

УДК 662.756.3+547.915

DOI <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2023.4/26>**Бондаренко С.Г.**Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»**Василькевич О.І.**Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»**Абрамова А.О.**Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

## ВДОСКОНАЛЕНА ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ БІОДИЗЕЛЬНОГО ПАЛИВА З ВІДПРАЦЬОВАНИХ ОЛІЙ

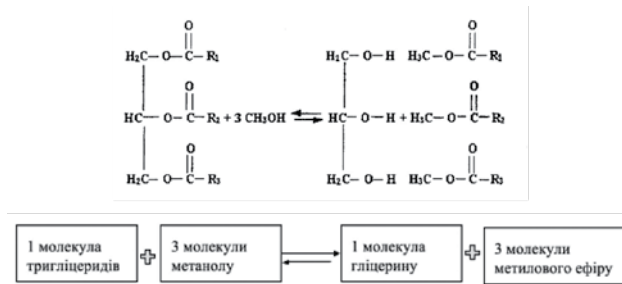
У статті розглянуто ефективний та практичний підхід до використання відпрацьованих олій у процесі виробництва біопалива. Показано, що потрапляння відпрацьованої забрудненої олії до навколишнього середовища завдає великої шкоди довкіллю і негативно впливає на здоров'я людей. Проведений аналіз літературних джерел щодо існуючих технологій отримання біодизельного палива показав суперечливий характер ряду досліджень. Метою цього дослідження є вивчення переестерифікації відпрацьованої олії для визначення технологічних режимів процесу і модифікації технології отримання біодизеля. Для вивчення особливостей взаємодії реакції переестерифікації відпрацьованої олії метиловим спиртом використана лабораторна установка з можливістю термостатування реакційної суміші. Для аналізу впливу параметрів процесу переестерифікації були досліджені вплив температури реакційної суміші та концентрації каталізатора на вихід метилових естерів в кінцевому продукті. У дослідженні показано, що збільшення концентрації каталізатора та часу проведення реакції підвищує вихід цільового продукту. При цьому температура проведення процесу переестерифікації не суттєво впливає на вихід кінцевого продукту. Встановлено, що при використанні відпрацьованої олії сировина потребує доочищення, а наявність в олії вільних жирних кислот, призводить до появи додаткової реакції. Запропоновано схему виробничого процесу, враховуючи фактори, що впливають на вихід біодизеля: відношення олії та спирту, кількість каталізатора, температура, тривалість реакції. Встановлено, що визначений загальний вихід метилових естерів із відпрацьованих олій у порівнянні з виходом продукту при застосуванні в якості вихідної сировини тригліцеридів, з яких складається чиста олія, дозволить правильно вести розрахунки і проводити налаштування технологічної схеми виробництва біодизеля із відпрацьованих олій. На основі отриманих результатів експерименту і їх аналізу запропоновано корегування технологічної схеми для отримання біодизеля, що забезпечить достатньо високий вихід кінцевого продукту.

**Ключові слова:** біодизельне паливо, відпрацьована олія, каталізатор, технологія переестерифікації, метиловий естер.

**Постановка проблеми.** Збільшення кількості відпрацьованої олії від закладів громадського харчування є нагальною проблемою не тільки в Україні, а й у всьому світі. Викидання забрудненої олії призводить до проблем забруднення навколишнього середовища, а зокрема і стічних вод. Використання олій, що були піддані багаторазовому нагріванню, стає потенційною причиною проблем для здоров'я людини. Однак такі відходи мають істотний потенціал як поновлюване джерело енергії. Головною метою всієї діяльності при вирішенні проблеми відходів є максимальне скорочення їх потрапляння на полігони та у стічні

води із попутною утилізацією енергетичного потенціалу цих відходів. Відоме застосування відпрацьованих олій при виробництві мила, термічному крекінгу або виробництві біопалива [1]. Тому напрямок розроблення та вдосконалення технології отримання біодизельного палива з відпрацьованих олій є актуальним.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** В основі процесу виробництва біодизеля лежить трансестерифікація вихідної сировини – олій та жирів. Перебіг реакції одержання метилових естерів жирних кислот з олії схематично зображено на рис. 1.



