

Торайғыров университетінің  
ҒЫЛЫМИ ЖУРНАЛЫ

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ  
Торайғыров университета

---

# ТОРАЙҒЫРОВ УНИВЕРСИТЕТІНІҢ ХАБАРШЫСЫ

Химия-биологиялық сериясы  
1997 жылдан бастап шығады



## ВЕСТНИК ТОРАЙҒЫРОВ УНИВЕРСИТЕТА

Химико-биологическая серия  
Издается с 1997 года

ISSN 2710-3544

---

№ 4 (2021)

Павлодар

**НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ**  
**Торайгыров университета**

**Химико-биологическая серия**  
выходит 4 раза в год

---

**СВИДЕТЕЛЬСТВО**

о постановке на переучет периодического печатного издания,  
информационного агентства и сетевого издания  
№ KZ84VPY00029266

выдано  
Министерством информации и коммуникаций Республики Казахстан

**Тематическая направленность**  
публикация материалов в области химии, биологии, экологии,  
сельскохозяйственных наук, медицины

**Подписной индекс – 76134**

<https://doi.org/10.48081/SXQH9045>

---

**Бас редакторы – главный редактор**

Ержанов Н. Т.  
*д.б.н., профессор*

Заместитель главного редактора  
Ответственный секретарь

Ахметов К. К., *д.б.н., профессор*  
Камкин В. А., *к.б.н., доцент*

**Редакция алқасы – Редакционная коллегия**

|                 |                                    |
|-----------------|------------------------------------|
| Яковлев Р.В.,   | <i>д.б.н., профессор (Россия);</i> |
| Титов С. В.,    | <i>доктор PhD;</i>                 |
| Касанова А. Ж., | <i>доктор PhD;</i>                 |
| Шокубаева З. Ж. | <i>(технический редактор).</i>     |

---

За достоверность материалов и рекламы ответственность несут авторы и рекламодатели  
Редакция оставляет за собой право на отклонение материалов  
При использовании материалов журнала ссылка на «Вестник Торайгыров университета» обязательна

© Торайгыров университет

<https://doi.org/10.48081/MYDQ7323>**\*А. Г. Соловьев<sup>1</sup>, М. А. Елубай<sup>2</sup>**<sup>1,2</sup>Торайгыров университет,

Республика Казахстан, г. Павлодар

## **ПРОИЗВОДСТВО БИОДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА ИЗ ОТРАБОТАННОГО РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА**

*На сегодняшний день биодизельному топливу уделяется большое внимание как заменителю нефтяного дизельного топлива из-за его экологических преимуществ. Однако использование чистых растительных масел не только нерентабельно, но и занимает место для производства продуктов питания, поэтому целесообразно использовать отработанное растительное масло. Метанол опасное и токсичное вещество, обладающее высокой пожаро- и взрывоопасностью, поэтому следует исследовать возможности применения этанола в реакции переэтерификации. Проведено множество исследований, показывающих влияние различных катализаторов на процесс переработки отработанного растительного масла. Основные как гомогенные, так и гетерогенные катализаторы малоприменимы вследствие сильного омыления продуктов реакции. Гомогенные кислотные катализаторы требуют очистки продуктов реакции от катализатора. Наибольшее внимания заслуживают гетерогенные кислотные катализаторы. К их преимуществам можно отнести нечувствительность к содержанию свободных жирных кислот, одновременное протекание реакций этерификации и переэтерификации, легкое отделение катализатора, легкую регенерацию катализатора и меньшую коррозионную активность. Перспективными также являются ферментативные. Рассмотрено влияние ультразвукового и микроволнового излучения на процесс переэтерификации. Они позволяют эффективнее осуществлять массо- и теплоперенос, но эффективны лишь на небольших реакторах, вследствие малой глубины проникновения.*

*Ключевые слова: биодизель, отработанное растительное масло, этанол, катализатор, переэтерификация.*

## **Введение**

Мировое беспокойство об охране окружающей среды и сохранении невозобновляемых природных ресурсов привело к развитию альтернативных источников энергии, одним из которых является – биодизель. На сегодняшний день ему уделяется большое внимание как заменителю нефтяного дизельного топлива из-за его экологических преимуществ: имеет более низкий уровень выбросов загрязняющих веществ и поддается биологическому разложению. По сравнению с нефтяным дизельным топливом, биодизель имеет более высокое цетановое число, чем дизельное топливо, не содержит ароматических углеводородов, серы и содержит 10–11 % кислорода по массе [1].

