**FRI–LCR-1-CT(R)-05**

# POSSIBILITIES FOR TECHNOLOGY TO PRODUCE BIODISEL FROM WASTE OILS

**Eng. Evgeniy Ganev, PhD-student**
Institute of Chemical Engineering
Bulgarian Academy of Sciences
Tel.: +35902979-3275
E-mail: evgeniy_ganev@abv.bg

**Prof. Boyan Ivanov, DcS**
Institute of Chemical Engineering
Bulgarian Academy of Sciences
Tel.: +35902979-3275
E-mail: bivanov1946@gmail.com

**Assoc. Prof. Dragomir Dobrudzhaliev, PhD**
Institute of Chemical Engineering
Bulgarian Academy of Sciences
Tel.: +35902979-3275
E-mail: dragodob@yahoo.com

**Eng. Yunzile Dzhelil, PhD-student**
Institute of Chemical Engineering
Bulgarian Academy of Sciences
Tel.: +35902979-3275
E-mail: unzile_20@abv.bg

***Abstract:*** *Due to the deepening ecological crisis and the tendency to deplete fossil fuels, attention has to be paid to the utilization of hazardous waste from human activities as alternative sources of fossil fuels.*

*Waste fats from culinary and food industries are exactly the subject, but their conversion to biodiesel has some peculiarities due to the specificity of their chemical composition compared to vegetable fats.*

*This paper draws attention to the technological feasibility of biodiesel production from waste oils. It examines the possibilities for transesterification and the integration of diferrent technologies for poducing high quality biodiesel in an environmentally friendly way.*

***Keywords:*** *Biodiesel, waste oils, transesterification, free fatty acids.*

## ВЪВЕДЕНИЕ

Понятието биодизел е известно още от 1890г., когато Рудолф Дизел изобретява дизеловия двигател за машините в селското стопанство, работещ с фъстъчено масло. Наличието на по-евтиното за тогава петролно гориво не благоприятства за неговото промишлено производство, докато не настъпват енергийната и екологична кризи, което подновява интереса към растителните масла и тяхното използване.

На 8 май 2003г. е приета Директива 2003/30/ЕО за насърчаване използването на биогорива в транспорта. Тя цели екогоривата постепенно да навлязат в дизеловите и бензиновите горива във всяка страна-членка.

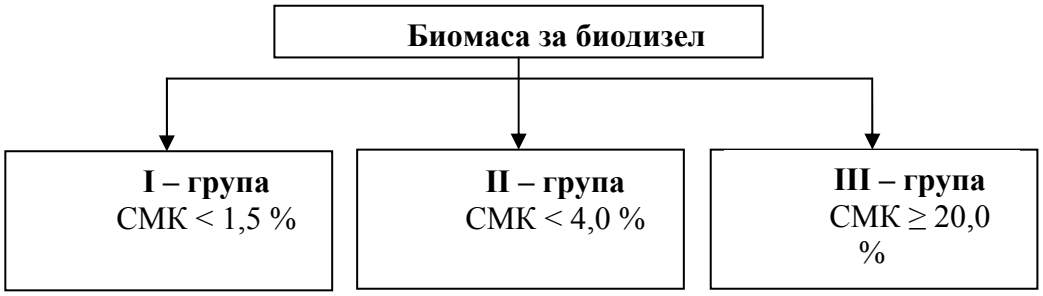
Биодизелът е възобновяем, нетоксичен и биоразградим. Известен е като въглеродно неутрално гориво, тъй като при неговото изгаряне се отделя толкова количество въглероден диоксид, колкото е бил взет от атмосферата при фотосинтезата и растежа на растението.