**Рис. 1. Отримання метилового ефіру жирної кислоти олій: R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> – залишки жирної кислоти**

В результаті реакції утворюються суміш естерів і гліцерин. Дана реакція проходить ступінчасто з отриманням моно і дигліцеридів як проміжних продуктів. Реакція проходить в присутності катализатора.

Отриманий в результаті трансестерифікації відпрацьованої олії продукт є поновлювальним енергетичним ресурсом, що значно зменшує екологічне навантаження на навколишнє середовище і призводить до економії ресурсів, що не поновлюються [2–7]. Важливою перевагою палив на основі олій є більш висока екологічність як під час виробництва, так і при застосуванні, і зокрема той факт, що біодизельне паливо біологічно розкладається за 21–28 днів на 99%.

При використанні відпрацьованої олії при отриманні біодизеля вихід метилових естерів може відрізнитись від їх виходу при застосуванні свіжої олії в якості вихідної сировини. Багаторазове нагрівання, присутність інших речовин при кипінні олій можуть суттєво змінити її властивості. Ця обставина вимагає проведення додаткових експериментальних досліджень реакції переестерифікації при використанні в якості вихідної сировини відпрацьованої олії.

У виробництві біодизеля в якості катализаторів використовують такі речовини: сульфатна або інші сильні кислоти, гідроксид натрію або калію, метилат калію. Огляд різних методів виробництва біодизеля при використанні різних спиртів і катализаторів наведений в роботах [2, 3, 8, 9].

Використання лужного катализатора має переваги над кислотним завдяки більшій швидкості перебігу реакції (приблизно 30 хвилин порівняно з 1–8 годинами для кислотного катализатора). При цьому вихід кінцевого продукту однаковий і становить приблизно 90% в обох випадках [9]. Для олій з високим вмістом вільних жирних кислот рекомендують попередню обробку, яка полягає в проведенні реакції естерифікації з використанням кислотного катализатора з метою перетворення вільних жирних кислот (ВЖК) у відповідні естери. Завдяки такому

підходу, досягають досить високі показники виходу продукту навіть при високому початковому процентному вмісті вільних жирних кислот [10]. В результаті попередньої обробки з використанням в якості катализатора, наприклад, гідроксиду натрію або калію, гліцериди в олійно-естеровій фазі трансестерифікуються, що дозволяє отримати найкращий вихід продукту. В роботах [8,9] показано, що метоксиди натрію та калію є більш ефективними, ніж відповідні гідроксиди. При цьому вони мають більшу вартість, викликають утворення різних побічних продуктів і вимагають високої якості олій і безводного метанолу. З іншого боку, взаємодія гідроксиду натрію або калію з вільними жирними кислотами призводить до утворення води. Така реакція є небажаною, бо вода може вступати в реакцію гідролізу з тригліцеридами або естерами [9]. Тим не менше, незважаючи на нижчу активність, при використанні гідроксидів натрію і калію можна отримати високий вихід продукту за рахунок збільшення кількості катализатора [11].

Виробництво біодизеля активно досліджується вже протягом більше, ніж 30 років. Були проведені дослідження як для «чистої» олії і жирів [9, 11–14], так і для більш дешевої сировини, такої як відпрацьовані олії, тваринних жирів та ін. [5, 10–15]. При цьому деякі наведені результати досліджень носять суперечливий характер. Технологічні особливості процесів наводяться в обмеженому обсязі. Також на даний час немає даних по виходу кінцевого продукту при використанні відпрацьованих олій і кінетиці їх переестерифікації.

**Метою статті** є аналіз технологічних особливостей процесу переестерифікації рослинних жирів (олій) в присутності лужного катализатора і дослідження застосування обраного методу обробки для отримання якісного біопалива з відпрацьованих олій.