Более 95 % производимого в мире биодизеля производится из пищевого масла, которое легко получить в сельском хозяйстве [2]. Однако землепользование для производства пищевого масла для биодизельного топлива конкурирует с землей, используемой для производства продуктов питания. Кроме того, цена пищевого растительного масла обычно выше чем дизельного топлива. Использование отработанного растительного масла в качестве сырья для биодизеля снижает стоимость его производства, поскольку затраты на сырье составляют большую часть от общей стоимости производства биодизеля [3].

Высокие температуры типичны для процессов приготовления пищи и вода из продуктов ускоряют процесс гидролиза триглицеридов и увеличивают содержание свободных жирных кислот в масле. Также длительное использование растительного масла для приготовления пищи приводит к его химическим и физико-химическим превращениям. Изменяются вязкость, цвет, поверхностное натяжение, повышается вероятность омыления. Кроме того, отработанное растительное масло нуждается в очистке от частиц пищи.

Все эти факторы создают необходимость изучения применимости катализаторов, используемых для производства биодизеля из чистых растительных масел для технологии применяющей отработанное растительное масло.

## **Материалы и методы**

Теоретический анализ научной литературы по производству биодизельного топлива из отработанного растительного масла; Сбор и обработка аналитических материалов по спиртам используемым в производстве биодизеля, гомогенных основных и кислотных катализаторов, гетерогенных основных и кислотных катализаторов, ферментных катализаторов, ускоряющих реакции этерификации и переэтерификации, некаталитическим методам производства биодизеля.

## Результаты и обсуждение

Биодизель получают путем переэтерификации масла спиртом в присутствии катализатора. Переэтерификация – это реакция липида со спиртом, с образованием сложных эфиров и побочного продукта, глицерина. Стехиометрия реакции составляет 3:1 спирта к липидам. Однако в на практике его обычно увеличивают до 12:1 для увеличения выхода продукта

Метанол – из-за своей физического и химической природы (полярный спирт с короткой цепью) наиболее часто используется для производства биодизеля. Он дешевле и непрореагировавший метанол легче восстановить.

Однако метанол опасное и токсичное веществам, обладающее высокой пожаро- и взрывоопасностью. Ввиду большой опасности для организма и окружающей среды, работа с ним должна осуществляться квалифицированными специалистами в правильно оборудованных помещениях, имеющими специальную подготовку по промышленной безопасности. Что не позволяет производить биодизель на малых предприятиях.

Поэтому этанол становится все более популярным сырьем для производства биодизеля. Этанол – возобновляемый ресурс, потому что производится из сельскохозяйственных ресурсов. В дополнение к полностью агрокультурной природе этанола, лишний атом углерода немного увеличивает теплосодержание и цетановое число топлива. Этиловый сложный эфир, при учете выбросов оксидов азота ( $\text{NO}_x$ ), оксида углерода ( $\text{CO}$ ) и плотности дыма, оказывает меньшее негативное воздействие на окружающую среду по сравнению с метиловым эфиром [4]. Наконец, еще одно важное преимущество в использовании этанола состоит в том, что этиловые эфиры имеют температуры помутнения и застывания ниже, чем у метиловых, что улучшает холодный старт двигателя внутреннего сгорания.

Напротив, этанол имеет тот недостаток, что этиловые эфиры более склонны к биоразложению и оставляют больший углеродный остаток. Также есть практические трудности, связанные с производством этиловых эфиров, выход биодизеля снижается из-за быстрого омыления и растворимости этиловых эфиров в глицерине, которое увеличивается при высоком мольном соотношении масло/этанол [5].

Химические катализаторы переэтерификации (основные и кислотные) могут быть гомогенными или гетерогенными в зависимости от их способности растворяться в реакционной смеси. Используемый катализатор оказывает определяющее влияние на реакцию, заметно повышая ее скорость.