Също така използването му би довело до намаляване на вредните емисии като SOx, CO, $CO_2$, сажди, както и на NOx. Той представлява алтернативно възобновяемо гориво и най-добрият кандидат за заместване на дизеловото гориво по ред предимства: по-високо цетаново число, подобрява работата на двигателя, увеличава мощността му, намалява разхода на гориво и има по гладко горене от петро-дизела (Lapuerta M, Fernandez JR, de Mora EF, 2009)

Химически биодизелът представлява смес от моно-алкилови естери, получени от растителни масла. Може да бъде произведено също така и от други източници като: животински мазнини, отпадно олио и масла.

Използването на рециклирани масла и отпадно олио представлява добър избор, тъй като чрез утилизазията, се намалява количеството на тези отпадъци.

Kinast (Kinast, J.A., 2003) класифицира суровините за биодизел на 3 групи в зависимост от съдържанието на свободни мастни киселини(СМК) (фиг. 1). Първата група включва суровини съдържащи под 1.5 % СМК, такива са например маслото от памуково семе, канола и соево масло. Към втората група спадат суровините с до 4 % съдържание на СМК, напр. рапица. Трета група суровини са тези, които имат високо съдържание на СМК над 20%, като: отпадните мазнини от ресторантите и животинските мазнини. Директното използване на тези триглицериди в двигателите с вътрешно горене се ограничава поради ред причини: висок вискозитет и точка на възпламеняване, ниска летливост, слаба окислителна стабилност, лоши ниско температурни свойства и др.




Фиг. 1. Класификация на биосуровините за производство на биодизел

Основните суровини използвани при производството на биодизел имат следните характеристики:

Табл. 1.Процентно съдържание на СМК в различни масла и отпадни мазнини

| ***Суровина*** | ***Съдържание на СМК %*** |
|---|---|
| *Соево масло* | *0.05* |
| *Памучни семена* | *0.11* |
| *Тютюново масло* | *35.00* |
| *Палмово масло* | *5.30* |
| *Рапицово масло* | *2.00* |
| *Ятрофено масло* | *14.00* |
| *Масло от каранджа* | *2.53* |
| *Отпаден грес* | *50.00-100.00* |
| *Отпадни готварски мазнини* | *2.00-7.00* |
| *Отпадни масла* | *46.75* |
| *Животински мазнини* | *5.00-30.00* |

Целта на тази разработка е да се направи критичен анализ на съществуващите съвременни технологии за произвадство на биодизел чрез използване на суровини от трета група.

## ИЗЛОЖЕНИЕ

### Отпадни мазнини/масла

Отпадните масла и мазнини включват остатъците от процесите на пържене (сапунени запаси, жълти и кафяви мазнини) от ресторанти, хотели и индустрии. Тези мазнини имат подобни химични и физични свойства на растителните, от които са получени.

### Животински мазнини.

Животинските мазнини, които могат да се използват за производство на биодизел са: лой**,** свинска мас, рибни масла (в Япония) и пилешки мазнини. В сравнение с растителните култури, тези мазнини са икономически достъпни, тъй като са с по-ниски цени. Алкиловият естер получен от тази биомаса има някои предимства, като например по-високо цетаново число, не корозират, и са чисти и възобновяеми. Животинските мазнини обикновено имат високо съдържание на свободни мастни (палматинова и стеаринова) киселини и вода, като при стайна температура се намират в твърдо състояние. Тяхното количество е ограничено, което означава, че те няма да бъдат в състояние да предоставят необходимото количество биодизел за задоволяване на световните нужди.

### Характеристики на технологиите за производство на биодизел с използване на суровини от трета група.

Суровините от трета група имат високо съдържание на СМК. Процесът на алкална трансестерификация при тях не може да бъде използван за получаване на биодизел. Триглицеридите веднага реагират с основния катализатор до образуване на сапун и вода:

$$R\text{-}COOH + KOH \rightarrow R\text{-}COOK + H_2O \quad (1)$$

Мастна киселина, катализатор, калиев сапун

Образувалите се сапуни ще попречат за разделянето на глицерина от биодизела. Най-добрата технология за получаване на биодизел при тези суровини е киселинната трансестерификация, чрез използване на киселинни катализатори, при които не се образуват сапуни.

