализатора, температуры реагентов и продолжительности реакции на свойства дизельного биотоплива. Результаты исследований представлены в табл. 1.

Выход биотоплива увеличивался с увеличением температуры реакции от 25 °С до 60 °С, но существенно не менялся с увеличением продолжительности реакции. Минимальный выход дизельного биотоплива составил 71,3% ( за четыре часа реакции при 25 °С с катализатором  $NaOH$  ), а максимальный – 88,5 % (за 60 мин. реакции при 60 °С с катализатором  $KOH$ ).

Как правило, плотность дизельного биотоплива уменьшается с увеличением времени и температуры реакции. Очевидно (табл. 1), нет существенной разницы между плотностью топлива после переэстерификации, проводимой с метилатами калия и натрия  $KOMe$  и  $NaOMe$  по сравнению с  $KOH$

и NaOH. Вязкость топлива уменьшается с увеличением времени и температуры реакции, но существует значительная разница между вязкостью при использовании KOMe и NaOMe по сравнению с KOH и NaOH.

Содержание остаточного метанола в топливе колеблется от 0,01% до 0,20%.

Это указывает на то, что содержание метанола в биотопливе почти не зависят от параметров реакции переэтерификации.

Температура вспышки в закрытом тигле стабильная и находится в диапазоне 170-173 °С. КЧ жира после эстерификации составляло 0,67 мг KOH/г, а после переэтерификации КЧ топлива уменьшилось до 0,22–0,3 мг KOH/г. Теплота сгорания топлива близка к 40 мДж/кг и несколько ниже, чем у нефтяного дизельного топлива. Степень коррозии медной пластины достаточно низкая, что указывает на низкий уровень агрессивности

топлива по отношению к деталям дизельного двигателя.

## ВЫВОДЫ

1. Серная кислота – наиболее эффективный катализатор для снижения уровня СЖК при эстерификации куриного жира.

2. Снижение уровня СЖК при эстерификации куриного жира существенно зависит от молярного соотношения метанол/жир, количества и вида кислотного катализатора и продолжительности реакции.

3. Начальный уровень СЖК в курином жире (15–27%) может быть уменьшен до 1% при использовании 20% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> к массе жира и метанола в молярном соотношении к жиру 40:1 в реакции при температуре 60 °С в течение 80 мин.

**Таблица 1.** Свойства дизельного биотоплива из технического куриного жира\*

**Table 1.** Properties of biodiesel from chicken fat technical\*

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>9</i>	<i>10</i>	<i>11</i>	<i>12</i>	<i>13</i>
<i>a</i>	25	1	886	1	170	0.04	4	40	0.03	0.30	5.4	80
<i>a</i>	25	2	885	1	171	0.11	3	40	0.03	0.29	5.2	82
<i>a</i>	25	4	884	1	172	0.13	3	40	0.03	0.25	5.1	85
<i>a</i>	60	1	885	1	171	0.01	2	40	0.03	0.25	5.1	88
<i>a</i>	60	2	884	1	171	0.01	2	40	0.04	0.24	5.0	87
<i>б</i>	25	1	885	1	170	0.12	3	40	0.02	0.30	5.4	73
<i>б</i>	25	2	885	1	172	0.06	2	40	0.03	0.29	5.3	72
<i>б</i>	25	4	884	1	172	0.03	2	40	0.02	0.24	5.2	71
<i>б</i>	60	1	885	1	171	0.20	2	40	0.02	0.28	5.2	79
<i>б</i>	60	2	884	1	172	0.08	2	40	0.01	0.24	5.1	78
<i>в</i>	25	1	891	1	170	0.02	4	40	НП	0.30	6.7	85
<i>в</i>	25	2	890	1	172	0.01	3	40	0.02	0.27	6.3	83
<i>в</i>	25	4	888	1	172	0.01	3	40	0.01	0.25	5.8	82
<i>в</i>	60	1	887	1	171	0.01	3	40	0.01	0.29	5.6	89
<i>в</i>	60	2	886	1	172	0.01	3	40	0.01	0.26	5.6	85
<i>в</i>	60	4	886	1	172	0.01	3	40	0.01	0.24	5.6	86
<i>г</i>	25	1	891	1	171	0.03	4	39	НП	0.30	6.8	76
<i>г</i>	25	2	890	1	171	0.12	3	40	0.02	0.28	6.2	79
<i>г</i>	25	4	888	1	172	0.05	3	40	0.04	0.25	5.9	80
<i>г</i>	60	1	886	1	171	0.20	2	40	0.02	0.26	5.4	86
<i>г</i>	60	2	886	1	173	0.12	2	40	0.01	0.25	5.5	85

\* 1 – катализатор (а – KOH, б – NaOH, в – KOMe, г – NaOMe), 2 – температура реакции(° С), 3 – время реакции (час), 4 – плотность (15 °С, кг/м<sup>3</sup>), 5 – коррозия медной пластины (степень коррозии), 6 – температура вспышки в закрытом тигле (° С), 7 – содержание метанола (%), 8 – температура застывания (° С), 9 – теплота сгорания (мДж / кг), 10 – свободный глицерин (%), 11 – кислотное число (мг KOH /г), 12 – вязкость (40 °С, мм<sup>2</sup> /с), 13 – выход дизельного биотоплива (%), НП – не проверяли.

