

УДК [66.095.134:577.153]:[665.213:661.724]
ББК [35.782.34:35.782.131]:28.072.534

Чан Тхи Ньонг, М. Д. Мукатова

ОБОСНОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА РЕЖИМА И ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ БИОДИЗЕЛЯ ИЗ ЖИРОВЫХ ОТХОДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФЕРМЕНТНОГО КАТАЛИЗАТОРА ЛИПАЗА

Tran Thi Nhung, M. D. Mukatova

JUSTIFICATION AND DEVELOPMENT OF MODE AND PARAMETERS OF THE PROCESS BIODIESEL OBTAINING FROM FAT WASTES USING THE ENZYME LIPASE CATALYST

Исследовалась возможность получения биодизеля из жиросодержащих отходов, образующихся при переработке гидробионтов и отработанного масла пищевого производства. Устанавливалась возможность проведения реакции переэтерификации рыбных жиров и подсолнечного масла этанолом с использованием в качестве катализатора фермента липазы. Был получен биодизель с качественными показателями, соответствующими требованиям ГОСТ Р 53605–2009. По результатам исследований сделан вывод о возможности использования липазы в качестве катализатора при проведении переэтерификации рыбных жиров и отработанного масла в этиловые эфиры.

Ключевые слова: рыбный жир, отработанное масло, липаза, этиловые эфиры жирных кислот, биодизель, переэтерификация.

The possibility of biodiesel obtaining from fat-containing wastes generated during processing of aquatic organisms and oil of the food processing production has been examined. The possibility of transesterification of fish oil and sunflower oil with ethanol using the enzyme lipase as a catalyst has been established. Biodiesel with qualitative indices, relevant to the requirements of State Standard 53605–2009 has been obtained. On the basis of the research there has been drawn a conclusion about the possible use of lipase as a catalyst during the transesterification of fish oils and used oil into ethyl ether.

Key words: fish oil, used oil, lipase, ethylic ether of fatty acids, biodiesel, transesterification.

Введение

Для получения биотоплива используется способ переэтерификации, представляющий собой реакцию молекулярных компонентов масла или жира со спиртом в присутствии катализатора (щелочь, кислота или фермент липаза), результатом которой является образование этиловых эфиров (биодизеля) и глицерина [1].

Преимуществами использования катализатора липазы являются [1, 2]:

- ее способность катализировать переэтерификацию триглицеридов и этерификацию свободных жирных кислот одновременно;
- отсутствие образования мыла, содержания неорганических веществ, минимальное содержание воды в полученном биодизеле и глицерине;
- отсутствие необходимости нейтрализации катализатора и очистки биодизеля от него;
- возможность использовать катализатор повторно;
- снижение токсичности производства.

В качестве катализатора для этерификации и переэтерификации рекомендовано использовать фермент липазу, т. к. удаление использованных катализаторов – щелочи и кислоты – требует дополнительных операций по очистке полученного продукта, что увеличивает стоимость производства биодизеля.

Целью исследований явились обоснование и разработка технологии получения биодизеля из рыбных жиров, извлеченных из жиросодержащих отходов и отработанного масла.

Для достижения цели исследовались основные факторы, влияющие на выход этиловых эфиров в процессе переэтерификации при использовании ферментного препарата – липазы: доза катализатора, содержание воды, вносимая доза этанола, температура и продолжительность процесса.

Объектами исследования были рыбные жиры, извлеченные из внутренних органов рыб, отработанное подсолнечное масло и этиловые эфиры (биодизель).

Методы исследования

Качество образцов полученного биодизеля оценивалось в лабораторных условиях по ГОСТ Р 53605–2009 «Метиловые эфиры жирных кислот для дизельных двигателей. Общие технические требования» и сравнивалось с требованиями Европейского стандарта (EN 14214–2003) [3].

При проведении эксперимента был использован фермент липаза с активностью $45 \pm 0,2$ ед./10 г препарата. Процесс переэтерификации проводился рыбными жирами и отработанным маслом с использованием этилового спирта в присутствии различных доз катализатора липазы. Доза этанола в количестве 24 % к исходной массе объекта исследования вносилась пошаговым методом по 3 % через каждые 20 минут в течение 160 минут при постоянной температуре процесса 40 °С.