Използването на суровини от трета група като отпадни мазнини и масла води до намаляване на цената на получения биодизел, тъй като са евтини и непотребни за други цели. Другото предимство на употребата на тези суровини е, че тяхното използване би довело до намаляване, както между конкуренцията в търсенето на хранителни растителни масла, така и на разходите за биогоривото. Предимство на киселинната трансестерификация е нечувствителността й към съдържанието на вода и СМК.

Тя е твърде бавен процес изискваща по-високо моларно съотношение алкохол:масло в сравнение с алкалната трансестерификация, но е ефективен при тези суровини**.** Недостатъците при този процес се явяват: отделената вода при реакцията между СМК с алкохола, която подтиска естерификацията на СМК и последващата трансестерификацията на триглицеридите, както и корозивността на тези катализатори причиняващи щети по реакторите.

Киселините, които могат да бъдат използвани като катализатори при киселинната трансестерификация са: сярна, сулфонова**,** солна, фосфорна, трифлуорооцетна киселина, ферисулфат и т.н., но по-предпочитани сред тях са солна, сярна и сулфонова киселина.

### Технологични възможности, предвид гореизложените обстоятелства:

**1. Процесите на естерификация и трансестерификация се осъществяват в един етап.**

Процесът се осъществява в реактор с интензивно разбъркване с бъркалка. Първоначално се подава маслото и след това сместа от катализатор с алкохол. Разделянето и

трансестерификацията се осъществяват в една и съща стъпка, с алкохола в качеството си на разтворител и естерификационен реагент. Основният фактор влияещ на скоростта на реакцията е моларното съотношение алкохол:масло. Добавянето на алкохол в излишък ускорява превръщането на маслото в биодизел и най-често използваното съотношение е 30:1. Също така този процес изисква по-висока температура и налягане в сравнение с алкалната трансестерификация, за да може да се подобри скоростта на реакцията. Излишъкът от метанол се отделя чрез дестилация и може да се използва отново, като рециклиран такъв.

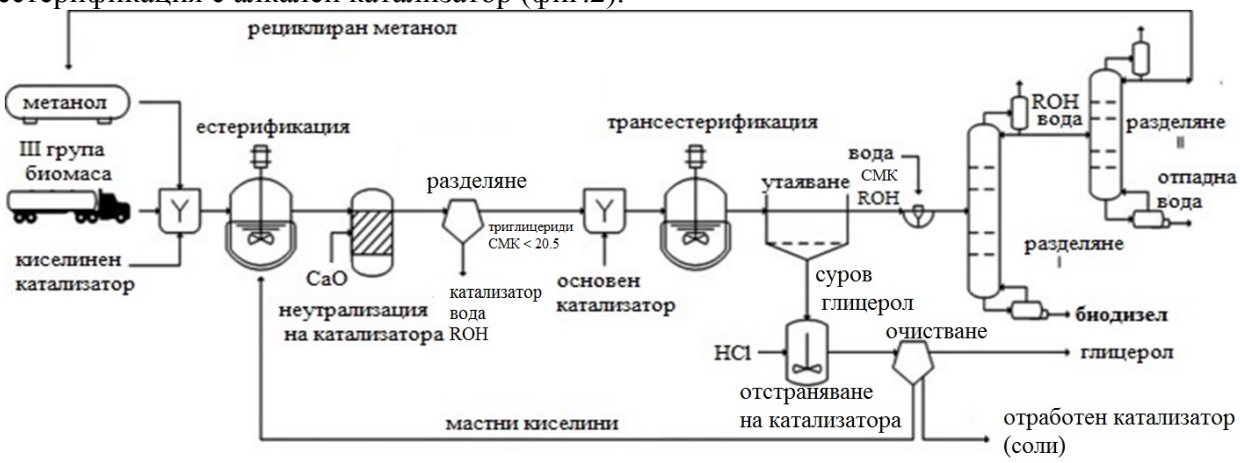
Табл. 2.Основни реакционни условия за производство на биодизел с помощта на киселинни катализатори