Гомогенно катализируемый этанолиз растительного масла является объектом большинства исследований синтеза этиловых эфиров. Большинство

из них связаны с применением гомогенных основных катализаторов, тогда как кислоты катализаторы редко исследуются. Причины такого выбора – высокая активность основных катализаторов в мягких условиях реакции и высокая конверсия триглицеридов за короткое время реакции. Наиболее часто используются гидроксиды натрия и калия и алкоксиды. Алкоксиды дороже и с ними сложнее работать, но их использование уменьшает количество воды образующейся в реакции этанолиза и образования мыла, которое снижает эффективность процесса [6].

Использование основных катализаторов строго ограничено маслами с низким содержанием свободных жирных кислот и воды. Кислотные катализаторы нечувствительны к свободным жирным кислотам и могут катализировать как переэтерификацию триглицеридов, так и этерификацию свободных жирных кислот, что очень важно при переработке отработанных растительных масел. Кислотные катализаторы более агрессивны, менее эффективны и менее требовательны к качеству сырья, чем основные катализаторы. Наиболее часто используемыми кислотными катализаторами являются серная и соляная кислоты, а также органические сульфокислоты [7].

При использовании гомогенных катализаторов глицерин после реакции можно использовать только после очистки его от остатков спирта и катализатора

Как основной, так и кислотный катализаторы переэтерификации имеют свои преимущества и недостатки. Следовательно, чтобы избежать проблем, связанных с использованием этих катализаторов отдельно, особенно проблемы омыления при катализе основанием и медленного времени реакции в кислотно-катализируемой переэтерификации многие исследователи развивают двухступенчатую переэтерификацию. На первой стадии идет этерификация свободных жирных кислот, присутствующих в отработанном растительном масле, она выполняется с использованием кислотного катализатора до снижения содержания свободных жирных кислот до уровня менее 1 %. На втором этапе переэтерификация полученного масла осуществляется с использованием щелочного катализатора. Несмотря на преимущества двухступенчатый метод сталкивается с проблемой удаления катализатора на обоих этапах. Для отделения гомогенных катализаторов и других продуктов от биодизель требуется большое количество воды [8]. Эти сточные воды в значительной степени может повлиять на pH окружающей среды, где она сбрасывается. Проблему можно решить путем нейтрализации кислотного катализатора, используя дополнительные количества щелочного катализатора [9].

Серьезным недостатком гомогенных катализаторов является необходимость отделения их от продуктов реакции, что повышает и без того большую стоимость биодизеля. Для решения этой проблемы ведутся исследования по разработке гетерогенных катализаторов.

На сегодняшний день разработано множество щелочных гетерогенных катализаторов, большое внимание привлекли оксиды щелочноземельных металлов из-за их относительно высокой основности, низкой растворимости, и тем что они могут синтезироваться из дешевых источников, таких как известняк и гидроксид кальция. Но свободные жирные кислоты, с большим количестве содержащиеся в отработанном растительном масле отравляют основные катализаторы, существенно снижая выход эфиров.

Поэтому в настоящее время исследования биодизеля сосредоточены на изучении новых и устойчивых твердых кислотных катализаторов реакции переэтерификации. К преимуществам твердого кислотного катализатора можно отнести их нечувствительность к содержанию свободных жирных кислот, одновременное протекание реакций этерификации и переэтерификации, легкое отделение катализатора, легкую регенерацию катализатора и меньшую коррозионную активность.

Было проведено несколько исследований по использованию оксида циркония. ( $ZrO_2$ ) в качестве твердого кислотного катализатора для переэтерификации различного сырья из-за его сильной поверхностной кислотности. Свойство кислотности может даже быть усилено покрытием его поверхности сульфат-ионами. Это можно сделать путем пропитки  $ZrO_2$  кислотным раствором, таким как серная кислота ( $H_2SO_4$ ) [10].

Также и диоксид титана ( $TiO_2$ ) привлек внимание своими кислотными свойствами, которые можно усилить закреплением на поверхности сульфатов. Он показал отличную производительность при использовании с любым источником триглицеридов [11].