4. Вязкость биотоплива уменьшается с увеличением температуры реакции.

5. Плотность, температура вспышки, содержание метанола, температура застывания, теплота сгорания, кислотное число и коррозия на медной пластинке дизельного биотоплива существенно не зависят от параметров реакции переэстерификации.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Aronov E.L. 2007: Proizvodstvo i primenenie biodizelnogo topliva (s rapsovogo masla) v selskom hozjaistva / E.L. Aronov // *Texnika i oborudovanie dlja sela* – №3. – 38 – 40.
2. Vagner V.A. 2000: Primenenie alternativnych topliv v DVS / V.A. Vagner // *Dvigatellestroenie* – №3. – 2 – 16
3. Rydakov O.B. 2005: Giru. Chimichiskij sostav. Technologija girov i ekspertiza kachestva / O.B. Rydakov, A.N. Ponomarov i dr // – 312.
4. GOST 52368-2005. Topливо dizelnoe EVRO. Texnicheskie uslovija. - 40.
5. Bezzybov L.P. 1956: Ximija girov. Metodu laboratornogo kontrolja proizvodstva. – M.: – 225.
6. GOST 2003: GOST 52110-2003. Giru givotnue. Metodu opridelenija kislotnogo chisla.
7. Gerpen Van J.H. 2004: Biodiesel production technology / J.H. Van Gerpen, B. Shanks, R. Pruszko // *National Renewable Energy Laboratory Report, NREL/SR-510-36244*.
8. Darnoko D. 2000: Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor / D. Darnoko, M. Cheryan // *JAOCS* – № 77(12). – 63–67.
9. Golovenchik E.I. 2005: Zarubegnuj oput organizacii proizvodstva I ispolzuvanija dizelnogo biotopliva na osnove prodyktov pererabotki givotnogo surja / E.I. Golovenchik // *Agroekonomika* – № 8. – 40 – 42.
10. Dybrovin V.O. 2004: Biopaluva (texnologija, mashunu i obladnannja) / V.O Dybrovin, M.O. Korchmennuj, I.P. Maslo [ta in.] // – K.: «Energetika i elektrifikacsja». – 256.
11. Sridharan R. 1974: Transesterification reactions / Sridharan R, Mathai M. // *JAOCS* – № 87(22). – 83–87.
12. Gerpen Van J.H. 2007: Biodiesel: An alternative fuel for compression ignition engines / J.H. Van Gerpen, C.L. Peterson, C.E. Goering // *American Society of Agricultural and Biological Engineers Distinguished Lecture Series* – №31:1, –22.
12. Polischuk V. 2012: Alternatsvnuie dizelnuie topliva / V. Polischuk, V. Dybrovin, A.V. Polischuk // – *Motrol.* – №14. – 20–31.
13. Canakci M. 1999: Biodiesel production via acid catalysis / M. Canakci, J.H. Van Gerpen // *Trans. of ASAE*. – № 42(5):12. – 3–10.
14. Ruwwe J. Metal alkoxides as catalysts for the biodiesel production. / J. Ruwwe // *Chemistry Today*. – 2008. – № 26(1); – 26–28.
15. Canakci M. 2007: Combustion characteristics of a turbocharged DI compression ignition engine fueled with petroleum diesel fuels and biodiesel / M. Canakci // *Bioresource Technology*. – № 98. – 11–67.
16. Kondamudi N.A 2009: Green process for producing biodiesel from feather meal / N. Kondamudi, J. Strull, S.K. Mohapatra // *J. Agric. Food Chem.* – № 57:61. – 63–66.
17. Dale N. True metabolizable energy of feather meal / N. Dale // *J. Appl. Poult. Res.* – 1992. – № 1:3. – 31–34.
18. Gheorghe Hubca. 2008: Biocombustibili: biodiesel, sun diesel / Gheorghe Hubca, Angela Lupu, Corneliu Anton Cociașu. București, Vatrix Ro. – 497.
19. Zaharchuk V. 2010: Dizelnoe toplivo na osnove isopropilovuh efirov / V. Zaharchuk, V. Tkachuk // – *Motrol.* – №12. – 188–193.
20. Kawahara D.K. 1979: Process for Producing Lower Alcohol Esters of Fatty Acids / D.K. Kawahara, T.O. Yoshihara // *U.S. Patent* 4,164,506.

#### BIODIESEL WITH FAT-CONTAINING POULTRY WASTE

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

**Key words:** trans esterification, biofuels, methyl ester, chicken fat.