У відповідності до поставленої мети у роботі сформульовані такі завдання:

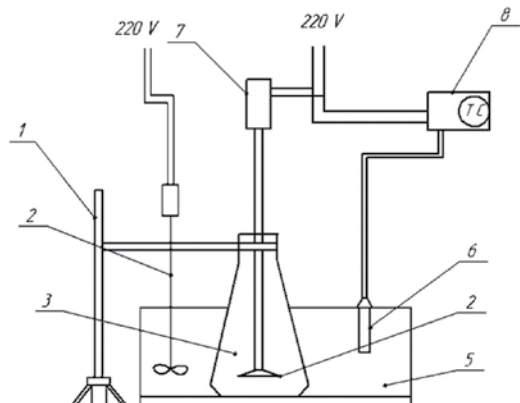
- отримати експериментальні дані проходження процесу переестерифікації при використанні відпрацьованої олії в якості вихідної сировини.

- на основі експериментальних даних визначити умови проведення процесу;

Об'єктом дослідження є процес переестерифікації відпрацьованої олії метиловим спиртом в присутності лужного катализатора. Предметом дослідження є технологія процесу переестерифікації відпрацьованої олії.

**Виклад основного матеріалу.** Експериментальне дослідження процесу отримання біодизеля

зеля. Лабораторна установка для проведення дослідження реакції переестерифікації відпрацьованої олії метиловим спиртом зображена на рис. 2 [16].



**Рис. 2. Схема лабораторної установки:**  
1 – штатив; 2, 4 – перемішувачий пристрій;  
3 – реакційна колба; 5 – водяна баня;  
6 – термометр; 7 – двигун мішалки;  
8 – терморегулятор

На першому етапі обробки необхідно було видалити воду з вихідної сировини – відпрацьованої олії з ресторанів швидкого харчування. Для видалення води, в якості осушувача був використаний безводний сульфат натрію. Потім осушена відпрацьована олія була відфільтрована для видалення з неї залишків їжі та інших домішок.

Для проведення експериментів з переестерифікації відпрацьованої олії була підготовлена реакційна суміш з наступними реагентами: відпрацьована олія у кількості 100 мл. та метиловий спирт у кількості 12,5 мл. В якості каталізатора був застосований калію гідроксид у кількості 0,8 г. Вказані реагенти були завантажені в реакційну колбу 3 з мішалкою 4. Колба була поміщена в термостат.

Реакція починається в двофазній системі, яка складається з лужного розчину метанолу та тригліцеридів. Протягом перших декількох хвилин перемішування система стає однофазною в результаті емульгування. Після утворення зна-

чної кількості гліцерину система знову перетворюється на двофазну.

Суміш перемішувалася протягом 1,5 годин при температурі 25 °С. По закінченню перемішування, суміш залишили на 16 годин. В результаті такого довготривалого відстоювання були сформовані два шари рідин. Верхній шар – ліпофільна фаза із значним вмістом метилових естерів, а нижній є лужним розчином метанолу в гліцерині.

Верхній шар рідини було відділено. Отриманий продукт було проаналізовано на вміст моно-, ди-, та тригліцеридів і метилових естерів жирних кислот.

Дослідження проводилось з використанням наступних речовин: відпрацьована олія з ресторанів швидкого харчування, метиловий спирт, калій гідроксид в якості каталізатора.

Результати дослідження зразків наведені в табл. 1

Аналізуючи отримані результати можна зробити такі висновки:

- температура проведення процесу переестерифікації не суттєво впливає на вихід кінцевого продукту – вміст метилових естерів (як видно з результатів, що наведені в таблиці, при збільшенні температури у 2,5 рази вміст метилових естерів збільшується всього на 2%);

- збільшення концентрації каталізатора та часу проведення реакції підвищує вихід цільового продукту;

- загальний вихід метилових естерів потрібної молекулярної маси із відпрацьованих олій не перевищує 65% від виходу продукту при застосуванні в якості вихідної сировини тригліцеридів, з яких складається чиста олія.