Важным преимуществом гетерогенных катализаторов является, возможность легкой регенерации катализатора без снижения их активности. Она в будущем сможет обеспечить основу для непрерывных синтезов этиловых эфиров жирных кислот.

Ожидается что в будущем широкое распространение получит ферментативный каталитический процесс. В не в качестве катализатора используют липазы. Разделение и очистка продуктов производства биодизеля просты из-за отсутствия побочного продукта - мыла. Кроме того, известно, что биокатализаторы применимы для производства биодизельного топлива из отработанного масла содержащего большое количество свободных жирных кислот, поскольку ферменты обладают способностью превращать как

триглицериды, так и свободные жирные кислоты в эфиры жирных кислот. Несколько коммерческих и лабораторно синтезированных биокатализаторов, такие как Novozym 435, Lipozyme TL IM, *Candida antarctica* и *Pseudomonas serasia*, уже исследованы как катализаторы производства биодизеля. [12]. Однако ферменты пока не получили широкого распространения в промышленных процессах производства биодизеля из-за их высокой стоимости и более длительного времени реакции по сравнению с кислотным и основным катализом

Этаноллиз отработанного растительного масла можно проводить и без катализатора. Для этого требуется высокое давление и температура, чаще всего выше критической точка этанола (243 °C, 6,4 МПа). В сверхкритическом состоянии реакционная смесь становится единой гомогенной фазой, что ускоряет скорость реакции. Преимуществами некаталитического этанолиза являются – высокая скорость реакции, простое разделение и очистка продуктов реакции, отсутствие образования сточных вод при отделении катализатора из конечного продукта, что делает процесс более экологичным. Однако высокие температуры и давление приводит к высоким капитальным затратам на реактор и большому энергопотреблению, поэтому некаталитический процесс до сих пор не имеет промышленного применения [13].

Для полноты картины необходимо упомянуть и о ультразвуковом и микроволновом воздействиях. Энергия ультразвука помогает улучшить поверхность раздела жидкость-жидкость за счет эмульгирования и сократить время реакции в 5–6 раз по сравнению с обычным процессом [14]. Микроволновое излучение может изменять магнитное поле спиртов, в результате чего вращательное движение молекул ускоряется, и генерируется тепло. Главный недостаток или ограничением микроволнового нагрева является его малая, в несколько миллиметров, глубина проникновения. Основным недостатком такого ускорения процесса может быть ограничение объема реактора из-за глубины проникновения микроволн и ультразвуковых волн. Но их все равно можно рекомендовать для малотоннажного производства биодизеля [15].

### **Выводы**

Биодизельное топливо – это наиболее перспективный источник зеленой энергии. Вследствие малой стабильности биодизеля, его производство более практичным будет вести на малых предприятиях, недалеко от места сбыта. Производство биодизельного топлива с использованием этанола является наиболее подходящей технологией для производства для малотоннажных производств. Применение отработанного масла вместе с этанолом, который

также может производиться из отходов, позволит снизить экологическую нагрузку на окружающую среду.

Главной проблемой переработки отработанного масла является необходимость его очистки и подбора катализатора нечувствительного к свободным жирным кислотам.

Для реакции переэтерификации разработано множество катализаторов, среди которых для переработки отработанного масла лучше подходят гетерогенные кислотные катализаторы. Также, следует наблюдать за разработками в сфере ферментативных катализаторов, которые быстро развиваются, и при снижении стоимости смогут стать рентабельными наравне с другими катализаторами.

Процесс можно вести как в одну стадию, так и в две, между которыми, удалять часть глицерина, сдвигая точку равновесия в сторону продуктов реакции.

Для малотоннажных производств, возможно применение ультразвуковых и микроволновых излучений.

Дальнейшее развитие процесса производства биодизеля будет сконцентрировано на получение более простой, эффективной, рентабельной и экологически чистой технологии.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 **Canakci, M.** The potential of restaurant waste lipids as biodiesel feedstocks. // *Bioresource Technology*. – 2007. – 98. – P. 183–190 [англ. яз.].

2 **Gui, M. M., Lee, K. T., Bhatia, S.** Feasibility of edible oil vs. non-edible oil vs. waste edible oil as biodiesel feedstock // *Energy*. – 2008. – 33(11). – P. 1646–1653 [англ. яз.].