На рис. 1 показано изменение кислотного числа под влиянием дозы катализатора липазы.

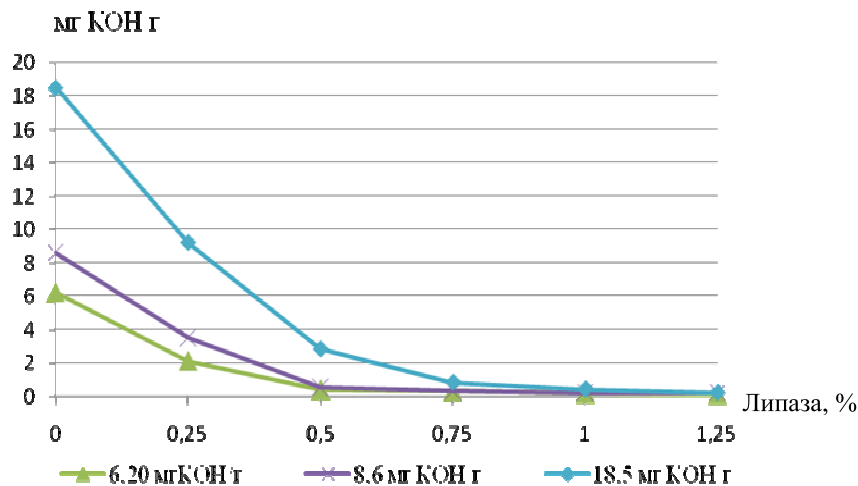


Рис. 1. Изменение кислотного числа жира в зависимости от дозы липазы в реакционной смеси

Характеры кривых на рис. 1 свидетельствуют о том, что при кислотном числе исходного жира до 10 мг КОН/г для проведения реакции переэтерификации достаточна доза катализатора 0,5 %; при повышенном значении кислотного числа исходного жира – до 20 мг КОН/г – следует дозу липазы увеличивать до 0,75 % к исходной массе объекта исследования.

На рис. 2 показана зависимость выхода этиловых эфиров (биодизеля) от дозы катализатора и кислотного числа.

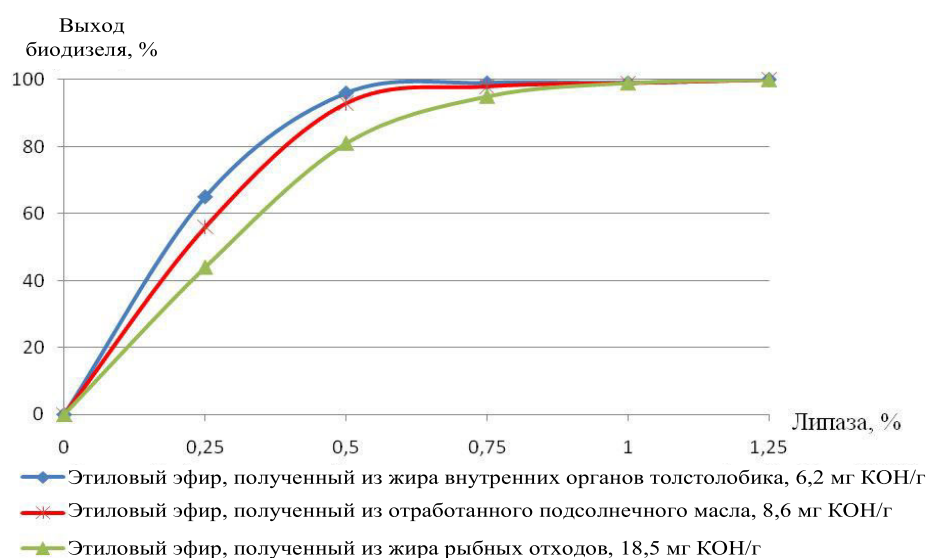


Рис. 2. Зависимость выхода этиловых эфиров (биодизеля) от дозы катализатора и кислотного числа

Характеры кривых на рис. 1 и 2 свидетельствуют о высокой каталитической способности липазы, способствующей переэтерификации триглицеридов и этерификации свободных жирных кислот одновременно, что позволяет максимально конвертировать жиры (масло) в этиловые эфиры. При этом установлено, что чем больше значение кислотного числа, тем большая доза липазы требуется для ускорения реакции переэтерификации в эфиры.