Низький вихід цільового продукту з відпрацьованої олії в порівнянні з виходом з чистої олії, зумовлений проходженням реакцій олігомеризації тригліцеридів при багатократному нагріванні олії в присутності кисню повітря, що має місце при використанні олії в закладах харчування.

Таблиця 1

**Вихід метилових естерів жирних кислот при переестерифікації відпрацьованих олій**

№ дослідів	Температура, °С	Час реакції, хв	Концентрація каталізатора, мас %	Вміст метилових естерів, %
1	20	30	0,6	42,1
2	20	60	0,6	44,8
3	45	30	0,6	42,2
4	45	60	0,6	44,8
5	20	30	0,8	45,6
6	20	60	0,8	48,4
7	45	30	0,8	45,8
8	45	60	0,8	48,5

Ці олігомери в умовах реакції переестерифікації утворюють продукти, які за фракційним складом не відповідають стандарту на біодизельне паливо.

Аналізуючи різні фактори, які впливають на вихід біодизеля (відношення олії та спирту, кількість каталізатора, температура, тривалість реакції), можна запропонувати наступну схему виробничого процесу (рис. 3).

Дана схема враховує необхідність фільтрування віпрацьованої олії від механічних домішок та можливість переробки сировини із широким діапазоном вмісту жирних кислот. Для олій з високим вмістом вільних жирних кислот рекомендується попередня обробка, яка полягає в проведенні реакції естерифікації з використанням кислотного каталізатора з метою перетворення вільних жирних кислот (ВЖК) у відповідні естери. Присутність у кінцевому продукті сполук, що мають високі температури кипіння і не відповідають нормам [17], перешкоджає його прямому використанню в якості компонента палива. Тому необхідно отриманий продукт направити на дистиляцію. Кубовий залишок після дистиляції, що має високу теплотворну здатність при згорянні, може бути використаний в якості пічного палива.

Відпрацьовані олії з закладів швидкого харчування мають перемінний, але дуже близький жирнокислотний склад, оскільки в їх основі суміші

соняшникової, ріпакової, соєвої та пальмової олій, які є однотипними з точки зору реакційної здатності та фізико-хімічних характеристик. Тому проведені дослідження та висновки є універсальними для даного типу відновлюваної сировини.

**Висновки.** Проведений аналіз технологічних особливостей процесу переестерифікації соняшникової олії метанолом в присутності гідроксиду калію дозволив обрати послідовність технологічних процесів для отримання біодизеля. Проведені експериментальні дослідження реакції переестерифікації відпрацьованої рослинної олії метиловим спиртом в присутності лужного каталізатора показали, що температура проведення процесу переестерифікації не суттєво впливає на вихід кінцевого продукту. Ця обставина дозволяє проводити процес переестерифікації без додаткового підігріву. Показано, що збільшення концентрації каталізатора та часу проведення реакції підвищує вихід цільового продукту. Таким чином, витрати на невелике збільшення кількості каталізатора при проведенні реакції будуть окуплені суттєвим збільшенням виходу цільового продукту.

Визначений загальний вихід метилових естерів із відпрацьованих олій у порівнянні з виходом продукту при застосуванні в якості вихідної сировини тригліцеридів, з яких складається чиста олія, що дозволить правильно вести розрахунки і проводити