3 **Gebremariam, S. N., Marchetti, J. M.** Economics of biodiesel production : Review // *Energy Conversion and Management*. – 2018. – 168. – P. 74–84 [англ. яз.].

4 **Makareviciene, V., Janulis, P.** Environmental effect of rapeseed oil ethyl ester // *Renewable Energy*. – 2003. – 28. – P. 2395–2403 [англ. яз.].

5 **Mendow, G., Veizaga, N. S., Sánchez, B. S., Querini, C. A.** Biodiesel production by two-stage transesterification with ethanol // *Bioresour. Technol.* – 2011. – 102. – P. 10407–10413 [англ. яз.].

6 **Vicente, G., Martinez, M., Aracil, J.** Integrated biodiesel production : a comparison of different homogeneous catalysts system // *Bioresour Technol.* – 2004. – 92. – P. 297–305 [англ. яз.].

7 **Shakorfow, A. M., Mohamed, A. H.** Homogenous Acidic and Basic Catalysts in Biodiesel Synthesis : A Review // *Acta Chemica Malaysia*. – 2020. – 4(2). – P. 76–85 [англ. яз.].

8 **Noiroj, K., Intarapong, P., Luengnaruemitchai, A., Jai-In, S.** A comparative study of KOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and KOH/NaY catalysts for biodiesel production via transesterification from palm oil // *Renewable Energy*. – 2009. – 34. – P. 1145–1150 [англ. яз.].

9 **Refaat A. A.** Different techniques for the production of biodiesel from waste vegetable oil // *Int. J. Environ. Sci. Tech.* – 2010. – 7. – P. 183–213 [англ. яз.].

10 **Widayat, W., Wibowo, A., Hadiyanto, H.** Study on Production Process of Biodiesel from Rubber Seed (*Hevea Brasiliensis*) by in Situ (Trans)Esterification Method with Acid Catalyst // *Energy Procedia*. – 2013. – 32. – P. 64–73 [англ. яз.].

11 **Ajala, E., Ajala, M. A., Saka, H.** Titanium Dioxide-Based Nanocatalysts in Biodiesel Production // *Nano- and Biocatalysts for Biodiesel Production*. – 2021. – P. 115–142 [англ. яз.].

12 **Avhad, M. R., Marchetti, J. M.** Uses of Enzymes for Biodiesel Production. Advanced Bioprocessing for Alternative Fuels // *Biobased Chemicals, and Bioproducts*. – 2019. – P. 135–152 [англ. яз.].

13 **Stamenković, O., Velickovic, A. V., Veljković, V.** The production of biodiesel from vegetable oils by ethanolysis : Current state and perspectives // *Fuel*. – 2011. – 90. – P. 3141–3155 [англ. яз.].

14 **Kumar, G., Gupta, K.** Biodiesel Production from Industrial Waste Assisted by Ultrasonication // *Sociel Research Foundation*. – 2021. – P. 24–43 [англ. яз.].

15 **Salaheldeen, M., Mariod, A., Aroua, M., Rahman, S. M. A., Elahi, M., Soudagar, M. E., Rizwanul Fattah, I. M.** Current State and Perspectives on Transesterification of Triglycerides for Biodiesel Production // *Catalysts*. – 2021. – 11. – 1121 p. [англ. яз.].

Материал поступил в редакцию 20.12.21.

\*А. Г. Соловьев<sup>1</sup>, М. А. Елубай<sup>2</sup>

<sup>1,2</sup>Торайғыров университеті,

Қазақстан Республикасы, Павлодар қ.

Материал 20.12.21 баспаға түсті.