Отметим, что с увеличением дозы катализатора происходит увеличение выхода этиловых эфиров до 95–97 %. С целью экономии признана оптимальной доза липазы 0,5 % при кислотном числе менее 10 мгКОН/г и 0,75 % – от 10 мг КОН/г до 20 мг КОН/г.

Было исследовано влияние присутствия воды в жире на процесс переэтерификации при использовании оптимальной дозы липазы 0,75 % и доза этанола с пошаговым внесением по 3 % через каждые 20 минут от общего расхода 24 % к исходной массе. Эксперимент проводился при температуре процесса 40 °С, продолжительность 180 минут.

На рис. 3 показано влияние уровня содержания воды в объекте исследования на активность фермента и выход этиловых эфиров жирных кислот.

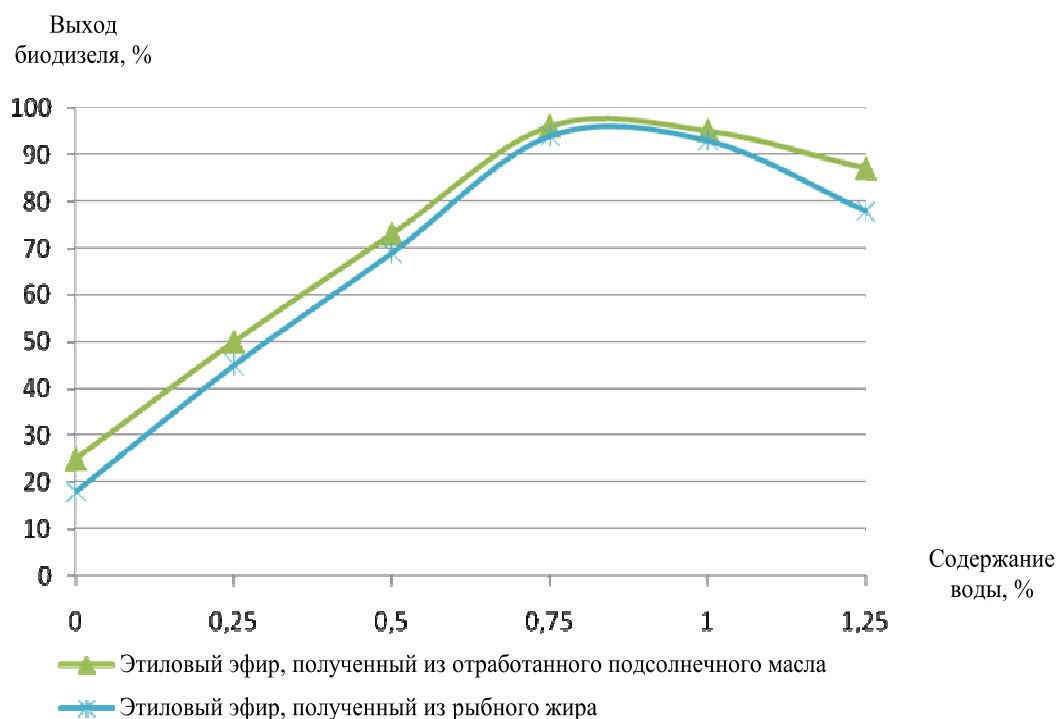


Рис. 3. Влияние уровня содержания воды в жире на активность фермента и выход этиловых эфиров

Как видно из характера кривых на рис. 3, выход этиловых эфиров низкий при наличии в жире 0,25–0,5 % воды. При дополнительном внесении в реакционную смесь воды до 0,75 % было отмечено увеличение выхода этиловых эфиров до 95 %. Влияние внесения воды на активность липазы можно объяснить тем, что она действует на границе между водной и масляной фазами. Увеличение количества воды до 0,75 % увеличивает граничную площадь водно-масляной фазы, что способствует повышению активности фермента. Кривые на рис. 3 указывают на то, что выход этилового эфира достигает максимального уровня при содержании воды в жире от 0,75 до 1 %. Указанный выход постепенно уменьшается при содержании воды более 1 %. Возможно, активность липазы, катализирующей гидролиз, в водной среде снижается. Таким образом, оптимальное содержание воды не должно превышать 0,75 % для максимальной активности фермента при переэтерификации жира в этиловые эфиры.