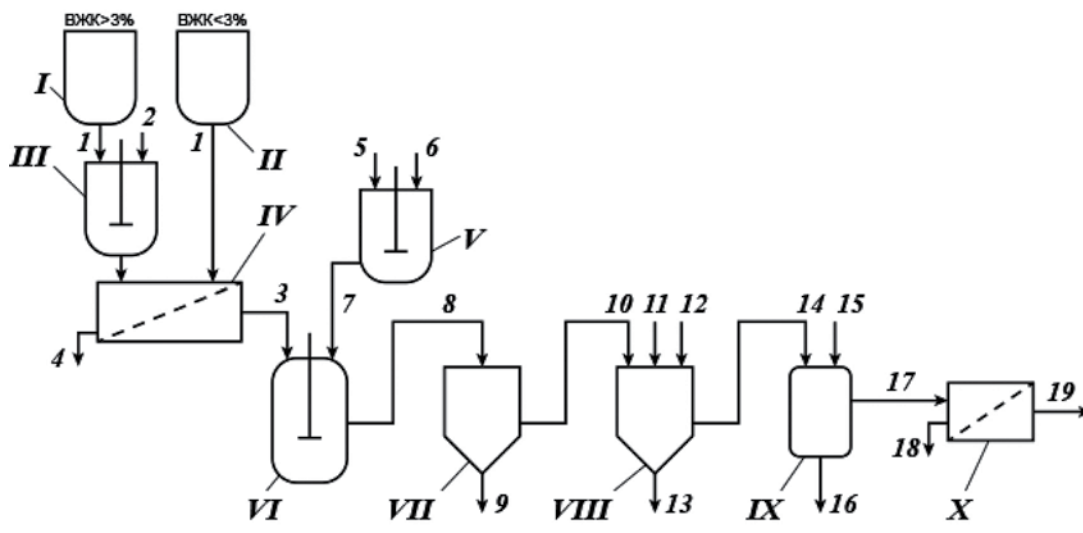


Рис. 3. Запропонована схема виробництва біодизеля: I, II – смінь з олією; III – смінь для перемішування; IV – фільтр для олії; V – смінь для перемішування; VI – реактор трансестерифікації; VII – відстійник, VIII – сепаратор; IX – смінь для промивання біодизеля; X – фільтр; 1 – олія; 2 – кислотний каталізатор; 3 – олія після фільтрування; 4 – домішки; 5 – метанол; 6 – гідроксид калію; 7 – метоксид; 8 – продукти реакції; 9 – домішки; 10 – суміш біодизеля, метанолу та гліцерину; 11 – гаряча вода; 12 – лимонна кислота (0,4%); 13 – гліцерин; 14 – біодизель з домішками; 15 – вода для промивки; 16 – вода після промивки; 17 – біодизель з домішками; 18 – домішки; 19 – біодизель на дистиляцію

налаштування технологічної схеми виробництва біодизеля із відпрацьованих олій. На основі отриманих результатів експерименту і їх аналізу запропоновано корегування технологічної схеми для отримання біодизеля, що забезпечить достатньо високий

вихід кінцевого продукту. Встановлено, що при використанні відпрацьованої олії сировина потребує доочищення, а також наявність в олії вільних жирних кислот, вимагає додаткової стадії, яка має бути врахована при проведенні розрахунків.