| | |
|---|---|
| Суровина | Триглицериди с високо съдържание на СМК (обикновено животински и отпадни мазнини) и алкохол (обикновено метанол) |
| Моларно съотношение алкохол:масло | 30:1-50:1 |
| Температура | 50-150$^{o}$C |
| Налягане | 0.4 MPa |
| Катализатор | $H_2SO_4$ |
| Катализатор натоварване | 1.3:1 (моларно съотношение $H_2SO_4$ / масло) |
| Превръщане | 97 % след 4 h |

Miao и др.(Miao X, Li R, Yao H., 2009) изследват различно моларно съотношение на метанол и катализатор трифлуорооцетна киселина върху съдържанието на метилови естери. Оптималното превръщане се постига при моларно съотношение от 20:1, при което добивът на метиловите естери достига до 98.5% след 5 ч.

**2. Киселинно-алкална двустепенна трансестерификация**

Първият етап представлява процес на естерификация с киселинен катализатор за намаляване количеството на СМК в суровината и през втория етап се извършва процес на трансестерификация с алкален катализатор (фиг.2).




Фиг. 2. Процес на киселинна – алкална трансестерификация

Fan и др.(Fan X, Burton R, Austic G., 2009) разглеждат производството на биодизел от рециклирано масло от канола. През първия етап използват моларно съотношение алкохол (метанол) : масло- 40:1 и 5 % $H_2SO_4$. След този етап количеството на СМК е намалено от 11% до около 0.41% при температура 55$^{o}$C и за време около 1.5 ч. Вторият етап представлява трансестерификация с алкален катализатор (1% KOH) с моларно съотношение 6:1 (метанол:масло). Jain и др.(Jain S., Sharma M., 2010), след направените изследвания стигат до извода, че при киселинна-алкалната трансестерификация се получава по-висок добив на метилови естери в сравнение с едноетапната киселинна трансестерификация.

## ИЗВОДИ

От така направеното проучване, могат да бъдат направени следните изводи:

- Използването на суровини от трета група, като отпадни мазнини и масла от една страна води до намаляване цената на получения биодизел, от друга се решава важен екологичен проблем, свързан с утилизацията им.
- Суровините от трета група имат високо съдържание на СМК и процесът на алкална трансестерификация при тях не може да бъде използван за получаване на биодизел.
- Киселинната трансестерификация е приложим вариант, поради нечувствителността й към съдържанието на вода и СМК, но от друга страна тя е твърде бавен процес.
- Киселинно-алкалната, двустепенна трансестерификация е удачен вариант, тъй като съчетава предимствата на киселинната естерификация и алкалната трансестерификация.

**Acknowledgements:** The authors would like to thank Bulgarian National Science Fund for the financial support obtained under contract DN 07-14/15.12.2016.

## REFERENCES

Fan X, Burton R, Austic G. (2009) *Preparation and characterization of biodiesel produced from recycled canola oil. Open Fuels Energy* Sci J;2:113–8.

Jain S., Sharma M. (2010), *Kinetics of acid base catalyzed transesterification of Jatropha curcas oil, Bioresource Technology* 101 7701–7706.

Kinast, J.A., (2003). *National Renewable Energy Laboratory 2003.Subcontractor Report: Production of Biodiesel from Multiple Feedstocks and Properties of Biodiesels and Biodiesel/Diesel Blends.* March 2003 • NREL/SR-510-31460.

Lapuerta M, Fernandez JR, de Mora EF,(2009). *Correlation for the estimation of the cetane number of biodiesel fuels and implications on the iodine number.* Energy Policy;

Miao X, Li R, Yao H. (2009) *Effective acid-catalyzed transesterification for biodiesel production. Energy Convers Manage*,; 50:2680–4