## ӨСІМДІК МАЙ ҚАЛЫҚТАРЫНАН БИОДИЗЕЛЬ ОТЫН ӨНДІРУ

*Бүгінгі таңда биодизель қоршаған ортаға пайдасы үшін мұнай дизельін алмастыратын құрал ретінде көп көңіл бөлді. Дегенмен, таза өсімдік майын пайдалану тек тиімсіз ғана емес, сонымен қатар азық-түлік өндірісі үшін орын алады, сондықтан қалдық өсімдік майын пайдаланған жөн. Метанол өрт және жарылыс қаупі жоғары қауіпті және улы зат болып табылады, сондықтан этанолды трансэтерификация реакциясында қолдану мүмкіндігін зерттеу керек. Пайдаланылған өсімдік майын өңдеуге әртүрлі катализаторлардың әсерін көрсететін көптеген зерттеулер жүргізілді. Негізгі, біртекті де, гетерогенді де катализаторлар реакция өнімдерінің қатты сабындануына байланысты аз қолданылады. Біртекті қышқылдық катализаторлар катализатордан реакция өнімдерін тазартуды қажет етеді. Гетерогенді қышқыл катализаторлары ең көп назар аударуға лайық. Олардың артықшылығы бос май қышқылдарының құрамына сезімталдықты, бір мезгілде эфирдену және трансэтерификациялау реакцияларын, катализаторды оңай бөлуді, катализаторды оңай регенерациялауды және коррозияға төзімділікті қамтиды. Ферментативті де перспективалы. Трансэтерификация процесіне ультрадыбыстық және микротолқынды сәулеленудің әсері қарастырылады. Олар масса мен жылу беруді тиімдірек жүзеге асыруға мүмкіндік береді, бірақ олар ену тереңдігінің аздығына байланысты шағын реакторларда ғана тиімді.*

*Кілтті сөздер: биодизель, өсімдік майының қалдығы, этанол, катализатор, трансэтерификация.*

\*A. G. Solovyev<sup>1</sup>, M. A. Elubay<sup>2</sup>

<sup>1,2</sup>Toraighyrov University,

Republic of Kazakhstan, Pavlodar.

Material received on 20.12.21.

## **PRODUCTION OF BIODIESEL FUEL FROM WASTE VEGETABLE OIL**

*Today, biodiesel has received a lot of attention as a substitute for petroleum diesel because of its environmental benefits. However, the use of pure vegetable oils is not only unprofitable, but also takes up space for food production, so it is advisable to use waste vegetable oil. Methanol is a dangerous and toxic substance with a high fire and explosion hazard; therefore, the possibility of using ethanol in the transesterification reaction should be investigated. A lot of studies have been carried out showing the effect of various catalysts on the processing of used vegetable oil. Basic, both homogeneous and heterogeneous catalysts, are of little use due to the strong saponification of the reaction products. Homogeneous acid catalysts require purification of the reaction products from the catalyst. Heterogeneous acid catalysts deserve the greatest attention. Their advantages include insensitivity to the content of free fatty acids, simultaneous esterification and transesterification reactions, easy catalyst separation, easy catalyst regeneration, and lower corrosivity. Enzymatic are also promising. The influence of ultrasonic and microwave radiation on the transesterification process is considered. They make it possible to carry out mass and heat transfer more efficiently, but they are effective only in small reactors, due to the small depth of penetration.*

*Keywords: biodiesel, waste vegetable oil, ethanol, catalyst, transesterification.*

Теруге 20.12.2021 ж. жіберілді. Басуға 30.12.2021 ж. қол қойылды.

Электронды баспа

1,51 МБ RAM

Шартты баспа табағы 8,29.

Таралымы 300 дана. Бағасы келісім бойынша.

Компьютерде беттеген А. К. Темиргалинова

Корректор: А. Р. Омарова

Тапсырыс № 3889

Сдано в набор 20.12.2021 г. Подписано в печать 30.12.2021 г.

Электронное издание

1,51 МБ RAM

Усл.п.л. 8,29. Тираж 300 экз. Цена договорная.

Компьютерная верстка А. К. Темиргалинова

Корректор: А. Р. Омарова

Заказ № 3889

«Toraighyrov University» баспасынан басылып шығарылған

Торайғыров университеті

Павлодар мемлекеттік университеті

140008, Павлодар қ., Ломов к., 64, 137 каб.

«Toraighyrov University» баспасы

Торайғыров университеті

140008, Павлодар қ., Ломов к., 64, 137 каб.

8 (7182) 67-36-69

e-mail: kereku@tou.edu.kz

www.vestnik-pm.tou.edu.kz