#### Список літератури:

1. Zaher F. Utilization of used frying oil as diesel engine fuel. *Energy Sources*. 2003. Pp. 819-826.
2. Mittelbach M., Tritthart P. Diesel fuel derived from vegetable oils. Emission tests using methyl esters of used frying oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2018. 65(7). Pp. 1185–1187.
3. Leung D. Development of clean biodiesel fuel in Hong Kong using recycled oil. *Water Air Soil Poll.* 2001. 130, pp. 277–282.
4. Dorad M.P., Ballesteros E., Arnal, J.M., Gomez, J., Lopez, F.J. Exhaust emission from a diesel engine fuelled with transesterified waste olive oil. *Fuel*. 2003.82, Pp. 1311–1315.
5. Tashtoush G., Al-Widyan M., Al-Shyoukh, A.. Combustion performance and emission of ethyl ester of a waste vegetable oil in a water-cooled furnace. *Appl. Therm. Eng.*, .2003.23, pp. 285–293.
6. Ulusoy Y., Tekin Y., Cetinkaya M., Karaosmanoglu, F. The engine test of biodiesel from used frying oil. *Energy Sources*.2004. 26, pp. 927–932.
7. Al-Widyan M., Al-Shyoukh A. Experimental evaluation of the transesterification of waste palm oil into biodiesel. *Bioresour. Technol.* 2002. 85, pp. 253–256.
8. Meher, L.C., Sagar, D.V., Naik, S. N.. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, XX, 2004. pp. 1–21.
9. Schudardt, U., Sercheli, R., Vargas, R. Transesterification of vegetable oils: a review. *J. Braz. Chem. Soc.*, 9(1),2018 pp. 199–210.
10. Canakci, M., Van Gerpen, J.. Biodiesel production from oils and fats with free fatty acid feedstocks. *Trans., ASAE* 46, 2001. pp. 945–954.
11. Будько М. О. Умови експериментального визначення впливу концентрації каталізатора та температури на час протікання реакції переестерифікації рослинних олій метиловим спиртом. *Відновлювана енергетика*, № 4. 2011. С. 76–79.
12. Yusuff AS, Bhonsle AK, Bangwal DP, Atray N. Development of a barium-modified zeolite catalyst for biodiesel production from waste frying oil: Process optimization by design of experiment. *Renew Energy* 2021;177:1253–64.
13. Kumar D, Ali A. Transesterification of low-quality triglycerides over a Zn/CaO heterogeneous catalyst: kinetics and reusability studies. *Energy Fuel* 2013;27(7): 3758–68.
14. Zhang, Y., Dube, M.A., McLean, D.D., Kates, M.. Biodiesel production from waste cooking oil: Process design and technological assessment. *Bioresour. Technol.* 2003. 89, pp. 1–6.
15. Mittelbach, M., Pokits, B., Silberholz, A. Production and fuel properties of fatty acid methyl esters from used frying oil. In: *Liquid Fuels Renewable Resource, Proceedings of the Alternative Energy Conference*, pp. 74–78.
16. Василькевич О.І., Бондаренко С. Г., Старостін А.Р., Будько М.О. Кінетика переестерифікації соняшникової олії при різних температурах / *Східно-Європейський журнал передових технологій*. 2012. № 2/14 (56). С. 21–23.
17. Національний стандарт ДСТУ 6081:2009 «Паливо моторне. Ефіри метилові жирних кислот олій і жирів для дизельних двигунів. Технічні вимоги» (затверджено Наказом Держспоживстандарту від 20.01.2009 р. № 27).

#### **Bondarenko S.G., Vasylykevych O.I., Abramova A.O. ADVANCED TECHNOLOGY FOR OBTAINING BIODIESEL FUEL FROM WASTE OILS**

*The article deals with an effective and practical approach to the use of waste oils in the process of biofuel production. It has been shown that the ingress of waste polluted oil into the environment causes great damage to the environment and has a negative effect on human health. The analysis of literary sources for existing technologies for the production of biodiesel fuel showed a contradictory nature of a number of studies. The purpose of this study is to study the transesterification of waste oil to determine the technological modes of the process and modify biodiesel technology. A laboratory installation with the possibility of a thermal formation of the reaction mixture was used to study the peculiarities of the interaction of the reaction of the spent oil of methyl alcohol. To analyze the effect of the parameters of the process of transesterification, the effect of the*

*reactionary mixture and the concentration of the catalyst on the output of methyl esters in the final product were investigated. The study shows that increasing the concentration of the catalyst and the time of the reaction increases the yield of the target product. In this case, the temperature of the transesterification process does not significantly affect the output of the final product. It is established that when using waste oil, the raw material requires purification, and the presence of free fatty acids in oil leads to an additional reaction. The scheme of the production process is proposed, taking into account the factors that affect the output of biodiesel: the ratio of oil and alcohol, the amount of catalyst, temperature, duration of reaction. It is established that the determined total output of methyl esters from waste oils compared to the product release when used as the original raw material of triglycerides, of which pure oil consists, will allow to properly calculate and adjust the technological scheme of biodiesel production from waste oils. Based on the results of the experiment and their analysis, it is proposed to adjust the technological scheme to obtain biodiesel, which will provide a sufficiently high yield of the final product.*

**Key words:** *biodiesel fuel, waste oil, catalyst, transesterification technology, methyl ester.*