Было изучено также влияние температуры и продолжительности процесса ферментативной переэтерификации жиров и масла в этиловые эфиры.

На рис. 4 показано влияние температуры на реакцию переэтерификации в присутствии липазы.

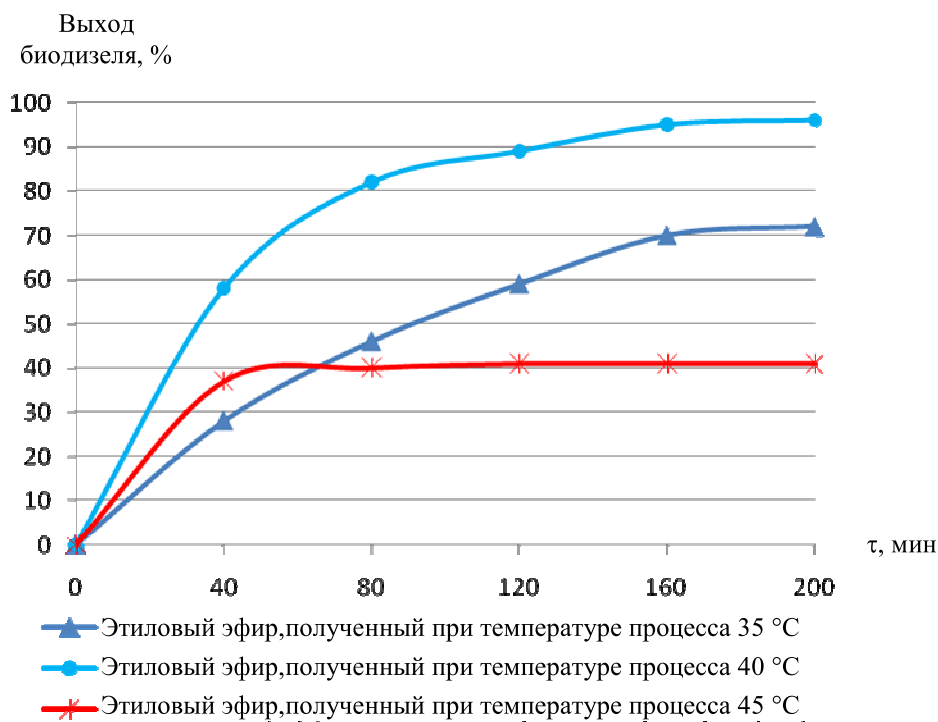


Рис. 4. Влияние различных значений температуры на реакцию переэтерификации в присутствии липазы

Как видно из характера кривых на рис. 4, температура 35 °C недостаточно активизирует фермент, т. к. реакция с выходом этиловых эфиров 70 % преобразования жира (масла) в эфиры протекает в течение 180 минут. Повышение температуры до 40 °C ускоряет реакцию, увеличивая выход до 82 % за 80 минут, и максимальный выход 95 % достигается за 160 минут. При более высокой температуре – 45 °C, выход этиловых эфиров составляет 37 % за 40 минут, затем реакция стабилизируется без увеличения выхода. Возможно, это связано с денатурацией фермента и началом его инактивации. Исходя из этого была выбрана оптимальная температура – 40 °C для переэтерификации жиров (масел) при использовании в качестве катализатора липазы.

Одной из самых важных переменных, влияющих на выход этиловых эфиров при использовании липазы, является доза основного реагента – спирта.

Известно, что ферменты вообще нестабильны в короткоцепочных спиртах типа метанола и этанола [1], поэтому липаза может инактивироваться при контакте с нерастворимым этанолом в масле. Во избежание этого количество этанола, вносимого в реакционную смесь, должно быть ниже пределов его растворимости в жире (масле).

С учетом этого был исследован предел растворимости этанола в жире. Результаты показали, что при температуре 15–20 °C этанол практически нерастворим в жире. При повышении температуры до 40 °C и медленном добавлении в смесь этанола получены следующие результаты: достигнута растворимость при внесении 3,4 % ± 0,2 этанола в отработанное масло и 3,2 % ± 0,2 – в рыбный жир. Исходя из этого, мы применили способ многократного внесения этанола в реакционную смесь в количестве ниже его растворимости в присутствии фермента при переэтерификации жиров (масел).

Порядок проведения реакции переэтерификации был следующим. В первую очередь жир нагревался до температуры 40 °C и в него медленно добавляли 3 % этанола, с активным перемешиванием до полной растворимости его в жире, затем добавляли липазу (оптимальная доза). Реакция переэтерификации протекала при температуре 40 °C с внесенным этанолом 3 %, липазой, затем через каждые 20 минут добавляли следующие дозы этанола в реакционную смесь до полного внесения всей необходимой дозы (24 % этанола) при общей продолжительности процесса 180 минут. На рис. 5 показан выход этиловых эфиров при пошаговом внесении этанола.

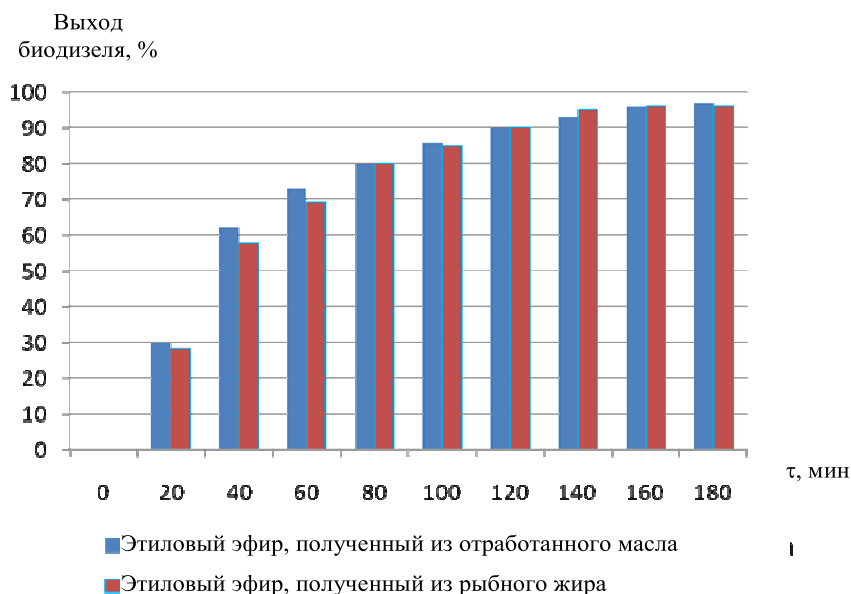


Рис. 5. Выход эфиры пошагового дополнение этанола

Данные рис. 5 свидетельствуют о том, что выход этиловых эфиров повышается быстро в первые 60 минут, составляя 73 и 69 % для отработанного масла и рыбных жиров соответственно. Максимальный выход – 96 % – достигается в течение 160 минут протекания реакции перэтерификации. Отсюда следует, что при внесении этанола периодически по 3 % в реакционную смесь при температуре 40 °С сохраняется активность катализатора – липазы для преобразования жира (масла) в эфиры с выходом более 96 %. После прекращения реакции образуются две жидкие фазы: верхняя фаза – этиловый эфир, нижняя – глицерин. Отделение этиловых эфиров от глицерина осуществляется методом сепарирования.

Образцы полученных этиловых эфиров были направлены на фракционирование с применением синтетической мочевины для очистки от этиловых эфиров полиненасыщенных жирных кислот.

Качественные показатели различных образцов полученного биодизельного топлива приведены в таблице.

Показатель	Этиловые эфиры		
	рыбных жиров	отработанного масла	Требования на метиловые эфиры EN 14214–2003 (ГОСТ Р 53605)
Цвет	Желтый до темно-желтого		Светло-желтый до темно-желтого
Запах	Отсутствует		
Содержание эфиров, %	97	98	> 96,5
Моноглицериды, %	0,7	0,7	< 0,8
Диглицериды, %	0,18	0,1	< 0,2
Триглицериды, %	0,18	0,18	< 0,2
Содержание воды, %	0,02	0,01	< 0,05
Кислотное число, мг КОН/г	0,2	0,1	< 0,5
Цетановое число	56	48	> 51
Плотность при 15 °С, кг/м ³	885	873	860,0–900
Кинематическая вязкость при 40 °С, мм ² /с	4,3	4,1	3,5–5,0
Температура вспышки, °С	120	120	> 120
Содержание серы, мг/кг	Отсутствует		
Температура помутнения, °С	10,2	8,7	От –11 до 16

Из данных таблицы следует, что качественные показатели образцов биодизеля не уступают требованиям EN 14214–2003 (ГОСТ Р 53605–2009) «Метиловые эфиры жирных кислот для дизельных двигателей. Общие технические требования» [3], за исключением одного показателя – цетанового числа образца из отработанного масла, не достигшего требуемого уровня всего лишь на 3 единицы.

Заклучение

Реакция переэтерификации проводилась методом пошагового внесения этанола по 3 % через каждые 20 минут (вся доза составила 24 % от исходной массы) при температуре 40 °С и продолжительности процесса 160 минут.

Показана зависимость кислотного числа от дозы катализатора – липазы: при кислотном числе исходного жира до 10 мг КОН/г для проведения реакции переэтерификации достаточна доза катализатора 0,5 %, при кислотном числе исходного жира от 10 до 20 мг КОН/г дозу катализатора следует увеличить до 0,75 %.

Выход биодизеля, по качеству не уступающего требованиям EN 14214–2003 (ГОСТ Р 53605–2009), составляет более 96 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Схалиахов А. А., Биягоз Х. Р., Кошевой Е. П. Производство биотоплива из масел и жиров. – Майкоп: Изд-во Майкоп. гос. технол. ун-та, 2008. – 110 с.
2. Беззубов Л. П. Химия жиров. Методы лабораторного контроля производства. – М.: Пищепромиздат, 1956. – 225 с.
3. EN 14214–2003 (ГОСТ Р 53605–2009). Метилловые эфиры жирных кислот для дизельных двигателей. Общие технические требования.

REFERENCES

1. Skhaliakhov A. A., Biiagoz Kh. R., Koshevoi E. P. *Proizvodstvo biotopliva iz masel i zhirov* [Production of bio-diesel from oils and fats]. Maikop, Izd-vo Maikop. gos. tekhnol. un-ta, 2008. 110 p.
2. Bezzubov L. P. *Khimiia zhirov. Metody laboratornogo kontrolya proizvodstva* [Fat chemistry. Methods of laboratory control of production]. Moscow, Pishchepromizdat, 1956. 225 p.
3. EN 14214–2003 (GOST R 53605–2009). *Metilovye efiry zhirnykh kislot dlia dizel'nykh dvigatelei. Obshchie tekhnicheskie trebovaniia* [Methyl ethers of fatty acids for diesel engines. General technical requirements].

Статья поступила в редакцию 12.02.2013

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Чан Ньонг Тхи – Астраханский государственный технический университет; аспирант кафедры «Пищевая биотехнология и технология продуктов питания»; hongnhung0185@yahoo.com.

Тран Нхунг Тхи – Astrakhan State Technical University; Postgraduate Student of the Department "Food Biotechnology and Technology of Foodstuff"; hongnhung0185@yahoo.com.

Мукатова Марфуга Дюсембаевна – Астраханский государственный технический университет; д-р техн. наук, профессор; профессор кафедры «Пищевая биотехнология и технология продуктов питания»; nilpt@mail.ru.

Mukatova Marfuga Dyusembaevna – Astrakhan State Technical University; Doctor of Technical Sciences, Professor; Professor of the Department "Food Biotechnology and Technology of Foodstuff"; nilpt@mail.ru.